(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 114340404 A
(43)申请公布日 2022.04.12

(21)申请号 202080060132.7

(22)申请日 2020.08.28

(30)优先权数据
2019-156111 2019.08.28 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.02.24

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/032520 2020.08.28

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/039944 JA 2021.03.04

(71)申请人 三得利控股株式会社
地址 日本大阪府

(72)发明人 内海唯 高柳圭佑 西堀友之 浦井聪一郎 三井亮辉 横尾芳明

(74)专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理有限责任公司 11290
代理人 洪俊梅 杨国强

(51)Int.Cl.
A23L 2/60(2006.01)
A23L 27/10(2016.01)

权利要求书2页 说明书16页 附图1页

(54)发明名称

甜菊醇糖苷组合物及由甜菊植物的干燥叶制造甜菊醇糖苷组合物的方法

(57)摘要

根据本发明的一种方式,提供一种组合物,其为甜菊醇糖苷组合物,其特征在于,相对于甜菊醇糖苷组合物的固体成分总重量,特定的9种甜菊醇糖苷的合计含量为60重量%以上且低于95重量%,且,9种甜菊醇糖苷以外的甜菊醇糖苷和甜菊醇糖苷以外的来自甜菊的成分的合计含量为5重量%～40重量%,相对于所述9种甜菊醇糖苷的合计含量的瑞鲍迪苷A及瑞鲍迪苷D的含量的比例,分别以重量基准计,瑞鲍迪苷A的比例为35重量%～75重量%及瑞鲍迪苷D的比例为5重量%～30重量%,具有选自以下特性中的至少1种的特性:甲醇含量相对于所述组合物中的所述9种甜菊醇糖苷量为0.10重量%以下;多酚含量相对于所述组合物中的所述9种甜菊醇糖苷量为2.0重量%以下;及总氮量相对于所述组合物中的所述9种甜菊醇糖苷量为0.40重量%以下。

CN 114340404 A

1.一种组合物,其为甜菊醇糖苷组合物,其特征在于,相对于所述甜菊醇糖苷组合物的固体成分总重量,

甜菊苷、瑞鲍迪苷A、瑞鲍迪苷B、瑞鲍迪苷C、瑞鲍迪苷D、瑞鲍迪苷F、杜克苷A、甜叶悬钩子苷及甜菊双糖苷所构成的9种甜菊醇糖苷的合计含量为60重量%以上且低于95重量%,且,

所述9种甜菊醇糖苷以外的甜菊醇糖苷和甜菊醇糖苷以外的来自甜菊的成分的合计含量为5重量%～40重量%,

相对于所述9种甜菊醇糖苷的合计含量的瑞鲍迪苷A及瑞鲍迪苷D的含量的比例,分别以重量基准计,

瑞鲍迪苷A的比例为35重量%～75重量%,及,

瑞鲍迪苷D的比例为5重量%～30重量%,

具有选自下述特性中的至少1种的特性:

甲醇含量相对于所述组合物中的所述9种甜菊醇糖苷量为0.10重量%以下;

多酚含量相对于所述组合物中的所述9种甜菊醇糖苷量为2.0重量%以下;及,

总氮量相对于所述组合物中的所述9种甜菊醇糖苷量为0.40重量%以下。

2.根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述组合物为甜菊萃取物。

3.根据权利要求1或2所述的组合物,其特征在于,相对于所述9种甜菊醇糖苷的含量,瑞鲍迪苷B的比例为0.005～3.0重量%,瑞鲍迪苷C的比例为3.0～9.0重量%,瑞鲍迪苷F的比例为0.5～4.0重量%,杜克苷A的比例为0.01～0.50重量%,甜叶悬钩子苷的比例为0.01～0.50重量%,甜菊双糖苷的比例为0.001～0.50重量%及甜菊苷的比例为1.0～35重量%。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的组合物,其特征在于,进一步含有选自瑞鲍迪苷E、瑞鲍迪苷I、瑞鲍迪苷J、瑞鲍迪苷K、瑞鲍迪苷M、瑞鲍迪苷N、瑞鲍迪苷O、瑞鲍迪苷Q、瑞鲍迪苷R、杜克苷C、甜菊醇及甜菊单糖苷中的一种以上的甜菊醇糖苷。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的组合物,其特征在于,相对于所述9种甜菊醇糖苷的合计量,进一步含有0.5重量%～9.0重量%的瑞鲍迪苷M。

6.一种饮食品,其特征在于,含有权利要求1～5中任一项所述的组合物。

7.根据权利要求6所述的饮食品,其特征在于,所述饮食品为饮料。

8.一种方法,其为由甜菊植物的干燥叶制造甜菊醇糖苷组合物的方法,其特征在于,包含:

使用溶剂对所述干燥叶进行萃取来获得萃取物,

通过对所述萃取物进行固液分离处理来获得澄清液,

向所述澄清液中添加凝聚剂使其凝聚,获得处理液,

以疏水性多孔质树脂对所述处理液进行处理,及,

使用溶剂从所述多孔质树脂中洗脱甜菊醇糖苷,

相对于所述甜菊醇糖苷组合物的固体成分总重量,所述甜菊醇糖苷组合物中的甜菊苷、瑞鲍迪苷A、瑞鲍迪苷B、瑞鲍迪苷C、瑞鲍迪苷D、瑞鲍迪苷F、杜克苷A、甜叶悬钩子苷及甜菊双糖苷所构成的9种甜菊醇糖苷的合计含量为60重量%以上且低于95重量%,且,

所述9种甜菊醇糖苷以外的甜菊醇糖苷与甜菊醇糖苷以外的来自甜菊的成分的合计含

量为5重量%～40重量%。

9.根据权利要求8所述的方法，其特征在于，所述多孔质树脂的众数细孔半径为10~200Å。

10.根据权利要求8或9所述的方法，其特征在于，所述多孔质树脂为苯乙烯与二乙烯苯的共聚物。

11.根据权利要求10所述的方法，其特征在于，所述苯乙烯与二乙烯苯的共聚物未进行离子交换基团的导入处理。

12.根据权利要求8～11中任一项所述的方法，其特征在于，所述多孔质树脂含有选自芳基、烷基、烷基甲硅烷基、酯基及环氧基中的1种以上的疏水性基团。

13.根据权利要求8～12中任一项所述的方法，其特征在于，所述凝聚剂含有选自硫酸铝、聚氯化铝、氯化铁(III)或其水合物、合成高分子凝聚剂、海藻酸、壳多糖、壳聚糖及氢氧化钙中的1种以上。

14.一种甜菊醇糖苷组合物，其特征在于，由权利要求8～13中任一项所述的方法所制造。

甜菊醇糖苷组合物及由甜菊植物的干燥叶制造甜菊醇糖苷组合物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种甜菊醇糖苷组合物及由甜菊植物的干燥叶制造甜菊醇糖苷组合物的方法。本发明进一步涉及一种含有新型甜菊醇糖苷的饮食品。

背景技术

[0002] 在菊科甜菊(Stevia rebaudiana)的叶中含有作为二萜的一种的被称作甜菊醇(Steviol)的次级代谢产物,甜菊醇糖苷由于呈现砂糖的约300倍的甜味而被作为低热量的甜味剂利用于食品产业。肥胖作为深刻的社会问题在国际上日益严峻,从增进健康及削减医疗费的观点出发低热量甜味剂的需求也日益增大。目前,人工合成的氨基酸衍生物阿斯巴甜(Aspartame)、乙酰磺胺酸钾(Acesulfame Potassium)被作为人工甜味剂利用,然而像甜菊醇糖苷这样天然存在的低热量甜味剂更为安全,从而期待其容易得到消费者理解(Public Acceptance)。

[0003] 至今为止报告有各种含有甜菊醇糖苷的组合物。例如,专利文献1中记载有一种方法,该方法从以比一般的相对浓度(common relative concentration)高的浓度含有瑞鲍迪苷M的甜菊(Stevia rebaudiana)植物的叶中萃取来获得甜菊醇糖苷组合物。

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:国际公开第2017/035527号

发明内容

[0006] 因上述情况,现在寻求一种甜菊醇糖苷的新型组合物、由甜菊植物的干燥叶制造甜菊醇糖苷组合物的新型的方法。

[0007] 本发明提供以下所示的甜菊醇糖苷组合物、由甜菊植物的干燥叶制造甜菊醇糖苷组合物的方法及含有甜菊醇糖苷组合物的饮食品等。

[0008] [1]一种组合物,其为甜菊醇糖苷组合物,其特征在于,相对于所述甜菊醇糖苷组合物的固体成分总重量,

[0009] 甜菊苷、瑞鲍迪苷A、瑞鲍迪苷B、瑞鲍迪苷C、瑞鲍迪苷D、瑞鲍迪苷F、杜克苷A、甜叶悬钩子苷及甜菊双糖苷所构成的9种甜菊醇糖苷的合计含量为60重量%以上且低于95重量%,且,

[0010] 所述9种甜菊醇糖苷以外的甜菊醇糖苷和甜菊醇糖苷以外的来自甜菊的成分的合计含量为5重量%～40重量%,

[0011] 相对于所述9种甜菊醇糖苷的合计含量的瑞鲍迪苷A及瑞鲍迪苷D的含量的比例,分别以重量基准计,

[0012] 瑞鲍迪苷A的比例为35重量%～75重量%,及,

[0013] 瑞鲍迪苷D的比例为5重量%～30重量%,

[0014] 具有选自下述特性中的至少1种的特性:

[0015] 甲醇含量相对于所述组合物中的所述9种甜菊醇糖苷量为0.10重量%以下；

[0016] 多酚含量相对于所述组合物中的所述9种甜菊醇糖苷量为2.0重量%以下；及，

[0017] 总氮量相对于所述组合物中的所述9种甜菊醇糖苷量为0.40重量%以下。

[0018] [2]根据[1]所述的组合物，其特征在于，所述组合物为甜菊萃取物。

[0019] [3]根据[1]或[2]所述的组合物，其特征在于，相对于所述9种甜菊醇糖苷的含量，瑞鲍迪苷B的比例为0.005～3.0重量%，瑞鲍迪苷C的比例为3.0～9.0重量%，瑞鲍迪苷F的比例为0.5～4.0重量%，杜克苷A的比例为0.01～0.50重量%，甜叶悬钩子苷的比例为0.01～0.50重量%，甜菊双糖苷的比例为0.001～0.50重量%及甜菊苷的比例为1.0～35重量%。

[0020] [4]根据[1]～[3]中任一项所述的组合物，其特征在于，进一步含有选自瑞鲍迪苷E、瑞鲍迪苷I、瑞鲍迪苷J、瑞鲍迪苷K、瑞鲍迪苷M、瑞鲍迪苷N、瑞鲍迪苷O、瑞鲍迪苷Q、瑞鲍迪苷R、杜克苷C、甜菊醇及甜菊单糖苷中的一种以上的甜菊醇糖苷。

[0021] [5]根据[1]～[4]中任一项所述的组合物，其特征在于，相对于所述9种甜菊醇糖苷的合计量，进一步含有0.5重量%～9.0重量%的瑞鲍迪苷M。

[0022] [6]一种饮食品，其特征在于，含有[1]～[5]中任一项所述的组合物。

[0023] [7]根据[6]所述的饮食品，其特征在于，所述饮食品为饮料。

[0024] [8]一种方法，其为由甜菊植物的干燥叶制造甜菊醇糖苷组合物的方法，其特征在于，包含：

[0025] 使用溶剂对所述干燥叶进行萃取来获得萃取物，

[0026] 通过对所述萃取物进行固液分离处理来获得澄清液，

[0027] 向所述澄清液中添加凝聚剂使其凝聚，获得处理液，

[0028] 以疏水性多孔质树脂对所述处理液进行处理，及，

[0029] 使用溶剂从所述多孔质树脂中洗脱甜菊醇糖苷，

[0030] 相对于所述甜菊醇糖苷组合物的固体成分总重量，所述甜菊醇糖苷组合物中的甜菊苷、瑞鲍迪苷A、瑞鲍迪苷B、瑞鲍迪苷C、瑞鲍迪苷D、瑞鲍迪苷F、杜克苷A、甜叶悬钩子苷及甜菊双糖苷所构成的9种甜菊醇糖苷的合计含量为60重量%以上且低于95重量%，且，

[0031] 所述9种甜菊醇糖苷以外的甜菊醇糖苷与甜菊醇糖苷以外的来自甜菊的成分的合计含量为5重量%～40重量%。

[0032] [9]根据[8]所述的方法，其特征在于，所述多孔质树脂的众数细孔半径为10~200Å。

[0033] [10]根据[8]或[9]所述的方法，其特征在于，所述多孔质树脂为苯乙烯与二乙烯苯的共聚物。

[0034] [11]根据[10]所述的方法，其特征在于，所述苯乙烯与二乙烯苯的共聚物未进行离子交换基团的导入处理。

[0035] [12]根据[8]～[11]中任一项所述的方法，其特征在于，所述多孔质树脂含有选自芳基、烷基、烷基甲硅烷基、酯基及环氧基中的1种以上的疏水性基团。

[0036] [13]根据[8]～[12]中任一项所述的方法，其特征在于，所述凝聚剂含有选自硫酸铝、聚氯化铝、氯化铁(III)或其水合物、合成高分子凝聚剂、海藻酸、壳多糖、壳聚糖及氢氧化钙中的1种以上。

[0037] [14]一种甜菊醇糖苷组合物,其特征在于,由[8]～[13]中任一项所述的方法所制造。

[0038] 根据本发明,可提供甜菊醇糖苷组合物、由甜菊植物的干燥叶制造甜菊醇糖苷组合物的方法及含有甜菊醇糖苷组合物的饮食品。本发明的优选方式的甜菊醇糖苷组合物具有优异的味质。本发明的其他方式的制造方法可提供杂质的量得到降低的甜菊醇糖苷组合物。

附图说明

[0039] 图1为表示感官评价的结果的图。

具体实施方式

[0040] 以下,对本发明进行详细说明。以下的实施方式为用于说明本发明的例示,并非将本发明仅限定于该实施方式的意思。只要不脱离该主旨,本发明可以各种各样的方式进行实施。另外,本说明书中引用的所有文献及公开公报、专利公报及其他的专利文献作为参考纳入本说明书中。此外,本说明书包含2019年8月28日提出申请的成为本申请优先权主张的基础的日本专利申请(日本特愿2019-156111号)的说明书及附图中所述的内容。

[0041] 本说明书中,“瑞鲍迪苷”、“Reb”及“Reb.”表示相同的意思,皆表示“rebaudioside”。同样地,本说明书中,“杜克苷”表示“dulcoside”。

[0042] 1.甜菊醇糖苷组合物

[0043] 就本发明的甜菊醇糖苷组合物而言,相对于甜菊醇糖苷组合物的固体成分总重量,甜菊苷、瑞鲍迪苷A、瑞鲍迪苷B、瑞鲍迪苷C、瑞鲍迪苷D、瑞鲍迪苷F、杜克苷A、甜叶悬钩子苷及甜菊双糖苷所构成的9种甜菊醇糖苷的合计含量为60重量%以上且低于95重量%,且,所述9种甜菊醇糖苷以外的甜菊醇糖苷与甜菊醇糖苷以外的来自甜菊的成分的合计含量为5重量%～40重量%,相对于所述9种甜菊醇糖苷的合计含量的瑞鲍迪苷A及瑞鲍迪苷D的含量的比例,分别以重量基准计,瑞鲍迪苷A的比例为35重量%～75重量%及瑞鲍迪苷D的比例为5重量%～30重量%。此外,本发明的甜菊醇糖苷组合物具有选自下述特性中的至少1种的特性。

[0044] 甲醇含量相对于所述组合物中的9种甜菊醇糖苷量为0.10重量%以下;

[0045] 多酚含量相对于所述组合物中的9种甜菊醇糖苷量为2.0重量%以下;及

[0046] 总氮量相对于所述组合物中的9种甜菊醇糖苷量为0.40重量%以下

[0047] 本发明的一种方式中的甜菊醇糖苷组合物具有选自上述关于甲醇含量的特性、关于多酚含量的特性及关于总氮量的特性中的至少2种的特性,优选具有全部3个特性。本发明的一种方式中的甜菊醇糖苷组合物,具有上述关于甲醇含量的特性及关于多酚含量的特性、上述关于甲醇含量的特性及关于总氮量的特性或上述关于多酚含量的特性及关于总氮量的特性。

[0048] 由于基于本发明的一种方式的甜菊醇糖苷组合物,具有甜味及宜人的味质,因此可作为新型甜味剂使用。此外,由于基于本发明的其他方式的甜菊醇糖苷组合物,选自甲醇、多酚及含氮化合物中的1种以上的杂质的含量少,因此可优选作为用于制造瑞鲍迪苷A或瑞鲍迪苷D的高纯度制剂(纯度95%以上)的中间体使用。基于本发明的一种方式的甜菊

醇糖苷组合物为甜菊萃取物。即，为对于甜菊萃取物进行规定的提纯处理，并对所含的甜菊醇糖苷的量、杂质的量进行调整的物质。

[0049] 本说明书中，所谓“甜菊醇糖苷组合物的固体成分总重量”，是指除水等溶剂以外的成分的总重量，可通过干燥法来测定。即，可通过使用红外线水分仪FD-800(Kett科学研究所制)等对甜菊醇糖苷组合物进行加热干燥、质量测定来求取。本发明的甜菊醇糖苷组合物含有甜菊苷、瑞鲍迪苷A、瑞鲍迪苷B、瑞鲍迪苷C、瑞鲍迪苷D、瑞鲍迪苷F、杜克苷A、甜叶悬钩子苷及甜菊双糖苷所构成的9种甜菊醇糖苷中的1种以上的甜菊醇糖苷、所述9种甜菊醇糖苷以外的甜菊醇糖苷，及甜菊醇糖苷以外的来自甜菊的成分。9种甜菊醇糖苷只要含有1种以上即可，有几种的甜菊醇糖苷的含量为0也可。且，该9种甜菊醇糖苷的含量为60重量％以上且低于95重量％，且，9种甜菊醇糖苷以外的甜菊醇糖苷和甜菊醇糖苷以外的来自甜菊的成分的含量为5重量％～40重量％(或者超过5重量％，40重量％以下)。本发明的一种方式的甜菊醇糖苷组合物，除甜菊醇糖苷和甜菊醇糖苷以外的来自甜菊的成分外也可含有其他的任意成分。上述9种甜菊醇糖苷的含量可通过使用LC/MS/MS或HPLC的方法来测定，优选以基于食品添加剂联合专家委员会JECFA(2010)的HPLC法来测定。

[0050] 本发明的一种方式中的甜菊醇糖苷组合物含有瑞鲍迪苷A及瑞鲍迪苷D。在本发明的一种方式中，瑞鲍迪苷A的含量相对于9种甜菊醇糖苷的合计含量为35重量％～75重量％。在其他方式中，瑞鲍迪苷A的比例相对于9种甜菊醇糖苷的合计含量可以为37重量％～73重量％、39重量％～71重量％、40重量％～70重量％、42重量％～68重量％、44重量％～66重量％、46重量％～64重量％、48重量％～62重量％、50重量％～60重量％、35重量％～65重量％或37重量％～63重量％，优选为35重量％～70重量％。

[0051] 在本发明的一种方式中，瑞鲍迪苷D的比例相对于9种甜菊醇糖苷的合计含量为5重量％～30重量％。在其他方式中，瑞鲍迪苷D的含量相对于9种甜菊醇糖苷的合计含量可以为7重量％～28重量％、9重量％～26重量％、10重量％～25重量％、12重量％～23重量％、14重量％～21重量％、15重量％～20重量％、6重量％～20重量％、7重量％～18重量％或8重量％～16重量％，优选为6重量％～20重量％。

[0052] 在本发明的一种方式中，瑞鲍迪苷A及D的比例的合计相对于9种甜菊醇糖苷的合计含量优选为50重量％～90重量％。在其他方式中，瑞鲍迪苷A及D的比例的合计相对于9种甜菊醇糖苷的合计含量可以为55重量％～85重量％、60重量％～85重量％、65重量％～85重量％、70重量％～85重量％、75重量％～85重量％、65重量％～80重量％、70重量％～80重量％或75重量％～80重量％，优选为55重量％～80重量％。

[0053] 在本发明的一种方式中，瑞鲍迪苷B的比例相对于9种甜菊醇糖苷的合计含量可以为0.005重量％～3.0重量％、0.01重量％～3.0重量％、0.1重量％～2.0重量％、0.2重量％～1.8重量％、0.4重量％～1.6重量％、0.6重量％～1.4重量％、0.8重量％～1.2重量％或0.2重量％～0.8重量％，优选为0.2重量％～0.8重量％。

[0054] 在本发明的一种方式中，瑞鲍迪苷C的比例相对于9种甜菊醇糖苷的合计含量可以为3.0重量％～9.0重量％、3.5重量％～9.0重量％、4.0重量％～8.0重量％、4.5重量％～7.0重量％或5.0重量％～6.5重量％，优选为3.0重量％～6.5重量％。

[0055] 在本发明的一种方式中，瑞鲍迪苷F的比例相对于9种甜菊醇糖苷的合计含量可以为0.5重量％～4.0重量％、1.0重量％～3.5重量％、1.5重量％～3.0重量％或0.5重量％～

2.0重量%,优选为0.5重量%～2.0重量%。

[0056] 在本发明的一种方式中,杜克苷A的比例相对于9种甜菊醇糖苷的合计含量可以为0.01重量%～0.50重量%、0.02重量%～0.45重量%、0.03重量%～0.40重量%或0.04重量%～0.35重量%,优选为0.04重量%～0.35重量%。

[0057] 在本发明的一种方式中,甜叶悬钩子苷的比例相对于9种甜菊醇糖苷的合计含量可以为0.01重量%～0.50重量%、0.02重量%～0.45重量%、0.03重量%～0.40重量%或0.04重量%～0.35重量%,优选为0.04重量%～0.35重量%。

[0058] 在本发明的一种方式中,甜菊双糖苷的比例相对于9种甜菊醇糖苷的合计含量可以为0.001重量%～0.50重量%、0.005重量%～0.50重量%、0.01重量%～0.50重量%、0.05重量%～0.45重量%、0.08重量%～0.40重量%或0.10重量%～0.35重量%,优选为0.08重量%～0.35重量%。

[0059] 在本发明的一种方式中,甜菊苷的比例相对于9种甜菊醇糖苷的合计含量可以为1.0重量%～35重量%、5.0重量%～30重量%、10重量%～30重量%、15重量%～30重量%、20重量%～30重量%、1重量%～20重量%、5重量%～20重量%或10重量%～25重量%,优选为10重量%～31重量%。

[0060] 本发明的甜菊醇糖苷组合物也可进一步含有上述9种甜菊醇糖苷以外的甜菊醇糖苷。例如,本发明的甜菊醇糖苷组合物除上述9种甜菊醇糖苷外,还可进一步含有选自瑞鲍迪苷E、瑞鲍迪苷I、瑞鲍迪苷J、瑞鲍迪苷K、瑞鲍迪苷M、瑞鲍迪苷N、瑞鲍迪苷O、瑞鲍迪苷Q、瑞鲍迪苷R、杜克苷C、甜菊醇及甜菊单糖苷中的一种以上的甜菊醇糖苷。

[0061] 在本发明的一种方式中,瑞鲍迪苷M的比例相对于上述9种甜菊醇糖苷的合计量为0.5重量%～10重量%。在其他方式中,瑞鲍迪苷M的含量相对于上述9种甜菊醇糖苷的合计量可以为1.0重量%～9.0重量%、1.5重量%～8.5重量%、2.0重量%～8.0重量%、2.5重量%～7.5重量%、3.0重量%～7.0重量%、4.0重量%～6.5重量%、1.0重量%～6.0重量%或1.5重量%～4.0重量%,优选为1.0重量%～5.0重量%。

[0062] 在本发明的一种方式中,瑞鲍迪苷N的比例相对于上述9种甜菊醇糖苷的含量可以为0.1重量%～6.0重量%、0.5重量%～5.5重量%、1.5重量%～5.0重量%或2.0重量%～5.0重量%,优选为1.5重量%～5.0重量%。

[0063] 甜菊的叶除甜菊醇糖苷以外还含有多种多样的成分,本说明书中将这些成分称作“甜菊醇糖苷以外的来自甜菊的成分”。由甜菊萃取物制备甜菊醇糖苷组合物时,该甜菊醇糖苷组合物中所含的甜菊醇糖苷以外的成分为实质上来自甜菊的成分。作为这样的甜菊醇糖苷以外的来自甜菊的成分,有水溶性成分和不溶性成分。作为水溶性成分,可列举水溶性食物纤维等多糖类、生物碱及黄酮类及萜类等次级代谢产物、甲醇、多酚、矿物质、维生素、氨基酸、有机酸、水溶性蛋白质以及各种其他糖苷。作为不溶性成分,可列举含有不溶性食物纤维等的不溶性多糖类、不溶性蛋白质及脂质。

[0064] 在本发明的一种方式中,上述9种甜菊醇糖苷以外的甜菊醇糖苷和甜菊醇糖苷以外的来自甜菊的成分相对于甜菊醇糖苷组合物的固体成分总重量,为5重量%～40重量%。在其他方式中,上述9种甜菊醇糖苷以外的甜菊醇糖苷和甜菊醇糖苷以外的来自甜菊的成分相对于甜菊醇糖苷组合物的固体成分总重量可以为5重量%～35重量%、5重量%～30重量%、5重量%～25重量%、5重量%～20重量%、5重量%～15重量%、5重量%～10重量%、

10重量%～35重量%、10重量%～30重量%、10重量%～25重量%或10重量%～20重量%，优选为5重量%～20重量%。

[0065] 在本发明的一种方式中，甲醇含量相对于组合物中的上述9种甜菊醇糖苷量为0.10重量%以下。在本说明书中，“相对于组合物中的上述9种甜菊醇糖苷量”，是指将组合物中的9种甜菊醇糖苷(即，甜菊苷、瑞鲍迪苷A、瑞鲍迪苷B、瑞鲍迪苷C、瑞鲍迪苷D、瑞鲍迪苷F、杜克苷A、甜叶悬钩子苷及甜菊双糖苷)以外的水或杂质等除外。即，甲醇含量为相对于上述9种甜菊醇糖苷量的相对量。甲醇含量可通过气相色谱质量分析法(GC/MS)来测定。在其他方式中，甲醇含量相对于组合物中的上述9种甜菊醇糖苷量，为0.09重量%以下、0.08重量%以下、0.07重量%以下、0.06重量%以下或0.05重量%以下，其下限值优选为0.01重量%。由于甲醇含量低，从而可进一步提高摄取时的安全性。

[0066] 在本发明的一种方式中，多酚含量相对于组合物中的上述9种甜菊醇糖苷量为2.0重量%以下。多酚含量可通过福林酚(Folin-Ciocalteu)法来测定。在其他方式中，多酚含量相对于组合物中的上述9种甜菊醇糖苷量为1.9重量%以下、1.8重量%以下、1.7重量%以下、1.6重量%以下或1.5重量%以下、1.4重量%以下、1.3重量%以下、1.2重量%以下、1.1重量%以下、1.0重量%以下、0.9重量%以下、0.8重量%以下、0.7重量%以下、0.6重量%以下或0.5重量%以下，其下限值优选为0.1重量%。由于多酚含量低，从而可降低苦味或涩味、其他杂味。

[0067] 在本发明的一种方式中，总氮量相对于组合物中的上述9种甜菊醇糖苷量为0.40重量%以下。总氮量可通过燃烧法来测定。在其他方式中，总氮量相对于组合物中的上述9种甜菊醇糖苷量为0.35重量%以下、0.30重量%以下、0.25重量%以下、0.20重量%以下、0.15重量%以下、0.10重量%以下或0.05重量%以下，其下限值优选为0.01重量%。由于总氮量低，从而可降低苦味或其他杂味。

[0068] 也可将本发明的甜菊醇糖苷作为甜味剂组合物使用。此外，作为甜味剂组合物使用时，除本发明的甜菊醇糖苷组合物外，也可含有甜菊醇糖苷以外的甜味剂。作为这样的甜味剂可列举果糖、砂糖、果葡糖浆(Glucose-fructose syrup)、葡萄糖、麦芽糖、高果糖浆(High Fructose Syrup)、糖醇、低聚糖、蜂蜜、甘蔗榨汁液(黑糖蜜)、饴糖、罗汉果末、罗汉果萃取物、甘草末、甘草萃取物、翅果竹芋种子末、翅果竹芋种子提取物等天然甜味剂或乙酰氨基磺酸钾、三氯蔗糖、纽甜、阿斯巴甜、糖精等人工甜味剂等。其中，从清爽度、饮用容易度、自然的味道、赋予适度的浓郁味道的观点出发，优选使用天然甜味剂，特别适合使用果糖、葡萄糖、麦芽糖、蔗糖、砂糖。这些甜味成分可仅使用一种，此外也可使用多种。

[0069] 本发明的甜菊醇糖苷可通过由甜菊植物的干燥叶的萃取及提纯(在“3.由甜菊植物的干燥叶制造甜菊醇糖苷组合物的方法”中进行详述)或添加及混合精制品来制造。通过添加及混合精制品来制造本发明的甜菊醇糖苷组合物时，例如可通过添加及混合瑞鲍迪苷A、瑞鲍迪苷D及瑞鲍迪苷M的高纯度品(纯度95%以上)来制备。瑞鲍迪苷A的高纯度品，例如可使用Rebaudio J-100(守田化学工业公司制)。瑞鲍迪苷D的高纯度品，例如可以日本专利第5759998号公报中记载的方法来制备，瑞鲍迪苷M的高纯度品，例如可以日本特表2015-502404号公报中记载的方法来制备。

[0070] 2.含有甜菊醇糖苷组合物的饮食品、香料及医药品

[0071] 根据本发明的一种方式，提供一种含有本发明的甜菊醇糖苷组合物的饮食品、香

料及医药品(本说明书中也分别称作“本发明的饮食品”、“本发明的香料”及“本发明的医药品”)。本发明的饮食品、香料及医药品只要含有本发明的甜菊醇糖苷组合物即可,并无特别限定。此处,饮食品是指饮料及食品,在优选方式中饮食品为饮料。从而,在某种实施方式中,本发明提供新型饮料或食品,此外,还提供该饮料或食品的制造方法。

[0072] 本发明的饮食品、香料及医药品中所含的本发明的甜菊醇糖苷组合物的量,根据具体的饮食品而有所不同,为饮料时,优选约为1质量ppm～800质量ppm,例如可以为20质量ppm～750质量ppm、20质量ppm～700质量ppm、20质量ppm～650质量ppm、20质量ppm～600质量ppm、20质量ppm～550质量ppm、25质量ppm～550质量ppm、30质量ppm～550质量ppm、35质量ppm～550质量ppm、40质量ppm～550质量ppm、45质量ppm～550质量ppm、50质量ppm～550质量ppm、55质量ppm～550质量ppm、20质量ppm～540质量ppm、25质量ppm～540质量ppm、30质量ppm～540质量ppm、35质量ppm～540质量ppm、40质量ppm～540质量ppm、45质量ppm～540质量ppm、50质量ppm～540质量ppm、55质量ppm～540质量ppm、20质量ppm～530质量ppm、25质量ppm～530质量ppm、30质量ppm～530质量ppm、35质量ppm～530质量ppm、40质量ppm～530质量ppm、45质量ppm～530质量ppm、50质量ppm～530质量ppm、55质量ppm～530质量ppm、20质量ppm～520质量ppm、25质量ppm～520质量ppm、30质量ppm～520质量ppm、35质量ppm～520质量ppm、40质量ppm～520质量ppm、45质量ppm～520质量ppm、50质量ppm～520质量ppm、55质量ppm～520质量ppm、20质量ppm～510质量ppm、25质量ppm～510质量ppm、30质量ppm～510质量ppm、35质量ppm～510质量ppm、40质量ppm～510质量ppm、45质量ppm～510质量ppm、50质量ppm～510质量ppm、55质量ppm～510质量ppm、20质量ppm～505质量ppm、25质量ppm～505质量ppm、30质量ppm～505质量ppm、35质量ppm～505质量ppm、40质量ppm～505质量ppm、45质量ppm～505质量ppm、50质量ppm～505质量ppm、55质量ppm～505质量ppm、20质量ppm～500质量ppm、25质量ppm～500质量ppm、30质量ppm～500质量ppm、35质量ppm～500质量ppm、40质量ppm～500质量ppm、45质量ppm～500质量ppm、50质量ppm～500质量ppm、55质量ppm～500质量ppm、20质量ppm～495质量ppm、25质量ppm～495质量ppm、30质量ppm～495质量ppm、35质量ppm～495质量ppm、40质量ppm～495质量ppm、45质量ppm～495质量ppm、50质量ppm～495质量ppm、55质量ppm～495质量ppm、20质量ppm～490质量ppm、25质量ppm～490质量ppm、30质量ppm～490质量ppm、35质量ppm～490质量ppm、40质量ppm～490质量ppm、45质量ppm～490质量ppm、50质量ppm～490质量ppm、55质量ppm～490质量ppm、100质量ppm～400质量ppm、150质量ppm～400质量ppm、200质量ppm～400质量ppm、250质量ppm～400质量ppm、300质量ppm～400质量ppm、100质量ppm～150质量ppm、100质量ppm～200质量ppm、100质量ppm～250质量ppm或100质量ppm～300质量ppm。通过使含量在该范围内,具有可赋予适度的甜味的优点。在本说明书中,只要没有特别说明,“ppm”是指“质量ppm”。

[0073] 本发明的饮食品、香料及医药品也可进一步含有其他甜菊醇糖苷。例如,本发明的饮食品、香料及医药品除本发明的甜菊醇糖苷组合物之外,也可进一步含有选自瑞鲍迪苷A、瑞鲍迪苷B、瑞鲍迪苷C、瑞鲍迪苷D、瑞鲍迪苷E,瑞鲍迪苷F、瑞鲍迪苷I、瑞鲍迪苷J、瑞鲍迪苷K、瑞鲍迪苷N、瑞鲍迪苷M、瑞鲍迪苷O、瑞鲍迪苷Q、瑞鲍迪苷R、杜克苷A、杜克苷C、甜叶悬钩子苷、甜菊醇、甜菊单糖苷、甜菊双糖苷及甜菊苷中的一种以上的甜菊醇糖苷。

[0074] 本发明的饮食品、香料及医药品也可进一步含有甜菊醇糖苷以外的甜味剂。作为这样的甜味剂可列举果糖、砂糖、果葡糖浆(Glucose-fructose syrup)、葡萄糖、麦芽糖、蔗

糖、高果糖浆(High Fructose Syrup)、糖醇、低聚糖、蜂蜜、甘蔗榨汁液(黑糖蜜)、饴糖、罗汉果末、罗汉果萃取物、甘草末、甘草萃取物、翅果竹芋种子末、翅果竹芋种子提取物等天然甜味剂或乙酰氨基磺酸钾、三氯蔗糖、纽甜、阿斯巴甜、糖精等人工甜味剂等。其中,从清爽度、饮用容易度、自然的味道、赋予适度的浓郁味道的观点出发,优选使用天然甜味剂,特别适合使用果糖、葡萄糖、麦芽糖、蔗糖、砂糖。这些甜味成分可仅使用一种,此外也可使用多种。

[0075] 就甜菊醇糖苷以外的甜味剂的含量而言,为高甜味度甜味剂(例如,罗汉果皂苷V、木糖醇及人工甜味剂)时,本发明的甜菊醇糖苷组合物与甜菊醇糖苷以外的甜味剂的组成比,以重量比计,可为1:99～99:1、5:99～95:5、10:90～90:10、15:85～85:15、20:80～80:20、25:75～75:25、30:70～70:30、35:65～65:35、40:60～60:40、45:65～65:45或50:50。含有本发明的甜菊醇糖苷组合物和低甜味度甜味剂(例如,蔗糖或果葡萄糖浆等)时,本发明的甜菊醇糖苷组合物与低甜味度甜味剂的组成比,以重量比计,可为1:1000～1:100、1:800～1:100、1:700～1:100、1:600～1:100、1:500～1:100、1:400～1:100、1:300～1:100或1:200～1:100。

[0076] 作为本发明的食品的例子,并无特别限定,作为食品,可列举点心、面包类、谷粉、面类、米饭类、农业或林业加工食品、畜牧业加工品、水产加工品、奶或乳制品、油脂或油脂加工品、调料或其他食品原材料等。

[0077] 作为本发明的饮料的例子,并无特别限定,例如可列举碳酸饮料、非碳酸饮料、酒精饮料、非酒精饮料、啤酒或无酒精啤酒等啤酒风味饮料、咖啡饮料、茶饮料、可可饮料、营养饮料、功能性饮料等。

[0078] 本发明的饮料,也可经加热杀菌,制备成填充在容器中的状态的包装饮料。作为容器并无特别限定,例如可列举PET瓶、铝罐、钢罐、纸盒、冷藏杯、瓶等。进行加热杀菌时,其种类并无特别限定,例如可利用UHT杀菌及高温高压杀菌等通常的方法来实施。加热杀菌工序的温度并无特别限定,例如为65～130℃,优选为85～120℃下,10～40分钟。其中,只要能得到和上述的条件相同的杀菌值,于适当的温度下杀菌数秒,例如5～30秒,也没有问题。

[0079] 本发明的饮食品、香料及医药品的制造方法只要可获得具有上述成分的饮食品、香料及医药品即可,并无特别限定。根据本发明的一种方式,提供一种制造方法,其为本发明的饮食品、香料及医药品的制造方法,其特征在于,包含获得本发明的甜菊醇糖苷组合物的工序,和将所述本发明的甜菊醇糖苷组合物添加至饮食品、香料及医药品或其原料中的工序。获得本发明的甜菊醇糖苷组合物的工序如“3.由甜菊植物的干燥叶制造甜菊醇糖苷组合物的方法”中记载。将本发明的甜菊醇糖苷组合物添加至饮食品、香料及医药品或其原料中的工序,可在饮食品、香料及医药品的制造工序的任意工序中进行,例如,可在混合饮食品、香料及医药品的原料时,或在饮食品、香料及医药品的味道的最终调整时进行。

[0080] 3.由甜菊植物的干燥叶制造甜菊醇糖苷组合物的方法

[0081] 根据本发明的一种方式,提供一种由甜菊植物的干燥叶制造甜菊醇糖苷组合物的方法(本说明书中,也称作“本发明的制造方法”)。本发明的制造方法为包含以下内容的方法:使用溶剂对干燥叶进行萃取来获得萃取物,通过对萃取物进行固液分离处理来获得澄清液,向澄清液中添加凝聚剂使其凝聚,获得处理液,以疏水性多孔质树脂对处理液进行处理,及使用溶剂从所述多孔质树脂中洗脱甜菊醇糖苷。根据本发明的制造方法,可获得一种

甜菊醇糖苷组合物，其特征在于，相对于甜菊醇糖苷组合物的总重量，甜菊醇糖苷组合物中的甜菊苷、瑞鲍迪苷A、瑞鲍迪苷B、瑞鲍迪苷C、瑞鲍迪苷D、瑞鲍迪苷F、杜克苷A、甜叶悬钩子苷及甜菊双糖苷所构成的9种甜菊醇糖苷的含量为60重量％以上且低于95重量％，且所述9种甜菊醇糖苷以外的甜菊醇糖苷和甜菊醇糖苷以外的来自甜菊的成分的含量为5重量％～40重量％。以下对各工序进行说明。

[0082] (A)从甜菊植物的干燥叶的萃取

[0083] 在基于本发明的一种方式的制造方法中，包含使用水性溶剂对甜菊植物的干燥叶进行萃取来获得萃取物(萃取液)。在本说明书中，所谓甜菊植物的干燥叶，是指通过使甜菊植物的新鲜叶干燥而降低含水量的干燥叶。甜菊植物的干燥叶的含水率优选为1～10重量％，更优选为2～8重量％，特别优选为3～4重量％。甜菊植物的干燥叶只要含有甜菊醇糖苷即可，并无特别限定，优选瑞鲍迪苷D或瑞鲍迪苷M的含量比天然的甜菊植物的干燥叶多的干燥叶。这样的甜菊植物的干燥叶，例如，可通过国际公开第2019/074089号公报等中记载的方法来获得。

[0084] 就本发明的制造方法中使用的优选的甜菊植物的干燥叶而言，含水率为3～4重量％时，干燥叶100g中含有5.0～25g的甜菊醇糖苷。就其他方式中的干燥叶而言，含水率为3～4重量％时，干燥叶100g中也可含有6.0～24g、7.0～23g、8.0～22g、9.0～21g、10～20g或11～19g的甜菊醇糖苷。

[0085] 就本发明的制造方法中使用的优选的干燥叶而言，含水率为3～4重量％时，干燥叶100g中含有0.5g以上的瑞鲍迪苷D。此外，就其他方式中使用的优选的干燥叶而言，含水率为3～4重量％时，干燥叶100g中含有0.19g以上的瑞鲍迪苷M。此外，就其他方式中使用的优选的干燥叶而言，含水率为3～4重量％时，干燥叶100g中含有3.0g以上的瑞鲍迪苷A。在其他优选方式中，就干燥叶而言，含水率为3～4重量％时，干燥叶100g中瑞鲍迪苷D以1.0g以上、1.1g以上、1.2g以上、1.3g以上、1.4g以上、1.5g以上、1.6g以上、1.7g以上、1.8g以上、1.9g以上、2.0g以上、2.1g以上、2.2g以上、2.3g以上、2.4g以上、2.5g以上、2.6g以上、2.7g以上、2.8g以上、2.9g以上、3.0g以上、3.1g以上、3.2g以上、3.3g以上、3.4g以上、3.5g以上、3.6g以上、3.7g以上、3.8g以上、3.9g以上、4.0g以上、4.1g以上或4.2g以上的量存在，例如，也可以6.0g以下、5.5g以下或5.0g以下的量存在。在其他优选方式中，就干燥叶而言，含水率为3～4重量％时，每干燥叶100g中，瑞鲍迪苷M以0.20g以上、0.25g以上、0.30g以上、0.35g以上、0.40g以上、0.45g以上、0.50g以上、0.55g以上、0.60g以上、0.65g以上、0.70g以上、0.75g以上、0.80g以上、0.85g以上、0.90g以上、0.95g以上、1.00g以上、1.05g以上、1.10g以上、1.15g以上、1.20g以上、1.25g以上、1.30g以上、1.35g以上、1.40g以上、1.45g以上的量存在，例如，也可以1.50g以下、1.30g以下或1.20g以下的量存在。在其他优选方式中，就干燥叶而言，含水率为3～4重量％时，干燥叶100g中，瑞鲍迪苷A以3.0g以上、3.5g以上、4.0g以上、4.5g以上、5.0g以上、5.5g以上、6.0g以上、6.5g以上、7.0g以上、7.5g以上、8.0g以上、8.5g以上、9.0g以上、9.5g以上、10g以上、11g以上、12g以上、13g以上或14g以上的量存在，例如，也可以17g以下、16g以下或15g以下的量存在。

[0086] 本发明的一种方式的制造方法中使用的干燥叶，相对于总甜菊醇糖苷的含量，含有35重量％～75重量％的瑞鲍迪苷A。在本说明书中，所谓“总甜菊醇糖苷”，不包含未知的甜菊醇糖苷，此外也不包含以低于检测界限的含量存在的甜菊醇糖苷。总甜菊醇糖苷优选

由瑞鲍迪苷A、瑞鲍迪苷B、瑞鲍迪苷C、瑞鲍迪苷D、瑞鲍迪苷E、瑞鲍迪苷F、瑞鲍迪苷G、瑞鲍迪苷I、瑞鲍迪苷M、瑞鲍迪苷N、甜菊苷、杜克苷A、甜菊双糖苷及甜叶悬钩子苷构成。在其他方式中，瑞鲍迪苷A的比例相对于总甜菊醇糖苷的含量可以为37重量％～73重量％、39重量％～71重量％、40重量％～70重量％、42重量％～68重量％、44重量％～66重量％、46重量％～64重量％、48重量％～62重量％、50重量％～60重量％、35重量％～65重量％或37重量％～63重量％，优选为35重量％～65重量％。

[0087] 本发明的一种方式的制造方法中使用的干燥叶，相对于总甜菊醇糖苷的含量含有5重量％～30重量％的瑞鲍迪苷D。在其他方式中，瑞鲍迪苷D的含量相对于总甜菊醇糖苷的含量可以为7重量％～28重量％、9重量％～26重量％、10重量％～25重量％、12重量％～23重量％、14重量％～21重量％、15重量％～20重量％、6重量％～20重量％、7重量％～18重量％或8重量％～16重量％，优选为6重量％～20重量％。

[0088] 本发明的一种方式的制造方法中使用的干燥叶，相对于总甜菊醇糖苷的含量含有0.5重量％～15重量％的瑞鲍迪苷M。在其他方式中，瑞鲍迪苷D的含量相对于总甜菊醇糖苷的含量可以为1.0重量％～13重量％、1.5重量％～11重量％、2.0重量％～10重量％、2.5重量％～9.0重量％、3.0重量％～8.0重量％、4.0重量％～7.0重量％、1.0重量％～5.0重量％或1.5重量％～4.0重量％，优选为1.0重量％～6.0重量％。

[0089] 由干燥叶的甜菊醇糖苷的萃取，可使用水或酒精，或者它们的混合溶液等溶剂来实施。作为优选萃取溶剂，可列举离子交换水、纯水(例如，MilliQ water)及乙醇水溶液等。进行萃取时，可将干燥叶粉碎，也可不粉碎。进行粉碎时，可使用球磨机等来粉碎。或者，也可使用捏合萃取器(SKN-R100，三友机器株式会社制)等，来进行萃取处理。

[0090] 萃取时通过对水性溶剂进行加热，可更有效地萃取甜菊醇糖苷。萃取时的温度，例如可为25～80℃、30～75℃、35～70℃、40～65℃、45～70℃，优选为45～70℃。

[0091] 萃取可不仅仅为1次也可实施多次。通过实施多次萃取，叶中所含的甜菊醇糖苷可得到更多萃取。从效率的观点出发，萃取优选2次左右。

[0092] (B)固液分离处理

[0093] 在基于本发明的一种方式的制造方法中，通过对所得的萃取液进行固液分离处理可获得澄清液。作为固液分离处理，只要固体和液体可充分分离即可，并无特别限定，例如可列举使用离心分离器或压滤机的处理，或使用过滤器或筛网的重力过滤。

[0094] 固液分离处理也可使用多种方法，例如，也可在第1固液分离处理后实施第2固液分离处理获得澄清液。

[0095] (C)凝聚处理

[0096] 在基于本发明的一种方式的制造方法中，通过向通过固液分离处理而得的澄清液中添加凝聚剂可获得处理液。作为凝聚剂，并无特别限定，可使用公知的无机凝聚剂或有机高分子凝聚剂。在本发明的其他方式中，凝聚剂包含选自硫酸铝、聚氯化铝、氯化铁(III)或其水合物、合成高分子凝聚剂(聚丙烯酰胺高聚合体或聚丙烯酰胺的部分水解物等)、海藻酸、壳多糖、壳聚糖、氢氧化钙中的1种以上。在本发明的一种方式中，作为凝聚剂只要含有这些凝聚剂的1种以上即可，也可进一步含有其他凝聚剂。凝聚剂也可将2种以上物质组合使用，例如，也可使用氢氧化钙与氯化铁的组合，或氢氧化钙、氯化铁及壳聚糖的组合等。

[0097] 就凝聚剂的添加量而言，关于各凝聚剂，只要是可引起凝聚的量即可，并无特别限

定，例如，相对于澄清液中所含的可溶性固体成分，可以3.0～50重量％的量来添加。例如，关于氢氧化钙，可以相当于澄清液中的固体成分的10～30重量％的量来添加，可优选以12～28重量％，更优选以14～25重量％的量来添加。氯化铁(III)六水合物的情况下，可以相当于澄清液中的固体成分的15～40重量％的量来添加，可优选以18～38重量％，更优选以20～35重量％的量来添加。0.5％(w/v)壳聚糖溶液的情况下，可以相当于澄清液中的固体成分的3.0～10重量％的量来添加，可优选以4.0～8.0重量％，更优选以4.5～7.0重量％的量来添加。

[0098] 凝聚处理时的pH并无特别限定，根据凝聚剂的种类，可以凝聚达到最优的方式进行适当选择。在本发明的一种方式中，凝聚处理时的澄清液的pH也可为2.0～13、3.0～13、4.0～13、5.0～13或6.0～13。

[0099] 凝聚处理的温度并无特别限定，可在室温(约25℃)下不进行加热或冷却来实施。

[0100] 在本发明的一种方式中，凝聚处理后，也可在后述树脂提纯处理前，去除处理液中所含的凝聚物。凝聚物的去除，可以过滤等任意的方法来实施。

[0101] (D)树脂提纯处理

[0102] 在基于本发明的一种方式的制造方法中，用疏水性多孔质树脂对通过凝聚处理而得的处理液进行处理。甜菊醇糖苷为分子结构中具有亲水基团和疏水基团的两亲性，分子量为1,000左右。此外，已知在pH2.5～9.0下稳定，在酸性、碱性下也不会离子化。另一方面，经过凝聚处理的处理液中也含有大量甜菊醇糖苷以外的成分。虽然不受理论约束，但已知这些成分中存在如铁离子一般分子量与甜菊醇糖苷不同的成分，或氨基酸一般离子化的成分，这些成分可通过疏水性多孔质树脂的处理来去除。

[0103] 具有疏水性的甜菊醇骨架的甜菊醇糖苷与合成树脂进行疏水键合而被捕捉。另一方面，亲水性高的杂质不与树脂键合而移动至透过组分从而被去除，因此认为向填充有上述树脂的色谱柱中投入经凝聚处理的处理液，然后通过用水进行清洗可提高甜菊醇糖苷的纯度。此外，通过低极性的溶剂而甜菊醇糖苷与合成树脂的官能团的键合离解，因此具有最终可以高收率回收甜菊醇糖苷的优点。

[0104] 作为基于本发明的一种方式的制造方法中使用的疏水性多孔质树脂，只要是与水的亲和性低的多孔质树脂即可，并无特别限定，例如优选选自苯乙烯与二乙烯苯的共聚物、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚(甲基)丙烯腈、聚酰胺及聚碳酸酯中的1种以上的疏水性树脂的多孔质树脂。在本发明的优选方式中，优选不对苯乙烯与二乙烯苯的共聚物进行离子交换基团的导入处理(即，不具有离子交换基团)。一般而言，制造离子交换树脂时，使苯乙烯与二乙烯苯共聚而形成立体的网状结构后，向树脂中导入离子交换基团，但“未经离子交换基团的导入处理”是指未经过这样的处理。

[0105] 在本发明的一种方式中，疏水性多孔质树脂具有疏水性基团，疏水性基团包含选自芳基、烷基、烷基甲硅烷基、酯基及环氧基中的1种以上。在本发明的一种方式中，只要含有选自这些中的1种以上的疏水性基团即可，也可进一步含有其他疏水性基团。作为芳基，例如可列举苯基、苄基、甲苯基、二甲苯基等，作为烷基，可列举C1～20的烷基，例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、十八烷基等。

[0106] 在本发明的优选方式中，疏水性多孔质树脂的众数细孔半径为10~200Å。 在优选方式中，众数细孔半径为10~150Å、15~100Å或20~80Å。已知通过具有这样的细孔

特性,甜菊醇糖苷可有效吸附于细孔,可与其他成分有效分离。

[0107] 另外,在用疏水性多孔质树脂进行处理前,也可进一步使用阴离子交换树脂对处理液进行处理。通过事先用阴离子交换树脂进行处理,可有效去除色素或儿茶素等与疏水性树脂键合的成分。作为这样的阴离子交换树脂,并无特别限定,例如,可列举碱性阴离子交换树脂,作为这样的碱性阴离子交换树脂,可使用导入1～2级氨基作为官能团的弱碱性阴离子交换树脂或具有季铵基(例如,三甲基铵基或二甲基乙醇铵基等)的强碱性阴离子交换树脂等。

[0108] (E)浓缩处理

[0109] 经树脂提纯处理的溶液,也可进一步实施浓缩处理去除水性溶剂。这样的处理并无特别限定,可列举通过加热使水性溶剂蒸发、通过减压干燥去除水性溶剂的方法等。

[0110] 根据本发明的制造方法,可获得一种甜菊醇糖苷,其特征在于,相对于甜菊醇糖苷组合物的固体成分总重量,所述甜菊醇糖苷组合物中的上述9种甜菊醇糖苷的含量为60重量%以上且低于95重量%,且上述9种甜菊醇糖苷以外的甜菊醇糖苷和甜菊醇糖苷以外的来自甜菊的成分的含量为5重量%～40重量%。此外,根据本发明的优选方式的制造方法,可获得具有选自下述特性中的至少1种的特性的甜菊醇糖苷组合物。

[0111] 甲醇含量相对于所述组合物中的9种甜菊醇糖苷量为0.10重量%以下;

[0112] 多酚含量相对于所述组合物中的9种甜菊醇糖苷量为2.0重量%以下;及

[0113] 总氮量相对于所述组合物中的9种甜菊醇糖苷量为0.40重量%以下

[0114] (F)任意的追加的工序

[0115] 在本发明的制造方法后,可进一步增加晶析工序,制造瑞鲍迪苷A、瑞鲍迪苷D或瑞鲍迪苷M的高纯度制剂(纯度95%以上)。

[0116] 实施例

[0117] 以下,通过实施例对本发明进行详细说明,但本发明的内容并不由此而限定。

[0118] 1.萃取及固液分离

[0119] 将甜菊干燥叶(含水率:3～4重量%)的15倍量的离子交换水加热至60℃±5℃,将甜菊干燥叶浸渍于该水中。然后,用捏合萃取器(SKN-R100,三友机器株式会社制),以8rpm的搅拌棒一边搅拌一边萃取60分钟。接着,通过18筛孔和140筛孔的筛网进行过滤,使用冷水以热交换器进行冷却,以碟式离心分离机(9150rpm(11601G),24L/min)对滤液进行固液分离获得一次萃取液。其间,以相同条件再次对过滤后的叶进行萃取,固液分离获得透明的二次萃取液,并添加至一次萃取液中。

[0120] 2次的试验(例1及例2)中使用的干燥叶中的甜菊醇糖苷的含有率如下表所示。干燥叶中的甜菊醇糖苷的含有率,可通过液相色谱质量分析法(LC/MS/MS)来测定。在下表中,TSG包含Reb.A、Reb.B、Reb.C、Reb.D、Reb.E、Reb.F、Reb.G、Reb.I、Reb.M、Reb.N、甜菊苷、杜克苷A、甜菊双糖苷及甜叶悬钩子苷。例1和例2中使用的干燥叶中的TSG的含量每100g分别为7.05g和7.42g。

[0121] [表1]

[0122] 表1:干燥叶中的甜菊醇糖苷的含有率(%)

[0123]

	Reb A	Reb B	Reb C	Reb D	甜菊苷	Reb F	Reb M	Reb N	TSG
例1	58.7	0.9	4.5	10.1	13.5	1.3	3.8	2.0	100

例2	37.4	1.8	4.3	18.8	20.3	1.1	5.8	5.7	100

[0124] 2.凝聚

[0125] 将相当于澄清液中的可溶性固体成分的16.16％的量的$Ca(OH)_2$(由Brix(可溶性固体成分浓度)计算)添加至澄清液中,对所得混合液搅拌15分钟。然后,添加相当于澄清液中的可溶性固体成分的28.28％的量的$FeCl_3 \cdot 6H_2O$,搅拌混合液30分钟,以柠檬酸将pH调节至7后,添加相当于澄清液中的可溶性固体成分(g)的5.63倍的体积(mL)的0.5％(w/v)壳聚糖溶液。强烈搅拌该混合液3分钟,轻轻搅拌2分钟,并放置10分钟。然后,通过离心分离去除电中性的凝固沉淀物。结果获得清澈的处理液。

[0126] 3.树脂提纯

[0127] 作为树脂提纯,实施(i)使用阴离子交换树脂的提纯和(ii)使用疏水性多孔质树脂(未实施离子交换基团的导入的物质)的提纯。

[0128] (i)使用阴离子交换树脂的提纯

[0129] 向色谱柱中填充高多孔质的碱性阴离子交换树脂(三菱化学公司制),向该色谱柱中投入凝聚分离后的处理液进行提纯。在将凝聚分离后的处理液投入色谱柱后,以色谱柱的容积的2倍量的离子交换水来挤压,回收含有经提纯的甜菊醇糖苷组合物的溶液。通过该提纯,去除处理液中的黑色杂质或着色成分。

[0130] (ii)使用疏水性多孔质树脂的提纯

[0131] 向色谱柱中填充疏水性多孔质树脂(三菱化学公司制),向该色谱柱中投入(i)使用阴离子交换树脂的提纯后的样本进行提纯。作为疏水性多孔质树脂,使用苯乙烯与二乙烯苯的共聚物,其不具有离子交换基团,且众数细孔半径为45Å。将上述(i)的提纯后的溶液投入色谱柱后,使用色谱柱的容积的3倍量的0.01M柠檬酸水溶液、色谱柱的容积的3倍量的0.01M氢氧化钠水溶液对色谱柱进行清洗。然后,以色谱柱的容积的4倍量的60％乙醇水溶液对甜菊醇糖苷组合物进行洗脱,并回收。

[0132] 4.蒸发浓缩

[0133] 使用离心式薄膜真空蒸发装置蒸发器(大川原制作所制),一边对溶液进行蒸发浓缩一边去除乙醇。水在蒸发浓缩处理后也残留,组合物为液状。

[0134] 最终所得的甜菊醇糖苷组合物的详细示于表2及3。9种合计浓度(g/L)表示,含有液体的甜菊醇糖苷组合物中的甜菊苷、瑞鲍迪苷A、瑞鲍迪苷B、瑞鲍迪苷C、瑞鲍迪苷D、瑞鲍迪苷F、杜克苷A、甜叶悬钩子苷及甜菊双糖苷所构成的9种甜菊醇糖苷的合计浓度,9种合计纯度(％)表示相对于甜菊醇糖苷组合物的固体成分总重量的上述9种甜菊醇糖苷的重量基准的含有比例。各甜菊醇糖苷的含量通过使用LCMS-8050(岛津制作所制)的液相色谱质量分析(LC/MS/MS)法求取。甲醇含量通过气相色谱质量分析法(GC/MS)来测定,多酚含量通过福林酚(Folin-Ciocalteu)法来测定,总氮量(T-N)通过燃烧法来测定。表3中的“离子交换处理后”为对(i)使用阴离子交换树脂的提纯后的样本进行测定的结果,“蒸发浓缩后”为对(ii)使用疏水性多孔质树脂的提纯后实施蒸发浓缩处理的样本进行测定的结果。此外,表3中,甲醇含量(MeOH(ppm))记载为“ND”表示含量少至在测定机器的设定上无法算出正确的数值的程度,即低于2.5ppm。另外,通过基于食品添加剂联合专家委员会JECFA(2010)的HPLC法对例1和例2的蒸发浓缩后的样本的甜菊醇糖苷浓度进行测定,9种甜菊醇糖苷的纯度分别为81.0％和76.1％。

[0135] [表2]

表2：甜菊醇糖苷组合物的组成

	糖苷比率（%）									其他成分（%）
	RebA	RebB	RebC	RebD	甜菊苷	RebF	杜克苷A	甜叶悬钩子苷	甜菊双糖苷	9种合计	RebM/9种合计
例1	65.5	0.48	5.6	9.3	17.4	1.4	0.10	0.14	0.12	100	3.2
例2	45.3	0.43	6.0	16.2	30.1	1.3	0.31	0.19	0.11	100	4.1

[0136]

[0137] [表3]

[0138]

表3：甜菊醇糖苷组合物的杂质含量

	9种合计浓度（g/L）		9种合计纯度（%）		密度（g/mL）		MeOH/9种合计		多酚/9种合计（%）		T-N/9种合计（%）		MeOH（ppm）		多酚（g/100g）		T-N（g/100g）	
	例1	例2	例1	例2	例1	例2	例1	例2	例1	例2	例1	例2	例1	例2	例1	例2	例1	例2
萃取及固液分离后	1.9	1.9	21.6	22.1	1	1	0.27	<0.13	74.49	97.01	6.38	4.31	5.0	ND	0.140	0.180	0.012	0.008
凝聚及沉淀后	2.1	2.4	26.5	37.7	1	1	0.24	0.12	4.83	4.11	3.86	1.23	4.9	2.8	0.010	0.010	0.008	0.003
离子交换处理后	2.0	2.1	27.4	35.6	1	1	0.24	0.12	2.96	3.04	3.45	0.47	4.9	2.6	0.006	0.007	0.007	0.001
蒸发浓缩后	34.2	42.4	88.0	83.3	1.009	1.013	<0.01	<0.01	0.59	0.11	0.24	0.07	ND	ND	0.020	0.005	0.008	0.003

表中，“ND”表示未检测出（not detected）。即，甲醇含量（MeOH（ppm））记载为“ND”表示含量少至在测定机器的设定上无法算出正确的数值的程度，即低于2.5ppm。关于甲醇含量（MeOH（ppm））为“ND”的样本，视作甲醇含量低于2.5ppm来计算“MeOH/9种合计（%）”。

[0139] 甜菊醇糖苷组合物(例1)的感官评价

[0140] 为了进行甜菊醇糖苷组合物的味质的评价，将上述实施例中获得的例1的甜菊醇

糖苷组合物添加至纯水，制备饮料样本。饮料样本以Reb.A、Reb.B、Reb.C、Reb.D、Reb.E、Reb.F、Reb.G、Reb.I、Reb.M、Reb.N、甜菊苷、杜克苷A、甜菊双糖苷及甜叶悬钩子苷的合计含量最终达到300ppm的方式进行调整。

[0141] 关于所得的饮料样本，以甜味强度、甜味的余味、苦味、苦味的余味及杂味等指标实施感官评价。关于甜味剂的感官接受训练者(5名)作为专业评审实施评价，评价基准如下所示。在各评价项目中，将以瑞鲍迪苷D为主成分的富含Reb.D的样本(Reb.D纯度：约83％，Reb.A含量：约8％，其余：主要为甜菊醇糖苷以外的来自甜菊的成分)作为0分，以-3分为下限，3分为上限，以0.5分刻度对甜菊醇糖苷组合物的分数进行评分。数值越高，甜味强度越高，甜味的余味越少，苦味越弱，苦味的余味越少，杂味越少。结果示于图1。图中所示的分数为5名专业评审的评分的平均值。例1的甜菊醇糖苷组合物，即便Reb.A的比率高，还是具有接近作为基准的富含Reb.D的样本的良好的味质。

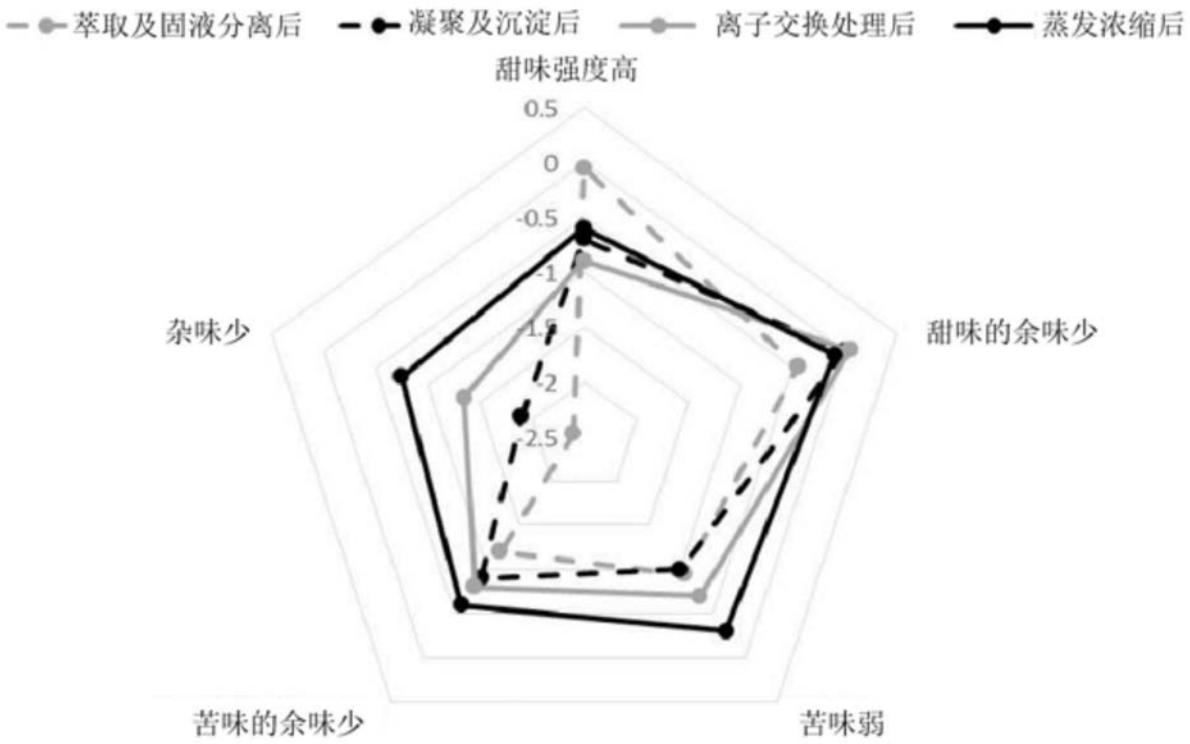

萃取及固液分离后
凝聚及沉淀后
离子交换处理后
蒸发浓缩后
甜味强度高
0.5
0
-0.5
-1
-1.5
-2
-2.5
甜味的余味少
苦味弱
苦味的余味少
杂味少

图1