

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-530424
(P2004-530424A)

(43) 公表日 平成16年10月7日(2004.10.7)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
A 2 3 L 2/52	A 2 3 L 2/00	4 B O 1 7
A 2 3 L 1/304	A 2 3 L 1/304	4 B O 1 8
A 2 3 L 2/02	A 2 3 L 2/02	A
A 2 3 L 2/62	A 2 3 L 2/02	B
	A 2 3 L 2/00	L
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 40 頁)		

(21) 出願番号 特願2002-568936 (P2002-568936)
 (86) (22) 出願日 平成14年2月19日 (2002.2.19)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年9月1日 (2003.9.1)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/005146
 (87) 国際公開番号 W02002/069743
 (87) 国際公開日 平成14年9月12日 (2002.9.12)
 (31) 優先権主張番号 09/797,474
 (32) 優先日 平成13年3月1日 (2001.3.1)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

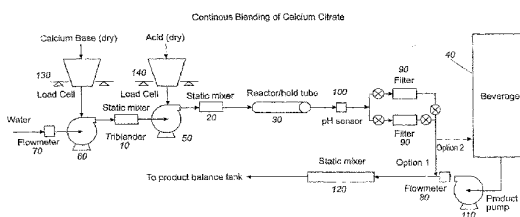
(71) 出願人 391026058
 ザ・コカ・コーラ・カンパニー
 THE COCA-COLA COMPAN Y
 アメリカ合衆国ジョージア州30313
 アトランタ・ノースウエスト・ワンコカ
 コーラプラザ
 (74) 代理人 100060782
 弁理士 小田島 平吉
 (72) 発明者 パラニアパン, セブガン
 アメリカ合衆国テキサス州77479シユ
 ガーランド・キヤツスルウツドストリート
 4523

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 飲料のカルシウムを強化するための方法、装置および組成物

(57) 【要約】

飲料のカルシウム強化法、装置および組成物を提供する。この方法は水中でカルシウム供給源、好ましくは水酸化カルシウムおよび酸の供給源を、可溶性カルシウム塩は生成するが沈殿が最少となるために十分な時間、連続的にブレンドすることを含んでなる。酸の供給源は好ましくはクエン酸である。カルシウム塩溶液はインラインの保持反応管に有意な沈殿を生じることなくカルシウム塩を溶液中に生成するために必要な期間留まり、そして次にオレンジ果汁のような非乳製品に連続的に、かつ直ちに加入されて飲料をカルシウム強化する。カルシウム塩溶液のpHは可溶性塩の量を至適化し、そして沈殿の量を最少にするために監視することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カルシウム強化飲料の製造法であって：

a．カルシウムを含有する塩基および酸の水溶液をブレンドしてブレンドされた酸／塩基溶液を形成し；

b．カルシウム塩溶液を生成し、そしてカルシウム塩の沈殿を回避するために制御された十分な時間、ブレンドされた酸／塩基溶液をインライン反応管に保持し；そして

c．インライン反応管からカルシウム塩溶液を飲料に連続的に加え、これによりカルシウム強化飲料を製造する、

ことを含んでなる上記方法。

10

【請求項 2】

飲料がフルードリンク飲料である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

飲料が果汁である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

飲料がオレンジ果汁である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

カルシウムを含有する塩基が水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、グルコン酸カルシウム、アスコルビン酸カルシウムおよびアスパラギン酸カルシウムまたはそれらの組み合わせから選択される請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 6】

カルシウムを含有する塩基が約 1 ~ 20 重量 / 重量 % 溶液である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

カルシウムを含有する塩基が約 5 ~ 15 重量 / 重量 % 溶液である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

カルシウムを含有する塩基が約 10 重量 / 重量 % 溶液である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

カルシウムを含有する塩基が水酸化カルシウムである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

酸がクエン酸、フマル酸、リンゴ酸、リン酸、アジピン酸、乳酸、酒石酸およびグルコン酸またはそれらの組み合わせから選択される請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 11】

酸が約 1 ~ 50 重量 / 重量 % 溶液である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

酸が約 10 ~ 30 重量 / 重量 % 溶液である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

酸が約 15 重量 / 重量 % 溶液である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

酸がクエン酸である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

カルシウムを含有する塩基が約 10 重量 / 重量 % の水酸化カルシウム溶液であり、そして酸が約 15 重量 / 重量 % のクエン酸溶液である請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 16】

ブレンドされた溶液を保存する工程が約 10 ~ 300 秒間続く請求項 1 に記載の方法。

【請求項 17】

ブレンドされた溶液を保存する工程が約 20 ~ 240 秒間続く請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】

ブレンドされた溶液を保存する工程が約 30 ~ 120 秒間続く請求項 1 に記載の方法。

【請求項 19】

ブレンドされた溶液を保存する工程が約 40 ~ 60 秒間続く請求項 1 に記載の方法。

50

【請求項 20】

ブレンドされた溶液の保持工程がさらに、カルシウム塩溶液を生成し、そしてカルシウム塩の沈殿を回避するために十分な時間を決定するために、ブレンドされた溶液の pH を監視することを含んでなる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 21】

十分な時間の pH 表示が 3.5 ~ 5.3 である請求項 20 に記載の方法。

【請求項 22】

十分な時間の pH 表示が約 4.3 である請求項 20 に記載の方法。

【請求項 23】

方法が飲料の個別のバッチを製造するために 1 回行なわれる請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 24】

方法が飲料のバッチを製造するために連続的に行われる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 25】

保持工程が静止ミキサー中で行われる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 26】

より早い段階でカルシウムを含む塩基と水流と混合することをさらに含んでなる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 27】

より早い段階で酸と水流と混合することをさらに含んでなる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 28】

酸がカルシウムを含有する塩基の水溶液に直接加えられる、請求項 1 に記載の方法。 20

【請求項 29】

カルシウム強化飲料を製造するための装置であって：

a. カルシウムを含有する塩基と水を混合するための水性塩基の混合容器；
b. 酸 / 塩基水溶液を形成するために、酸と塩基水溶液を混合する水性塩基の混合容器と下流で流体連絡する酸混合容器；

c. カルシウム塩溶液を生成し、そしてカルシウム塩の沈殿を回避するために制御された十分な時間、酸 / 塩基水溶液を保持するために酸混合容器と下流で流体連絡するインライン反応管；および

d. カルシウム塩溶液と飲料を合わせるために、インライン反応管と下流で流体連絡する飲料分配器、
を含んでなる上記装置。 30

【請求項 30】

カルシウム塩溶液および分配器からの飲料を連続的にブレンドするために、飲料分配器と下流で液体連絡する静止ミキサーをさらに含んでなる請求項 29 に記載の装置。

【請求項 31】

酸混合容器と下流で連絡する酸 / 塩基水溶液置換ポンプをさらに含んでなる請求項 29 に記載の装置。

【請求項 32】

水性塩基の混合容器と下流で連絡する塩基水溶液置換ポンプをさらに含んでなる請求項 29 に記載の装置。 40

【請求項 33】

必要な流速で水を計るために、塩基混合容器と上流で連絡するフローメーターをさらに含んでなる請求項 29 に記載の装置。

【請求項 34】

塩基混合容器と下流で連絡するポンプ、バルブおよびフローメーターを順次にさらに含んでなる請求項 29 に記載の装置。

【請求項 35】

水性塩基の混合容器がインラインの静止ミキサー、タンク、液化装置または高剪断ミキサーである請求項 29 に記載の装置。

【請求項 36】

酸混合容器がインラインの静止ミキサー、タンク、液化装置または高剪断ミキサーである請求項 29 に記載の装置。

【請求項 37】

酸 / 塩基水溶液を形成するために、酸混合容器に導入する前に酸と水を混合するための酸混合容器と上流で液体連絡する水性の酸混合容器をさらに含んでなる請求項 29 に記載の装置。

【請求項 38】

水性の酸混合容器と下流で連絡する酸水溶液置換ポンプをさらに含んでなる請求項 37 に記載の装置。

10

【請求項 39】

酸混合容器と下流で連絡する弁およびフローメーターを順次にさらに含んでなる請求項 37 に記載の装置。

【請求項 40】

カルシウム塩溶液を生成し、そしてカルシウム塩の沈殿を回避するために十分な時間を制御する反応管の流れ制御器に操作可能に連結した反応管と下流で連絡する pH センサーをさらに含んでなる請求項 29 に記載の装置。

【請求項 41】

沈殿したカルシウム塩を他にそらすために反応管に切換え弁をさらに含んでなる請求項 29 に記載の装置。

20

【請求項 42】

水性塩基の混合容器と下流で連絡するフィルターをさらに含んでなる請求項 29 に記載の装置。

【請求項 43】

酸混合容器と下流で連絡し、そしてインライン反応管と上流で連絡する静止ミキサーをさらに含んでなる請求項 29 に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は栄養補助剤を用いて飲料を強化するための方法、装置および組成物を対象とする。加えて本発明は飲料中のカルシウム沈殿が最少な高レベルのカルシウムを有する果汁飲料を対象とする。

30

【背景技術】

【0002】

飲料の製造はますます複雑になった。今日の消費者は様々な風味および組成の広範囲の飲料を飲んでいる。このような消費者の多くは味および栄養的な理由から果汁 (fruit juice) およびフルーツドリンク (fruit drink) を購入している。

【0003】

カルシウムは強い歯および骨を形成し、そして骨粗鬆症のような疾患を防ぐために役立つので子供だけでなく成人にとっても大変重要であると認識されている。またカルシウムは体内でプロトンピンをトロンピンに転換する触媒として血液凝固のために、細胞の透過性を上げるために、そして神経伝達および筋肉を収縮し易くするためにも使用される。さらにカルシウムはヒトおよび他の生きている生物中で補酵素として機能して様々な生物学的反応を促進する。

40

【0004】

ミルクのような乳製品は食用カルシウムの最も普通の供給源である。しかし多くの人々が食品医薬品局 (FDA) により提示されるカルシウムの 1 日所要量 (RDA) を提供するために十分な量の乳製品を消費していない。この不足を導く因子には味の好み、ラクトース不耐性および乳製品の腐敗し易さを含む。したがってこの要求に合うように非乳飲料の様々なカルシウム強化法が開発されてきた。

50

【0005】

ほとんどのカルシウム塩は高度に水溶性ではないので、当該技術分野では果汁およびフルーツドリンク製品のようなカルシウム強化飲料の開発における問題がある。高原子価のクエン酸カルシウムのようなある種のカルシウム塩の低い溶解性により、果汁またはフルーツドリンクに沢山入れ過ぎるとカルシウム塩が飲料中に沈殿する。沈殿は通常、多くの消費者には望ましくない魅力のない白色粒子の状態をとる。加えてこの過剰なカルシウムは飲料に白墨様 (c h a l k - l i k e) の味を生じる。

【0006】

カルシウムを用いて飲料を強化する通常の方法には、最初に可溶性カルシウム塩バッチを生産し、そして飲料に可溶性カルシウム塩バッチを加えることを含む2段階工程が必要である。可溶性カルシウム補助剤の「連続的生産」について幾つか言及された場合でさえも、その工程には最初に酸溶液およびカルシウム塩基溶液の連続流をプレミックスバッチに調製し、そして次にプレミックス溶液のバッチを飲料と合わせる2段階法が必要である。従来技術では望ましい原子価のカルシウム塩を生成し、そして飲料と直ちに混合してカルシウム強化飲料を提供するための真に連続的な系を提供しない。従来技術の2段階工程は時間および労働力を大変要する。さらに滞留混合時間 (r e s i d e n t m i x i n g t i m e) は、従来の2段階工程で回避することは大変難しいカルシウム沈殿を防止するために十分に制御されていない。

【0007】

したがって果汁およびフルーツドリンクのような飲料中のカルシウムレベルを増すために改善された方法、装置および組成物の必要性が存在する。従来技術の飲料に付随する過剰なカルシウム沈殿無しで高レベルのカルシウムを有する飲料に関する必要性も存在する。

【発明の開示】

【0008】

発明の要約

したがって本発明の目的は、飲料を強化するために使用するカルシウム化合物を生成するための方法および装置を提供することである。

【0009】

本発明の目的は、果汁およびフルーツドリンク飲料を強化するために使用するカルシウム化合物を生成するための方法および装置を提供することである。

【0010】

本発明の目的は、飲料を強化するために使用するカルシウム含有組成物を提供することである。

【0011】

また本発明の目的は、カルシウムで飲料を強化するための方法および装置を提供することである。

【0012】

本発明の別の目的は、カルシウムで果汁およびフルーツドリンク飲料を強化するための方法および装置を提供することである。

【0013】

さらに本発明の別の目的は、カルシウム沈殿の形成が最少のカルシウムで果汁またはフルーツドリンク飲料を強化するための方法および装置を提供することである。

【0014】

本発明のさらに別の目的は、カルシウム強化および最少のカルシウム沈殿を有する飲料組成物を提供することである。

【0015】

本発明は飲料を強化するために可溶性カルシウム塩を含む組成物を生成するための方法を提供することにより上記の目的を達成する。また本発明は該方法により作られたカルシウム塩を含む組成物を飲料に加えることにより、カルシウム強化飲料の製造法も提供する。本発明は上記方法を達成するためのシステムおよび装置も提供する。また本発明は飲料中

10

20

30

40

50

に高レベルのカルシウムを有し、そしてカルシウム沈殿が最少の果汁飲料を提供する。

【0016】

本発明はカルシウムを含有する塩基と酸とをブレンドし、そして混合物を制御された適当な滞留時間反応させて、溶液中に沈殿が最少のカルシウム塩を生成することによりカルシウムの溶解性の問題を克服する。本発明の非乳飲料はより高い量のカルシウム強化を有するが、通常、このようなより高いカルシウムレベルに付随する飲料中の有意なクエン酸カルシウム沈殿は無い。多くは、より高いカルシウムレベルが果汁またはドリンク飲料に加えられた時、低い溶解性によりクエン酸カルシウムの沈殿が生じて飲料中に白色粒子を形成する。これらの粒子は飲料の消費者には視覚的な魅力を失う。したがってより高い量のカルシウム強化を有するが、クエン酸カルシウム沈殿が無い飲料を提供することにより、

10

【0017】

より具体的には、本発明は一 - 、二 - および三 - 価のクエン酸カルシウムの相対的比率を制御する方法およびシステムを提供する。低 - 原子価のクエン酸カルシウム（一 - および二 - クエン酸カルシウム）から、最も安定な状態の高原子価のクエン酸カルシウム（三 - クエン酸カルシウム）への自然な変換の傾向がある。しかしクエン酸カルシウムの原子価が上がると溶解性は下がる。したがって本発明は三 - 価のクエン酸カルシウムの生成を回避して、沈殿する塩の存在を効率的に下げる。

【0018】

また本発明は、本発明の飲料を製造するシステム、装置および組成物を含む。これらのカルシウムを強化した飲料は、連続的な飲料強化製造システムにおいて適切な時間経過の長さまたはpHレベルにより可溶性カルシウム塩の生成をモニタリングすることにより作成される。この方法は飲料の全体的なカルシウム溶解性を上げるために役立つ同時に、飲料の所望の味および口当たりを消費者に許容され得るように維持するように選択される。

20

【0019】

発明の詳細な説明

本発明はカルシウムが強化され、そしてそれに伴うカルシウム沈殿が少ない飲料の製造法を対象とする。本発明はこの方法を行うための装置およびシステム、可溶性カルシウム塩を含有する組成物およびそれらにより製造されるカルシウム強化飲料を対象とする。

【0020】

より詳細には本発明は果汁またはフルーツドリンク飲料のような非乳飲料がカルシウム強化されることを提供する。本発明で飲料として使用し得る果汁には限定するわけではないがオレンジ果汁、グレープフルーツ果汁、レモン果汁、ライム果汁、タンジェリン果汁、リンゴ果汁、ナシ果汁、ブドウ果汁、サクランボ果汁、ベリー果汁、パイナップル果汁、モモ果汁、アンズ果汁、プラム果汁、プルーン果汁、パッションフルーツ果汁、クランベリー果汁またはそれらの混合物を含む。典型的には果汁は少なくとも100%の本物の果汁を含む。フルーツドリンク飲料は100%未満、しかし0%より多くの本物の果汁を含むものである。果汁またはフルーツドリンク飲料のバランスは、例えば水、甘味料、ガム、香味料、油、果肉、酸味料 (acidulant)、着色剤、クラウド (clouds)、乳化剤、安定化剤または他の栄養素のような非果汁材料を含んでなることができる。

30

40

【0021】

本発明の果汁およびフルーツドリンク飲料中のカルシウムは、飲料中に可溶性のままであることを意図する。ほとんどのカルシウム塩は典型的にはそれほど水溶性ではない。果汁飲料のカルシウム強化は周知であり、そしてオレンジ果汁のような多くの果汁が8オンス (237ml) の包装 (serving) あたりカルシウムのRDAの35~40%も有することができる。この量は通常、8オンスの包装あたりカルシウムのRDAの約30%を有するミルクよりも多い。果汁は果汁中のカルシウムの可溶性によりこの程度まで強化することができる。典型的にはオレンジ果汁のような果汁は汁中により高い酸性度を有し、これが果汁中で可溶化され得るカルシウムの量を上げる。フルーツドリンク飲料のカルシウム強化は典型的にはRDAの約10%に限定される。8オンスの包装あたり10%の

50

RDAは100mlの飲料あたり約42mgのカルシウムに等しい。本発明はフルーツドリンク飲料をオレンジ果汁と同様のレベルに強化できる。

【0022】

本発明は、飲料調製操作を簡略とし、そして改善するために飲料に混合するカルシウム化合物、好ましくはクエン酸カルシウムの生成法およびシステムを提供する。本発明はブレンドされた酸/塩基溶液を形成するためにカルシウムを含有する塩基および酸の水溶液の中間バッチまたは連続ブレンドを含んでなる。本発明はさらにブレンドされた酸塩基溶液をインライン反応保持管または静止ミキサーに、カルシウム塩溶液を生成し、そしてカルシウム塩の沈殿を回避するために十分な制御された時間、保持することを含んでなる。その後、本発明は可溶性のカルシウム塩を含有する溶液を飲料に連続的に加えることを提供し、これによりカルシウム強化飲料を製造する。

10

【0023】

したがって本発明は飲料中および処理装置でのカルシウム塩の沈殿の存在を回避する。さらに本発明は連続的なストリームブレンドिंग (stream blending) および生産物の特性 (specification) に関するより良い管理を通して工程の自動化を提供する。

【0024】

本発明はカルシウムを含有する塩基が例えば水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、グルコン酸カルシウム、アスコルビン酸カルシウムおよびアスパラギン酸カルシウムまたはそれらの混合物から選択されることを提供する。好適な態様では、カルシウムを含有する塩基は水酸化カルシウムである。本発明は酸が好ましくはクエン酸であることを提供する。さらに本発明は例えばフマル酸、リンゴ酸、リン酸、アジピン酸、乳酸、酒石酸およびグルコン酸またはそれらの混合物から選択される他の酸を使用することができる。

20

【0025】

特に本発明はカルシウム含有する塩基が約1~20%溶液であり、より好ましくは5~15%溶液であり、そしてより好ましくは塩基の10重量/重量%溶液であることを提供する。特に本発明は酸が約1~50%溶液、より好ましくは10~30%溶液、そしてより好ましくは15重量/重量%の酸溶液であることを提供する。

【0026】

本発明は、連続的なカルシウム塩溶液の生成および飲料強化システムが幾つかの方法で達成できることを提供する。1つの態様では、連続的システムには準備段階が含まれ、ここで塩基溶液および/または酸溶液を個別の混合容器中で調製し、そして次にブレンドマニフォールドに正確に計り入れた後、制御された時間、塩を作成するために保持反応または保持管に連続流を導入し、そして次いで可溶性塩をインラインの飲料に連続的に運ぶ。

30

【0027】

塩基および酸溶液は、保持反応管 (retaining reaction tube) に導入し、そして飲料へのインラインの連続的な制御された放出を行う前に、別の混合タンクを必要とせずにトリブレンダー (Triblender) のような高剪断ミキサーを使用して乾燥粉末および水から直接調製することができる。例えばロードセルを使用した粉末送達システムは、粉末化塩基または酸を水流に正確に計り入れるために使用することができる。水流は製造速度と適合性のある速度で供給され、そして酸および塩基が対応する速度で加えられる。これは処理される汁の流速に依存して加えるカルシウムの量がインラインのブレンドシステムの設計の限度内で変動できることを意味する。これは本連続的ブレンドシステムの別の利点である。

40

【0028】

したがって本発明は方法の各段階を制御された別個の操作で行って完成した飲料を製造できることを提供する。あるいはこの方法は各段階を連続的に行って飲料のバッチを製造するように適合させる。通常の攪拌および静止ミキサーを備えたホモジナイザー、精製機およびサージタンクシステムのような多種の材料流を一緒に均一に混合するための適当な方

50

法を使用することができる。適当な静止ミキサーには市販されているKomaxユニットを含む。-5から+5の間の温度で保存すべき汁ベース(juice base)を除き、飲料のすべての他の成分は1°から30°の間の温度で維持すべきである。

【0029】

本発明ではブレンドされた酸/塩基溶液は飲料にインラインで移す前に、カルシウム塩溶液を生成し、そしてカルシウム塩の沈殿を回避するために、制御された十分な時間、保持反応管に内に保存される。特定の態様では十分な時間は約10から300秒続く。好適な態様では、ブレンドされた溶液は反応槽に約20~240秒間保持する。より好ましくは反応時間は約30~120秒続く。より好ましくは反応時間は約50+/-10秒続く。保持反応管の長さは、所望する流速および必要な滞留時間に依存して、そしてこれらは次に保存溶液の濃度および温度に依存して変動可能であり、本開示の観点から当業者により決定され得る。

10

【0030】

本発明は保持反応管中の溶液の滞留時間が例えば背圧弁を使用して、および容量形ポンプを使用した溶液流のポンプ送液により、または遠心ポンプおよび制御弁を使用して制御できることを提供する。保持管(holding tube)または保持反応管の直径および長さは、酸および塩基溶液の流速に依存して変動し、これは最終産物の所望する製造速度により決定することができる。実際には可溶性カルシウム塩の生成を至適化し、そして塩の沈殿を最少にする流速に調整することが望ましい。保持管中の典型的な流速は約2から30ガロン/分の間である。保持管の直径は所望する流速に依存して好ましくは約0.5インチから3.0インチの間であり、そして対応する保持管の長さは好ましくは約5フィートから350フィートの間、そしてより好ましくは5から100フィートである。そのようなインライン保持管は配管から容易に作成されるか、または食品加工装置の供給元から市販されている。保持管はそれらの長さに沿って多数の遮断および/または切換え弁を有することができる。カルシウム塩溶液の流れを飲料の連続流に連続的に導入するための構成では、保持管の好適な直径は約2~15インチであり、一方カルシウム塩溶液の流れを飲料のバッチに連続的に導入するための構成では、保持管の好適な直径は約15~30インチである。

20

【0031】

本発明はカルシウム塩溶液を生成し、そしてカルシウム塩の沈殿を回避するために十分な時間が、酸/塩基溶液のpHを測定するpHメーターの補助によっても監視できることを提供する。好ましくはpHメーターは保持反応管の下流末端または下に配置される。pHは好適なカルシウム塩(すなわち一および二-クエン酸カルシウム)の形成を至適化するために測定される。好適なカルシウム塩の状態に最適なpH範囲は約3.5~5.3の間、より好ましくは約4.0~5.0の間であり、そしてさらにより好適なpH値は約4.3である。pHメーターは不安定および不溶性のカルシウム塩溶液の進路を適切にそらすための電氣的なフィードバックメカニズムに接続することができる。プロセス制御器はpHの読み取りにおけるいかなるずれについても適当に作動することができる。この方法により飲料中のカルシウム塩の沈殿を最少にすることを確実にするために、反応時間の自動化された調整が可能となる。

30

40

【0032】

述べたように反応時間は酸および塩基溶液のポンプ/流速を調整することにより制御することができる。あるいは反応時間は保持管の放出弁により制御することができる。本発明は実質的にカルシウム塩の沈殿が無いカルシウム強化飲料を提供する。カルシウム塩の沈殿が「実質的に無い」とは、カルシウム塩の沈殿の含量が10重量/重量%以下、好ましくは5重量/重量%未満、そして好ましくは1重量/重量%未満であることを意味する。

【0033】

さらに本発明は、カルシウム塩溶液が実質的に沈殿無しで至適に製造された時、飲料にインラインで連続的様式で加えられ、これによりカルシウム強化飲料を製造することを提供する。酸がクエン酸である好適な態様では、塩はクエン酸カルシウムである。可溶性のカ

50

ルシウム塩はブレンドタンク中の飲料に、またはパイプを通して流れている連続的な飲料流のいずれかに連続的に加えることができる。カルシウム塩溶液および飲料の連続的なブレンドには、個々の材料の流速を調整することにより容易に制御できる正しい比率の混合が必要である。オレンジ果汁には典型的には35% R D I (8 - o z 包装あたり350 m g) のカルシウムを完成した製品に包含させる。

【0034】

したがって本発明はカルシウム強化飲料を製造するための装置およびシステムを提供する。この装置の1つの態様を図1に示す。装置はカルシウムを含有する塩基と水とを混合するためのインラインの静止ミキサー10、および酸と塩基水溶液を混合するために第1のインライン静止ミキサー10の下流で流体連絡した第2のインライン静止ミキサー20を含んでなる。乾燥材料(塩基および酸)は自動化された減量粉末供給システム130および140から水流に導入することができる。本発明はカルシウム塩溶液を生成し、そしてカルシウム塩の沈殿を回避するために制御された十分な時間、酸/塩基水溶液を保持する第2のインライン静止ミキサー20に下流で流体連絡したインラインの保持反応(保持)管30を提供する。上で検討した別の態様では、塩基および酸はタンク、ミキサーまたは任意の適当な容器のような別の容器内で適当な濃度で混合され、そして次に保持反応管30に行く前にインラインのミキサーを使用して計算された比率で連続的に一緒に混合される。

10

【0035】

装置はさらにカルシウム塩溶液を飲料と連続的に合わせるために管30と下流で流体連絡する飲料分配器40を含んでなり、これによりカルシウム強化飲料が製造される。上で検討したように、制御された方法により生成されたカルシウム溶液は飲料分配器40に直接加えることができ、あるいはカルシウム溶液は置換ポンプ110により飲料分配器40から流れる飲料の連続流と合わせることができる。両選択とも図1に示す。カルシウム塩溶液が飲料分配器に直接加えられる態様では、塩溶液は好ましくは一般により高い流速で生成され、そして次に少なくとも幾らかの汁を中にすでに含有する飲料分配器に加えられる。

20

【0036】

図1に示す装置はさらに塩基溶液をブレンドするために塩基水溶液置換ポンプ60を含んでなることができる。本発明はさらに酸水溶液置換ポンプ50を含んでなることができる。装置は流入する水の流速を監視するために、フローメーター70を塩基溶液ミキサーの上流に含んでなることができる。流入する水の流速は必要に応じて弁またはポンプのいずれかを使用してフィードバックメカニズムにより制御する(示さず)。さらに装置は飲料流を監視するために、フローメーター80を飲料ポンプ110の下流に含んでなることができる。装置は任意の段階に1以上のフィルター90を含んでなることができる。別のフィルターの組(示さず)を大きな不溶性粒子を除去するために、塩基溶液ミキサー10の下流およびポンプ50の上流に使用することができる。

30

【0037】

本発明はカルシウム塩反応の進行について情報を提供するために、インライン反応槽30の下流に配置されたpHセンサー100を提供する。pHセンサー100とポンプ50との間の情報フィードバックメカニズムは、可溶性カルシウム塩の生成を最適化し、そして沈殿の生成を最少とするために流速の調節を可能とする。pHを監視することにより測定されるカルシウム沈殿の反応(event)では、不溶性カルシウム塩溶液を飲料分配器または飲料流からそらすことができる(示さず)。

40

【0038】

いったんカルシウム強化飲料が製造されれば、これをさらなる処理工程に供することができる。これらの工程は限定するわけではないが静止ミキサーを用いたさらなるブレンドおよび直ちに包装するか、または飲料を濃縮し、あるいは飲料を熱処理し、そして無菌的にドリンクボックスに充填し、パウチに加熱充填(hot-filling)するか、またはボトルに冷却充填(cold-filling)する。

50

【 0 0 3 9 】

本発明はさらに以下の実施例で具体的に説明するが、これらの実施例が本発明の範囲を限定すると解釈されない。それどころか本明細書の記載を読んだ後に様々な他の態様、修飾および均等物に対する手段を有することができるということは、当業者に対しそれらが本発明の精神および/または添付する特許請求の範囲から逸脱していないことを示唆していることは明らかに理解できるだろう。

実施例

【 実施例 1 】

【 0 0 4 0 】

この実施例では、カルシウム強化オレンジ果汁の工業的な製造システムおよび製造法の説明を与える。 10

【 0 0 4 1 】

100ガロン/分 (gpm) のカルシウム強化飲料の連続的製造は、以下のように本発明に従い製造される。粉末化した水酸化カルシウムの1組の量を約6gpmで流れている水流に自動的に供給して、5%の水酸化カルシウム溶液を生成する。塩基容器を完全に混合し、そして1または2回フィルターを通してポンプ送液し、粉末化されたクエン酸をそれと混合して最終溶液に7.5%濃度を得た。この点でのpH範囲は約3.5~4である。塩基/酸混合物は静止ミキサーを通過して行った後に30~120秒、または好ましくは50+/-10秒の最少滞留時間で保持反応管を通して流して、可溶性クエン酸カルシウムの正しい状態を生成する。 20

【 0 0 4 2 】

保持反応管は直径が約1~2インチ、そして約100フィートの長さである。生成した溶液のpHは連続的に監視され、そして工程はプログラム可能な論理的制御器により完全に制御される。望ましい可溶性のクエン酸カルシウム生成に関する至適pHレベルはプログラム可能な論理的制御器により完全に制御され、そして約3.5~5.3、または約4.3のpHに維持することが好ましい。このように生成されたクエン酸カルシウム溶液は、約100gpmの速度で流れているオレンジ果汁と即座に、そして連続してブレンドされる。汁のサンプルはオレンジ果汁が静止ミキサー中で混合された後に集められる。生成されたカルシウム強化オレンジ果汁は8ozの包装あたり少なくともRDIの35%のカルシウムを実質的に含み、飲料中にカルシウム沈殿は実質的に無い。 30

【 実施例 2 】

【 0 0 4 3 】

この実施例では、パイロットプラント試験を行ってインラインのカルシウム塩の生成およびオレンジ果汁を用いた強化システムを評価した。

【 0 0 4 4 】

この準備では、2つの混合タンク(1つは塩基流用、そしてもう1つは酸流用)、正確に流れを制御するための2つの遠心ポンプおよび制御弁、2つのフローメーター、静止ミキサー、可変長の保持反応管、インラインpHメーターおよび背圧弁を使用した。100ガロンの10%水酸化カルシウムおよび100ガロンの15%クエン酸を混合タンク中に調製した。2つの流れの比率は、1:1に固定した。これら2つの連続流をブレンドマニホールド中で混合した後、混合物を保持反応管中に時間を変動させて置くことが可能であった。約1インチおよび2インチの直径ならびに約5フィートから約100フィートの長さの保持反応管を使用した。両方の流れの流速は2gpmから4gpmの間で変動させて10秒から120秒の範囲の保持時間を得た。保持反応管の末端でpHセンサーを使用して最終生成物のpHを測定した。3.5~5.3の至適pH範囲で生成した透明なクエン酸カルシウム溶液を、必要なレベルでオレンジ果汁と混合した。次いで汁のサンプルをカルシウム含量について分析した。直ちにカルシウム沈殿が見えない、8ozの包装あたりRDIの35%以上を含有するカルシウム強化オレンジ果汁のサンプルを製造した。最適な結果は約30から120秒の間、そして特に約40から60秒の間の滞留時間で得られた。 40

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
12 September 2002 (12.09.2002)

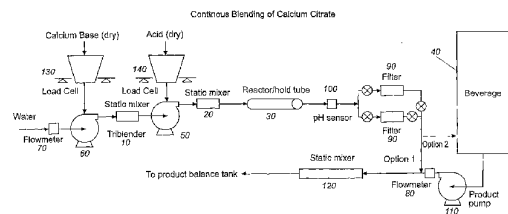
PCT

(10) International Publication Number
WO 02/069743 A2

- (51) International Patent Classification: A23L 2/52
 - (21) International Application Number: PCT/US02/05146
 - (22) International Filing Date: 19 February 2002 (19.02.2002)
 - (25) Filing Language: English
 - (26) Publication Language: English
 - (30) Priority Data: 09/797,474 1 March 2001 (01.03.2001) US
 - (71) Applicant: THE COCA-COLA COMPANY [US/US]; Patent Department, One Coca-Cola Plaza, NW, Atlanta, GA 30313 (US).
 - (72) Inventors: PALANIAPPAN, Sevagan; 4523 Castlewood Street, Sugar Land, TX 77479 (US). LING, Alvin; 14138 Cardinal Lane, Houston, TX 77079 (US). MA, Sheng; 1182 Branley Estates Drive, Altamonte Springs, FL 32714 (US).
 - (74) Agents: WARREN, William, L. et al.; Sutherland Ashbill & Brennan LLP, 999 Peachtree Street, NE, Atlanta, GA 30309-3996 (US).
 - (81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
 - (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:**
— without international search report and to be republished upon receipt of that report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*

WO 02/069743 A2

(54) Title: PROCESS, APPARATUS AND COMPOSITION FOR CALCIUM FORTIFICATION OF BEVERAGES



(57) Abstract: Process, apparatus and composition for calcium fortification of beverages are provided. The methods comprise continuously blending in water a calcium source, preferably calcium hydroxide, and an acid source for a time sufficient to produce soluble calcium salts, but with minimal precipitation. The acid source is preferably citric acid. The calcium salt solution remains in an in-line retaining reaction hold tube for the necessary period to produce calcium salt in solution without significant precipitation, and is then continuously and immediately added to a non-dairy beverage, such as orange juice, to calcium fortify the beverage. The pH of the calcium salt solution can be monitored to optimize the amount of soluble salt and minimize the amount of precipitate.

WO 02/069743

PCT/US02/05146

**PROCESS, APPARATUS, AND COMPOSITION FOR CALCIUM
FORTIFICATION OF BEVERAGES**

5 **FIELD OF THE INVENTION**

The present invention is directed to a process, apparatus and composition for fortifying a beverage with a nutritional supplement. The present invention is additionally directed to a fruit juice beverage having high levels of calcium with minimal calcium precipitate in the beverage.

10 **BACKGROUND OF THE INVENTION**

The production of beverages has grown increasingly complex. Today's consumers drink a widening array of beverages with various flavors and formulations. Many of these consumers purchase fruit juices and fruit drinks for taste and nutritional reasons.

15 Calcium is recognized as being very important for not only children, but also adults, as it helps in the formation of strong teeth and bones and prevent diseases such as osteoporosis. Calcium is also used in the body as a catalyst for the conversion of prothrombin to thrombin to aid in blood clotting, to increase cell permeability, and to facilitate neural transmission and muscular contracts.

20 Calcium additionally functions as a coenzyme in humans and other living organisms to facilitate various biological reactions.

Dairy products, such as milk, provide the most common source of dietary calcium. Many individuals, however, do not consume adequate quantities of dairy products to provide the Recommended Daily Allowance (RDA) of calcium
25 proposed by the Food and Drug Administration (FDA). Factors leading to this

WO 02/069743

PCT/US02/05146

deficiency include taste preferences, lactose intolerance, and the perishable nature of dairy products. Therefore, various processes for the calcium fortification of non-dairy beverages have been developed to meet this need.

Most calcium salts are not highly soluble in water, and therefore,
5 there are problems in the art in developing calcium fortified beverages, such as fruit juices and fruit drink products. Due to the low solubility of certain calcium salts, such as high valency calcium citrate, if too much is added to the fruit juice or fruit drink product, the calcium salts will precipitate out in the beverage. The precipitate usually takes the form of unappealing white particles that are
10 undesirable to many consumers. Additionally, this excess calcium can produce a chalk-like taste in the beverage.

Conventional methods of fortifying beverages with calcium require a two-step process involving first the production of a soluble calcium salt batch and then the addition of the soluble calcium salt batch to the beverage.
15 Even where some reference has been made to a "continuous production" of soluble calcium supplement, the process requires the two-step method of first preparing continuous streams of an acid solution and a calcium base solution into a pre-mix batch, and then combining the pre-mix solution batch to the beverage. The prior art does not provide a truly continuous system for producing calcium
20 salts of a desirable valency and immediately mixing with a beverage to provide a calcium fortified beverage. The prior art two-step process is very time and labor consuming. Moreover, the resident mixing time is not controlled sufficiently to

WO 02/069743

PCT/US02/05146

prevent calcium precipitation, which is very difficult to avoid in the prior art two-step process.

Accordingly, there is a need for an improved process, apparatus and composition to increase the level of calcium in beverages, such as fruit juices and fruit drinks. There is a need for a beverage having high levels of calcium without the excess calcium precipitate associated with prior art beverages.

SUMMARY OF THE INVENTION

Accordingly, it is an object of the present invention to provide a method and apparatus for producing a calcium compound to be used to fortify beverages.

It is an object of the present invention to provide a method and apparatus for producing a calcium compound to be used to fortify fruit juice and fruit drink beverages.

It is an object of the present invention to provide a calcium containing composition to be used to fortify beverages.

It is also an object of the present invention to provide a method and apparatus for fortifying beverages with calcium.

It is another object of the present invention to provide a method an apparatus for fortifying fruit juice and fruit drink beverages with calcium.

It is still another object of the present invention to provide a method and apparatus for fortifying fruit juice or fruit drink beverages with calcium with minimal formation of calcium precipitate.

WO 02/069743

PCT/US02/05146

It is another object of the present invention to provide a beverage composition having calcium fortification and minimal calcium precipitation.

The present invention fulfills the above-described objects by providing a method for producing a soluble calcium salt containing composition for fortifying a beverage. The present invention also provides a method for producing a calcium fortified beverage by adding the calcium salt containing composition made by said method to the beverage. The present invention also provides a system and apparatus for achieving the above methods. The present invention also provides a fruit juice beverage having high levels of calcium with minimal calcium precipitate in the beverage.

The present invention overcomes calcium solubility problems by blending a calcium containing base with an acid and allowing the mixture to react for a controlled appropriate residence time to produce calcium salts in solution with minimal precipitation. The non-dairy beverages of the present invention have higher amounts of calcium fortification, but without significant calcium citrate precipitate in the beverage usually associated with these higher levels of calcium. Typically, when higher levels of calcium have been added to the fruit juice or drink beverage, the low solubility resulted in calcium citrate precipitating to form white particles in the beverage. These particles are not visually appealing to the beverage consumer. Therefore, by providing a beverage having higher amounts of calcium fortification but without the calcium citrate precipitate, the present invention provides a product that will be much more appealing to consumers.

WO 02/069743

PCT/US02/05146

More specifically, the present invention provides methods and systems for controlling the relative proportions of mono-, di-, and tri-valent calcium citrate. There is a natural transformation tendency from low-valent calcium citrate (mono- and di-calcium citrate) to high valent calcium citrate (tri-
5 calcium citrate) which is the most stable form. However, the increase in valency of the calcium citrate decreases its solubility. Therefore, the invention avoids the production of tri-valent calcium citrate to effectively reduce the presence of precipitating salts.

The present invention also includes a system, apparatus and
10 composition for producing the beverages of the present invention. These calcium-fortified beverages are made by monitoring the production of soluble calcium salts by the passage of an appropriate length of time or pH level in a continuous beverage fortification production system. The method is chosen to help increase the overall calcium-solubility of the beverage while maintaining the
15 desired taste and mouth feel of the beverage such that it will still be acceptable to the consumer.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWING

Figure 1 shows a schematic diagram of one system of the present invention.

20 DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention is directed to a process for producing a beverage fortified with calcium and having less calcium precipitate associated therewith. The present invention is also directed to an apparatus and system for

WO 02/069743

PCT/US02/05146

achieving the process, to soluble calcium salt containing compositions, and to a calcium-fortified beverage produced thereby.

More particularly, the invention provides that a non-dairy beverage is calcium fortified, such as a fruit juice or a fruit drink beverage. Fruit juices which may be used as the beverages in the present invention include, but are not limited to, orange juice, grapefruit juice, lemon juice, lime juice, tangerine juice, apple juice, pear juice, grape juice, cherry juice, berry juice, pineapple juice, peach juice, apricot juice, plum juice, prune juice, passion fruit juice, cranberry juice, or mixtures thereof. Typically, fruit juices contain at least 100% real fruit juice. Fruit drink beverages are those containing less than 100%, but greater than 0%, real fruit juice. The balance of the fruit juice or fruit drink beverages can comprise non-fruit juice ingredients, such as water, sweeteners, gums, flavors, oils, pulps, acidulants, colors, clouds, emulsifiers, stabilizers, or other nutrients, for example.

The calcium in the fruit juice and fruit drink beverages of the present invention is intended to remain soluble in the beverage. Most calcium salts are typically not very soluble in water. Calcium fortification of fruit juice beverages is well known, and many fruit juices, such as orange juice, may have as much as 35-40% of the RDA of calcium per 8 ounce (237 ml) serving. This amount is greater than in milk, which usually has about 30% of the RDA of calcium per 8 ounce serving. Fruit juices may be fortified to this extent due to the solubility of calcium in the fruit juice. Typically, fruit juices, such as orange juice, have higher acidity in the juice, which increases the amount of calcium that

WO 02/069743

PCT/US02/05146

can be solubilized in the fruit juice. Calcium fortification of fruit drink beverages has typically been limited to about 10% of the RDA. 10% of the RDA in an 8 ounce serving is equivalent of about 42 mg of calcium per 100 ml of beverage.

The present invention will allow the fruit drink beverages to be fortified at levels
5 similar to orange juice.

The invention provides a process and system to produce a calcium compound, preferably calcium citrate, to be mixed with a beverage to simplify and improve the beverage preparation operation. The invention comprises intermittent batch or continuous blending of an aqueous solution of a calcium
10 containing base and an acid to form a blended acid/base solution. The invention further comprises retaining the blended acid base solution in an in-line reaction hold tube, or static mixer, for a controlled amount of time sufficient to produce a calcium salt solution and to avoid precipitation of the calcium salt. Thereafter, the invention provides continuously adding the soluble calcium salt containing
15 solution to a beverage, thereby producing a calcium fortified beverage.

Therefore, the present invention avoids the presence of calcium salt precipitation in the beverage and on the processing apparatus. The invention further provides for automation of the process through continuous stream
blending and better control over product specifications.

20 The invention provides that the calcium containing base is selected from, for example, calcium hydroxide, calcium carbonate, calcium oxide, calcium gluconate, calcium ascorbate, and calcium aspartate, or combinations thereof. In preferred embodiments, the calcium containing base is calcium hydroxide. The

WO 02/069743

PCT/US02/05146

invention provides that the acid is preferably citric acid. In addition, the invention can use other acids selected from, for example, fumaric acid, malic acid, phosphoric acid, adipic acid, lactic acid, tartaric acid, and gluconic acid, or combinations thereof.

5 In particular, the invention provides that the calcium containing base is approximately a 1 to 20% solution, more preferably a 5 to 15% solution, and more preferably a 10% solution of base w/w. In particular, the invention provides that the acid is approximately a 1-50% solution, more preferably a 10-30% solution, and more preferably a 15% acid solution w/w.

10 The invention provides that the continuous calcium salt solution production and beverage fortification system can be accomplished in several ways. In one embodiment, the continuous system involves the preliminary step wherein the base solution and/or the acid solution can be prepared in individual mixing vessels and then metered accurately into a blend manifold prior to a
15 continuous stream introduction into the retaining reaction, or holding, tube to create the salts for a controlled period of time, and then continuously transfer the soluble salts in-line to the beverage.

Base and acid solutions can also be prepared directly in the process from dry powders and water using high shear mixers, such as Tribler, without the need for separate mixing tanks prior to introduction into the retaining
20 reaction tube and in-line continuous controlled release to the beverage. Powder delivery systems using load cells for example can be used to accurately meter the powdered base or acid into a water stream. The stream of water is supplied at a

WO 02/069743

PCT/US02/05146

rate compatible with production rates, and the acid and the base are added at corresponding rates. This means that depending on the flow rate of juice processed, the amount of calcium added can be varied within the limit of the in-line blending system design. This is another advantage of the present continuous
5 blending system.

Therefore, the invention provides that each step of the method can be performed in a controlled discrete operation to produce a finished beverage. Alternatively, the method is adapted such that each step is continuously performed to produce a batch of beverage. Any suitable method for uniformly
10 mixing together diverse materials streams can be used, such as homogenizers, purifiers, and surge tank systems with normal agitation and static mixers. Suitable static mixers include commercially available Komax units. Except for the juice base that should be stored at a temperature between -5 and $+5^{\circ}\text{C}$ all other components of the beverage should be maintained at a temperature between
15 1° and 30°C .

The invention provides that the blended acid/base solution is stored in a retaining reaction tube for a controlled amount of time sufficient to produce a calcium salt solution and to avoid precipitation of the calcium salt before in-line transfer to the beverage. In certain embodiments, the sufficient
20 amount time lasts for about 10 to 300 seconds. In a preferred embodiment, the blended solution is retained in the reactor for about 20 to 240 seconds. More preferably, the reaction time lasts for about 30 to 120 seconds. More preferably, the reaction time lasts for about 50 ± 10 seconds. The length of the retaining

WO 02/069743

PCT/US02/05146

reaction tube is variable depending upon the desired flow rate and residence time required, which in turn, depends on the concentration of stock solutions and temperature, determinable by one of skill in the art in view of the present disclosure.

5 The invention provides that the residence time of the solution in the retaining reaction tube can be controlled using a back pressure valve, and by pumping the solution stream using a positive displacement pump, or using a centrifugal pump and a control valve, for example. The diameter and length of the holding tube, or retaining reaction tube, is variable depending upon the flow
10 rate of acid and base solution, which is determined by the desired production rate of the final product. In practice, it is preferable to adjust the flow rates to optimize the soluble calcium salt production and minimize the precipitation of salts. A typical flow rate range within the holding tube is between about 2 and 30 gallons per minute. The diameter of the holding tube is preferably between about
15 0.5 inch and 3.0 inches, depending upon the desired flow rate, and the corresponding holding tube length is preferably between about 5 feet and 350 feet, and more preferably 5 to 100 feet. Such an in-line holding tube is easily fabricated from piping or is commercially available from food processing equipment suppliers. The holding tube can have multiple shut-off and/or diverter
20 valves along the length thereof. In a configuration for continuous introduction of a stream of calcium salt solution into a continuous stream of beverage, a preferred diameter of the holding tube is about 2 to 15 inches, whereas in a configuration for continuous introduction of a stream of calcium salt solution into

WO 02/069743

PCT/US02/05146

a batch of beverage, a preferred diameter of the holding tube is about 15 to 30 inches.

The invention provides that the time sufficient to produce a calcium salt solution and to avoid precipitation of the calcium salt can also be monitored with the assistance of a pH meter measuring the pH of the acid/base solution. Preferably the pH meter is located at the downstream end of, or below, the retaining reaction tube. The pH is measured to optimize the formation of the preferred calcium salts (i.e. mono- and di-calcium citrate). The optimum pH range for the preferable form of calcium salts is between approximately 3.5-5.3, more preferably between approximately 4.0 – 5.0, and with a more preferred pH value of approximately 4.3. The pH meter can be connected through an electronic feedback mechanism to divert unstable and insoluble calcium salt solutions appropriately. A process controller can take appropriate actions for any deviation in pH reading. This method allows automated adjustment of the reaction time to assure the minimum precipitation of calcium salts in beverages.

As mentioned, the reaction time can be controlled by adjusting the pumps/flow rate of the acid and base solutions. The reaction time can alternatively be controlled by a release valve on the holding tube. The invention provides calcium fortified beverage substantially free of calcium salt precipitation. By “substantially free” of calcium salt precipitation is meant having a calcium salt precipitation content of no great than 10% w/w, preferably less than 5% w/w and, preferably less than 1% w/w.

WO 02/069743

PCT/US02/05146

Furthermore, the invention provides that the calcium salt solution is added to a beverage in a continuous manner in-line as it is optimally produced substantially free of precipitate, thereby producing a calcium fortified beverage. In preferred embodiments wherein the acid is citric acid, the salt is calcium citrate. The soluble calcium salt can be continuously added to the beverage either in a blend tank, or to a continuous stream of beverage flowing through a pipe. Continuous blending of the calcium salt solution and beverage requires thorough mixing of the right proportion, which can be controlled easily by adjusting flow rates of individual ingredients. For orange juice, typically a 35% RDI (350 mg per 8-oz. serving) of calcium is incorporated into the finished product.

Therefore, the invention provides an apparatus and system for producing a calcium fortified beverage. One embodiment of this apparatus is shown in **Figure 1**. The apparatus comprises an in-line static mixer **10** for mixing calcium containing base with water, and a second in-line static mixer **20** in downstream fluid communication with the first in-line static mixer **10** for mixing acid with aqueous base solution. The dry ingredients (base and acid) can be introduced in the water stream from an automatic loss-in-weight powder feeding systems **130** and **140**. The invention provides an in-line retaining reaction (holding) tube **30** in downstream fluid communication with the second in-line static mixer **20** for holding aqueous acid/base solution for a controlled amount of time sufficient to produce a calcium salt solution and to avoid precipitation of calcium salt. In alternative embodiments discussed above, the base and acid could be mixed in separate vessels, such as tanks, mixers or any

WO 02/069743

PCT/US02/05146

suitable container, at appropriate concentrations and then mixed together continuously at calculated ratios using an in-line mixer before going into the retaining reaction tube 30.

The apparatus further comprises a beverage dispenser 40 in
5 downstream fluid communication with the tube 30 for continuously combining the calcium salt solution with beverage, thereby producing a calcium fortified beverage. As discussed above, the calcium salt solution produced by the controlled method can be added directly to the beverage dispenser 40, or it can be combined with a continuous stream of beverage flowing from the beverage
10 dispenser 40 aided by a displacement pump 110. Both options are shown in **Figure 1**. In embodiments where the calcium salt solution is directly added to the beverage dispenser, the salt solution is preferably produced at a generally higher flow rate, and is then added to the beverage dispenser already containing at least some juice therein.

15 The apparatus shown in **Fig. 1** can further comprise an aqueous base solution displacement pump 60 to blend the base solution. The invention can further comprise an aqueous acid solution displacement pump 50. The apparatus can comprise a flow meter 70 upstream of the base solution mixer to monitor the incoming water flow rate. The incoming water flow rate is
20 controlled by a feedback mechanism using either a valve or pump as necessary (not shown). Further, the apparatus can comprise a flow meter 80 downstream of the beverage pump 110 for monitoring the beverage flow. The apparatus can comprise one or more filters 90 at any stage. Another set of filters (not shown)

WO 02/069743

PCT/US02/05146

can be used downstream of base solution mixer 10 and upstream of pump 50 to remove any large insoluble particles.

The invention provides a pH sensor 100 located downstream of the in-line reactor 30 for providing information as to the progress of the calcium salt reaction. An information feedback mechanism between the pH sensor 100 and the pump 50 can permit the adjustment of flow rate to optimize the creation of soluble calcium salts and minimize the creation of precipitate. In the event of calcium precipitation as determined by monitoring the pH, the insoluble calcium salt solution can be diverted away from the beverage dispenser or beverage stream (not shown).

Once the calcium-fortified beverage has been produced, it may be subjected to additional process steps. These steps include, but are not limited to, additional blending with a static mixer and packaging immediately, or concentrating the beverage, or heat processing the beverage and then either aseptically filling into drink boxes, hot-filling into pouches, or cold filling into bottles.

The present invention is further illustrated by following examples, which are not to be construed in any way as imposing limitations upon the scope thereof. On the contrary, it is to be clearly understood that resort may be had to various other embodiments, modifications, and equivalents thereof which, after reading the description herein, may suggest themselves to those skilled in the art without departing from the spirit of the present invention and/or the scope of the appended claims.

WO 02/069743

PCT/US02/05146

EXAMPLESExample 1

In this example, a commercial production system and a description of the process of producing a calcium-fortified orange juice are given.

5 100 gallons per minute (gpm) continuous production of calcium fortified beverage is produced according to the present invention as follows. A set amount of powdered calcium hydroxide is automatically fed into a stream of water flowing at about 6 gpm to produce a 5% solution of calcium hydroxide. After the base solution is mixed thoroughly and pumped through one or more
10 filters, powdered citric acid is mixed therewith to obtain a 7.5% concentration in the final solution. The pH range at this point is approximately 3.5 to 4. The base/acid mixture goes through a static mixer before flowing through a retaining reaction tube for a minimum residence time of 30 to 120 seconds, or preferably 50 +/-10 seconds, to produce the right form of soluble calcium citrate.

15 The retaining reaction hold tube is about 1 to 2 inches in diameter and about 100 feet long. The pH of the resulting solution is continuously monitored and the process is fully controlled by a programmable logic controller. The optimum pH level for the desired production of soluble calcium citrate is fully controlled by the programmable logic controller, and is preferred to be
20 maintained at a pH of about 3.5 to 5.3, or about 4.3. The calcium citrate solution thus produced is immediately and continuously blended with orange juice flowing at a rate of approximately 100 gpm. Juice samples are collected after the orange juice is mixed with calcium citrate in a static mixer. The resultant

WO 02/069743

PCT/US02/05146

calcium fortified orange juice contain at least 35% RDI per 8-oz serving of calcium substantially free of calcium precipitate in the beverage.

Example 2

In this Example, a pilot plant trial was conducted to evaluate the
5 in-line calcium salt production and fortification system with orange juice.

In this set-up, two mixing tanks (one for the base stream and one for the acid stream), two centrifugal pumps and control valves to accurately control the flows, two flow meters, a static mixer, a variable length retaining reaction hold tube, an in-line pH meter, and a back pressure valve were used.
10 One hundred gallons of 10% calcium hydroxide and 100 gal of 15% citric acid were prepared in the mixing tanks. The proportions of the two streams were fixed at 1:1. After those two continuous streams were mixed in a blend manifold, the mixture was allowed to stay in the retaining reaction tube for a varying time. Retaining reaction tubes having a diameter of approximately 1 inch and 2 inches
15 and lengths of from about 5 feet to about 100 feet were used. The flow rates of both streams were varied between 2 gpm and 4 gpm to obtain hold times ranging from 10 seconds to 120 seconds. The pH sensor at the end of the retaining reaction tube was used to measure the pH of the final product. Clear calcium citrate solutions produced at an optimum pH range of 3.5 to 5.3 were mixed with
20 orange juice at required levels. The juice samples were then analyzed for calcium content. Calcium-fortified orange juice samples containing more than 35% RDI per 8-oz serving with no immediately visible calcium precipitate were produced.

WO 02/069743

PCT/US02/05146

The optimum results were obtained with a residence time of between about 30 and 120 seconds, and especially between about 40 and 60 seconds.

WO 02/069743

PCT/US02/05146

CLAIMS

We claim:

1. A method for producing a calcium fortified beverage, comprising:
 - a. blending an aqueous solution of a calcium containing base and an acid to form a blended acid/base solution;
 - b. retaining the blended acid/base solution in an in-line reaction tube for a controlled amount of time sufficient to produce a calcium salt solution and to avoid precipitation of the calcium salt; and
 - c. continuously adding the calcium salt solution from the in-line reaction tube to a beverage, thereby producing a calcium fortified beverage.
2. The method of Claim 1, wherein the beverage is a fruit drink beverage.
3. The method of Claim 1, wherein the beverage is a fruit juice.
4. The method of Claim 1, wherein the beverage is orange juice.
5. The method of Claim 1, wherein the calcium containing base is selected from calcium hydroxide, calcium carbonate, calcium oxide, calcium gluconate, calcium ascorbate, and calcium aspartate, or combinations thereof.
6. The method of Claim 1, wherein the calcium containing base is an approximately 1 to 20% w/w solution.
7. The method of Claim 1, wherein the calcium containing base is an approximately 5 to 15% w/w solution.

WO 02/069743

PCT/US02/05146

8. The method of Claim 1, wherein the calcium containing base is an approximately 10% w/w solution.
9. The method of Claim 1, wherein the calcium containing base is calcium hydroxide.
10. The method of Claim 1, wherein the acid is selected from citric acid, fumaric acid, malic acid, phosphoric acid, adipic acid, lactic acid, tartaric acid, and gluconic acid, or combinations thereof.
11. The method of Claim 1, wherein the acid is in an approximately 1-50% w/w solution.
12. The method of Claim 1, wherein the acid is in an approximately 10-30% w/w solution.
13. The method of Claim 1, wherein the acid is in an approximately 15% w/w solution.
14. The method of Claim 1, wherein the acid is citric acid.
15. The method of Claim 1, wherein the calcium containing base is an approximately 10% w/w calcium hydroxide solution and the acid is an approximately 15% w/w citric acid solution.
16. The method of Claim 1, wherein the storing the blended solution step lasts for about 10 to 300 seconds.
17. The method of Claim 1, wherein the storing the blended solution step lasts for about 20 to 240 seconds.
18. The method of Claim 1, wherein the storing the blended solution step lasts for about 30 to 120 seconds.
19. The method of Claim 1, wherein the storing the blended solution step lasts for about 40 to 60 seconds.

WO 02/069743

PCT/US02/05146

20. The method of Claim 1, wherein retaining the blended solution step further comprises monitoring the pH of the blended solution to determine the time sufficient to produce a calcium salt solution and to avoid precipitation of the calcium salt.
21. The method of Claim 20, wherein the pH indicative of the time sufficient is approximately 3.5 to 5.3.
22. The method of Claim 20, wherein the pH indicative of the time sufficient is approximately 4.3.
23. The method of Claim 1, wherein the method is performed once to produce a discrete batch of beverage.
24. The method of Claim 1, wherein the method is continuously performed to produce a batch of beverage.
25. The method of Claim 1, wherein the retaining step is performed in a static mixer.
26. The method of Claim 1, further comprising the earlier step of mixing the calcium containing base with a stream of water.
27. The method of Claim 1, further comprising the earlier step of mixing the acid with a stream of water.
28. The method of Claim 1, wherein the acid is added directly to an aqueous calcium containing base solution.
29. An apparatus for producing a calcium fortified beverage, comprising:
 - a. an aqueous base mixing vessel for mixing calcium containing base with water;

WO 02/069743

PCT/US02/05146

- b. an acid mixing vessel in downstream fluid communication with the aqueous base mixing vessel for mixing acid with aqueous base solution to form aqueous acid/base solution;
 - c. an in-line reaction tube in downstream fluid communication with the acid mixing vessel for retaining the aqueous acid/base solution for a controlled amount of time sufficient to produce a calcium salt solution and to avoid precipitation of calcium salt; and
 - d. a beverage dispenser in downstream fluid communication with the in-line reaction tube for combining the calcium salt solution with beverage.
30. The apparatus of claim 29, further comprising a static mixer in downstream fluid communication with the beverage dispenser for continuously blending the calcium salt solution and the beverage from the dispenser.
31. The apparatus of claim 29, further comprising an aqueous acid/base solution displacement pump in downstream communication with the acid mixing vessel.
32. The apparatus of claim 29, further comprising an aqueous base solution displacement pump in downstream communication with the aqueous base mixing vessel.
33. The apparatus of claim 29, further comprising a flow meter in upstream communication with the base mixing vessel to meter water at a required flow rate.
34. The apparatus of claim 29, further comprising a pump, a valve and a flow meter in succession in downstream communication with the base mixing vessel.

WO 02/069743

PCT/US02/05146

35. The apparatus of claim 29, wherein the aqueous base mixing vessel is an in-line static mixer, a tank, a liquifier, or a high shear mixer.
36. The apparatus of claim 29, wherein the acid mixing vessel is an in-line static mixer, a tank, a liquifier or high shear mixer.
37. The apparatus of claim 29, further comprising an aqueous acid mixing vessel in upstream fluid communication with the acid mixing vessel for mixing acid with water prior to introduction in the acid mixing vessel to form aqueous acid/base solution.
38. The apparatus of claim 37, further comprising an aqueous acid solution displacement pump in downstream communication with the aqueous acid mixing vessel.
39. The apparatus of claim 37, further comprising a valve and a flow meter in succession in downstream communication with the acid mixing vessel.
40. The apparatus of claim 29, further comprising a pH sensor in downstream communication with the reaction tube operably connected to a flow control on the reaction tube to control the time sufficient to produce a calcium salt solution and to avoid precipitation of calcium salt.
41. The apparatus of claim 29, further comprising a diverter valve on the reaction tube for shunting precipitated calcium salts.
42. The apparatus of claim 29, further comprising a filter in downstream communication with the aqueous base mixing vessel.
43. The apparatus of claim 29, further comprising a static mixer in downstream communication with the acid mixing vessel and in upstream communication with the in-line reaction tube.

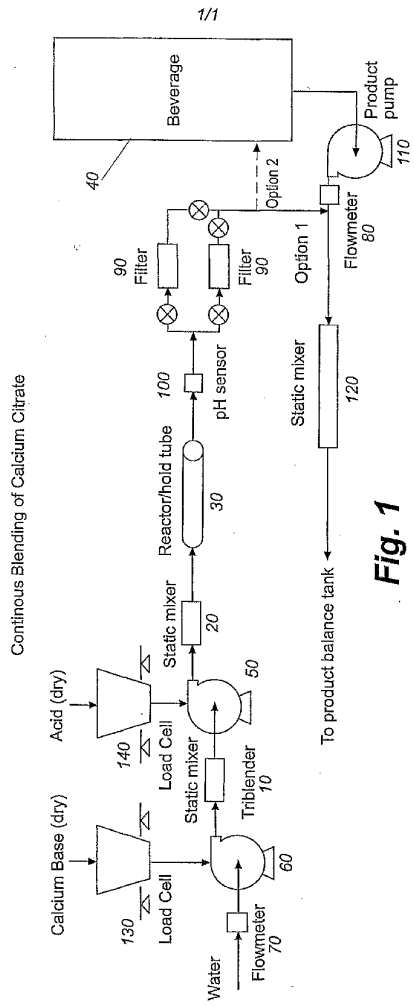


Fig. 1

【国際公開パンフレット(コレクトバージョン)】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
12 September 2002 (12.09.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/069743 A3

- (51) International Patent Classification: A23L 2/52, C07C 51/41, A23L 1/304, A61K 33/06
- (21) International Application Number: PCT/US02/05146
- (22) International Filing Date: 19 February 2002 (19.02.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/797,474 1 March 2001 (01.03.2001) US
- (71) Applicant: THE COCA-COLA COMPANY [US/US]; Patent Department, One Coca-Cola Plaza, NW, Atlanta, GA 30313 (US).
- (81) Designated States (national): AU, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, GR, GU, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIP0 patent (GH, GM, KR, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LU, MC, NL, PL, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
with international search report

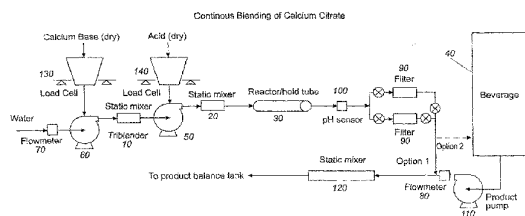
(88) Date of publication of the international search report:
20 March 2003

(72) Inventors: PALANIAPPAN, Sevugan; 4523 Castlewood Street, Sugar Land, TX 77479 (US). LING, Alvin; 14138 Cardinal Lane, Houston, TX 77079 (US). MA, Sheng; 1182 Branley Estates Drive, Altamonte Springs, FL 32714 (US).

(74) Agents: WARREN, William, L. et al.; Sutherland Ashll & Brennan LLP, 999 Peachtree Street, NE, Atlanta, GA 30309-3996 (US).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: PROCESS, APPARATUS AND COMPOSITION FOR CALCIUM FORTIFICATION OF BEVERAGES



(57) Abstract: Process, apparatus and composition for calcium fortification of beverages are provided. The methods comprise continuously blending in water a calcium source, preferably calcium hydroxide, and an acid source for a time sufficient to produce soluble calcium salts, but with minimal precipitation. The acid source is preferably citric acid. The calcium salt solution remains in an in-line retaining reaction hold tube for the necessary period to produce calcium salt in solution without significant precipitation, and is then continuously and immediately added to a non-dairy beverage, such as orange juice, to calcium fortify the beverage. The pH of the calcium salt solution can be monitored to optimize the amount of soluble salt and minimize the amount of precipitate.

WO 02/069743 A3

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/05146
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A23L2/52 C07C51/41 A23L1/304 A61K33/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A23L C07C A61K A47J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-internal, WPI Data, PAJ, FSTA, MEDLINE, BIOSIS, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 313 370 A (MOJONNIER HARRY G ET AL) 2 February 1982 (1982-02-02) column 2, line 20 - line 37; figure 1	29 30-43
A	US 4 722 847 A (HECKERT DAVID C) 2 February 1988 (1988-02-02) claims 1,2; figure 1	29 1-28, 30-43
A	US 5 820 903 A (FUNK DEAN F ET AL) 13 October 1998 (1998-10-13) claims 1-5; figure 1; example 3	1,6,10, 14, 16-19, 24,28,29
A	US 5 028 446 A (MORREALE PHILIP R ET AL) 2 July 1991 (1991-07-02) claims 1-7,13,14	1-28
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubt on priority claims or which is cited to establish the publication date of another citation of other special reason (as specified) *O* document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone ** document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 October 2002		Date of mailing of the international search report 31/10/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 510-3000, Tx. 31 651 epo nl Fax. (+31-70) 510-3016		Authorized officer Groh, B

Form PCT/ISA210 (second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 02/05146
G.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 323 667 A (PROCTER & GAMBLE) 12 July 1989 (1989-07-12) claims 1,16	1-28
A	US 4 740 380 A (MELACHOURIS NICHOLAS ET AL) 26 April 1988 (1988-04-26) claims 1,4,5,11; example 1	1-6,10, 11,14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/US 02/05146

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4313370	A	02-02-1982	NONE
US 4722847	A	02-02-1988	AT 55042 T 15-08-1990 AU 594271 B2 01-03-1990 AU 7253387 A 12-11-1987 CA 1325130 A1 14-12-1993 DE 3764017 D1 06-09-1990 DE 244903 T1 07-04-1988 EG 18049 A 30-08-1991 EP 0244903 A1 11-11-1987 ES 2016336 T5 16-11-1999 FI 872007 A ,B, 08-11-1987 GR 3000729 T3 10-10-1991 GR 3031471 T3 31-01-2000 IE 60333 B 29-06-1994 JP 2559732 B2 04-12-1996 JP 63052864 A 07-03-1988 KR 9604263 B1 30-03-1996 MX 165456 B 11-11-1992 PH 23972 A 23-01-1990 PH 27164 A 02-04-1993 PT 84820 A ,B 01-06-1987 TR 24771 A 09-03-1992 US 4919963 A 24-04-1990
US 5820903	A	13-10-1998	AU 8178498 A 19-01-1999 WO 9900021 A1 07-01-1999
US 5028446	A	02-07-1991	CA 1309726 A1 03-11-1992 CN 1040023 A ,B 28-02-1990 PH 25275 A 30-04-1991
EP 0323667	A	12-07-1989	AT 94351 T 15-10-1993 AU 628797 B2 24-09-1992 AU 2761188 A 29-06-1989 CA 1328767 A1 26-04-1994 CN 1034122 A 26-07-1989 DE 3884174 D1 21-10-1993 DE 3884174 T2 27-01-1994 EP 0323667 A2 12-07-1989 ES 2043794 T3 01-01-1994 IE 883877 L 28-06-1989 JP 1269476 A 26-10-1989 MX 170334 B 16-08-1993 NZ 227473 A 28-05-1991 US 5225221 A 06-07-1993
US 4740380	A	26-04-1988	NONE

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 リング, アルビン

アメリカ合衆国テキサス州 7 7 0 7 9 ヒューストン・カーディナルレーン 1 4 1 3 8

(72) 発明者 マー, シエング

アメリカ合衆国フロリダ州 3 2 7 1 4 アルタモントスプリングス・プラントリーエステイツドライブ 1 1 8 2

Fターム(参考) 4B017 LC03 LG02 LK02 LK08 LP11 LT05

4B018 LB08 MD04 MD09 ME05 MF02