

Structure and Rheological properties of Biopolymer solution

—Microbial polysaccharides—

Dept. of Foods and Nutrition Kyung Hee University

Sung Ja Koo

서 론

Biopolymer 들은 식품에서부터 oil 산업에까지 광범위하게 사용되고 있으며, 이들 응용들은 수용액계에서 rheology 특성에 좌우된다. 대부분의 biopolymer 들은 매우 점성이 높은 용액을 만들며 몇몇 biopolymer 들은 여러조건하에서는 gel 을 형성하는 능력을 가진다¹⁾ 최근에는 다당류용액의 점성에 대한 이해가 상당한 진전을 보이고 있는데 이는 산업에 의한 실험적 측정기술보다는 기초연구로서 의의가 크기 때문이다.

Biopolymer 들은 식물, 세균, 곰팡이 및 효모등에 의하여 생합성되고 있으나 실제로 많은 중요한 biopolymer 들은 미생물 발효와 macroalgar 로 부터 추출하여 얻고 있다. 대규모 생산에서 발효는 재생산성 및 공급이 보장되는 이점을 가지며, 합성은 발효에 의한 생산보다 우수한 품질과 경제성을 고려할 때 가장 매력적인 전략이 된다²⁾. 미생물 biopolymer 들은 현재까지는 발효나 생합성에 어려움이 많으므로 다당류 시장의 작은 부분을 차지하고 있지만 기후조건 변화와 무관하고 공간적 조건과 공급면에서 안정성이 높으므로 가격이 저렴한 이점을 가질 것이다. 가장 대표적인 미생물 biopolymer 로서는 *Xanthomonas Compestris* 의 발효에 의해서 생산된 세포의 다당류인 Xanthan gum 이다. Xanthan gum 의 응용은 가격으로 인하여 제한되어 있지만, 최근까지도 많은 산업쪽에 응용되고 있는데 oil recovery(26%)에 놀라운 능력을 가지고 있을 뿐만 아니라, 특히 식품산업쪽(46%)에서도 큰 관심이 집중되고 있다. viscosifier, suspending, bonding agent, emulsion stabilizer 및 setting agent 등의 기능특성등³⁾으로 식품산업쪽의 응용은 Table 1과 같이

다양하다.

최근에 알려진 것으로는 Table 2에서 보는 바와같이 *Pseudomonas elodea* 로부터 얻은 Gellan gum 은 agar 의 대용품으로 gelling agent 로서 미생물 media 에 사용되며, Gellan gum 의 유일한 성질은 구조적 식품(Structural food)산업에 커다란 잠재성을 가지고 있다. *Alcaligenes* 로부터 얻은 heteropolysacchride 인 Welan gum 은 현탁능력과 열안정성이 우수하여 oil 산업분야에 이용되며, Rhamsan gum 은 고열과 전단(shear)에 안정한 현탁성질이 우수하여 액체비료와 살충제의 기제로 농업적 응용이 시도되고 있다⁴⁾. 미생물 biopolymer 생산은 genetic level 에서 구조조작이 가능하므로 새로운 미생물 biopolymer 들의 개발과 특수한 임무를 수행하기 위한 고유기능기들의 변경은 그들의 다양한 응용에 무한한 잠재성을 부여해준다.

I. 다당류의 일반적 구조

다당류의 특성들은 그들이 갖는 화학적 성분 및 그들의 배열과 입체구조에 의존된다. 다당류의 구조연구는 주로 당 성분의 본성(Nature)과 동정(Identification)이며, 아울러 glycosidic 결합의 특성을 연구하는 것이다. 그러나 최근에 와서는 다당류의 구성(organization)의 중요성과 유사성(assemblies)이 인식되어지고 있다⁵⁻⁷⁾. Fig. 1에서 나타난 바와같이 중요한 다당류의 당성분은 pyranose 환의 polymer 사슬에서 나타나는데 환을 형성하는 결합은 C-1과 인접된 잔기의 0~2, 0~3, 0~4 또는 0~6 사이의 acetal 형성과, α 혹은 β glycosidic bond 에서 일어난다. 잔기들의 방향(orientation)은 C-1과 0~2, 0~3, 0~5 결합에 대해서 두개의 dihedral angle ϕ 와 ψ , C-1과 0~6간의 glycosidic bond 에 대하여는 ω angle 에 의한 것으로 정

Table 1. Polysaccharide Food Markets

	Dry foods	Canned foods	Glacéed foods	bakery products	Dairy products	Frozen foods	salad dressings	Beverages	Soft drinks	Brewing	Confectionery	Pharmaceuticals	Cosmetics	Detergents	Pet foods
<i>Microbial</i>															
Xanthan gum	×	×	×	×	×	×	×	×			×	×	×		×
<i>Seaweed</i>															
Alginates	×	×	×	×	×	×	×			×	×	×	×		×
Agar					×	×	×				×	×	×		
Carrageenan		×			×				×		×		×		×
<i>Plant</i>															
Guar gum				×	×	×						×			×
Locust bean gum				×	×							×			×
Psyllium Husks					×							×			
Quince seed					×										
Gum arabic				×						×	×	×	×		
Gum tragacanth	×	×					×		×		×	×	×		
Gum karaya											×	×	×		
<i>Cellulosics</i>															
CMC		×	×	×	×		×	×			×	×	×	×	×
HPC								×			×				
HEC		×		×			×								
Microcrystalline cellulose	×											×	×		

Table 2. Microbial polysaccharides of commercial interest

	Type	Microbial Source
<i>a. Commercially Available</i>		
Xanthan gum	Anionic	Xanthomonas campestris
Gellan gum	Anionic	Pseudomonas elodea
Dextran	Neutral	Leuconostoc spp.
<i>b. Under Current Development</i>		
s-130 polysaccharide	Anionic	Alcaligenes spp.
s-194 polysaccharide	Anionic	Alcaligenes spp.
<i>c. Developed to large scale</i>		
Scleroglucan	Neutral	Sclerotium spp.
Curdlan	Neutral	Agrobacterium spp. Alcaligenes faecalis
Pullulan	Neutral	Aureobasidium pullulans
Bakers' yeast glyc: a	Neutral	Saccharomyces cerevisiae
Bacterial alginate	Anionic	Azotobacter vinelandi Pseudomonas aeruginosa

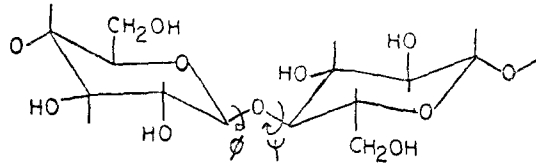


Fig. 1. Dihedral angles ϕ, ψ and ω .

의 된다^{8~10}).

용액에서 다당류의 거동을 결정하는데 있어서 기초적인 특성들은 사슬의 배열과 결합형태, polymer-solvent 상호작용이다. 한 물질은 용질과 물분자사이의 상호작용에 의해서 물에 용해된다. 그런데 친수기를 갖는 다당류의 bound water는 bulk water와는 다른 성질을 나타내므로 물이 용매로서 순수하게 작용하는지 아니면 물이 다당류에 근접되었을때 특별한 구조를 갖는지의 의문이 제기된다²). 다당류와 결합하는 물의 양(hydration value)은 다당류가 단당류나 이당류보다 더 많은 물과 결합할 수 있다는 것을 제시해주며, 이 사실은 다당류의 산업적 응용이 다양함을 말해준다.

용액중에서 다당류의 sugar monomer 주위에 수화층이 존재하며 수소결합에 의해 monomer와 강하게 결합된 첫번째 물층이 존재한다. 이것의 존재는 공간분석에서 일관성이 있다. Fig. 2에서 본 바와같이 이 물층은 친수기당 2~3분자의 물로 구성되어 있으며 다당류 골격주위의 counter ion과 인접된 coion들 사이에 2~3개의 수화층이 존재한다. 이 두번째 hydration shell은 N.M.R¹¹과 I.R 분석¹²에 의해서 증명되었다.

용액이나 고체상태의 다당류에 관한 일반론은 sugar monomer와 glycosidic linkage 형태를 기초로 하여 homopolysaccharide에 예측되는 Model^{6,13}을 Fig. 3와 같이 가장 간단한 범주내에서 제시할 수 있다. 특히 식품산업쪽의 관심은 biopolymer의 gel 형성능력과 관계되는 cross-linking rigidon들의 구조로서 농후한 용액의 shear dependency와 dynamic 특성인 점탄성을 측정함으로써 그 biopolymer들이 갖는 기능특성을 알 수 있으며 기능특성에 따라 그들의 응용이 결정된다. 아울러 biotechnology로 polymer의 화학구조인 composition, glycosidic linkage의 sugar sequence, crosslinking 혹은 branching을 밝혀냄으로써 구조가 확정된다. 따라서 생합성의 가능성, 기능기들의 변경 및 유전공학등에 의한 특수한 기능을 가진 새

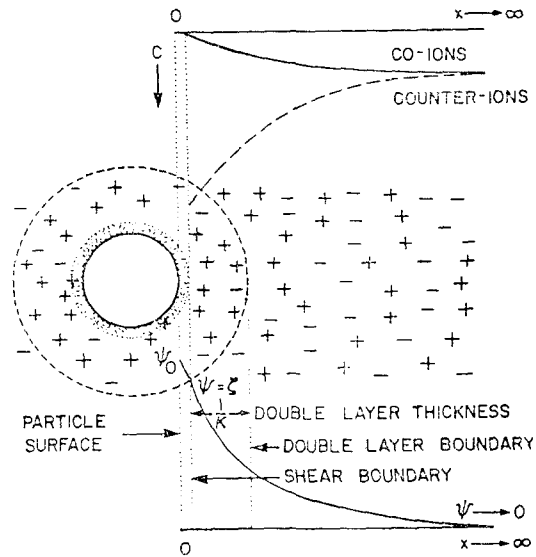


Fig. 2. The Electric Double Layer around the Particle Surface.

로운 biopolymer의 개발이 이루어진다.

biopolymer의 구조-특성-기능 상호관계는 Fig. 4와 같다.

II. Intrinsic Viscosity

Biopolymer의 사슬의 입체구조와 관계되는 실험적 정보는 묽은 용액에서 intrinsic viscosity, ($[\eta]$)을 연구하는 것이며 이는 용액에서 개개의 polymer가 점령하는 hydrodynamic volume으로 표현한다. $[\eta]$ 는 molecular weight, chain stiffness, solvent의 질에 좌우된다. 또한 $[\eta]$ 는 molecular weight, chain conformation, shape and size, polymer-solvent interaction, overlap parameter 등에 좋은 index를 제공한다¹⁴. $[\eta]$ 는 다음과 같이 정의된다²).

Table 3. Rheological parameter for Biopolymers

Biopolymers	Solution condition	M.W.	$[\eta]$ (dl/g)	"a"	B
Chitosan	Acetic acid	2×10^5	6.4	0.15	0.15
Pullulan	H ₂ O	2.5×10^5	—	0.66	—
Amylose	H ₂ O	3.0×10^5	0.60	0.68	—
Amylopectin		9.0×10^7	1.27	—	—
Cellulose	Cardoxen	—	—	0.75	—
Hyaluronic acid	H ₂ O-NaCl	5.0×10^5	8.50	0.82	0.07
Carboxymethyl cellulose	0.005M NaCl	4.0×10^6	12.30	0.95	0.05
Alginate	0.200M NaCl	—	—	0.74	—
Sodium alginate	0.1M NaCl	2.0×10^5	11.9	1.00	0.04
Sodium alginate	H ₂ O	2.0×10^5	31.0	1.00	—
Xanthan	H ₂ O	2.0×10^6	190.0	1.80	0.005
Zooglan	H ₂ O	2.0×10^7	167.0	—	0.02
Gum arabic	—	3.0×10^5	0.13	—	—
Sodium Pectinate			—	—	0.04
Dextran sulfate			—	—	0.23
Dextran		$10^4 \sim 10^8$	—	—	—
Carboxymethyl amylose			—	—	0.20
Polyacrylate			—	—	0.23
Gellan			21.2	—	0.03
Welan			17.9	—	0.01

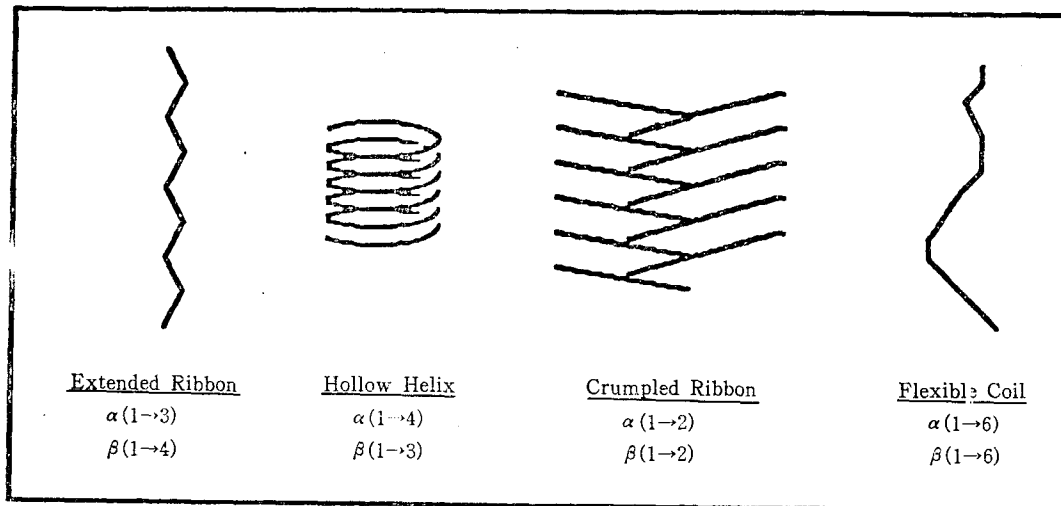


Fig. 3. Schematic representation of the regular conformations predicted for glucans by conformational analysis (Powell, 1979).

$[\eta] = 1/C (\eta/\eta_0 - 1) c^{-0}$
 $[\eta]$ 의 단위는 $1/C$ 과 dl/g(100 ml/g) 혹은 ml/g 으

로 나타낸다. $[\eta]$ 는 Huggin's Equation^{15,16)}에 의한
 외삽법으로 산출한다. Table 3는 보고된 여러 biopol-

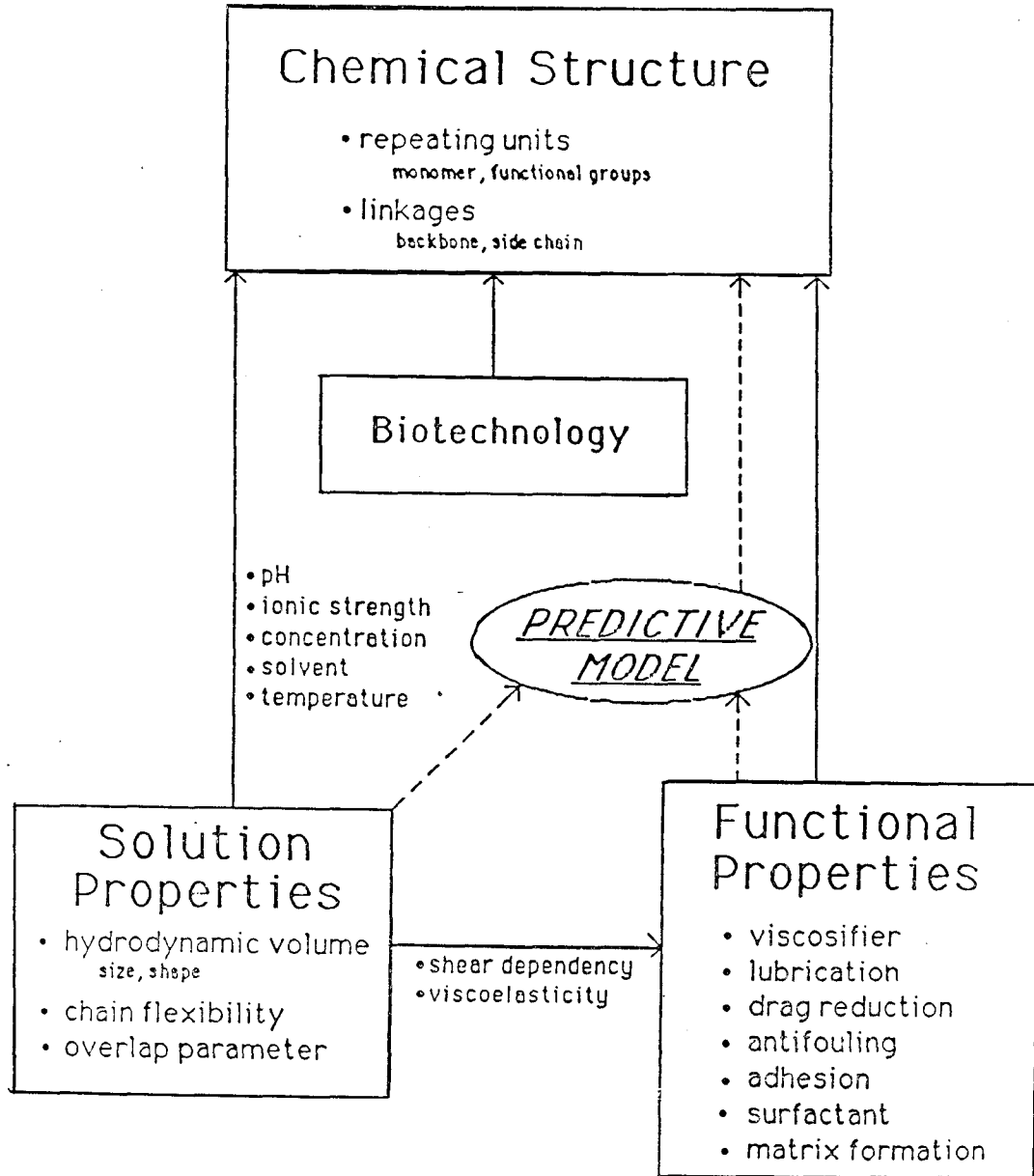


Fig. 4. Structure-Property-Function

polymer의 $[\eta]$ 및 여러 특성치를 나타낸 것이다. 매우 조밀한 molecular coil 을 갖는 gum arabic 과 amylose 를 제외하고는 높게 나타났다. 이는 expanded coil 구조나 긴 rod 와 같은 구조를 갖는 것이 분명하다. Bond angle 이나 rotation angle 의 제한은 chain flexibility 와 관계되는데 덜 flexible 하거나 더 extended chain 은 높은 $[\eta]$ 을 갖는다.

(i) Chain Conformation

용액에서 polymer 와 polymer 또는 polymer 와 solvent 간의 상호작용은 매우 중요하다. 이와 같은 표현은 Mark-Houwink Equation¹⁷⁾ (Table 4)로 표현하는데 이 식의 중요성은 지수 "a"가 용액에서 polymer 분자의 모양과 관계된다. 고분자 전해질 (polyelectrolyte) 다당류에 대해서 지수 a 는 pH 와 이온강도에 크

Table 4. Value of Mark-Houwink Constant(a) for difference molecular conformations

[n]=KM ^a	
Conformation	Mark-Houwink Constant (a)
Rigid spere	0
Flexble chain	
random coil(equivalent spere model)	0.5~0.8
free draining	1.0~1.2
Rod	1.8

계 영향을 받는다. Table 3에서 보는 바와 같이 Chit-
osan(0.15)와 같은 고분자 전해질 다당류는 염이 존재
하지 않는 묽은 산에서 다른 polymer 보다 조밀한 사
슬(rigid sphere)을 갖는 반면 Xanthan gum(1.8)은
extended rigid rod 모양을 갖는다.

(ii) Chain flexibility

Biopolyme r의 chain flexibility 를 알아보기 위해
서는 "theta" 조건하에서 characteristic ratio(C_∞)을
측정한다. C_∞는 Yamakawa Eq¹⁶⁾으로부터 계산된다.

$$C_{\infty} = \frac{6(S)_\theta}{Nw l^2}$$

- 여기서 C_∞=Characteristic ratio
- Nw=Degree of polymerization
- l=monomer length
- (S)_θ=theta condition

일반적으로 C_∞<10일때는 helical chain 을 형성하고
있으며, C_∞>10~100일때는 extended ribbon 형태를
갖는다. 또한 C_∞ 값은 당의 OH group 의 equatorial
(e-e) 혹은 axial orientation(a-a)의 정확한 정보를 제
시해준다.

(iii) Chain stiffness

다당류의 chain stiffness 는 [η]로부터 계산할 수 있
으며 Smidsord 와 Haug Equation¹⁸⁾에 의해서 구한다.

$$[\eta] = A_1 + B[\eta]_{0.1}^{1.3} C_s^{-1/2}$$

- 여기서 A₁=constant
- B=Chain stffness
- [η] 0.1=Intrinsic viscosity at 0.1M KCl
- C_s=Salt concentration

constant B 는 charge 상태와 분자량과는 무관하지
만 골격이 견고함을 나타낸다.

"B"의 값이 0.005(rigid rod)에서부터 0.24(polyel-
ectrolyte)의 값을 가지며 Table 3에서와 같이 Zooglan

(0.02), Xanthan(0.005), Gellan(0.03), Welan(0.
01)중에서 Xanthan 이 제일 단단하다.

(iv) Chain branching

분자량이 같을 때 branched polymer 는 linear pol-
ymer 보다 조밀한 구조를 갖는다. amylopectin 과
Gum arabic 같은 branched polymer 는 낮은 intrinsic
viscosity 를 갖는다.

(v) Electrostatic repulson

polyelectrolyte polymer 는 charge ion 들 사이에
정전기적 반발이 있기 때문에 비이온성 polymer 보다
더 팽창된 구조를 갖는다. 이러한 특성은 용액의 이온
강도가 증가함에 따라 감소한다.

[η]와 이온강도 사이에 다음과 같은 식이 성립된다.

$$[\eta] \propto \frac{1}{\sqrt{I}}$$

1/√I에 대한 [η]의 의존도는 Steric effects 때문
에 단단하고 extended polymer 보다 flexible polymer
에 대해 더 강하다.

(vi) Polymer-Solvent Interaction

polymer 의 회전(gyration)반경은 용매의 질에 영향
을 받는다. 좋은 용매에서는 polymer-solvent intera-
ction 은 호의적이고 coil 의 확장을 초래한다.

$$\alpha^{-2} = \alpha^2 \alpha_0^{-2} = \alpha^2 C_{\infty} n l^2$$

α=expansion factor

theta 용매(또는 ideal solvent)중에서는 α=1이며
좋은 용매중에서는 α>1, 좋지못한 용매에서는 α<1
이다(Fig. 5).

II. 농후한 다당류 용액의 flow behavior

1) Zero shear rate viscosity

농후한 용액에서 분자들사이의 상호작용은 점성에
기여한다. overlap degree 는 polymer 농도와 polymer
의 회전반경에 좌우된다. 회전반경이 [η]와 관계되므
로 생성물 c[η]는 polymer 분자들사이에 overlaping
의 정도를 측정함으로써 얻을 수 있다. non-dimensio-
nal parameter 는 가끔 coil-overlap parameter 로 불
리운다. Morris 등^{19~21)}은 최근 다당류 용액에 대해서
c[η]에 대한 η_{spo}(Zero shear rate)을 외삽법으로 농
도와 다당류 용액의 관계를 일반화하였다(Fig. 6).

$$\text{여기서 } \eta_{spo} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad \dot{\gamma} \rightarrow 0$$

coil overlap parameter 의 값이 약 4정도에서 이 중
log 값으로 plot 하면 slope 의 변화가 일어난다. 이것
은 entanglement coupling 의 개시(onset)란 말로 해

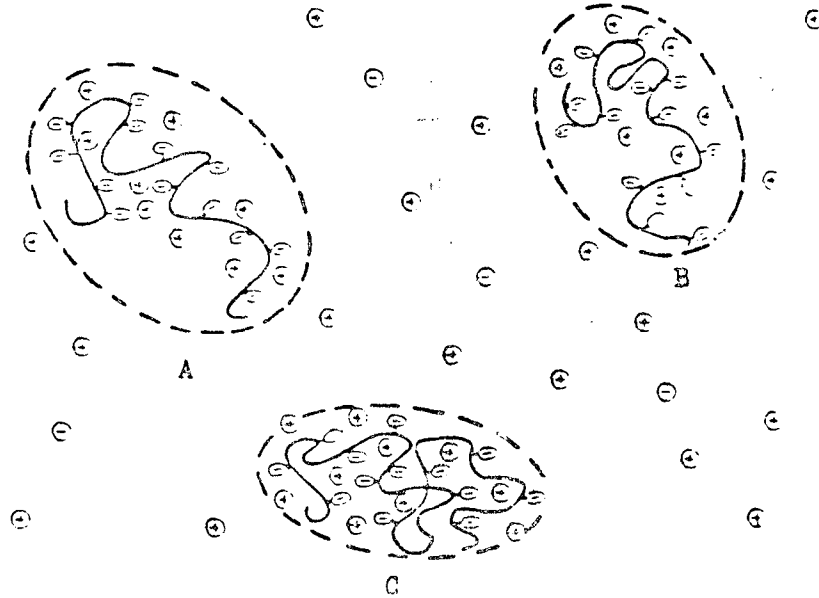


Fig. 5. Polymer-Solvent Interaction. A; $\alpha > 1$ (good solvent) B; $\alpha = 1$ (theta solvent), C; $\alpha < 1$ (bad solvent)

석된다. 농후한 용액에서 parameter coil 들은 물리적으로 entanglement가 일어날 수 있고 이 entanglement는 점성과 점탄성 거동 양쪽 다 크게 기여한다. c $[\eta]$ 의 임계값이하에서 Zero shear rate 점성은 $C^{1.4}$ 에 의존되지만 높은 농도에서는 $C^{3.3}$ 에 의존된다. Polymer의 $[\eta]$ 을 알고 있다면 Zero shear rate viscosity의 측정이 가능하고 역으로 $[\eta]$ 도 계산할 수 있다. 어떤 polymer는 Fig. 6에 맞지않는 것도 있으며 galactomannose, agar gum, locust bean gum과 hyaluronate와 같은 polymer는 낮은 pH에서 농후한 농도에서 기대했던 것보다 높은 viscosity를 갖는다. Synthetic polymer에 있어서 실제의 농도(C)는 임계농도(C^*)보다 클때 이 영역을 "semi-dilute"라 하고 $C < C^*$ 일때는 "dilute"하다고 한다²⁴⁾. 일반적으로 $C > C^*$ 일때 농후하다고 한다. 이 범위에서 polymer coil들은 overlap되고 entanglement coupling이 rheology 거동을 지배한다. 농도가 증가하면 점도가 증가하고 점탄성과 non-Newtonian 거동을 나타낸다. 후자는 shear에 의존하게 된다. 점탄성 물질은 변형되었을때 energy를 저항할 능력이 있는 반면 순수한 점성물질은 적용된 기계적 energy가 열로서 낭비된다. entanglements는 용액에서 일시적으로 crosslinks들로 행동한다. entanglement가 형성되는 때는 어떤 시간을 가지므로 entanglement수는 shear rate가 증가함에 따라 감소

할 것이다²⁵⁾.

ii) Steady Shear Viscosity

Shear rate dependency

Shear dependency는 polymer system에 있어서 구조의 본성을 나타낸 것으로서 pseudoplastic behavior와 shear thickening 두 현상과 관계된다²⁶⁾. Pseudoplastic 영역의 shear rate와 shear stress 관계는 일반적으로 Power law Equation으로 측정한다.

$$\tau = Y + br^s$$

여기서 τ =shear stress

r =shear rate

Y =yield stress

b =proportionality constant

s =flow behavior index

Pseudoplastic behavior는 구조의 계속적인 파괴나 재배열을 나타내며 flow에 덜 저항한다. Table 5는 Xanthan gum의 steady shear viscosity를 측정 한 값이다. Y (yield stress)는 농도가 증가함에 따라 증가하였으며 shear index는 감소하였다. 이는 shear thinning이 높다는 것을 제시해주며 shear rate에 의존하는 pseudoplastic(Fig. 7) behavior를 나타냈다. overlap 정도는 다당류의 농도와 크기에 의해 결정되는데 $[\eta]$ 로부터 계산한 overlap되는 농도는 Xanthan의 경우는 0.005 g/dl이므로 위 농도에서는 overlap

Table 5. Influence of Gum Concentration on Xanthan Gum Yield Value

Gum Concentration %	Yield Value (dynes/cm ²)	K	n
0.1	0.424	1.43	0.473
0.25	0.969	6.35	0.403
0.5	8.15	21.2	0.314
1.0	38.8	59.3	0.294

Where K=consistency coefficient
n=flow behavior index

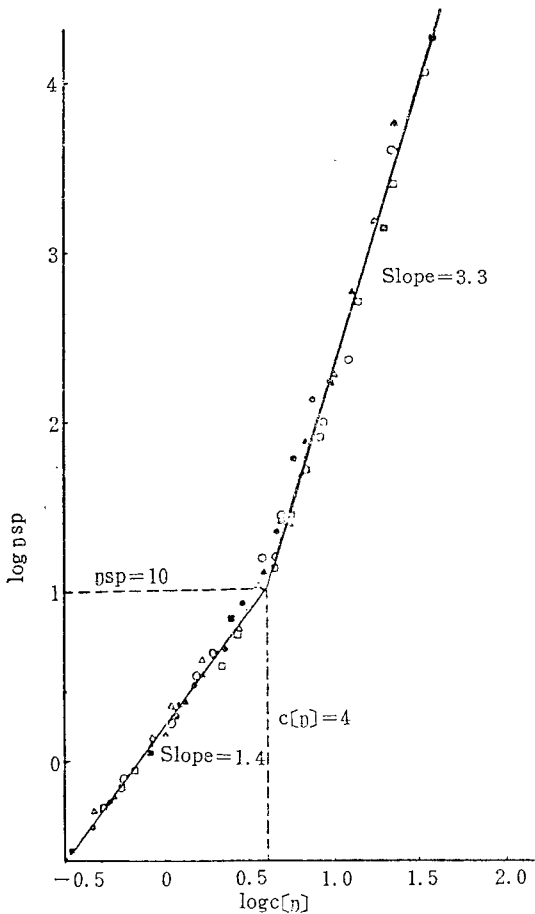


Fig. 6. Variation in the Zero Shear Viscosity of Polysaccharide Solutions with the Degree of Occupancy of Space by the Polymer Coils

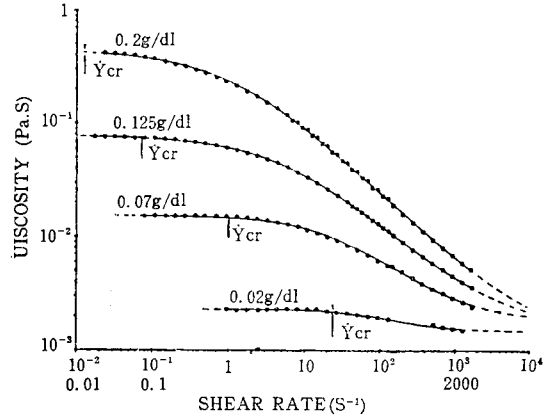


Fig. 7. Flow curves of xanthan solutions. Experimental data: Low shear 30; Rheomat 30; fitted curve(eq(1)). At $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{cr}$ $\eta = 0.95 - \eta_0$.

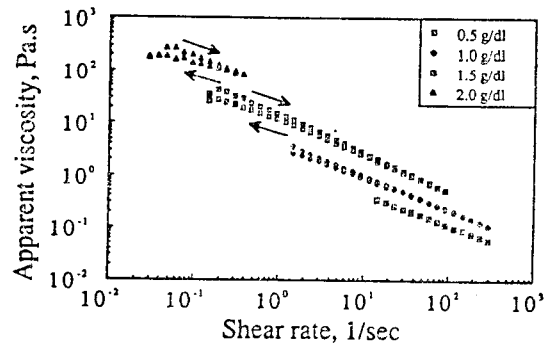


Fig. 8. Dependence of Apparent Viscosity (pH 7, salt concentration OM KCl and 25°C) on Shear Rate and Zooglan Concentration.

이 발생할 것이고 Y, b 는 증가하게 된다.

Time dependency

일정한 shear rate 조건하에서 shear time에 의한 shear stress는 감소하는 경우 thixotropic 현상이라고 하고 증가하는 경우를 rheopectic flow라 하는데 thixotropy에 관계되는 인자는 pseudoplastic behavior와 관련되며 rheopectic flow behavior는 shear-thickening에 관계된다. Zooglan 115는 1.0%이상의 농도에서는 thixotropic behavior를 나타냈다(Fig. 8)

iii) Dynamic properties

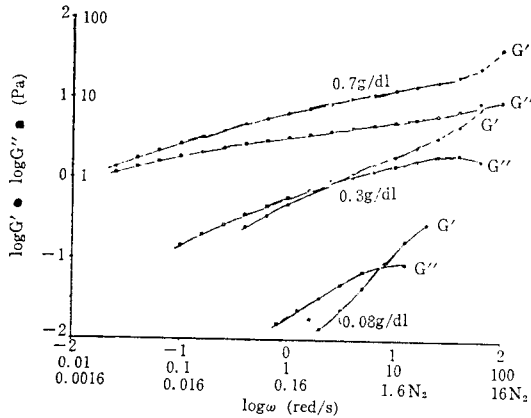


Fig. 9. The loss(G''), ■, and storage(G'), ●, modulus as a function of frequency—effect of concentration. The dashed part of the line corresponds to experimental results which are not superimposed the master curve

Dynamic 특성들(linear viscoelastic behavior)인 storage modulus(G'), loss modulus(G'')와 damping 은 glass transition, crystallinity, crosslinking 및 분자운동에 매우 민감하다²³⁾. 일반적으로 rubbery region에서 damping은 최소이고 energy는 낭비없이 저장된다²⁷⁾. G' 이 G'' 보다 커질때 elastic plateau Zone이 시작된다. G' 와 G'' 의 값이 같을 때 frequency(ω)는 $\tan \delta=1$ 이다. $\tan \delta < 1$ 일때는 viscous flow behavior을 갖으며 $\tan \delta > 1$ 일때는 elastic behavior를 갖는다. 또한 rubbery elasticity 이론²⁸⁾에서 G' 가 frequency에 독립적인 rubbery region에 적용될 수 있다는 가정하에 다음 식이 성립된다.

$$G' = CRT/Mc$$

여기서 Mc =mean molecular weight between molecular entanglement

R =gas constant

T =temperature($^{\circ}K$)

Yin 등에 의하면 entanglement degree(M/Mc)는 다음과 같은 영역에서 G' 와 G'' 로부터 구할 수 있다.

$$G''/G' = 1.02(2Mc/M)^{0.8}$$

여기서 G''/G' =damping

M =molecular weight

Fig. 9는 Xanthan gum($C=0.025$ to 0.8 g dl^{-1})의 dynamic 특성을 나타낸 것이다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 농도가 증가함에 따라 점탄성 거동은 약한 elastic에서 rubber-like liquid로 변화함을 보여주며, $G'' >$

G' 일때는 flow behavior를 갖고 $G' > G''$ 일때는 elastic behavior를 갖게 된다. Zooglan과 같은 biopolymer는 높은 frequency에서 elastic plateau zone을 갖는 polymer도 존재한다.

결론

Biopolymer의 기능특성은 그들이 갖는 물리적 특성과 용액특성에 의해 좌우된다. 용액에 있어서 biopolymer behavior는 polymer와 solvent 상호작용에 기인하며, biopolymer의 monomer composition, 결합들, 치환 group 등을 포함한 특성들은 수화도(hydration degree)에 기여한다. 또한 용액특성은 용매구성뿐만 아니라 이온강도, 온도, pH 등에도 매우 영향을 받는다. biopolymer의 물리적 특성과 여러조건하에서 그들의 behavior가 밝혀진다면 그들의 응용은 증가될 것이며, 이론적으로 구조—특성—기능 상호관계를 기초로 하여 원하는 기능에 따라 biopolymer의 한 특수한 구조가 design될 수 있다. 유전자조작에 의한 수율증대와 발효기술 및 분리정제의 기술이 향상된다면 미생물 biopolymer의 생산성과 경제성은 크게 신장된다. 또한 대규모 Yeast 발효의 부산물인 yeast glucan의 잠재성이 개발된다면 양조산업이나 식품산업쪽의 응용은 더 다양할 것이다.

REFERENCES

- 1) Mitchell, J.: *J. Texture Studies*, 11, 315(1980)
- 2) BioInformation Associates: *Impact of Biotechnology on the Production and Applications of Biopolymer*, M.I.T., p. 13a(1985)
- 3) Sandford, P.A., Cottrell, I.W. & Pettitt, D.J.; *Microbial polysaccharides*, pure & Appl. Chem., Vol. 56(7), 879~892, 1984.
- 4) Colegrove, G.T: *Agricultural applications of Microbial Polysaccharides*, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Vol. 22(3), 456~460, 1983.
- 5) Morris, E.R., 1979. Polysaccharide and conformation in solutions and gels. In: *Polysaccharides in Food*. J.M.V. Blanshard, and J.R. Mitchell, ed. Butterworth, London, p. 15. 1979.
- 6) Morris, E.R., Rees, D.A., Thom, D. and Welsh, E.J. Conformation and intermolecular interactions of carbohydrate chains. *J. Supra-*

- mol. Struct. 6:259~274. 1977.
- 7) Lee, H.B., Jhon, M.S. and Andrade, J.D. Nature of water in synthetic hydrogels. I. Dilatometry, specific conductivity, and differential scanning calorimetry of poly(hydroxyethylmethacrylate). *J. Colloid Interface Sci.* 51: 225~238. 1975.
 - 8) Rees, D.A. *Biochemistry of Carbohydrates*. MTP International Review of Science, Biochemistry Series One. Whelan, W.J., ed., Vol. 5, p.1, Butterworth, London. 1975.
 - 9) Rees, D.A., Morris, E.R., Thom, D. and Madden, J.K. Shapes and interactions of carbohydrate chains, In: *The Polysaccharides*. Vol. 1. Aspinall, G.O., ed. Academic Press, New York, p.195. 1982.
 - 10) Dunfield, L.G. and Whittington, S.G. A Monte Carlo investigation of the conformational free energies of the aldohexopyranoses. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2:654~658. 1977.
 - 11) Mank, V.V., Solomentseva, I.M. Baran, A.A. and Kurilenko, O.D. NMR study of the hydration of carboxymethyl cellulose. *Ukr. Khim. Zh.* 1974.
 - 12) Zundel, G. Hydration structure and intermolecular interaction in poly electrolytes. *Angew. Chem. Internat. Edit.* 8:499~509. 1969.
 - 13) Powell, D.A. Structure, solution and properties and biological interactions of some microbial extracellular polysaccharides. In: R.C.W. Berkeley, G.W. Gooday, and D.C. Ellwood (eds.), *Microbial Polysaccharides and Polysaccharases*. New York: Academic Press. 1979.
 - 14) Mitchell, J.R. Rheology of polysaccharides solution and Gels. In: *Polysaccharide in Food*. J.M.V. Blanshard and J.R. Mitchell, ed. Butterworth, London. 1979.
 - 15) W.R. Krigbaum and P.J. Flory: *J. Polymer Sci.*, 11, 37(1953)
 - 16) T.G. Fox and P.J. Flory: *J. Phys. and Colloid Chem.*, 53, 197(1949)
 - 17) Flory, P.J. *The Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University, Press, Ithaca, New York. 1953.
 - 18) Smidrod O. and Haug, H.: Estimation of the relative stiffness of the molecular chain in polyelectrolytes from measurements of viscosity at different ionic strength, *Biopolymers*, 10, 1213(1971)
 - 19) Morris, E.R., Cutler, A.N., Ross-Murphy, S.B., Rees, D.A. and Price, J. Concentration and shear rate dependence of viscosity in random coil polysaccharide solutions. *Carbohydr. Polymers* 1:5~21. 1981.
 - 20) Morris, E.R. Rheology of Hydrocolloids. In: *Gums and Stabilizers for the Food Industry 2*. G.O. Phillips, D.J. Wedlock, and P.A. Williams(eds.), p.57. Pergamon Press, Oxford. 1984.
 - 21) Morris, E.R. Richardson, R.K. and Taylor, L.J. Correlation of the perceived texture of random coil polysaccharide solutions with objective parameters. *Carbohydr. Polymers* 4: 175~191. 1984.
 - 22) Casson, N.: A flow equation for pigment oil suspensions the printing ink type. In *Rheology of Disperse Systems*, C.C. Mill Peramon Press, London(1959)
 - 23) Tetsuhisa Nakamura, Sung Ja Koo, Pasawadee Pradi pasena, Chokyun Rha and Anthony J. Sinskey: Solution Properties of Polysaccharide Flocculant produced by *Zoogloea Ramigera* 115: *Flocculation in Biotechnology and Separation Systems*, ed. Y.A. Attia, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, (1987)
 - 24) de Gennes, P.G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press, Ithaca, NY. 1979.
 - 25) Graessley, W.W. The entanglement concept in polymer rheology. *Adv. Polym. Sci.* 16: 26~54. 1974.
 - 26) Chokyun Rha(1978): Rheology of Fluid Foods, *Food Technology*, July, 1978.
 - 27) Trivedi, H.C. and Patel, R.D.: *Macromol. Chem.*, Rapid Commun 3:317 1978.
 - 28) Treloar, L.R.G. *The Physics of Rubber Elasticity*. 3rd Edition, Clarendon Press, Oxford. 1975.