

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年3月12日 (12.03.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/031306 A1

- (51) 国際特許分類:
A23F 3/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/002432
- (22) 国際出願日: 2008年9月4日 (04.09.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-230067 2007年9月5日 (05.09.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 丸山 栄造 (MARUYAMA, Eizo) [JP/JP]; 〒3140103 茨城県神栖市東深芝20 花王株式会社研究所内 Ibaraki (JP). 植岡 秀晃 (UEOKA, Hideaki) [JP/JP]; 〒3140103 茨城県神栖市東深芝20 花王株式会社研究所内 Ibaraki (JP). 柴田 啓二 (SHIBATA, Keiji) [JP/JP]; 〒3140103 茨城県神栖市東深芝20 花王株式会社研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人アルガ特許事務所 (THE PATENT CORPORATE BODY ARUGA PATENT OFFICE); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号共同ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書



WO 2009/031306 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PURIFIED TEA EXTRACT

(54) 発明の名称: 精製茶抽出物の製造方法

(57) Abstract: The taste of a purified tea extract is improved by reducing the content of gallate-type catechins in nonpolymerized catechins. A method for producing a purified tea extract of the invention is characterized by hydrolyzing a tea extract, adsorbing the resulting hydrolysate onto activated carbon, and then, bringing a basic aqueous solution or an aqueous organic solvent solution into contact with the activated carbon to elute nonpolymerized catechins.

(57) 要約: 非重合体カテキン類中のガレート体率を低減化して精製茶抽出物の呈味を改善する。本発明の精製茶抽出物の製造方法は、茶抽出物を加水分解処理した後、活性炭に吸着させ、次いで塩基性水溶液又は有機溶媒水溶液を接触させて非重合体カテキン類を溶出させることを特徴とする。

明 細 書

精製茶抽出物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、非重合体カテキン類中のガレート体率を低減した精製茶抽出物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] カテキンの生理効果としては α アミラーゼ活性阻害作用などが報告されている（特許文献1）。このような生理効果を発現させるためには、より簡便に大量のカテキンを摂取することが必要であることから、飲料にカテキンを高濃度に配合する方法が望まれていた。

[0003] この方法の一つとして、緑茶抽出物の濃縮物（特許文献2）などの茶抽出物を利用して、カテキンを飲料に溶解状態で添加する方法が用いられている。しかしながら、この方法によりカテキンを高濃度に配合する対象となる飲料の種類によっては、例えば紅茶抽出液や炭酸飲料にカテキンを添加する場合など、カフェイン及び緑茶由来の苦渋みの残存が飲料の商品価値を大きく損ねることがわかっている。

[0004] 紅茶等の発酵茶抽出液に対してタンナーゼ処理を行い、低温冷却時の懸濁、即ちテイククリーム形成を抑制できることは古くから知られていた。また、特許文献3に見られる、緑茶抽出液をタンナーゼ処理する方法によれば、苦味の原因となる非重合体カテキン類のガレート体を低減することができる。さらに、茶抽出物から、カフェイン等の夾雑物を取り除く方法としては、吸着法（特許文献4～6）、抽出法（特許文献7）等が知られている。

[0005] 特許文献1：特開平3－133928号公報

特許文献2：特開昭59－219384号公報

特許文献3：特開2004－321105号公報

特許文献4：特開2004－222719号公報

特許文献5：特開平8－109178号公報

特許文献6：特開2002-335911号公報

特許文献7：特開平1-289447号公報

発明の開示

[0006] 本発明は、茶抽出物を加水分解し、次いで活性炭に吸着させた後に、活性炭に塩基性水溶液又は有機溶媒水溶液を接触させて非重合体カテキン類を溶出させる精製茶抽出物の製造方法を提供するものである。

発明の実施の形態

[0007] 上記の如く、茶抽出物をタンナーゼ処理すれば、苦味の原因となる非重合体カテキン類のガレート体を低減することが可能であるが、酸味・エグ味という新たな問題が生じた。本発明者らは、その要因がタンナーゼ処理により茶抽出物が非重合体カテキン類と没食子酸の混合物になることにあるとの知見を得た。

[0008] 本発明は、非重合体カテキン類の回収率が高く、非重合体カテキン類中のガレート体率、カフェイン及び没食子酸を低減した精製茶抽出物の製造法を提供することにある。

[0009] 本発明者らは、茶抽出物中の非重合体カテキン類の精製処理を検討した結果、加水分解処理して非重合体カテキン類のガレート体を遊離型非重合体カテキン類と没食子酸に分解し、非重合体カテキン類中のガレート体率を低減させる第一の工程、更に、加水分解処理を行った後の茶抽出物を活性炭に通液し、一旦、活性炭に吸着させ、次いで、吸着した非重合体カテキン類を塩基性水溶液又は有機溶媒水溶液により溶出させる第二の工程を行うことにより、非重合体カテキン類中のガレート体率を低減させると共に、カフェイン含量及び、副生する没食子酸を低減させて呈味の改善された茶抽出物が得られることを見出した。

[0010] 本発明により、処理前と比較して、非重合体カテキン類中のガレート体率が低減され、更にカフェイン含量、及び加水分解処理の際に副生する没食子酸量が大幅に低減されるため、呈味の改善された精製茶抽出物を得ることができる。

- [0011] 本発明で非重合体カテキン類とは、カテキン、ガロカテキン、カテキンガレート、ガロカテキンガレートなどの非エピ体カテキン、及びエピカテキン、エピガロカテキン、エピカテキンガレート、エピガロカテキンガレートなどのエピ体カテキンをあわせての総称である。
- [0012] 本発明で非重合体カテキン類のガレート体とは、カテキンガレート、ガロカテキンガレート、エピカテキンガレート、エピガロカテキンガレートなどをあわせての総称である。
- [0013] 本発明で用いる茶抽出物としては、緑茶、紅茶、烏龍茶等の茶葉から得られた抽出液が挙げられる。その他のカフェイン含有植物由来、例えばコーヒ一等のカフェイン含有抽出物と茶抽出液の混合物等も用いることができる。使用する茶葉としては、より具体的には、Camellia属、例えばC. sinensis、C. assamica、やぶきた種又はそれらの雑種等から得られる茶葉から製茶された茶葉が挙げられる。製茶された茶葉には、煎茶、番茶、玉露、てん茶、釜炒り茶等の緑茶類がある。また、超臨界状態の二酸化炭素接触処理を施した茶葉を用いてもよい。本発明で用いる茶抽出物としては、非重合体カテキン類の含有量の点から緑茶抽出物が好ましい。
- [0014] 茶葉からの抽出は、抽出溶媒として水、水溶性有機溶媒又はそれらの混合物を使用し、攪拌抽出等により行われる。抽出の際、水、水溶性有機溶媒又はそれらの混合物にあらかじめアスコルビン酸ナトリウム等の有機酸塩類又は有機酸を添加してもよい。また、煮沸脱気や窒素ガス等の不活性ガスを通気して溶存酸素を除去しつつ、いわゆる非酸化的雰囲気下で抽出する方法を併用してもよい。このようにして得られた抽出液は、そのままでも、乾燥、濃縮しても本発明に使用できる。茶抽出物の形態としては、例えば、液体、スラリー、半固体、固体の状態が挙げられる。
- [0015] 本発明に使用する茶抽出物には、茶葉から抽出した抽出液を使用する代わりに、茶抽出物の濃縮物を水若しくは有機溶媒に溶解しても、又は水若しくは有機溶媒に希釈して用いてもよい。さらに、茶葉からの抽出液と茶抽出物の濃縮物とを併用してもよい。

ここで、茶抽出物の濃縮物とは、茶葉から熱水又は水溶性有機溶媒により抽出された抽出物を濃縮したものであり、例えば、特開昭59-219384号公報、特開平4-20589号公報、特開平5-260907号公報、特開平5-306279号公報等に記載されている方法により調製したものをいう。具体的には、緑茶抽出物として、市販の東京フードテクノ社製「ポリフェノン」、伊藤園社製「テアフラン」、太陽化学社製「サンフェノン」等の粗カテキン製剤を固体の緑茶抽出物として用いることもできる。

[0016] 本発明においては、まず茶抽出物を加水分解処理する。当該加水分解処理により、非重合体カテキン類中のガレート体率が低下する。加水分解による非重合体カテキン類中のガレート体率の減少量は、呈味改善の点から加水分解前のガレート体率と比べて、5質量%以上、更に7質量%以上、特に10質量%以上が好ましい。加水分解の方法は、酵素類による処理、酸処理、アルカリ処理等により行なわれる。酵素類としては、タンナーゼ活性を有する酵素、菌体又は培養液などが好ましい。また、酸としては、塩酸、硫酸、リン酸などが好ましく、アルカリとしては苛性ソーダなどが好ましい。中でも、反応制御の点から酵素類での加水分解が好ましい。ここでタンナーゼ活性を有するとは、タンニンを分解する活性を有することを意味し、本活性を有すれば任意の酵素、菌体、培養液を使用できる。

[0017] 具体的には、タンナーゼ活性を有する酵素として市販品では、ペクチナーゼPLアマノ（天野エンザイム社製）、ヘミセルラーゼアマノ90（天野エンザイム社製）、タンナーゼKTFH（キッコーマン社製）等が利用できる。中でも、タンナーゼが好ましい。かかるタンナーゼとしては、例えば、アスペルギルス属、ペニシリウム属、リゾプス属のタンナーゼ生産菌を培養して得られるタンナーゼが挙げられる。このうちアスペルギルス オリーゼ由来のものが好ましい。

タンナーゼ活性を有する菌体とは、タンナーゼ活性を有する酵素を産生することができる菌体であり、麹菌等が挙げられる。かかる麹菌としては、例えば、アスペルギルス属、ペニシリウム属等が挙げられ、このうちアスペル

ギルス オリーゼが好ましい。

タンナーゼ活性を有する培養液とは、アスペルギルス属、ペニシリウム属、リゾプス属のタンナーゼ生産菌を培養して得られる培養液である。このような培養液としては、好ましくは、タンニン酸を唯一の炭素源として培養して得られる培養液を挙げることができ、精製品であっても未精製品であっても用いることができる。

風味劣化の抑制及び生産性の点から、加水分解は極力短時間で終了するのが好ましく、それには酵素又は培養液を利用することが好ましい。

本発明で使用するタンナーゼ活性を有する酵素又は培養液は、500～100,000 U/gの酵素活性を有することが好ましい。500 U/g未満であると工業的に限られた時間内で処理するために多量の酵素が必要となり、100,000 U/gを超えると酵素反応速度が速すぎる為、反応系を制御することが困難となる。ここで1 Unitは30℃の水中においてタンニン酸に含まれるエステル結合を1マイクロモル加水分解する酵素量を示す。

[0018] タンナーゼ活性を有する酵素及び培養液による処理を行うときの非重合体カテキン類濃度は、好ましくは0.1～22質量%、更に好ましくは0.1～15質量%、特に好ましくは0.5～10質量%、殊更好ましくは0.5～3質量%である。0.1質量%未満では加水分解後の茶抽出物の活性炭への吸着量が低下し、22質量%を超えると、加水分解処理に長時間を要し、生産性及び茶抽出物の味の点から好ましくない。

呈味を改善し得る非重合体カテキン類中のガレート体率とするためには、茶抽出物中の非重合体カテキン類に対して酵素又は培養液を0.01～10質量%の範囲になるように添加することが好ましい。酵素失活の工程を含め、上記加水分解処理を工業的に最適な酵素反応時間で終了させるためには、酵素又は培養液濃度が0.01～7質量%、更に0.03～5質量%であることが好ましい。

緑茶抽出物中の非重合体カテキン類に対してタンナーゼ活性を有する酵素又は培養液を、好ましくは1～300 Unit/g-非重合体カテキン、更

に好ましくは3～200 Unit/g-非重合体カテキン、特に好ましくは5～150 Unit/g-非重合体カテキンになるように添加する。

酵素又は培養液による処理の温度は、最適な酵素活性が得られる0～70℃が好ましく、更に好ましくは0～60℃、特に好ましくは5～50℃である。

[0019] 酵素又は培養液での加水分解反応を終了させるには、酵素を失活させる必要がある。酵素失活は、加熱することにより達成される。酵素失活温度は、70～100℃で行う。

酵素の失活方法は、バッチ式若しくはプレート型熱交換機のような連続式で加熱を行うことで停止することができる。又、タンナーゼの失活終了後、遠心分離などの操作により茶抽出物を清澄化することができる。

[0020] 菌体として例えば麹菌を利用する場合は、非重合体カテキンの濃度が、好ましくは0.1～22質量%、更に好ましくは0.1～15質量%、特に好ましくは0.5～15質量%である茶抽出物に麹菌を入れ加水分解処理を行なう。麹菌は、その種類等により大幅に異なるが、茶抽出物中の非重合体カテキン類に対して通常0.5～10質量%の範囲内、特に1.0～5質量%の範囲内で添加される。温度条件としては、45～70℃、更に50～60℃が好ましい。醗酵時間は、通常12時間～20日間、更に1日～10日間であることが好ましい。麹菌の酵素活性の失活は、酵素又は培養液での加水分解反応を終了させる時と同様である。

[0021] 次に、加水分解後の茶抽出物を活性炭に吸着させる。吸着後、塩基性水溶液又は有機溶媒水溶液を接触させる前に、活性炭を洗浄し、活性炭中の没食子酸や不純物を除去するのが好ましい。次いで塩基性水溶液又は有機溶媒水溶液を接触させて非重合体カテキン類を溶出させる。当該活性炭処理により、カフェイン及び没食子酸が低減できる。本発明においては、加水分解工程と活性炭処理工程との間に、他の吸着剤、例えば合成吸着剤による吸脱着処理を介在させる必要がない。

[0022] 用いる活性炭としては、一般に工業レベルで使用されているものであれば

特に制限されず、例えば、ZN-50、Y-10S、GS-1、GS-B（味の素ファインテクノ製）、クラレコールGLC、クラレコールPK-D、クラレコールPW-D、クラレコールGW、クラレコールGA、クラレコールGA-D、クラレコールRP-15（クラレケミカル社製）、白鷺AW50、白鷺A、白鷺P、白鷺KL、白鷺M、白鷺C、カルボラフィン、WH2C（日本エンバイロケミカルズ製）、GM130A、CW130A、CW130AR、CW350AR、GL130A、SG、SGA、SGP（フタムラ化学製）、ヤシコール、MAS印、梅蜂印、梅蜂F印（太平化学産業製）、CPG、CAL、S80A（三菱化学カルゴン製）等の市販品を用いることができる。

非重合体カテキン類を効率よく吸着させる点から、活性炭としては以下のものが好ましい。平均細孔径は0.5~10nm（ナノメートル）、さらに、1.0~9.0nm（ナノメートル）、特に2.0~8.0nm（ナノメートル）のものが好ましい。細孔容積は0.01~2.5mL/g、さらに0.1~2.0mL/g、特に0.5~1.7mL/gのものが好ましい。また、比表面積は800~2000m²/g、さらに900~1600m²/g、特に1000~1500m²/gの範囲のものが好ましい。なお、これらの物性値は窒素吸着法に基づく値である。

[0023] 加水分解処理後の茶抽出物を活性炭に吸着させる手段としては、加水分解処理後の茶抽出物に活性炭を添加、攪拌し吸着後、ろ過操作により活性炭を回収するバッチ方法、又は活性炭を充填したカラムを用いて連続的に吸着処理を行なうカラム方法が採用されるが、生産性の点からカラムによる連続処理方法が好ましい。

[0024] 加水分解処理後の茶抽出物を活性炭に吸着させる手段としては、活性炭が充填されたカラムに当該茶抽出物を通液するのが好ましい。茶抽出物を活性炭の充填したカラムに通液する条件としては、SV（空間速度）=0.5~10 [h⁻¹] の通液速度で、活性炭に対する通液倍数として0.5~20 [v/v] で通液するのが好ましい。10 [h⁻¹] を超える通液速度や20 [v/v]

v] を超える通液量であると非重合体カテキン類の吸着が不十分又は不安定となる場合がある。

更に、加水分解処理後の茶抽出物を活性炭に吸着させた後に洗浄する場合、洗浄に使用する水溶液としては、カテキンの回収率の点から pH (25°C、以下、同様である) 7 以下が好ましく、水溶性有機溶媒との混合系も使用することができる。水溶性有機溶媒としては、アセトン、メタノール、エタノールなどが挙げられ、食品への使用の観点から、エタノールが好ましい。含有する有機溶媒の濃度は、0~5 質量%未満、好ましくは0~2 質量%、より好ましくは0~1 質量%が非重合体カテキン類の回収率の点から好ましい。

SV (空間速度) = 0.5~10 [h⁻¹] の通液速度で、活性炭に対する通液倍数として1~15 [v/v] で、活性炭に付着した没食子酸や不純物を除去するのが好ましい。更に SV = 0.5~5 [h⁻¹] の通液速度で、通液倍数として1~7 [v/v] で洗浄することが没食子酸や不純物の除去及び非重合体カテキン類の回収率の点から好ましい。

[0025] 非重合体カテキン類の溶出に用いる塩基性水溶液としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類のアルカリ水溶液が好ましく、特にナトリウム系のアルカリ性水溶液、例えば水酸化ナトリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液等を好適に用いることができる。また、アルカリ性水溶液の pH は7~14 の範囲が好ましい。非重合体カテキン類の回収率の点から、pH は9~13.8、特に10~13.5 が好ましい。pH 7~14 のナトリウム系水溶液としては、4 質量%以下の水酸化ナトリウム水溶液、1N-炭酸ナトリウム水溶液等が挙げられる。塩基性水溶液には、水溶性有機溶媒が含まれていてもよい。有機溶媒の濃度としては、カフェインと非重合体カテキン類の分離性の点から0~90 質量%の範囲が好ましく、0~50 質量%がより好ましく、0~20 質量%が更に好ましい。

塩基性水溶液をカラムに通液する条件としては、SV (空間速度) = 2~10 [h⁻¹] の通液速度で、合成吸着剤に対する通液倍数として1~30 [v

／v] で、非重合体カテキン類を溶出することが好ましい。更に $SV=3\sim 7$ [h⁻¹] の通液速度で、通液倍数として $3\sim 15$ [v/v] で溶出することが生産性及び非重合体カテキン類の回収率の点から好ましい。

[0026] 本発明で使用される活性炭は精製処理後に所定の方法を用いることにより再使用できる。具体的には、エタノールのような有機溶媒を通液し活性炭に吸着したカフェイン等の不要分を脱着させるか、又は水酸化ナトリウムのような高濃度アルカリ水溶液を通液し洗浄して活性炭に残存する水溶性成分をすべて脱着させる方法が挙げられる。更に水蒸気による洗浄を組み合わせても良い。

[0027] 溶出工程においては、溶出に用いる塩基性水溶液として互いにpHが異なる2種以上の塩基性水溶液を用い、これら塩基性水溶液をpHが低い順に活性炭に接触させることができる。それぞれのpH区分で異なる非重合体カテキン類や他の成分を脱着することができる。

[0028] 非重合体カテキン類の溶出液は、塩基性水溶液で溶出したため塩基性であり、非重合体カテキン類の安定性の観点から、溶出液のpHを7以下に調整することが好ましい。具体的には酸による中和、電気透析によるアルカリ金属イオンの除去、又はイオン交換樹脂によるアルカリ金属イオンの除去が利用できる。中でも、プロセスの簡便性からイオン交換樹脂によるpH調整が好ましい。イオン交換樹脂としては特にH型のカチオン交換樹脂を用いるのが好ましい。カチオン交換樹脂としては、具体的には、アンバーライト200CT、IR120B、IR124、IR118、ダイヤイオンSK1B、SK1BH、SK102、PK208、PK212等を用いることができる。

[0029] 次に有機溶媒水溶液で非重合体カテキン類を溶出する場合について説明する。

非重合体カテキン類の溶出に用いる有機溶媒水溶液としては、アセトン、メタノール、エタノールなどの水溶液が挙げられる。中でも、食品への使用の観点から、エタノールが好ましい。含有する有機溶媒の濃度は、5～90質量%、好ましくは8～70質量%、より好ましくは10～50質量%であ

ることがカフェイン及び色素成分との分離の点から好ましい。

SV （空間速度）＝ $0.1 \sim 10 [h^{-1}]$ の通液速度で、活性炭に対する通液倍数として $1 \sim 15 [v/v]$ で非重合体カテキン類を溶出するのが好ましい。更に $SV = 0.5 \sim 5 [h^{-1}]$ の通液速度で、通液倍数として $2 \sim 10 [v/v]$ で溶出することがカフェイン及び色素成分との分離の点、非重合体カテキン類の回収率の点から好ましい。

- [0030] 更に非重合体カテキン類の溶出液は、必要に応じて濃縮して後の工程に付すことができる。
- [0031] 得られた非重合体カテキン類の溶出液が懸濁する場合は、除濁することが好ましい。除濁の具体的な操作としては、ろ過及び／又は遠心分離処理により固形分と水溶性部分とを固液分離することが挙げられる。
- [0032] 本発明によって得られる精製茶抽出物は、その固形分中に、非重合体カテキン類を $25 \sim 95$ 質量%含有するが、 $40 \sim 95$ 質量%、更に $50 \sim 90$ 質量%、特に $55 \sim 80$ 質量%含有するのが好ましい。
- [0033] また、本発明により得られる精製茶抽出物中のカテキングレート、エピカテキングレート、ガロカテキングレート及びエピガロカテキングレートからなるガレート体の全非重合体カテキン類中での割合は、 $0 \sim 70$ 質量%、更に $0 \sim 50$ 質量%であるのが好ましく、特に $0 \sim 40$ 質量%であるのが、非重合体カテキン類の苦味低減の点で好ましい。
- [0034] 本発明で得られる精製茶抽出物中のカフェイン濃度は、非重合体カテキン類に対して、 $\text{カフェイン} / \text{非重合体カテキン類（質量比）} = 0 \sim 0.14$ 、更に $0 \sim 0.1$ 、特に $0 \sim 0.05$ 、殊更に $0 \sim 0.035$ であるのが呈味改善の点で好ましい。
- [0035] また、本発明で得られる精製茶抽出物中の没食子酸濃度は、苦味、酸味等の呈味の点から、非重合体カテキン類に対して、 $\text{没食子酸} / \text{非重合体カテキン類（質量比）} = 0 \sim 0.1$ 、更に $0 \sim 0.08$ 、特に $0 \sim 0.06$ が好ましい。
- [0036] 本発明で得られる精製茶抽出物としては、固形分中の非重合体カテキン類

が25～95質量%、非重合体カテキン類中のガレート体率が0～70質量%、好ましくは、0～50質量%であり、没食子酸／非重合体カテキン類（質量比）が0～0.1であり、カフェイン／非重合体カテキン類（質量比）が0～0.14であるものが、呈味改善の点で好ましい。

[0037] 飲料の色調安定性向上のため、非重合体カテキン類の溶出液を脱色することが好ましい。具体的な脱色操作としては、膜分離するか、または、茶抽出物を有機溶媒水溶液に分散または溶解し、活性白土及び／又は酸性白土に接触させて脱色する方法が挙げられる。

[0038] 本発明で得られた精製茶抽出物はそのまま使用できる。また、減圧濃縮、薄膜濃縮などの方法により溶媒を除去してもよい。また茶抽出物の製品形態として粉体が望ましい場合は、噴霧乾燥や凍結乾燥等の方法により粉体化できる。

[0039] 本発明で得られた精製茶抽出物は容器詰飲料に配合できる。使用される容器は、一般の飲料と同様にポリエチレンテレフタレートを主成分とする成形容器（いわゆるPETボトル）、金属缶、金属箔やプラスチックフィルムと複合された紙容器、瓶などの通常の包装形態が挙げられる。ここでいう容器詰飲料とは希釈せずに飲用できるものをいう。

[0040] また上記の容器詰飲料は、例えば、金属缶のように容器に充填後、加熱殺菌できる場合にあっては食品衛生法に定められた殺菌条件で製造される。PETボトル、紙容器のようにレトルト殺菌できないものについては、あらかじめ上記と同等の殺菌条件、例えばプレート式熱交換器などで高温短時間殺菌後、一定の温度迄冷却して容器に充填する等の方法が採用される。また無菌下で、充填された容器に別の成分を配合して充填してもよい。

実施例

[0041] （カテキン、カフェイン及び没食子酸の測定法）

試料溶液をフィルター（0.45 μ m）で濾過し、島津製作所製、高速液体クロマトグラフ（型式SCL-10AVP）を用い、オクタデシル基導入液体クロマトグラフ用パッキドカラムL-カラムTM ODS（4.6mm

φ × 250 mm : 財団法人 化学物質評価研究機構製) を装着し、カラム温度 35°C でグラジエント法で行った。カテキン類の標準品としては、三井農林製のものを使用し、検量線法で定量した。移動相 A 液は酢酸を 0.1 mol/L 含有する蒸留水溶液、B 液は酢酸を 0.1 mol/L 含有するアセトニトリル溶液とし、試料注入量は 20 μL、UV 検出器波長は 280 nm の条件で行った。

[0042] (殺菌後の風味評価)

各実施例で得られた茶抽出物を非重合体カテキン類の含有率が 0.175% [w/v] となるように脱イオン水で希釈し、その 40 mL を 50 mL の耐圧製ガラス容器に入れた。そこにアスコルビン酸 Na を 0.1 質量% 添加し、5 質量% 重炭酸 Na 水溶液で pH を 6.4 に調整し、窒素置換を行い、オートクレーブで 121°C、10 分間加熱滅菌した。その後、評価パネラー 5 名によって緑茶由来の苦味、酸味、雑味が感じられないか確認を行った。

[0043] (硫酸キニーネ法 (等価濃度試験法) による苦味評価)

硫酸キニーネ 2 水和物を表 1 に記載の苦味強度に対応した濃度に調整した。評価サンプルを試飲した後、標準苦味溶液のどのサンプルと苦味の強さが等しいか判断した。評価パネラー 5 名によって苦味強度の確認を行った (参考文献: 新版官能検査ハンドブック 日科技連官能検査委員会 p448-449、Perception & Psychophysics, 5, 1696, 347-351)。

[0044] [表1]

苦味標準溶液濃度

苦味強度	硫酸キニーネ 2 水和物 (g/100mL ap.)
1	0.00023
2	0.00050
3	0.00094
4	0.00157
5	0.00241
6	0.00388
7	0.00608
8	0.00985
9	0.01572
10	0.02568

[0045] (色相の測定法)

HITACHIの分光光度計(型式U-2001型)を用い、ガラスセルにサンプル中の非重合体カテキン類の濃度が175mg/100mLの水溶液になるようにイオン交換水で希釈して測定した。分析時の分光光度計の測定波長は450nmに設定した。

[0046] 実施例1

緑茶葉(ケニア産、大葉種)3kgに88°Cの熱水45kgを添加し、60分間攪拌バッチ抽出したのち、100メッシュ金網で粗ろ過後、抽出液中の微粉を除去する為に遠心分離操作を行い、「緑茶抽出液1」37.2kg(pH5.4)を得た(緑茶抽出液中の非重合体カテキン類濃度=0.89質量%、非重合体カテキン類中のガレート体率=52.3質量%、カフェイン含有量=0.17質量%)。

この緑茶抽出液を温度15°Cに保持し、タンナーゼ(キッコーマン社製、タンナーゼKTFH、500U/g)を緑茶抽出液に対して430ppmとなる濃度で添加し、55分間保持し、ガレート体率が32質量%になったところで、90°Cに溶液を加熱して、2分間保持し酵素を失活させ、反応を止めた(pH5.2)。次いで70°C、6.7kpaの条件下で、減圧濃縮でBrix濃度20%まで濃縮処理を行い、更に噴霧乾燥して粉末状の「タンナーゼ処理した緑茶抽出物1」0.9kgを得た。得られた緑茶抽出物は非重合体カテキン類含有量29.0質量%、非重合体カテキン類中のガレート体率31.7質量%、カフェイン含有量5.86質量%、没食子酸含有量3.09質量%であった。

「タンナーゼ処理した緑茶抽出物1」10gを、脱イオン水300gに25°Cで30分間攪拌溶解した(タンナーゼ処理液(1))。得られたタンナーゼ処理液は非重合体カテキン類含有量0.94質量%、非重合体カテキン類中のガレート体率31.7質量%、カフェイン含有量0.19質量%、没食子酸含有量0.1質量%であった。

ステンレスカラム1(内径22mm×高さ105mm、容積40mL)に

活性炭太閤SGP（フタムラ化学（株）製）を40mL充填した。ステンレスカラム2（内径22mm×高さ42mm、容積16mL）にイオン交換樹脂SK1BH（三菱化学（株）製）を16mL充填した。タンナーゼ処理液（1）200g（5倍容積対活性炭）を $SV=2$ （ h^{-1} ）でカラム1に通液し透過液は廃棄した。次いで $SV=2$ （ h^{-1} ）で80mL（2倍容積対活性炭）の水で洗浄した。水洗後、0.1質量%水酸化ナトリウム水溶液（ $pH12.5$ ）を $SV=5$ （ h^{-1} ）で600mL（15倍容積対活性炭）通液し溶出液を得た。溶出液は連続でステンレスカラム2に通液し、脱イオンを行い、精製茶抽出物591g（ $pH3.1$ ）を得た。この精製茶抽出物中には非重合体カテキン類が0.24質量%含まれており、タンナーゼ処理液（1）からの非重合体カテキン類の回収率は77%、非重合体カテキン類中のガレート体率は32質量%であった。又、カフェイン含有量0質量%、没食子酸含有量0.01質量%であった。精製茶抽出物の固形分中の非重合体カテキン類は58質量%であった。

[0047] 実施例2

実施例1で得られた「タンナーゼ処理した緑茶抽出物1」30gを、脱イオン水900gに25℃で30分間攪拌溶解した（タンナーゼ処理液（2））。得られたタンナーゼ処理液は非重合体カテキン類含有量0.94質量%、非重合体カテキン類中のガレート体率30.6質量%、カフェイン含有量0.19質量%、没食子酸含有量0.11質量%であった。

ステンレスカラム3（内径35mm×高さ130mm、容積125mL）に活性炭クラレコールGLC（クラレケミカル（株）製）を125mL充填した。ステンレスカラム4（内径22mm×高さ132mm、容積50mL）にイオン交換樹脂SK1BH（三菱化学（株）製）を50mL充填した。タンナーゼ処理液（2）750g（6倍容積対活性炭）を $SV=2$ （ h^{-1} ）でカラム3に通液し透過液は廃棄した。次いで $SV=2$ （ h^{-1} ）で625mL（5倍容積対活性炭）の水で洗浄した。水洗後、0.1質量%水酸化ナトリウム水溶液（ $pH12.5$ ）を $SV=5$ （ h^{-1} ）で900mL（7.2倍容積対

活性炭) 通液し溶出液を得た。溶出液は連続でステンレスカラム4に通液し、脱イオンを行い、精製茶抽出物897g (pH2.8)を得た。この精製茶抽出物中には非重合体カテキン類が0.57質量%含まれており、タンナーゼ処理液(2)からの非重合体カテキン類の回収率は72%、非重合体カテキン類中のガレート体率は30.4質量%であった。又、カフェイン含有量0質量%、没食子酸含有量0.02質量%であった。精製茶抽出物の固形分中の非重合体カテキン類は56質量%であった。

[0048] 比較例1

緑茶葉(中国雲南省、大葉種)1.8kgに90°Cの熱水27kgを添加し、30分間攪拌バッチ抽出したのち、100メッシュ金網で粗濾過、遠心分離操作後、2号濾紙による濾過を行い、「緑茶抽出液2」20.4kg (pH5.3)を得た。(緑茶抽出液の非重合体カテキン類濃度=0.96質量%、非重合体カテキン類中のガレート体率=69.5質量%、カフェイン=0.24質量%、没食子酸=0.01質量%)

この緑茶抽出液を温度25°Cに設定し、タンナーゼ(キッコーマン社製、タンナーゼKTFH、500U/g)を緑茶抽出液に対して300ppmとなる濃度で添加し、85分間保持し、ガレート体率が52.4質量%になったところで、90°Cに溶液を加熱して、2分間保持し酵素を失活させ、反応を止めた(pH4.8)。得られたタンナーゼ処理液は非重合体カテキン類含有量0.89質量%、非重合体カテキン類中のガレート体率52.4質量%、カフェイン含有量0.20質量%、没食子酸含有量0.10質量%であった。タンナーゼ処理液の固形分中の非重合体カテキン類は32.3質量%であった。

[0049] 比較例2

実施例1と同様の方法で「緑茶抽出液3」を得た。(緑茶抽出液中の非重合体カテキン類濃度=0.92質量%、非重合体カテキン類中のガレート体率=51.1質量%、カフェイン=0.17質量%)。

樹脂製カラム(内径25mm×高さ70mm、容積32mL)に活性炭ク

ラレコールGLC（クラレケミカル（株）製）を32mL充填した。ステンレスカラム5（内径22mm×高さ45mm、容積17mL）にイオン交換樹脂SK1BH（三菱化学（株）製）を16mL充填した。「緑茶抽出液3」192g（6倍容積対活性炭）を $SV=2$ （ h^{-1} ）で樹脂製カラムに通液し透過液は廃棄した。次いで1質量%水酸化ナトリウム水溶液（ $pH14$ ）を $SV=5$ （ h^{-1} ）で224mL（7倍容積対活性炭）通液し、溶出液を得た。溶出液は連続でステンレスカラム5に通液し、脱イオンを行い、精製茶抽出物232g（ $pH2.0$ ）を得た。この精製茶抽出物中には非重合体カテキン類が0.49質量%含まれており、「緑茶抽出液3」からの非重合体カテキン類の回収率は65%、非重合体カテキン類中のガレート体率は48.6質量%であった。又、カフェイン含有量0質量%、没食子酸含有量0.016質量%であった。茶抽出物の固形分中の非重合体カテキン類56質量%であった。

[0050] 比較例3

実施例1で得られた「緑茶抽出液1」を温度15°Cに保持し、タンナーゼ（キッコーマン社製、タンナーゼKTFH、500U/g）を緑茶抽出液に対して430ppmとなる濃度で添加し、55分間保持し、ガレート体率が30.5質量%になったところで、90°Cに溶液を加熱して、2分間保持し酵素を失活させ、反応を止めた（ $pH5.1$ ）。

次いで70°C、6.7kpaの条件下で、減圧濃縮でBrix濃度20%まで濃縮処理を行い、更に噴霧乾燥して粉末状の「タンナーゼ処理した緑茶抽出物2」0.91kgを得た。得られた緑茶抽出物は非重合体カテキン類含有量27.8質量%、非重合体カテキン類中のガレート体率30.3質量%、カフェイン含有量6.74質量%、没食子酸含有量3.58質量%であった。

「タンナーゼ処理した緑茶抽出物2」285gを、脱イオン水8550gに25°Cで30分間攪拌溶解した（タンナーゼ処理液（3））。得られたタンナーゼ処理液は非重合体カテキン類含有量0.90質量%、非重合体カ

キン類中のガレート体率30.3質量%、カフェイン含有量0.21質量%、没食子酸含有量0.11質量%であった。

ステンレスカラム6（内径110mm×高さ230mm、容積2185mL）に合成吸着剤SP-70（三菱化学（株）製）を2048mL充填した。タンナーゼ処理液（3）8191g（4倍容積対合成吸着剤）をSV=1（h⁻¹）でカラム6に通液し透過液は廃棄した。次いでSV=2（h⁻¹）で2048mL（1倍容積対合成吸着剤）の水で洗浄した。水洗後、20質量%エタノール水溶液をSV=2（h⁻¹）で12287mL（6倍容積対合成吸着剤）を通液し、精製茶抽出物12090g（pH2.1）を得た。この精製茶抽出物中には非重合体カテキン類0.51質量%が含まれており、タンナーゼ処理液（3）からの非重合体カテキン類の回収率は83.9%、非重合体カテキン類中のガレート体率は27.4質量%であった。又、カフェイン含有量0.08質量%、没食子酸量0.002質量%であった。精製茶抽出物の固形分中の非重合体カテキン類62.5質量%であった。

[0051] 比較例4

酸性白土（ミズカエース#600、水澤化学社製）100gを常温、350r/min攪拌条件下の92.4質量%エタノール水溶液800g中に分散させ、約10分間攪拌を行った後、（比較例3）で得られた「タンナーゼ処理した緑茶抽出物2」200gを投入し、室温のまま約3時間の攪拌を続けた（pH4.0）。その後、生成している沈殿及び酸性白土を2号ろ紙でろ過した。得られたろ液を活性炭（クラレコールGLC、クラレケミカル社製）30gと接触させ、続けて0.2μmメンブランフィルターによるろ過を行った。最後にイオン交換水200gを添加して、40℃、2.7kPaでエタノールを留去し、その後、水分量を調整して「精製緑茶抽出物」を得た。得られた抽出物は非重合体カテキン類が20.2質量%含まれており、比較例3の「タンナーゼ処理した緑茶抽出物2」からの非重合体カテキン類の回収率は60.5%、非重合体カテキン類中のガレート体率は29.3質量%であった。又、カフェイン含有量0.73質量%、没食子酸含有量

2. 56質量%であった。精製茶抽出物の固形分中の非重合体カテキン類は56.6質量%であった。

[0052] 実施例1～2、比較例1～4の結果を下表に示すが、タンナーゼ処理後の茶抽出物の分析値を表2に示し、活性炭から溶出後の精製茶抽出物の分析値を表3に示す。

[0053]

[表2]

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
タンナーゼ処理の有無	有り	有り	有り	無し	有り	有り
＜タンナーゼ処理後の茶抽出物の分析値＞						
非重合体カテキン類含有量	[質量%] 0.94	0.94	0.89	0.92	0.90	27.8
カフェイン含有量	[質量%] 0.19	0.19	0.20	0.17	0.21	6.74
没食子酸含有量	[質量%] 0.10	0.11	0.10	0.01	0.11	3.58
非重合体カテキン類中のガレート体率	[質量%] 31.7	30.6	52.4	51.1	30.3	30.3
没食子酸／非重合体カテキン類比	[-] 0.11	0.12	0.11	0.01	0.12	0.129
ガレート体低減率	[質量%] 22.3	23.4	17.1	0	22	22.0

[0054] [表3]

活性炭から溶出後の精製茶抽出物の分析値

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
活性炭有無、種類						
アルカリ水溶液 pH	SGP 12.5	GLC 12.5	未使用 -	GLC 14	SP70 -	未使用 -
エタノール濃度	-	-	-	-	20	92
非重合体カテキン類含有量	0.24	0.57	-	0.49	0.51	20.2
カフェイン含有量	0	0	-	0	0.08	0.73
没食子酸含有量	0.010	0.020	-	0.016	0.002	2.56
カフェイン/非重合体カテキン類比	0	0	-	0	0.147	0.036
没食子酸/非重合体カテキン類比	0.042	0.035	-	0.032	0.004	0.127
非重合体カテキン類回収率	77	72	-	65.0	83.9	60.5
pH調整法	イオン交換	イオン交換	-	イオン交換	-	-
調整後pH(25℃)	3.1	2.8	-	2	2.1	3.3
非重合体カテキン類のカレート体率	32	30.4	52.4	48.6	27.4	29.3
固形分中の非重合体カテキン類	58.0	56.0	32.3	56.0	62.5	56.6
<殺菌後の風味評価>	苦味	非常に少ない	少ない	非常に少ない	非常に少ない	非常に少ない
	酸味	無し	有り	無し	無し	有り
	雑味	異味異臭無し	異味異臭無し	有り	異味異臭無し	異味異臭無し
<苦味評価>	5.5	5.3	8.0	7.8	5.3	6.3
	硫酸キニーネ評価					

[0055] 実施例 1 及び実施例 2 では処理前後における非重合体カテキン類の回収率が高く、非重合体カテキンガレート率、カフェイン、没食子酸が低減し呈味の改善された精製茶抽出物を得ることができた。比較例 1 では苦味、酸味、雑味の点で評価が劣り、比較例 2 では苦味の点で評価が劣り、比較例 3 ではカフェイン量が多く、比較例 4 ではカフェイン及び没食子酸の量が多く、しかも酸味の点で評価が劣るものであった。

[0056] 実施例 3

緑茶葉（ケニア産、大葉種）3 kg に 88°C の熱水 45 kg を添加し、60 分間攪拌バッチ抽出したのち、100 メッシュ金網で粗ろ過後、抽出液中の微粉を除去する為に遠心分離操作を行い、「緑茶抽出液 4」37.2 kg（pH 5.4）を得た（緑茶抽出液中の非重合体カテキン類濃度 = 0.89 質量%、非重合体カテキン類中のガレート体率 = 52.3 質量%、カフェイン含有量 = 0.17 質量%）。

この緑茶抽出液を温度 15°C に保持し、タンナーゼ（キッコーマン社製、タンナーゼ KTFH、500 U/g）を緑茶抽出液に対して 430 ppm とする濃度で添加し、55 分間保持し、ガレート体率が 32 質量% になったところで、90°C に溶液を加熱して、2 分間保持し酵素を失活させ、反応を止めた（pH 5.2）。次いで 70°C、6.7 kPa の条件下で、減圧濃縮で Brix 濃度 20% まで濃縮処理を行い、更に噴霧乾燥して粉末状の「タンナーゼ処理した緑茶抽出物 4」0.9 kg を得た。得られた緑茶抽出物は非重合体カテキン類含有量 29.0 質量%、非重合体カテキン類のガレート体率 31.7 質量%、カフェイン含有量 5.86 質量%、没食子酸含有量 3.09 質量% であった。

「タンナーゼ処理した緑茶抽出物 4」10 g を、脱イオン水 300 g に 25°C で 30 分間攪拌溶解した（タンナーゼ処理液（4））。得られたタンナーゼ処理液は非重合体カテキン類含有量 0.94 質量%、非重合体カテキン類中のガレート体率 31.1 質量%、カフェイン含有量 0.19 質量%、没食子酸含有量 0.1 質量% であった。

ステンレスカラム1（内径22mm×高さ105mm、容積40mL）に活性炭太閤SGP（フタムラ化学（株）製）を40mL充填した。タンナーゼ処理液（4）200g（5倍容積対活性炭）を $SV=2$ （ h^{-1} ）でカラム1に通液し透過液は廃棄した。次いで $SV=2$ （ h^{-1} ）で80mL（2倍容積対活性炭）の水で洗浄した。水洗後、25質量%エタノール水溶液を $SV=2$ （ h^{-1} ）で320mL（8倍容積対活性炭）通液し精製茶抽出物320gを得た。この精製茶抽出物中には非重合体カテキン類が0.32質量%含まれており、タンナーゼ処理液（4）からの非重合体カテキン類の回収率は54%、非重合体カテキン類中のガレート体率は9.5質量%であった。又、カフェイン含有量0質量%、没食子酸含有量0.032質量%であった。精製茶抽出物の固形分中の非重合体カテキン類59質量%であった。

更に減圧濃縮にて、40°C、2.7kPaでエタノールを留去し、その後、水分量を調整して「精製物3」を得た。得られた精製物の色相は、0.016であった。

[0057] 実施例4

実施例3で得られた「緑茶抽出液4」を温度15°Cに保持し、タンナーゼ（キッコーマン社製、タンナーゼKTFH、500U/g）を緑茶抽出液に対して430ppmとなる濃度で添加し、70分間保持し、ガレート体率が15.5質量%になったところで、90°Cに溶液を加熱して、2分間保持し酵素を失活させ、反応を止めた（pH4.9）。次いで70°C、6.7kPaの条件下で、減圧濃縮でBrix濃度20%まで濃縮処理を行い、更に噴霧乾燥して粉末状の「タンナーゼ処理した緑茶抽出物5」0.9kgを得た。

「タンナーゼ処理した緑茶抽出物5」12gを、脱イオン水300gに25°Cで30分間攪拌溶解した（タンナーゼ処理液（5））。得られたタンナーゼ処理液は非重合体カテキン類含有量0.98質量%、非重合体カテキン類中のガレート体率15.0質量%、カフェイン含有量0.19質量%、没食子酸含有量0.19質量%であった。

ステンレスカラム2（内径22mm×高さ105mm、容積40mL）に活性炭太閤SGP（フタムラ化学（株）製）を40mL充填した。タンナーゼ処理液（5）200g（5倍容積対活性炭）を $SV=2$ （ h^{-1} ）でカラム1に通液し透過液は廃棄した。次いで $SV=2$ （ h^{-1} ）で240mL（6倍容積対活性炭）の水で洗浄した。水洗後、30質量%エタノール水溶液を $SV=2$ （ h^{-1} ）で320mL（8倍容積対活性炭）通液し、精製茶抽出物320gを得た。この精製茶抽出物中には非重合体カテキン類が0.38質量%含まれており、タンナーゼ処理液（5）からの非重合体カテキン類の回収率は62%、非重合体カテキン類中のガレート体率は2.8質量%であった。又、カフェイン含有量0質量%、没食子酸含有量0.015質量%であった。精製茶抽出物の固形分中の非重合体カテキン類73質量%であった。

更に減圧濃縮にて、40℃、2.7kPaでエタノールを留去し、その後、水分量を調整して「精製物4」を得た。得られた精製物の色相は、0.003であった。

[0058] 実施例5

溶出液に40質量%エタノール水溶液を用いて実施例4と同様の操作を行ない、精製茶抽出物320gを得た。この精製茶抽出物中には非重合体カテキン類が0.45質量%含まれており、タンナーゼ処理液（5）からの非重合体カテキン類の回収率は73.1%、非重合体カテキン類中のガレート体率は7.8質量%であった。又、カフェイン含有量0.01質量%、没食子酸含有量0.009質量%であった。精製茶抽出物の固形分中の非重合体カテキン類69質量%であった。

更に減圧濃縮にて、40℃、2.7kPaでエタノールを留去し、その後、水分量を調整して「精製物5」を得た。得られた精製物の色相は、0.019であった。

[0059] 実施例6

「タンナーゼ処理した緑茶抽出物4」11gを、脱イオン水300gに25℃で30分間攪拌溶解した（タンナーゼ処理液（6））。得られたタンナ

ーゼ処理液は非重合体カテキン類含有量1.05質量%、非重合体カテキン類中のガレート体率31.6質量%、カフェイン含有量0.21質量%、没食子酸含有量0.11質量%であった。

この原料を用いて実施例5と同様の作業を行い、精製茶抽出物320gを得た。この精製茶抽出物中には非重合体カテキン類が0.46質量%含まれており、タンナーゼ処理液(6)からの非重合体カテキン類の回収率は70.3%、非重合体カテキン類中のガレート体率は27質量%であった。又、カフェイン含有量0.022質量%、没食子酸含有量0.009質量%であった。精製茶抽出物の固形分中の非重合体カテキン類66質量%であった。

更に減圧濃縮にて、40°C、2.7kPaでエタノールを留去し、その後、水分量を調整して「精製物6」を得た。得られた精製物の色相は、0.027であった。

[0060] 比較例5

緑茶葉(中国雲南省、大葉種)1.8kgに90°Cの熱水27kgを添加し、30分間攪拌バッチ抽出したのち、100メッシュ金網で粗濾過、遠心分離操作後、2号濾紙による濾過を行い、「緑茶抽出液7」20.4kg(pH5.3)を得た。(緑茶抽出液の非重合体カテキン類濃度=0.96質量%、非重合体カテキン類中のガレート体率=69.5質量%、カフェイン含有量=0.24質量%、没食子酸含有量=0.01質量%)

この緑茶抽出液を温度25°Cに設定し、タンナーゼ(キッコーマン社製、タンナーゼKTFH、500U/g)を緑茶抽出液に対して300ppmとなる濃度で添加し、85分間保持し、ガレート体率52.4質量%になったところで、90°Cに溶液を加熱して、2分間保持し酵素を失活させ、反応を止めた(pH4.8)。得られた「タンナーゼ処理液(7)」は非重合体カテキン類含有量0.89質量%、非重合体カテキン類中のガレート体率52.4質量%、カフェイン含有量0.20質量%、没食子酸0.10質量%であった。処理液の色相は、0.7であった。

[0061] 比較例6

実施例4で得られた「緑茶抽出液4」を温度15°Cに保持し、タンナーゼ（キッコーマン社製、タンナーゼKTFH、500U/g）を緑茶抽出液に対して430ppmとなる濃度で添加し、55分間保持し、ガレート体率が30.5質量%になったところで、90°Cに溶液を加熱して、2分間保持し酵素を失活させ、反応を止めた（pH5.1）。次いで70°C、6.7kPaの条件下で、減圧濃縮でBrix濃度20%まで濃縮処理を行い、更に噴霧乾燥して粉末状の「タンナーゼ処理した緑茶抽出物8」0.91kgを得た。得られた緑茶抽出物は非重合体カテキン類含有量27.8質量%、非重合体カテキン類中ガレート体率30.3質量%、カフェイン含有量6.74質量%、没食子酸3.58質量%であった。

「タンナーゼ処理した緑茶抽出物8」285gを、脱イオン水8550gに25°Cで30分間攪拌溶解した（タンナーゼ処理液（8））。得られたタンナーゼ処理液は非重合体カテキン類含有量0.90質量%、非重合体カテキン類中のガレート体率30.3質量%、カフェイン含有量0.21質量%、没食子酸含有量0.11質量%であった。

ステンレスカラム3（内径110mm×高さ230mm、容積2185mL）に合成吸着剤SP-70（三菱化学（株）製）を2048mL充填した。タンナーゼ処理液（8）8191g（4倍容積対合成吸着剤）をSV=1（h⁻¹）でカラムに通液し透過液は廃棄した。次いでSV=2（h⁻¹）で2048mL（1倍容積対合成吸着剤）の水で洗浄した。水洗後、20質量%エタノール水溶液をSV=2（h⁻¹）で12287mL（6倍容積対合成吸着剤）を通液し、精製茶抽出物12090g（pH2.1）を得た。この精製茶抽出物中には非重合体カテキン類が0.51質量%含まれており、非重合体カテキン類中のガレート体率は27.4質量%であった。又、カフェイン含有量0.08質量%、没食子酸含有量0.002質量%であった。精製茶抽出物の固形分中の非重合体カテキン類62.5質量%であった。

更に減圧濃縮にて、40°C、2.7kPaでエタノールを留去し、その後、水分量を調整して「精製物8」を得た。得られた精製物の色相は、0.3

8であった。

[0062] 比較例 7

酸性白土（ミズカエース#600、水澤化学社製）100gを常温、350r/min攪拌条件下の92.4質量%エタノール水溶液800g中に分散させ、約10分間攪拌を行った後、比較例6で得られた「タンナーゼ処理した緑茶抽出物8」200gを投入し、室温のまま約3時間の攪拌を続けた（pH4.0）。その後、生成している沈殿及び酸性白土を2号ろ紙でろ過した。得られたろ液を活性炭（クラレコールGLC、クラレケミカル社製）30gと接触させ、続けて0.2μmメンブランフィルターによってろ過を行った。最後にイオン交換水200gを添加して、40℃、2.7kPaでエタノールを留去し、その後、水分量を調整して「精製物9」を得た。得られた精製茶抽出物中には非重合体カテキン類が20.2質量%含まれており、「タンナーゼ処理した緑茶抽出物8」からの非重合体カテキン類の回収率は60.5%、非重合体カテキン類中のガレート体率は29.3質量%であった。又、カフェイン含有量0.73質量%、没食子酸含有量2.56質量%であった。精製茶抽出物の固形分中の非重合体カテキン類56.6質量%であった。得られた精製物の色相は、0.03であった。

[0063] 実施例3～6、比較例5～7の結果を下表に示すが、タンナーゼ処理後の茶抽出物の分析値を表4に示し、活性炭から溶出後の精製茶抽出物の分析値を表5に示す。

[0064]

[表4]

	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例5	比較例6	比較例7
タンナーゼ処理の有無	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
＜タンナーゼ処理後の茶抽出物の分析値＞							
非重合体カテキン含有量	[質量%] 0.94	0.98	0.98	1.05	0.89	0.90	27.8
カフェイン含有量	[質量%] 0.19	0.19	0.19	0.21	0.20	0.21	6.74
没食子酸含有量	[質量%] 0.10	0.19	0.19	0.11	0.10	0.11	3.58
非重合体カテキン類中のガレート体率	[質量%] 31.1	15	15.0	31.6	52.4	30.3	30.3
没食子酸／非重合体カテキン類比	[-] 0.11	0.20	0.20	0.10	0.11	0.12	0.129
ガレート体低減率	[質量%] 22.9	39.0	39.0	22.4	17.1	22	22.0

[0065] [表5]

活性炭から溶出後の精製茶抽出物の分析値

		実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例5	比較例6	比較例7
活性炭有無、種類		SGP	SGP	SGP	SGP	未使用	SP70	未使用
エタノール濃度	[質量%]	25	30	40	40	-	20	92
非重合体カテキン類含有量	[質量%]	0.32	0.38	0.45	0.46	-	0.51	20.2
カフェイン含有量	[質量%]	0	0	0.01	0.022	-	0.08	0.73
没食子酸含有量	[質量%]	0.032	0.015	0.009	0.009	-	0.002	2.56
カフェイン/非重合体カテキン類比	[-]	0	0	0.018	0.048	-	0.147	0.036
没食子酸/非重合体カテキン類比	[-]	0.100	0.040	0.020	0.020	-	0.004	0.127
非重合体カテキン類回収率	[%]	54	62	73.1	70.3	-	83.9	60.5
調整後pH(25℃)	[-]	-	-	3.8	3.5	-	2.1	3.3
非重合体カテキン類のカレート体率	[質量%]	9.5	2.8	7.8	27	52.4	27.4	29.3
固形分中の非重合体カテキン類	[質量%]	59.0	73.0	69.0	66.0	32.3	62.5	56.6
色相 [175mg/100mL]	[450nmabs]	0.016	0.003	0.019	0.027	0.7	0.38	0.03
<殺菌後の風味評価>	苦味	無し	無し	無し	非常に少ない	少ない	非常に少ない	非常に少ない
	酸味	無し	無し	無し	無し	有り	無し	有り
	雑味	異味異臭無し	異味異臭無し	異味異臭無し	異味異臭無し	有り	異味異臭無し	異味異臭無し
<苦味評価>	硫酸キニートン評価	5.0	5.0	5.0	5.5	8.0	5.3	6.3

[0066] 実施例 3～6 では非重合体カテキン類中のガレート率、カフェイン、没食子酸が低減し呈味が改善され、かつ色相の良好な精製茶抽出物を得ることができた。比較例 5 では苦味、酸味、雑味および色相の点で評価が劣り、比較例 6 ではカフェイン量及び色相の点で評価が劣り、比較例 7 では没食子酸及び酸味の点で評価が劣るものであった。

[0067] 実施例 7

実施例 1 又は 3 の精製緑茶抽出物を用いて表 6 に記載の容器詰飲料を調製した。食品衛生法に基づく殺菌処理及びホットパック充填を行って容器詰飲料とした。

[0068] 製造した容器詰飲料を 37℃で 30 日間保存した後、評価した。外観、呈味の安定性は良かった。

[0069] [表6]

原材料名	配合量 (質量%)
糖類	1.50
塩類	0.33
甘味料	0.01
VC	0.05
果汁	0.10
香料	0.20
精製緑茶抽出物 (実施例 1 又は 3)	70.83
イオン交換水	バランス
合計	100.00

請求の範囲

- [1] 茶抽出物を加水分解し、次いで活性炭に吸着させた後に、活性炭に塩基性水溶液又は有機溶媒水溶液を接触させて非重合体カテキン類を溶出させる精製茶抽出物の製造方法。
- [2] 加水分解を、タンナーゼ活性を有する酵素、菌体又は培養液で行なう請求項 1 記載の精製茶抽出物の製造方法。
- [3] 活性炭に塩基性水溶液を接触させて非重合体カテキン類を溶出させた後、溶出液を pH 7 以下に調整する請求項 1 又は 2 記載の精製茶抽出物の製造方法。
- [4] 茶抽出物を加水分解後、活性炭に吸着させ、活性炭を洗浄し、次いで活性炭に塩基性水溶液又は有機溶媒水溶液を接触させて非重合体カテキン類を溶出させる請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の精製茶抽出物の製造方法。
- [5] 茶抽出物の加水分解による非重合体カテキン類中のガレート体率の減少量が加水分解前の茶抽出物に対して 5 質量%以上である請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の精製茶抽出物の製造方法。
- [6] 請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の製造方法で製造された精製茶抽出物であって、固形分中の非重合体カテキン類が 25～95 質量%、非重合体カテキン類中のガレート体率が 0～70 質量%、没食子酸と非重合体カテキン類との比率が 0～0.1、カフェインと非重合体カテキン類の比率が 0～0.14 である精製茶抽出物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/002432

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER A23F3/18 (2006.01) i		
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) A23F3/18		
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 practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2006-160656 A (Kao Corp.), 22 June, 2006 (22.06.06), Full text (Family: none)	6 1-5
Y	JP 2006-288383 A (Kao Corp.), 26 October, 2006 (26.10.06), Full text (Family: none)	1-6
Y	JP 2007-089561 A (Kao Corp.), 12 April, 2007 (12.04.07), Full text (Family: none)	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family 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 application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring 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 principle 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 "Y" 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 19 September, 2008 (19.09.08)		Date of mailing of the international search report 07 October, 2008 (07.10.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/002432

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-104967 A (Kao Corp.), 07 June, 2007 (07.06.07), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2006-063004 A (Kao Corp.), 09 March, 2006 (09.03.06), Full text (Family: none)	1-6
A	WO 2005/053415 A1 (Kao Corp.), 16 June, 2005 (16.06.05), Full text & JP 2005-160367 A & JP 2005-176760 A & JP 2006-122004 A & JP 2005-270094 A & US 2007/0128327 A1 & EP 1690457 A1	1-6
A	WO 2005/077384 A1 (Suntory Ltd.), 25 August, 2005 (25.08.05), Full text & US 2007/0178175 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. A23F3/18(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. A23F3/18		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2006-160656 A（花王株式会社）2006.06.22, 全文 （ファミリーなし）	<u>6</u> 1-5
Y	JP 2006-288383 A（花王株式会社）2006.10.26, 全文 （ファミリーなし）	1-6
Y	JP 2007-089561 A（花王株式会社）2007.04.12, 全文 （ファミリーなし）	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 19.09.2008	国際調査報告の発送日 07.10.2008	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 森井 隆信 電話番号 03-3581-1101 内線 3448	4B 3633

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2007-104967 A (花王株式会社) 2007.06.07, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2006-063004 A (花王株式会社) 2006.03.09, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	WO 2005/053415 A1 (花王株式会社) 2005.06.16, 全文 & JP 2005-160367 A & JP 2005-176760 A & JP 2006-122004 A & JP 2005-270094 A & US 2007/0128327 A1 & EP 1690457 A1	1-6
A	WO 2005/077384 A1 (サントリー株式会社) 2005.08.25, 全文 & US 2007/0178175 A1	1-6