



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102802441 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 28

(21) 申请号 201080027152. 0

代理人 初向庆

(22) 申请日 2010. 06. 16

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

A23L 1/236 (2006. 01)

61/187, 470 2009. 06. 16 US

C07H 1/08 (2006. 01)

61/266, 728 2009. 12. 04 US

61/296, 107 2010. 01. 19 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 12. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2010/001636 2010. 06. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02010/146463 EN 2010. 12. 23

(71) 申请人 伊比西(北京)植物药物技术有限公司

地址 100176 北京市经济技术开发区宏达北路12号B座二区307室

申请人 浙江绿世界生物工程有限公司

(72) 发明人 师锦刚 冯云龙 赵澄海 王汉生

(74) 专利代理机构 北京兆君联合知识产权代理
事务所(普通合伙) 11333

权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

莱菔迪忒D的制备

(57) 摘要

本发明描述了包含莱菔迪忒D的组合物, 莱菔迪忒D的制备方法, 以及用于减小莱菔迪忒A后味的具有莱菔迪忒A与莱菔迪忒D的配比的配方。

1. 一种甜菊组合物,与天然存在甜菊或甜菊提取物中的莱苞迪甙 D 相比,所述组合物包含至少 0.5%按重量计的提高数量的莱苞迪甙 D。
2. 根据权利要求 1 所述的甜菊组合物,其特征在于,所述的甜菊组合物的后味是降低的。
3. 根据权利要求 1 所述的甜菊组合物,其特征在于,所述的甜菊组合物的后味是个体察觉不到的。
4. 根据权利要求 1 所述的甜菊组合物,其特征在于,所述的甜菊组合物的甘草后味是降低的。
5. 根据权利要求 1 所述的甜菊组合物,其特征在于,所述的甜菊组合物的甘草后味是个体察觉不到的。
6. 根据权利要求 1 所述的甜菊组合物,其特征在于,所述的甜菊组合物中莱苞迪甙 D 的数量大于莱苞迪甙 A 的数量至少 0.5%按重量计。
7. 根据权利要求 1 所述的甜菊组合物,其特征在于,所述的甜菊组合物中存在的莱苞迪甙 D 的数量,相对于天然存在的甜菊或甜菊提取物,足以遮盖存在于甜菊组合物中的莱苞迪甙 A 或者其它的莱苞迪甙、甜菊糖醇、甜菊双糖甙、甜菊糖甙、悬钩子甙或者杜克甙 A 的味道,以使甜菊组合物口味和蔗糖相当。
8. 根据权利要求 1 所述的甜菊组合物,其特征在于,所述的甜菊组合物中存在的莱苞迪甙 D 的数量,相对于天然存在的甜菊或甜菊提取物,足以遮盖存在于甜菊组合物中的莱苞迪甙 A 或者其它的莱苞迪甙、甜菊糖醇、甜菊双糖甙、甜菊糖甙、悬钩子甙或者杜克甙 A 的甘草味,以使甜菊组合物口味和蔗糖相当。
9. 一种甜菊组合物,含有莱苞迪甙 D,莱苞迪甙 D 的含量足以减少或消除天然存在的甜菊或甜菊提取物中一种或多种甜菊糖醇糖甙的后味。
10. 根据权利要求 9 所述的甜菊组合物,其特征在于,所述的甜菊糖醇糖甙为莱苞迪甙 A。
11. 一种食品组合物,含有食物原料、含有甜菊的甜味剂和适量的莱苞迪甙 D;该甜味剂天然包含甜菊或者甜菊提取物;莱苞迪甙 D 的含量足以减少或消除天然存在的甜菊或甜菊提取物中发现的一种或多种甜菊糖醇糖甙的后味。
12. 根据权利要求 11 所述的食品组合物,其特征在于,所述的甜菊糖醇糖甙为莱苞迪甙 A。
13. 根据权利要求 11 所述的食品组合物,其特征在于,所述的食物为甜味剂。
14. 一种减小或者消除甜味剂后味的方法,包含向该甜味剂添加至少 0.5%按重量计的莱苞迪甙 D 的步骤。
15. 一种减小或者消除甜味剂后味的方法,包含向该甜味剂添加足量按重量计的莱苞迪甙 D 的步骤。
16. 一种减小或者消除人造甜化组合物后味的方法,包含向该组合物添加至少 0.5%按重量计的莱苞迪甙 D 的步骤。
17. 一种减小或者消除人造甜化组合物后味的方法,包含向该组合物添加足量按重量计的莱苞迪甙 D 的步骤。
18. 根据权利要求 14-17 中任何一个所述的方法,其特征在于,所述的甜味剂或人造甜

化组合是甜菊产品。

19. 根据权利要求 18 所述的方法,其特征在于,所述的甜菊产品为莱苞迪忒 A。

20. 一种甜菊组合物,包含 95-99%重量百分数的莱苞迪忒 A 和 1-5%重量百分数的莱苞迪忒 D。

21. 根据权利要求 20 所述的甜菊组合物,其特征在于,所述的莱苞迪忒 A 的重量百分数相对于莱苞迪忒 D 的重量百分数是 99 : 1、98.5 : 1.5、98 : 2、97.5 : 2.5、97 : 3、96.5 : 3.5、96 : 4、95.5 : 4.5 或者 95 : 5。

22. 根据权利要求 20 所述的甜菊组合物,其特征在于,所述的莱苞迪忒 A 的重量百分数为 97.5% -98.5%,莱苞迪忒 D 的重量百分数为 1.5% -2.5%。

23. 根据权利要求 20 所述的甜菊组合物,其特征在于,所述的莱苞迪忒 A 与莱苞迪忒 D 的重量比是 98.5 : 1.5、98 : 2 或者 97.5 : 2.5。

24. 一种减小或者消除甜味剂或食品中存在的后味或苦味的方法,包含添加权利要求 20-23 中任何一个所述的莱苞迪忒 A 和莱苞迪忒 D 的组合物的步骤。

25. 根据权利要求 24 所述的方法,其特征在于,所述的甜味剂选自环己氨基磺酸盐、三氯蔗糖、阿斯巴甜、糖精及其盐、甜菊 (Truvia™)、莱苞迪忒 A、木糖醇、乙酰磺胺酸钾或者其混合物。

26. 一种甜化食品的方法,包含添加权利要求 20-23 中任何一个所述的莱苞迪忒 A 和莱苞迪忒 D 的组合物的步骤,以 Spectrum™ 描述性分析方法测量。

莱苞迪甙 D 的制备

相关申请的引用

[0001] 本申请要求下列申请的优先权：

美国专利申请 61/187,470, 主题为“莱苞迪甙 D 的制备”，于 2009 年 6 月 16 日递交；
美国专利申请 61/266,728, 主题为“莱苞迪甙 D 的制备”，于 2009 年 12 月 4 日递交；
美国专利申请 61/296,107, 主题为“莱苞迪甙 D 的制备”，于 2010 年 1 月 19 日递交；
上述专利申请的全部内容通过引用的方式被合并于此。

技术领域

[0002] 本发明总体上涉及一种来源于甜菊的组合物。与天然存在的甜菊中发现的莱苞迪甙 D 相比，或者与天然存在的包含甜菊组分的其它物质相比，该甜菊组合物包含至少 0.5% 重量比的提高数量的莱苞迪甙 D。本发明还提供了一种方法，用于制备所述的包含至少 0.5% 的提高数量的莱苞迪甙 D 的甜菊组合物，该提高数量是相对于天然存在的甜菊中发现的莱苞迪甙 D，或者是相对于天然存在的包含甜菊组分的其它物质而言。该方法包括一个将莱苞迪甙 A 或者甜菊糖甙转化为莱苞迪甙 D 的过程。该转化过程伴随有一个精妙的化学合成。

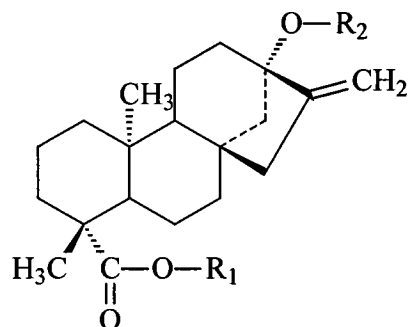
背景技术

[0003] 甜菊是向日葵科 (Asteraceae) 中大约 240 种草本植物和灌木中的一种，原产于南美洲和中美洲的亚热带和热带。

[0004] 甜菊品种 *Stevia rebaudiana* Bertoni, 通常被称为甜叶、糖叶或甜菊，由于它的甜的叶片，被广泛栽培。该叶片传统上被用作一种甜味剂。甜菊糖甙和莱苞迪甙是甜菊植物叶片中发现糖甙的主要组分。

[0005] 甜菊提取物一般包含有高比例的双萜甜菊糖醇的糖甙。甜叶菊的叶片包含 10 种不同的甜菊糖醇糖甙。甜菊糖醇糖甙被认为是高强度的甜味剂（大约是蔗糖的 250-300 倍），并在许多国家用作众多食品的甜味剂已经很多年。甜菊糖甙和莱苞迪甙 A 是主要的甜味化合物，通常伴有少量的其它甜菊糖醇糖甙。由于提高的甜度和降低的苦味，莱苞迪甙 A 的口感质量比甜菊糖甙更好 (Phytochemistry 68, 2007, 1855-1863)。

[0006] 糖甙是甜菊糖醇糖甙中的主要起甜媒介物，以下显示的是甜菊糖醇和它的糖甙的结构和化学文摘服务登记号：



	化合物名称	C.A.S. No.	R ₁	R ₂
1	甜菊糖醇	471-80-7	H	H
2	甜菊双糖甙	41093-60-1	H	β -Glc- β -Glc(2→1)
3	甜菊糖甙	57817-89-7	β -Glc	β -Glc- β -Glc(2→1)
4	莱菔迪甙 A	58543-16-1	β -Glc	β -Glc- β -Glc(2→1) β -Glc(3→1)
5	莱菔迪甙 B	58543-17-2	H	β -Glc- β -Glc(2→1) β -Glc(3→1)
6	莱菔迪甙 C	63550-99-2	β -Glc	β -Glc- β -Rha(2→1) β -Glc(3→1)
7	莱菔迪甙 D	63279-13-0	β -Glc- β -Glc(2→1)	β -Glc- β -Glc(2→1) β -Glc(3→1)
8	莱菔迪甙 E	63279-14-1	β -Glc- β -Glc(2→1)	β -Glc- β -Glc(2→1)
9	莱菔迪甙 F	438045-89-7	β -Glc	β -Glc- β -Xyl(2→1) β -Glc(3→1)
10	悬钩子甙	63849-39-4	β -Glc	β -Glc
11	杜克甙 A	64432-06-0	β -Glc	β -Glc- α -Rha(2→1)

[0007] 甜菊糖醇糖甙制备品通常是白色至淡黄色粉末,其易溶解于水和乙醇。该粉末无味或具有轻微特殊气味。在相同条件下的水溶液比蔗糖甜 200 至 300 倍。由于甜菊提取物具有高达 300 倍的蔗糖甜度,以及对低碳水化合物、低糖食品替换物的需求,甜菊赢得关注。

[0008] 医学研究也显示了在治疗肥胖和高血压方面,甜菊的潜在益处。因为甜菊对于血糖的影响微不足道,所以它作为一种天然甜味料,对碳水化合物饮食受限制人群而言,富有吸引力。

[0009] 作为甜味剂和蔗糖代用品,莱菔迪甙 A 比蔗糖具有较慢的起甜速度和较长的持续时间,并被认为非常接近蔗糖,虽然它的提取物有一部分在高浓度下具有苦味或类似甘草的后味。所有甜菊糖醇糖甙,一部分在较小程度上,一部分在较大程度上,都具有苦味。

[0010] 因此,需要一种克服了一种或多种上述现行缺点的甜味剂。

简要描述

[0011] 本发明出人意料地提供了一种方案,用来遮盖、减小或者除去另外的甜味组合物中的苦味。尤其是,包含甜菊糖醇糖甙的组合物通常具有苦的后味。相对于该给定的组合物,该苦味的遮盖通过混合提高数量的莱菔迪甙 D 来实现。

[0012] 已经出人意料地发现,通过增加存在于组合物中莱菔迪甙 D 的数量,大于大约 0.5% 重量计的莱菔迪甙 D 的增加,解决、减少、除去或者遮盖了莱菔迪甙 A (和 / 或给定组

合物中那个引起后味的特定组分)的后味;所述组合物包括了莱苞迪甙 A 和 / 或其它具有后味的甜菊糖醇糖甙的甜菊组分。

[0013] 因此,本发明提供了含有莱苞迪甙 D 的组合物,以及制备莱苞迪甙 D 的方法。

[0014] 直到本发明公开时,人们没有意识到莱苞迪甙 D 可以解决甜菊糖醇糖甙,诸如莱苞迪甙 A 的后味影响。莱苞迪甙 A 是甜菊提取物的一个主要组分。

[0015] 虽然多个实施例被公开,根据以下详细说明,本发明的其它实施方式,对本领域技术人员而言,仍将是显而易见的。正因是显而易见的,本发明能够在显而易见不同的方面进行改良变换,而所有这些并不脱离本发明的主旨与范围。因此,详细说明部分应被视为说明性的而非限制性的。

详细说明

[0016] 在说明书和权利要求书中,术语“包括”和“包含”是开放式术语并应解释为“包括,但不限于...”。这些术语包含进一步限制性的术语“实质上由...组成”和“由...组成”。

[0017] 必须注意的是,除非上下文以另外方式明确规定,如在这里和附加的权利要求书中使用的单数形式“a”、“an”和“the”包括复数内涵。术语“a”(“an”)、“一个或多个”和“至少一个”在这里也可以互换使用。也要注意的是术语“包含”、“包括”、“以...为特征”和“具有”可以互换使用。

[0018] 除非以另外方式限定,在这里使用的所有技术和学术术语,与本发明所属领域的普通技术人员的普遍理解一样,具有相同的含义。在这里明确提到的所有出版物和专利,通过引证的方式,处于全部目的,被合并为一个整体;这些目的包括描述和披露在可能与本发明有联系的出版物上被报道的化学制品、仪器、统计分析和方法。本说明书引用的所有参考文献都将被用作指示所述领域的技术水平。在这里没有任何内容被推论为承认本发明没有资格预料由于在先发明公开的所述内容。

[0019] 短语“甜菊糖醇糖甙”在所属技术领域被认为,并被意指包含甜菊的主要和次要成分。这些成分包含,但不局限于诸如甜菊糖醇、甜菊双糖甙、甜菊糖甙、莱苞迪甙 A、莱苞迪甙 B、莱苞迪甙 C、莱苞迪甙 D、莱苞迪甙 E、莱苞迪甙 F、悬钩子甙和杜克甙 A 这样的甜菊组分。一般而言,甜菊包含小于痕量的莱苞迪甙 D。典型的甜菊提取物也包含小于大约 0.1% 重量计的莱苞迪甙 D。因此,莱苞迪甙 D 可以解决甜菊提取物组分的后味是相当令人惊讶的,是未被意识到的,是不可预见的。

[0020] 短语“甜菊糖醇糖甙”在所属技术领域被认为,并被意指包含甜菊的主要和次要成分。这些成分包含,但不局限于诸如甜菊糖醇、甜菊双糖甙、甜菊糖甙、莱苞迪甙 A (RA)、莱苞迪甙 B (RB)、莱苞迪甙 C (RC)、莱苞迪甙 D (RD)、莱苞迪甙 E (RE)、莱苞迪甙 F (RF)、悬钩子甙和杜克甙 A 这样的甜菊组分。一般而言,甜菊包含小于痕量的莱苞迪甙 D。典型的甜菊提取物也包含小于大约 0.1% 重量计的莱苞迪甙 D (RD)。因此,莱苞迪甙 D 可以解决甜菊提取物组分的后味是相当令人惊讶的,是未被意识到的,是不可预见的。

[0021] 短语“含有甜菊的甜味剂”被意指包含由甜菊植物制备的任何一种组合物,诸如甜菊提取物。该甜味剂可以包含与甜菊植物有关的一种或多种组分,诸如前述的组分。此外含有甜菊的甜味剂包含小于大约 0.1% 按重量计的 RD。

[0022] 这里提到的“甜菊组合物”涉及包括在甜菊植物中发现的 RA 和一种或多种甜菊糖醇糖甙的甜菊提取物。特别是,本发明提供了富含 RD 的甜菊组合物,RD 的数量遮盖或者改

变了甜菊糖醇糖甙、特别是 RA 的口味,因此,与甜菊糖醇糖甙诸如 RA 有关的后味,对于品尝该组合物的个体,得以减小、消除或者难以察觉。

[0023] 本发明提供了一种富含莱苞迪甙 D(下文称 RD)的组合物。相对于天然存在的甜菊来源、甜菊提取物、食品或者甜味剂,该组合物中 RD 的含量通常大于 0.5%重量计。典型的甜菊甜味剂或者甜菊提取物包含大于 99%按重量计的莱苞迪甙 A 和剩余的痕量甜菊糖醇糖甙或者其它的组分,诸如植物纤维等类似物。

[0024] 另一方面,该组合物包含大约 99.5%重量计的 RA 和至少大约 0.5%的 RD。已经发现含有至少大约 0.5%的 RD 的这种组合物遮盖或者除去了 RA 的后味。

[0025] 本发明也提供了一种制备富含 RD 的组合物的方法。该方法包括从莱苞迪甙 A 或者甜菊糖甙转化至莱苞迪甙 D。

[0026] 在一系列关于甜菊糖醇糖甙的研究之后,本发明的研究人员发现,莱苞迪甙 D 的口味敏感度比莱苞迪甙 A 更接近蔗糖。所有甜菊糖醇糖甙具有苦的后味,但已经发现 RD 遮盖了所述的苦味和 / 或甘草后味。对个体而言, RD 或者将后味减少到显著降低的某一点上(与没有富含 RD 的样品比较,其超过对照样品至少大约 5% RD 的水平),或者将后味减少到难以觉察的某一点上。

[0027] 作为甜味剂,甜味接受程度决定了市场价值。由于莱苞迪甙 D 的数量增加,甜菊组合物克服了令人不愉快的后味。甜度与口味敏感度有关。以工业规模供应 RD 的能力提供了使用 RD 作为重要的蔗糖代用品的机会。

[0028] 由于甜菊糖醇糖甙的相似结构,莱苞迪甙 D 可以由不同原料合成得到,如莱苞迪甙 A、甜菊糖甙等等。

[0029] 例如,如果莱苞迪甙 A 用作原料,在 C-13 位的糖基不应改变,在 C-19 位的葡萄糖应该通过糖苷键增加一个葡萄糖。结果,在 C-19 位的糖基应该成为槐糖。

[0030] 同样,在合成过程中,作为原料的其它化合物,也应该选择性地改变或者保护在 C-13 和 C-19 位的基团。

[0031] 根据原料的实际状态,合成策略和反应顺序可以不同。

[0032] 莱苞迪甙 D 还可以从甜菊植物通过重结晶技术得到。特别地,对富含 RD 的一部分甜菊品种,重结晶可以获得良好的 RD 提取结果。

[0033] 本发明的研究人员发现,食品或者饮料中莱苞迪甙 D 的含量增加,可以改善后味,例如,相比没有提高数量的 RD 的含有甜菊的产品(例如,含有甜菊糖醇糖甙的组合物),它更加类似于蔗糖并具有较小苦的后味。

[0034] 已经发现,通常相对于 RA 甜味剂的总重量,大于 0.5%重量计的 RD,可以在食用或饮用时带来更好的口感。与给定甜味剂的总重量相比,大于 1%重量计的 RD,已经产生了令人难忘的印象。基于 RD 的优点,相对于目前的甜味剂 RA(95 纯度甜菊提取物),应用中, RD 的含量越高,则口感越好。

[0035] 一方面,组合物中莱苞迪甙 A 相对于莱苞迪甙 D 的重量比是 99 : 1、98.5 : 1.5、98 : 2、97.5 : 2.5、97 : 3、96.5 : 3.5、96 : 4、95.5 : 4.5 或者 95 : 5。该组合物可以是 RA 和 RD 单独组合,或者是与食品的组合。

[0036] 另一方面,本发明提供了包含大约 98.5 至 97.5 重量百分数的莱苞迪甙 A 和大约 1.5 至 2.5 重量百分数的莱苞迪甙 D 的甜菊组合物。该组合物可以是 RA 和 RD 单独的组合,

或者是与食品的组合。

[0037] 另一方面,本发明提供了一种甜菊组合物,其中的莱苞迪忒 A 相对于莱苞迪忒 D 的重量比为 98.5 : 1.5、98 : 2 或者 97.5 : 2.5。该组合物可以是 RA 和 RD 的单独组合,或者是与食品的组合。

[0038] 含有 RA/RD 的组合物或者含 RD (单独的) 组合物可用于饮料、汤和饮料配制品,该饮料、汤和饮料配制品可由包含碳酸饮料、非碳酸饮料、冰冻饮料、半冰冻 (“冰凌”) 饮料、非冰冻饮料、方便饮料、浓缩饮料 (粉末状的、冰冻的或者糖浆)、乳品、非乳品、草药饮料、非草药饮料、含咖啡因饮料、不含咖啡因饮料、含酒精饮料、不含酒精饮料、经调味的饮料、不经调味的饮料、源于蔬菜的饮料、源于果实的饮料、源于根 / 块茎 / 球茎的饮料、源于坚果的饮料、源于其它植物的饮料、可乐饮料、巧克力饮料、源于食用肉的饮料、源于海鲜的饮料、源于其它动物的饮料、源于藻类的饮料、高热量饮料、低热量饮料、无热量饮料中挑选,可任意在开放容器如罐、瓶子或者其它的包装材料中配制。这些饮料和饮料配制品可以是便于饮用、便于加热、便于混合、未加工或者配料形态,并可以使用 RD 作为单独甜味剂或者辅助甜味剂。

[0039] 所述的 RD 可被用于食品和食物配制品 (例如甜味剂、汤、酱汁、调味品、香料、油、脂肪和辛辣调味品),如乳品、谷类食物、烘焙食品、源于蔬菜的食品、源于果实的食品、源于根 / 块茎 / 球茎的食品、源于坚果的食品、源于其它植物的食品、蛋类食品、肉类食品、海鲜食品、源于其它动物的食品、藻类食品、经处理 (例如涂敷) 的食品、加工 (例如定量配给的方便食品) 食品、合成 (例如凝胶) 产品。这些食品和食品配制品可以是便于食用、便于加热、便于混合、未加工或者配料形态,并可以使用 RD 作为单独甜味剂或者辅助甜味剂。

[0040] RD 可用于糖果、甜食、甜点和快餐,如乳品、谷类食物、烘焙食品、源于蔬菜的食品、源于果实的食品、源于根 / 块茎 / 球茎的食品、源于坚果的食品、源于食用胶的食品、源于其它植物的食品、蛋类食品、肉类食品、海鲜食品、源于其它动物的食品、藻类食品、经处理 (例如涂敷) 的食品、加工 (例如定量配给的方便食品) 食品、合成 (例如凝胶) 产品。这些糖果、甜食、甜点和快餐可以是便于食用、便于加热、便于混合、未加工或者配料形态,并可以使用 RD 作为单独甜味剂或者辅助甜味剂。

[0041] RD 可用于处方和成药,分析、诊断试剂盒和治疗,如体重控制、营养增补剂、维生素、婴儿饮食、糖尿病人饮食、运动员饮食、老年人饮食、低碳水化合物饮食、低脂饮食、低蛋白饮食、高碳水化合物饮食、高脂饮食、高蛋白食物、低热量饮食、无热量饮食、口腔卫生产品 (例如牙膏、嗽口水、嗽口液、牙线、牙刷、其它工具)、个人护理产品 (例如肥皂、洗发水、染发剂、洗液、香膏、药膏、软膏、纸制品、香水、口红、其它化妆品)、专业牙科制品,其中味觉或者嗅觉是一个条件 (例如液体、可咀嚼、可吸入、可注射、药膏、树脂制品、染发剂、垫片、牙线、工具);医疗产品、兽医产品和外科手术产品,其中味觉或者嗅觉是一个条件 (例如液体、可咀嚼、可吸入、可注射、药膏、树脂制品、染发剂、垫片、牙线、工具),和药用复合填充物、糖浆、胶囊、凝胶和涂层产品。

[0042] RD 可用于生活消费品包装材料和容器,如塑料膜、热固性和热塑性树脂、胶、金属箔片、纸、瓶子、盒、墨水、涂料、胶粘剂和包装材料涂敷产品。

[0043] RD 可用于甜味剂、辅助甜味剂、包覆甜味剂的测试棒、冰冻糖果棍、药匙 (人用和兽用)、牙科仪器、预甜化处理餐具和器皿、香料袋、可食用香料袋、混合香料、可食用混合香

料、人造花、可食用人造花、织物、可食用织物、按摩油和可食用按摩油。

[0044] RD 还可以和“人工甜味剂”一起使用。人工甜味剂是那些除了蔗糖以外的，诸如环己氨基磺酸盐、三氯蔗糖、阿斯巴甜、糖精及其盐、甜菊 (Truvia™)、莱苞迪忒 A、木糖醇、乙酰磺胺酸钾等等。RD 遮盖、减少或者除去了与人工甜味剂有关的后味，以得到如同蔗糖的口感。

[0045] 以下从 1 到 19 连续计数的段落规定了本发明的各个方面。在一实施方式中，在第一段 (1)，本发明提供了一种甜菊组合物，与天然存在甜菊中的莱苞迪忒 D 相比，其包含至少 0.5% 按重量计的提高数量的莱苞迪忒 D。

[0046] 2. 段 1 所述的甜菊组合物，其后味是降低的。

[0047] 3. 段 1 所述的甜菊组合物，其后味是个体难以察觉的。

[0048] 4. 段 1 所述的甜菊组合物，其甘草后味是降低的。

[0049] 5. 段 1 所述的甜菊组合物，其甘草后味是个体难以察觉的。

[0050] 6. 段 1 所述的甜菊组合物，其中莱苞迪忒 D 的数量大于莱苞迪忒 A 的数量至少 0.5% 按重量计。

[0051] 7. 段 1 所述的甜菊组合物，其中存在的莱苞迪忒 D 的数量，相对于天然存在的甜菊，足以遮盖存在于甜菊组合物中的莱苞迪忒 A 或者其它的莱苞迪忒、甜菊糖醇、甜菊双糖忒、甜菊糖忒、悬钩子忒或者杜克忒 A 的味道，以使其口味和蔗糖几乎相同（相当、等效）。

[0052] 8. 段 1 所述的甜菊组合物，其中存在的莱苞迪忒 D 的数量，相对于天然存在的甜菊，足以遮盖存在于甜菊组合物中的莱苞迪忒 A 或者其它的莱苞迪忒、甜菊糖醇、甜菊双糖忒、甜菊糖忒、悬钩子忒或者杜克忒 A 的甘草味，以使其口味和蔗糖几乎相同（相当、等效）。

[0053] 9. 一种制备莱苞迪忒 D 的方法，包含转变莱苞迪忒 A (RA) 或者甜菊糖忒至莱苞迪忒 D (RD) 的步骤。

[0054] 10. 段 9 所述的方法，其中的 RA 用碱性溶液处理，然后用酸性溶液中和，以提供莱苞迪忒 B (RB)。

[0055] 11. 段 10 所述的方法，进一步包含用乙酰化试剂处理 RB 的步骤以提供乙酰化 RB。

[0056] 12. 段 11 所述的方法，进一步包含用乙酰化吡喃卤代糖处理乙酰化 RB 的步骤，以提供乙酰化 RB 的吡喃糖酯。

[0057] 13. 段 12 所述的方法，进一步包含在脱乙酰条件之下处理乙酰化 RB 的吡喃糖酯的步骤，以提供 RD。

[0058] 14. 一种减小或者除去甜味剂中后味的方法，包含向所述的甜味剂中添加至少大约 0.5% 按重量计的莱苞迪忒 D 的步骤。

[0059] 15. 一种减小或者除去甜味剂中后味的方法，包含向所述的甜味剂中添加按重量计足量的莱苞迪忒 D 的步骤。

[0060] 16. 一种减小或者除去人为甜化组合物中后味的方法，包含向所述的组合物中添加至少大约 0.5% 按重量计的莱苞迪忒 D 的步骤。

[0061] 17. 一种减小或者除去人为甜化组合物中后味的方法，包含向所述的组合物中添加按重量计足量的莱苞迪忒 D 的步骤。

[0062] 18. 段 14-17 中任何一个所述的方法，其中所述的甜味剂或者人造甜味剂是甜菊产品。

[0063] 19. 段 18 所述的方法,其中所述的甜菊产品是莱苞迪忒 A。

[0064] 20. 一种甜菊组合物,包含大约 95% -99% 重量比的莱苞迪忒 A,以及大约 1% -5% 重量比的莱苞迪忒 D。

[0065] 21. 段 20 所述的甜菊组合物,其中莱苞迪忒 A 的重量百分数相对于莱苞迪忒 D 的重量百分数是 99 : 1、98.5 : 1.5、98 : 2、97.5 : 2.5、97 : 3、96.5 : 3.5、96 : 4、95.5 : 4.5 或者 95 : 5。

[0066] 22. 一种甜菊组合物,包含大约 97.5% -98.5% 重量百分数的莱苞迪忒 A,以及大约 1.5% -2.5% 重量百分数的莱苞迪忒 D。

[0067] 23. 段 20 所述的甜菊组合物,其中莱苞迪忒 A 的重量百分数相对于莱苞迪忒 D 的重量百分数是 98.5 : 1.5、98 : 2 或者 97.5 : 2.5。

[0068] 24. 一种减小或者除去甜味剂中后味的方法,包含添加段 20-23 中任何一个所述的莱苞迪忒 A 和莱苞迪忒 D 的组合物的步骤。

[0069] 25. 段 24 所述的方法,其中所述的甜味剂选自环己氨基磺酸盐,三氯蔗糖,阿斯巴甜,糖精及其盐,甜菊 (Truvia™),莱苞迪忒 A,木糖醇,乙酰磺胺酸钾或者其混合物。

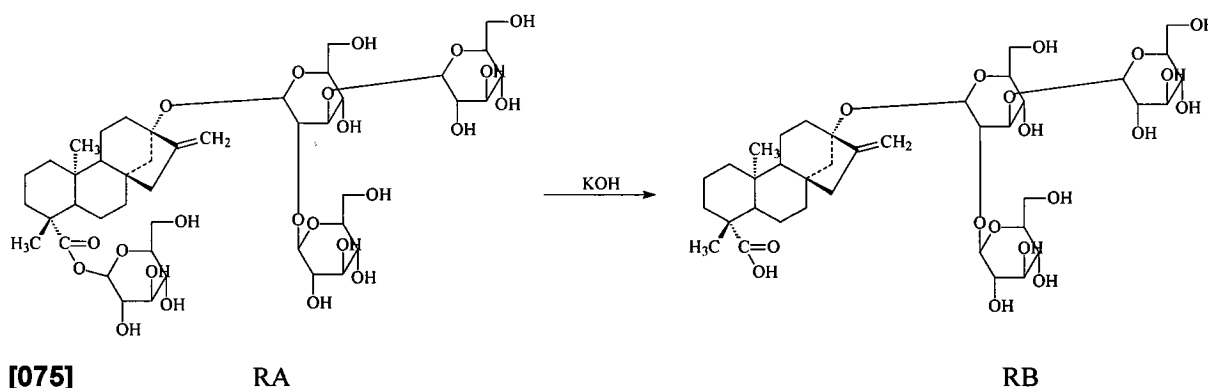
[0070] 26. 一种甜化食品的方法,包含添加段 20-23 中任何一个所述的莱苞迪忒 A 和莱苞迪忒 D 的组合物的步骤,以 Spectrum™ 描述性分析方法测量。

[0071] 本发明将以下列非限制性实例为基准,做进一步描述。对所属技术领域人员而言,实施例中描述的很多改变是显而易见的,没有背离本发明的范围。因此本发明的范围不应该限于本申请所描述的实施例,而是通过所述的实施例、权利要求的措辞和那些实施例的等同概念来限定。除非另外指出,所有百分比按重量计算。

[0072] 实施例

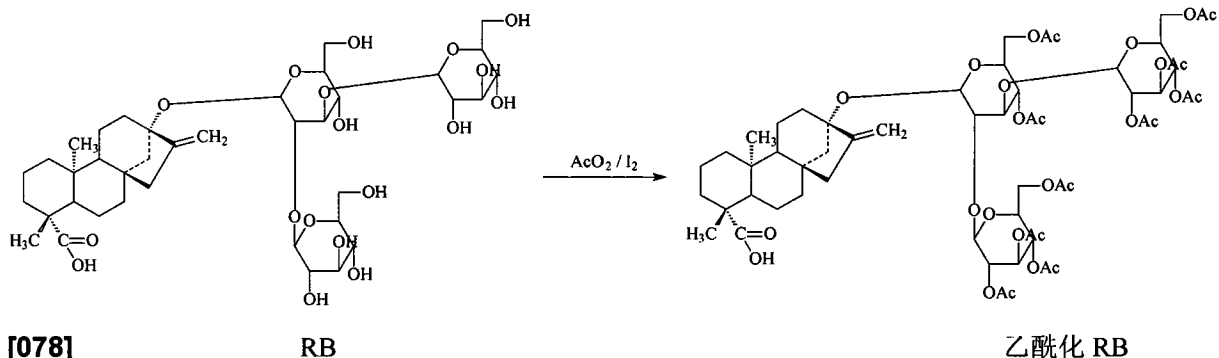
[0073] 由 RA 起始:

[0074] RA 与 RD 的分子结构相近,在 C-13 位的糖苷键部分相同。在 C-19 位,RA 具有一个葡萄糖基,而 RD 带有一个槐糖基 (2-O-β-D-吡喃葡萄糖基-D-葡萄糖)。由 RA 转变为莱苞迪忒 B (RB) :



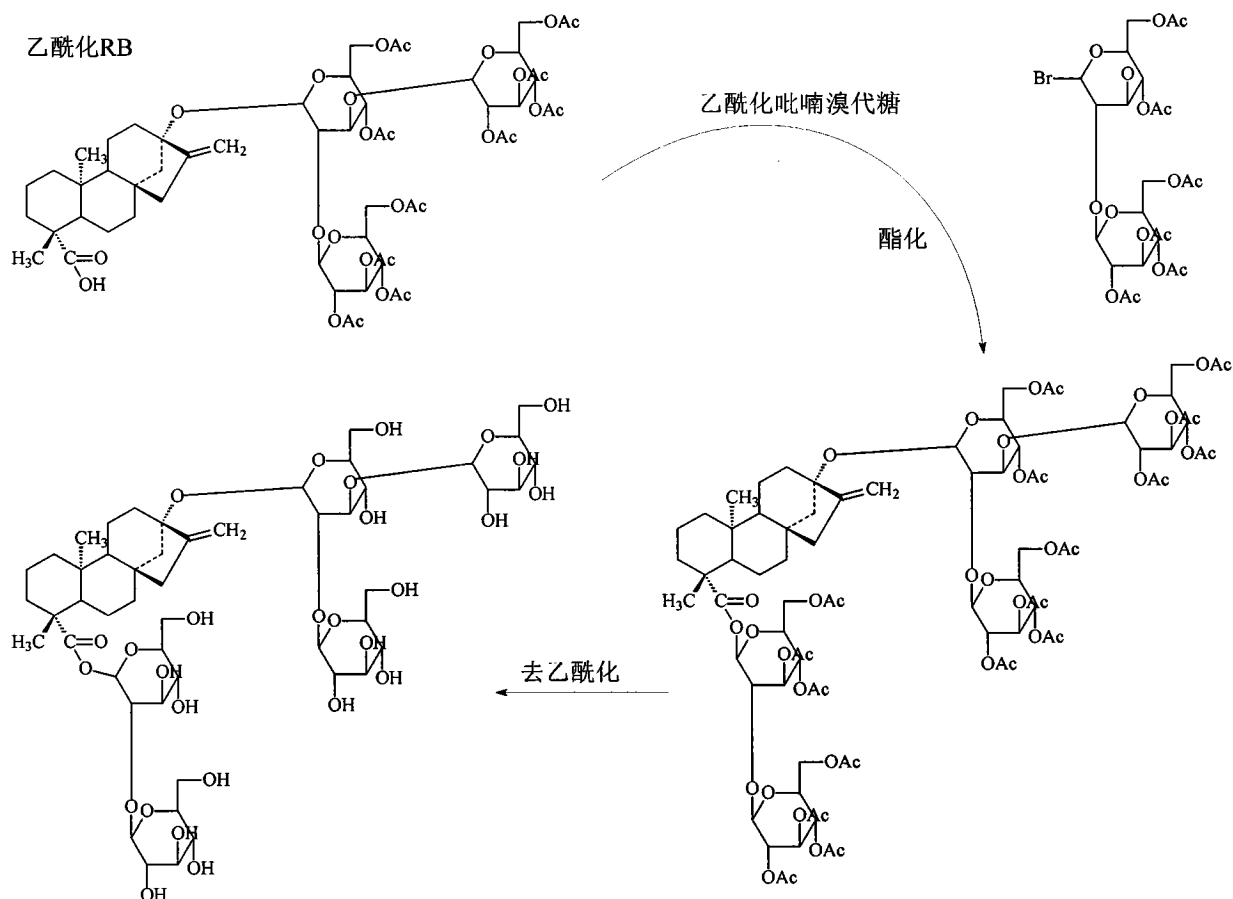
[0076] 在烧瓶中加入 9.15g 的 RA (99% 纯度;商业产品),200ml 的 10% KOH 水溶液和 200ml 甲醇,搅拌,加热回流 1.5h,冷却至 0℃。反应液用 10% 硫酸调节 pH 值为 3,并浓缩。得到的残渣用水重结晶,得到 7.5g 的 RB,纯度 99%。纯度通过 HPLC 测定。HPLC 分析依下列各项参数执行:SHIMADZU 20A,柱:inertsil NH₂ 5 μm, 4.6×150mm;流动相:乙腈:水=85 : 15(体积/体积);流速:2mL/min;波长:210nm。

[0077] RB 的乙酰化保护:



[0079] 5g RB 与 50mL 醋酸酐混合,形成的悬浮液,在搅拌状态下向悬浮液中加入 0.2g 碘,室温下反应 5 ~ 30min,至反应体系呈棕色透明,表明全乙酰化反应完成。反应混合物用 300mL 二氯甲烷 (DCM) 稀释,依次用冰水 (120mL×2)、饱和碳酸氢钠溶液 (100mL×2)、稀硫酸代硫酸钠溶液 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.4mol/L, 100mL×2) 洗涤。有机层用无水硫酸钠干燥,过滤。滤液经旋转蒸发得白色固体。用乙醚和石油醚重结晶得白色晶体,收率为 87%~96%。产品在前述 HPLC 条件下表征。

[0080] 酯化和去乙酰化制备 RD :



[0081] 2g 乙酰化保护的 RB 溶于 50ml 二氯乙烷中。加入一定量的吸附了碳酸银的硅藻土,加热回流。剧烈搅拌下,分批加入 3g 乙酰化吡喃溴代槐糖,75-80℃下搅拌反应 2 小时。反应过程避光。反应完毕后,冷却、过滤。滤液旋转蒸发。剩余物中加入 0.1N 甲醇钠,室温下搅拌 24 小时去乙酰化。反应液用阳离子交换树脂中和,过滤。滤液旋转蒸发,残渣溶于少量吡啶中。柱层析,以氯仿-甲醇-水 (65 : 30 : 10) 洗脱。收集含 RD 的部分,浓缩至

干。水中重结晶,得到白色粉末 (RD)0.15g,收率 8.1%。

[0082] 实施例 2

[0083] 甜菊糖甙作为起始物料:

[0084] 参照韩国专利申请 20040026747,由大肠杆菌、枯草杆菌或者酵母中筛选出 β -1,3-葡萄糖苷酶。茯苓糖作为葡萄糖供体,甜菊糖甙作为底物,在醋酸盐缓冲溶液 (pH = 6.05),反应混合物在 50°C 保持 24 小时。生成的混合物被过滤、浓缩和重结晶,以得到 RA,在前述的 HPLC 条件下进行表征。

[0085] 依照实施例 1, RD 由 RA 在后合成。

[0086] RA/RD 口味改善的比较

[0087] 样品:

[0088] 莱苞迪甙 A (RA) (纯度 98%,商业来源);

[0089] RA+ 莱苞迪甙 D (RD), RA : RD 的比例按重量计是 98 : 2;

[0090] RA+RD, RA : RD 的比例按重量计是 95 : 5。

[0091] 程序:

[0092] 一专家感觉小组将品尝样品,并提供他们关于样品特征相似性的感觉。

[0093] 评估小组通过 Spectrum™ 描述性分析方法 (Meilgaard et al, 感官评价技术, 第三版, 11 章) 进行培训。

[0094] 为了确保结果的准确性和可再现性,对每个样品,每个评估者重复三次测试甜度延迟的减少,在每个重复和 / 或样品品尝与用水漱口清洁口腔之间,至少休息 5 分钟。

[0095] 通常,测量甜度的方法包含,取 10mL (浓缩为 200ppm) 水溶液样品入口,在口腔内保持 5 秒钟,并在口腔内温和地搅动样品,评估在 5 秒内察觉到的甜度强度,吐出样品 (吐出样品后无吞咽),喝一口水漱口 (例如,象使用漱口剂一样在口腔中用力搅动水) 并吐出漱口水,评估吐出漱口水时察觉到的甜度强度,等待 45 秒并在等待 45 秒期间,确定最大感知甜度强度的时间点,并评估在那时的甜度强度 (需要时可正常地口腔运动和吞咽),在另一个 10 秒之后评估甜度强度,在另一个 60 秒 (在漱口之后累积 120 秒) 之后评估甜度强度,仍旧在另一个 60 秒 (在漱口之后累积 180 秒) 之后评估甜度强度。在样品测试之间,休息 5 分钟,用水漱口清洁口腔。

[0096] 改善的甜味 (类似蔗糖的特征) 应该包含最大响应 (甜度强度),味道纵向分布,时间的纵向分布 (重要的),口感,滋味 / 甜味相互影响,以及温度影响。评估者考虑各个因素并评定该甜味,然后识别最佳样品。所有结果使用统计分析做出最终结论。

[0097] 比较设定:

[0098] 考虑到各个样品之间的干扰作用,每组仅包括两个样品来对比。

[0099] 组 1 :RA 对比 RA/RD (98 : 2)

[0100] 组 2 :RA/RD (98 : 2) 对比 RA/RD (95 : 5)

[0101] 结果:

[0102] 组 1 :16 位评估者中的 9 位 (56.25%) 直接判断 RA/RD (98 : 2) 比 RA 更好。

[0103] 组 2 :10 位评估者中的 6 位 (60%) 直接判断 RA/RD (95 : 5) 比 RA/RD (98 : 2) 更好。

[0104] 结论:

[0105] 莱苞迪忒 D 在改善莱苞迪忒 A 的口味和 / 或口感中扮演重要的角色。一般而言, 随着样品中 RD 百分比的增加, RA 的不良口味显著地降低。

[0106] 甜菊糖醇 - 糖忒 3 个样品的感觉分析

[0107] 实验设定:

[0108] 经培训的 6 位测试人员小组。

[0109] 样品被制备为 200ppm 的水溶液 (相同温度) 。

[0110] 每个测试人员收到 3 个相同的玻璃杯, 每个玻璃杯装有 100mL 已制备样品。玻璃杯用随机的 3 位数标识。

[0111] 被问到的问题是: “你能分辨出样品之间的不同吗? 如果能, 请用简单的语言描述该不同。”

[0112] 在品尝测试之后, 小组成员交换个人意见并做出以下结论 (样品的特性将被保持隐秘, 直至做出结论):

[0113] RA > 99% : 比其它 2 个样品略微少一点甜, 品尝之后有轻微苦味;

[0114] RA/RD (98/2) : 非常类似 RA, 在品尝之后没有苦味, 比 RA 略甜, 总的来说在口味上 “更和谐”, 味道显得 “天然”;

[0115]

[0116] RA/RD (95/5) : 比其它 2 个样品更甜, 在测试第一阶段最终感觉有点太甜。

[0117] 概述: 该 3 个样品在甜度纵向分布 (起甜时间、感受甜的持续时间、在几次吞咽之后甜的强度的衰减) 相当相似。

[0118] 虽然已经参照最优方案描述了本发明, 本领域技术人员将认识到, 形式上和细节的改变并不背离本发明的主旨和范围。遍及说明书的所有引用, 包括背景技术, 在本发明中被完整地合并。通过应用常规试验, 本领域技术人员将认识到或能发现很多与本发明特定描述的具体实施例等同的方案。这种等同被确定为包含在权利要求的范围内。