

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. A23L 2/78 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년04월24일 10-0573601 2006년04월18일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-1999-7009005	(65) 공개번호	10-2001-0005928
(22) 출원일자	1999년10월01일	(43) 공개일자	2001년01월15일
번역문 제출일자	1999년10월01일		
(86) 국제출원번호	PCT/IB1998/000458	(87) 국제공개번호	WO 1998/43500
국제출원일자	1998년03월27일	국제공개일자	1998년10월08일

(81) 지정국      국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장	764/97	1997년04월03일	스위스(CH)
	329898	1998년03월03일	뉴질랜드(NZ)

(73) 특허권자      부처-엘리멘테크 리미티드  
뉴질랜드 오클랜드 마운트 웰링턴 가바도 플레이스 13번

(72) 발명자      밀러,크리스토퍼존  
뉴질랜드오클랜드리뮤라오마후로드13에이

린던,렉스머레이  
뉴질랜드오클랜드웨스트메어체스터에버뉴9

(74) 대리인      박희진

심사관 : 정기현

## (54) 과일주스 중의 파툴린 농도를 감소시키는 방법

### 요약

본 발명은, 주스에서 파툴린을 감소시키는 방법에 있어서,

20Å mpw 이하의 마이크로포어가 풍부하고, 세공의 표면이 화학흡착력에 의해 파툴린을 보유할 수 있는 수지물질에 주스를 투입하는 방법에 관한 것이다.

바람직하게는 상기 수지는 약염기성의 작용기를 가지고, 메소포어와 매크로포어가 실질적으로 없다. 바람직하게는 상기 수지는 900m<sup>2</sup>/g(BET)의 표면적을 가지고, 팽윤상태에서 과다가교결합한 것이다. 재생은 수지에 보유된 파툴린이 암모니아 또는 휘발성 염기(바람직하게는 높은 pH용액으로부터 생성된다)를 사용하여 쉽게 세척되는 유도체로 전환하는 것을 포함한다.

### 색인어

파툴린, 수지, 과일주스

### 명세서

#### 기술분야

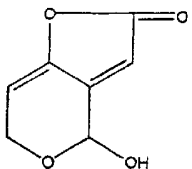
본 발명은 과일주스 중의 파툴린 농도를 감소시키는 방법과 그에 관련한 장치에 관한 것이다.

#### 배경기술

파툴린4-하이드록시-4H-푸로[3,2-c]피란-2(6H)-온(4-Hydroxy- 4H-furo[3,2-c]pyran-2(6H)-one)(구조식 1 참조)은 아스페길러스(*Aspegillus*) 속(屬)과 페니실리움(*Penicillum*) 속(屬)의 몇몇 종(種)에 의해 생산되는 마이코톡신(mycotoxin)의 일종으로 주스로 가공되기 전에 부패한 과일에서 흔히 발견된다. 페니실리움 엑스판숨(*Penicillum expansum*)은 파툴린을 생산하는 균주로서 사과 및 기타 과일을 부패시킨다.

흔히 창고보관의 불량품, 바람에 떨어진 것, 날씨의 영향을 받은 좋지 못한 과일, 저온냉장과일이 주스로 가공되는 사과로 사용된다. 과일은 종종 개방된 장소에 장기간 보관되어 많은 과일이 부패되고, 불가피하게 파툴린을 함유하게 된다.

#### 구조식 1



영국 농무성의 수산업과 식량국은 식량감시논문 제36호(1993년) "마이코톡신 제3차보고서"에서 파툴린을 생산하는 페니실리움 엑스판숨이 다양한 종류의 과일들(예컨대, 사과, 복숭아, 배, 바나나, 파인애플, 자두, 체리 및 포도)에서 발견되는 공통적인 부패물임을 지적했다. 또한 보고서에 의하면 맑은 주스보다 탁한 주스에서 사과주스의 파툴린의 양이 더 많게 나타난다(데이타에서 가장 높은 수치는 각각 434μg/kg과 118μg/kg으로 나타난다.)

마이코톡신이 동물에 독성을 가지며, 인간에게는 잠재적인 독성을 가지므로 음식물에 함유되는 것은 바람직하지 않다. 파툴린의 독성은 기형을 유발하며, 암과 돌연변이를 유발하는 것으로 알려져 있다.

유엔산하의 FAO/WHO연합 식량표준화 프로그램의 코텍스 엘리멘테리우스 위원회는 제28회 회기(1997년 6월)에서 파툴린의 1인당 1일 최대섭취량을 체중kg당  $0.4\mu\text{g}$ (즉  $0.4\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{bw}/\text{day}$ )으로 제시한다.

권장량을 더 낮게(예컨대,  $25\mu\text{g}/\text{kg}$ 의 파툴린) 정할 필요가 있다.

몇몇 사과주스 시료에서는  $1500\mu\text{g}/\ell$ 만큼이나 높은 수치로 나타났다. 그렇지만 사과주스는 일반적으로  $200\mu\text{g}/\ell$ 정도의 파툴린을 함유한다. 그럼에도 불구하고 제시된 1일 최대섭취량 이하로 파툴린을 섭취하는 것은 힘든 일이다.

상기의 임의적인 제한량 이하로 파툴린의 양을 감소시키는 능동적이고 수동적인 다른 방법들이 알려져 있다. 아스코르브산이나 이산화 황이 파툴린을 파괴하는 것으로 알려져 있다. 그렇지만 상업적 과정에서 이산화 황을 첨가하는 것은 법적으로 허용되지 않는다.

또한 주스 상태로 보관하면 시간의 경과에 따라 파툴린이 파괴된다. 보관상태에서 파툴린이 점차 감소하는 것은, 허용되는 양 이하의 파툴린을 함유한 주스를 공급하기 위한 실질적인 해결책이 되지 못한다.

과일 주스의 알콜발효도 파툴린을 파괴하는 것으로 보고된다.

어느 정도의 활성탄소는 주스로부터 파툴린을 흡착해 내는 효과가 있다. 1 내지  $2\text{g}/\ell$ 정도의 분량은 파툴린을 80%정도 감소시킨다. 활성탄은 과일주스 중의 파툴린을 감소시키기 위해 상업적으로 사용될 수 있다. 그러나 활성탄은 다루기 어렵고 고가의 소모성 물질이다. 또한 활성탄을 재생하여 재활용할 수 없다. 활성탄은 또한 환경문제를 야기하는 공장폐수의 고체적하물이 된다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 과일주스 중의 파툴린 농도를 감소시키기 위해 상업적으로 실시할 수 있는 방법 및/또는 장치에 관한 것이다. 또한 본 발명은 상기 방법과 관련한 것(예컨대, 재생과정과 재생과정의 산물)에 관한 것이다.

먼저, 본 발명은 과일주스 중의 파툴린 양을 감소시키는 다음과 같은 과정에 관한 것이다.

(i)  $20\text{\AA}$  mpw(최소세공크기 : minimum pore width)의 다량의 마이크로포어(micropore)를 가진 수지(resin)에 주스를 통과시켜 화학흡착력(예컨대, 반 데르 바알스와 런던 분산 상호작용)에 의해 마이크로포어의 표면이 파툴린을 보유할 수 있도록 한다.

(ii) 단계(i)를 거쳐 파툴린의 양이 감소된 사과주스를 수거한다.

마이크로포어의 표면에 흡착되는 파툴린의 양은 표면 매트릭스의 흡착분자의 수와 파툴린 분자에 대한 극성분자의 방향성에 의존한다. 화학흡착력은 반 데르 바알스와 런던 분산 상호작용에 의해 제공된다. 화학흡착의 에너지는 매우 작고, 파툴린 분자는 측면 분산(lateral diffusion)과 표면에 형태 변화(conformational change)를 일으킬 수 있다. 그러므로 화학흡착력은 화학적으로 불활성인 흡착표면에 대한 물리적인 인력으로서 가장 잘 설명된다.

바람직하게는 상기 수지는 비록 비기능성의 습윤성 수지가 사용된다 할 지라도 약염기화 되도록 한다.

바람직하게는 상기 수지는 메소포어(mesopore)와 매크로포어(macropore)가 전혀 없는 것이다. 메소포어와 매크로포어의 수지는 마이크로 포어에 보유된 파툴린을 쉽게 세척되는 파툴린 유도체로 화학적 전환을 함에 있어서 가성소다만큼이나 효과적이지 않는 것으로 생각된다.

바람직하게는 상기 과정은 내부 표면적은 넓으나 수은 침투력이 낮은 수지를 사용한다.

바람직하게는 상기 수지는  $900\text{m}^2/\text{g}$ (BET) 이상(예컨대, 900 내지 1500)의 표면적을 갖는다.

바람직하게는 상기 표면적은 1000 내지  $1500\text{m}^2/\text{g}$ (BET)이다.

바람직하게는 상기 수지의 수은 침투력( $d_{50,A}$ )은 100 이하이다.

바람직하게는 상기 수지는 15Å(mpw)이하의 마이크로포어가 풍부한 수지를 사용한다.

바람직하게는 상기 수지는 섬유질 상, 구체(球體) 또는 입자의 형태이다.

바람직하게는 상기 구체, 입자 또는 섬유질은 직경 300 내지 1600 마이크론(micron)이다.

바람직하게는 상기 수지는 스티렌 디비닐 벤젠 망상 공중합체(styrene divinyl benzene network copolymer) 수지다.

바람직하게는 상기 수지는 팽윤 상태에서 과다가교결합된다.

바람직하게는 상기 수지는 5 내지 20Å(mpw)의 마이크로포어가 풍부하다.

바람직하게는 상기 수지는 유사한 파툴린 추출 과정에 사용된 후에 재생된다.

바람직하게는 상기 재생은 파툴린 보유 수지가 암모니아 또는 휘발성 염기를 사용하여 쉽게 세척되는 유도체로 전환하는 것을 포함한다.

바람직하게는 상기 전환은 수지와 접촉하는 높은 pH의 용액으로부터 암모니아나 휘발성 염기를 생산하는 것을 포함한다.

바람직하게는 상기 재생은 수지에 보유된 파툴린이 암모니아 또는 휘발성 염기를 사용하여 쉽게 세척되는 유도체로 전환하는 것을 포함한다.

바람직하게는 상기 주스는 수지의 재생에 앞서 20 또는 그 이상의 상부피(bed volume)로 수지에 공급된다. 상부피범위(bed volume range)는 실질적으로 또는 관념적으로 단일한 주스농도에 대한 비율로 나타낸다.

바람직하게는 상기 주스가 수지에 약 4 내지 10상부피/시간(bed volume/hour)로 투입된다.

바람직하게는 수지는 제3차 아민 작용기를 가지지만 자유염기 형태의 정반대인 산성으로 주스에 공급된다. 그렇게 함으로써 주스가 수지에 공급되는 동안 수지가 주스의 산을 흡착하는 정도를 감소시킬 수 있다.

다음으로 본 발명은 상술한 방법에 사용되는 장치에 관한 것이다. 상기 장치는 수지상을 제공하는 하나 이상의 용기를 가지고, 최소 두 가지 모드로 작동될 수 있다. 첫 번째 모드는 주스를 제공하고 수지로부터 주스를 수거하는 것이며, 두 번째 모드는 수지를 재생하는 것이다.

좀 더 구체적인 면에서 본 발명은 마이크로포어에 파툴린을 보유한 마이크로포어 수지를 재생하는 다음과 같은 방법에 관한 것이다. 파툴린을 가득 보유한 수지가 담겨 있는 pH가 높은 용액속에서, 마이크로포어에 보유된 파툴린을 세척이 쉬운 유도체로 전환시키기에 충분한 염기성 기화물질이 생산되고, 그럼으로써 마이크로포어로부터 유도체가 세척된다.

바람직하게는 암모니아가 생성된다.

바람직하게는 용액의 pH는 10 또는 그 이상이다.

바람직하게는 세척단계후에 수지에 산성용액을 가한다.

다른 측면에서 본 발명은, 과일주스 중의 파툴린을 감소시키는 방법에 있어서, 양적으로 충분하고, 충분한 비율의 20Å mpw 이하의 마이크로포어를 가진 구체, 입자 또는 섬유질의 형태로 된 스티렌 디비닐 벤젠 망상 공중합체 수지에 관한 것이다.

몇몇 형태에 있어서, 상기 수지는 약염기의 작용기를 갖는다.

바람직하기로는 직경 300 내지 1600 마이크론의 구체, 입자 또는 섬유질이 사용된다.

좀 더 구체적인 면에서 본 발명은 과일주스 중의 파툴린 농도를 감소시키는 방법에 있어서, 접촉을 거쳐 기대치만큼의 파툴린을 감소시키기 위해 투입되는 주스의 양에 충분한 만큼의 스티렌 디비닐 벤젠 망상 공중합체 수지 구체 또는 입자(바람직하게는 구형)에 주스를 투입하는 단계에 관한 것이다.

더 구체적인 면에서 본 발명은 과일 주스에서 파툴린의 양을 감소시키는 다음과 같은 방법에 관한 것이다.

(i) 적절한 장치에서, 팽윤 상태에서 과다교차결합되고, 메소포어와 매크로포어는 없으며, 마이크로포어가 풍부한 스티렌 디비닐 벤젠 망상 공중합체 수지의 구체, 입자 또는 섬유질에 과일주스를 투입한다.

(ii) 파툴린의 양이 감소된 과일주스를 장치로부터 수거한다.

바람직하게는 상기 작용기는 약염기성이다.

바람직하게는 상기 장치는 이하에서 설명되는 장치 중의 하나이다.

바람직하게는 상기 수지는 암모니아나 휘발성 염기를 사용하여 재생된다.

바람직하게는 수지가 강알칼리와 접촉된 후에 암모니아나 휘발성 염기가 사용된다.

바람직하게는 상기 강알칼리는 수산화 나트륨 또는 수산화 칼륨이다.

바람직하게는 재생은 암모니아 가스 또는 치환 휘발성 염기에 수지를 노출시킨 후에 산성 세척액을 투입하는 과정을 포함한다.

좀 더 구체적인 면에서 본 발명은 과일주스 중의 파툴린을 감소시키는 다음과 같은 장치에 관한 것이다. 장치는 처리량 만큼의 주스가 수지에 공급될 수 있는 정도의 스티렌 디비닐 벤젠 망상 공중합체 수지 구체 또는 입자를 보유하는 용기이며, 용기를 통과하는 주스의 가공과정부터 재생 용액 또는 가스로 수지를 세척하는 과정까지가 이루어 진다.

좀 더 구체적인 면에서, 본 발명은 20Å mpw 이하의 마이크로포어를 가진 구형 또는 과립 형태의 스티렌 디비닐 벤젠 망상 공중합체 수지에 주스를 공급함으로써, 과일주스 중의 파툴린 농도를 감소시키는 방법에 관한 것이다.

바람직하게는 상기 구체, 과립 또는 섬유질은 직경 300 내지 1600 마이크론의 절단면을 가진다.

바람직하게로는 상기 구체, 과립 또는 섬유질은 메소포어나 매크로포어가 전혀 없는 것이다.

더 구체적인 면에서, 본 발명은 과일주스 중의 파툴린을 감소시키는 방법에 있어서, 20Å mpw 이하의 마이크로포어만을 가진(즉, 20Å 이하이거나 메 소포어나 매크로포어가 전혀 없는) 스티렌 디비닐 벤젠 망상 공중합체 수지의 구체 또는 과립에 주스를 공급하는 방법에 관한 것이다.

바람직하게는 상기 구체, 과립 또는 섬유질은 300 내지 1600 마이크론의 절단면을 가진다.

바람직하게는 상기 수지는 낮은 이온침투력(예컨대, 100이하)을 가진다.

바람직하게는 상기 수지는 팽윤 상태에서 과다교차결합된다. 본 명세서에서 파툴린의 추출에 사용되는 가공용기에 관해 언급하였지만, 수지 구체(과립 또는 섬유질)와 다른 이온 교환매질을 혼합하여 사용하는 방법(즉 수지와 결합하거나 분리하여 층을 만들거나 수지의 위쪽이나 아래쪽에 이온교환매질을 사용하는 것)을 배제하는 것은 아니다. 상기 이온교환매질은 본 발명의 바람직한 수지와는 다른 기능을 갖거나 보조적으로 사용되거나 기타 다른 작용을 한다.

본 명세서에서 세공의 크기에 관련하여 사용되는 마이크로포어(micropore), 메소포어(mesopore) 및 매크로포어(macropore)는 이하의 IUPAC 정의에 따른다.

"마이크로포어" - 20Å mpw 이하의 세공

"메소포어" - 20 내지 500Å mpw의 세공

"매크로포어" - 500Å mpw 이상의 세공

본 명세서에서 사용되는 BV 또는 bv라는 용어는 상부피(bed volume)(즉, 용기에 담겨있는 수지의 부피와 동일한 부피)를 의미한다.

본 명세서에서 사용되는 "주스(juice)"라는 용어는 예비처리된 과일주스(예컨대, 농축되거나 한외여과기로 여과된 주스) 및/또는 혼합되거나 희석된 과일주스를 선택적으로 의미한다.

본 명세서에서 사용된 "구체(bead)", "과립(granule)" 또는 "섬유질(fibre)"이라는 용어는 그것들을 혼합하여 사용하는 것을 배제하는 것은 아니다.

다음의 도면에 관한 설명은 본발명을 실시함에 있어서 바람직한 형태이다.

도1은 사과주스를 생산하는 종래의 방법을 나타낸 도해이다. 주스를 농축시키기 전에 파툴린 농도를 감소시키는 장치인 한외여과기나 다른 종류의 여과기(예컨대, 규조토)를 통과하는 과정은 도해에 나타나 있지 않다.

도2는 본 발명의 실시를 위해 바람직한 장치의 도해이다.

도3은 전형적인 저층부 여과기(예컨대, 도2에서 28번이 나타내는 종류의 것)의 종단면도이다. 상기 저층부 여과기는 종래의 장치("과일주스산업에 있어서의 흡착 기술의 상업화", -과일가공방법 4-96, R. Lyndon-)에서 사용되는 것이다.

도4는 주스와 재생제의 삽입 분배기(도2의 제26번 참조)이다.

도5는 본 발명에서 사용되는 바람직한 수지(엘리멘테크 P570)의 사진으로서 구체의 표면을 나타낸다.

도6는 도5와 유사한 사진으로 10000배 확대된 구체의 표면을 나타낸다.

도7은 도5와 유사한 사진이나 메소포어와 매크로포어가 많은 종래의 스티렌 디비닐 벤젠 흡착성 중합체를 나타낸다(사진은 2500배 확대된 것이다).

도8은 제7도에 나타난 상기 구체의 표면으로서 10000배 확대된 것이다. 종래의 스티렌 디비닐 벤젠 흡착 중합체(예컨대, 롬 앤 하이스 컴퍼니의 미합중국특허 제4,297,220호 및 코카콜라 컴퍼니의 제4,439,458호에 공개된 것)는 메소포어와 매크로포어가 많음을 보여준다.

도9는 사과주스성분의 농축물(25. Brix)(시료 A)과 본 발명의 바람직한 흡착 수지매질(엘리멘테크 P570)을 사용한 실험에 관한 복잡한 그래프로서, 매질의 재생성(예컨대, 제23, 26 및 27순환과정의 결과를 도시한 것이다. 한 번 재생된 후에 파툴린을 제거하기 위하여 주스에 매질을 공급하는 것을 매 순환으로 한다.)을 나타낸다. 그래프는 (i) 가공되는 사과주스의 부피에 대한 파툴린의 농도( $\mu\text{g}/\ell$ ), (ii) 가공되는 주스의 부피에 대한 총 폴리페놀릭의 325nm에서의 흡광도 및 (iii) 상부피에 대한 당도(° Brix)의 관계를 나타낸다. 도10은 도9와 유사한 그래프이나, 다른 매질(엘리멘테크 P700)을 사용하여 유사한 성분의 농축물(25. Brix)(시료 A)에 관한 실험으로서, 도9(제 9, 12 및 13순환의 그래프)의 매질(엘리멘테크 P570)과 대조함으로써 주스의 총 폴리페놀릭스가 325nm에서 더 큰 흡광도를 나타내고 이는 색이 감소했음을 나타낸다.

도11은 사과주스 성분의 농축물(25. Brix)(시료 B)의 다른 재료를 사용한 실험의 결과를 나타낸다(도9의 매질 즉, 엘리멘테크 P570을 사용한다.). 또한 제28순환과정동안 (i) 가공되는 주스에 대한 pH, (ii) 가공되는 사과주스의 부피와 관련한 전도도, (iii) 가공되는 사과주스의 부피에 대한 적정용 산, (iv) 총 폴리페놀릭스의 흡광도와 가공되는 사과주스의 부피에 대한 흡광제 및 (v) 가공되는 사과주스에 대한 당도와 파툴린 농도의 관계를 나타낸다.

도12는 도11과 유사한 그래프(시료 B 사용)이다. 그러나 여기에서는 엘리멘테크 P700이 사용되고, 가공순환의 초기단계(제14순환)이다.

도13은 바람직한 수지 재생과정의 흐름을 도해로 나타낸 것이다.

도2, 도3 및 도4의 장치에 대한 설명은 다음과 같다.

(A) 도2

1. 맑은 주스투입구
2. 알카리(농축된 수산화 나트륨 또는 수산화 칼륨 : 회석수로 1% w/v 및 2% w/v로 회석된다) 투입구
3. 암모니아(회석수로 0.5% w/v로 회석된 시판용 암모니아) 투입구
4. 묽은 시트르산 투입구 또는 인산 투입구
5. 생수(음용가능한 공장수) 투입구
6. 연수(가성소다를 회석할 때 경화 침전이 되지 않도록 경화염이 없는 물) 투입구
7. 생수 분리 밸브
8. 연수 분리 밸브
9. 과일주스 공급펌프
10. 알카리 주입펌프
11. 암모니아 주입 펌프
12. 산 주입 펌프
13. 물 펌프
14. 과일주스의 흐름을 제어하는 밸브
15. 과일주스 순환 계측기/전달기
16. 과일주스 투입구 분리 밸브
17. 알카리 주입/분리 밸브
18. 암모니아 주입/분리 밸브
19. 산 주입/분리 밸브
20. 물 순환 계측기/전달기
21. 재생제 주입/분리 밸브
22. 재생제 회석수 분리 밸브
23. 물의 역류제어 및 분리 밸브
24. 감미료 차단/ 행급 밸브

25. 흡착 수지 수용/가공 용기
26. 가공용기 투입구 분배기
27. 흡착성 수지상
28. 저층 여과기/분배기, 과일 주스 및 재생제 수집기
29. 역류 출구 밸브
30. 전도계측기/전달기
31. 처리된 주스 배출 밸브
32. 재생제 및 행균액의 배수구행 출구 밸브
33. 재생제의 배출탱크행 출구 밸브
34. 배출탱크
35. 처리된 주스 배출구
36. 배출탱크 입구
37. 통풍구
38. 혼합기
39. 배출수 배출 펌프
40. 배출수 배출구 밸브
41. 배수구행 출구/배출수 배출

(B) 도3

가공용기내에 수지를 보유한 저층 여과기(수지를 수용하고 처리된 주스와 재생제를 수거하기 위해 용기의 바닥에 여과기가 배열되어 있다.)

42. 스테인레스 강 덮개
43. 쇠기형 철망의 종단면도. 철망들이 나선모양으로 감겨 세로로 결속되어 있다.
44. 거름망의 간격 - 전형적으로는 200 내지 300 마이크론
45. 바닥 덮개
46. 단일한 주주름에 맞도록 연결된 돌기
47. 세로방향 결속 철망

(C) 도4 (가공용기 내의 투입 주스 및 재생제 분배기의 상세도) 분배기는 흡착성 수지상의 위층에 주스 및 재생제를 분배하도록 설치된다.



48. 투입구 파이프

49. 분배기 원반 상판

50. 분배기 원반 바닥

# I. 흡착성 중합체

약 200 $\mu$ g/l의 파툴린을 함유한 사과주스를 사용하여 파툴린을 흡착하는데 가장 효과적인 흡착제를 결정하기 위하여 스크리닝(screening) 실험이 실시되었다. 주변온도에서 약 3시간 동안 실험용 흡착성 수지 10ml와 사과주스 150ml를 접촉시키는 방법으로 실험이 실행되었다. 접촉시간 내내 실험실 진탕기에 의해 격납 플라스크가 진탕되었다. 접촉시간이 경과한 후에 기존의 방법을 사용하여 사과주스의 파툴린을 분석했다.

메소포어와 매크로포어의 비율이 높은 수지에 의해서 파툴린이 흡착되는 것으로 밝혀졌다. 그러나 추측컨데, 세공으로부터 배타적인 크기가 아닌 다른 소수성 화학종이 우선적으로 흡착되고, 파툴린을 치환하기 때문에 파툴린을 보유할 수 있는 양은 제한되어 있다. 그리하여 경제적으로 파툴린을 흡착하고 보유하기 위해 이들 수지의 전체 용량은 제한되어 있다.

실험에서 가장 바람직한 수지는 마이크로포어의 비율이 높고, 상대적으로 메소포어와 매크로포어의 비율이 매우 낮은 것이다.

가장 바람직한 수지는 P570과 P700 엘리멘테크 수지이다. 엘리멘테크 P700은 엘리멘테크 P570보다 수은침투력이 커서 사과주스의 색에 영향을 미친다. 다른 수지는 아래에서 언급되는 푸로라이트 인터내셔널 리미티드의 제품이다.

다반코프-쭈루파의 기술을 사용하여 상기의 모든 수지를 만들 수 있다.

이에 관해서는 예컨대, 미합중국 특허 제3,729,457호, 다반코프와 M. P. 쭈루파, 반응성 중합체, 13(1990), 27-42면; 및 M. P. 쭈루파 등 반응성 중합체, 19(1993) 55-66면을 참조할 수 있다.

상기 중합체는 그 합성방법이 가장 특징적이다. 즉, 중합체가 팽윤상태일 때 교차결합이 일어난다.

표2는 푸로라이트 인터내셔널 리미티드 또는 엘리멘테크 리미티드가 생산하는 이러한 종류의 몇몇 수지에 대한 관련 정특성을 정리한 것이다.

표2

특징	푸로라이트 MN-100	푸로라이트 MN-200	알리멘테크 P570	알리멘테크 P700	푸로라이트 MN-400	푸로라이트 MN-500	푸로라이트 MN-150
표면적, m <sup>2</sup> /g(BET)	900-1100	900-1100	1000-1500	900-1100	900-1100	900-1100	900-1200
수은침투력 d <sub>50</sub> ,Å	850-950	850-950	<100	850-950	850-950	850-950	300-400
세공부피, ml/g(dry)	1-1.1	1-1.1	마이크로포어 0.5 메소포어 <0.1 매크로포어 <0.1	1-1.1	1-1.1	1-1.1	0.6-0.8
작용기	WBA	-	WBA	WBA	SBA	SAC	WBA
부피용량, eq/l	0.1-0.2	-	0.2-0.4	0.2-0.4	0.2-0.4	0.8-1.0	0.1-0.3
습도, %	58-61	-	42	58-61	58-61	53-56	52-55
강산 용량	10-20	-	10-20	10-20	>95	-	10-20
팽창량,% (이온형)	<5	-	<5	<5	<5	<5	<5

상기 표에서 세가지 다공성 부류가 나누어진다. 수지의 첫 번째 시리즈는 (i) 엘리먼테크 P570, (ii) 푸로라이트 MN-150 및 (iii) 푸로라이트 MN-100, MN-200, MN-400, MN-500 및 엘리먼테크 P700 이다. BET와 수은침투세공측정은 건조수축상태에서 행해져야 한다. 따라서 상기의 기록수치는 실제적이고, 반복가능한 것이지만 대략의 값이다.

선택된 작용기는 이온교환을 적용하는 과정에서 역사적으로 선택된 것이다.

1. SBA - 강산 음이온, 4차 암모늄
2. WBA - 약산 음이온, 3차 아민
3. SAC - 강산 양이온, 술폰산

사과주스로부터 파툴린을 효과적으로 흡착하고 보유하는데 가장 바람직한 두가지 흡착성 수지는 자사 제품인 엘리먼테크 P570과 엘리먼테크 P700이다.

이 두가지는 모두 다반코프-쭈루파 타입의 과다교차결합을 하고 있는 스티렌-디비닐 벤젠 망상 공중합체이다.

엘리먼테크 P570은 팽윤상태(세공의 직경이 작음( $<100 d_{50}, A$ ))에서 과다교차결합에 의해 생산된 고교차결합 폴리스티렌 망상이다. 이러한 수지는 메소포어나 매크로포어가 거의 없고, 마이크로포어(최소세공크기(mpw)  $<20 \text{\AA}$ )의 비율이 높은 특징을 갖는다.

상기의 바람직한 흡착성 수지를 실제 크기의 가공용기를 축소된 시험관에 넣는다. 두가지 중합체를 사용한 가공실험을 통해 최소 30상부피의 경제적 순환시간에서 사과주스용액으로부터 파툴린이 가장 잘 제거됨을 알았다.

엘리먼테크 P570에는 실질적으로 메소포어와 매크로포어가 없다는 사실이 중요하다. 도5, 도6와 도7, 도8을 대조해 보면 알 수 있다. 수지에 큰 세공이 없다는 것은 주스에서 색소체를 흡착하지 않는다는 것을 의미한다. 실험결과로부터 색소체가 1.5%(420nm에서 측정된 흡광도) 이상 감소되지 않음을 알 수 있다. 때때로 색소의 감소가 필요한 경우도 있지만 대부분은 가공에 의해 색소가 감소되어서는 안된다.

상기의 합성 흡착성 수지의 더 나은 이점은 마이크로포어 구조를 갖는다는 것이다. 정상적으로 파툴린을 치환하는 분자는 흡착이 허용되지 않는 크기이다.

표준 스티렌-DVB, 폴리에스테르 및 아크릴 수지는 파툴린을 흡착할 수 있지만 세공이 촘촘하지 않고, 따라서 용량이 제한된다(도7, 도8 참조). 그러나 상술된 특징을 가지는 다른 타입의 수지가 사용될 수도 있다.

풍부한 마이크로포어를 가지고, 조건을 갖춘 종류이나 작용기가 없는 합성중합체는 물에 젖기 어렵다. 3차 아민으로 아미노화(또는 다른 방법으로 약염기 작용성을 제공할 수도 있다)하는 것은 마이크로포어로 수용액을 통과시키는 성질인 습윤성을 제공한다.

엘리먼테크 P570은 바람직한 약염기 작용기를 제공하기 위하여 3차 아민으로 아미노화했다. 약염기성은 수지가 물에 젖는 것을 돕는다.

## II. 재생

가성소다 수용액을 이용하는 종래의 재생방법은 흡착제의 마이크로포어에 비해 수산화 이온이 커서 파툴린을 탈착하는데 적합하지 않다. 유기 용매는 비용이 고가이며, 다루기 힘들기 때문에 실용적이지 않다. 또한 수지상이 과일주스와 접촉되기 전에 수지로부터 유기용매가 완전히 제거되었는지 확인할 필요가 있다.

파툴린은 높은 pH에서 수지로부터 탈착된다. 수지의 마이크로포어로 이동가능한 염기를 사용하는 것이 필요하다. 휘발성 염기로 암모늄 수산화물을 사용하여 시험을 한 결과 매우 성공적이고 독특한 것으로 밝혀졌다.

수지를 담은 용기에 주스를 공급하기 전에 회석 가성소다 또는 회석 가성칼리와 회석 암모니아를 혼합하여 생성된 암모니아 가스를 사용하여 수지의 마이크로포어로 암모니아가 확산되게 하는 것이 신규한 재생방법이다.

본 재생과정의 성공적인 결과는 이하의 자료에 나타나 있다. 그럼에도 불구하고 휘발성 염기를 감소시키는 다른 파툴린이 사용되어 질 수도 있다.

## 실시에

맑은 사과 주스로부터 파툴린을 감소시키는 방법은 상업적 방법으로 이용되도록 설계될 수 있다. 물과 식량 가공 산업에서 사용되는 이온교환이나 기타 다른 흡착성 중합체가 사용되는 종래의 기술을 사용하여 실용적인 공장을 건설할 수 있다.

장치는 스테인레스 강철로 만들어지고 실질적으로 요구되는 흐름속도로 가공되도록 설계될 수 있다. 전형적인 흐름속도는 시간당 2,000 리터에서 시간당 30,000리터가 될 것이다. 신선한 단일 농도의 주스나 농축물로부터 재구성된 주스 중 어느 것이나 사용될 수 있다.

적당한 크기의 가공용기에 엘리먼트 P570(바람직한 매질)을 넣고, 용기의 바닥에 설치된 거름망에 담기도록 한다.

일련의 연결 파이프와 밸브, 파이프와 탱크에 의해 수지가 소모되거나 주스가 가공되는 순환과정 동안 용기내의 수지가 주스와 접촉할 수 있게 된다. 그리고 재생순환과정동안 다양한 재생제가 주스와 접촉할 수 있게 된다.

· 가공용기는 일괄적으로 작동되어 단일 가공용기내에서 파툴린을 감소시키는 주스가공과정과 재생과정이 교대로 일어나도록 한다.

· 동일한 크기의 용기를 사용하여 계속되는 과정을 수행한다.

가공기계가 주스생산기구의 일부분으로 연이어 설치될 수 있다. 흡착성 수지상을 주스의 일부분이 통과하거나 주스가 전혀 흡착성 수지상을 통과하지 않을 수도 있다.

가공과정(도1 내지 도4 및 도13 참조)

주스의 가공은 미리 결정된 많은 단계들을 거친다. 다음 단계는 순환과정이 시작될 때부터 다음 순환과정을 준비하고 있는 단계까지 전체 순환과정으로 이루어져야 한다.

### 1. 감미단계

이전의 순환과정(재생과정의 최종단계)에서 나온 물을 주스로 교체한다. 주스는 주스공급기로부터 용기내로 펌프된다. 교체된 물은 배수구로 빠져나가거나 물재활용시스템에 의해 재활용된다. 주스의 흐름속도는 시간당 5 내지 10 상부피다.

유입수의 부피 또는 용기출구의 주스농도를 적당한 장치(전도도, 굴절률, 전체적 흐름 등을 측정하는 장치)를 이용하여 감지함으로써 감미단계의 완료여부를 결정한다.

### 흐름과정

맑은 주스 투입구(1)로 주스를 넣는다. 주스의 흐름은 흐름제어밸브(14)에서 조절된다. 주스가 밸브(16)를 통과하여 가공용기내로 흘러들어간다. 주스가 주스투입분배기(26)를 통해 흡착성 수지상 위에 분배된다. 수지상으로부터 치환된 물은 저층여과기/분배기 시스템(28)에 모인 후, 재생제 및 행균액의 배수구행 출구 밸브를 통해 배출된다.

진전조건 : 부피, 전도성, 당도

### 2. 주스가공

이 또한 소모성 순환과정이다. 주스는 시간당 5 내지 10 상부피의 흐름속도로 수지상을 통해 흐르면서 가공된다. 이 순환 과정동안 수지의 세공속으로 파툴린이 흡착된다. 주스의 가공단계는 수지의 파툴린 흡착용량을 초과할 때까지 계속된다. 이는 주스를 분석하여 잔여파툴린의 양을 알아내면 알 수 있고, 계속되는 가공순환과정에 적용된다. 일단 적당한 부피측정 기구를 사용하여 주스의 부피가 측정되면 다음 단계가 시작된다.

#### 흐름과정

맑은 주스투입구(1)로 주스를 투입한다. 주스의 흐름은 흐름제어밸브(14)에서 조절된다. 밸브(16)를 통해 가공용기내로 주스가 흘러들어간다. 주스 투입구 분배기(26)를 통해 주스가 흡착성 수지상에 분배된다. 흡착제 상을 통과하여 처리된 주스가 저층 거름망/분배기(35)에 수집되어 처리된 주스출구밸브(31)를 통해 처리된 주스 출구로 배출된다.

진전조건 : 부피(순환계측기(15)에 의해 측정됨)

### 3. 감미차단

소모단계가 완료된 후에 주스의 최대량이 생산물 수집탱크에 복귀되도록 하기 위하여 주스는 시간당 5 내지 10b.v.로 물과 교체된다. 유입수의 부피 또는 용기출구의 주스농도를 적당한 장치(전도도, 굴절률, 전체적 흐름 등을 측정하는 장치)를 이용하여 감지함으로써 감미차단의 완료여부를 결정한다.

#### 흐름과정

음용 생수를 밸브(5)와 분리밸브(7)를 통해 투입한다. 감미료 차단밸브(24)를 통해 수지수용/가공용기의 제일 위로 펌프된다. 용기에 담긴 주스는 저층 여과기/분배기 시스템(28)에 수집된 층을 통과하여 아래로 흐르면서 교체되고, 처리된 주스의 배출구로 향하는 밸브를 통해 배출된다.

### 4. 역류

물은 시간당 6미터의 흐름속도로 수지상을 통과하여 역류한다. 수지상을 확장하고 유체로 만들어 이전의 가공 순환과정에서 발생한 수지상에 걸리지거나 수지상에 끼어 있는 불용성 고체를 제거한다.

#### 흐름과정

밸브(6)와 분리 밸브(8)를 통해 연수를 투입하고, 역류 조절밸브(23)을 통해 미리 조정해둔 흐름속도로 수지 수용/가공 용기의 바닥으로 펌프(13)된다. 역류수는 수지 수용 용기로 위로 흐르면서 분배된다. 역류수는 역류 배출 밸브(29)를 통해 배수구로 배출된다.

진전 조건 : 시간 10 내지 20분

### 5. 가라앉힘

수지상을 통과하는 흐름이 멈추고 수지가 분류되어 가라앉는다.

#### 흐름과정

용기의 안팎의 흐름이 차단되도록 수지 수용용기의 모든 투입구와 배출구를 닫는다.

진전 조건: 시간 약 5분

### 6 알카리 주입

수지상은 아래로 흐르는(또는 위로 흐르는) 알카리 용액과 접촉된다. 2 % w/v의 수산화나트륨이나 수산화칼륨 2 b.v.을 사용하여 실시 가능하다. 시간당 약4 b.v.의 흐름속도로 수지상을 아래로 흘러 통과한다.

가성소다 용액은 수지의 pH를 pH10 이상으로 상승시키고, 이온이 교환되는 장소를 재생시키고 3차 아민기를 자유염기 형태로 전환한다.

#### 흐름과정

투입구(6)와 분리 밸브(8)로부터 흐름조절밸브(22) 및 재생제 분리 밸브(21)를 통과하여 수지 수용/가공용기(25)속으로 연수를 펌프하여, 재생제 화학물질투입 분배기(26)를 통과하여 수지상으로 분배되도록 한다.

농축된 수산화 나트륨이나 수산화 칼륨을 투입구(2)로부터 투입밸브를 통과하도록 펌프하고, 장치내에서 2 % w/v으로 희석되도록 한다. 수지 수용 용기를 통해 아래로 흐르면서 사용된 용액은 저층 여과기/분배기 시스템(28)에 모이고 재생제 행굼액 출구 밸브(33)를 통해 배수구(41)로 배출된다.

진전조건 : 시간 30분

### 7. 가성소다 + 암모니아 주입

아래로 흐르거나 위로 흐르는 가성소다와 수산화 암모늄용액과 수지상이 접촉된다. 1 % w/v의 수산화 나트륨 또는 수산화 칼륨을 함유한 수용액 1 b.v.이 시간당 약 4 b.v.의 적당한 흐름속도로 수지상을 통과한다.

#### 흐름과정

투입구(6)와 분리 밸브(8)로부터 흐름조절밸브(22) 및 재생제 분리 밸브(21)를 통과하여 수지 수용/가공용기(25)속으로 연수를 펌프하여, 재생제 화학물질투입구 분배기(26)를 통과하여 수지상으로 분배되도록 한다.

농축된 수산화 나트륨이나 수산화 칼륨을 투입구(2)로부터 투입밸브를 통과하도록 펌프하고, 연결된 상태에서 2 % w/v이 되도록 희석되도록 한다. 투입구로 들어온 수산화 암모늄 용액이 투입밸브(18)를 통해 펌프(11)되고 장치내에서 0.5 % w/v으로 희석되도록 한다. 수지 수용 용기를 통해 아래로 흐르면서 사용된 용액은 저층 여과기/분배기 시스템(28)에 모이고 재생제 행굼액 출구 밸브(33)를 통해 배수탱크(34)로 배출된다.

진전조건 : 시간 15분

### 8. 가성 소다 + 암모니아의 확산

가성 암모니아 수용액의 주입단계가 완료된 후에, 용기를 통과하는 흐름을 멈추고 암모니아 가스가 수지 매트릭스로 확산되어 들어가고, 파툴린이 수지 매트릭스로부터 확산되어 나올 수 있도록 약 30분간 지체시킨다.

#### 흐름과정

용기의 안팎의 흐름이 차단되도록 수지 수용용기의 모든 투입구와 배출구를 닫는다.

진전조건 : 시간 30분

### 9. 가성 소다 + 암모니아의 교체

1 b.v.의 교체수가 시간당 약 4 b.v.의 적당한 흐름속도로 수지상을 통과해 내려간다. 교체된 용액은 배출탱크에서 배출된다("배출과정" 참조).

#### 흐름과정

투입구(6)와 분리 밸브(8)로부터 흐름조절밸브(22) 및 재생제 분리 밸브(21)를 통과하여 수지 수용/가공용기(25)속으로 연수를 펌프하여, 재생제 화학물질투입 분배기(26)를 통과하여 수지상으로 분배되도록 한다.

가공용기를 통해 아래로 흐르면서 사용된 용액은 저층 여과기/분배기 시스템(28)에 모이고 배수출구밸브(33)를 통과해서 배출탱크(34)로 배출된다.

진전조건 : 시간 30분

#### 10. 제1차 급속행균

수지에서 자유 가성암모니아 수용액의 대부분이 씻겨나가도록 시간당 약 12 b.v.로 1 b.v.의 물을 사용하여 용기의 제일 윗부분부터 수지상을 행균다. 이 단계에서 나오는 배출수는 배수탱크로 배출된다.

흐름과정

투입구(6)와 분리 밸브(8)로부터 행균액투입밸브(24)를 통과하여 수지 수용/가공용기(25)속으로 생수를 펌프한다.

가공용기를 통해 아래로 흐르면서 사용된 행균액은 저층 여과기/분배기 시스템(28)에 모이고 배수출구밸브(33)를 통과해서 배출탱크(34)로 배출된다.

진전조건 : 시간 5분

#### 11. 산세척

연이은 주스의 가공과정으로부터 과일산이 제거되는 것을 막기 위해 수지의 작용기를 자유염기 형태로부터 산의 형태로 전환하기 위해 필요한 과정이다. 상기의 전환에는 시트르산이나 인산이 사용될 수 있다. 이 단계에서 발생한 배출수는 배수탱크로 배출된다.

배수구로 배출될 때 자유염기 암모니아가 유리된 형태가 아니도록 하기 위하여 배수탱크의 암모니아가 중화되고, 산성화 되도록 하여야 하고 이를 위하여 부가적인 산이 사용된다.

전형적으로는 2 % w/v 용액인 시트르산 2 b.v.가 배출수의 중화에 적합하다. 산성용액의 흐름속도는 시간당 12 상부피까지 전형적 유지 행균속도이다.

흐름과정

투입구(4)로 투입된 산은 산주입밸브(19) 및 재생제 분리 밸브(21)를 거쳐 가공용기(25) 속으로 펌프(12)하여, 재생제 화학물질투입구 분배기(26)를 통과하여 수지상으로 분배되도록 한다. 가공용기를 통해 아래로 흐르면서 사용되고 일부분이 소모된 용액은 저층 여과기/분배기 시스템(28)에 모이고 배수출구밸브(33)를 통과해서 배출탱크(34)로 배출된다.

진전조건 : 시간 15분

#### 12. 교체

1 b.v.의 음용가능한 생수가 시간당 약 4 b.v.의 흐름속도로 산성용액을 교체한다. 이 단계에서 발생하는 배출수는 배출탱크로 배출된다.

흐름과정

투입구(5)로 투입된 물은 흐름조절밸브(22) 및 재생제 분리 밸브(21)를 거쳐 가공용기(25) 속으로 펌프(13)하여, 재생제 화학물질투입구 분배기(26)를 통과하여 수지상으로 분배되도록 한다. 수지 수용/가공용기를 통해 아래로 흐르면서 사용되고 치환된 물은 저층 여과기/분배기 시스템(28)에 모이고 배수출구밸브(33)를 통과해서 배출탱크(34)로 배출된다.

진전조건 : 시간 15분

#### 13. 최종 행균

적당한 속도(시간당 약 12 b.v.)로 음용생수를 사용하여 수지상을 행구어 잔여 산을 제거한다. 수지상을 빠져나가는 행굼액의 전도도를 감시함으로써 최종적인 행굼의 완료여부를 감지할 수 있다. 최종적인 행굼이 완료된 후에 수지상은 다음의 주스가공 순환과정을 시작하기 위한 준비상태로 돌아갈 수 있다.

#### 흐름과정

투입구(6) 및 분리밸브(8)로 투입된 생수는 행굼액 투입 밸브(24)를 거쳐 가공용기(25) 속으로 펌프(13)된다. 수지 수용/가공용기를 통해 아래로 흐르면서 사용된 행굼액은 저층 여과기/분배기 시스템(28)에 모이고 행굼액 배출밸브(32)를 통과해서 배수구(41)로 배출된다.

진전조건 : 행굼액 배출구의 감소된 전도성은 수지상으로부터 산이 씻겨나갔음을 나타낸다.

최종적인 행굼이 완료된 후에 수지상은 다음의 주스가공순 환과정을 시작하기 위한 준비상태로 돌아갈 수 있다.

가공되는 주스의 농도는 약 12. Brix(단일 농도) 내지 30. Brix 의 범위내가 될 수 있다.

점성이나 삼투효과 때문에 30. Brix 이상 농도의 주스에는 실시되지 않는 것으로 예상된다.

가공과정이 진행되는 동안의 온도는 실시결과에 영향을 미치지만 모든 개발 실험은 상업적 실시예에 의해 얻을 수 있는 결과를 가지고 주변온도에서 실시되었다. 온도의 상승은 가공(가능하게는 파툴린의 누출이 없이)의 반응과정을 개선하겠지만, 수지의 용량은 증가하지 않는다.

· 배출과정 : 이 과정의 배출수는 암모니아를 함유한다. 암모니아를 함유한 배출수를 적당한 탱크에 수집하여 암모니아 가스의 배출을 최소화 하기 위한 방법이 고려되어야 한다.

산 세척단계의 배출수는 pH가 7 이하가 되도록 하는 속도로 암모니아 함유 배출수와 합해진다. 배출수가 배출탱크로 배출되는 동안 탱크는 적당한 혼합기로 혼합된다. 재생이 완료된 후에 탱크 속의 내용물은 공통적인 배수구로 배출된다.

#### 엘리먼트 P570 과 P700 수지를 사용한 실험

농축물로부터 재구성된 사과주스로부터 파툴린 감소시키는 데 있어서 가장 큰 용량을 나타내는 흡착성 중합체/수지를 확인하기 위해 일련의 스크리닝 실험을 사용하였다. 표준 소수성 흡착성 수지(P420 (엘리먼트)), SP570(미쯔비시), XAD16(롬 엔 하이스), SP207(미쯔비시) 등)가 파툴린에 대해 제한된 용량을 나타내는 주스의 탈색에 사용되는 것은 주스 속의 다중 소수성 상호작용을 하는 다른 더 큰 조성물이 유효한 흡착 사이트에 대하여 경쟁성을 갖기 때문임이 분명하였다. 엘리먼트 P570 과 P700이 가장 큰 용량을 나타낸다. 양 흡착성 수지는 3차 아민으로 용이하게 작용기를 갖도록 할 수 있으며, 이것은 FDA규정에도 부합한다. 또한 양자는 마이크로포어여서 주스속의 비교적 큰 소수성 화합물이 대부분의 유효한 흡착 표면에 대해 경쟁성을 잃게 함으로써 소수성 화합물에 대하여 배타적인 우월성을 갖는다. 상기 흡착수지에 대한 평가는 실험실 규모의 관 실험으로 진행되었다.

#### 실험용 주스:

##### 시료 A

사과주스가 농축물로부터 25. Brix로 재구성된다. 이러한 성분의 농축물은 총 폴리페놀의 양이 전형적인 것보다 많고 적당한 색을 띄고 있다. 실험과정동안 검출된 주스 내의 파툴린의 양은  $98\mu\text{g}/\ell$ 에서  $13\mu\text{g}/\ell$ 로 감소되고, 당도는 12. Brix로 교정되었다.

##### 시료 B

25. Brix의 사과주스가 농축물로부터 재구성되었다. 이 성분의 농도는 색상과 총 폴리페놀의 양에 있어서 시료 A보다 적다. 이 실험동안 파툴린의 양은  $78\mu\text{g}/\ell$ 에서  $12\mu\text{g}/\ell$ 로 감소되고, 당도는 12. Brix로 교정되었다. 흡착 수지 :

A. 알레멘테크 P570 100ml를 600mm의 상깊이를 갖는 1/2 인치 관에 넣는다. 수지 샘플은 이미 22회 순환하며 사용되었다. 수지는 2 %의 가성용액에 층으로 쌓여 저장되었다. 따라서 표준 파툴린 재생과정이 시작되기 전에 인산을 사용하여 1 순환하는 조건이 되는데, 표준 파툴린 재생과정은 높은 파툴린 함량을 갖는 시료 A를 사용하는 5회의 가공순환과정과 시료 B의 주스를 사용하는 1회의 최종 순환과정이 뒤따른다.

B. 알레멘테크 P700 100ml를 600mm의 상깊이를 갖는 1/2인치 관에 넣는다. 높은 파툴린 함량을 갖는 시료 A를 사용하는 5회의 가공순환과정과 이를 뒤따르는 시료 B의 주스를 사용하는 1회의 최종 순환과정에 앞서 흡착성 수지가 사과성분 농축물을 사용하는 8회의 순환과정을 거치도록 한다.

과정 :

선택된 농축물은 25. Brix로 재구성되고 주변환경에서 6 b.v./hr로 30 상부피가 상을 통해 펌프된다. 수지의 흡착은 확산 속도에 의해 좌우될 것으로 예상되고 따라서 흐름속도가 중요하다. 5개의 시료가 각각의 준비순환과정을 거쳐 추출되고, 분석되어 파툴린과 폴리페놀 누출 양이 확정되었다. 결과는 도9 내지 도12에 나타나 있다.

표 3 내지 5는 전형적으로 투입되는 주스에 대한 분석이고, 더불어 25. Brix의 표준화 후에 선택되고 처리된 조성물 시료에서의 지시 조성물의 농도를 보여준다. 결과는 실시경향을 나타내기 위해 선택되었고 다른 결과들도 유효한 것이다.

결과

표3: 엘리멘테크 P570을 통과한 시료 A 사과주스성분 농축물의 파툴린 감소 조성물의 분석

도9 참조:

분석	처리되지 않은 전형적 공급물	제23회 가공 순환과정		제26회 가공 순환과정		제27회 가공 순환과정	
처리된 부피 bv	30.0	30.3		30.5		30.6	
pH	3.6	3.7		3.7		3.7	
가용성 고체 °Brix	25.0	24.1		24.0		24.22	
20℃에서의 전도성 µs/cm	3190	3220		3190		3130	
총폴리페놀릭스의 Abs <sub>325</sub> AU	0.945	0.822	(-13%)	0.825	(-13%)	0.829	(-12%)
흡광도 420nm	1.200	1.195	(<-1%)	1.192	(<-1%)	1.186	(-1%)
1cm cell path 560nm	0.154	0.154	(0%)	0.153	(<-1%)	0.157	(+2%)
파툴린 µg/ℓ	210	14	(-93%)	28	(-87%)	27	(-87%)
12 °Brix로 전환된 파툴린 µg/ℓ	98	6		13		13	

1. 총 폴리페놀의 양, 흡광도 및 파툴린에 관한 결과는 비교를 용이하게 하기 위해 25. Brix로 표준화되었다.

2. 세계건강기구의 지침은 파툴린의 제한량을 12. Brix에서 50ppb, 50µg/ℓ로 제시한다.

표4: 엘리멘테크 P570을 통과한 시료 A 사과주스성분 농축물의 파툴린 감소 조성물의 분석

도9 참조:



분석		처리되지 않은 전형적 공급물	제9회 가공 순환과정		제12회 가공 순환과정		제13회 가공 순환과정	
처리된 부피	bv	30.0	30.6		30.8		30.6	
pH		3.6	3.6		3.6		3.6	
가용성 고체	°Brix	25.0	23.9		24.0		23.8	
20℃에서의 전도성	μS/cm	3150	3110		3150		3120	
총폴리페놀릭스의 Abs <sub>325</sub>	AU	0.930	0.183	(-80%)	0.246	(-74%)	0.246	(-74%)
흡광도	420nm	1.166	0.609	(-48%)	0.655	(-44%)	0.650	(-44%)
1cm cell path	560nm	0.146	0.071	(-51%)	0.078	(-47%)	0.081	(-45%)
파툴린	μg/l	250	16	(-94%)	22	(-91%)	21	(-92%)
12 °Brix로 전환된 파툴린	μg/l	114	7		10		10	

1. 총 폴리페놀의 양, 흡광도 및 파툴린에 관한 결과는 비교를 용이하게 하기 위해 25. Brix로 표준화되었다.

2. 세계건강기구의 지침은 파툴린의 제한량을 12. Brix에서 50ppb, 50μg/l로 제시한다.

결과의 계속:

표 5: 엘리먼트크 P570 또는 엘리먼트크P700을 통과한 시료 B 사과주스성분 농축물의 파툴린 감소 조성물의 비교분석

분석		처리되지 않은 전형적 공급물	P570		P700	
			제28회 가공 순환과정		제14회 가공 순환과정	
처리된 부피	bv	30.0	30.2		30.6	
pH		3.6	3.6		3.5	
가용성 고체	°Brix	25.0	24.0		23.8	
20℃에서의 전도성	μS/cm	2900	2880		2900	
총폴리페놀릭스의 Abs <sub>325</sub>	AU	0.630	0.599	(-5%)	0.206	(-67%)
흡광도	420nm	0.669	0.655	(-2%)	0.385	(-42%)
1cm cell path	560nm	0.077	0.067	(-13%)	0.046	(-40%)
파툴린	μg/l	170	26	(-85%)	13	(-92%)
12 °Brix로 전환된 파툴린	μg/l	78	12		6	

1. 총 폴리페놀의 양, 흡광도 및 파툴린에 관한 결과는 비교를 용이하게 하기 위해 25. Brix로 표준화되었다.

2. 세계건강기구의 지침은 파툴린의 제한량을 12. Brix에서 50ppb, 50μg/l로 제시한다.

도9는 엘리먼트크 P570을 통과하는 가공과정을 선택하여 파툴린과 폴리페놀의 양을 비교한 것이다. 제10도는 엘리먼트크 P700을 통과하는 가공과정에 대한 유사한 데이터를 보여준다. 제9도에서 파툴린의 농도(μg/l)는 가공된 25. Brix 사과주스의 부피에 대하여 도시되었고, 가용성 고체(°Brix)도 같은 부피축에 대하여 도시되었다.

그래프에서,

42는 제23순환과정의 상부피 대 파툴린농도(μg/l)이다.

43는 제26순환과정의 상부피 대 파툴린농도(μg/l)이다.

44는 제27순환과정의 상부피 대 파툴린농도(μg/l)이다.

45는 제23순환과정의 상부피 대 총 폴리페놀릭스의 흡광도(AU)이다.

46는 제26순환과정의 상부피 대 총 폴리페놀릭스의 흡광도(AU)이다.

47는 제27순환과정의 상부피 대 총 폴리페놀릭스의 흡광도(AU)이다.

48는 상부피 대 가용성 고체(。Brix)이다.

도10에서 파툴린의 농도( $\mu\text{g}/\ell$ )는 가공된 25. Brix 사과주스의 부피에 대하여 도시되었고, 가용성 고체(。Brix)도 같은 부피축에 대하여 그래프로 도시되어 있다. 또한 부피축에 대하여 총 폴리페놀릭스의 흡광도를 그래프화 하였다.

제10도의 그래프에서,

49는 제9순환과정의 상부피 대 파툴린농도( $\mu\text{g}/\ell$ )이다.

50는 제12순환과정의 상부피 대 파툴린농도( $\mu\text{g}/\ell$ )이다.

51는 제13순환과정의 상부피 대 파툴린농도( $\mu\text{g}/\ell$ )이다.

52는 제9순환과정의 상부피 대 총 폴리페놀릭스의 흡광도(AU)이다.

53는 제12순환과정의 상부피 대 총 폴리페놀릭스의 흡광도(AU)이다.

54는 제13순환과정의 상부피 대 총 폴리페놀릭스의 흡광도(AU)이다.

55는 상부피 대 가용성 고체(。Brix)이다.

제11도와 제12도는 P570과 P700으로 각각 처리된 결과로부터 조사된 주스의 특징을 파악하기 위해 다른 누출 프로파일(leakage profile)에 초점을 맞춘 것이다.

제11도는 25. Brix 가공된 사과주스의 부피에 대하여 가용성 고체(。Brix)와 파툴린 농도( $\mu\text{g}/\ell$ )를 도시한 것이다.

56는 상부피 대 pH이다.

57는 상부피 대. Brix이다.

58는 상부피 대 파툴린농도( $\mu\text{g}/\ell$ )이다.

59는 상부피 대 전도도( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )이다.

60는 상부피 대 폴리페놀릭스의 흡광도(AU)다.

61는 상부피 대 420nm에서의 '색상' 흡광도다.

62는 상부피 대 560nm에서의 '색상' 흡광도다.

제12도는 25. Brix 가공된 사과주스의 부피에 대하여 가용성 고체(。Brix)와 파툴린 농도( $\mu\text{g}/\ell$ )를 도시한 것이다. 제11도와 마찬가지로 동일한 부피축에 대하여 도시되었다. 또한 동일한 부피축에 대하여 전도도( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )를 도시하였다.

63는 상부피 대 pH이다.

64는 상부피 대 。 Brix이다.

65는 상부피 대 파툴린농도( $\mu\text{g}/\ell$ )이다.

66는 상부피 대 전도도( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )이다.

67는 상부피 대 폴리페놀릭스의 흡광도(AU)이다.

68는 상부피 대 420nm에서의 '색상' 흡광도이다.

69는 상부피 대 560nm에서의 '색상' 흡광도이다.

도12의 모든 도시는 제14회 가공순환에 관한 것이다.

엘리먼테크 P700을 사용하는 것이 색상을 더 많이 감소시킨다는 점에 주목할 필요가 있다(즉, 시료 B에 대해 엘리먼테크 P570를 사용한 경우 420nm에서 단지 2 %만 감소된 데 반해 엘리먼테크 P700을 사용한 경우는 42%가 감소되었다).

파툴린 분석 :

표준 방법으로 역상 고분리 액체크로마토그래피를 사용하여 파툴린을 분석하였다.

### 산업상 이용 가능성

바람직한 형태로 실시되는 본 발명은 식품산업에서 이미 사용되고 있는 흡광 중합체나 이온 교환수지를 사용하는 장치 및 기술을 사용하여 과일주스 또는 과일주스의 농축물에서 파툴린을 상업적인 방법으로 감소시킬 수 있다. 상기의 참조문헌에서 R. Lyndon에 의해 언급된 기계를 예로 들 수 있다.

바람직한 형태로 실시되는 본 발명은 분명하게 확립된 특질을 가지는 합성흡착수지를 사용하여 맑은 사과주스로부터 전형적으로 90%씩 파툴린을 감소시키는 상업적으로 실시가 가능한 방법을 제공한다. 적절하게 고안되고 만들어진 장치내의 합성 흡착성 수지는 파툴린의 흡착과 독특한 방법에 의한 재생과정 사이를 반복적으로 순환한다.

1차적인 적용이 사과주스에서 파툴린을 감소시킨다면 상술한 방법으로 다른 과일주스(예컨대, 복숭아, 배, 바나나, 파인애플, 자두, 체리 및 포도)로부터 파툴린이 감소되지 않을 이유가 없다.

또한 중요한 것은 바람직한 합성 흡착수지는 바람직하게도 가공되는 사과주스로부터 색을 제거하지 않는다는 것이다. 이것은 중요하게 고려되어야 할 사항이다. 왜냐하면 주스의 가공과정에서 색이 감소되는 것은 바람직하지 않기 때문이다. 그렇지만 만약 색의 감소가 필요하다면 그것은 가공용기속에 파툴린을 감소시키는 수지 외에 적당한 흡착제를 넣어줌으로써 달성될 수 있다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

(i) 20Å mpw 미만의 마이크로포어가 풍부하고, 세공의 표면이 화학흡착력에 의해 파툴린을 보유할 수 있는 수지물질에 주스를 투입하는 단계; 및

(ii) 단계(i)로부터 파툴린 양이 감소된 주스를 수거하는 단계로 구성된 과일주스 중의 파툴린을 감소시키는 방법

#### 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 수지가 약염기의 작용기를 갖는 것을 특징으로 하는 방법

#### 청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 수지가 메소포어 및 매크로포어가 실질적으로 없는 것을 특징으로 하는 방법

#### 청구항 4.

제1항 내지 제3항의 어느 한 항에 있어서, 파툴린을 보유할 수 있는 크기의 마이크로포어가 풍부하지만, 최소세공크기가 용이하게 세척되는 형태로 세공에 보유된 파툴린이 알칼리성 용액에서 전환되는 것을 허용하기에는 불충분한 크기의 마이크로포어를 갖는 것을 특징으로 하는 방법

#### 청구항 5.

제1항 내지 제3항의 어느 한 항에 있어서, 상기 수지가 15Å mpw 이하의 마이크로포어를 풍부하게 갖는 것을 특징으로 하는 방법

#### 청구항 6.

제1항 내지 제3항의 어느 한 항에 있어서, 상기 수지가 5 내지 20Å mpw의 마이크로포어를 풍부하게 갖는 것을 특징으로 하는 방법

#### 청구항 7.

제1항 내지 제3항의 어느 한 항에 있어서, 상기 수지가 내부표면적은 넓지만 낮은 수은침투력을 갖는 것을 특징으로 하는 방법

#### 청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 수지가 900m<sup>2</sup>/g(BET)보다 큰 표면적을 갖는 것을 특징으로 하는 방법

#### 청구항 9.

제8항에 있어서, 상기 표면적이 1000 내지 1500m<sup>2</sup>/g(BET)인 것을 특징으로 하는 방법

#### 청구항 10.

제9항에 있어서, 상기 수지의 수은 침투력(d<sub>50,A</sub>)이 100 미만인 것을 특징으로 하는 방법

#### 청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 수지가 구체(求體), 과립 또는 섬유질 상(bed) 인 것을 특징으로 하는 방법

#### 청구항 12.

제11항에 있어서, 상기 구체, 과립 또는 섬유질이 직경 300 내지 1600 마이크론(micron)의 절단면을 갖는 것을 특징으로 하는 방법

### 청구항 13.

제12항에 있어서, 상기 수지가 스티렌 디비닐 벤젠 망상 공중합체 수지인을 특징으로 하는 방법

### 청구항 14.

제13항에 있어서, 상기 수지가 팽윤상태에서 과다가교결합된 것임을 특징으로 하는 방법

### 청구항 15.

제14항에 있어서, 상기 수지가 유사한 파툴린 추출 과정에서 이미 사용된 후에 재생된 것임을 특징으로 하는 방법

### 청구항 16.

제15항에 있어서, 상기 재생은 암모니아 또는 휘발성 염기를 사용하여 수지에 보유된 파툴린을 쉽게 세척되는 유도체로 전환하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법

### 청구항 17.

제16항에 있어서, 상기 전환은 수지와 접촉하는 높은 pH용액으로부터 적어도 실질적으로 그대로 암모니아나 휘발성 염기의 발생 또는 발현을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법

### 청구항 18.

제17항에 있어서, 암모니아 가스가 이미 발생 또는 발현되어 있는 것을 특징으로 하는 방법

### 청구항 19.

제18항에 있어서, 상기 재생이 파툴린 유도체를 세척한 후에 수지에 산을 공급하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법

### 청구항 20.

제19항에 있어서, 수지의 재생 이전에 20상부피 또는 그 이상의 범위(상부피범위(bed volume range)는 실질적으로 또는 관념적으로 단일한 주스농도에 대한 비율로 나타낸다.)로 상기 주스를 수지에 공급하는 것을 특징으로 하는 방법

### 청구항 21.

제20항에 있어서, 상기 주스를 약 4 내지 10상부피/시간의 속도로 공급되는 것을 특징으로 하는 방법

## 청구항 22.

제21항에 있어서, 상기 수지가 3차 아민 작용기를 가지지만 수지에 주스가 공급되는 동안에 수지가 주스의 산을 흡착하는 것을 감소시키기 위하여 (자유염기와 정반대되는 형태인) 산성의 형태로써 주스에 공급되는 것을 특징으로 하는 파툴린 감소 방법

## 청구항 23.

제22항에 있어서, 상기 수지가 0.5 내지 2.0미터 깊이의 상을 제공하는 것을 특징으로 하는 방법

## 청구항 24.

삭제

## 청구항 25.

삭제

## 청구항 26.

삭제

## 청구항 27.

파툴린이 가득 찬 수지를 담고 있는 높은 pH용액 환경에서 마이크로포어에 보유된 파툴린을 쉽게 세척되는 유도체로 전환 하기에 충분한 암모니아 가스 또는 휘발성 염기를 발생시켜서 마이크로포어에서 유도체를 세척하는 방법으로 구성된 마이크로포어 수지의 재생 방법

## 청구항 28.

제27항에 있어서, 높은 pH용액환경이 pH10 또는 그 이상인 것을 특징으로 하는 수지 재생 방법

## 청구항 29.

제27항 또는 제28항에 있어서, 암모니아가 생성되는 것을 특징으로 하는 수지 재생 방법

## 청구항 30.

제27항 또는 제28항에 있어서, 상기 수지가 세척단계후에 산에 노출되는 것을 특징으로 하는 수지 재생 방법

## 청구항 31.

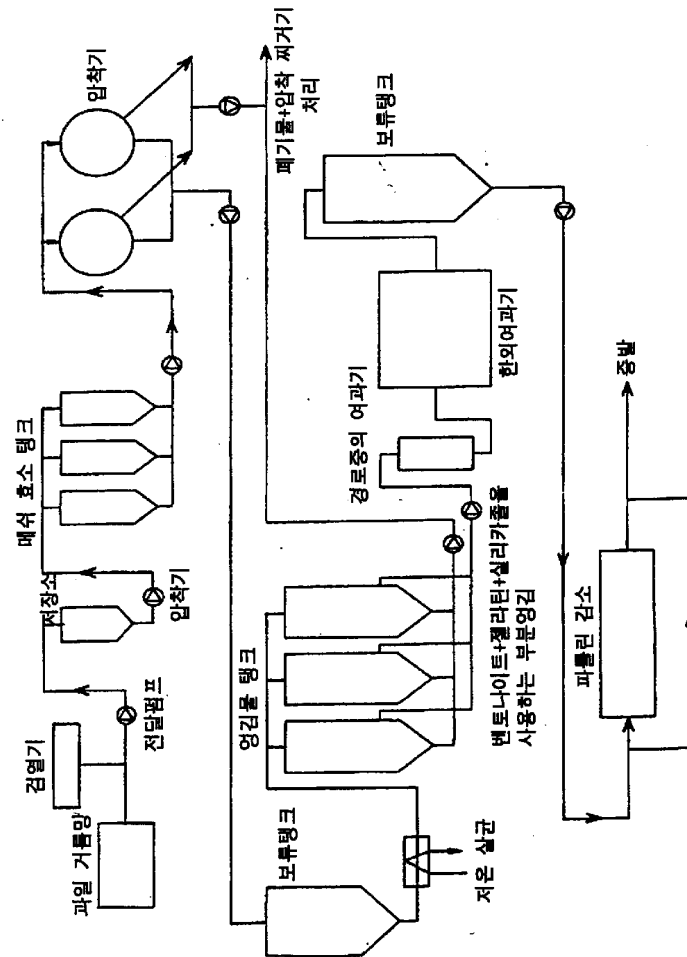
제30항에 있어서, 높은 pH환경이 수산화 칼륨이나 수산화 나트륨 또는 양자 모두에 의해 만들어지는 것을 특징으로 하는 수지 재생 방법

## 청구항 32.

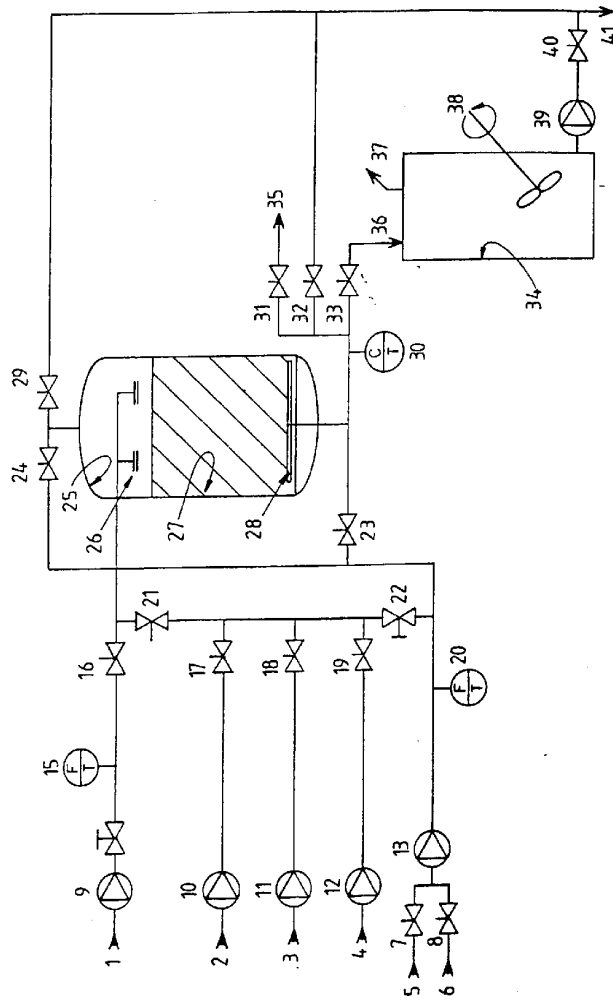
제31항에 있어서, 상기 산이 인산이나 시트르산 또는 양자 모두인 것을 특징으로 하는 수지 재생 방법

도면

도면1

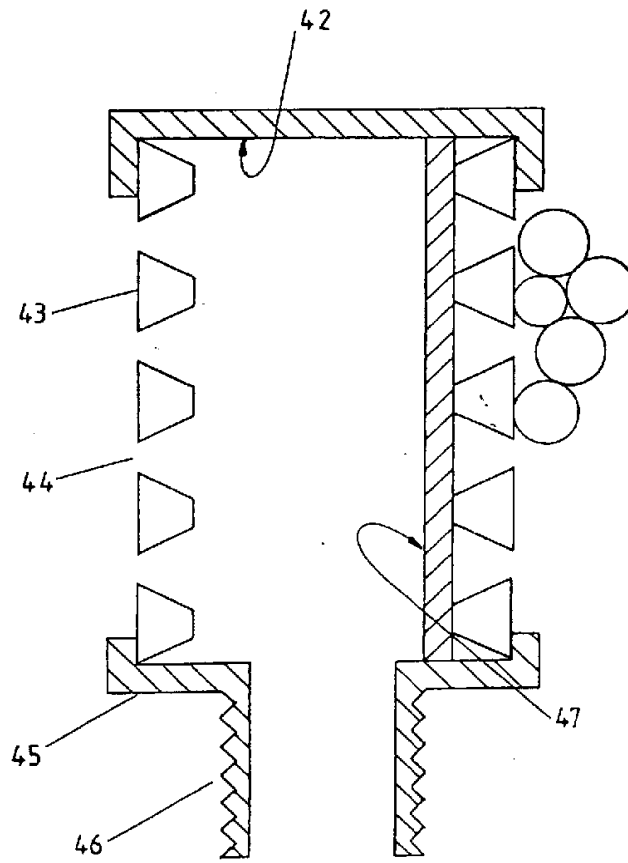


도면2

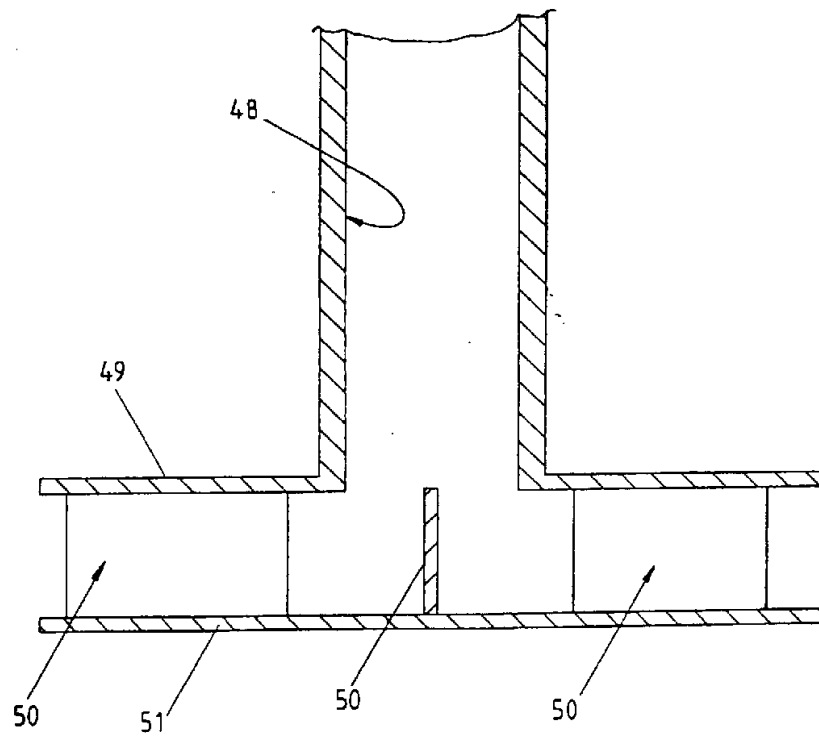




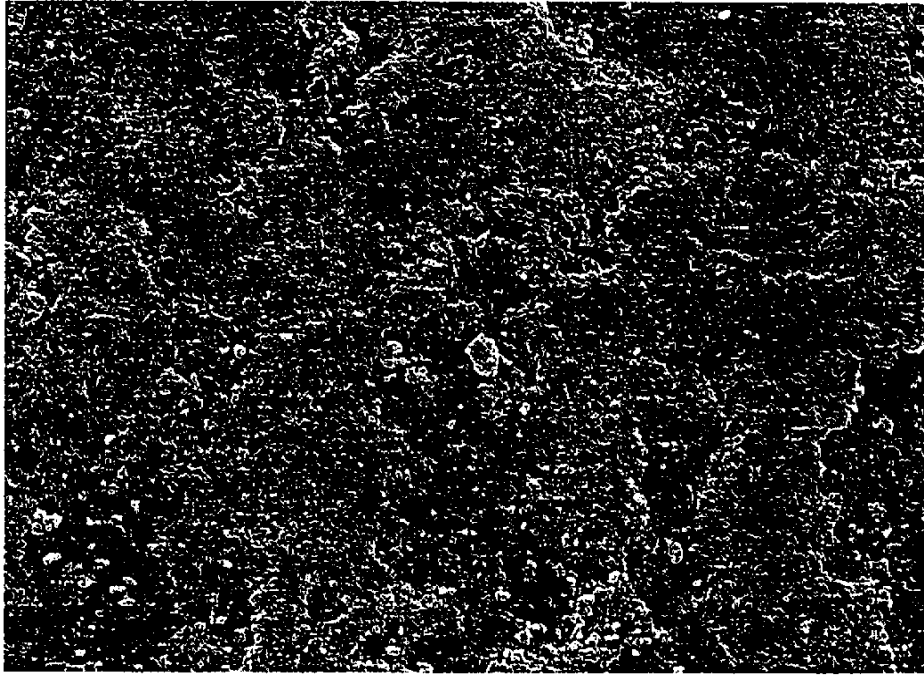
도면3



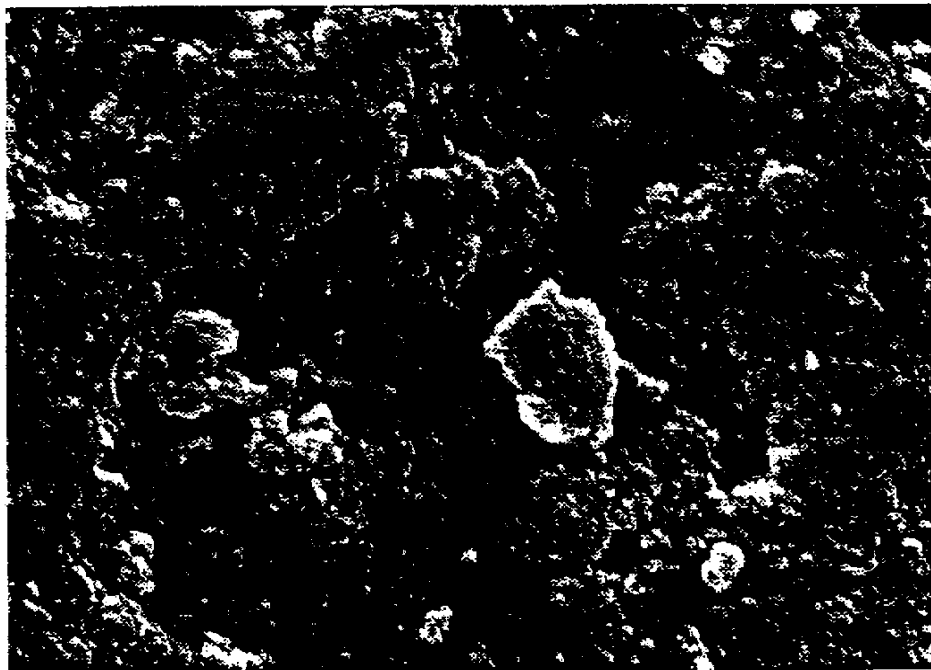
도면4



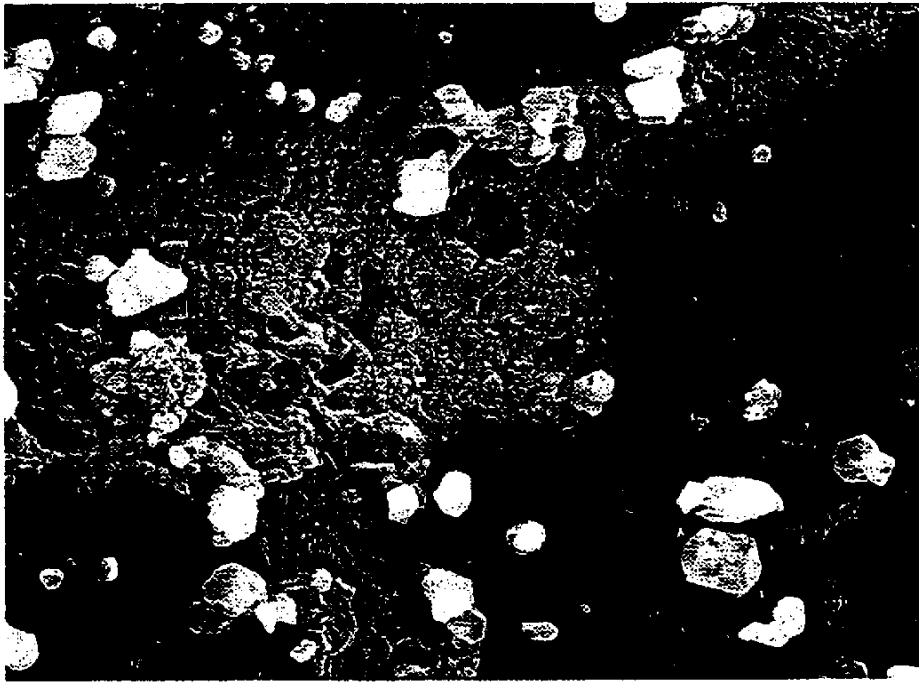
도면5



도면6



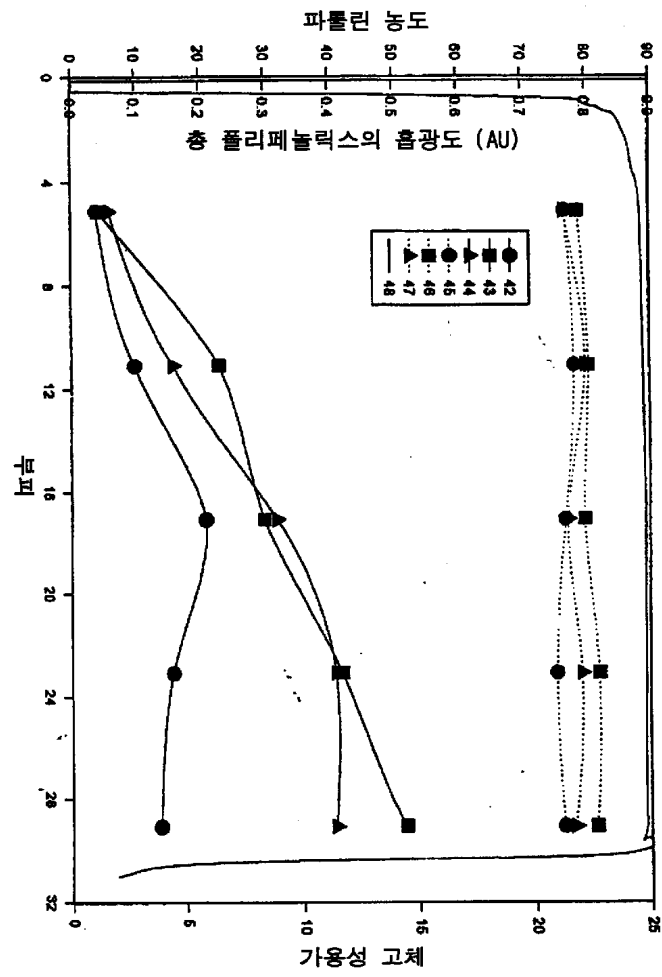
도면7



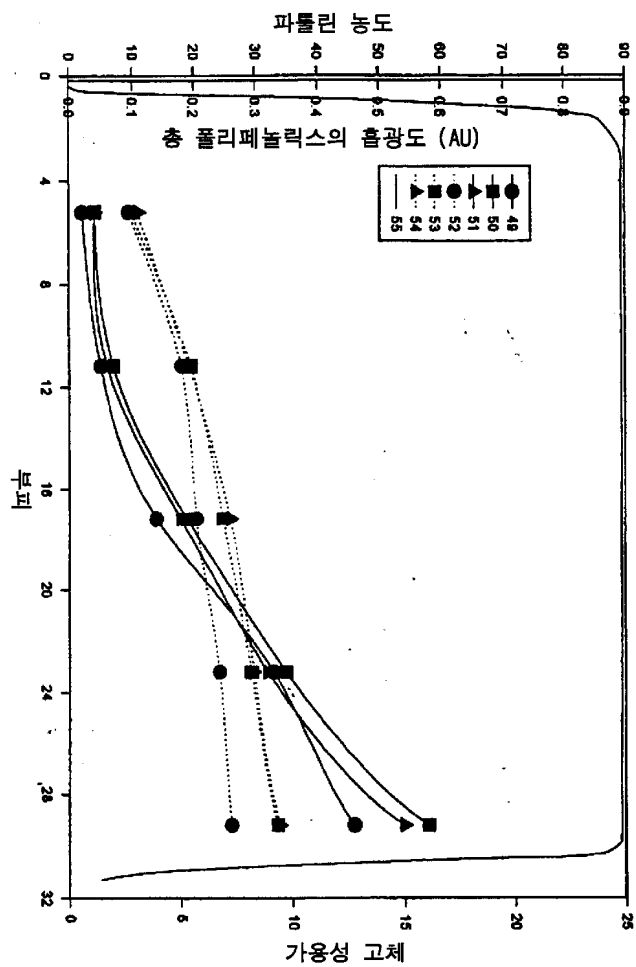
도면8



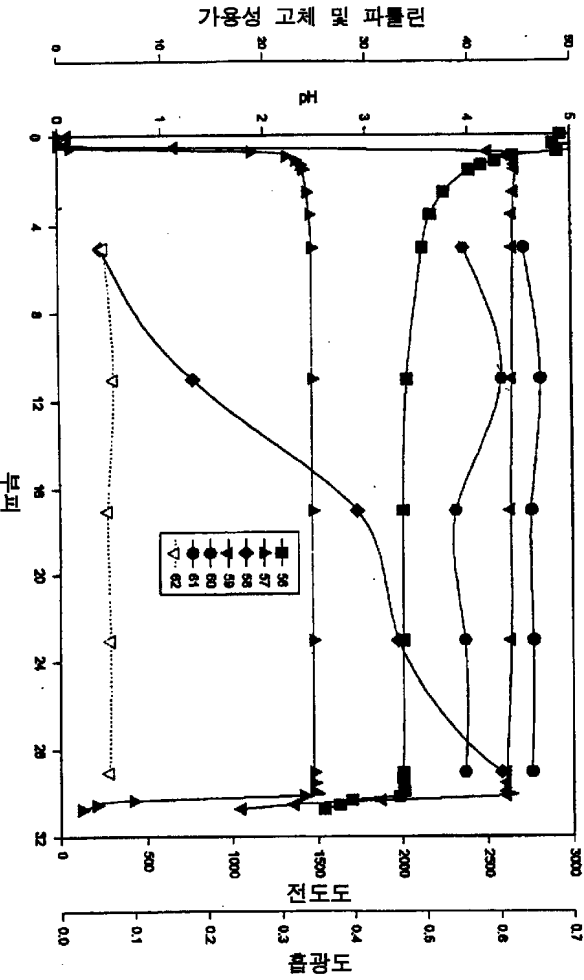
도면9



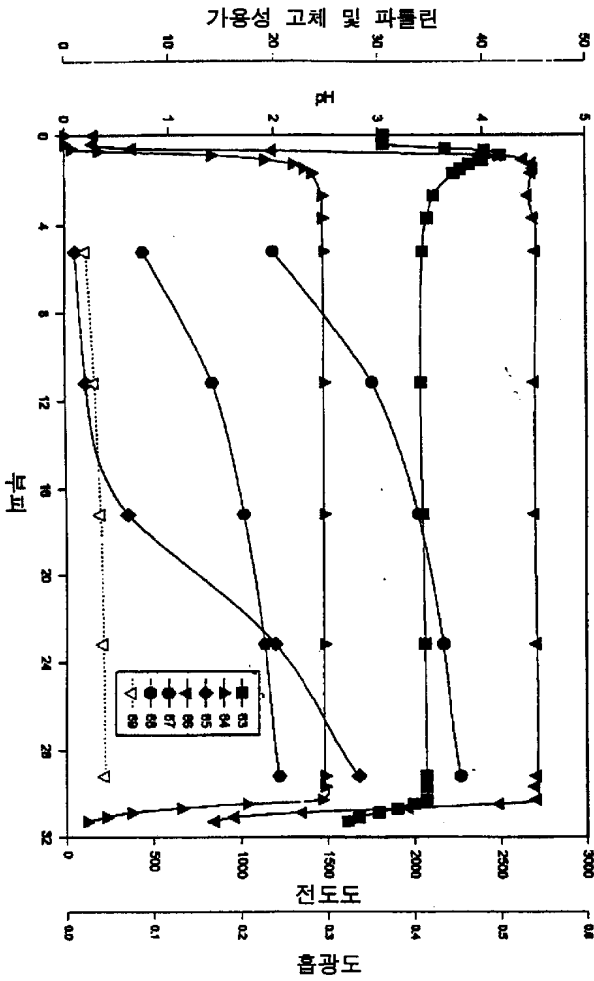
도면10



도면11



도면12



도면13

