

Glucomannan의 유변학적 성질에 관한 연구(II)

김남희 · 김경이*

성신여자대학교 자연과학대학 화학과, *서울전문대학 식품가공과
(1997년 2월 3일 접수)

A Study on the Rheological Properties of Glucomannan(II)

Nam Hie Kim and Kyeong Yee Kim*

Department of chemistry, Sungshin Women's University, Seoul 136-742, Korea
*Department of food Manufacturing process, Seoil Junior college, Seoul 131-206, Korea
(Received February 3, 1997)

요 약

GM(Glucomannan)은 Amorphophallus Konjac K. Koch의 tuber의 주성분으로 알칼리 응고제를 첨가함에 따라 열적으로 안정한 gel을 형성한다. GM에 침전제로 메탄올을 사용하여 4단계로 분별하였고, 각 분별물(F.1, F.2, F.3, F.4)들은 Mark-Houwink식을 이용하여 분자량을 산출하였다. Ubbelohde를 이용한 농도에 따르는 환산점도로부터 고유 점성도값을 구한 결과 분자량이 높은 분별물이 분자량이 낮은 분별물에 비하여 직선으로부터 벗어남을 알 수 있었다. 또한 고유점성도는 분자량이 증가할수록 증가하였고 분자량 분포 범위가 broad하게 나타났다. GM용액의 frequency와 shear rate에 따르는 viscosity를 측정된 결과 낮은 frequency에서는 loss modulus(G'')가 storage modulus(G')보다 큰 값을 가졌으나 높은 frequency에서는 G' 가 G'' 보다 크게 나타났다. 이 현상은 분자들의 얽힘에 관한 시간 의존도로서 설명할 수 있다. 즉 높은 frequency에서는 탄소 사슬간의 얽힘들이 진동 기간 내에 분자 결합이 끊어지기에 충분한 시간을 갖지 못하여 그 조직이 교차 결합을 한 gel처럼 행동하게 되고, 한편 낮은 frequency에서는 탄소 사슬들의 얽힘이 풀리고 흐르기에 충분한 시간을 갖게 된다. Shear rate에 따른 viscosity값과 frequency에 대한 dynamic viscosity값은 거의 유사한 변화를 나타내었다.

Abstract— Glucomannan (GM) is a main component of the tuber of Amorphophallus Konjac K. Koch and forms a thermally stable gel upon addition of an alkaline coagulant. GM was fractionated into four fractions using methanol as a precipitant. Molecular weight of each GM fraction was calculated with Mark-Houwink relationship. Intrinsic viscosity was determined by Ubbelohde viscometer. The fraction of higher molecular weight showed a deviation from linearity in the plot of reduced viscosity against concentration with comparison to the fraction of lower molecular weight. Intrinsic viscosity increased with increasing molecular weight of GM and the molecular weight distribution was not narrow. The frequency dependence of shear modulus showed G'' (loss modulus) was higher than G' (storage modulus) at low frequencies of oscillation, by contrast G' predominated over G'' at higher frequencies. This behaviour reflected the timescale of molecular entanglement. At higher frequencies where interchain entanglements did not have sufficient time to apart within the period of oscillation, the network behaved like a crosslinked gel, while at lower frequencies the chains did have sufficient time to disentangle and flow. The viscosity dependence on the shear rate and the dynamic viscosity with frequency were closely superimposable.

Keywords: Mark-Houwink relationship, Intrinsic viscosity, Storage modulus, Loss modulus, dynamic viscosity.

1. 서 론

Glucomannan은 오래전부터 일본에서 고분자 산업 물질과 음식의 재료로 널리 사용되어져 왔으며, 근래에는 서양에서도 음식 첨가제로 자주 사용되고 있다. GM은 β -1,4결합된 D-mannose와 D-glucose로 구성[1]되어 있으며 mannose의 3번 탄소 위치에 결사슬[2]이 있고 극소량의 acetyl기를 포함하고 있는 다당류의 일종이다. Kado[3]는 GM의 구성상의 배열순서를 밝히기위해 산과 효소로 부분 가수 분해를 한 결과, 주 사슬을 구성하는 반복 단위는 G-G-M-M-M-G-M 혹은 G-G-M-G-M-M-M-M으로 3몰의 glucose와 5몰의 mannose로 구성물비는

약 1 : 1.67이었다.

Maekaji[4,5]는 GM의 gelation이 알칼리 시약하에서 분자로 부터 carbonyl group이 제거되면서 일어난다고 보고하였으나 정제된 GM은 거의 acetyl group을 가지고 있지 않아서 gelation의 메카니즘이 여러가지 면에서 어려운 과제로 남아있는 실정이다. 최근 많은 과학자들이 gel의 구조가 독특하여 물에 녹는 섬유 물질로 널리 알려진 이 물질에 흥미를 보이고 있다. GM의 물리 화학적 성질들은 물질을 분별[6,7]하기가 어려워 명확히 밝혀지지 않고 있고, 사실상 중성 다당류인 GM은 acetyl group을 거의 갖고 있지 않으며, 이 분자에 미치는 이온 효과는 아주 작을 것으로 사료되고 있으나 pH의 효과[8]는

pH 3~11까지는 apparent partial specific volume이 균일하나, pH 11부터는 급격히 증가하여 영향을 크게 받고 있음이 밝혀졌다.

Mitchell[9]은 분자량이 gel의 유변학적 성질에 미치는 영향에 관하여, elastic modulus는 어떤 한계값 이상에서는 분자량에 의존하지 않고, rupture strength는 분자량이 증가함에 따라 계속 증가한다고 밝혔다.

또한 GM은 다른 hydrocolloid 물질과 상호 작용을 하며 서양 논문의 많은 연구들이 GM과 carragenan[10,11], GM과 xanthangum[12-14]과 같은 binary system에 집중되어 발표되고 있다.

Gel의 강도와 분자량 사이의 관계는 고유 점성도로 나타내기도 하며 alginate[15], carragenan[16,17], agarose[18]에 대한 보고가 있었다.

Low shear viscometer 측정에 의한 shear rate와 shear stress 관계로부터 inflection point를 관찰한 결과 많은 다당류의 값 $\eta_{sp}=10$ [20]과 유사하였고, Morris식[21]과 일치함을 알 수 있었다. GM gel의 유변학적 성질에 관한 측정은 식품으로써의 품질 평가 혹은 제조 공정의 관리에 필요한 실용적인 것이 많이 시행되었고 분자 구조나 분자 운동 상태에 관한 연구도 진행 중이나 분자량 별로 분별된 상태의 연구는 거의 없는 상태여서, 본 연구에서는 GM을 침전법으로 분별하여 F1, F2, F3, F4로 하고 Mark-Houwink식으로 분자량을 계산하였다. GM의 묽은 용액 상태의 성질은 Ubbelohde viscometer를 이용하여 intrinsic viscosity를 구하고 GM의 sol 상태를 연구하기 위하여 rheotron을 이용하여 shear rate와 frequency에 따르는 storage modulus(G'), loss modulus(G''), dynamic viscosity(η^*)를 측정하였고 이들 상호 관계를 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 시 료

2.1.1. Konjac glucomannan flour

Amorphophallus K. Koch의 알뿌리를 5 mm로 자르고 동결 건조기에서 건조시킨 후 이 조각들을 분쇄하여 가루로 만들고 60~100 mesh로 분별해서 메탄올과 디에틸 에테르를 이용하여 여액이 깨끗해질 때까지 씻어낸 다음, 공기 건조시켜 97% glucomannan을 포함하는 분말을 얻어 Konjac glucomannan flour를 제조하였다.

2.1.2. Glucomannan의 fractionation

정제된 GM 10 g을 2 l의 증류수에 녹이고 20시간 동안 강력 교반기로 교반시킨 후 원심 분리(8,000 rpm, 10°C, 1hour)하여 녹지 않은 부분을 제거하였다. 이 액에 3 l의 메탄올을 일시적으로 가하여 침전물을 얻고, 이 침전물을 2M-KSCN에 녹인 후 원심 분리하여 완전히 녹인 상태의 용액을 얻고 탈이온수로 투석막을 이용하여 티오시안산 이온이 검출되지 않을 때까지 투석시켰다. 이 용액에 메탄올을 0.5 ml/min속도로 떨어뜨리면서 교반시키고 침전이 생기기 시작하는 점을 잘 관찰하여

단계별로 분리하였다. 각 단계마다 5~6시간 동안 방치한 후 원심 분리시켜 침전물을 얻고 2M-KSCN에 녹인 다음, 티오시안산 이온이 검출되지 않을 때까지 투석시키고 동결 건조기에서 건조시켜 백색의 섬유 모양인 고체를 얻어 각 시료를 F1, F2, F3, F4로 표시하였다.

2.2. 기 기

GM을 정제하기 위하여 methanol 침전법으로 얻은 침전물을 Centrifuge (Sorvall RC-5B Refrigerated Centrifuge Dufont Instruments)로 취한후 Vacuum evaporator(JEE-4x No, IEE-1)로 용매를 날려보내고 Freezer-dryer RL-1000(Kyowa shinku Co.)으로 동결 건조시켜 본 실험의 sample을 얻었다.

GM의 intrinsic viscosity를 측정하기 위해 Ubbelohde viscometer로 흐르는 시간을 관찰하였고 shear rate와 frequency에 따르는 storage modulus와 loss modulus, dynamic viscosity를 측정하기 위하여 Rheotron(No.2744, Brabender)를 사용하였다.

2.3. 방 법

2.3.1. Intrinsic viscosity 측정

각 fraction(F1, F2, F3, F4, Un.F) sample을 solvent(Distilled water, 4M-Urea)에 따라 0.025~0.1%(W/W)농도 범위에서 Ubbelohde viscometer를 이용하여 intrinsic viscosity를 측정하였다. 매우 낮은 농도 범위에서 온도 영향이 미세하게 반응하므로, fluctuation이 0.01°C 내외가 되도록 보정하였다(25.4±0.01°C). 또한 용액의 정확한 농도를 구하기 위하여 중량비의 무게를 재고 10 mg의 GM의 각 용액을 붓고 다시 무게를 잰 후 고체시약만 남을때까지 vacuum oven에서 건조시키고 농도를 확인하였다.

2.3.2. Rheotron에 의한 storage modulus, loss modulus, dynamic viscosity 측정

각 fraction sample을 solvent(Distilled water, Urea) 별로 1%-GM용액을 제조하여 25°C에서 shear rate(5, 10, 20, 40, 80, 160, 320, 640 : rpm)에 따르는 shear stress를 측정하였고, frequency에 따르는 변화로부터 G' (storage modulus), G'' (loss modulus), η^* (dynamic viscosity)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Fraction상태에 따르는 GM의 intrinsic viscosity와 분자량 결정

Ubbelohde viscometer를 이용하여 각 fraction 별로 solvent (Distilled water, Urea)에 따라 intrinsic viscosity값들을 측정 한 결과를 각 재료의 η_{sp}/C 와 농도 사이의 도시부터 Fig. 1, Fig. 2에 나타내었다.

Intrinsic viscosity는 zero 농도까지 외삽하여 얻었고, 높은 분자량의 fraction은 낮은 분자량의 fraction에 비하여 농도에 대한 reduced viscosity의 도지에서 직선으로부터 벗어남을 보였다. Distilled water와 urea의 용매 효과를 비교해 본 결과 urea

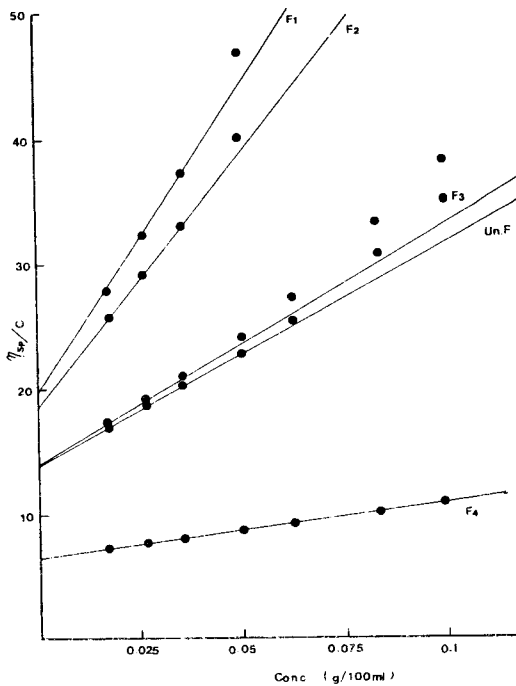


Fig. 1. The plot of η_{sp}/C of Glucomannan with Distilled water solvent.

가 더 활동적인 peptizer임을 알았다.

또한 Kishida[22]의 실험으로부터 얻어진 Mark-Houwink relationship인 $[\eta] = KM^a$ 의 K값 6.37×10^{-4} (100 ml/g)과 a값 0.74로부터 계산한 결과 얻어진 분자량 값을 Table 1, 2에 나타내었다.

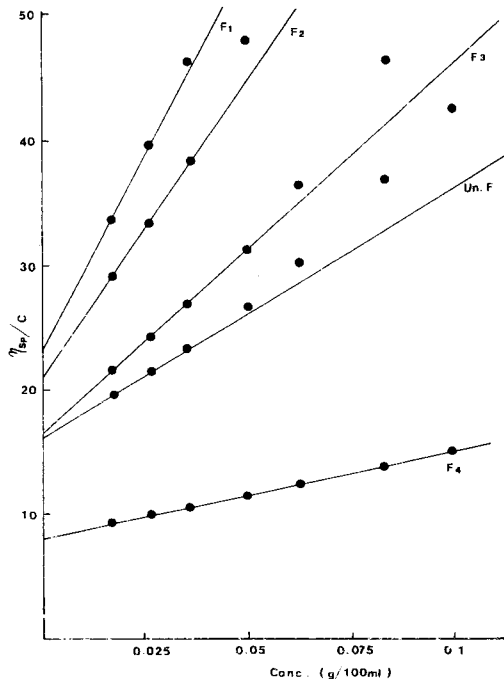


Fig. 2. The plot of η_{sp}/C of Glucomannan with Urea solvent.

Table 1. Intrinsic viscosity, Molecular Weight of GM (solvent : D.W.)

sample	$[\eta]$ (100 ml/g)	M.W. (g/mol)
F1	19.5	1.15×10^6
F2	18.6	1.08×10^6
F3	14.0	7.46×10^5
F4	6.5	2.62×10^5
Un.F	13.8	7.25×10^5

Table 2. Intrinsic viscosity, Molecular Weight of GM (solvent : Urea)

sample	$[\eta]$ (100 ml/g)	M.W. (g/mol)
F1	23.2	1.46×10^6
F2	20.8	1.26×10^6
F3	16.6	9.28×10^5
F4	8.0	3.43×10^5
Un.F	16.2	9.01×10^5

Nishinari[23]의 실험으로부터 얻어진 cadoxen 용매에서의 고유 점성도는 1.98~3.91(100 ml/g)이며, methyl GM의 값인 6.5~19.5(100 ml/g)보다 많이 작았고 이 실험으로 얻어진 K값 3.55×10^{-4} (100 ml/g)과 a값 0.69으로 Kishida가 얻은 값보다 다소 작게 나타났다. 분자량은 본성 점성도가 증가할수록 증가하였고, 분자량 분포는 넓은 편이었다.

3.2. Mechanical spectroscopy of solutions by Rheotron

각 fraction sample을 1%농도로 제조하여 solvent별로 shear rate와 frequency에 따르는 viscosity를 측정하였다. Stress에 대한 반응의 두가지 형태는 mechanical spectroscopy의 기술에 의하여 결정되는데, 만약 완전한 elastic solid가 oscillatory shear에 작용된다면 변형에 저항해서 생긴 stress는 strain과 위상이 일치하는(in phase)경우가 생기고 반대로 Newtonian liquid인 경우는 stress와 strain사이에 위상이 일치하지 않는(out of phase) 현상이 생긴다. 본 연구에 사용되는 유변학적 단위들을 Table 3에 나타내었다. Strain과 Stress의 위상이 일치하는 값은 elastic modulus(G' , storage modulus)라 하고 위상이 일치하지 않는 값은 viscous modulus(G'' , loss modulus)라 한다. 전형적인 hydrocolloid 용액에서 Newtonian행동은 비교적 낮은 shear

Table 3. Rheological parameters

Parameter (units)	Lateral deformation (shear)
Stress(Pa; 1 Pa = 10 dyne cm^{-2})	τ
Strain (dimensionless)	γ
Stress/Strain (Pa)	G
Rate of strain (s^{-1})	$\dot{\gamma}$
Stress/Rate of strain (Pa s)	η
(Pa s =10 poise; 1 mPas = cp)	
Shear modulus	$G = \tau/\gamma$
Shear viscosity	$\eta = \tau/\dot{\gamma}$
Complex modulus	$G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$
Dynamic viscosity	$\eta^* = G^*/\omega$

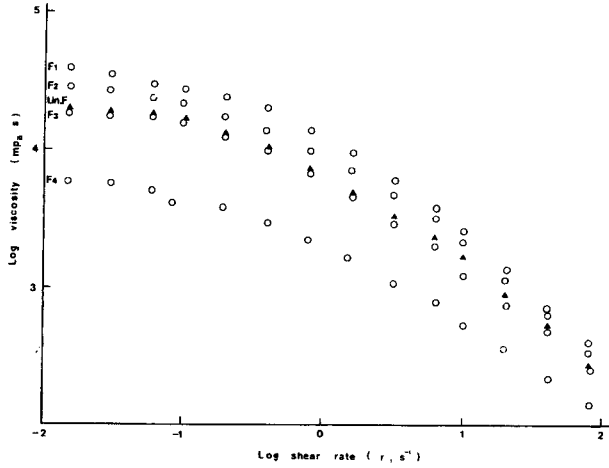


Fig. 3. Viscosity curve of each fraction of 1% G.M. with D.W. at 25°C.

rate에서만 나타나고, 비교적 높은 shear rate에서는 viscosity가 감소하는 현상이 나타났다.

Shear rate에 따르는 viscosity가 나타내는 shear thinning 현상을 solvent별로 (Distilled water, Urea) Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 또한 frequency에 따르는 modulus와 viscosity를 측정한 결과 F1, F2, F3, F4, Un.F GM이 거의 유사한 경향을 보였으며, 선명한 결과를 나타내기 위해 F1과 Un.F, F4의 그림만을 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. 여기서 보면 낮은 frequency에서는 진한 용액의 mechanical spectra는 G'' 가 G' 보다 크게 나타났고, 반대로 높은 frequency에서는 G' 가 G'' 보다 크게 나타났다. 이 현상은 분자 얽힘의 시간 규모를 반영하는 것으로 높은 frequency에서는 분자간의 얽힘이 진동 기간 내에 되돌아 오는데에 시간이 충분하지 않아서 network는 crosslinked gel처럼 행동하게 되고 한편, 낮은 frequency에서는 사슬들이 풀리고 흐르는 데에 충분한 시간을 갖게 되기 때문이라고 생각된다.

분자량이 큰 용액인 경우, shear thinning 현상이 현저하게

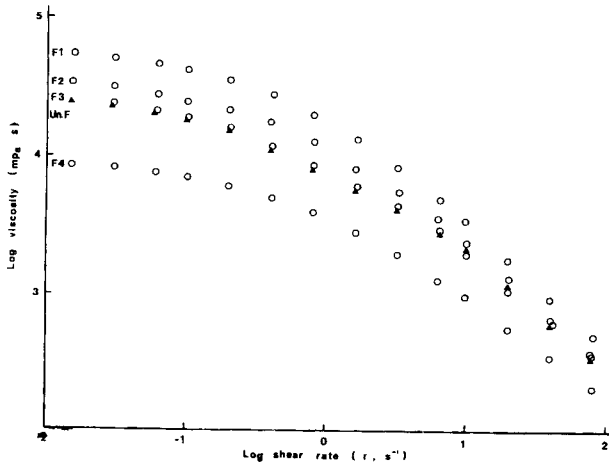


Fig. 4. Viscosity curve of each fraction of 1% G.M. with Urea at 25°C.

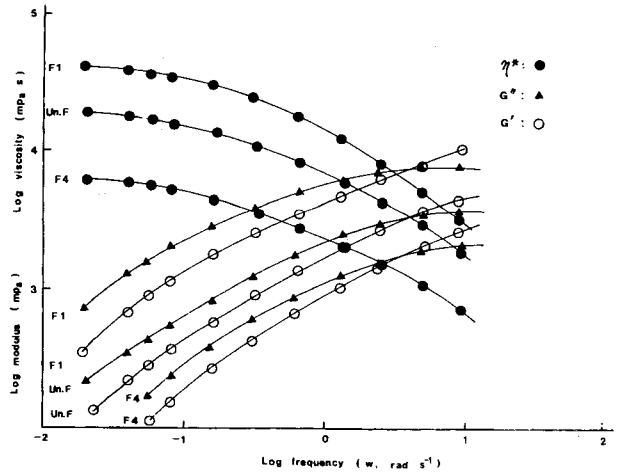


Fig. 5. Frequency dependence of G' , G'' and η^* of 1%-F1, un.F, F4 G.M. with D.W. at 25°C.

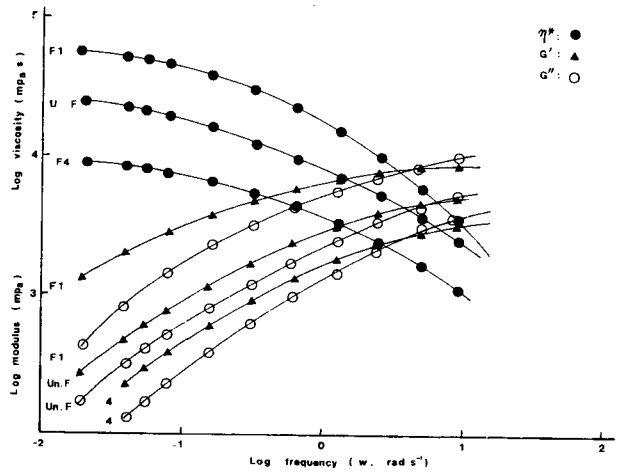


Fig. 6. Frequency dependence of G' , G'' and η^* of 1%-F1, Un.F, F4 G.M. with Urea at 25°C.

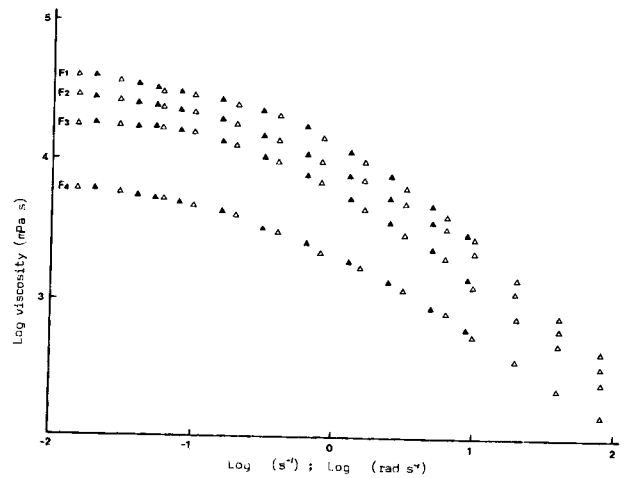


Fig. 7. Viscosity of each fraction GM according to shear rate (Δ) and frequency (\blacktriangle) with D.W. at 25°C.

나타났고, 이는 분자간 얽힘이 아닌 다른 mechanism으로부터 생긴 것으로, 이 경우에 생기는 polymer coils의 침투는 동적인 얽힘이 알짜 구조를 갖게 해준다.

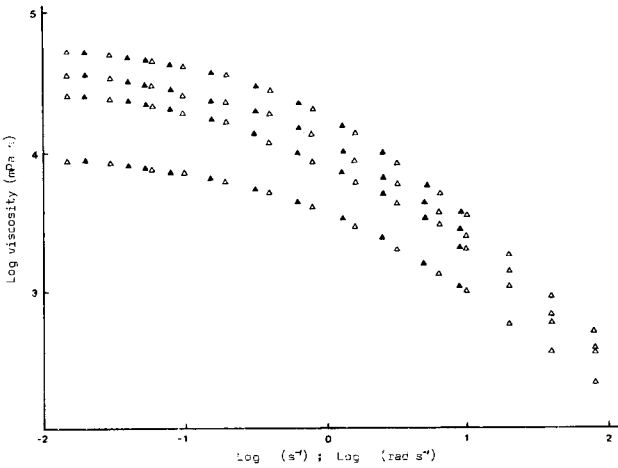


Fig. 8. Viscosity of each fraction GM according to shear rate (Δ) and frequency (▲) with urea at 25°C.

또한 낮은 shear rate에서는 변형을 방해하는 얽힘들이 다른 것들과의 새로운 상호작용에 놓이게 되고, 얽힘들의 총 값이 변화하지 않아서 viscosity가 감소하지 않게 된다. 즉 shear thinning 현상은 변형 속도가 새로운 얽힘들의 형성 속도보다 빠르게 될 때 나타나며, 이때 viscosity는 감소하게 된다. Shear rate와 frequency에 따르는 viscosity 값들은 서로 일치 하였으며, 이로부터 glucomannan은 Cox-Merz rule[24]을 따른다는 것을 알 수 있었고, 이를 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다.

4. 결 론

Ubbelohde viscometer로 측정된 환산 점도를 농도에 대하여 도시하여 얻은 고유 점성도 값은 F1(19.5), F2(18.6), F3(14.0), F4(6.5), Un.F(13.8) in distilled water; F1(23.2), F2(20.8), F3(16.6), F4(8.0), Un.F(16.2) in aqueous urea solution이었고, 이로부터 urea가 더 활동적인 peptizer임을 알았다.

Mark-Houwink 식인 $[\eta]=KM^a$ 로부터 얻은 분자량 값은 $1.15 \times 10^6 \sim 2.62 \times 10^5$ g/mol(solvent : D.W.), $1.46 \times 10^6 \sim 3.43 \times 10^5$ g/mol(solvent : Urea)임을 계산했고, GM의 분자량

Table 4. Viscosity of Glucomannan with D.W. at high shear rate

Temp.	Shear rate (s ⁻¹)	Viscosity (mPa s)				
		F1	F2	F3	F4	Un.F.
15°C	1.6×10^2	2.7×10^2	2.4×10^2	1.8×10^2	1.2×10^2	1.6×10^2
	3.2×10^2	1.5×10^2	1.3×10^2	1.1×10^2	7.0×10^1	1.0×10^2
	6.4×10^2	8.5×10^1	7.8×10^1	6.6×10^1	4.5×10^1	6.1×10^1
	1.28×10^3	4.8×10^1	4.4×10^1	3.6×10^1	3.0×10^1	3.4×10^1
25°C	1.6×10^2	2.2×10^2	1.8×10^2	1.4×10^2	1.0×10^2	1.3×10^2
	3.2×10^2	1.2×10^2	1.0×10^2	8.4×10^1	5.6×10^1	8.2×10^1
	6.4×10^2	6.5×10^1	6.2×10^1	5.4×10^1	3.6×10^1	5.1×10^1
	1.28×10^3	3.5×10^1	3.2×10^1	2.7×10^1	2.6×10^1	2.5×10^1
35°C	1.6×10^2	1.9×10^2	1.6×10^2	1.2×10^2	8.2×10^1	1.1×10^2
	3.2×10^2	1.0×10^2	9.2×10^1	6.9×10^1	4.8×10^1	6.8×10^1
	6.4×10^2	5.5×10^1	5.4×10^1	4.7×10^1	3.1×10^1	4.2×10^1
	1.28×10^3	3.0×10^1	2.9×10^1	2.3×10^1	2.0×10^1	2.3×10^1

Table 5. Viscosity of Glucomannan with Urea at high shear rate

Temp.	Shear rate (s ⁻¹)	Viscosity (mPa s)				
		F1	F2	F3	F4	Un.F.
15°C	1.6×10^2	3.1×10^2	2.8×10^2	2.3×10^2	1.5×10^2	2.3×10^2
	3.2×10^2	1.7×10^2	1.5×10^2	1.3×10^2	8.4×10^1	1.2×10^2
	6.4×10^2	9.4×10^1	8.9×10^1	8.0×10^1	5.4×10^1	7.0×10^1
	1.28×10^3	5.3×10^1	4.9×10^1	4.2×10^1	3.5×10^1	4.0×10^1
25°C	1.6×10^2	2.8×10^2	2.2×10^2	2.1×10^2	1.3×10^2	2.0×10^2
	3.2×10^2	1.4×10^2	1.2×10^2	1.1×10^2	7.2×10^1	1.0×10^2
	6.4×10^2	7.8×10^1	6.9×10^1	6.3×10^1	4.5×10^1	6.2×10^1
	1.28×10^3	4.5×10^1	4.2×10^1	3.9×10^1	3.1×10^1	3.5×10^1
30°C	1.6×10^2	2.4×10^2	2.0×10^2	1.8×10^2	1.0×10^2	1.7×10^2
	3.2×10^2	1.3×10^2	1.1×10^2	9.9×10^1	5.9×10^1	9.3×10^1
	6.4×10^2	7.5×10^1	6.1×10^1	5.5×10^1	3.9×10^1	5.0×10^1
	1.28×10^3	4.2×10^1	3.5×10^1	3.4×10^1	2.7×10^1	3.0×10^1

분포 범위가 넓음을 알 수 있었다.

Rheotron으로 측정 한 결과를 보면 각 fraction별 viscosity는 전형적인 hydrocolloid 용액에서와 같이 Newtonian 행동은 비교적 낮은 shear rate에서만 조금 나타났고, shear rate가 높아질수록 viscosity는 감소하여 shear thinning 현상을 보였으며, 비교적 큰 shear rate 에서의 viscosity들은 거의 직선적으로 감소하였다.

Frequency에 따르는 dynamic viscosity와 shear rate에 따르는 viscosity는 거의 같은 값을 나타내었다. 또한 낮은 frequency에서는 G'' 가 G' 보다 크게 나타났으나, 높은 frequency에서는 G' 가 G'' 보다 크게 나타났다. 이는 분자 얽힘의 시간 규모를 반영하는 것으로서 높은 frequency에서는 사슬간의 얽힘이 oscillation 기간내에 끊어지는 시간이 충분하지 않아서 network crosslinked gel처럼 행동하기 때문이다.

참고문헌

1. K. Kato, K. Matsuda, *Agric. Biol. Chem.*, **33**, 1446 (1969).
2. M. Maeda, H. Shimahara, N. Sugiyama, *Agric. Biol. Chem.*, **44**, 245 (1980).
3. K. Maekaji, *Agric. Biol. Chem.*, **37**, 2045 (1973).
4. K. Maekaji, *Agric. Biol. Chem.*, **38**, 315 (1974).
5. K. Maekaji, *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, **52**, 513 (1978).
6. K. Nishinari, K. Y. Kim & K. Kohyama Proceedings of 2nd International workshop on plant polysaccharides, Grenoble, 23 (1987).
7. H. Mitsuyuki, K. Ohta, K. Kawahara Proceedings of 10th Japanese Carbohydrate symposium, Tokyo, 45 (1987).
8. K. Kohyama, H. Iida, T. Ochi, S. Ohashi, K. Nishinari, *Food hydrocolloids* (1994).
9. J. R. Mitchell, *J. Texture Stud.*, **11**, 315 (1980).
10. P. Cairns, M. J. Miles, V. J. Morris, *Carbohydr. Polym.*, **8**, 99 (1988).
11. P. Cairns, E. D. T. Atkins, M. J. Miles, V. J. Morris, *Int. J. Biol. Macromol.*, **13**, 65 (1991).
12. G. J. Brownsey, P. Cairns, M. J. Miles, V. J. Morris, *Carbohydr. Res.*, **176**, 329 (1988).
13. P. A. Williams, D. H. Day, M. J. Langdon, G. O. Phillips, & K. Nishinari, *Food Hydrocoll.*, **4**, 489 (1991).
14. K. P. Shatwell, I. W. Sutherland, S. B. Ross-Murphy, I. C. M. Dea, *Carbohydr. Polym.*, **14**, 131 (1991).
15. J. R. Mitchell, *Polysaccharides in Food*, Butterworths, London, 51 (1979).
16. P. A. Ainsworth, J. M. V. Blanshard, *J. Food. Technol.*, **14**, 141 (1979).
17. C. Rochas, M. Rinaudo, S. Landry, *Carbohydr. Polym.*, **12**, 255 (1990).
18. M. Watase, K. Nishinari, *Rheol. Acta*, **22**, 580 (1983).
19. N. H. Kim, K. Y. Kim, *The Korean J. of Rheology*, **5**, 2, 161 (1993).
20. W. W. Graessley, *Advances in Polymer science*, 16, Berlin, Springer-Verlag (1974).
21. E. Morris, R. Culter, A. N. Ross-Murphy, *Carbohydr. Polym.*, **1**, 5 (1981).
22. N. Kishida, S. Okimasu, *Agric. Biol. Chem.*, **42**, 669 (1978).
23. K. Kohyama, H. Iida, K. Nishinari, *Food Hydrocolloids*, **7**, 3,213 (1993).
24. W. P. Cox, E. H. Merz, *J. Polym. Sci*, **28**, 619 (1958).