

KHẢO SÁT TÍNH CHẤT HOÁ LÝ CỦA CARRAGEENAN TỪ RONG ĐỎ EUCHEUMA GELATINAE - CHẤT PHỤ GIA BẢO QUẢN, CHẾ BIẾN LƯƠNG THỰC, THỰC PHẨM

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF CARRAGEENAN, POLYSACCHSIDE FROM RED SEAWEED,
THE ADDITIVE IN FOOD PROCESSING AND CONSERVATING

Trần Đình Toại, Phạm Hồng Hải, Nguyễn Bích Thủy*, Vũ Ngọc Ban**

*Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

**Khoa Hoá học - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

Abstract. Carrageenan is used widely in the food industry. The use depends on their character. That is very important to determine his physico-chemical properties, especially, safe properties for food industry.

We have extracted κ -carrageenan from Red seaweed *Eucheuma gelatinae*. The Carrageenan has these properties as well as: gel formation, interaction with protein and other polysacchside

The short review shows that, the Carrageenan from Red seaweed Hồng vân *Eucheuma gelatinae* would be a additive for the food processing and conservating.

I. Mở Đầu

Việt Nam có vùng biển nhiệt đới rộng với diện tích rộng hơn 1 triệu km² với bờ dài hơn 3200 km. Một trong những nguồn tài nguyên phong phú và giàu của vùng biển chính là rong biển. Có thể nói, tại vùng biển Việt Nam có hàng trăm loài rong biển thuộc tất cả các bộ của các ngành rong đã được công bố trên thế giới.

Trong số những giá trị về mặt kinh tế của rong biển, phải kể đến những sản phẩm có rất nhiều giá trị, đó là các polysaccharit như: carrageenan, alginat, agar, agarose, xellulose, mannan, xylan, furcelleran, porphyran... trong đó, carrageenan có một ý nghĩa quan trọng vào hàng đầu [1].

Carrageenan tự nhiên có một số tính chất đặc biệt như tạo gel ở nồng độ rất thấp (~1%) và gel tạo thành có độ bền cơ học rất cao. Phần lớn các carrageenan có phân tử lượng phân tử từ 500 – 1000 kDa, và độ nhớt của dung dịch Carrageena tương ứng từ 25 – 500 Mpa, thường 25 – 100 Mpa [2]. Ngoài ra, Carrageenan còn có những tính chất quan trọng khác như phản ứng với protein [3] và tương tác với các polysaccharid khác [4].

Với những tính chất nêu trên, Carrageenan đã được sử dụng rộng rãi làm phụ gia trong chế biến thịt, sữa, bánh kẹo ...

Kết quả khảo sát tính chất của carrageenan do chúng tôi chiết được từ rong Hồng Vân *Eucheuma gelatinae* có đầy đủ những tính chất có thể đáp ứng được yêu cầu để làm chất phụ gia bảo quản, chế biến lương thực, thực phẩm, bánh kẹo.

II. Nguyên liệu, phương pháp nghiên cứu

II.1. Nguyên liệu

Carrageenan do chúng tôi chiết được từ rong Hồng Vân *Eucheuma gelatinae* thuộc ngành rong đỏ (Rhodophyta) vùng biển Việt Nam [5].

II.2. Phương pháp nghiên cứu

II.2.1. Phương pháp nghiên cứu xác lập cấu trúc của Carrageenan

- Phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân NMR (^1H và ^{13}C)

Phương pháp phổ NMR (^1H và ^{13}C) là phương pháp cho phép xác định cấu trúc phân tử. Do đó, chúng tôi sử dụng phương pháp nghiên cứu này để xác lập cấu trúc của Carrageenan thu được từ Rong Hồng vân *Eucheuma gelatinae*. Phổ NMR được ghi trên máy Bruker Aventure 500 tại Viện Hoá học - Viện KH & CN Việt Nam.

Chuẩn bị mẫu Carrageenan: Hòa tan 20 – 30 mg mẫu trong D_2O và 1-5% DMSO đến nồng độ 2 – 3 %, ở 80°C .

II.2.2. Xác định các đặc trưng hoá lý của Carrageenan

- **Xác định trọng lượng phân tử bằng phương pháp áp suất thẩm thấu**

Phương trình của Galle mô tả sự phụ thuộc áp suất thẩm thấu (π) vào trọng lượng phân tử (M) như sau [6]: $\pi = (c/M)RT + bc^2$.

Trong phương trình này, đại lượng π/c là hàm số tuyến tính với nồng độ c và hệ số b . Như vậy, nếu đo được áp suất thẩm thấu (π) của dung dịch polyme với nhiều nồng độ (c) khác nhau, sau đó lập đồ thị sự phụ thuộc tuyến tính của đại lượng " π/c " vào nồng độ dung dịch polyme (c): $\pi/c = f(c)$ thì có thể xác định được trọng lượng phân tử M và hằng số b đặc trưng cho polyme.

- **Xác định các hằng số đặc trưng K và α của Carrageenan bằng phương pháp đo độ nhớt**

Độ nhớt của Carrageenan tăng cùng với trọng lượng phân tử và có thể biểu diễn theo công thức của Mark-Ewink như sau [6]: $[\eta] = KM^\alpha$

Trong đó $[\eta]$ là độ nhớt đặc trưng, M là trọng lượng phân tử trung bình, các hằng số K và α phụ thuộc vào dạng của Carrageenan và dung môi hoà tan nó

Từ công thức trên có thể viết: $\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M$

Như vậy, nếu xác định được độ nhớt đặc trưng của các mẫu Carrageenan và trọng lượng phân tử của nó như phân, thì có thể xác định các hằng số K và α .

II.2.3. Khảo sát hàm lượng kim loại nặng có trong Carrageenan

Quá trình kiểm tra, xác định hàm lượng kim loại nặng trong sản phẩm Carrageenan, được tiến hành tại phòng phân tích của Viện Hoá học theo phương pháp AOAC [7]. Các chỉ tiêu kim loại được kiểm tra là: chì (Pb), asen (As), cadimi (Cd), thủy ngân (Hg).

III. Kết quả nghiên cứu

III.1. Xác lập cấu trúc của Carrageenan từ Rong Hồng vân

Carrageenan là hỗn hợp các galactan sulphat. Theo sự có mặt của các đường đơn trong mạch cấu trúc, các Carrageenan có thể chia làm 2 nhóm: Nhóm Carrageenan có đơn vị cấu trúc (G,D) chỉ gồm 2 đường đơn $-\beta\text{-D-}$ galactose và Nhóm Carrageenan có đơn vị cấu trúc (G,DA) gồm đường đơn $-\beta\text{-D-}$ galactose và 3,6-anhydro-D-galactose. Các đường đơn này trong đơn vị cấu trúc (G,D) hoặc (G,DA) gắn với nhau bởi liên kết $\beta(1-4)$. Các đơn vị cấu trúc liên kết với nhau qua mỗi liên kết $\alpha(1-3)$ tạo thành Carrageenan. Các nhóm sulphat có thể gắn vào các vị trí C2, C4, C6 của các đơn vị cấu trúc (G,D) hoặc (G,DA) và được ký hiệu là G2s; G4s, G6s hoặc D2s, DA2s... tương ứng v.v... [8].

Đối với Carrageenan, một quá trình đáng lưu ý thường xảy ra trong quá trình chiết tách được thực hiện trong môi trường kiềm mạnh là chuyển hoá Carrageenan từ nhóm cấu trúc (G,D) không

có liên kết 3,6-anhydro-D- galactose như μ - , ν - , λ - Carrageenan, thành Carrageenan thuộc nhóm (G,DA) có liên kết 3,6-anhydro-D- galactose tương ứng như κ - , ι - và θ - Carrageenan [9,10].

- Khảo sát phổ ^{13}C -NMR của Carrageenan từ rong Đỏ *Eucheuma gelatinae*

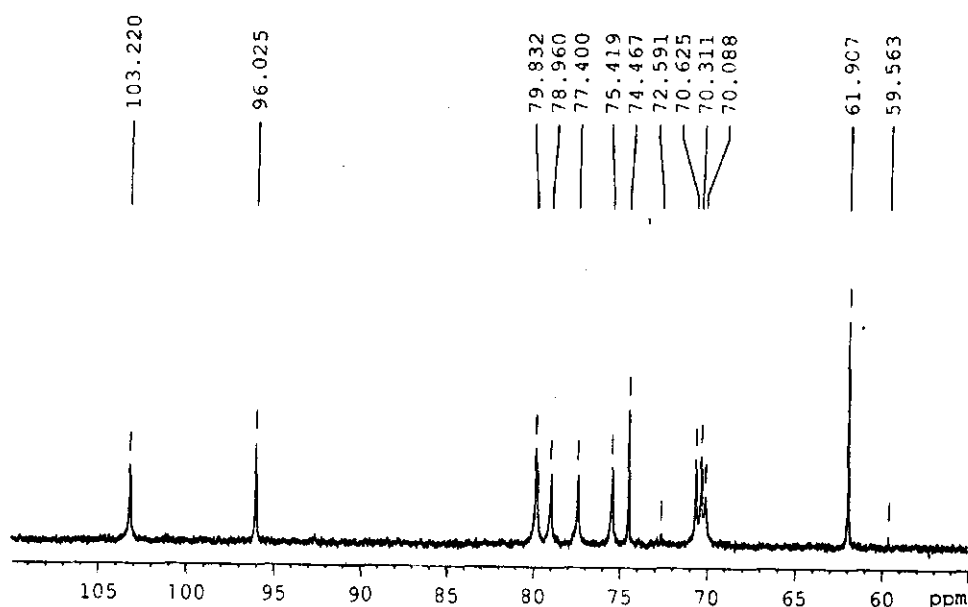
Trong đơn vị cấu trúc của các λ - , ι - và κ - Carrageenan có sự khác biệt về số lượng và vị trí các nhóm sulphat. Sự khác biệt này gây nên khác biệt về độ dịch chuyển hoá học trong phổ ^{13}C -NMR của các vị trí cacbon bị ảnh hưởng bởi nhóm sulphat. Do đó cần so sánh độ dịch chuyển hoá học của các vị trí cacbon này: C2, C4 (Đơn vị G); C2 và C5 (Đơn vị DA) của các Carrageenan trong phổ ^{13}C -NMR.

Do đó, để so sánh độ dịch chuyển hoá học cho việc xác lập cấu trúc, cần chụp và so sánh phổ ^{13}C -NMR của Carrageenan chiết được và các mẫu chuẩn λ - , ι - và κ - Carrageenan. Vì khuôn khổ của bài viết, chúng tôi chỉ trình bày phổ của Carrageenan chiết được và κ - Carrageenan chuẩn (hình 1, 2).

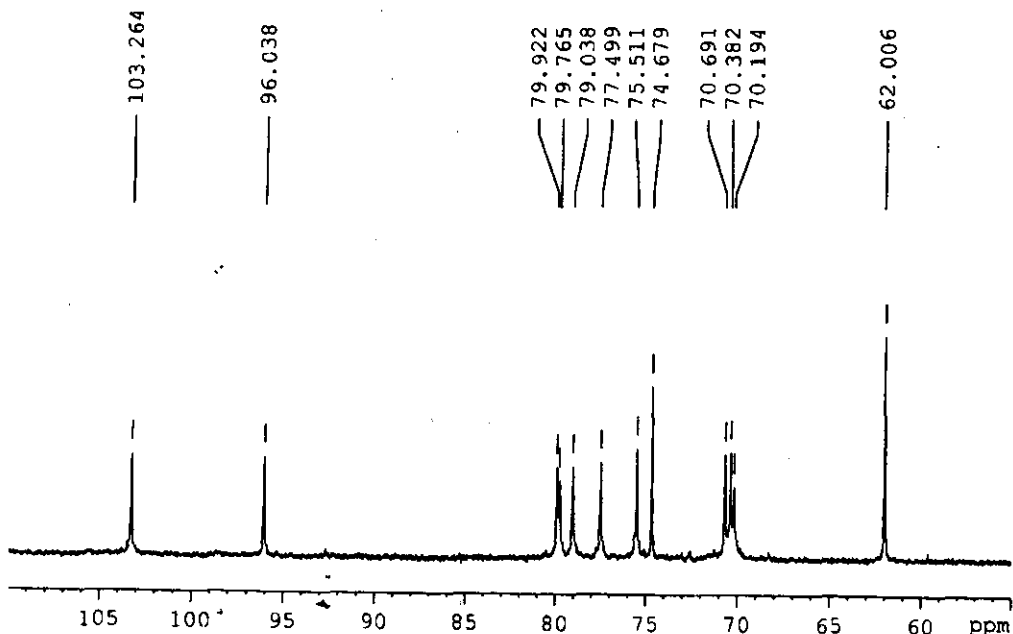
Các kết quả so sánh độ dịch chuyển hoá học từ phổ ^{13}C -NMR của Carrageenan từ rong Đỏ *Eucheuma gelatinae* với các mẫu chuẩn được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. So sánh độ dịch chuyển hoá học trong phổ ^{13}C -NMR của mẫu Carrageenan từ rong Hồng vân *Eucheuma gelatinae* với các mẫu Carrageenan chuẩn (của Hãng Sigma)

Dạng Carrageenan	Đơn vị cấu trúc	Độ dịch chuyển hoá học(ppm) của các vị trí carbon					
		C1	C2	C3	C4	C5	C6
κ	G4s	103,2	70,3	79,80	74,5	75,4	61,9
	DA	96,0	70,6	79,83	78,9	77,4	70,0
ι	G4s	103,0	70,2	77,6	72,9	75,6	62,1
	DA2s	92,9	75,8	78,6	79,1	77,8	70,6
λ	G2s	103,2			64,8		61,9
	D2s,6s	91,2					69,8
λ - 5]	G2s	103,3	77,5	75,3	64,3	74,0	61,1
	D2s,6s	91,7	75,0	69,4	79,0	68,6	67,8
Carrageenan từ <i>E.gelatinae</i>	G4s	103,2	70,4	79,7	74,7	75,5	62,0
	DA	96,0	70,7	79,9	79,0	77,5	70,2

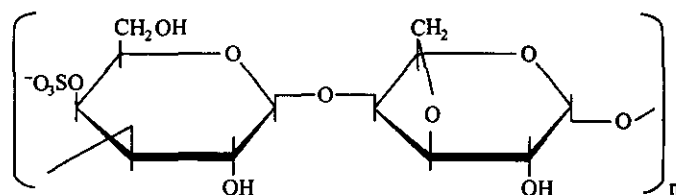


Hình 1. Phổ ^{13}C -NMR của mẫu chuẩn κ -Carrageenan



Hình 2. Phổ ^{13}C -NMR của mẫu Carrageenan thu được từ rong Hồng vân *Eucheuma gelatinae*

Kết quả so sánh phổ ^{13}C -NMR của các mẫu chuẩn Carrageenan cho thấy, polysaccharit chiết được từ rong Hồng vân *Eucheuma gelatinae* là κ -Carrageenan (hình 3), điều này phù hợp với các tài liệu đã công bố [9, 10].

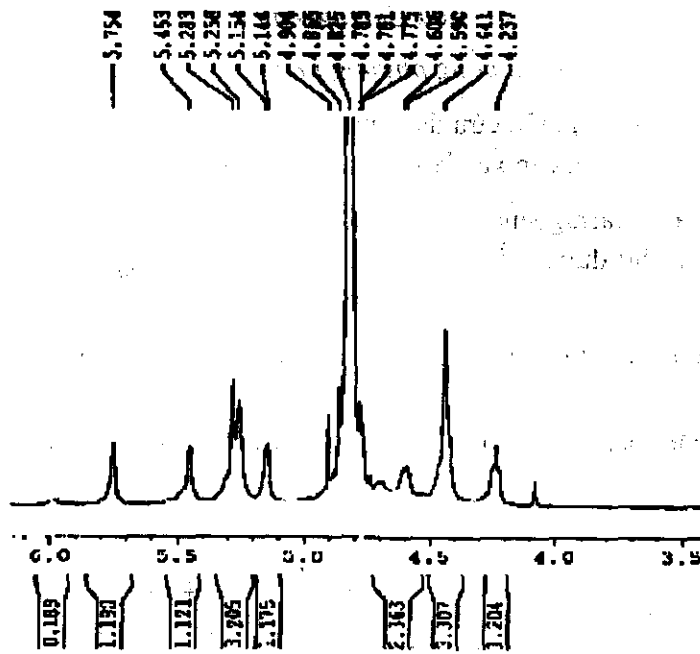


Hình 3. κ -Carrageenan từ rong Hồng vân *Eucheuma gelatinae*

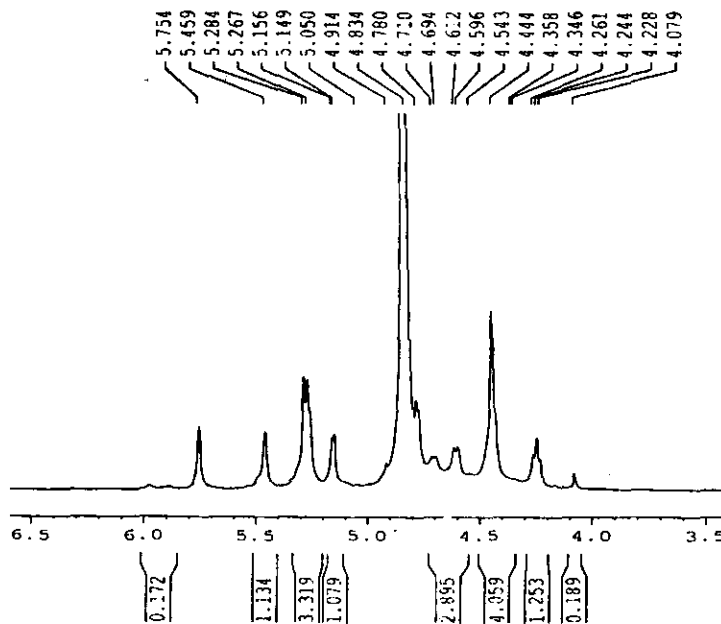
- Phổ ^1H -NMR của các Carrageenan

Dựa vào tính chất của phổ ^1H -NMR chỉ cho biết độ dịch chuyển hoá học của các proton vị trí α - (gắn với C1), trừ vị trí β , có thể phân tích phổ này để tìm hiểu các proton vị trí α (gắn với C1) của các carrageenan. Phổ ^1H -NMR của Carrageenan từ rong Hồng vân *E. gelatinae* và Carrageenan chuẩn được trình bày trên các hình 4,5.

Kết quả phân tích so sánh độ dịch chuyển hoá học của các proton ở vị trí α - trong phổ ^1H -NMR của các Carrageenan được trình bày trong Bảng 2. So sánh các số liệu cho thấy, Carrageenan từ rong Hồng vân *Eucheuma gelatinae* (Hình 5) có độ dịch chuyển hoá học trùng với κ -carrageenan chuẩn (5,75 ppm) (Hình 4). Điều này phù hợp với kết luận rút ra từ khảo sát phổ ^{13}C -NMR: Carrageenan chiết từ rong Hồng vân chính là κ -Carrageenan.



Hình 4. Phổ ¹H- NMR của mẫu chuẩn κ - Carrageenan



Hình 5. Phổ ¹H- NMR của mẫu Carrageenan thu được từ Rong Hồng vân *Eucheuma gelatinae*

Bảng 2. Độ dịch chuyển hoá học của các proton ở vị trí α-

Dạng Carrageenan	Đơn vị	Độ dịch chuyển hoá học (ppm)
κ	DA	5,75
Carrageenan từ rong Hồng vân <i>E. gelatinae</i>	DA	5,75
ι	DA2S	5,97
λ	D2S,6S	-
μ	D2S,6S	5,88
ν	D6S	6,14

III.2. Nghiên cứu các đặc trưng hoá lý của Carrageenan

III.2.1. Xác định trọng lượng phân tử bằng phương pháp áp suất thẩm thấu

Như phần phương pháp nghiên cứu đã trình bày ở trên, để xác định trọng lượng phân tử M và hằng số b đặc trưng cho polyme, cần xác lập sự phụ thuộc tuyến tính: $\pi/c = f(c)$

Trong quá trình tách Carrageenan, muối KCl được sử dụng với nồng độ khác nhau để kết tủa phân đoạn. Sau lần đầu, thu được mẫu 1 (M1). Tiếp tục tăng nồng độ muối KCl, thu được mẫu 2 (M2), mẫu 3 (M3).

Kết quả khảo sát áp suất thẩm thấu của M1 với nhiều nồng độ khác nhau được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Áp suất thẩm thấu (π) của dung dịch Carrageenan (mẫu M1) với nhiều nồng độ khác nhau

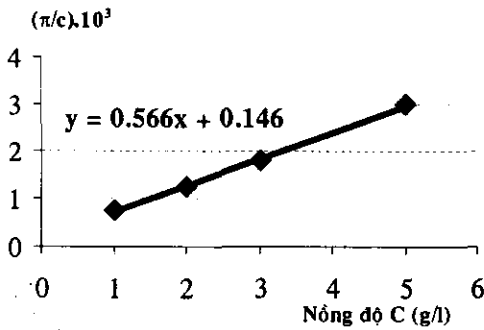
c, g/lit.	1	2	3	5
$\pi \cdot 10^3$, atm.	0,8	2,5	5,5	15
$(\pi/c) \cdot 10^3$, atm.lit/g.	0.8	1,25	1,81	3

Từ kết quả trong Bảng 3 lập đồ thị $\pi/c = f(C)$ (hình 6) và từ đó xác định được:

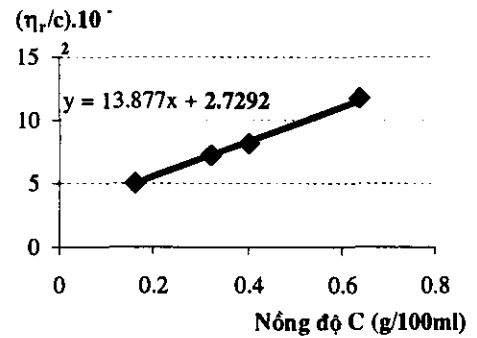
$$M1 = 195.000 \text{ g/mol}; b = 0,25 \cdot 10^{-3} \text{ atm.lit}^2/\text{g}^2$$

Tương tự như xác định trọng lượng phân tử của M1, các kết quả xác định trọng lượng phân tử các mẫu còn lại như sau:

$$M2 = 167.000 \text{ g/mol}; M3 = 148.000 \text{ g/mol.}$$



Hình 6. Sự phụ thuộc π/c vào nồng độ dung dịch Carrageenan



Hình 7. Sự phụ thuộc $\eta_{R/C}$ vào nồng độ dung dịch Carrageenan

III.2.2. Xác định các hằng số đặc trưng K và α của Carrageenan bằng phương pháp đo độ nhớt

Như phần phương pháp nghiên cứu đã trình bày ở trên, nếu xác định được độ nhớt đặc trưng và trọng lượng phân tử của các mẫu Carrageenan, thì có thể xác định các hằng số K và α . Để xác định độ nhớt đặc trưng của mẫu M1, trước hết xác định giá trị độ nhớt riêng phụ thuộc vào nồng độ của nó.

Kết quả khảo sát độ nhớt riêng η_R vào nồng độ của mẫu M1 được trình bày trong bảng 4. Lập đồ thị $\eta_{R/C} = f(c)$ (hình 7), từ đồ thị này xác định được độ nhớt đặc trưng của mẫu M1: $[\eta]_1 = 187 \text{ cm}^3/\text{g}$. Tiến hành tương tự như xác định độ nhớt đặc trưng $[\eta]_1$ của mẫu M1, xác định được độ nhớt đặc trưng $[\eta]_2$, $[\eta]_3$ của các mẫu M2; M3 tương ứng (bảng 5).

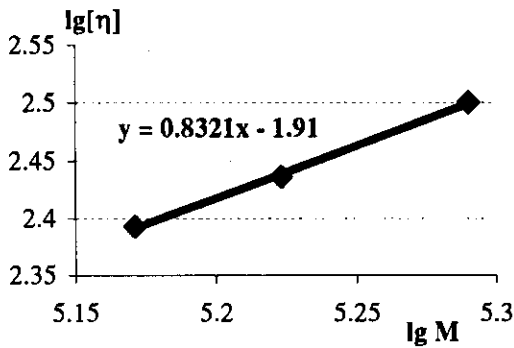
Bảng 4. Sự phụ thuộc độ nhớt riêng vào nồng độ dung dịch Carrageenan

Nồng độ (g/100ml)	Thời gian chảy (s)	Độ nhớt rút gọn η_{rg}	Độ nhớt riêng η_r	$(\eta_r/c) \cdot 10^{-2}$ (ml/g)
0	11,8			
0,16	22	1,864	0,864	5,042
0,32	39	3,305	2,305	7,203
0,40	49,8	4,22	3,22	8,051
0,64	100,3	8,497	7,497	11,714

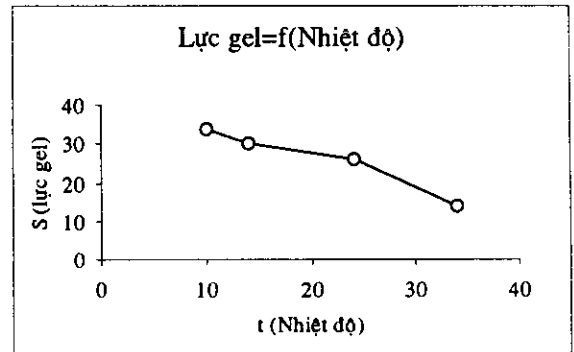
Bảng 5. Trọng lượng phân tử (M) và độ nhớt đặc trưng (η) tương ứng của các mẫu Carrageenan

Mẫu	M, g/mol	lgM	$[\eta]$, cm ³ /g.	$[\lg\eta]$
M ₁	195.000	5,290	187	2,2718
M ₂	167.000	5,223	161	2,2068
M ₃	120.000	5,079	135	2,1303

Từ kết quả xác định độ nhớt đặc trưng của các mẫu Carrageenan có trọng lượng phân tử tương ứng lập đồ thị $\lg[\eta] = f(\lg M)$ (Hình 8), từ đó xác định được $K = 8,6 \cdot 10^{-3}$; $\alpha = 0,74$.



Hình 8. Sự phụ thuộc $\lg[\eta]$ vào $(\lg M)$



Hình 9. Sự phụ thuộc lực gel vào nhiệt độ

III.2.3. Xác định lực gel của Carrageenan

Kết quả xử lý các số liệu về xác định lực gel của sản phẩm carrageenan cho thấy, khả năng tạo gel của sản phẩm phụ thuộc vào các yếu tố sau:

- Nhiệt độ: nhiệt độ càng thấp thì quá trình tạo gel càng nhanh, gel tạo thành khỏe và cứng, lực gel lớn; ở nhiệt độ cao quá trình tạo gel ngược lại (hình 9).

- Nồng độ dung dịch carrageenan: nồng độ càng cao càng dễ xúc tiến cho quá trình tạo gel: Gel của carrageenan tại mỗi nhiệt độ khác nhau cần có nồng độ ban đầu nhất định. Ví dụ như ở 10°C, nồng độ ban đầu cho tạo gel là 0,7%, nhưng ở 34°C sự tạo gel chỉ bắt đầu xuất hiện ở các nồng độ 1,5 – 2,0% .

- Thời gian chuyển đổi từ dung dịch sang gel: nồng độ mẫu càng cao thì thời gian chuyển đổi càng sớm kết thúc. Ví dụ như ở 15°C với nồng độ 2% mẫu thì thời gian chuyển là 8 phút, 1,5% mẫu thì thời gian chuyển là 13 phút.

III.3. Khảo sát độ an toàn thực phẩm của Carrageenan [11]

Các sản phẩm Carrageenan đã được sử dụng như một thành phần thực phẩm trong nhiều thế kỷ. Thực phẩm Carrageenan, với một trọng lượng phân tử trung bình điển hình trên 100 kDa, đã được chứng minh là hoàn toàn an toàn và không độc, và do đó có thể sử dụng trong thực phẩm với những lượng không giới hạn. Thực phẩm Carrageenan không bị hấp phụ và do đó không có dấu hiệu gây viêm loét trên cơ thể. Ban quản lý thuốc và thực phẩm của Mỹ cũng đã cho rằng thực phẩm có chứa Carrageenan đã được công nhận chung là sản phẩm an toàn không có chất độc hoặc chất gây ung thư, Carrageenan đã được đưa vào danh mục an toàn đối với việc tiêu thụ nó trong các sản phẩm.

III.3.1. Đánh giá độ sạch của sản phẩm

Trên cơ sở, phổ $^1\text{H-NMR}$ có độ nhạy lớn hơn hàng trăm lần so với phổ $^{13}\text{C-NMR}$ và cường độ của cực đại tỷ lệ thuận với nồng độ dung dịch mẫu, chúng tôi phân tích so sánh phổ $^1\text{H-NMR}$ đã chụp trước đây [12] của các mẫu chuẩn κ -Carrageenan, ι -carrageenan của hãng Sigma với mẫu κ -Carrageenan chiết từ Rong Hồng vân *Eucheuma gelatinae* để xác định độ sạch của Carrageenan chúng tôi thu được. Kết quả cho thấy, Carrageenan chiết từ Rong Hồng vân *Eucheuma gelatinae* đạt độ sạch 86,23% , tương đương với mẫu chuẩn κ -Carrageenan của hãng Sigma (có độ sạch 85,6%).

III.3.2. Hàm lượng kim loại nặng

Kết quả xác định hàm lượng kim loại nặng có trong Carrageenan được đưa vào bảng 6. Phân tích kết quả thu được cho thấy, hàm lượng Pb (chì) lớn hơn so với hàm lượng các kim loại khác, do đó hàm lượng kim loại này được phân tích lại (số ghi trong ngoặc đơn) và so sánh với mẫu chuẩn của hãng Sigma. Đối với các kim loại khác không có kết quả phân tích mẫu chuẩn vì hàm lượng các kim loại ấy nhỏ.

Carrageenan là một chất phụ gia tạo nhũ tương bền làm đông đặc hoặc tạo gel cho phép sử dụng trong sản phẩm với tỷ lệ 0,1-1,0 %. Với kết quả phân tích như trên, đối chiếu với các tiêu chuẩn cho phép trong thực phẩm của châu Âu và của Bộ y tế Liên bang Nga, kết hợp với lượng dùng từ 0,1-1%, cho phép sử dụng sản phẩm Carrageenan chiết tách từ rong Hồng vân một cách an toàn trong thực phẩm.

Bảng 6. Hàm lượng kim loại nặng trong sản phẩm Carrageenan chiết từ Rong Hồng vân *Eucheuma gelatinae*

No	Chỉ tiêu phân tích	Hàm lượng (ppm)	
		Mẫu nghiên cứu	Mẫu chuẩn của hãng Sigma
1	Pb	8,82 (7,79)	8,62
2	As	0,92	Không phân tích
3	Cd	0,84	-
4	Hg	0,098	-

IV. Kết luận

Những kết quả nghiên cứu cho thấy, Polysaccharid chiết tách từ rong Hồng vân *Eucheuma gelatinae* là κ -Carrageenan. κ -Carrageenan là một sản phẩm đạt độ sạch cao, an toàn trong thực phẩm. Cùng với những tính chất đáng quý nêu trên, Carrageenan này có thể sử dụng làm chất phụ gia bảo quản, chế biến lương thực, thực phẩm, bánh kẹo một cách có hiệu quả.

Công trình này được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của Chương trình nghiên cứu cơ bản.

Tài liệu tham khảo

1. Gerhard A. De Ruiter and Brian Rudolph (1997). Carragenan biotechnology. *Trends in Food science & Technology* 8, 389-395.
2. Ермак И. М., Хотимченко Ю. С. (1997). Физикохимические свойства, биологическая активность и применение каррагинана – полисахарида красных водорослей. *Биология моря*, 23 (3), 129-142
3. Augustin M.A., A. Puvanenthiran, I.R. McKinnon (1999). The effect of κ -Carrageenan conformation on its interaction with casein micelles, *J. International Dairy*, 9, 413-414.
4. Stepanenko B. N (1978). *Chemistry and Biochemistry of Carbohydrates (Polysaccharides)*. Moscow. (tiếng Nga), 256 trang.
5. Trần Đình Toại, Nguyễn Xuân Nguyên, Phạm Hồng Hải, Nguyễn Bích Thủy, Trần Thị Hồng (2002). Nghiên cứu chiết, tách và tính chất của polysaccharide từ rong biển: *Carrageenan* từ Rong Đỏ (RHODOPHYTA) *Eucheuma gelatinae*. *Tạp chí Hóa Học và ứng Dụng (Hội Hóa học)*, Số 8. Tr.23-28
6. Путилова И. Н. (1978), *Коллоидная химия*, 378 trang.
7. AOAC Official Method of Analysis (2000). *Metals and other Elements*. Chapter 9, 32-34.
8. Estevez J.M., Ciancia Marina, Cerezo S. Alberto (2001). DL-Galactan hybrids and agarans from gametophytes of the red seaweed *Gymnogongrus torulosus*. *Carbohydrate Research*, 331, 27-41.
9. Velde F.V.D., Peppelman H. A., Rollema H. S., Tromp R. H. (2001). On the structure of κ/ι - hybrid carrageenans, *Carbohydrate Research*, 331, 271-283.
10. Christian W. Kasbauer, Dietrich H. Paper, Gerhard Franz (2001). Sulfated β -(1 \rightarrow 4)- galactooligosachharides and their effect on angiogenesis. *Carbohydrate Research*, 330, 427-430.
11. Robert M.A. and Quemener Bernard. (1990). Measurement of carrageenans in food: challenges, progress and trends in analysis. *Trends in Food science & technology*, 10, 169-181.
12. Trần Đình Toại, Nguyễn Xuân Nguyên, Phạm Hồng Hải, Nguyễn Bích Thủy, Trần Thị Hồng (2003). Nghiên cứu Carrageenan từ Rong Hồng vân *Eucheuma gelatinae* vùng biển Việt Nam. Báo cáo tại Hội thảo Khoa học Đề tài KC 09.15. tại Đồ Sơn 12-13 tháng 9, tr.185-204.