

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/204456 A1

(51) 国際特許分類:

A23B 7/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/012487

(22) 国際出願日: 2024年3月27日(27.03.2024)

(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 2023-050596 2023年3月27日(27.03.2023) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 平 夏樹(HIRA, Natsuki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 高木 厚志(TAKAKI, Atsushi); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 西村 大知(NISHIMURA, Daichi); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 田口 昌浩, 外(TAGUCHI, Masahiro et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 虎ノ門E Sビル8階 ダイヤ特許事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

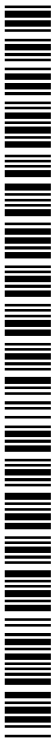
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR CONTROLLING DEGREE OF RIPENING OF FRUITS AND VEGETABLES PROVIDED WITH COATING FILM

(54) 発明の名称: 被膜付き青果物の熟成度制御方法

(57) Abstract: Provided is a method for controlling the degree of ripening of fruits and vegetables wherein a ripening-controlling substance is brought into contact with a fruit or vegetable provided with a coating film, the coating film, which includes a surfactant containing a long-chain aliphatic group in the chemical structure thereof and in which the ratio of the endothermic peak total area A_1 at 0-40 °C to the endothermic peak total area A_2 at 0-80 °C in differential scanning calorimetry having 0°C and higher as the measurement temperature range is 50% or lower, being formed on the surface of said fruit or vegetable. The present invention makes it possible to provide a method for controlling the degree of ripening of fruits and vegetables as necessary while maintaining the freshness of the fruits and vegetables.

(57) 要約: 長鎖脂肪族基を化学構造に含む界面活性剤、を含み、測定温度範囲を0°C以上とする示差走査熱量測定において、0°C以上40°C以下の範囲の吸熱ピーク総面積 A_1 の、0°C以上80°C以下の吸熱ピーク総面積 A_2 に対する比率が50%以下である被膜を表面上に形成した被膜付き青果物熟成度制御物質に接触させる、青果物の熟成度制御方法である。本発明によれば、青果物の鮮度を保持しながら、必要に応じて青果物の熟成度を制御する方法を提供することができる。



WO 2024/204456 A1

明 細 書

発明の名称：被膜付き青果物の熟成度制御方法

技術分野

[0001] 本発明は、被膜付き青果物の熟成度制御方法に関する。

背景技術

[0002] 青果物には、熟成進行により糖化が進み商品価値が上がるものがあるが、青果物の種類によっては、糖化とともに強い軟化も生じるため、機械的強度が下がり、流通に課題が生じることがある。具体例としては、バナナやアボカドが挙げられ、これらの青果物は、前述の理由により、硬度が高い未熟な状態で収穫、流通、貯蔵を行っている。貯蔵中の未熟な果実は、エチレン処理をすることで、熟成進行を促して熟成度を向上させる追熟処理を行ってから出荷を行っている。植物ホルモンの一種であるエチレンは、青果物の熟成に強く関与する、室温でガス状の物質であり、青果物をエチレンに接触させることで、強制的に熟成を進行させることができる。貯蔵庫からエチレン処理をせずに出荷すると、どのタイミングで適切な熟成進行が開始するかわからず、小売店もしくは消費者の手元で、適食な状態になるまでに多くの時間を要したり、過熟な状態になっていたりする可能性があるために、エチレン処理などの追熟処理は、経済的にも非常に重要な処理操作である。

一方で、熟成が進行した青果物からは新たにエチレンが生成、放出される。そのため熟成の進行は連鎖的に他の未熟な青果物にも影響を与えることになり、複数の個体で軟化が生じ流通上の課題が生じることがある。それを回避する手段として1-メチルシクロプロペン（1-MCP）の利用が挙げられる。1-MCPは室温でガス状の物質であり、植物体中のエチレン受容体と結合し、エチレンに拮抗することによりエチレンの生理活性を阻害し、収穫後作物の熟成を抑制する作用を有する。これにより青果物の熟成を進行させず未熟な状態で一定期間維持することが可能である。有効な期間は青果物によって異なる。

[0003] 上述の熟成度のほかに、青果物の商品価値という観点では、外観の維持も重要である。収穫後の青果物は蒸散により水分を失い続けるために、萎れにより商品価値低下が生じる。そのために、多くの青果物商品は、包装フィルムを使用することで、蒸散を抑制している。

しかしながら、エチレンは、室温でガス状の物質であるため、対象となる青果物が包装フィルムなどで覆われている場合は、透過が不十分であることから、十分に作用しないため、包装前にエチレン処理を行う必要があり、その間の水分損失は免れない。または、包装していた青果物を一度開封し、エチレン処理してから、再度包装する必要が出てくる。

[0004] 一方、特許文献1には、農産物表面に呼吸を遅くする保護コーティングを形成することで農産物の熟成速度を遅くし、また農産物からの水分損失を低減できると記載されている。そして、適切なタイミングで急速に熟成させるためには、形成した保護コーティングを除去すると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表2019-527056号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記方法は保護コーティングを除去する洗浄工程を追加することになり、経済的観点で十分ではなく、改善できる余地があった。

そこで、本発明は、青果物の鮮度を保持しながら、必要に応じて青果物の熟成度を制御する方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは水分損失を抑制する保護コーティングと熟成進行を促すエチレンの組合せが重要と考え、組合せを種々検討した。そして、特定の界面活性剤を含む被膜に覆われた青果物に直接熟成度制御処理することによって、上記課題を解決し得ることを見出した。

[0008] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

[1] 長鎖脂肪族基を化学構造に含む界面活性剤、を含み、測定温度範囲を 0°C 以上とする示差走査熱量測定において、 0°C 以上 40°C 以下の範囲の吸熱ピーク総面積 A_1 の、 0°C 以上 80°C 以下の吸熱ピーク総面積 A_2 に対する比率が 50% 以下である被膜を表面上に形成した被膜付き青果物を、熟成度制御物質に接触させる、被膜付き青果物の熟成度制御方法。

[2] 前記界面活性剤が多価アルコール由来である、上記[1]に記載の被膜付き青果物の熟成度制御方法。

[3] 前記界面活性剤が糖系界面活性剤を含む、上記[1]又は[2]に記載の被膜付き青果物の熟成度制御方法。

[4] 前記界面活性剤が糖脂肪酸エステルを含む、上記[1]～[3]のいずれかに記載の被膜付き青果物の熟成度制御方法。

[5] 前記界面活性剤がシヨ糖脂肪酸エステルを含む、上記[1]～[4]のいずれかに記載の被膜付き青果物の熟成度制御方法。

[6] 前記界面活性剤の長鎖脂肪族基が飽和脂肪族基由来である、上記[1]～[5]のいずれかに記載の被膜付き青果物の熟成度制御方法。

[7] 前記界面活性剤の全量を 100 質量%としたときに、脂肪酸エステル基数が 3 個以下である糖脂肪酸エステルを 50 質量%以上含む、上記[4]～[6]のいずれかに記載の被膜付き青果物の熟成度制御方法。

[8] 前記界面活性剤のHLBが 5 以上である、上記[1]～[7]のいずれかに記載の被膜付き青果物の熟成度制御方法。

[9] 前記被膜の平均膜厚が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である、上記[1]～[8]のいずれかに記載の被膜付き青果物の熟成度制御方法。

[10] 測定温度範囲を -80°C 以上とする示差走査熱量測定において、前記被膜の発熱ピーク総面積 A_3 の、 0°C 以上 80°C 以下の吸熱ピーク総面積 A_2 に対する比率が 50% 以下である、上記[1]～[9]のいずれかに記載の被膜付き青果物の熟成度制御方法。

[11] 前記被膜の結晶融解ピーク温度が 40°C 以上 80°C 以下である、上

記 [1] ~ [10] のいずれかに記載の被膜付き青果物の熟成度制御方法。

[12] 測定温度範囲を -80°C 以上とする示差走査熱量測定において、前記被膜の発熱ピーク総面積 A_3 の、 0°C 以上 80°C 以下の吸熱ピーク総面積 A_2 に対する比率が50%以下である、被膜付き青果物の熟成度制御方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、青果物の鮮度を保持しながら、必要に応じて青果物の熟成度を制御する方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] <被膜付き青果物>

本発明の被膜付き青果物は、青果物の表面に被膜を有する。

当該被膜は必ずしも青果物の全体を被覆している必要はなく、青果物からの蒸散が抑制できるのであれば青果物の一部のみを被覆していてもよい。

[0011] [青果物]

本発明における青果物について特に制限はないが、熟成度を制御することで商品価値を高められる、または高く維持することができ、廃棄ロスを削減できる観点で、下記に例示する青果物が挙げられる。

熟成度の制御には、熟成速度を下げて未熟な期間を伸ばす制御と、熟成速度を上げて熟成させる制御の両者がある。熟成度を上げる処理によれば、例えば糖度が上がる、硬度が下がる、果皮色が変わるなどの変化が生じる。

[0012] 追熟処理を行うことにより商品価値が向上する青果物としては、例えば、バナナ、アボカド、梨、西洋梨、キウイフルーツ、リンゴ、柿、マンゴー、パパイア、ウメ、スモモ、アンズ、メロン、桃スモモ、グアバ、トマト（大玉トマト、中玉トマト、ミニトマトなど）、ミカン、オレンジ、レモン、バレイショなどが挙げられる。

[0013] 熟成速度を下げて未熟な期間を伸ばす制御を行うことにより商品価値が維持または向上する青果物としては、バナナ、アボカド、梨、西洋梨、キウイフルーツ、リンゴ、柿、マンゴー、パパイア、ウメ、アンズ、メロン、桃、スモモ、グアバ、トマト（大玉トマト、中玉トマト、ミニトマトなど）、バ

レイショなどが挙げられる。

[0014] [被膜]

本発明に係る被膜は、長鎖脂肪族基を化学構造に含む界面活性剤、を含む。長鎖脂肪族基を化学構造に含む界面活性剤を含むことで、水蒸気バリア性に優れるため、青果物からの蒸散を抑制でき、鮮度が保持できる。一方で、本発明の被膜は、熟成度制御物質の透過量を低減することができる。換言すれば、本発明の被膜は、水蒸気バリア性に優れる一方で、少量の熟成度制御物質を透過させることができるため、熟成度制御処理により、本発明の被膜付き青果物の熟成度を制御することができる。

[0015] 被膜中の長鎖脂肪族基を化学構造に含む界面活性剤の含有量は、100質量%を上限として、60質量%以上であるのが好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましく、90質量%以上がよりさらに好ましい。長鎖脂肪族基を化学構造に含む界面活性剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

なお、該被膜は溶剤のない無溶剤塗布で形成されてもよいし、溶剤を含む組成物により形成されてもよい。

本発明では、青果物の鮮度保持の観点で、呼吸、及び水分の蒸散を抑制させるため、被膜が水蒸気バリア性及び／または酸素バリア性を有することが好ましい。また、食用に供する際の安全性の観点で、被膜は可食性であることが好ましい。

[0016] <0℃以上の示差走査熱量測定>

本発明の被膜は、測定温度範囲を0℃以上とする示差走査熱量測定において、0℃以上40℃以下の範囲の吸熱ピーク総面積 A_1 の、0℃以上80℃以下の吸熱ピーク総面積 A_2 に対する比率が50%以下である。当該比率は、40%以下であることが好ましく、30%以下であることがより好ましく、20%以下であることがさらに好ましい。当該比率は0%であってもよい。当該範囲内であることで、冷凍保管しない青果物を保管、輸送、販売する実用温度範囲内で、被膜の相変化する割合が少なくなり、被膜の性質に影響を与

えるような相変化が生じることがない。例えば、後述する水蒸気バリア性、酸素バリア性などの鮮度保持機能を維持することができる。ピーク面積は、各ピークの開始点（立ち上がり位置）から終了点（立ち下がり位置）までの面積とする。

[0017] また、 A_1 を算出する際の温度範囲は、 0°C 以上 35°C 以下であることが好ましく、 0°C 以上 30°C 以下であることがより好ましく、 0°C 以上 25°C 以下であることがさらに好ましい。これは、上述した実用上好ましい温度範囲内であることを示す。

測定温度範囲を 0°C 以上とすることで、冷凍保管しない青果物を保管、輸送、販売する実用温度範囲での被膜の特性を反映することが可能となる。例えば、融点が 0°C 未満の化合物について、測定範囲を 0°C 未満とすることで、液体が固体に相変化する挙動や、結晶化していない成分の結晶化、固体の融解などの挙動を反映した測定とすることが可能となるが、上述の実用温度範囲内では、それらの挙動を示すことがなく、実用における挙動を反映したものとは言い難くなる。

[0018] A_1 及び A_2 については、総面積を算出するそれぞれの温度範囲内において、複数のピークが存在したり、ピークの一部だけ当該温度範囲内に属したりする場合が生じうる。その場合は、当該温度範囲内に存在する全てのピークについて、当該温度範囲内に属する部分のみの全ての面積を算出する。例えば、 $0\sim 50^{\circ}\text{C}$ にブロードな1つのピークが存在する場合、 $0\sim 40^{\circ}\text{C}$ の部分だけを A_1 として算出する。

本発明に用いる界面活性剤については、 80°C を超える温度範囲にピークが存在することがほぼないと考えられることから、 A_2 については、 80°C を超える範囲について考慮する必要はないと考えられる。

[0019] 測定温度範囲を 0°C 以上とする示差走査熱量測定は、下記の条件で行う。

測定装置：示差走査熱量計

測定方式：熱流束方式

温度： $25^{\circ}\text{C}\rightarrow 0^{\circ}\text{C}\rightarrow 100^{\circ}\text{C}$

昇降温速度：10℃/min

雰囲気：窒素

試料調製：乾燥固形分量で1mgになるように、界面活性剤を含む水性コーティング組成物をアルミニウムの空のパン内にいれ、室温で静止して乾燥させ、前日からの重量変動が1%以下になることを確認し、測定サンプルを得る。

リファレンス：アルミニウムパン

なお、0℃未満での昇降温時にピークが観測されない試料である場合は、25℃から0℃未満に降温させてから100℃まで昇温させて測定してもよい。

[0020] <-80℃以上の示差走査熱量測定>

本発明の被膜は、測定温度範囲を-80℃以上とする示差走査熱量測定において、発熱ピーク総面積 A_3 の、0℃以上80℃以下の吸熱ピーク総面積 A_2 に対する比率が50%以下であってよい。当該範囲内であることで、冷凍保管しない青果物を保管、輸送、販売する温度範囲内での被膜のべたつきを抑えて取扱い性を向上させ、さらに、後述する水蒸気バリア性、酸素バリア性などの鮮度保持機能を良好にすることができる。ピーク面積は各ピークの開始点（立ち上がり位置）から終了点（立ち下がり位置）までの面積とする。

[0021] 発熱ピークは、固体になっていなかった成分が固体になる相変化の挙動や、結晶化していなかった成分が結晶化する挙動を示していると考えられる。一方、0℃以上で観測される吸熱ピークは、被膜中の固体になり得る全成分が固体になったものが相変化する挙動、例えば、被膜の結晶化可能な全成分が結晶化したものが融解する挙動に由来するピークであると考えられる。従って、発熱ピーク総面積 A_3 の、0℃以上80℃以下の吸熱ピーク総面積 A_2 に対する比率は、被膜中の0℃以上で固体になっていない、例えば結晶化していない成分の比率を示すと考えられる。当該比率は、上記の効果を高める観点で、40%以下であることが好ましく、30%以下であることがより好ましく、20%以下であることがさらに好ましい。なお、後述する測定方法

により観測される、発熱ピークは、昇温時に観測されるものがある場合がある。これは、過冷却状態になっていた成分が固体になる、例えば結晶化する挙動を示すものと考えられる。

[0022] A_2 及び A_3 については、総面積を算出するそれぞれの温度範囲内において、複数のピークが存在する場合が生じうる。その場合は、当該温度範囲内に存在する全てのピークについて、当該温度範囲内に属する部分のみの全ての面積を算出する。可能性は低いですが、 0°C を含む温度範囲に1つのピークが存在することもあり得る。その場合は、吸熱ピークであるか発熱ピークであるかによって、当該ピーク面積を A_2 及び A_3 の一部または全部であるか判断する。発明に用いる界面活性剤については、 -80°C 未満及び 80°C を超える温度範囲にピークが存在することがほぼないと考えられることから、 A_2 及び A_3 については、 -80°C 未満及び 80°C を超える範囲について考慮する必要はないと考えられる。

[0023] 測定温度範囲を -80°C 以上とする示差走査熱量測定は、下記の条件で行う。

測定装置：示差走査熱量計

測定方式：熱流束方式

温度： $25^{\circ}\text{C} \rightarrow -80^{\circ}\text{C} \rightarrow 100^{\circ}\text{C}$

昇降温速度： $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

雰囲気：窒素

試料調製：乾燥固形分量で 1mg になるように、界面活性剤を含む水性コーティング組成物をアルミニウムの空のパン内にいれ、室温で静止して乾燥させ、前日からの重量変動が 1% 以下になることを確認し、測定サンプルを得る。

リファレンス：アルミニウムパン

[0024] <結晶性>

本発明の長鎖脂肪族基を化学構造に含む界面活性剤は、得られる被膜のべたつきを抑え、かつ、水蒸気バリア性を高くできる観点から、結晶性を有す

るものであるのが好ましい。

本発明の長鎖脂肪族基を化学構造に含む界面活性剤、を含む被膜の結晶融解ピーク温度は、40℃以上80℃以下が好ましく、45℃以上70℃以下がより好ましい。結晶融解ピーク温度が40℃以上であることによって、得られる被膜のべたつきを抑えられる。一方、結晶融解ピーク温度が80℃以下であることによって、水系溶剤に溶かす場合に加熱を少なくでき、生産性が良好となる。

なお、結晶融解ピーク温度とは、加熱速度10℃/分で測定される示差走査熱量測定(DSC)において、30℃から100℃への初回昇温時に結晶融解ピークが検出されたときの温度である。結晶融解ピークが複数ある場合、全温度領域のピーク面積の総和に対して、上記温度範囲にあるピーク面積の総和が50%以上であることが好ましい。測定にあたっては、任意の基材の上に被膜を形成し測定しても、被膜だけ測定しても構わない。例えば、基材としてはポリエチレンテレフタレートフィルムやガラス板などが挙げられる。

[0025] また、本発明の長鎖脂肪族基を化学構造に含む界面活性剤は、得られる被膜のべたつきを抑える観点から、常温(20~25℃)において固体となる成分が60質量%以上含まれることが好ましく、70質量%以上含まれることがより好ましく、80質量%以上含まれることがさらに好ましく、90質量%以上含まれることがよりさらに好ましい。界面活性剤は、常温(20~25℃)において固体となる成分のみで構成されてもよく、したがって、上記比率は、100質量%以下であればよい。

[0026] <水蒸気バリア性>

本発明の被膜は、30℃、80%RHにおける1μmあたりの水蒸気透過率が0.1~20cc/(m²・day・atm)であることが好ましく、0.5~17cc/(m²・day・atm)であることがより好ましく、1~15cc/(m²・day・atm)であることがさらに好ましい。水蒸気透過率が上記範囲内であると、青果物からの蒸散を抑制でき、鮮度保持が可能

となる。

なお、水蒸気透過率（WVTR）はJIS K7129-5に基づき水蒸気透過率測定装置 DELTAPERMを用いた差圧法にて測定できる。より具体的には、30℃、80%RHの条件下において、厚み50μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上に被膜した際の水蒸気透過率の測定値を、下記式によって1μmあたりの透過率に換算した値である。

[0027] [数1]

$$\text{塗膜 } 1 \mu\text{m あたりの WVTR} = \frac{\text{(塗膜の厚み (}\mu\text{m))}}{\left(\frac{1}{\text{(塗膜付きPETフィルムの WVTR)}} - \frac{1}{\text{(PETフィルムの WVTR)}} \right)}$$

[0028] <酸素バリア性>

本発明の被膜は、25℃、50%RHにおける1μmあたりの酸素透過率が0.1~100cc/(m²・day・atm)であることが好ましく、0.5~90cc/(m²・day・atm)であることがより好ましく、1~50cc/(m²・day・atm)であることがさらに好ましい。

酸素透過率が上記範囲内であると、野菜又は果実の呼吸による老化を抑制でき、より鮮度保持が可能となる。

なお、酸素透過率（OTR）はJIS K7126-2に基づき酸素透過率測定装置 OX-TRAN 2/21（MOCON社製）を用いた等圧法にて測定できる。より具体的には、25℃、50%RHの条件下において、厚み50μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上に被膜した際の酸素透過率の測定値を、下記式によって1μmあたりの透過率に換算した値である。

[0029] [数2]

$$\text{塗膜 } 1 \mu\text{m あたりの OTR} = \frac{\text{(塗膜の厚み (}\mu\text{m))}}{\left(\frac{1}{\text{(塗膜付きPETフィルムの OTR)}} - \frac{1}{\text{(PETフィルムの OTR)}} \right)}$$

[0030] <可食性>

本発明の被膜は、可食性を有していることが好ましい。可食性とは、食用に供することができることを意味する。安全性の観点から、食品添加物とし

て認可されている化合物について、用量を満たすように用いることで、可食性を有するようになることが好ましい。

[0031] <平均膜厚>

本発明の被膜の平均膜厚は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。平均膜厚が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることによって、水蒸気バリア性及び酸素バリア性が良好となる。一方、平均膜厚が $10\ \mu\text{m}$ 以下であることによって、青果物の食感を保った状態で被膜を形成できる。

本発明においては、青果物全体において被膜の厚みが均一でなくてもよい。

なお、被膜の平均膜厚は、被膜付き青果物の断面を出して、被膜の厚みを顕微鏡で観察し、無作為に10点以上を選択して厚みを測定した算術平均値から求めることができる。

[0032] (界面活性剤)

本発明の被膜に含まれる界面活性剤は、長鎖脂肪族基を化学構造に含む。

界面活性剤は、溶解した溶液の表面張力を下げる界面活性を示し、実用に供される物質である。界面活性剤は、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤の4種に大別される。

界面活性剤は、親水基と親油基を有する。親水基としては、水酸基、カルボン酸基、硫酸基、リン酸基、アミノ基、4級アンモニウム基などが挙げられる。カルボン酸基、硫酸基、リン酸基、アミノ基、4級アンモニウム基は、塩の状態であってもよい。疎水基としては、炭化水素基、フッ素基、有機ケイ素基などが挙げられる。

本発明の被膜に含まれる界面活性剤は、長鎖脂肪族基を化学構造に含むことで、被膜が室温で固体になりやすく、取り扱い性に優れた被膜を形成することができる。長鎖脂肪族基としては、長鎖脂肪族炭化水素基が好ましい。長鎖脂肪族基の炭素数は特に限定されないが、12以上22以下が好ましく、12以上18以下がより好ましく、14以上18以下がさらに好ましい。

炭素数が上記範囲であることによって、得られる被膜のべたつきを抑えられる。

[0033] 本発明の被膜を形成する組成物に用いられる界面活性剤としてはエステル型、エーテル型が生分解性の観点で好ましい。

エステル型の界面活性剤としては、グリセリン脂肪酸エステル、糖脂肪酸エステルが、食品添加物として認可されている観点で好ましい。

エーテル型の界面活性剤としては、アルキルグリコシドが食品添加物として認可されている観点で好ましい。

これらの中でも、親水性と疎水性を容易に調整できる観点で、グリセリン脂肪酸エステルと糖脂肪酸エステルが好ましく、水溶性が高く、水を主成分とする溶剤に溶解して用いることが可能な点で、糖脂肪酸エステルが好ましい。

以下、アルキルグリコシドと糖脂肪酸エステルを総称して糖系界面活性剤とする。

[0034] 本発明の長鎖脂肪族基を化学構造に含む界面活性剤のHLBは特に限定されないが、後述する水系溶剤を用いて被膜を形成できる観点から、5以上が好ましく、7以上がより好ましく、9以上がさらに好ましい。HLBの上限は通常20であり、18以下がより好ましい。

[0035] (長鎖脂肪酸)

本発明の被膜に含まれる界面活性剤の長鎖脂肪族基が長鎖脂肪酸に由来する場合、すなわち、界面活性剤の構成脂肪酸が長鎖脂肪酸である場合、当該長鎖脂肪酸は、食用油脂であることが好ましい。長鎖脂肪酸に由来する長鎖脂肪族基を有する界面活性剤を、以下に長鎖脂肪酸系界面活性剤ともいう。

本発明の界面活性剤の構成脂肪酸である長鎖脂肪酸の炭素数は特に限定されないが、12以上22以下が好ましく、12以上18以下がより好ましく、14以上18以下がさらに好ましい。炭素数が上記範囲であることによって、得られる被膜のべたつきを抑えられる。

[0036] 本発明の界面活性剤の構成脂肪酸である長鎖脂肪酸は飽和又は不飽和脂肪

酸であってよいが、常温（20～25℃）において固体になりやすく、得られる被膜のべたつきを抑えられる観点から、飽和脂肪酸が好ましい。

より具体的には、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、オレイン酸等が挙げられ、中でも炭素数が12以上18以下の飽和脂肪酸である、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸が好ましく、炭素数が14以上18以下の飽和脂肪酸である、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸がより好ましい。これら飽和脂肪酸は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

なお、本発明の界面活性剤の構成脂肪酸である長鎖脂肪酸はすべて同一である必要はなく、界面活性剤中の構成脂肪酸である長鎖脂肪酸の60質量%以上が上記の好適な構成脂肪酸であればよい。この比率は、得られる被膜のべたつきを抑えられる観点から、70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましい。上限に関しては特に限定されないが、100質量%以下であればよい。

なお、界面活性剤の構成脂肪酸組成は、組成物から糖脂肪酸エステルを単離した後、誘導体化してからガスクロマトグラフィーで分析することによって測定できる。

[0037] （多価アルコール）

本発明の長鎖脂肪族基を化学構造に含む界面活性剤は、多価アルコール由来であることが好ましい。多価アルコールは、分子中に水酸基を2個以上有するアルコールである。また、多価アルコール由来であるとは、多価アルコールを反応させて得られた構造であることを意味し、例えば、多価アルコールのエーテルまたはエステルであることを意味する。

多価アルコール由来であることで、界面活性剤が複数の長鎖脂肪族基を有する構造とすることができ、物性の調整が容易となる。

多価アルコールとしては、エチレングリコール、1，2-プロピレングリコール、1，3-プロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどの二

価アルコール；グリセリンなどの三価アルコール；エリスリトールなどの四価アルコール；ポリグリセリンなどの四価以上のアルコール；糖類；糖類を還元して得られるソルビトール、キシリトールなどの糖アルコール類、などが挙げられる。

すなわち、本発明の多価アルコール由来の界面活性剤は、糖系界面活性剤、グリセリン脂肪酸エステルなどであってよい。

[0038] (糖系界面活性剤)

本発明の長鎖脂肪族基を化学構造に含む界面活性剤は、糖系界面活性剤を含んでいてもよい。

糖系界面活性剤は、単糖類、二糖類、三糖類、四糖類、多糖類、糖アルコール及びその他のオリゴ糖などの糖を親水基とする界面活性剤であり、例えば、糖と脂肪酸がエステル結合してなる糖脂肪酸エステル、糖と高級アルコールがグリコシド結合してなるアルキルグリコシド等が挙げられ、中でも造膜性の点から糖脂肪酸エステルが好ましい。

[0039] 糖系界面活性剤は、得られる被膜のべたつきを抑え、かつ、水蒸気バリア性及び酸素バリア性を高くできる観点から、結晶性を有することが好ましい。

また、糖系界面活性剤は、得られる被膜のべたつきを抑える観点から、常温（20～25℃）において固体となる成分が60質量%以上含まれることが好ましく、70質量%以上含まれることがより好ましく、80質量%以上含まれることがさらに好ましく、90質量%以上含まれることがよりさらに好ましい。糖系界面活性剤は、常温（20～25℃）において固体となる成分のみで構成されてもよく、したがって、上記比率は、100質量%以下であればよい。

[0040] 糖系界面活性剤のHLBは特に限定されないが、後述する水系溶剤を用いて被膜を形成できる観点から、5以上が好ましく、7以上がより好ましく、9以上がさらに好ましい。HLBの上限は通常20であり、18以下がより好ましい。

[0041] (糖脂肪酸エステル)

本発明の長鎖脂肪族基を化学構造に含む界面活性剤は、糖脂肪酸エステルを含んでいてよい。また、本発明の糖系界面活性剤は、糖脂肪酸エステルを含んでいてよい。

糖脂肪酸エステルは、糖と脂肪酸がエステル結合したものである。

[0042] 糖脂肪酸エステルにおける糖は、単糖類、二糖類、三糖類、四糖類、多糖類、糖アルコール及びその他のオリゴ糖のいずれであってもよい。

単糖類としては、リブロース、キシロース、リボース、アラビノース、キシロース、リキソース、デオキシリボース等のペントース；プシコース、フルクトース、ソルボース、タガトース、アロース、アルトロース、グルコース、マンノース、グロース、イドース、ガラクトース、タロース、フコース、フクロース、ラムノース等のヘキソースが挙げられる。

二糖類としては、スクロース（ショ糖）、ラクトース、マルトース、トレハロース、ツラノース、セロビオース等が挙げられる。

三糖類としては、ラフィノース、メレジトース、マルトトリオース等が挙げられる。

四糖類としては、アカルボース、スタキオース等が挙げられる。

多糖類としては、グリコーゲン、デンプン、セルロース、デキストリン、グルカン、フルクタン、キチン等が挙げられる。

糖アルコールとしては、ソルビトール、エリスリトール、キシリトール、マルチトール、ラクチトール、マンニトール、グリセリン等が挙げられ、これら糖アルコールの縮合体であってもよい。

その他のオリゴ糖としては、フラクトオリゴ糖、ガラクトオリゴ糖、マンナンオリゴ糖、ラクトスクロース等が挙げられる。

[0043] 糖脂肪酸エステルの構成脂肪酸については、前述の脂肪酸の項に記載した通りである。

糖脂肪酸エステルの構成脂肪酸はすべて同一である必要はなく、糖脂肪酸エステル中の構成脂肪酸の60質量%以上が上記の好適な構成脂肪酸であれ

ばよい。この比率は、得られる被膜のべたつきを抑えられる観点から、70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましい。上限に関しては特に限定されないが、100質量%以下であればよい。

なお、糖脂肪酸エステルの構成脂肪酸組成は、組成物から糖脂肪酸エステルを単離した後、誘導体化してからガスクロマトグラフィーで分析することによって測定できる。

[0044] 糖脂肪酸エステルの脂肪酸エステル基数は、親水基である糖の分子構造内にあるエステル結合可能な水酸基の数によってその範囲が変化し、例えば、シヨ糖脂肪酸エステルでは1～8個、ソルビタン脂肪酸エステルでは1～4個である。

水系溶剤に分散可能または可溶である観点から、糖系界面活性剤の全量を100質量%としたときに、脂肪酸エステル基数が3個以下である糖脂肪酸エステル（モノエステル、ジエステル又はトリエステル）を50質量%以上含むのが好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上がさらに好ましい。上限に関しては特に限定されないが、100質量%以下であればよい。

また、同様の観点から、糖系界面活性剤の全量を100質量%としたときに、脂肪酸エステル基数が6個以上である糖脂肪酸エステル（ヘキサエステル、ヘプタエステル、オクタエステル又はそれ以上）を30質量%以下含むのが好ましく、20質量%以下がより好ましく、10質量%以下がより好ましい。脂肪酸エステル基数が6個以上である糖脂肪酸エステルは、含有しなくてもよく、その含有量は0質量%以上であればよい。

[0045] なお、脂肪酸エステル基数ごとの含有割合は、組成物から糖脂肪酸エステルを単離した後、Residue Monograph prepared by the meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA), 84th meeting 2017 “Sucrose Esters of Fatty Acids”並びにPrepared at the 71st JECFA (2009) and published in FAO JECFA

Monographs 7 (2009) “Sucrose Oligoesters Type I” 及び “Sucrose Oligoesters Type II” に記載される、METHOD OF ASSAYに従って測定することができる。

[0046] 《モノエステル～トリエステル及びテトラエステル以上の測定》

一定量のテトラヒドロフラン（安定剤含有GPC又は工業用グレード）に試料を溶解させた後、 $0.5\ \mu\text{m}$ のメンブランフィルターで不溶物を取り除いた溶液を測定試料とし、下記条件での高速液体クロマトグラフィーを実施する。組成比は、モノエステル～トリエステルそれぞれのピーク面積及びテトラエステル以上をまとめたピーク面積を個別に算出し、43分までに検出された全てのピークの合計ピーク面積に対する比率を算出する。

ピーク面積は各ピークの開始点（立ち上がり位置）から終了点（立ち下がり位置）までの面積とする。

2つ以上のピークが隣接しており、開始点や終了点が不明な場合は、ピークとピーク間のデータが最小となった地点を開始点及び終了点として、面積を算出する。

[0047] 〈測定条件：モノエステル～トリエステル及びテトラエステル以上〉

装置 : HLC-8320GPC 検出器 : 示差屈折計（東ソー社製）

カラム : TSK-ゲル G1000HXL, G2000HXL, G3000HXL, G4000HXL（東ソー社製）

カラム温度 : 40°C

検出器温度 : 40°C

溶離液 : テトラヒドロフラン（安定剤含有GPC又は工業用グレード）

流速 : $0.8\ \text{ml}/\text{min}$

注入量 : $80\ \mu\text{l}$

測定時間 : 50分（43分までに検出した全てピークをもとに面積比を算出する）

[0048] 《テトラエステル～オクタエステルの測定》

一定量のメタノール（試薬特級）／テトラヒドロフラン（安定剤不含HP

LCグレード) = 20 / 80 (vol / vol) に試料を溶解させた後、0.45 μmのメンブランフィルターで不溶物を取り除いた溶液を測定試料とし、下記条件での高速液体クロマトグラフィーを実施する。テトラエステル～オクタエステルの組成比は、テトラエステル～オクタエステルそれぞれのピーク面積を個別に算出し、テトラエステル～オクタエステルの合計ピーク面積に対する比率を算出し、上記《モノエステル～トリエステル及びテトラエステル以上の測定》で求めたテトラエステル以上の面積比率をテトラエステル～オクタエステルの面積比にて案分して算出する。

ピーク面積は各ピークの開始点（立ち上がり位置）から終了点（立ち下がり位置）までの面積とする。

2つ以上のピークが隣接しており、開始点や終了点が不明な場合は、ピークとピーク間のデータが最小となった地点を開始点及び終了点として、面積を算出する。

[0049] 〈測定条件：テトラエステル～オクタエステル〉

装置

デガッサー：DGU-20A（島津製作所社製）

ポンプ：LC-20AD（島津製作所社製）

オーブン：CTO-20A（島津製作所社製）

検出器：RID-20A 示差屈折計（島津製作所社製）

カラム：150mm×4.6mm i.d. ; ODS-2（GLサイエンス社製）

カラム温度：40℃

検出器温度：40℃

溶離液：メタノール（試薬特級）／テトラヒドロフラン（安定剤不含HPLCグレード）= 70 / 30 ~ 50 / 50 (vol / vol)

流速：0.8 ml / min

注入量：20 μl

測定時間：16分

[0050] 糖脂肪酸エステルは、食品に使用可能なものであれば特に限定されないが、シヨ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、グルコースエステル等が挙げられ、中でもシヨ糖脂肪酸エステルが入手容易性の観点で好ましい。

なお、糖系界面活性剤は1種のみである必要はなく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。2種以上を組み合わせる場合、糖系界面活性剤全量を100質量%としたときに、60質量%以上がシヨ糖脂肪酸エステルであるのが好ましい。この比率は、得られる被膜のべたつきを抑え、かつ、水蒸気バリア性及び酸素バリア性を高くできる観点から、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましく、90質量%以上がよりさらに好ましい。糖系界面活性剤は、シヨ糖脂肪酸エステル単独で使用されてもよく、したがって、上記比率は、100質量%以下であればよい。

[0051] (グリセリン脂肪酸エステル)

本発明の長鎖脂肪族基を化学構造に含む界面活性剤は、グリセリン脂肪酸エステルを含んでいてよい。

グリセリン脂肪酸エステルは、グリセリンと脂肪酸がエステル結合したものである。

グリセリン脂肪酸エステルを構成する脂肪酸としては、糖脂肪酸エステルを構成する脂肪酸と同様のものが好ましい。

グリセリン脂肪酸エステルの脂肪酸エステル基数は、1~3個である。水系溶媒への分散性や組成物の粘性とハンドリングの観点で、グリセリン脂肪酸エステルの全量を100質量%としたときに、脂肪酸エステル基数が1個であるグリセリン脂肪酸エステル(トリエステル)を50質量%以上含むのが好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上がさらに好ましい。上限に関しては特に限定されないが、100質量%以下であればよい。

脂肪酸の種類と量は、カラムクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、比色分析など

で、分析することができる。

[0052] [被覆剤組成物]

本発明に係る被膜は、被覆剤組成物により形成されてもよい。被覆剤組成物は、前述の長鎖脂肪族基を化学構造に含む界面活性剤を含む。

その他の成分については、当該被覆剤組成物を用いて形成された被膜が本発明の効果を示せば、特に限定されない。前述のように、水蒸気バリア性及び／または酸素バリア性を有する被膜を形成できることが好ましい。そのため、水溶性ポリマーや無機フィラー、長鎖脂肪族基を化学構造に含む界面活性剤以外の界面活性剤、のいずれか1種以上を含んでいて良い。これらの例としては、多糖類、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、クレイ、長鎖脂肪族基を化学構造に含む界面活性剤以外の界面活性剤、などが挙げられる。

[0053] <水系溶剤>

本発明に係る被覆剤組成物は、塗布効率の観点から、水系溶剤を含むことが好ましい。被覆剤組成物を構成する水系溶剤は、水、または1以上の水溶性有機溶剤と水の混合溶剤である。水溶性有機溶剤としては、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、グリセリン等のアルコールが挙げられる。青果物に塗布できる観点から、水を用いることが好ましいが、被覆剤組成物の安定性及び塗布性の観点から、溶剤として、水に加えて、上記したアルコール等の有機溶剤を含有してもよい。水を含む被覆材組成物を、水性コーティング組成物ともいう。

水系溶剤中の有機溶剤の含有量は、30質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましく、5質量%以下がよりさらに好ましい。

[0054] <その他成分>

本発明に係る被覆剤組成物は、本発明の被覆剤の機能を損なわない量で、その他の成分を含有しても良い。その他の成分としては、pH調整剤等が挙げられる。

pH調整剤としては、例えば、酢酸、乳酸、クエン酸、アンモニア等を用いることができる。

水系溶剤への溶解性を向上させる観点から、脂肪酸塩や、種類が異なる界面活性剤を併用しても構わない。

[0055] <不揮発成分濃度>

本発明に係る被覆剤組成物における不揮発成分濃度は、特に限定されないが、0.1質量%以上60質量%以下が好ましく、0.2質量%以上50質量%以下がより好ましく、0.3質量%以上40質量%以下がさらに好ましく、0.5質量%以上20質量%以下がよりさらに好ましく、1質量%以上10質量%以下がとりわけ好ましい。不揮発成分濃度を0.1質量%以上60質量%以下とすることで、本発明の界面活性剤を水系溶剤に適切に溶解させつつ、好適な膜厚を有する被膜を形成しやすくなる。

なお、本発明における「不揮発成分濃度」とは、被覆剤組成物中に含まれる溶剤を除いた不揮発成分の濃度である。

[0056] <界面活性剤の含有量>

被覆剤組成物における、本発明の長鎖脂肪族基を化学構造に含む界面活性剤の含有量は、得られる塗膜の水蒸気バリア性及び酸素バリア性を高くできる観点から、被覆剤組成物中の不揮発成分のうち、100質量%を上限として、60質量%以上であるのが好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましく、90質量%以上が特に好ましい。

本発明における被膜は、組成物から溶剤を揮発させたものであるため、被膜における長鎖脂肪族基を化学構造に含む界面活性剤の好適な含有量も上記と同様である。

[0057] <被覆剤組成物のpH>

被覆剤組成物のpHは、青果物に安全に適用できる観点から、4以上10以下が好ましく、4以上8以下がより好ましい。

[0058] [被覆剤組成物の塗布]

本発明の被膜を形成させるために塗布する被覆剤組成物の塗布対象は、青

果物の項に記載したものである。

青果物の状態としては、完熟したものに塗布することもできるし、早めに収穫した完熟前のものに塗布することもできる。

[0059] 被覆剤組成物は、青果物の全体に塗布してもよく、一部に塗布してもよい。一部に塗布する場合、被覆剤組成物の使用量を必要最小限とすることができる。

一部に塗布する場合、塗布面積は青果物全体の表面積に対して10%以上が好ましく、25%以上がより好ましく、40%以上がさらに好ましく、50%以上がよりさらに好ましい。

[0060] 被覆剤組成物を青果物に塗布した後、塗布された被覆剤組成物の一部を除去してもよい。除去方法は特に限定されないが、エアードライヤーを用いた風圧による除去等が挙げられる。青果物の表面の余分な被覆剤組成物を除去することで、過剰量塗布された部分の乾燥不良を防ぐことができる。

本発明の対象は、青果物であるため、水分の蒸散が多い部位を少なくとも被覆すれば鮮度を保持できるため、それ以外の部分の組成物は除去されてもよい。

なお、塗布方法に関しては「コーティング方式」槇書店 原崎勇次著1979年発行に記載例がある。

[0061] [乾燥]

被覆剤組成物を青果物に塗布した後、水系溶剤を除去する等の目的で被膜の乾燥が行われてもよい。乾燥方法としては、例えば、静置乾燥、風乾又は加熱乾燥が挙げられるが、青果物の鮮度を保持する観点から、室温(20~25℃)で静置して乾燥する方法、又は室温で風乾する方法が好ましい。

[0062] [界面活性剤の無溶剤塗布]

界面活性剤を無溶剤で青果物に塗布する場合は、流動性を示す温度(例えば、糖系界面活性剤の融点~融点+30℃)まで界面活性剤を加熱した後、カーテンコート又はスプレーコート等で青果物に塗布する方法が好ましい。無溶剤で塗布する場合には、界面活性剤のみからなるものを青果物に塗布し

てもよいが、界面活性剤には、溶剤以外の他の成分（不揮発成分など）を適宜混合したものを塗布してもよい。

[0063] 被膜形成処理の効率を高める観点からは、界面活性剤を青果物の一部に塗布してもよい。また、界面活性剤を青果物に塗布した後、塗布された界面活性剤のうち、余剰分を除去してもよい。

[0064] <熟成度制御方法>

本発明の熟成度制御方法は、前述の被膜付き青果物に対して行う。当該被膜は、被膜は、測定温度範囲を 0°C 以上とする示差走査熱量測定において、 0°C 以上 40°C 以下の範囲の吸熱ピーク総面積 A_1 の、 0°C 以上 80°C 以下の吸熱ピーク総面積 A_2 に対する比率が 50% 以下である。当該比率の好ましい範囲は、前述の通りである。また、本発明の熟成度制御方法は、測定温度範囲を -80°C 以上とする示差走査熱量測定において、発熱ピーク総面積 A_3 の、 0°C 以上 80°C 以下の吸熱ピーク総面積 A_2 に対する比率が 50% 以下の被膜を形成した青果物に対して行うものである。

これにより、青果物の鮮度を保持しながら、必要に応じて青果物の熟成度を制御することができ、市場の要求に応じて要求される数量の青果物を提供しやすくなったり、過度の熟成による廃棄ロスを削減できたりする。

本発明の熟成度制御方法は、熟成速度を下げて未熟な期間を伸ばす制御と、熟成速度を上げて熟成を進行させる制御の両者を含む。

[0065] 熟成度制御方法としては、具体的には、被膜を有する青果物を熟成度制御物質に接触（曝露）させることで行うことができる。熟成度制御処理を行う際に、青果物に接触させる熟成度制御物質の濃度を一定に保つことで、青果物の熟成状態を均一にでき、その結果、商品の品質を均一にできる。そのため、エチレンを接触させる環境は密閉空間である方が好ましい。密閉空間でなくても、空間中の熟成度制御物質の濃度をモニタリングし、一定濃度になるように制御を行っても構わない。このとき、熟成度制御物質を含む気体に被膜を有する青果物を接触させてもよく、熟成度制御物質を含む液体に被膜を有する青果物を接触させてもよい。熟成度制御物質を含む液体は、熟成

度制御物質を溶剤に溶解させたものであってよい。当該液体は、水系溶剤であることが好ましく、被覆剤組成物に含まれる水系溶剤と同様のものが例示される。

汎用的に用いられている手法であるとの観点から、熟成度制御物質を含む気体に被膜を有する青果物を接触させることが好ましい。

[0066] 熟成度制御物質を含む気体に被膜を有する青果物を接触させる方法としては、温度、湿度が管理された空間に被膜を有する青果物を搬入し、当該空間に所定の濃度になるよう熟成度制御物質を導入し、所定時間、被膜を有する青果物を接触させる方法が例示される。

[0067] 熟成を進行させる化合物は、取り扱い性の観点や、短時間で均一に青果物に作用させる観点から、室温でガス状の化合物が好ましく、例えば、エチレン、またエチレンに構造が類似したプロピレンが例示される。また水や熱で分解することでエチレンガスを生成する前駆体化合物でもかまわない。水で分解する化合物では例えば2-クロロエチルホスホン酸が挙げられる。前駆体化合物からの反応を経る必要がなく濃度制御が容易であり、少量で効果が得られる観点から、エチレンガスを使用することが好ましい。

エチレン等を用いて追熟処理を行う場合、青果物に接触するエチレンの濃度が一定でないと青果物の熟成状態に差異が生じ、商品の品質にばらつきが生じてしまう。そのためエチレンを接触させる環境は密閉空間である方が好ましい。密閉空間ではなくても環境のエチレン濃度をモニタリングし、一定濃度になるように制御を行っても構わない。

[0068] 熟成進行速度は追熟処理を行う温湿度環境に影響することが知られている。例えば、湿度に関しては低湿度環境でのエチレン接触の方が、熟成進行が速いとされている (Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi Vol. 43, No. 5, 541~545, 1996)。また温度に関しては高い方が熟成進行が速いとされている (J. Japan. Soc. Hort. Sci. 55(3): 348-354, 1986)。適切な熟成進行速度はエチレン処理後の輸送時間や店頭での棚持ち期間に応じて調整することができる。

熟成を進行させる化合物の濃度は、青果物の種類や熟成進行させたい速度によって異なるが、例えば、エチレンをバナナに接触する場合であれば、20℃で1000ppmである（特開2002-136257）。適切な熟成進行速度はエチレン処理後の輸送時間や店頭での棚持ち期間に応じて調整することができる。

[0069] エチレンを利用した接触方法としては、エチレンガス高圧ボンベから減圧等により適当な濃度になるようにして未成熟のバナナ等の貯蔵倉庫内に導入して熟成させる方法、エチレンガスをいったん吸着多孔質体に吸着させ、アルミ箔等のフィルムパックに入れ、これを熟成室内において開封し、エチレンガスを放散させる方法（特開昭64-85064号）、エチルアルコールの脱水反応によりエチレンガスを発生させる方法（特開平2-157232号、特開平4-117239号）等がある。

[0070] 熟成速度を下げる化合物は、使用量に対して発現する目的とする効果を高く発現する観点で、1-MCPを用いることが好ましい。1-MCPは植物体中のエチレン受容体と結合し、エチレンに拮抗することによりエチレンの生理活性を阻害し、収穫後作物の熟成を抑制する作用を有する。

1-MCPに接触させる方法としては、燻蒸剤を用いた燻蒸がある。濃度、温湿度、接触時間は、青果物や青果物の熟成度、被膜の種類、厚さなどによって適宜変更してよい。

1-MCPに関しても処理後の輸送時間や店頭での棚持ち期間に応じて調整することができる。また、処理後一定の期間で効果を失う時は、貯蔵前、出荷前など複数の工程で複数回の処理を行っても構わない。

[0071] 被膜付き青果物を熟成度制御物質に接触させる際には、青果物に被膜を形成してから第一の温度で任意の期間保管した後、第二の温度で行うものとする。

第一の温度での保管期間は、任意の期間であり、あってもなくてもよく、所望の保管期間に応じて決めればよい。また、第一の温度と第二の温度は等しくても異なってもよい。第一の温度としては、青果物が冷凍されない

温度以上であることが好ましい。また、青果物の熟成が過度に進行しない温度以下であることが好ましい。青果物が冷凍されない温度としては、例えば 0℃以上が挙げられる。また、青果物の熟成が過度に進行しない温度としては、例えば、40℃以下が挙げられ、35℃以下がより好ましく、30℃以下が更に好ましく、25℃以下が特に好ましい。

[0072] 第二の温度は、青果物が冷凍されない温度以上であることが好ましい。また、青果物の熟成が過度に進行しない温度以下であることが好ましい。これらの温度範囲は、第一の温度で記載した範囲と同範囲であって良い。例えば、室温で保管した被膜付き青果物を室温で熟成度制御物質に接触させてもよく、0℃で保管した被膜付き青果物を0℃で熟成度制御物質に接触させてもよく、0℃で保管した被膜付き青果物を室温で熟成度制御物質に接触させてもよく、室温で保管した被膜付き青果物を0℃で熟成度制御物質に接触させてもよい。

被膜付き青果物は、複数の温度条件に置かれることもあり得るが、その場合は、青果物に被膜を形成した後、それぞれの温度条件が、第一の温度の好ましい範囲内であることが好ましい。

実施例

[0073] 次に、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。但し、本発明は、以下に説明する。実施例に限定されるものではない。

[0074] <0℃以上の示差走査熱量測定>

測定温度範囲を0℃以上とする示差走査熱量測定は、下記の条件で行う。

測定装置：NETZSCH DSC 204F1

測定方式：熱流束方式

温度：25℃→0℃→100℃

昇降温速度：10℃/min

雰囲気：窒素

試料調製：乾燥固形分量で1mgになるように、界面活性剤を含む水性コーティング組成物をアルミニウムの空のパン内にいれ、室温で静止して乾燥さ

せ、前日からの重量変動が1%以下になることを確認し、測定サンプルを得る。

リファレンス：アルミニウムパン

[0075] <−80℃以上の示差走査熱量測定>

測定温度範囲を−80℃以上とする示差走査熱量測定は、下記の条件で行う。

測定装置：NETZSCH DSC 204F1

測定方式：熱流束方式

温度：25℃→−80℃→100℃

昇降温速度：10℃/min

雰囲気：窒素

試料調製：乾燥固形分量で1mgになるように、界面活性剤を含む水性コーティング組成物をアルミニウムの空のパン内にいれ、室温で静止して乾燥させ、前日からの重量変動が1%以下になることを確認し、測定サンプルを得る。

リファレンス：アルミニウムパン

[0076] <試験例：バナナ>

未熟なバナナの表面に被膜を形成し、そこにプロピレンを用いたガスによる追熟処理を行い青果物の鮮度保持と熟成進行の評価を行った。

バナナは輸入業者から緑熟段階（ライトグリーン）のフィリピン産バナナを入手し目視により損傷や腐敗が発生しているものは除去し、試験前にイオン交換水で洗浄してから用いた。

[0077] [鮮度保持評価]

バナナは熟成が進行することにより糖化が進み甘くなり、また柔らかくなることで食に適した状態となる。未熟な状態では果皮は緑色を示すが適食状態では黄色く変化する。

上記の理由から、蒸散抑制を確認するための重量損失率に加えて、果実硬度及び果皮色、カラーインデックスによって鮮度保持と熟成進行を確認した

。

[0078] (重量損失率)

保管前(0日)のバナナの重量を基準とし、20℃で6日保管した後の重量損失率を、下記式(1)により求めた。

$$(100 - (\text{保管後の重量} / \text{0日の重量}) \times 100 (\%)) \quad (1)$$

評価には5本のバナナを用い、得られた値の算術平均を重量損失率とし得た。

。

[0079] (果実硬度)

20℃で6日保管した後のバナナの皮をむき、バナナ果肉に直径3mmの円柱プランジャーを備えた果実硬度計を100mm/minの速度で20mm押し込み、最大加重(N)を測定した。測定には3本のバナナを用いて、1本につきそれぞれ場所を変えて3か所を測定し、得られた値の算術平均値を果実硬度とした。

[0080] (果皮色)

20℃で6日保管した後のバナナの果皮色の状態を目視により確認した。

[0081] (カラーインデックス)

20℃で6日保管した後のバナナの果皮をCR-200B(コニカミノルタ)を用いてL, a, b値を測定した。測定には3本のバナナを用いて、それぞれについて、場所を変えて3か所を測定し、算術平均値をカラーインデックスとした。

[0082] [実施例1]

長鎖脂肪酸系界面活性剤として三菱ケミカル社製の「リョートー(登録商標)シュガーエステル S-1170」(ショ糖ステアリン酸エステル、HLB:11、モノエステル含量:約55質量%、ジ・トリ・ポリエステル含量:約45質量%)を用い、長鎖脂肪酸系界面活性剤の含有量が室温で5質量%となるように水に溶解させた水性コーティング組成物を調製した。

バナナの表面に、上記水性コーティング組成物を浸漬法で塗布し、室温(20~25℃)で30分間放置することで乾燥して、被膜を形成した。その

後、密閉できるプラスチック容器に入れ、5000ppmのプロピレンを25℃下で一夜接触させることで、熟成処理を行った。得られた果実に対し、上述の重量損失率、果実硬度、果皮色、及びカラーインデックスの評価を行った。結果を表1に示す。また、0℃以上の示差走査熱量測定では、30℃～58℃の範囲に50.40℃にピークトップを有する吸熱ピークを1つ有しており、 A_1/A_2 は90%以上であった。また、-80℃以上の示差走査熱量測定では、30℃～58℃の範囲に50.40℃にピークトップを有する吸熱ピークを1つ有しており、 A_3/A_2 は90%以上であった。

[0083] [比較例1]

表面に被膜を形成させず、熟成処理を行わなかった以外は、実施例1と同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0084] [比較例2]

熟成処理を行わなかったほかは、実施例1と同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0085] [比較例3]

表面に被膜を形成させなかったほかは、実施例1と同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0086] 実施例1及び比較例1～3の構成及び評価結果を表1に示す。

[0087] [表1]

表1

貯蔵6日	実施例	比較例			参考	
	1	1	2	3	貯蔵0日	
被膜処理	有り	無し	有り	無し	—	
追熟処理	有り	無し	無し	有り	—	
重量損失率(%)	4.0	8.3	3.6	7.5	0	
鮮度保持	○	×	○	×	—	
果実硬度(N)	1.3	8.7	9.0	1.1	8.5	
果皮色	L	70	59	56	73	54
	a	3	-7	-9	7	-11
	b	47	36	34	46	33
	外観	黄色	緑色	緑色	黄色	緑色
熟成進行	○	×	×	○	—	

[0088] 表1より、実施例1の被膜付き且つ追熟処理を行ったバナナは比較例1、3の被膜がないバナナに比べて重量損失が少ないことがわかる。また実施例1は比較例2の追熟処理を行っていないバナナに比べて果実硬度が低く、また果皮色が黄色くなっていることがわかる。

重量損失からわかる鮮度保持効果の観点と果実硬度と果皮色からわかる熟成進行の観点から、バナナの表面に被膜を設け、さらに熟成処理を行うことで、鮮度保持と熟成進行の両者の効果が得られることが確認できた。

[0089] <試験例：アボガド>

アボカドの表面に被膜を形成してから所定温度で所定期間保管した後、熟成度制御物質としてエチレンガスを接触させる追熟処理を行い、青果物の鮮度保持と熟成進行の評価を行った。鮮度保持は重量損失率、熟成は果実硬度と果皮色から判断した。

[0090] [鮮度保持評価]

アボカドは熟成するにつれて柔らかくなり、色が緑から黒紫色に変化する。アボカドはこれらの変化がわかりやすく、需要者にとっても硬さ及び色でアボカドの鮮度を評価することが一般的であることから、アボカドに関しては、蒸散抑制を確認するための重量損失率に加えて、果実硬度及び果皮色によって鮮度保持効果を確認した。

[0091] (重量損失率)

保管前(0日)のアボカドの重量を基準とし、20℃、50%RHで5日保管後に行った追熟処理の後、6日保管した時点での重量損失率(100 - (保管→追熟→保管後の重量 / 0日の重量) × 100 (%))を求めた。

[0092] (果実硬度)

アボカドを4個準備し、表面を指で軽く押したときの硬さで評価した。

○(good) : ブランク(保管0日の状態)と同等の硬さ又は少し柔らかく、表面を押しても変形が小さい。

×(bad) : ブランクに比べてかなり柔らかく、表面を押すと大きく変形する。

上記評価を、保管前（0日）と、20℃、50%RHで5日保管後に行った追熟処理の後6日保管した時点で行い、下記基準により果実硬度の変化を評価した。

- A：○（good）と評価できるサンプルが75%超である。
- B：○（good）と評価できるサンプルが50%超、75%以下である。
- C：○（good）と評価できるサンプルが25%超、50%以下である。
- D：○（good）と評価できるサンプルが0%超、25%以下である。
- E：○（good）と評価できるサンプルがない（0%）。

[0093]（果皮色）

アボカドを4個準備し、色の変化を下記基準により評価した。評価は、保管前（0日）と、20℃、50%RHで5日保管後に行った追熟処理の後6日保管した時点で行い、下記基準により色の変化を評価した。

- A：表面が完全に黒紫色になったサンプルがない（0%）か、25%未満である。
- B：表面が完全に黒紫色になったサンプルが25%以上、50%未満である。
- C：表面が完全に黒紫色になったサンプルが50%以上、75%未満である。
- D：表面が完全に黒紫色になったサンプルが75%以上、100%未満である。
- E：全てのサンプルの表面が完全に黒紫色である（100%）。

[0094]（第一回目試験）

実施例2～3及び比較例6～7の被膜付きアボカドと、比較例4と5の被膜を形成しなかったアボカドについて、重量損失率、硬さ及び色によって鮮度保持評価を行った。

[0095] [実施例2～3、比較例6～7]

下記材料を表2に記載の量で水に溶かし、実施例2～3、及び比較例6～7の水性コーティング組成物を調製した。

アボカドの表面に、実施例2～3、及び比較例6～7の水性コーティング組成物を浸漬法で塗布し、室温（20～25℃）で30分間乾燥して、被膜を形成した。また、被膜を形成しないアボカドを比較例4及び5とした。

[0096] S-570：ショ糖ステアリン酸エステル、三菱ケミカル社製「リョートー（登録商標）シュガーエステル S-570」、HLB：約5、モノ～トリエステル含量：86質量%以上

S-1170：ショ糖ステアリン酸エステル、三菱ケミカル社製「リョートー（登録商標）シュガーエステル S-1170」、HLB：約11、モノ～トリエステル含量：94質量%以上

S-1670：ショ糖ステアリン酸エステル、三菱ケミカル社製「リョートー（登録商標）シュガーエステル S-1670」、HLB：約16、モノ～トリエステル含量：97質量%以上

[0097] 実施例2～3及び比較例4～7の組成比及び評価結果を表2に示す。

実施例2、及び比較例6の水性コーティング組成物の0℃以上の示差走査熱量測定では、30℃～58℃の範囲に50.40℃にピークトップを有する吸熱ピークを1つ有しており、 A_1/A_2 は90%以上であった。また、-80℃以上の示差走査熱量測定では、30℃～58℃の範囲に50.40℃にピークトップを有する吸熱ピークを1つ有しており、 A_3/A_2 は90%以上であった。

実施例3、及び比較例7に用いられるS-1670を、実施例3と同様に水性コーティング組成物にしたものの0℃以上の示差走査熱量測定では、8℃～62℃の範囲に50.29℃にピークトップを有する吸熱ピークを1つ有しており、 A_1/A_2 は90%以上であった。また、-80℃以上の示差走査熱量測定でも、同様の結果であり、 A_3/A_2 は90%以上であった。実施例3、及び比較例7に用いられるS-570を、実施例3と同様に水性コーティング組成物にしたものの0℃以上の示差走査熱量測定では、22℃～81℃の範囲に50.07℃と62.29℃の2か所にピークトップを有する吸熱ピークを1つ有しており、 A_1/A_2 は90%以上であった。また、-8

0℃以上の示差走査熱量測定でも、同様の結果であり、 A_3/A_2 は90%以上であった。従って、S-1670とS-570の混合物についても、 A_1/A_2 が90%以上、 A_3/A_2 が90%以上になると考えられる。

[0098] [表2]

表 2

			実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例	参考
			2	3	4	5	6	7	貯蔵0日
被膜処理			有り	有り	無し	無し	有り	有り	—
界面活性剤	S-570	[wt%]		0.5				0.5	
	S-1170	[wt%]	5				5		
	S-1670	[wt%]		4.5				4.5	
その他成分	エタノール	[wt%]		5				5	
保管条件	保管温度	[℃]	20	20	20	20	20	20	—
	保管期間	[日]	5	5	5	5	5	5	—
追熟処理	処理有無		有り	有り	無し	有り	無し	無し	—
	処理温度	[℃]	20	20	20	20	20	20	
重量損失率	保管5日+追熟処理後6日	[%]	3.5	4.1	14.2	13.8	4.6	5.8	0
鮮度保持			○	○	×	×	○	○	—
果実硬度	保管5日+追熟処理後6日	[N]	6.2	6.5	6.3	4.8	12.9	12.8	63.9
果皮色	保管5日+追熟処理後6日	L	21	23	24	25	30	32	31
		a	-1	0	2	1	-2	-2	-4
		b	3	3	1	1	7	8	11
		ΔLab	13	13	14	13	4	3	—
		外観	黒紫色	黒紫色	黒紫色	黒紫色	緑色	緑色	緑色
熟成進行			○	○	○	○	×	×	—

[0099] 表2より、実施例2～3の被膜付きアボカドは、被膜を形成しなかった比較例4～5のアボカドに比べて重量損失率、果実硬度及び果皮色の変化の全てにおいて優れていたことから、アボカド表面に糖系界面活性剤を含む被膜を設けることによって、鮮度保持効果が得られることが確認できた。

エチレン処理を行っていない比較例6及び7のアボカドは被膜処理により重量損失率は低く抑えたが、果実硬度が高く、また果皮色が緑色で熟成が進行していない。実施例2～3と比較例4～7を比較することで、被膜処理を行い、さらにエチレン処理を行うことで果実の水分を大きく損なうことなく、熟成進行させることができたことがわかる。

[0100] (第二回目試験)

実施例4及び比較例10の被膜付きアボカドと、比較例8～9の被膜を形成しなかったアボカドについて、重量損失率、硬さ及び色によって鮮度保持評価を行った。ただし、20℃、50%RHで2日保管後に行った追熟処理の後、5日保管したものについて、重量損失率、硬さ及び色によって鮮度保

持評価を行った。

[0101] [実施例4、比較例10]

下記材料を表3に記載の量で水に溶かし、実施例4、及び比較例10の水性コーティング組成物を調製した。

アボカドの表面に、実施例4、及び比較例10の水性コーティング組成物を浸漬法で塗布し、室温（20～25℃）で30分間乾燥して、被膜を形成した。

[0102] S-1170：ショ糖ステアリン酸エステル、三菱ケミカル社製「リョートー（登録商標）シュガーエステル S-1170」、HLB：約11、モノ～トリエステル含量：94質量%以上

S-100P：グリセリンモノステアレート、理研ビタミン株式会社製「リケマール（登録商標）S-100P」

[0103] 実施例4及び比較例8～10の組成比及び評価結果を表2に示す。

実施例4及び比較例10の水性コーティング組成物の0℃以上の示差走査熱量測定では、43℃～71℃の範囲に、49.2℃と65.2℃にピークトップを有する吸熱ピークを1つ有しており、 A_1/A_2 は100%であった。また、-80℃以上の示差走査熱量測定も同様であり、 A_3/A_2 は100%であった。

[0104] [表3]

表3

			比較例	比較例	比較例	実施例	参考
			8	9	10	4	貯蔵0日
被膜処理			無し	無し	有り	有り	—
界面活性剤	S-1170	[wt%]			2	2	
	S-100P	[wt%]			3	3	
保存条件	保存温度	[°C]	20	20	20	20	—
	保存期間	[日]	2	2	2	2	—
追熟処理	処理有無		無し	有り	無し	有り	—
	処理温度	[°C]	20	20	20	20	
重量損失率	保存2日+追熟処理後5日	[%]	9.8	6.0	2.7	2.8	0
鮮度保持			×	×	○	○	—
果実硬度	保存2日+追熟処理後5日	[N]	6.0	5.4	12.0	9.2	63.9
果皮色	保存2日+追熟処理後5日	L	20	21	25	22	31
		a	1	2	-1	1	-4
		b	1	2	4	2	11
		ΔLab	15	14	10	13	—
		外観	黒紫色	黒紫色	緑色	一部緑色	緑色
熟成進行			○	○	×	○	—

[0105] 表3より、実施例4の被膜付きアボカドは、被膜を形成しなかった比較例8～9のアボカドに比べて重量損失率、果実硬度及び果皮色の変化の全てにおいて優れていたことから、アボカド表面に糖系界面活性剤を含む被膜を設けることによって、鮮度保持効果が得られることが確認できた。

エチレン処理を行っていない比較例10のアボカドは被膜処理により重量損失率は低く抑えたが、果実硬度が高く、また果皮色が緑色で熟成が進行していない。実施例4と比較例8～10を比較することで、被膜処理を行い、さらにエチレン処理を行うことで果実の水分を大きく損なうことなく、熟成進行させることができたことがわかる。

[0106] [実施例5]

実施例5の被膜付きアボカドと、比較例11の被膜を形成しなかったアボカドについて、重量損失率、硬さ及び色によって鮮度保持評価を行った。保管期間は0日とし、実験開始時と4日後の重量、果実硬度、果皮色のデータを取得した。

下記材料をS-1170/M-100=20/80重量比率で不揮発性分濃度が5重量%になるように水に溶かし、参考例1の水性コーティング組成物を調製した。

アボカドの表面に、参考例1の水性コーティング組成物を浸漬法で塗布し、室温(20～25℃)で30分間乾燥して、被膜を形成した。

[0107] S-1170: ショ糖ステアリン酸エステル、三菱ケミカル社製「リョートー(登録商標) シュガーエステル S-1170」、HLB: 約11、モノ～トリエステル含量: 94質量%以上

F-110: ショ糖ステアリン酸エステル、第一工業製薬社製「DKエステル(登録商標) F-110」、HLB: 11

M-100: グリセリンモノカプリレート、理研ビタミン社製「ポエム(登録商標) M-100」、HLB: 7.0

[0108] 実施例5の評価結果を表4に示す。

実施例5のS-1170を同等品のF-110に変更した水性コーティン

グ組成物の -80°C 以上の示差走査熱量測定では、降温時に $-28^{\circ}\text{C}\sim-33^{\circ}\text{C}$ の範囲に -29.7°C にピークトップを有する 17.48 J/g の発熱ピークを1つ、昇温時に $-32^{\circ}\text{C}\sim-20^{\circ}\text{C}$ の範囲に -26.0°C にピークトップを有する 19.86 J/g の発熱ピークを有していた。また、 $3^{\circ}\text{C}\sim24^{\circ}\text{C}$ の範囲にピークトップが 20.8°C のピークトップを有する 59.87 J/g の吸熱ピークと、 $24^{\circ}\text{C}\sim32^{\circ}\text{C}$ の範囲に 27.0°C にピークトップを有する 15.98 J/g の吸熱ピークを有していた。このとき、 $A_3/A_2=49\%$ であった。

[0109] [表4]

表4

			実施例	比較例
			5	11
被膜処理			有り	—
界面活性剤	S-1170	[wt%]	1	—
	M-100	[wt%]	4	—
保管条件	保管温度	[$^{\circ}\text{C}$]	20	—
	保管期間	[日]	0	—
追熟処理	処理有無		無し	—
	処理温度	[$^{\circ}\text{C}$]	—	—
重量損失率	0日	[%]	100	100
	4日	[%]	3.7	5.3
鮮度保持			○	—
果実硬度	0日	[N]	64	64
	4日	[N]	32	5.4
果皮色	0日	L	31	31
		a	-4	-4
		b	11	11
	4日	L	30	26
		a	1	2
		b	4	1
	ΔLab	8	13	
熟成進行			—	—

[0110] 表4より、実施例5の被膜付きアボカドは、4日経過後の重量損失率を抑え、果皮色が緑色を維持し、硬度が高かった。実施例5の被膜付きアボカド

は、被膜を形成しなかった比較例 1 1 のアボカドに比べて重量損失、果実硬度及び果皮色の変化の全てにおいて優れていたことから、アボカド表面に糖系界面活性剤を含む被膜を設けることによって、鮮度保持効果が得られることが確認できた。

実施例 5 の被膜付きアボカドについては、エチレン処理を行っていないが、 $A_3/A_2=0\%$ であり、エチレン処理の効果が発現すると通常では想定されない実施例 2～4 であってさえ、エチレン処理による熟成進行が確認できているため、当然にエチレン処理の効果を発現すると考えられる。

[0111] 以上より、特定の被膜を用い、特定の条件で熟成度制御物質に接触させることで、青果物の鮮度を保持しながら、必要に応じて青果物の熟成度を制御することができる。

産業上の利用可能性

[0112] 本発明によれば、青果物の鮮度を保持しながら、必要に応じて青果物の熟成度を制御することができるため、貯蔵庫からの搬送等を考慮した上で、小売店もしくは消費者の手元で、適食な状態にすることが可能であり、工業的に価値の高い技術である。

請求の範囲

- [請求項1] 長鎖脂肪族基を化学構造に含む界面活性剤、を含み、測定温度範囲を 0°C 以上とする示差走査熱量測定において、 0°C 以上 40°C 以下の範囲の吸熱ピーク総面積 A_1 の、 0°C 以上 80°C 以下の吸熱ピーク総面積 A_2 に対する比率が 50% 以下である被膜を表面上に形成した被膜付き青果物を熟成度制御物質に接触させる、被膜付き青果物の熟成度制御方法。
- [請求項2] 前記界面活性剤が多価アルコール由来である、請求項1に記載の被膜付き青果物の熟成度制御方法。
- [請求項3] 前記界面活性剤が糖系界面活性剤を含む、請求項1に記載の被膜付き青果物の熟成度制御方法。
- [請求項4] 前記界面活性剤が糖脂肪酸エステルを含む、請求項1に記載の被膜付き青果物の熟成度制御方法。
- [請求項5] 前記界面活性剤がシヨ糖脂肪酸エステルを含む、請求項1に記載の被膜付き青果物の熟成度制御方法。
- [請求項6] 前記界面活性剤の長鎖脂肪族基が飽和脂肪族基由来である、請求項1に記載の青果物の熟成度制御方法。
- [請求項7] 前記界面活性剤の全量を 100 質量%としたときに、脂肪酸エステル基数が 3 個以下である糖脂肪酸エステルを 50 質量%以上含む、請求項4に記載の被膜付き青果物の熟成度制御方法。
- [請求項8] 前記界面活性剤のHLBが 5 以上である、請求項1に記載の被膜付き青果物の熟成度制御方法。
- [請求項9] 前記被膜の平均膜厚が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である、請求項1に記載の被膜付き青果物の熟成度制御方法。
- [請求項10] 測定温度範囲を -80°C 以上とする示差走査熱量測定において、前記被膜の発熱ピーク総面積 A_3 の、 0°C 以上 80°C 以下の吸熱ピーク総面積 A_2 に対する比率が 50% 以下である、請求項1に記載の被膜付き青果物の熟成度制御方法。

[請求項11] 前記被膜の結晶融解ピーク温度が40℃以上80℃以下である、請求項1に記載の被膜付き青果物の熟成度制御方法。

[請求項12] 測定温度範囲を−80℃以上とする示差走査熱量測定において、前記被膜の発熱ピーク総面積 A_3 の、0℃以上80℃以下の吸熱ピーク総面積 A_2 に対する比率が50%以下である、被膜付き青果物の熟成度制御方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/012487

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
A23B 7/16(2006.01)i FI: A23B7/16		
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) A23B7/16		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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	JP 53-062855 A (GIST BROCADES NV) 05 June 1978 (1978-06-05) example 6a, p. 4, upper left column, line 15 to lower left column, line 4, p. 7, upper left column, lines 16-20	1-12
Y		1-12
A	JP 2010-075089 A (KAO CORPORATION) 08 April 2010 (2010-04-08) paragraph [0079]	1-12
A	JP 2009-060825 A (FUJIFILM CORPORATION) 26 March 2009 (2009-03-26) paragraph [0012]	1-12
Y	WO 2022/080444 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 21 April 2022 (2022-04-21) test examples 6-9, paragraph [0058]	1-12
Y	JP 2014-161246 A (IPM NISHIMOTO CO., LTD.) 08 September 2014 (2014-09-08) paragraphs [0018], [0021]	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 21 May 2024		Date of mailing of the international search report 04 June 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/012487

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-531589 A (AGROFRESH INC.) 05 November 2015 (2015-11-05) paragraph [0003]	1-12
A	MOMEN, Nurul Mir et al., Effect of Sucrose Fatty Acid Ester Coating on the Ripening of Ethylene-Treated Cavendish Bananas, Food Sci. Technol. Int. Tokyo, 1997, vol. 3, no. 3, pp. 241-244	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/012487

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	53-062855	A	05 June 1978	US	4338342	A	
				example 6, column 3, lines 29-64, column 5, lines 36-38			
-----				(Family: none)			
JP	2010-075089	A	08 April 2010				
JP	2009-060825	A	26 March 2009	US	2011/0104340	A1	
				paragraph [0039]			
				WO	2009/025380	A2	
				EP	2185010	A1	
				CN	101778575	A	

WO	2022/080444	A1	21 April 2022	CN	116323011	A	
-----				(Family: none)			
JP	2014-161246	A	08 September 2014				
JP	2015-531589	A	05 November 2015	WO	2014/018399	A1	
				paragraph [0002]			
				EP	2877032	A1	
				KR	10-2015-0038148	A	
				CN	104902761	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） A23B 7/16(2006.01)i FI: A23B7/16		
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）） A23B7/16 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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年 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 請求項の番号
X	JP 53-062855 A (ギスト・プロカデス・ナムローゼ・フエンノートチャツプ) 05.06.1978 (1978-06-05) 例6 a、第4頁左上欄第15行～左下欄第4行、第7頁左上欄第16～20行	1-12
Y		1-12
A	JP 2010-075089 A (花王株式会社) 08.04.2010 (2010-04-08) [0079]	1-12
A	JP 2009-060825 A (富士フイルム株式会社) 26.03.2009 (2009-03-26) [0012]	1-12
Y	WO 2022/080444 A1 (三菱ケミカル株式会社) 21.04.2022 (2022-04-21) 試験例6～9、[0058]	1-12
Y	JP 2014-161246 A (IPM西本株式会社) 08.09.2014 (2014-09-08) [0018][0021]	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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の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抵触するものではなく、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 21.05.2024	国際調査報告の発送日 04.06.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 三須 大樹 40 7883 電話番号 03-3581-1101 内線 3461	

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 請求項の番号
Y	JP 2015-531589 A (アグロフレッシュ インコーポレイテッド) 05.11.2015 (2015 - 11 - 05) [0 0 0 3]	1-12
A	MOMEN Nurul Mir et al., Effect of Sucrose Fatty Acid Ester Coating on the Ripening of Ethylene-Treated Cavendish Bananas, Food Sci. Technol. Int. Tokyo, 1997, vol.3, no.3, p.241-244	1-12

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/012487

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 53-062855 A	05.06.1978	US 4338342 A 実施例6、第3欄第29～ 64行、第5欄第36～3 8行	
JP 2010-075089 A	08.04.2010	(ファミリーなし)	
JP 2009-060825 A	26.03.2009	US 2011/0104340 A1 [0039] WO 2009/025380 A2 EP 2185010 A1 CN 101778575 A	
WO 2022/080444 A1	21.04.2022	CN 116323011 A	
JP 2014-161246 A	08.09.2014	(ファミリーなし)	
JP 2015-531589 A	05.11.2015	WO 2014/018399 A1 [0002] EP 2877032 A1 KR 10-2015-0038148 A CN 104902761 A	