



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0116770  
(43) 공개일자 2009년11월11일

(51) Int. Cl.

*C13D 3/12* (2006.01) *C12N 9/92* (2006.01)  
*C12P 19/24* (2006.01) *A23L 1/09* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7018212

(22) 출원일자 2008년01월24일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년08월31일

(86) 국제출원번호 PCT/FR2008/000085

(87) 국제공개번호 WO 2008/107560

국제공개일자 2008년09월12일

(30) 우선권주장

0700712 2007년02월01일 프랑스(FR)

(71) 출원인

뉘트리퍼스

프랑스공화국, 에프-82000 몽또방, 벨라스 프라 빠리, 20

앵스티튀 나쇼날 데 샹스 아플리케 드 툴루즈

프랑스 툴루즈 세텍스 4 에프-31077 아브뉴 드 랑 게이 135

(72) 발명자

라루자드, 뽀에르

프랑스공화국, 에프-82100 까스펠사라쟁, 슈멩 마 싸고, 페르 블랑슈

귀베르, 알랭

프랑스공화국, 에프-31750 에스칼갱, 뤼 까리에르 벨라이드자드, 14

우아른느, 프랑수아즈

프랑스공화국, 에프-31320 까스따네 톨로장, 뤼 프랑수와 에스빠탈리에, 18

(74) 대리인

이창훈

전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 고 프락토스 함량을 갖는 과일 당 시럽의 제조 방법 및 장치

(57) 요약

본 발명은 소르비톨을 함유하는 하나 이상의 과일, 특히 사과, 배, 플럼, 자두, 복숭아, 승도복숭아, 살구, 포도를 사용하여 이로부터 제1 주스를 추출하여 시행하는, 고 프락토스 함량을 갖는 당 시럽을 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 제1 주스는 45 ICUMSA 이하의 색도 및 0.4% 이하의 전도도성 재 함량을 갖는 맑고 탈염된 달콤한 주스를 수득하도록 가공된다. 이후 상기 맑고 탈염된 달콤한 주스를 사카로스에서 프락토스 및 글루코스로 가수분해되도록 가공한다. 상기 방법은 추가적으로 글루코스의 프락토스로의 이성화 및 상기 출발물질에 천연적으로 존재하는 솔비톨을 제거하는 단계를 포함한다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- 하나 이상의 최초 식물 원료물질로부터 맑고 탈염된 달콤한 주스를 제조하는 단계,
  - 상기 맑고 탈염된 달콤한 주스를 가공하여 슈크로스에서 프락토스 및 글루코스로 가수분해하는 단계; 이후 제 1 프락토스 분획으로 지칭되는 프락토스 분획 및 글루코스 분획을 함유하는 단당 조성물을 수득하는 단계,
  - 상기 제1 프락토스 분획과 글루코스 분획을 분리하고, 글루코스 분획내 함유된 글루코스를 프락토스로 이성화하여 제2 프락토스 분획으로 지칭되는 새로운 프락토스 분획을 형성하는 단계,
  - 상기 제1 및 제2 프락토스 분획을 합하고 농축하여 고 프락토스 당 시럽을 수득하는 단계를 포함하고,
- 1) 상기 하나 이상의 최초 식물 원료물질은 천연적으로 솔비톨을 함유하는 하나 이상의 과일로부터 수득하고,
- 2) 부분적으로 또는 전체적으로 솔비톨을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고 프락토스함량을 갖는 당 시럽 제조방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 식물 물질은 사과, 배, 플럼, 자두, 복숭아, 승도복숭아, 살구, 포도에서 선택되는 하나 이상의 과일에서 수득하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 식물 물질로부터 제1 주스를 추출하고 가공하여 45 ICUMSA 이하의 색도 및 0.4% 이하의 전도도성 재 함량을 갖는 맑고 탈염된 달콤한 주스를 수득하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 제1 주스는 하기 가공 단계를 거쳐 맑고 탈염된 달콤한 주스로 되는 것을 특징으로 하는 방법:

- 5000 내지 14000 g의 속도로 원심분리하는 단계,
- 1 kDa 내지 50 kDa의 컷-오프를 갖는 다공성막을 통한 한외여과 단계,
- 전기투석단계; 상기 제1 주스에서 부분 또는 전체적으로 이온 전하가 제거되도록 작동 파라미터가 선택된다,
- 음이온-교환 수지상에서의 크로마토그래피 및 양이온-교환 수지상에서의 크로마토그래피하는 단계.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 원심분리는 5000 g에서 수행되고, 한외여과는 2.5 kDa의 컷-오프를 갖는 한외여과막을 사용하여 수행하고, 막간압력은 7 bar로 하여 수행되는 방법.

### 청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 상기 전기투석은 50℃에서의 전도성이  $800 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  이하인 액체 조성물을 얻도록 선택된 작동 파라미터로 수행하는 것인 방법.

### 청구항 7

제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 크로마토그래피 단계는 강 양이온성 수지 및 약 음이온성 수지를 갖는 이온 교환 수지상에서 수행되는 것인 방법.

### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 크로마토그래피 단계는 전도도성 재 함량이 0.4% 이하인 탈색 및 탈염된 달콤한 주스가 수득될 수 있는 작동 파라미터로 이온 교환 수지상에서 수행되는 것인 방법.

#### 청구항 9

제3항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 맑고 탈염된 달콤한 주스를 수득하기 위해, 상기 원심분리단계 전에 상기 제1 주스에 하나 이상의 펙틴분해활성을 갖는 효소를 작용시키는 단계를 수행하는 것인 방법.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 고정된 형태의  $\beta$ -D-프락토포라노시다제 활성을 갖는 효소를 사용하여 상기 탈색 및 탈염된 달콤한 주스내 함유된 슈크로스를 가수분해하는 것인 방법.

#### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 고정된 형태의 글루코스 이소머라제 활성을 갖는 효소를 사용하여 글루코스를 프락토스로 전환하는 것인 방법.

#### 청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 용출 크로마토그래피에 의해 솔비톨을 제거하는 것인 방법.

#### 청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단당 조성물에 하기의 정제 및 이성화 단계를 시행하는 것인 방법:

- 상기 단당 조성물을 글루코스-프락토스 분리를 위한  $\text{Ca}^{2+}$  양이온성 수지 칼럼상에서 용출 크로마토그래피를 수행하여; 제1 프락토스 분획 및 글루코스 분획을 수득하는 단계,
- 상기 글루코스 분획에 대해 글루코스를 프락토스로 이성화하고, 글루코스-프락토스 분리를 위한  $\text{Ca}^{2+}$  양이온성 수지 칼럼상에서 용출 크로마토그래피를 수행하여; 제2 프락토스 분획을 회수하는 단계,
- 상기 제1 및 제2 프락토스 분획을 합하여 새로운 프락토스 분획을 만들고 이를 프락토스-솔비톨 분리를 위한  $\text{Ca}^{2+}$  양이온성 수지 칼럼상에서 용출 크로마토그래피를 수행하는 단계; 이때, 분획내 건조물질 총중량에 대해 5% 이하의 솔비톨 함량을 갖는 최종 프락토스 분획이 수득될 수 있는 작동 파라미터가 선택된다.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 상기 용출 크로마토그래피 단계는 글루코스-프락토스 분리 또는 프락토스-솔비톨 분리를 요구 되는대로 수행할 수 있는 두개의 교대로 작동하는 출구 밸브를 포함하는  $\text{Ca}^{2+}$  양이온성 수지칼럼을 사용하여 수행하는 것인 방법.

#### 청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 최종 프락토스 분획에

- 이온교환 수지상에서 크로마토그래피에 의한 탈염,
- 활성탄 처리,
- 농축단계를 수행하는 것인 방법.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, 상기 탈염은 강산성 양이온-교환 수지 및 강알칼리성 음이온-교환수지의 두 수지의 혼합 베드 상에서 수행되는 것인 방법.

#### 청구항 17

제15항 또는 제16항에 있어서, 상기 탈염은 0.2% 이하의 전도도성 재 함량을 갖는 조성물이 수득되는 공정 파라미터로 수행되는 것인 방법.

#### 청구항 18

제16항 또는 제17항에 있어서, 상기 탈염은 0.1% 이하의 전도도성 재 함량을 갖는 조성물이 수득되는 공정 파라미터로 수행되는 것인 방법.

#### 청구항 19

제15항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 활성탄 처리는 약 60℃에서 수행되는 것인 방법.

#### 청구항 20

제15항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 활성화처리후 여과단계가 후속되는 것인 방법.

#### 청구항 21

제15항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물 총중량에 대해 70% 이상의 당 농도를 갖는 고 프락토스 당 시럽이 얻어질 때 까지 저온 진공 증발 과정에 의해 농축을 수행하는 것인 방법.

#### 청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 오염을 방지하기 위해, 상기 탈색 및 탈염된 달콤한 주스, 단당 조성물, 프락토스 분획 중 하나, 글루코스 분획에서 선택되는 하나 이상의 당 조성물에 대해, 조성물 총 중량에 대해 60% 이상의 당농도가 얻어질 때까지 농축을 수행하는 것인 방법.

#### 청구항 23

- 천연적으로 솔비톨을 함유하는 하나 이상의 과일에서 수득되는 하나 이상의 최초 식물 원료물질로부터 제1 주스를 추출하기 위한 추출 장치,
- 상기 제1 주스에서 45 ICUMSA 이하의 색도 및 0.4% 이하의 전도도성 재 함량을 갖는 탈색 및 탈염된 달콤한 주스를 제조하기 위한 정제 장치,
- $\beta$ -D-프락토폴라노시다제 활성을 갖는 효소를 포함하는 반응기(13),
- 상기 단당 조성물에서 출발하여 프락토스 분획 및 글루코스 분획을 분리하는 수단(15),
- 글루코스 이소머라제 활성을 갖는 효소를 포함하는 반응기(19),
- 솔비톨 제거 수단을 포함하는, 고 프락토스 당 시럽 제조 장치.

#### 청구항 24

제23항에 있어서, 상기 정제 장치는

- 원심분리 장비(4),
- 1 kDa 내지 50 kDa의 컷-오프를 갖는 다공성막이 장착된 한외여과칼럼(5),
- 50℃에서의  $800 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  이하의 전도성을 갖는 액체 조성물을 수득하는 작동 파라미터로 작동가능한 전기투석기(7),
- 음이온-교환 크로마토그래피 칼럼(11a) 및 양이온-교환 크로마토그래피 칼럼(11b)를 포함하는 것인 장치.

#### 청구항 25

제23항 또는 제24항에 있어서,  $\text{Ca}^{2+}$  양이온성 수지 및 글루코스-프락토스 분리 또는 프락토스-솔비톨 분리를 요구되는 대로 수행할 수 있는 두개의 교대로 작동하는 출구 밸브를 갖는 용출 크로마토그래피 칼럼(15)을 포함하는 것인 장치.

#### 청구항 26

제23항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 탈염, 탈취, 탈색 및 존재할 수 있는 모든 과불린을 제거하고 농

축하는 것을 포함하는 프락토스 조성물의 최종 처리를 수행하는 장비를 포함하고, 상기 장비는

- 강산성 양이온-교환 수지 및 강알칼리성 음이온-교환수지의 두 수지의 혼합 베드를 갖는 크로마토그래피 칼럼 (23a; 23b),
- 출구가 여과장치와 연결된 활성탄 칼럼(25),
- 저온 진공 증발기를 포함하는 것인 장치.

## 명세서

### 기술 분야

- <1> 본 발명은 고 프락토스 당 시럽 분야에 관한 것이다. 특히 과일에서 고 프락토스 당 시럽을 제조하는 방법 및 장치에 관한 것이다.

### 배경 기술

- <2> 프락토스는 그 감각적 성질(과일 향미, 구강내 청량감) 및 식이적 성질(감미력 슈크로스의 1.5배, 낮은 속도의 장관 흡수, 비-인슐린 의존성 대사, 낮은 당지수(glycaemic index))로 인해 현재 산업계에서 지대한 관심을 받고 있다. 소비는 더이상 과일의 소비에 한정되지 않으며, 농식품업계에 의해 제조되는 많은 가공 제품의 소비에 의해 광범위하게 이루어진다(감미제, 감미 음료, 잼, 아이스크림, 과자 등).
- <3> 산업적 규모에서 프락토스를 생산하는 것은 글루코스를 프락토스로 전환하는 글루코스 이소머라제 활성을 갖는 효소를 사용한다(FR 2 073 697). 이러한 맥락에서 그리고 지금까지 두개의 주요 형태의 식물 원료물질이 글루코스원으로 제안되어왔다:
- <4> - 전분이 풍부한 식물(실질적으로 옥수수, 밀, 감자 등), 이로부터 전분을 추출하고 글루코스로 가수분해한다; 이후 이 글루코스를 프락토스로 전환한다;
- <5> - 당함유 식물(sacchariferous plants, 실질적으로 사탕수수, 사탕무), 이들로부터 주스를 추출한 후 가공하여 (예를 들면 US 6,406,548호에 개시된 방법에 의해), 맑고 탈염된 달콤한 슈크로스 주스를 얻는다; 이후 이 슈크로스를 가수분해하여 글루코스 및 프락토스의 단당 조성물을 형성한다(예를 들면 US 6,916,381에 개시된 방법에 의해); 글루코스를 정제한 후, 초기 프락토스 분획을 증강시키며 프락토스로 전환한다.
- <6> 치커리 뿌리, 다알리아 구근 및 예루살렘 아티초크 덩이줄기에서 수집된 이눌린(프락토스 폴리사카라이드)를 가수분해하여 농축 프락토스 조성물을 제조하는 것이 제안된 바 있다.

### 발명의 상세한 설명

- <7> 본 발명의 목적은 당함유식물, 전분이 풍부한 식물 및/또는 이눌린이 풍부한 식물 이외의 산물을 출발물질로 사용하여 고 프락토스 당 시럽을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- <8> 본 명세서에서, "고 프락토스 당 시럽"은 건조중량을 기준으로 95% 이상, 및/또는 당총중량을 기준으로 98% 이상의 프락토스를 함유하는 고 당 조성물을 의미한다. 간략하게 "본 발명에 따른 프락토스 시럽"도 그러한 당 시럽을 기술하는데 사용된다.
- <9> 본 발명은 특히 작동 방식, 출발 물질의 선택 및 최종 제품의 질이 전통적인 "프락토스 시럽" 제조방법에 경쟁할 수 있는 산업적 규모로 사용되는 제조방법을 제공하는 것이다.
- <10> 본 발명은 또한 이러한 방법을 실행하기 위한 산업적 장치를 제공한다.
- <11> 따라서 본 발명은 고 프락토스 당 시럽 제조방법에 관한 것으로, 이는:
- <12> - 하나 이상의 최초 식물 원료물질로부터 맑고 탈염된 달콤한 주스(sweet juice)를 제조하는 단계,
- <13> - 상기 맑고 탈염된 달콤한 주스를 가공하여 슈크로스를 프락토스 및 글루코스로 가수분해하는 단계; 이후 제1 프락토스 분획으로 지칭되는 프락토스 분획 및 글루코스 분획을 함유하는 단당 조성물을 수득하는 단계,
- <14> - 상기 제1 프락토스 분획과 글루코스 분획을 분리하고, 글루코스 분획내 함유된 글루코스를 프락토스로 이성화하여 제2 프락토스 분획으로 지칭되는 새로운 프락토스 분획을 형성하는 단계,

- <15> - 상기 제1 및 제2 프락토스 분획을 합하고 농축하여 고 프락토스 당 시럽을 수득하는 단계를 포함하며,
- <16> 1) 상기 하나 이상의 최초 식물 원료물질은 천연적으로 솔비톨을 함유하는 하나 이상의 과일로부터 수득하고,
- <17> 2) 부분적으로 또는 전체적으로 솔비톨을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <18> 상기 식물 물질은 바람직하게 사과(apples), 배(pears), 플럼(plums), 자두(prunes), 복숭아(peaches), 승도복숭아(nectarines), 살구(apricots), 포도(grapes)에서 선택되는 하나 이상의 과일로부터 수득된다. 환언하면, 본 발명에 따른 고 프락토스 함량을 갖는 당 시럽을 제조하는 방법은 사과, 배, 플럼, 자두, 복숭아, 승도복숭아, 살구, 포도에서 선택되는 하나 이상의 과일을 사용하여 수행되는 것을 특징으로 한다.
- <19> 본 발명에 따라 제1 주스는 바람직하게 상기 식물로부터 추출되고 가공되어 45 ICUMSA 이하의 색도 및 0.4% 이하의 전도도성 재 함량(conductometric ash content)을 갖는 맑고 탈염된 달콤한 주스를 수득한다. 이 제1 주스는 과일로부터 주스를 추출하는 방법에 의해- 특히 그라인딩 및 여과 및/또는 압착에 의해 수득된다. 이 제1 주스는 각각 하나 이상의 과일로부터 과일 주스를 추출하여 얻어진 수개의 과일 주스 혼합물을 구성한다.
- <20> 본 발명에 따른 방법은 또한 부분 또는 전체적으로 솔비톨을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다. 솔비톨은 상기 최초의 식물 원료 조성물에 포함된 하나 이상의 과일에 천연적으로 존재한다.
- <21> 본 발명은 사과, 배, 플럼, 자두, 복숭아, 승도복숭아, 살구, 포도와 같은 솔비톨이 천연적으로 존재하는 과일의 가공에 특히 적합한 고 프락토스 함량을 갖는 당 시럽을 제조하는 방법에 관한 것이다. 이들 과일은 유럽, 특히 프랑스에서 가장 광범위하게 경작되는 과일들이며, 매년 가장 높은 낭비율을 나타낸다. 본 발명은 바람직하게 이들 과일에 대한 새로운 산업적 가공 루트를 연다.
- <22> 본 발명에 따른 방법은 슈크로스를 가수분해한 후 글루코스 분획 및 프락토스 분획을 분리하는 단계, 및 글루코스를 프락토스로 전환하는 단계를 포함하며; 이는 당함유 식물을 사용하여 수행되는 프락토스 시럽의 제조시의 경우와 같다.
- <23> 그러나 본 발명에서 사용되는 과일들(사과, 배, 플럼, 자두, 복숭아, 승도복숭아, 살구, 포도)의 물리-화학적 성질과 조성은 당함유 식물과 매우 다르므로, 당함유 식물에 사용되는 추출 및 가공 방법은 상기 천연상태의 원료들에 적용될 수 없으며, 따라서 이들 과일들을 이러한 용도로 사용하는 것은 명백히 부적당하게 하는 것이 주목된다.
- <24> 특히 본 발명에 따른 방법에서, 이들 과일로부터 당들을 신속하고 쉽게 회수할 수 있도록 제1 주스를 추출하는 단계 및 이 제1 주스를 탈색되고 탈염된 달콤한 주스를 얻게 하는 가공 단계에 대한 작동 파라미터는 매우 정확하게 결정되어야 하며; 슈크로스 및 글루코스와 프락토스는 이들 과일내에 천연적으로 함유되어 있다.
- <25> 제1 주스(출발물질에서 바로 수득되는 원 주스)를 정화하고 탈염하는 단계는 본 발명에 따른 방법에서 매우 특별한 정제 원리 및 특히 45 ICUMSA 이하의 색도 및 0.4% 이하의 전도도성 재 함량을 갖는 맑고 탈염된 달콤한 주스를 수득하도록 특별히 결정된 시행 파라미터에 따라 수행된다.
- <26> 본 발명자들은 이러한 탈색 및 탈염된 달콤한 주스를 수득하는 것이 하기의 후속 단계의 성공에 중요한 관련이 있음을 발견하였다:
- <27> - 탈색 및 탈염된 달콤한 주스내 함유된 슈크로스를 가수분해하여 단당(simple sugars) 조성물을 제조하는 단계,
- <28> - 글루코스 및 프락토스를 분리하고, 솔비톨을 제거하는 단계,
- <29> - 글루코스를 프락토스로 이성화하는 단계,
- <30> 및 최종적으로 높은 품질의 프락토스 시럽을 수득하는 단계.
- <31> 본 발명에 따라 상기 제1 주스는 바람직하게 하기 가공 단계를 거쳐 맑고 탈염된 달콤한 주스가 수득된다:
- <32> - 5000 내지 14000 g의 속도로 원심분리,
- <33> - 1 kDa 내지 50 kDa의 컷-오프를 갖는 다공성막을 통한 한외여과,
- <34> - 전기투석; 작동 파라미터는 상기 제1 주스에서 최소한 부분적으로 이온 전하를 제거할 수 있도록 선택된다;
- <35> - 음이온-교환 수지상에서의 크로마토그래피 및 양이온-교환 수지상에서의 크로마토그래피

- <36> 상기 맑고 탈염된 달콤한 주스를 제조하는 단계는 상기 순서로 수행된다. 이는 각 단계들 사이에 다른 추가적인 단계가 도입되거나 개입하는 가능성(생산 단계 및/또는 두개의 연속적 단계 사이에)을 배제하지 않는다.
- <37> 본 발명에 따른 방법의 원심분리 및 한외여과 단계에 대한 작동 파라미터는 특히 제1 주스내 현탁액내 입자들 부분 또는 전체적으로 제거하여 650 nm에서 측정된 광학밀도가 0.10 U 이하인 맑은 주스를 얻도록 선택된다. 이를 위해 본 발명에 따라 원심분리는 바람직하게 5000 g에서 수행되고 한외여과는 바람직하게 2.5 kDa의 컷-오프를 갖는 한외여과막을 사용하고, 막간압력(trans-membrane pressure)을 7 bar로 하여 수행된다.
- <38> 본 발명의 특정 일 실시형태에 따라, 탈색 및 탈염된 달콤한 주스를 제조하기 위해, 원심분리기 전 펙틴분해 활성을 갖는 하나 이상의 효소를 상기 제1 주스에 작용시킨다. 특히 와인 및/또는 슬러지 제거용 과일주스를 위해 개발된 효소 및/또는 정화 단계는 특히 이 목적에 유용하게 사용될 수 있다.
- <39> 본 발명에 따른 방법의 한외여과 및 크로마토그래피 단계에 대한 작동 파라미터는 특히 전도도성 재 함량이 0.4%이하인 탈염 주스를 얻도록 선택된다. 이를 위해 전기투석이 바람직하게 본 발명에 따라 수행되며, 작동 파라미터는 50℃에서의 전도성이  $800 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  이하인 액체 조성물을 얻도록 선택된다. 시혜예로서, CMXsb 양이온막(MITSUBISHI) 및 AXE01 및/또는 ASW 음이온막(MITSUBISHI)이 바람직하게 사용된다. 막간에 적용되는 전압은 14 V이다.
- <40> 이온교환수지상에서의 크로마토그래피 단계에 관하여, 양이온 교환 크로마토그래피는 바람직하게 강 양이온성 수지로 수행되며, 음이온 교환 크로마토그래피는 바람직하게 임의로 강 음이온성 수지와 조합한, 약 음이온성 수지로 수행한다.
- <41> 양이온성 또는 음이온성 수지는 그들의 이온화 능력에 따라 강하거나 약한 것으로 기술된다. 강 양이온 수지는 그 pH 에 관계없이 매우 높게 이온화되며; 특히 설론기를 갖는 수지이다. 약 양이온 수지는 강한 산성 매질내에서는 더이상 이온화되지 않는다; 특히 이들은 카복실기를 갖는 수지 및 카복시메틸기를 갖는 수지이다. 강 음이온성 수지로 가장 많이 사용되는 것은 4급 아민기를 갖는 수지 및 3급 아민기를 갖는 수지이다. 약 음이온성 수지로 가장 많이 사용되는 것은 1급 및 2급 아민기를 갖는 수지이다.
- <42> 본 발명에 따라 이온교환 수지상에서의 크로마토그래피 단계는 전도도성 재 함량이 0.4% 이하, 바람직하게는 0.2% 이하인 탈색 및 탈염된 달콤한 주스가 수득되도록 이에 적합한 작동 파라미터가 선택되어 수행된다.
- <43> 전도도성 재 함량(광물성 염, 무기성 물질 및 유기산 함량과 실질적으로 연결되어 있다)는 통상 28° B 당 용액에 대해 20℃에서 전도도측정(즉, 전기전도성 측정에 의해)에 의해 결정된다. 전도성  $3.13 \mu\text{S}/\text{cm}$ 은 0.0018%의 전도도성 재 함량에 해당한다.
- <44> 본 발명에 따라 수득한 탈색 및 탈염된 달콤한 주스는 이후 슈크로스의 가수분해를 진행한다. 이를 위해  $\beta$ -D-프락토포라노시다제 활성(통상 인버타제로 알려져 있다)를 갖는 효소를 사용하여 효소적 가수분해가 시행된다. 이 효소는 바람직하게 본 발명에 따라 고정된 형태로 사용된다.
- <45> 일단 슈크로스가 가수분해되면, 주로 글루코스 및 프락토스로 구성된 단당 조성물이 회수되며, 이 중 글루코스는 프락토스로 전환될 것이다. 바람직하게 글루코스 이소머라제 활성을 갖는 고정화 형태의 효소를 사용하여 글루코스를 프락토스로 전환한다.
- <46> 본 발명에 따라 제조된 단당 조성물은 또한 무시할 수 없는 양의 솔비톨을 함유한다. 이 솔비톨은 최초 식물 원료물질내 하나 이상의 과일에서 유래된 것으로 본 발명에 따라 제조된 탈색 및 탈염의 달콤한 주스 및 단당 조성물내 양쪽 모두에서 발견되며, 본 발명에 따른 방법을 수행하는 중에 최소한 부분적으로 제거되어야 한다.
- <47> 이러한 맥락에서, 본 발명자들은 상기 솔비톨의 부분 또는 전체적인 제거가 용출 크로마토그래피에 의해 수행될 수 있음을 발견하였다. 또한 이러한 제거는 프락토스 및 솔비톨간의 선택적인 용출 크로마토그래피에 의해 매우 신속하고 용이하게 수행될 수 있다. 이를 위해 본 발명에 따른 바람직한 일 실시방법에 따라, 상기 단당 조성물은 하기와 같이 정제 및 이성화에 의해 가공된다.
- <48> 상기 단당 조성물은 글루코스-프락토스 분리에 적합한  $\text{Ca}^{2+}$  양이온성 수지상에서 용출 크로마토그래피를 수행한다. 그 결과 프락토스 분획 및 글루코스 분획이 수득된다. 솔비톨은 이들 두 분획내에 분배되어 있다. 이 프락토스 분획은 본 발명에서 제1 프락토스 분획에 해당한다.
- <49> 이러한 식으로 수득된 글루코스 분획은 이후 글루코스의 프락토스로의 이성화가 시행된다. 이후 프락토스-솔비

톨 분리에 적합한  $\text{Ca}^{2+}$  양이온성 수지상에서 용출 크로마토그래피를 수행한다. 최종 프락토스 분획내 솔비톨 함량이 건조중량에 대해 5% 이하가 되도록(분획내에서) 적합한 작동 파라미터를 선택한다.

- <50> 바람직한 본 발명의 일 실시형태에 따라 상기 용출 크로마토그래피 단계는 바람직하게 글루코스-프락토스 분리 또는 프락토스-솔비톨 분리를 요구되는 대로 수행하기에 적당한 두개의 교대로 작동하는 출구 밸브를 포함하는  $\text{Ca}^{2+}$  양이온성 수지칼럼을 사용하여 수행한다.
- <51> 바람직하게 엠벌라이트 시알 1320  $\text{Ca}^{2+}$  수지(롬 앤 하스, 프랑스)가 본 발명에 따른 용출 크로마토그래피 시행에 사용된다.
- <52> 본 발명에 따라 고 프락토스 함량을 갖는 당 시럽을 수득하기 위해 상기 최종 프락토스 분획에 탈염, 탈취, 탈색 및 존재할 수 있는 모든 파툴린(patulin)을 제거하고 장기 보관성을 개선시키기 위한 최종 처리를 시행한다. 이를 위해 본 발명에 따라 상기 최종 프락토스 분획은 바람직하게
  - <53> - 이온교환 수지상에서의 크로마토그래피에 의한 탈염
  - <54> - 활성탄 처리
  - <55> - 농축단계를 수행한다.
- <56> 본 발명에 따라 상기 탈염(demineralisation)은 바람직하게 두개의 수지의 혼합 베드상에서 수행된다: 강산성 양이온-교환 수지 및 강알칼리성 음이온-교환수지. 전도도성 재 함량이 0.2% 이하, 바람직하게 0.1% 이하인 조성물이 수득되도록 적합한 공정 파라미터를 선택한다.
- <57> 본 발명에 따라 활성탄 처리는 바람직하게 60℃에서 수행한다. 이 활성탄 처리는 존재할 수 있는 모든 파툴린(마이코톡신)을 제거하고 잔여 색깔 및 아민 악취를 제거하는 역할을 한다; 이 냄새는 크로마토그래피 수지의 사용에서 기인된다. 본 발명에 따라 이 활성탄 처리후 칼럼내에서 딸려들어온 탄소 입자를 제거하기 위한 여과 단계가 후속된다. 멸균 필터가 바람직하게 이 목적으로 사용된다.
- <58> 본 발명에 따른 최종 프락토스 분획은 당 농도가 조성물 총중량에 대해 70% 이상인 고 프락토스 (습식 조성물) 당 시럽이 얻어질 때 까지 바람직하게 저온 진공 증발 과정에 의해 농축된다.
- <59> 본 발명의 바람직한 실시형태에 따라, 프락토스 시럽 제조과정동안 발생할 수 있는 오염을 방지하기 위해, 상기 탈색 및 탈염된 달콤한 주스, 상기 단당 조성물, 프락토스 분획 중 하나, 상기 글루코스 분획에서 선택되는 하나 이상의 당 조성물상에서 조성물 총 중량에 대해 60% 이상의 당농도가 얻어질 때까지 농축한다. 본 발명에 따라 저온 진공 증발 과정이 바람직하게 사용된다.
- <60> 본 발명에 따른 방법에 의해 본 발명에 따라 프락토스 시럽으로 지칭되는 고 프락토스 함량의 당 시럽을 수득할 수 있다. 본 발명에 따른 프락토스 시럽은 최소한 미량 형태의 솔비톨 존재에 의해, 과일이 아닌 식물 원료물질에서 추출하는 선행 방법에 의해 제조되는 프락토스 시럽과 구별된다. 이러한 확인은 예를 들면 HPLC 분석에 의해 수행될 수 있다.
- <61> 특히 본 발명에 따른 프락토스 시럽은 건조 물질 총 중량에 대해 95% 이상, 및/또는 당총중량을 기준으로 98% 이상의 프락토스를 함유한다. 본 발명에 따른 프락토스 시럽은 건조 물질 총 중량에 대해 5% 이하의 솔비톨을 함유한다.
- <62> 본 발명에 따른 프락토스 시럽은 바람직하게 조성물 총 중량에 대해 70% 이상의 당농도를 갖는다.
- <63> 본 발명은 또한 본 발명에 따른 프락토스 시럽을 제조하는 방법의 시행을 위한 장치에 관한 것이다.
- <64> 본 발명 장치의 바람직한 일 실시형태에 따르면 이는
  - <65> - 천연적으로 솔비톨을 함유하는 하나 이상의 과일, 특히 사과, 배, 플럼, 자두, 복숭아, 승도복숭아, 살구, 포도에서 선택되는 하나 이상의 최초 식물 원료물질로부터 제1 주스를 추출하기 위한 추출 장치,
  - <66> - 상기 제1 주스에서 45 ICUMSA 이하의 색도 및 0.4% 이하, 바람직하게는 0.2% 이하의 전도도성 재 함량을 갖는 탈색 및 탈염된 달콤한 주스를 생산하기 위한 정제 장치,
  - <67> - 상기 탈색 및 탈염된 달콤한 주스에 함유된 슈크로스를 가수분해하여 단당 조성물을 얻기에 적합한, 바람직하게 고정화된  $\beta$ -D-프락토포루라노시다제 활성을 갖는 효소를 포함하는 반응기,

- <68> - 상기 단당 조성물에서 출발하여 프락토스 분획 및 글루코스 분획을 분리하는 수단,
- <69> - 글루코스를 프락토스로 전환하기에 적합한, 바람직하게 고정화된 글루코스 이소머라제 활성을 갖는 효소를 포함하는 반응기,
- <70> - 솔비톨 제거 수단을 포함한다.
- <71> 본 발명에 따라 상기 정제 장치는 바람직하게
- <72> - 원심분리 장비
- <73> - 1 kDa 내지 50 kDa, 예를 들면 2.5 kDa의 컷-오프를 갖는 다공성막이 장착된 한외여과칼럼,
- <74> - 50℃에서의  $800 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  이하의 전도성을 갖는 액체 조성물을 수득하기에 적합한 작동 파라미터로 작동가능한 전기투석기,
- <75> - 음이온-교환 크로마토그래피 칼럼(바람직하게 약 음이온 수지를 포함) 및 양이온-교환 크로마토그래피 칼럼(바람직하게 강 양이온 수지를 포함).
- <76> 본 발명에 따른 상기 장치는 바람직하게  $\text{Ca}^{2+}$  양이온성 수지(예를 들면 앰벌라이트 시알 1320  $\text{Ca}^{2+}$  수지(룸 앤 하스, 프랑스))를 가지며 글루코스-프락토스 분리 또는 프락토스-솔비톨 분리를 요구되는 대로 수행할 수 있는 두개의 교대로 작동하는 출구 밸브를 갖는 용출 크로마토그래피 칼럼을 포함한다.
- <77> 본 발명에 따른 상기 장치는 바람직하게 탈염, 탈취, 탈색 및 존재할 수 있는 모든 파툴린을 제거하고 농축하는 것을 포함하는 프락토스 조성물의 최종 처리를 수행하기에 적합한 장비를 포함한다. 이를 위해 상기 장비는
- <78> - 두 수지의 혼합 베드를 갖는 크로마토그래피 칼럼: 강산성 양이온-교환 수지 및 강알칼리성 음이온-교환수지,
- <79> - 활성탄 칼럼(출구가 여과장치와 연결됨),
- <80> -저온 진공 증발기.
- <81> 본 발명은 또한 상기 언급한 또는 하기 후술하는 모든 또는 일부를 특징으로 하는, 본 발명에 따른 프락토스 시럽 제조 방법 및 장치에 관한 것이다.
- <82> 본 발명의 다른 목적, 특징 및 이점은 하기 실시예 및 참조 도면을 통해 더욱 상세히 설명되며, 본 발명은 이들 실시예와 도면에 제한되지 않는다.

## 실시예

- <85> 본 발명에 따른 특히 바람직한 일 실시형태의 방법을 후술한다.
- <86> 유압 컨베이어(1)상에 적재된 과일을 세척하고 그라인딩 및 여과에 의해 추출하는 장치(2)내로 이송하였다. 출구에서 제1 주스를 수득한다.
- <87> 상기 제1주스를 제1저장용기(3)에 수집하고 원심분리장치(4)로 이송하여 0.1 U 이하의 광학밀도(OD; 650nm에서 측정)를 갖는 맑은 주스를 수득한다.
- <88> 6.3리터 부피의 연속 수직볼(관형) 원심분리기(모델: SHARPLES AS 16)로 파이렛 장비를 구축하고 하기 파라미터로 작동한다:
- <89> - 5000 g로 가속,
- <90> - 시간당  $6 \text{ m}^3$ 의 가공 용량으로, 10분간 체류시간(residence time),
- <91> - 작동온도 20℃.
- <92> 이러한 조건하에서 90% 이상의 광학밀도 감소를 얻을 수 있다(사과주스로 수행한 테스트에서 얻은값):
- <93> - 최초 OD가 1.5 U인 현탁액에 대해서는 94%(최종 OD 0.09 U)
- <94> - 최초 OD가 1 U인 현탁액에 대해서는 91%(최종 OD 0.09 U)
- <95> - 최초 OD가 1.5 U인 현탁액에 대해서는 96%(최종 OD 0.06 U).

- <96> 원심분리단계전에, 용기(3)에 펙틴분해활성(pectolytic activity)을 갖는 효소를 넣어 미리 맑게 할 수 있다. 이런 경우 상기 정의된 작동 조건하에서 원심분리한 후, 상등액은 650 nm에서 측정시 0.05 U에 가까운 OD를 갖는 것이 수득된다.
- <97> 원심분리되고 맑게된 과일 주스를 컷-오프 2.5 kDa의 폴리에테르 설펜 한외여과막으로 장착된 일련의 한외여과 칼럼(5)을 통과시킨다.
- <98> 이 한외여과 단계의 출구에서 탈색된 여액이 병(6)에 회수된다.
- <99> 한외여과 속도가 줄어들때 잔여물을 세척하여 당 손실을 최소화한다.
- <100> 파일럿 장치에서, 한외여과는 표면적  $1.77 \text{ m}^2$ 를 갖는 박막 한외여과막을 장착한 TIA 한외여과 컬럼(프랑스)로 수행한다.
- <101> 이들 막에 노출된 작동 압력은 최대온도  $50^\circ\text{C}$ 에서 4.6에서 26 bar로 변경한다.
- <102> 이 파일럿 플랜트로 각 테스트에서 100 리터의 사과즙스가 가공될 수 있다. 하기 작동 파라미터를 사용하여 평균 90%의 탈색속도를 수득한다:
- <103> - 재순환 펌프: 용량 900 l/h
- <104> - 막간 압력(TMP): 7 bar
- <105> - 여액 용량: 막 표면적  $\text{m}^2$  당 5.6 l/h (이 용량은 가공중 지속적으로 감소하며, 용량은 매 10 리터마다 초기 용량의 3.5%씩 감소한다).
- <106> 이후 상기 주스는 전기투석기(7)를 통과하여 과일즙스내 초기에 존재하던 염 및 유기산의 농도를 감소시킨다.
- <107> 전기투석은 이온 용액에 사용되는 분리법이다. 용액내 이온의 이동을 위해 기동력을 생성하는 전장 및 이온 이동의 선택성을 보장하고 용액의 이온전하 부분을 이동시키는 이온침투성 막을 사용한다.
- <108> 파일럿 장치에서, AQUALYSEUR P1 전기투석기(프랑스 EIVS사)가 사용되었으며, 두 세트의 막으로 테스트하였다:
- <109> - 각각 양이온성 막, 두개의 분리 프레임 및 음이온성 막을 포함하는 20개의 전기투석 셀 스택: 전체 셀 세트는 각각  $0.138 \text{ m}^2$  및  $0.276 \text{ m}^2$ 의 막 전체유효표면적을 가진다(SELEMION AMV 및 CMV 셀, 일본 아사히 유리사 시판),
- <110> - EURODIA (프랑스) 제공 EURB-10 스택; 10개의 활성 셀은 22개의 CMX sb 양이온성막 및 10개의 AXE 01 음이온성막으로 구성된다(NEOSEPTA-TOKUYAMA CORPORATION, 일본); 이 스택의 전체 활성 표면적은  $0.2 \text{ m}^2$ 이다; 전극은 애노드는 TiPt로 만들어지고, 캐소드는 스테인레스강으로 만들어진 것이다.
- <111> 전기투석기는 하기로 이루어진다:
- <112> - 3개의 용기: 제1 용기(7a)는 탈염될 주스를 포함하며, 제2 용기(7b)는 전해질 및 제3 용기(7c)는 탈염단계후 회수되는 염수(brine)를 함유한다;
- <113> -  $400 \text{ l.h}^{-1}$  재순환 용량을 갖는 3개의 펌프(폴리프로필렌 자기 구동 헤드 장착);
- <114> - 가공 제품의 회수 및 그 유속 조절용 볼 밸브.
- <115> 이 단계는 일부 유기산 및 수분되는 양이온을 추출하는 전-탈염에 사용된다. 유기산 및 수반 양이온의 제거는 매질의 전도성을 감소시킨다. 전도성의 감소는 시간에 걸쳐 모니터링한다. 탈염속도는 그 초기 염 함량 및 가공 시간에 따라 50 내지 97%로 하였다. 가공 시간은 예컨대 사과즙스의 경우 약 10분으로 한다.
- <116> 전기투석에 의한 탈염용 용액의 당 농도는 용액 총 중량에 대해 12 내지 50%로 다양할 수 있다.
- <117> 전기투석기(7)의 출구에서 상기 달콤한 주스는 통상 주스 총 중량에 대해 12 내지 50%의 당 농도를 가지며, 온도는 약  $40^\circ\text{C}$ 이다. 회석 시럽의 오염 우려를 피하기 위해, 이 단계에서 전-농축되었다. 당농도가 조성물 총 중량에 대해 약 60%가 될 때까지 저온 진공하에서 전 농축을 시행한다.
- <118> 이를 위해 전기투석기(7)에서 방출된 상기 달콤한 주스를 용기(8)에 수집하고 진공 증발기(9)로 이송되었다. 농

축된 제품은 저장 용기(10)로 이송된다.

- <119> 탈색 및 탈염은 두개의 분리된 수지 베드상에서 이온 교환 크로마토그래피에 의해 완결되었다. 이를 위해 전-탈색 및 전-탈염 주스를 강 양이온성 수지를 갖는 제1 칼럼(11a)을 통과시킨 후, 약 음이온성 수지를 갖는 제2 칼럼(11b)을 통과시킨다.
- <120> 파이릿 테스트는 Masterflex<sup>®</sup> 연동 펌프에 의해 공급되는 이중벽 유리 컬럼(프랑스 NORMARVER사)으로 수행하였다. 제1 칼럼은 80 ml의 강 양이온성 수지 Amberlite<sup>™</sup> FPC22H를 포함하였다. 제2 칼럼은 약 음이온성 수지인 Amberlite<sup>™</sup> FPA51 80 ml를 함유하였다.
- <121> 이들 수지는 MgSO<sub>4</sub>에 3회 포화시켜 부동태화시킨 후 다시 재생하여 사용하였다.
- <122> 컬럼의 상부에서 흐름을 촉진하기 위해, 불활성 수지층(Amberlite<sup>™</sup> RF14) 을 상기 이온 교환 수지위에 가하였다.
- <123> 탈염용 용액의 당용액은 조성물 총중량에 대해 12 내지 50%로 다양하게 할 수 있다.
- <124> 사이클에서 제조 단계의 지속시간은 전-탈염 속도에 의존한다. 적용된 공급 유속은 5.5 BV.h<sup>-1</sup> (시간당 기질 베드 부피당 칼럼을 통과하는 산물의 부피)이었으며 이는 유속 440 ml.h<sup>-1</sup>에 대응하였다.
- <125> 탈색-탈염 단계는 음이온성 칼럼의 출구에서 전도도성 재 함량이 0.4% 이하, 바람직하게는 0.1% 이하인 때 완결된 것으로 간주된다.
- <126> 양이온성 수지 및 음이온성 수지는 각각 수지 1 리터당 0.1 kg의 순수한 HCl 및 NaOH로 재생한다. 재생에 필요한 물의 양은 2-리터 과일릿 플랜트에 대해 20 리터이다.
- <127> 상기 제1상의 종말에 수득되는 탈색 및 탈염된 달콤한 주스는 용기(12)에 회수된 후 슈크로스 가수분해를 시행한다. 이 농축된 달콤한 주스는 주로 슈크로스, 프락토스 및 글루코스와 약간의 솔비톨로 이루어져있다.
- <128> 슈크로스의 가수분해는 β-D-프락토포루라노시다제를 고정화형태로 포함하는 연속 고정-베드 반응기(13)에서 일어난다. 반응기(13)는 하방으로 흐르게 공급된다.
- <129> 반응기(13)내로 이송되기 전에, 상기 탈색 및 탈염된 달콤한 주스는 버퍼 용기를 통과하는데, 이 버퍼용기내의 pH는 사용되는 효소의 촉매작용에 적절한 pH, 본 경우에는 약 30℃에서 4.5로 조정되어있다.
- <130> 반응기(13)의 초기 공급 유속은 상기 탈색 및 탈염된 달콤한 주스내 초기 슈크로스 함량에 의존하여 0.3 내지 1 BV.h<sup>-1</sup>로 할 수 있다. 반응 중에 온도를 상승시켜 효소활성 손실을 보정하여 슈크로스 가수분해속도를 99% 이상으로 유지하였다. 온도 변경 증가분은 1℃이고 60℃까지 하였다. 이 단계에서 수득된 단당 조성물은 하기 실시예에서 "과일 전화물(fruit invert)"로 지칭된다.
- <131> 이러한 가수분해에 의해 생성된 단당 조성물은 실질적으로 글루코스 및 프락토스(미량의 슈크로스가 존재할 수 있다) 및 무시할 수 없는 양의 솔비톨(과일마다 과일 종류마다 다를 수 있다)을 함유한다. 이를 용기(13a)에 수집한다.
- <132> 과일에 따라 건조 물질 총중량에 대해 6% 이상의 솔비톨을 함유하는 단당 조성물을 얻을 수 있다.
- <133> 단당 조성물은 용기(14)에 수거되어 글루코스-프락토스 분리를 허용하도록 조절되는 일련의 용출 크로마토그래피 칼럼(15)을 통과하였다. 사용된 수지는 Ca<sup>2+</sup> 양이온성 수지이다. 역 삼투압으로 정제한 물로 분리를 수행한다. 수지의 산화를 예방하기 위해 용출물 및 공급액은 플래스 플라스크(15a)내에서 탈가스처리한다.
- <134> 크로마토그래피 칼럼의 출구에서 프락토스 분획 및 글루코스-풍부 분획이 수득된다. 단당 조성물에 함유되었던 솔비톨은 프락토스 및 글루코스 분획사이에 분배된다.
- <135> 크로마토그래피 칼럼(15)(프락토스-글루코스 분리 크로마토그래피에 이어)에서 나온 글루코스 분획은 초기에 용기(16)에 수집된다. 오염 위험을 제한하기 위해, 이 분획을 신속하게 저온에서 작동하는 진공 증발기(17)를 사용하여, 당농도를 조성물 총중량에 대해 약 60%가 되도록 신속하게 농축한다. 농축된 글루코스 분획을 용기(18)에 회수한다.

- <136> 글루코스에서 프락토스로 이성화하는 단계는 글루코스 이소머라제를 고정화한 형태로 포함하는 고정-베드 반응기(19)내에서 연속적으로 수행한다. 반응기(19)는 하방 흐름으로 공급된다.
- <137> 이성화전에, 상기 농축 글루코스 분획은 ( $K^+$ ,  $OH^-$ )용액으로 pH를 7로 조정된 버퍼 용기(미도시)를 통과한다.
- <138> 완충되고  $MgCl_2$  용액과 혼합한 농축 글루코스 분획(최종 농도 3 mM)을 일정한 유속으로 반응기(19)에 보낸다. 반응기(19) 출구에서, 건조 물질 총 중량에 대해 약 48%의 프락토스 및 52%의 글루코스를 함유하는 시럽을 용기(20)에 수집한다.
- <139> 효소활성 소실은 반응기(19)의 온도를 점진적으로 상승시켜 상쇄한다. 반응기(19) 온도 변경 증가분은 1℃이다. 반응기(19)의 온도 범위는 35℃ 내지 60℃로 고정한다.
- <140> 용기(20)내 수집된 시럽내 글루코스 및 프락토스를 분리하기 위해, 이 시럽을 용기(14)를 통해 크로마토그래피 칼럼(15)으로 돌려보내고, 이 용기(14)내에서 탈색 및 탈염된 달콤한 주스에서 슈크로스 가수분해 단계에서 얻은 단당 조성물과 혼합된다.
- <141> 크로마토그래피 칼럼(15)에서 방출된 프락토스 분획은 다시 이들 크로마토그래피 칼럼(15)을 순환한다. 분획이 크로마토그래피 칼럼을 한번더 순환할 때, 칼럼은 프락토스-솔비톨 분리가 일어나도록 조정한다.
- <142> 특히 칼럼(15)의 작동 파라미터는 솔비톨을 조성물내 건조물질 총 중량에 대해 5% 이하로 함유하는 최종 프락토스 분획을 얻을 수 있도록 조정된다.
- <143> 거의 솔비톨이 제거된 이 최종 프락토스 분획은 먼저 저온에서 작동하는 진공 증발기(21)를 사용하여 전체 분획 총중량(습식 분획)에 대해 약 60%의 당 농도로 농축된후 용기(22)에 수집된다.
- <144> 시판전에 이 프락토스 시럽은 탈염, 탈취, 탈색 및 존재할 수 있는 모든 파툴린(patulin)을 제거하고 장기 보관성을 개선시키기 위한 일련의 최종 처리를 시행한다.
- <145> 이 프락토스 시럽은 먼저 두개의 수지 혼합물에 의해 제조되는 혼합 수지 베드상에서 크로마토그래피에 의해 탈색 및 탈염된다: 강한 산성 양이온 교환 수지 및 강한 알칼리 음이온 교환수지.
- <146> 두 크로마토그래피 칼럼(23a 및 23b)는 이 목적을 위해 시리즈로 사용된다. 먼저 제1 칼럼(23a)이 포화되고, 재생된다. 이후 전체 흐름이 제2 칼럼(23b)을 통과한다. 재생에 뒤이어, 제1 칼럼(23a)이 제2 위치에서 사용되고 흐름은 다시 두 칼럼을 시리즈로 통과한다.
- <147> 상기 조성물이 이 혼합 수지 베드를 떠날 때, 조성물내 전도도성 재 함량은 약 0.2% 또는 그 이하에 불과하다.
- <148> 탈색 및 탈염된 프락토스 시럽은 용기(24)에 수집된다.
- <149> 두번째 단계에서 상기 프락토스 시럽은 아민 냄새, 존재할 수 있는 패툴린 및 잔여 색깔을 제거하기 위해 활성탄 처리를 시행한다. 이 처리는 칼럼(25)에서 수행되며, 처리온도는 60℃이다.
- <150> 탄소 트랩(26)이 칼럼(25) 출구에 장착되어 있다.
- <151> 이러한 방식으로 처리된 프락토스 시럽은 저온에서 작동하는 진공 증발기(27)를 사용하여, 조성물 총중량에 대해 약 70%의 당농도를 갖도록 최종 농축된다.
- <152> 조성물 총중량에 대해 약 70%의 당농도를 갖는 최종 프락토스 시럽은 탱크(28)에 저장되어 그 상태로 소비될 수 있는 최종 제품으로서 포장되거나, 및/또는 전환을 위해 다른 농-식품 분야로 선적을 기다린다.
- <153> 전술한 본 발명에 따른 방법의 일부 또는 모든 단계를 사용하여, 사과주스에서(실시예 1), 복숭아 주스(실시예 2) 및 멜론과 배 주스 혼합물(실시예 3)에서 당 시럽을 수득하였다.
- <154> 실시예 1:
- <155> 미리 농축한 사과 주스를 사용하여 본 발명에 따른 프락토스 시럽 제조 방법을 수행하였다. 초기 주스 및 수득된 시럽의 물리-화학적 성질을 하기 표 1에 나타내었다:

[표 1]

물리화학적 특징	프락토스 시럽
20℃에서의 굴절율(° 브릭스)	70
30° 브릭스에서의 pH(+/- 1)	4.68
전도도성 재(중량%)	0.002
28° B에서의 전도성( $\mu$ S/cm)	4
50° 브릭스에서 색(ICUMSA)	<2
프락토스(전체당중%)	98.9%
글루코스(전체당중%)	0.9%
슈크로스(전체당중%)	0.2%
솔비톨/전체당(%)	<4.5%

도 2는 수득된 사과 당 시럽에 대한 HPLC 스펙트럼이다.

상기 시럽은 하기 작동 조건에서 분석하였다:

칼럼: BIORAD HPX87 K

용출액: 순수한 물

유속:  $0.6 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

온도: 65℃.

상기 분석 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

피크	리텐션(분)	화합물	표면적 비율(%)	농도( $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ )
1	9.05	슈크로스	0.23	0.018
2	11.49	솔비톨	3.33	0.254
3	12.06	글루코스	0.93	0.072
4	13.44	프락토스	95.51	7.448
전체			100	7.791

실시예 2:

복숭아 주스를 사용하여 본 발명에 따른 프락토스 시럽 제조 방법을 수행하였다. 초기 주스 및 수득된 시럽의 물리-화학적 성질을 하기 표 3에 나타내었다:

[표 3]

물리화학적 특징	프락토스 시럽
20℃에서의 굴절율(° 브릭스)	70
30° 브릭스에서의 pH(+/- 1)	4.5 +/- 0.5
50° 브릭스에서 색(ICUMSA)	<45
프락토스(전체당중%)	98.8%
글루코스(전체당중%)	1.2%
슈크로스(전체당중%)	0.01%
솔비톨/전체당(%)	<4.5%

실시예 3:

실시예 1 및 2를 기초로, 본 발명에 따라 수득될 수 있는 건조물질 총 중량에 대해 95% 이상의 프락토스 함량을 갖는 프락토스 시럽 조성물을 다양한 크로마토그래피 파라미터를 고려한 산출법에 의해 분석하였다.

<173> 최초 식물 원료물질은 먼저 솔비톨을 함유하는 과일에서 수득하고 두번째로 먼저 그룹과 혼합된 솔비톨을 함유하지 않는 과일에서 수득할 수 있다.

<174> 표 4는 항상 솔비톨을 함유하거나 기원 및/또는 변종에 따라 솔비톨을 함유하는 과일들을 비제한적예로서 목록화한 것이다. 이들 과일내 전체 당농도(높은 값 및 낮은 값)와 솔비톨 농도를 함께 표시하였다.

<175> [표 4]

	과일중 전체 당 중량%	과일중 솔비톨 중량%	솔비톨/전체당+솔비톨의 평균%
플럼(2)	8-18.6	7.4-8.6	37.4 %
배(1)	7.9-13.3	1.21-2.8	17.6 %
체리(2)	14.4	2.9	16.9 %
플럼(1)	5.2-13.2	2.0-0.6	16.0 %
체리(2)	11.9-24.8	1.4	7.7 %
승도복숭아	7.3-8.6	0.6-0.7	7.6 %
살구	3.1-12.4	0.12-1.2	4.9 %
사과(1)	9-14	0.2-1.0	4.7 %
복숭아	8.9	0.4	4.5 %

<177> 하기 간행물을 참조하여 HPLC에 의해 본 발명자들에 의해 수행된 분석결과를 하기 표 5에 나타내었다:

<178> (1) Free sugars sorbitol fruits compilation from literature (1981). R.E. Wrolstad, R.S. Shallenberger, JAOAC, 64, 91-103.

<179> (2) Compositional Characterization of prune juice (1992). H. van Gorsel and coll., J. Agric. Food Chem., 40, 784-789.

<180> 솔비톨을 함유하지 않는 식물 원료물질에서 얻은 기타 주스는 전술한 과일주스 또는 농축물과 조합하여 사용할 수 있으며, 예를 들면 비제한적으로 감귤주스(citrus juices), 감귤당밀주스(citrus molasses juices), 키위 주스 및 멜론주스 중에서 선택되는 하나 이상의 주스를 들 수 있다.

<181> 본 발명에 따라 수득될 수 있는 프락토스 시럽 조성물을 시판 과일 주스상에 수행되는 분석에서 시뮬레이션하였다. 세 예를 하기 표 5 내지 7에 나타내었다: 오렌지/자두 주스 (표 5), 키위/배 주스 (표 6) 및 승도복숭아/포도 주스(표 7). 선택된 비율은 주스 A 50% 대 주스 B 50%이나, 이들은 1 내지 99%의 비율로 다양할 수 있으며, 기술된 조합은 비제한적이다.

<182> [표 5]

물리화학적 특징	프락토스 시럽
20℃에서의 굴절율(° 브릭스)	70 +/- 2
30° 브릭스에서의 pH(+/- 1)	4.5 +/- 0.5
전도도성 재(중량%)	<0.1 중량%
50° 브릭스에서 색(ICUMSA)	<45
프락토스(전체당중%)	98.3%
글루코스(전체당중%)	1.7%
슈크로스(전체당중%)	0%
솔비톨/전체당(%)	<4.5%

<184> [표 6]

물리화학적 특징	프락토스 시럽
20℃에서의 굴절율(° 브릭스)	70+/- 2
30° 브릭스에서의 pH(+/- 1)	4.5 +/- 0.5
전도도성 재(중량%)	<0.1 중량%
50° 브릭스에서 색(ICUMSA)	<45
프락토스(전체당중%)	97.9%

글루코스(전체당중%)	2.1%
슈크로스(전체당중%)	0%
솔비톨/전체당(%)	<4.5%

[표 7]

물리화학적 특징	프락토스 시럽
20℃에서의 굴절율(° 브릭스)	70+/- 2
30° 브릭스에서의 pH(+/- 1)	4.5 +/- 0.5
전도도성 재(중량%)	<0.1 중량%
50° 브릭스에서 색(ICUMSA)	<45
프락토스(전체당중%)	98.3%
글루코스(전체당중%)	1.7%
슈크로스(전체당중%)	0%
솔비톨/전체당(%)	<4.5%

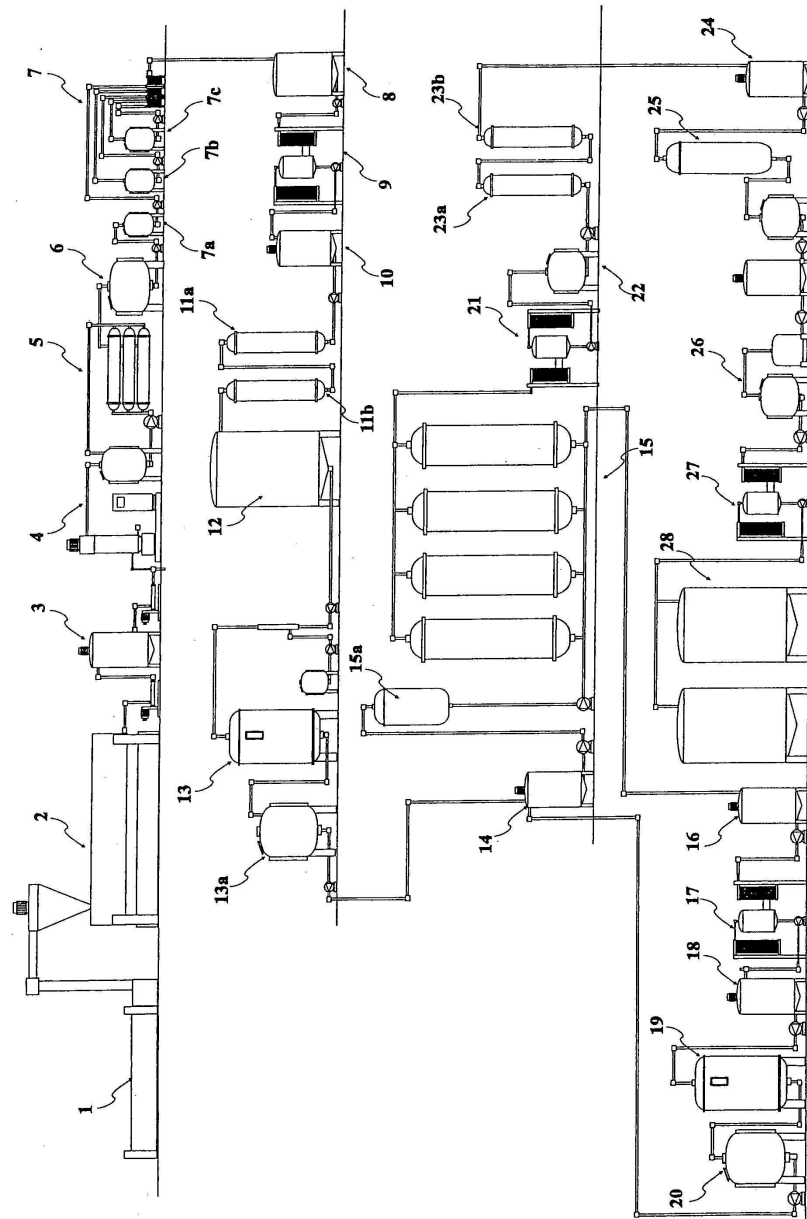
### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 바람직한, 그러나 비제한적인 일 실시형태의 방법에 따라 프락토스 시럽을 생산하기 위한 일 실시예 장치를 개략적으로 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명에 따라 전환 공정을 겪은 사과에서 수득한 고 프락토스 함량을 갖는 당 시럽의 HPLC 스펙트럼이다.

도면

도면1



도면2

