



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105357983 B

(45)授权公告日 2018.03.02

(21)申请号 201480038872.5

(22)申请日 2014.06.13

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105357983 A

(43)申请公布日 2016.02.24

(30)优先权数据

2013-145088 2013.07.11 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.01.07

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/065694 2014.06.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/005060 JA 2015.01.15

(73)专利权人 花王株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 山田泰司 阿部哲也 宇田晶宏

松浦正宪

(74)专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳 沈央

(51)Int.Cl.

A23L 33/105(2016.01)

A61K 9/14(2006.01)

A61K 9/19(2006.01)

A61K 31/37(2006.01)

A61K 47/46(2006.01)

A61P 39/06(2006.01)

(56)对比文件

JP 2003000208 A, 2003.01.07,

JP H0759539 A, 1995.03.07,

CN 101448411 A, 2009.06.03,

JP H10236970 A, 1998.09.08,

JP 2008512345 A, 2008.04.24,

审查员 陈萍

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

鞣花酸组合物的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种制造在水中的溶解性优异的鞣花酸组合物的方法。所述鞣花酸组合物的制造方法包括：将含有番石榴叶提取物并且在固体成分中含有1~5质量%的游离的鞣花酸的原料与水性介质混合，调制加热处理原料的工序；以及在100~180℃下对所述加热处理原料进行加热处理的工序。

1. 一种鞣花酸组合物的制造方法, 其中,
包括:

将含有番石榴叶提取物并且在固体成分中含有1~5质量%的游离的鞣花酸的原料与水性介质混合, 调制加热处理原料, 加热处理原料的pH为4~5.8的工序, 其中, 在原料中, 番石榴叶提取物的含量以固体成分计为60质量%以上;

在100~180℃下对所述加热处理原料进行加热处理的工序; 以及
将加热处理得到的加热处理液冷却的工序,

在将加热处理液冷却的工序中, 从加热处理温度至90℃的冷却速度为1℃/s以上且100℃/s以下,

原料的固体成分是指用105℃的电恒温干燥机干燥3小时从原料中除去了挥发成分的残留成分。

2. 如权利要求1所述的鞣花酸组合物的制造方法, 其中,
加热处理原料中, 固体成分的含量为3~60g/L。

3. 如权利要求1或2所述的鞣花酸组合物的制造方法, 其中,
进一步包括从冷却后的加热处理液中除去固体部分的工序。

4. 如权利要求1或2所述的鞣花酸组合物的制造方法, 其中,
进一步包括在加热处理结束后300分钟以内将加热处理得到的加热处理液喷雾干燥或冷冻干燥的工序。

5. 如权利要求4所述的鞣花酸组合物的制造方法, 其中,
从加热处理结束后至喷雾干燥或冷冻干燥开始的时间为0.1~150分钟。

6. 如权利要求4所述的鞣花酸组合物的制造方法, 其中,
在将加热处理得到的加热处理液浓缩之后进行喷雾干燥或冷冻干燥。

7. 如权利要求1或2所述的鞣花酸组合物的制造方法, 其中,
加热处理的温度为110~170℃。

8. 如权利要求1或2所述的鞣花酸组合物的制造方法, 其中,
加热处理的温度为120~150℃。

9. 如权利要求1或2所述的鞣花酸组合物的制造方法, 其中,
从加热处理温度降低至90℃所需的时间算出的加热处理液的冷却速度为3℃/s以上且100℃/s以下。

10. 如权利要求1或2所述的鞣花酸组合物的制造方法, 其中,
从加热处理温度降低至90℃所需的时间算出的加热处理液的冷却速度为5℃/s以上且50℃/s以下。

11. 如权利要求1或2所述的鞣花酸组合物的制造方法, 其中,
加热处理原料的固体成分中游离的鞣花酸的含量为1.2~4质量%。

12. 如权利要求1或2所述的鞣花酸组合物的制造方法, 其中,
在原料中, 番石榴叶提取物的含量以固体成分计为60~100质量%。

13. 如权利要求1或2所述的鞣花酸组合物的制造方法, 其中,
加热处理的时间从水性介质达到设定温度开始为0.1~30分钟。

14. 如权利要求1或2所述的鞣花酸组合物的制造方法, 其中,

加热处理的时间从水性介质达到设定温度开始为0.5~8分钟。

15. 如权利要求1或2所述的鞣花酸组合物的制造方法,其中,加热处理原料中,固体成分的含量为4~50g/L。

16. 如权利要求1或2所述的鞣花酸组合物的制造方法,其中,在将加热处理液冷却的工序中,将加热处理得到的加热处理液冷却至50℃以下。

17. 如权利要求1或2所述的鞣花酸组合物的制造方法,其中,在将加热处理液冷却的工序中,将加热处理得到的加热处理液冷却至30℃以下。

18. 如权利要求1或2所述的鞣花酸组合物的制造方法,其中,加热处理原料的pH为4.7~5.3。

19. 如权利要求1或2所述的鞣花酸组合物的制造方法,其中,水性介质为水、或者水和有机溶剂的水溶液。

20. 如权利要求19所述的鞣花酸组合物的制造方法,其中,水和有机溶剂的水溶液中的有机溶剂的浓度为0~60质量%。

21. 如权利要求19所述的鞣花酸组合物的制造方法,其中,水和有机溶剂的水溶液中的有机溶剂的浓度为0~5质量%。

22. 如权利要求1或2所述的鞣花酸组合物的制造方法,其中,加热处理时的压力以表压计为0~10MPa。

23. 如权利要求1或2所述的鞣花酸组合物的制造方法,其中,加热处理时的压力以表压计为0.3~1.5MPa。

24. 如权利要求1或2所述的鞣花酸组合物的制造方法,其中,加热处理时的压力以表压计为0.3~0.6MPa。

25. 一种鞣花酸组合物,其中,通过权利要求1~24中任一项所述的制造方法而得到。

26. 一种食品,其中,含有权利要求25所述的鞣花酸组合物。

鞣花酸组合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种鞣花酸组合物的制造方法。

背景技术

[0002] 鞣花酸是草莓、苹果、番石榴、刺云实 (Tara) 等植物中所含的具有多酚结构的化合物。明确了鞣花酸具有以美白效果为首的抗氧化效果等生理机能。

[0003] 然而,鞣花酸相对于水的溶解性低,难以用于水性的制品中。因此,研究了使鞣花酸增溶于水中的技术,例如报告了在鞣花酸上结合有1分子以上的糖的 α -糖苷(专利文献1)。另外,报告有与结晶生长抑制剂和水溶性高分子混合将鞣花酸颗粒化,从而使之稳定地分散的方法(专利文献2)。

[0004] 另一方面,以近年来的健康指向为背景,番石榴叶提取液的 α -淀粉酶阻碍作用受到关注,开发出含有番石榴叶提取液的清凉饮料等(例如,专利文献3和4)。

[0005] 在番石榴叶提取液中含有鞣花酸,但是由于其水难溶性的性质而在室温下析出。因此,为了抑制损害饮料的外观,提出有通过精密过滤从番石榴叶提取液中除去游离鞣花酸的微小的结晶核的方法(专利文献3);用90~98℃的热水提取番石榴叶,将得到的提取物浓缩至白利糖度为20~30的范围之后进行冷冻干燥的方法(专利文献4)等。

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2005-281204号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2003-81826号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2003-208号公报

[0010] 专利文献4:国际公开第2007/135767号

发明内容

[0011] 本发明提供一种鞣花酸组合物的制造方法以及通过该制造方法得到的鞣花酸组合物,所述制造方法包括:将含有番石榴叶提取物并且在固体成分中含有1~5质量%的游离的鞣花酸的原料与水性介质混合,调制加热处理原料的工序;以及在100~180℃下对所述加热处理原料进行加热处理的工序。

具体实施方式

[0012] 虽然鞣花酸的 α -糖苷在水中的溶解性高,但是由于制造工序烦杂,因此成本高。另外,使用磷酸盐等的结晶生长抑制剂的专利文献2的方法认为有由于风味的降低而限定了使用用途的问题。

[0013] 另一方面,在对番石榴叶提取液进行处理的专利文献3和4的方法中,认为有除去了没有溶解于提取溶剂中的游离的鞣花酸从而不能有效地利用鞣花酸本身,或者得到的鞣花酸的水溶性不充分的问题。

[0014] 因此,本发明涉及提供一种制造在水中的溶解性优异的鞣花酸组合物的方法。

[0015] 本发明者们对鞣花酸的增溶技术进行了各种研究,结果发现:在水性介质的存在下即使在100℃以上仅对游离的鞣花酸进行处理,虽然没有提高在水中的溶解性,但是通过将游离的鞣花酸与番石榴叶提取物一起在100℃以上进行加热处理,能飞跃性地增加鞣花酸在水中的溶解浓度。另外,发现:如果将经过所述加热处理的组合物喷雾干燥或冷冻干燥,则可以维持了在水中的高溶解性地干燥,从而可以得到水溶性优异的鞣花酸组合物。

[0016] 根据本发明,可以增加游离的鞣花酸相对于水的溶解浓度,并且可以廉价地制造溶解性优异的鞣花酸组合物。

[0017] 本发明的鞣花酸组合物的制造方法包括:将含有番石榴叶提取物并且在固体成分中含有1~5质量%的游离的鞣花酸的原料与水性介质混合,调制加热处理原料的工序;以及在100~180℃下对所述加热处理原料进行加热处理的工序。

[0018] 本发明中使用的番石榴叶提取物是番石榴(*Psidium guajava*)的叶子的提取物。

[0019] 番石榴叶提取物可以通过将番石榴的叶子直接干燥或者将这些处理后供给提取工序而得到。作为处理,例如可以列举切断、破碎、磨碎、粉碎等。作为番石榴叶提取物,可以是市售的产品,例如番石榴叶提取物粉末(松浦产业株式会社)、Guava Phenone(备前化成株式会社),或通过常用方法而得到的各种溶剂提取物。

[0020] 番石榴叶提取物中的游离的鞣花酸的含量没有特别地限定,优选为1~5质量%(以下简称为“%”),更加优选为1~3%。

[0021] 作为用于提取的溶剂,没有特别地限定,例如可以列举水;水蒸气;甲醇、乙醇等的醇类;亚临界或超临界二氧化碳;大豆油、菜籽油、葵花籽油、棕榈油、猪油等的食用油脂类;以及这些的混合物。其中,优选为水、醇类、这些的混合物,更加优选为碳原子数为4以下的醇、这些的混合物。

[0022] 作为得到番石榴叶提取物的提取方法,例如可以使用固液提取、液液提取、浸渍、煎出、浸出、水蒸气蒸馏、回流提取、超声波提取、微波提取、搅拌等任意的的方法。

[0023] 提取的条件没有特别地限定,从提高提取效率的观点出发,提取温度优选为0℃以上,更加优选为20℃以上,更加优选为50℃以上,更加优选为60℃以上。另外,优选为溶剂沸点以下,优选为100℃以下。

[0024] 由此得到的番石榴叶提取物可以是粗精制物,也可以是进一步将公知的分离精制方法适当组合将粗精制物精制后的精制物。作为精制方法,可以列举有机溶剂沉淀、离心分离、超滤、吸附剂处理、高效液相色谱或柱色谱等。

[0025] 另外,番石榴叶提取物可以直接使用提取液或组分,也可以作为用适宜的溶剂稀释后的稀释液使用,或者也可以制成浓缩提取物或干燥粉末,或者调制成糊状。

[0026] 在本发明的制造方法中,通过将含有番石榴叶提取物并且在固体成分中含有1~5%的游离的鞣花酸的原料与水性介质混合,从而调制加热处理原料进行加热处理。

[0027] 本发明中使用的水性介质是指水、或者水和有机溶剂的水溶液。作为水,可以例示自来水、蒸馏水、离子交换水、精制水。作为有机溶剂,只要是与水均匀地混合的有机溶剂就没有特别地限定。作为有机溶剂,优选为碳原子数为4以下的醇,进一步优选为丙醇和乙醇,从能够适用于食品的观点出发,更加优选为乙醇。水溶液中的有机溶剂的浓度优选为0~60%,进一步优选为0~30%,更加优选为0~25%,更加优选为0~20%,更加优选为0~10%,更加优选为0~5%,更加优选为0~2%。

[0028] 原料与水性介质的混合可以利用搅拌等公知的方法进行。

[0029] 在本发明的制造方法中,从提高游离的鞣花酸的溶解性的观点出发,原料中的番石榴叶提取物的含量以固体成分计优选为60%以上,更加优选为70%以上,更加优选为80%以上,更加优选为90%以上,更加优选为95%以上,更加优选为97%以上,从提高鞣花酸的含量的观点出发,优选为100%以下,更加优选为99.5%以下。另外,原料中的番石榴叶提取物的含量以固体成分计更加优选为60~100%,更加优选为70~100%,更加优选为80~100%,更加优选为90~100%,更加优选为95~100%,更加优选为97~100%,更加优选为97~99.5%。

[0030] 另外,本说明书中的番石榴叶提取物的固体成分含量,在番石榴叶提取物为粉末状等固体物的状态的情况下为其质量,在固体物的状态以外的情况下为将番石榴叶提取物用105℃的电恒温干燥机干燥3小时除去了挥发成分后的质量。

[0031] 原料中,固体成分中的游离的鞣花酸的含量为1~5%,从有效地提高生理机能的观点出发,更加优选为1.2%以上,更加优选为1.5%以上,更加优选为1.8%以上,更加优选为2%以上,更加优选为2.2%以上,更加优选为2.5%以上,从抑制来自溶解液的结晶化的观点出发,为5%以下,更加优选为4%以下。另外,固体成分中的游离的鞣花酸的含量更加优选为1.2~5%,更加优选为1.5~5%,更加优选为1.8~5%,更加优选为2.2~5%,更加优选为2.5~4%。

[0032] 已知植物中所含的鞣花酸大部分以结合有被称为鞣花单宁的糖的状态存在。本说明书中的游离的鞣花酸是指不是结合有这样的糖的状态,而以游离的状态存在的鞣花酸。

[0033] 另外,本说明书中的原料的固体成分是指用105℃的电恒温干燥机干燥3小时从原料中除去了挥发成分的残留成分。

[0034] 为了成为如上所述的游离的鞣花酸的含量的范围,可以在原料中添加游离的鞣花酸。另外,游离的鞣花酸中也包含鞣花酸的盐或水合物。作为市售的游离的鞣花酸,例如可以列举石榴鞣花酸(Sabinsa Japan Corporation)、鞣花酸二水合物(和光纯药工业株式会社)等。

[0035] 混合有原料和水性介质的加热处理原料中的固体成分的含量,通常从流动性的观点出发,优选为3g/L以上,更加优选为3.5g/L以上,更加优选为4.0g/L以上,另外,优选为60g/L以下,更加优选为50g/L以下。另外,优选为3~60g/L,更加优选为3.5~50g/L,更加优选为4.0~50g/L。

[0036] 番石榴叶提取物优选以成为这样的固体成分浓度的方式使之分散或溶解于水性介质中。

[0037] 加热处理原料的pH(20℃),从提高风味和鞣花酸的溶解性的观点出发,优选为pH4以上,更加优选为pH4.7以上,更加优选为pH4.9以上。另外,优选为pH5.8以下,更加优选为pH5.5以下,更加优选为5.4以下,更加优选为5.3以下。另外,加热处理原料的pH(20℃)优选为pH4~5.8,更加优选为pH5~5.5,更加优选为pH4.7~5.4,更加优选为pH4.7~5.3。

[0038] 对加热处理原料进行加热处理的方法没有特别地限制,可以适用公知的方法。

[0039] 加热处理的温度为100~180℃,从提高鞣花酸的溶解性的观点出发,优选为110℃以上,更加优选为120℃以上,从热稳定性的观点出发,优选为170℃以下,更加优选为160℃以下,更加优选为150℃以下。另外,优选为100~170℃,进一步优选为110~170℃,更加优

选为120~160℃,更加优选为120~150℃。加热的方法例如可以列举水蒸气、电等。

[0040] 加热处理时的压力以表压计优选为0~10MPa,进一步优选为0.1~8MPa,更加优选为0.1~6MPa,更加优选为0.2~6MPa,更加优选为0.2~4MPa,更加优选为0.25~2MPa,更加优选为0.3~1.5MPa,更加优选为0.3~0.6MPa。另外,优选设定为水的饱和蒸汽压以上。加压时可以使用气体,作为使用的气体,例如可以列举惰性气体、水蒸气、氮气、氦气等。加压时也可以不使用气体而通过背压阀进行调节。

[0041] 加热处理可以通过例如分批法、半分批法、流通式反应方法等任意的方法来实施。其中,从容易控制反应时间的观点出发,优选为流通式反应方法。

[0042] 加热处理的时间,从提高鞣花酸的溶解性和热稳定性的观点出发,优选从水性介质达到设定温度开始为0.1~30分钟,更加优选为0.2~15分钟,更加优选为0.5~8分钟。

[0043] 在以流通式反应方式进行的情况下,加热处理的时间使用通过将反应器的高温高压部的体积除以水性介质的供给速度而算出的平均滞留时间。

[0044] 以流通式反应方式进行的情况下的水性介质的流速根据反应器的体积而不同,例如,在反应器体积为100mL的情况下,优选为3.3~200mL/分钟,更加优选为6.7~150mL/分钟。

[0045] 在本发明的制造方法中,优选包括将加热处理得到的加热处理液冷却至90℃以下,优选为50℃以下,更加优选为30℃以下的工序。在得到液状的鞣花酸组合物的情况下,优选为0℃以上,更优选为10℃以上。冷却时,可以将加热处理液搅拌0.5~5天、优选为1~3天。

[0046] 从加热处理温度降低至90℃所需的时间算出的加热处理液的冷却速度优选为0.1℃/s以上,更加优选为0.2℃/s以上,更加优选为0.5℃/s以上,更加优选为1℃/s以上,更加优选为3℃/s以上,更加优选为5℃/s以上,更加优选为7℃/s以上。

[0047] 冷却速度越大越可以提高游离的鞣花酸的溶解度。因此,冷却速度的上限没有特别地规定,从制造设备的限制等的观点出发,例如优选为100℃/s以下,更加优选为50℃/s以下。

[0048] 进一步,从提高得到的鞣花酸组合物的溶解性的观点出发,优选进行从加热处理液中除去未溶解而残留的固体部分的工序。作为除去固体部分的方法,没有特别地限制,例如可以通过离心分离或倾析、过滤来进行。

[0049] 本发明的鞣花酸组合物的形态可以是水溶液的状态,也可以调节水分量制成糊状。另外,也可以除去水分制成粉末状、颗粒状、固体状等固体物的状态。作为调节、除去水分的方法,可以列举冷冻干燥、蒸发干固、喷雾干燥等。

[0050] 在将加热处理液提供给冷冻干燥或喷雾干燥的情况下,从提高鞣花酸的收率的观点出发,优选在加热处理结束后300分钟以内,将得到的加热处理液喷雾干燥或冷冻干燥。其中,从能够在短时间内处理的观点出发,优选为喷雾干燥。

[0051] 加热处理结束后“300分钟以内”是从加热处理结束的时刻、即加热处理液降低至小于100℃的时刻开始至喷雾干燥或冷冻干燥开始的时间。从加热处理结束后至喷雾干燥或冷冻干燥开始的时间,从提高鞣花酸的收率的观点出发,优选为240分钟以内,更加优选为150分钟以内,更加优选为120分钟以内,更加优选为60分钟以内,更加优选为0.1~150分钟,更加优选为0.1~60分钟。

[0052] 喷雾干燥或冷冻干燥的方法没有特别地限制,可以使用公知的方法。

[0053] 例如,在喷雾干燥的情况下,可以通过将加热处理液从喷嘴中喷出,在100~220℃、优选为130~190℃的热风中使之落下来进行干燥。

[0054] 另外,在冷冻干燥的情况下,可以将加热处理液用液氮或冷浴、冰柜等冷冻,粉碎并筛分之后,在真空中使水分升华来进行干燥。加热处理液的冷冻温度优选为-70~0℃。干燥中的绝对压力优选为0.1~1000Pa,进一步优选为0.5~100Pa,更加优选为1~10Pa。

[0055] 加热处理液可以在进行了浓缩之后进行喷雾干燥或冷冻干燥。将加热处理液浓缩的方法可以利用减压浓缩等通常的方法。

[0056] 喷雾干燥或冷冻干燥后,可以根据需要进行分级、造粒、粉碎等。

[0057] 由此得到的鞣花酸组合物即使在室温下也可以抑制游离的鞣花酸的析出,并且在水中的溶解性优异。

[0058] 得到的鞣花酸组合物中的游离的鞣花酸相对于水的溶解度(25℃)优选为0.05g/L以上,进一步优选为0.08g/L以上,更加优选为0.15g/L以上。

[0059] 另外,根据本发明的制造方法,可以以30~100%、更加优选为45~100%、更加优选为60~100%、更加优选为65~100%、更加优选为80~100%的增溶率使游离的鞣花酸溶解于水中。另外,游离的鞣花酸的增溶率可以通过后述实施例中记载的式子算出。

[0060] 另外,根据本发明的制造方法,对风味的影响也少。因此,本发明的鞣花酸组合物可以用于各种饮食品或医药品等中。例如,作为饮食品,可以列举饮料、面包类、面类、饼干等的点心类、小吃类、果冻类、乳制品、冷冻食品、粉末咖啡等的速食食品、淀粉加工制品、加工肉制品、其它加工食品、调味料、营养辅助食品等的液状、固体状或半固体状的饮食品。另外,作为医药品,可以列举片剂(咀嚼片等)、胶囊剂、粉末剂等的剂型。

[0061] 接着表示本发明的实施方式和优选的实施方式。

[0062] <1>一种鞣花酸组合物的制造方法,其中,包括:将含有番石榴叶提取物并且在固体成分中含有1~5质量%的游离的鞣花酸的原料与水性介质混合,调制加热处理原料的工序;以及在100~180℃下对所述加热处理原料进行加热处理的工序。

[0063] <2>如<1>所述的鞣花酸组合物的制造方法,其中,在原料中,番石榴叶提取物的含量以固体成分计优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上,更加优选为80质量%以上,更加优选为90质量%以上,更加优选为95质量%以上,更加优选为97质量%以上,另外,优选为100质量%以下,进一步优选为99.5质量%以下。

[0064] <3>如<1>所述的鞣花酸组合物的制造方法,其中,在原料中,番石榴叶提取物的含量以固体成分计优选为60~100质量%,进一步优选为70~100质量%,更加优选为80~100质量%,更加优选为90~100质量%,更加优选为95~100质量%,更加优选为97~100质量%,更加优选为97~99.5质量%。

[0065] <4>如<1>~<3>中任一项所述的鞣花酸组合物的制造方法,其中,原料的固体成分中的游离的鞣花酸的含量优选为1.2质量%以上,进一步优选为1.5质量%以上,更加优选为1.8质量%以上,更加优选为2质量%以上,更加优选为2.2质量%以上,更加优选为2.5质量%以上,另外,优选为5质量%以下,进一步优选为4质量%以下,另外,优选为1.2~5质量%,进一步优选为1.5~5质量%,更加优选为1.8~5质量%,更加优选为2.2~5质量%,更加优选为2.5~4质量%。

[0066] <5>如<1>~<4>中任一项所述的鞣花酸组合物的制造方法,其中,加热处理原料中,固体成分的含量优选为3g/L以上,进一步优选为3.5g/L以上,更加优选为4.0g/L以上,另外,优选为60g/L以下,进一步优选为50g/L以下,另外,优选为3~60g/L,进一步优选为3.5~50g/L,更加优选为4.0~50g/L。

[0067] <6>如<1>~<5>中任一项所述的鞣花酸组合物的制造方法,其中,加热处理原料的pH优选为pH4以上,进一步优选为pH4.7以上,更加优选为pH4.9以上,另外,优选为pH5.8以下,进一步优选为pH5.5以下,更加优选为5.4以下,更加优选为5.3以下,另外,优选为pH4~5.8,进一步优选为pH5~5.5,更加优选为pH4.7~5.4,更加优选为4.7~5.3。

[0068] <7>如<1>~<6>中任一项所述的鞣花酸组合物的制造方法,其中,水性介质优选为水、或者水和有机溶剂的水溶液,进一步优选为水、或者水和碳原子数为4以下的醇水溶液,更加优选为水、或者水和乙醇水溶液。

[0069] <8>如<1>~<7>中任一项所述的鞣花酸组合物的制造方法,其中,加热处理的温度优选为110℃以上,进一步优选为120℃以上,另外,优选为170℃以下,进一步优选为160℃以下,更加优选为150℃以下,另外,优选为100~170℃,进一步优选为110~170℃,更加优选为120~160℃,更加优选为120~150℃。

[0070] <9>如<1>~<8>中任一项所述的鞣花酸组合物的制造方法,其中,加热处理时的压力优选以表压计为0~10MPa,进一步优选为0.1~8MPa,更加优选为0.1~6MPa,更加优选为0.2~6MPa,更加优选为0.2~4MPa,更加优选为0.25~2MPa,更加优选为0.3~1.5MPa,更加优选为0.3~0.6MPa。

[0071] <10>如<1>~<9>中任一项所述的鞣花酸组合物的制造方法,其中,加热处理的时间从水性介质达到设定温度开始优选为0.1~30分钟,进一步优选为0.2~15分钟,更加优选为0.5~8分钟。

[0072] <11>如<1>~<10>中任一项所述的鞣花酸组合物的制造方法,其中,进一步包括将加热处理得到的加热处理液冷却的工序;和从冷却后的加热处理液中除去固体部分的工序。

[0073] <12>如<1>~<11>中任一项所述的鞣花酸组合物的制造方法,其中,在将加热处理液冷却的工序中,从加热处理温度至90℃的冷却速度优选为0.1℃/s以上,进一步优选为0.2℃/s以上,更加优选为0.5℃/s以上,更加优选为1℃/s以上,更加优选为3℃/s以上,更加优选为5℃/s以上,更加优选为7℃/s以上,另外,优选为100℃/s以下,进一步优选为50℃/s以下。

[0074] <13>如<1>~<12>中任一项所述的鞣花酸组合物的制造方法,其中,进一步包括在加热处理结束后300分钟以内,将加热处理得到的加热处理液喷雾干燥或冷冻干燥的工序。

[0075] <14>如<13>所述的鞣花酸组合物的制造方法,其中,从加热处理结束后至喷雾干燥或冷冻干燥开始的时间优选为240分钟以内,进一步优选为150分钟以内,更加优选为120分钟以内,更加优选为60分钟以内,另外,优选为0.1~150分钟,更加优选为0.1~60分钟。

[0076] <15>如<13>或<14>所述的鞣花酸组合物的制造方法,其中,在将加热处理得到的加热处理液浓缩之后进行喷雾干燥或冷冻干燥。

[0077] <16>一种鞣花酸组合物,其中,通过<1>~<15>中任一项所述的制造方法而得到。

[0078] <17>一种饮食品,其中,含有<16>所述的鞣花酸组合物。

[0079] 实施例

[0080] [游离的鞣花酸的定量]

[0081] 游离的鞣花酸的定量使用日立制作所制造的高效液相色谱, 安装Imtakt Corporation制造的柱Cadenza CD-C18(4.6mmφ×150mm, 3μm), 在柱温度为40℃下通过梯度法来进行。流动相A液为0.05mol/L乙酸水溶液, B液为乙腈, 以1.0mL/分钟送液。梯度条件如下所述。

	时间(分钟)	A液(%)	B液(%)
	0	99	1
	10	90	10
[0082]	20	85	15
	40	10	90
	50	10	90
	50.1	85	15
	60	85	15

[0083] 样品注入量为10μL, 通过波长为254nm的吸光度来定量。

[0084] [pH的测定法]

[0085] 对于pH, 将样品的初始温度设定为20℃之后, 使用pH计(DKK-TOA CORPORATION, HM-30G)进行测定。

[0086] [游离的鞣花酸量的测定]

[0087] 加热处理原料中的游离的鞣花酸量通过将加热处理原料溶解于二甲基亚砜, 在25℃下用孔径为0.2μm的亲水性聚四氟乙烯过滤器过滤测定溶解浓度而求得。

[0088] [溶解性评价]

[0089] 干燥后的鞣花酸组合合物中的游离的鞣花酸在水中的溶解性通过以固体分量成为干燥前的水溶液或悬浊液中的量的方式将鞣花酸组合合物加入到蒸馏水中, 在25℃下振荡5分钟之后用孔径为0.2μm的醋酸纤维素膜过滤器过滤测定溶解浓度而求得。

[0090] [增溶率的计算]

[0091] 游离的鞣花酸的增溶率(%) = [(溶解于水或者水性介质中的游离的鞣花酸的质量) / (加热处理原料中的游离的鞣花酸的质量)] × 100

[0092] 实施例1

[0093] 在1250mL蒸馏水中加入5.0g番石榴叶提取物粉末(松浦药业株式会社制造, 游离的鞣花酸含量为2%), 调制加热处理原料, 在浆料供给罐内均匀地搅拌。加热处理原料的pH为5.1。另外, 加热处理原料中的固体成分浓度和游离的鞣花酸浓度、以及原料的固体成分中的游离的鞣花酸浓度如表1所示。

[0094] 在内容积为100mL的不锈钢制流通式反应器(日东高压株式会社制造)中以100mL/分钟供给浆料供给罐内的液体, 在110℃下进行加热处理(平均滞留时间为1分钟)。压力通过出口阀调节为0.3MPa(表压)。从反应器出口抽出加热处理液, 通过热交换器冷却至室温(25℃), 用出口阀使压力回到大气压, 进行回收。从110℃到90℃的冷却时间求得的冷却速

度为7.88℃/s。对一部分加热处理液取样,测定溶解于水性介质中的游离的鞣花酸量,求得增溶率。另外,测定加热处理液的pH。

[0095] 接着,用-50℃的冷浴将加热处理液预冷冻之后,在加热处理结束时刻开始30分钟后通过冷冻干燥机(CHRIST公司制造的ALPHA1-4LSC)开始减压干燥。此时的绝对压力为1Pa。在72小时后以粉末的形态得到鞣花酸组合物。使用该鞣花酸组合物粉末,测定溶解于水中的游离的鞣花酸量,求得增溶率。

[0096] 实施例2

[0097] 除了将加热处理温度设定为120℃以外,与实施例1同样地进行处理。

[0098] 实施例3

[0099] 除了将加热处理温度设定为150℃,并将表压设定为0.6MPa以外,与实施例1同样地进行处理。

[0100] 比较例1

[0101] 除了不使用番石榴叶提取物粉末而使用0.11g鞣花酸二水合物(和光纯药工业株式会社制造,游离的鞣花酸含量为89%)以外,与实施例2同样地进行处理。加热处理原料的pH为5.8。另外,加热处理原料中的固体成分浓度和游离的鞣花酸浓度、以及原料的固体成分中的游离的鞣花酸浓度如表1所示。

[0102] 比较例2

[0103] 除了将加热处理温度设定为80℃以外,与实施例1同样地进行处理。

[0104] 实施例4

[0105] 除了将番石榴叶提取物粉末设定为10g以外,与实施例2同样地进行处理,回收加热处理液。加热处理原料的pH为5.0。另外,加热处理原料中的固体成分浓度和游离的鞣花酸浓度、以及原料的固体成分中的游离的鞣花酸浓度如表1所示。

[0106] 在加热处理结束时刻开始15分钟后,以6.5g/min的流速将加热处理液提供给喷雾干燥机(Yamato Scientific Co.,Ltd.制造,ADL311S,入口空气温度160℃,出口空气温度76℃),以粉末的形态得到鞣花酸组合物。

[0107] 实施例5

[0108] 除了将番石榴叶提取物粉末设定为25g以外,与实施例4同样地进行处理。加热处理原料的pH为5.0。另外,加热处理原料中的固体成分浓度和游离的鞣花酸浓度、以及原料的固体成分中的游离的鞣花酸浓度如表1所示。

[0109] 实施例6

[0110] 除了将番石榴叶提取物粉末设定为62.5g以外,与实施例4同样地进行处理。加热处理原料的pH为4.9。另外,加热处理原料中的固体成分浓度和游离的鞣花酸浓度、以及原料的固体成分中的游离的鞣花酸浓度如表1所示。

[0111] 实施例7

[0112] 除了使用10g番石榴叶提取物粉末和0.20g鞣花酸二水合物以外,与实施例4同样地进行处理。加热处理原料的pH为5.1。另外,加热处理原料中的固体成分浓度和游离的鞣花酸浓度、以及原料的固体成分中的游离的鞣花酸浓度如表1所示。

[0113] 比较例3

[0114] 除了使用10g番石榴叶提取物粉末和0.45g鞣花酸二水合物以外,与实施例4同样

地进行处理。加热处理原料的pH为5.1。另外,加热处理原料中的固体成分浓度和游离的鞣花酸浓度、以及原料的固体成分中的游离的鞣花酸浓度如表1所示。

[0115] 实施例8

[0116] 在100mL蒸馏水中加入2.0g番石榴叶提取物粉末(松浦药业株式会社制造,游离的鞣花酸含量为2%),调制加热处理原料。加热处理原料的pH为5.0。另外,加热处理原料中的固体成分浓度和游离的鞣花酸浓度、以及原料的固体成分中的游离的鞣花酸浓度如表1所示。

[0117] 在内容积为190mL的不锈钢制分批式反应器(日东高压株式会社制造)中进行加热处理。在温度达到120℃之后保持1分钟,然后,将反应器浸渍于冷水浴中冷却至室温(25℃)。从120℃到90℃的冷却时间求得的冷却速度为0.55℃/s。

[0118] 在加热处理结束时刻开始15分钟后,以6.5g/min的流速将加热处理液提供给喷雾干燥机(Yamato Scientific Co.,Ltd.制造,ADL311S,入口空气温度160℃,出口空气温度76℃),以粉末的形态得到鞣花酸组合物。

[0119] 实施例9

[0120] 与实施例5同样地得到加热处理液之后,在加热处理结束时刻开始300分钟后提供给喷雾干燥机,以粉末的形态得到鞣花酸组合物。

[0121] 实施例10

[0122] 与实施例2同样地得到加热处理液之后,用蒸发器浓缩至5倍浓度,在加热处理结束时刻开始120分钟后提供给喷雾干燥机,与实施例4同样地以粉末的形态得到鞣花酸组合物。

[0123] 实施例11

[0124] 除了作为番石榴叶提取物粉末使用5g Guava Phenone(备前化成株式会社制造,鞣花酸含量为1.2%)以外,与实施例2同样地进行处理。加热处理原料的pH为5.2。另外,加热处理原料中的固体成分浓度和游离的鞣花酸浓度、以及原料的固体成分中的游离的鞣花酸浓度如表1所示。

[0125] 将实施例1~11以及比较例1~3的结果示于表1中。

[0126]

[表 1]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	比较例 3	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
		[g/L]	[g/L]	[g/L]	[g/L]	[g/L]	[g/L]	[g/L]	[g/L]	[g/L]	[g/L]	[g/L]	[g/L]	[g/L]	[g/L]
加热处理原料	固体成分浓度	4.00	4.00	4.00	0.088	4.00	8.00	20.00	50.00	8.16	8.36	20.00	20.00	4.00	4.00
	游离的鞣花酸浓度	0.08	0.08	0.08	0.078	0.08	0.16	0.40	1.00	0.30	0.48	0.40	0.40	0.08	0.05
	原料中固体成分中的游离的鞣花酸浓度	2.0	2.0	2.0	89.0	2.0	2.0	2.0	2.0	3.7	5.7	2.0	2.0	2.0	1.2
加热处理	pH	5.1	5.1	5.1	5.8	5.1	5.0	5.0	4.9	5.1	5.1	5.0	5.0	5.0	5.2
	加热处理温度	110	120	150	120	80	120	120	120	120	120	120	120	120	120
	加热处理时间	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
评价	加热处理压力	0.3	0.3	0.6	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	冷却速度	7.88	7.06	6.84	7.06	-	7.06	7.06	7.06	7.06	7.06	0.55	7.06	7.06	7.06
	溶解于水性介质中的游离的鞣花酸浓度(25℃)	0.08	0.08	0.08	0.006	0.018	0.16	0.4	0.71	0.28	0.03	0.27	0.4	0.08	0.05
干燥	增溶率	100	100	100	8	23	100	100	71	93	6	68	100	100	100
	pH	5.0	5.0	5.0	5.8	5.1	5.0	4.9	4.8	5.0	5.1	5.0	4.9	4.9	5.1
	从加热处理后至干燥开始的时间	30	30	30	30	30	15	15	15	15	15	15	300	120	30
评价	干燥方法	冷冻干燥	冷冻干燥	冷冻干燥	冷冻干燥	冷冻干燥	喷雾干燥	喷雾干燥	喷雾干燥	喷雾干燥	喷雾干燥	喷雾干燥	喷雾干燥	喷雾干燥	冷冻干燥
	溶解于水中的游离的鞣花酸浓度(25℃)	0.08	0.08	0.08	0.005	0.016	0.16	0.40	0.66	0.28	0.03	0.26	0.18	0.39	0.05
	增溶率	100	100	100	6	20	100	100	66	93	6	65	45	98	100

[0127] 由表1可以明确,通过本发明的方法可以得到提高了相对于水的溶解性的鞣花酸组合物。

[0128] 实施例12

[0129] 除了将加热处理温度设定为100℃以外,与实施例1同样地进行处理。

[0130] 比较例4

[0131] 除了不使用番石榴叶提取物粉末而使用0.11g鞣花酸二水合物(和光纯药工业株式会社制造,游离的鞣花酸含量为89%)和4.0g单葡萄糖基橙皮苷(林原橙皮苷S(商品名),株式会社林原生物化学研究所制造)以外,与实施例2同样地进行处理。加热处理原料的pH为5.5。另外,加热处理原料中的固体成分浓度和游离的鞣花酸浓度、以及原料的固体成分中的游离的鞣花酸浓度如表2所示。

[0132] 将实施例12以及比较例4的结果示于表2中。

[0133] [表2]

[0134]	加热处理原料	原料的种类		实施例 12	比较例 4
		固体成分浓度	[g/L]	4.00	3.29
		游离的鞣花酸浓度	[g/L]	0.08	0.078
		原料的固体成分中的游离的鞣花酸浓度	[质量%]	2.0	2.4
		pH	[-]	5.1	5.5
	加热处理	加热处理温度	[℃]	100	120
		加热处理时间	[分钟]	1	1
		加热处理压力	[MPa]	0.3	0.3
		冷却速度	[℃/s]	8.00	7.06
	评价	溶解于水性介质中的游离的鞣花酸浓度(25℃)	[g/L]	0.04	0.008
		增溶率	[%]	50	10
		pH	[-]	5.0	5.4
	干燥	从加热处理后至干燥开始的时间	[分钟]	30	30
		干燥方法		冷冻干燥	冷冻干燥
	评价	溶解于水中的游离的鞣花酸浓度(25℃)	[g/L]	0.052	0.009
		增溶率	[%]	65	11

[0135] 由表2可以明确,通过在100℃下对加热处理原料进行加热处理,可以得到提高了相对于水的溶解性的鞣花酸组合物。另一方面,即使在120℃下对游离的鞣花酸和单葡萄糖基橙皮苷进行加热处理也没有提高鞣花酸在水中的溶解性。

[0136] 实施例13

[0137] 在40g番石榴茶叶(株式会社冲绳郁金堂制造)中加入800g加热至65℃的50%含水乙醇,搅拌提取5分钟。其后,冰冷,用金属网粗过滤之后,用5C的滤纸减压过滤,得到提取液。用蒸发器浓缩之后,冷冻干燥,得到固体成分为7.8g的番石榴叶提取物。得到的番石榴叶提取物中的游离的鞣花酸的含量为1.5%。

[0138] 除了作为番石榴叶提取物粉末使用该得到的番石榴叶提取物以外,与实施例2同样地进行处理。加热处理原料的pH为5.4。另外,加热处理原料中的游离的鞣花酸浓度如表3所示。

[0139] 比较例5

[0140] 将实施例13中得到的番石榴叶提取物(鞣花酸含量为1.5%)分散于蒸馏水中,用

孔径为0.2 μ m的醋酸纤维素膜盘式过滤器过滤之后,用上述HPLC测定溶解的鞣花酸浓度。

[0141] 将实施例13以及比较例5的结果示于表3中。

[0142] [表3]

[0143]

			实施例 13	比较例 5
加热处理原料	固体成分浓度	[g/L]	4.00	4.00
	游离的鞣花酸浓度	[g/L]	0.06	0.06
	原料的固体成分中的游离的鞣花酸浓度	[质量%]	1.5	1.5
	pH	[-]	5.4	5.4
加热处理	加热处理温度	[°C]	120	—
	加热处理时间	[分钟]	1	—
	加热处理压力	[MPa]	0.3	—
	冷却速度	[°C/s]	7.06	—
评价	溶解于水性介质中的游离的鞣花酸浓度(25°C)	[g/L]	0.055	0.014
	增溶率	[%]	92	23
	pH	[-]	5.4	5.4
干燥	从加热处理后至干燥开始的时间	[分钟]	30	—
	干燥方法		冷冻干燥	—
评价	溶解于水中的游离的鞣花酸浓度(25°C)	[g/L]	0.052	—
	增溶率	[%]	87	—

[0144] 由表3可以明确,通过本发明的方法可以得到提高了相对于水的溶解性的鞣花酸组合物。