

新しい高品質濃縮法としての界面前進凍結濃縮法の開発 およびその地域食品新素材への応用

宮脇 長人*

要 旨

液状食品の濃縮法として、凍結濃縮法は蒸発法や膜濃縮法と比較して最も高品質が得られるものの、これまでにあまり実用化されていない。凍結濃縮法の一つである界面前進凍結濃縮法について、そのいくつかの技術的課題を克服することによって、その実用化への可能性を見出すことができた。本方法の最大の特長は濃縮前後において成分分布プロフィールがほとんど変化しないことである。本方法をいくつかの石川県特産品に適用した。その結果、加賀棒茶高品質濃縮品、高濃度濃縮日本酒（アルコール濃度 27.1 vol%）、補糖不要のブルーベリーワイン、ルビーロマンワインなど、これまでにない高品質濃縮食品新素材を提案することができた。

キーワード：界面前進凍結濃縮／成分プロフィール／加賀棒茶／ブルーベリーワイン／ルビーロマンワイン

はじめに

多くの場合、食品における圧倒的の最大成分は水であり、従って、その貯蔵、輸送などにおいて濃縮操作が必要不可欠である。濃縮操作には、蒸発法、膜濃縮法、凍結濃縮法があり、蒸発法はコストは最も安いものの品質面では最も劣り、凍結濃縮法は低温操作であるため品質面では最も優れているとされており、これに対して膜濃縮法は、品質において蒸発法と凍結濃縮法の中間に位置する (Deshpande et al., 1982)。このような状況において、われわれは、従来法の凍結濃縮法と比較して、より低コストで操作性においてもフレキシビリティの高い界面前進凍結濃縮法について研究を行うこととした。

2. 界面前進凍結濃縮法の開発

凍結濃縮法は図1に示すように、大別して、掻き取り伝熱機などのクリスタライザーを用いて多数の微細氷結晶を生成する方法、および巨大氷結晶を生成する方法に分類でき、前者は生成微細氷結晶を、界面張力を利用して成長させて安定化するオストワルドライピング効果に基き、再結晶させて結晶純度を高める平衡懸濁結晶法 (Huige and Thijssen, 1972) と、微細氷結晶をそのまま遠心分離等により機械的に溶液相から分離する非

平衡懸濁結晶法があり、非平衡懸濁結晶法は比較的簡単なシステム構成であることから研究例は多いものの (Muller, 1967)、氷結晶への成分取り込み率が高いため収率が低く、実用化はされていない。

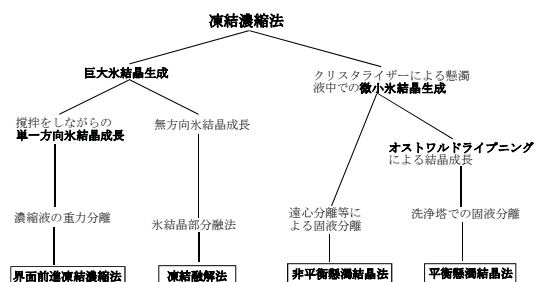


図1 凍結濃縮法の分類

これに対して、平衡懸濁結晶法は現在実用化されている唯一の凍結濃縮法であり、この方法において画期的なことはオストワルドライピング効果による再結晶過程における氷結晶純度向上にあり、99%以上の高い収率が得られることである。しかしながらその反面、この再結晶過程は非常に長時間を要し、しかも高濃度濃縮のためには多段階操作が必要となるため、全体として大型で複雑なシステム構成を必要とし、また操作方式も長い滞留時間 (~ 20h) の連続操作に限られるため、操作性においてフレキシビリティが低く、また、微生物対策などに大きな弱点がある。

* 石川県立大学名誉教授 / 東京海洋大学

一方、巨大氷結晶を生成する方法には、凍結融解法と界面前進凍結濃縮法があり、凍結融解法は block freezing などとも呼ばれ、試料を適当な大きさのブロックアイスとして凍結後、ゆっくり融かしてゆくと、最初の融解画分は高濃度で、後の画分になるほどだんだん低濃度になってゆく現象を利用するもので、最も簡単な凍結濃縮法であり、海水淡水化などにおいて研究例がある (Johnson, 1993)。しかしながらこの方法は濃縮度に限界があり、高濃度濃縮が必要な場合は多段操作を繰り返す必要があるためエネルギー的にも効率が低い。

界面前進凍結濃縮法はもう一方の巨大氷結晶生成する凍結濃縮法で、攪拌をしながら冷却面に単一方向に氷結晶を生成させて凍結濃縮を行う方法で、システム単純化によりコストを大きく低下できる可能性がある。さらに、スケールにおいて 100mL 規模のテスト生産から、数百 L 規模のスケールアップ装置まで、幅広いラインアップを用意でき、操作方式も数時間単位の繰り返し回分操作でフレキシビリティの高い生産ができ、洗浄・殺菌操作を組込むこともできる。

界面前進凍結濃縮法はもともと、希薄溶液に対する分析を目的とする予備濃縮法として提案された (Matthews and Coggeshall, 1959; Shapiro, 1961)。しかしながら、この方法を食品などに適用するには、①凍結初期における過冷却による氷結晶純度の大幅な低下、②操作条件と凍結濃縮効率の関係が不明であること、③スケールアップ法、④高濃度試料における氷結晶への成分取り込みによる収率の低下、など多くの克服すべき問題点があった。

われわれは、これらの問題の解決に取り組むために、先ず、図 2 に示すような試料処理量 100 ~ 1000mL 程度の小型実験装置 (Liu et al., 1997) を作成し、この装置を用いて、先ず、初期過冷却防止にはあらかじめ冷却面に種氷を植氷し、また、被濃縮試料は氷点まで予備冷却することが有効であることを示した (Liu et al., 1998)。

次に、操作条件の凍結濃縮効率への影響について検討した。その結果、氷結晶成長速度をなるべく小さく、また、固液界面における攪拌速度を大きくすることで氷結晶純度改善ができるがわかった。そこで、このことを理論的に解明するために先ず、界面前進凍結濃縮における溶質の固液間分配係数 K を次式によって定義した。

$$K = C_s / C_l \quad (1)$$

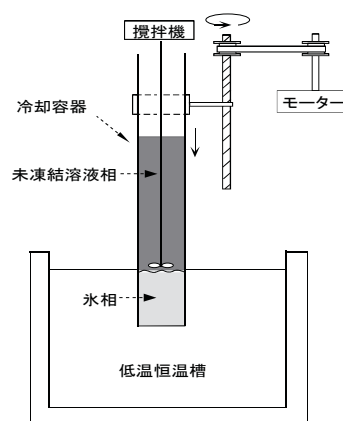


図 2 界面前進凍結濃縮法小型実験装置

ここに、 C_s は溶質の固相 (氷) 側濃度、 C_l は液相側濃度である。この K の値がゼロであれば氷結晶純度 100% の完全な凍結濃縮が起り、また、この値が 1 であれば凍結濃縮は全く起らないことを意味する。

この固液間分配係数 K と操作条件との関係を明らかにするために、界面濃度分極理論を適用した (Miyawaki et al., 1998)。これは図 3 に示すように、固液界面付近の溶質濃度の物質収支を、氷結晶成長速度 (固液界面への水フラックス) と界面から排除される溶質により形成される濃度分布による分子拡散のバランスにより記述するものである。

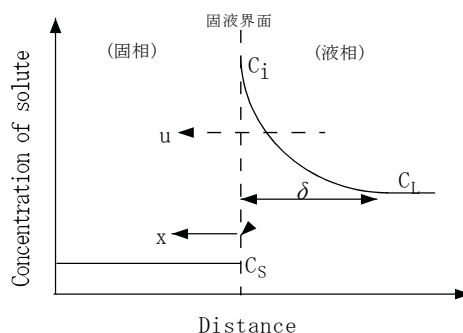


図 3 界面前進凍結濃縮法における界面濃度分極理論

その結果、界面前進凍結濃縮における溶質の固液間分配係数 K は次の式で記述できることが明らかになった。

$$K = K_0 / [K_0 + (1 - K_0) \exp(-u/k)] \quad (2)$$

ここに、 K_0 は実験的に決定されるパラメータで極限分配係数と呼ばれ、 u は氷結晶成長速度、また、 k は固液界面付近での物質移動係数で、次式により記述されることがわかった。

$$k = aN^{0.2} \quad (3)$$

ここに、 N は攪拌速度、また a は実験パラメー

ターである。これらの式 (1) ~ (3) を用いることで、先の凍結濃縮効率に関する操作条件、即ち、氷結晶成長速度および攪拌条件による影響を良好に説明することができた。

次に界面前進凍結濃縮法のスケールアップについて検討した。界面前進凍結濃縮法のスケールアップについては、これまでに、縦型に設置した冷却版に試料液を重力で流下させることによって氷結晶を成長させる流下液膜方式が多く研究されてきている (Flesland, 1995; Hernandez et al., 2009; Sanchez et al., 2010)。しかしながら、この方式においては、固液界面における液流速が自然流下のため不十分であること、また、気液界面がオープン構造であるため、香気成分が気散しやすく、凍結濃縮法の最大の特長としての香気成分保持特性が発揮しにくい、などの欠点がある。

そこで、われわれは、図4に示すような閉鎖系の中で、液流速を自由に制御できるような循環流壁面冷却方式による界面前進凍結濃縮装置を開発し、良好な結果を得ることができた (Miyawaki et al., 2005)。現在、この方式により、1バッチ50Lのスケールアップを達成しており、さらなるスケールアップの可能性を検討中である。

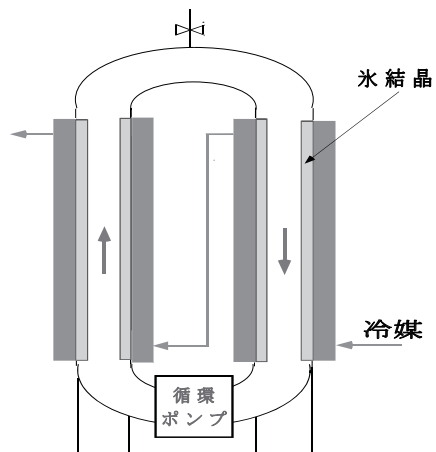


図4 循環流壁面冷却法による界面前進凍結濃縮法のスケールアップ

一方、高濃度試料における氷結晶への成分取り込みによる収率低下の問題に関しては、凍結濃縮後の生成氷結晶に対して氷結晶部分融解法を適用した。これは図5に示すように、成分を取り込んだ氷結晶をゆっくり融解すると、最初の画分は濃度が高く、時間経過とともに順次濃度が低下することを利用して、初期の高濃度画分のみを回収することにより収率改善を図る方法であり (Miyawaki et al., 2012)、図1の凍結融解法の基

本原理でもある。

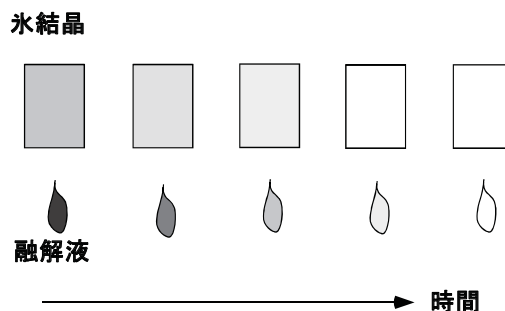


図5 氷結晶部分融解法による界面前進凍結濃縮法における収率改善の原理

氷結晶部分融解法について、小型装置を試作して、操作条件の影響を検討した結果、氷結晶融解温度をあまり高くせず、ゆっくりと攪拌することが有効であり (Gunathilake et al., 2014a)、このことを踏まえて氷結晶部分融解大型装置を作成、これと循環流壁面冷却界面前進凍結濃縮装置とを組み合わせた統合システムを開発した (宮脇他, 2014; Miyawaki et al., 2016)。

3. 界面前進凍結濃縮法の応用

(1) 嗜好性飲料の濃縮—加賀棒茶について

界面前進凍結濃縮システムは、従来法と比較して低コストで、しかもフレキシビリティの高い方法であり、これまでに凍結濃縮することができなかった種々の食品素材にその適用範囲を大きく拡大して、これまでに無い高品質濃縮食品新素材開発への可能性を拓くものである。以下にその石川県特産品に重点を置いた適用例を示す。

石川県産の加賀棒茶は、茶の茎部分を焙煎してほうじ茶としたもので、特徴ある風味により地元では広く愛用されている。これを3倍程度界面前進凍結濃縮した結果、表1に示すように、ピロールやピラジンなどの焙煎香が多く含まれており、これらの香気成分分布は濃縮還元後、ほぼ原液組成を回復し、界面前進凍結濃縮によりほとんど変化しないことがわかった。同様の結果はコーヒー香気成分などについても得られており (Gunathilake et al., 2014b)、緑茶、紅茶など、他の嗜好性飲料についても同様な結果が期待される。このような天然香気成分を維持したままの濃縮品は、飲料や氷菓原料などへの応用可能性がある。

表1 加賀棒茶の界面前進凍結濃縮による
香気成分分布の変化（対原液濃度比）

成分	原液	濃縮還元液
1-Ethylpyrrole	3.15	1.11
Hexylacetate	3.17	1.16
2,5-Dimethylpyridine	2.81	1.16
2-Ethyl-6-methylpyridine	3.32	1.24
2-Ethyl-5-methylpyridine	3.05	1.14
2-Ethyl-3-methylpyridine	2.71	1.15
3-Ethyl-2,5-dimethylpyridine	2.33	1.08
3,7-Dimethyl-1,6-octadien-3-ol	2.12	0.89
1-Ethylpyrrole-2-carboxaldehyde	3.05	1.21
4-Methoxy-2-methylbenzamine	2.98	1.24

(2) 日本酒濃縮への応用

次に、日本酒濃縮への界面前進濃縮法の適用を試みた（宮脇他、2017）。試料として能登産の日本酒原酒（アルコール17.0 vol%）を、循環流壁面冷却法による界面前進凍結濃縮装置を用いて、表2に示すように、アルコール濃度を27.1 vol%まで高めた。この場合、収率は45.4%とやや不十分であるが、日本酒の場合、生成氷結晶は溶かして、そのまま原酒から清酒を製造するための‘割水’として用いることができるために、プロセス全体としてはロスは考えなくてよい。

表2 日本酒原酒の界面前進凍結濃縮

	体積(mL)	アルコール濃度(vol%)	収率(%)
原液	12180	17.0	-
濃縮液	3050	27.2	45.4
氷	9130	10.9	54.6
比率	3.99	1.60	-

このように濃縮した日本酒原酒を、アルコール濃度基準で原液濃度まで加水還元して、有機酸分布（表3）、および香気成分分布（表4）の変化を測定した。その結果、いずれの場合も濃縮還元後は濃縮前原液と比較して、ほとんど成分分布が変化しておらず、きわめて高品質の濃縮ができていくことがわかる。

従来、アルコール飲料の濃縮は専ら蒸留法により行なわれているが、アルコールは有効に濃縮されるものの、その他の成分分布は大きく変化して、濃縮前原酒と濃縮後の蒸留酒は全く性質の異なっ

たものとなってしまふ。また、アルコール分離用セラミック膜を用いた日本酒濃縮品も市場には存在するが、この場合も、濃縮前後において成分分布は大きく異なったものとなっている。これは、これらの濃縮法においては濃縮原理が成分の蒸気圧や分子量など、成分の物理化学的性質の違いを利用する‘成分選択的’分離に基づくためである。

これに対して界面前進凍結濃縮法においては、固（氷）相-液相間への成分分配率が異なることを利用するものの、固相への成分取り込み機構は氷結晶隙間への機械的取り込みであり、‘成分非選択的’であるために濃縮前後において成分分布プロフィールはほとんど変化しないことが大きな特徴である（渡邊他、2013）。このことは、嗜好性飲料や果物の香気成分の濃縮においてすでに実証されている（飛塚他、2010ab；Gunathilake et al., 2014b）。

表3 日本酒原酒の界面前進凍結濃縮
における有機酸分布の変化（mg/L）

成分	原液	濃縮還元液
Pyruvic acid	84	86
Citric acid	47	52
Malic acid	320	360
Lactic acid	340	330
Pyroglutamic acid	39	37
Acetic acid	85	90
Succinic acid	380	350
Total acid	1295	1305

表4 日本酒原酒の界面前進凍結濃縮
における香気成分分布の変化（mg/L）

成分	原液	濃縮還元液
Ethyl acetate	39	38
1-Propanol	60	63
Isobutanol	37	38
Isoamyl acetate	0.6	0.6
Isoamylalcohol	98	98
Ethyl caproate	0.18	0.1

従って、界面前進凍結濃縮法による日本酒濃縮の場合、アルコールのみならず、他の香気成分、さらに糖類やアミノ酸までもが一様に濃縮される

ため、これまでは存在しなかった、新しいカテゴリーの濃縮酒の製造が可能となる。実際、この界面前進凍結濃縮日本酒の簡単な官能検査を行なった結果、参加者のほとんど全員から、これまでに無い新しいタイプの日本酒として高い評価を得ることができた。

(3) 果汁の濃縮とそのワイン製造への応用

界面前進凍結濃縮法を果汁に適用すれば高品質濃縮製品が得られる。しかしながら、この方法を単純に果汁の濃縮還元を用いることはコスト面での困難を伴う。高品質濃縮果汁を有効利用するために、より付加価値の高い方法として、生菓子や氷菓のトッピング、高品質ジャムなども考えられるが、これを新しいタイプのワイン（果実酒）製造へ応用することを試みた。

一般にアルコール発酵においては、理論的に糖度の約 50% がアルコールに変化する。従って、ワインとして 10% 以上のアルコールを得るためには糖度は 20% 以上である必要がある。しかしながら、湿度の高い我が国において生育するブドウは水分が多く、ワイン用としては糖度が不足することが多い。その他の果物においてはさらに糖度が低く、発酵により十分なアルコール濃度を得るためには糖分を添加、すなわち補糖をする必要がある。しかしながら、これらの果汁に界面前進凍結濃縮法を適用すれば、容易に糖度を高めることができる。

そこでこの方法を能登地方で生産されるブルーベリー (*Vaccinium virgatum* L. Tifblue) に適用した (宮脇他, 2017)。先ずブルーベリー果汁を界面前進凍結濃縮した結果を表 5 に示す。糖度 11.2 Brix のブルーベリー果汁を体積比 5.91 倍濃縮することにより、糖度 27.2 Brix まで濃縮されていることがわかる。

しかしながら、この場合、収率は 49.3% とやや不十分なため、これを改善するために氷結晶部分融解法を適用することとした。その結果、図 6 に示すように、生成氷結晶の最初の 28% の融解

表 5 ブルーベリー果汁の界面前進凍結濃縮

	体積(mL)	濃度(Brix)	収率(%)
原液	12180	11.2	-
濃縮液	2060	27.2	49.3
氷	10120	5.7	50.7
比率	5.91	2.43	-

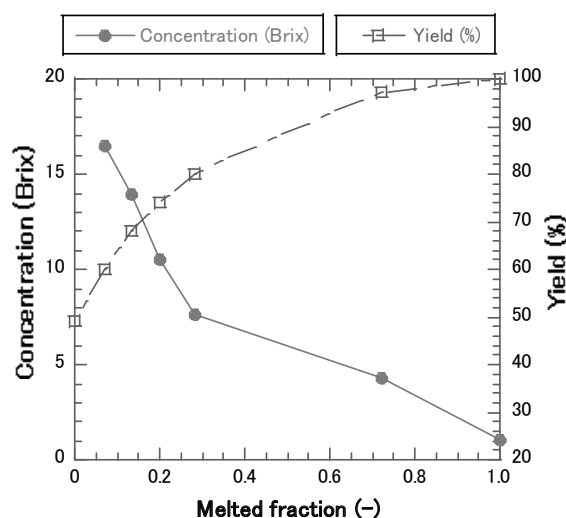


図 6 ブルーベリー果汁の界面前進凍結濃縮における氷結晶部分融解法による収率改善

画分を回収することによって、収率を 80% にまで改善できることがわかった。

ブルーベリー果汁の界面前進凍結濃縮前後の有機酸分布を測定した結果を表 6 に示す。ブルーベリーの場合、有機酸分布は比較的単純で、クエン酸とリンゴ酸以外はほとんど検出されなかった。また、濃縮液を Brix 基準で原液濃度に希釈した濃縮還元液の有機酸分布はほとんど原液と差が無い良好な濃縮がされていることがわかる。

表 6 ブルーベリー果汁の界面前進凍結濃縮における有機酸分布の変化 (g/L)

成分	原液	濃縮還元液
Citric acid	0.48	0.56
Malic acid	3.58	4.42
Total acid	4.06	4.98

そこで次に、ブルーベリー原果汁、界面前進凍結濃縮果汁のヘッドスペース香气分析を固相マイクロ抽出法 (SPME) とガスクロマトグラフィー (GC/MS) により行った結果を図 7 に示す。ブルーベリー果汁の主要な香气成分は、2-heptanone、hexanol、酢酸、linalool、 α -terpineol などであり、また、図 7 (a) と (b) の比較により、濃縮液の香气成分は原液の香气成分プロフィールを維持したまま、良好な濃縮が行われていることがわかる。

さらに、この濃縮液にワイン用酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*, OC2) を作用させて 25℃ において静置発酵した。結果は図 8 に示すように、約 10 日間の発酵において、アルコー

ル濃度は 11.1 vol% となり、補糖をしていないにもかかわらず、十分なアルコール濃度を達成できていることがわかる。

この発酵液の香気成分分布を分析した結果を図 7 (c) および表 7 に示す。発酵により香気成分分布は大きく変化し、濃縮果汁の香気成分のうち、linalool と α -terpineol 以外は、発酵によりほとんど消失し、これに代わって、ethanol をはじめとして、ethyl octanoate、ethyl decanoate など、発酵により生じた多くのピークが見られる。しかしながら、この発酵液を用いて簡易官能評価を行ったところ、参加者全員により、これをブルーベリーワインであると認識された。

次に同様の手法を、石川県で開発された高級品

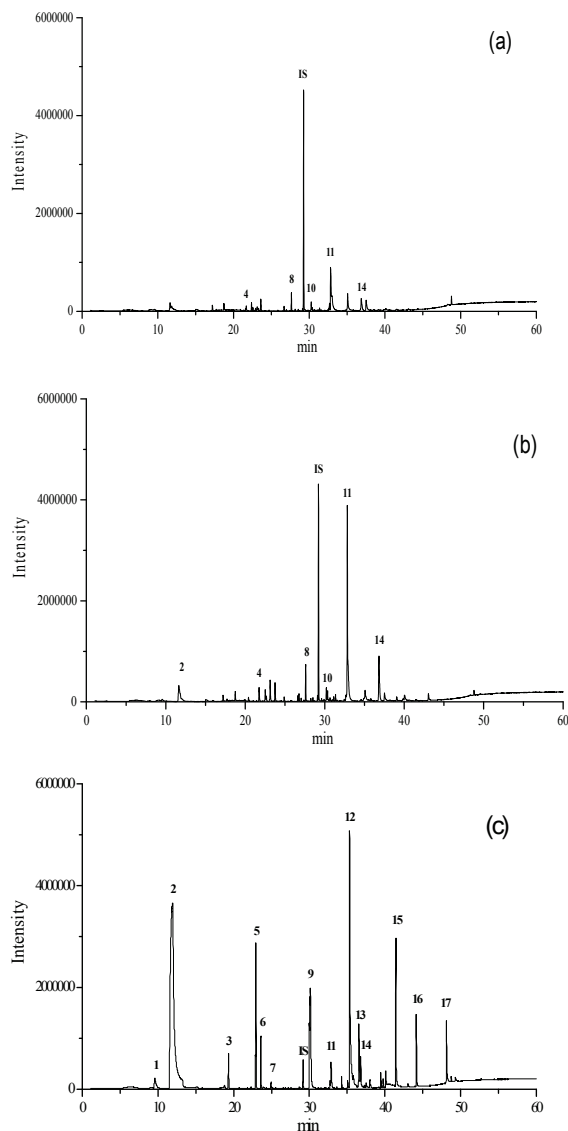


図 7 ブルーベリー原果汁 (a)、凍結濃縮液 (b) およびその発酵液 (c) のヘッドスペース香気成分分布 (ピーク成分は表 7 参照)

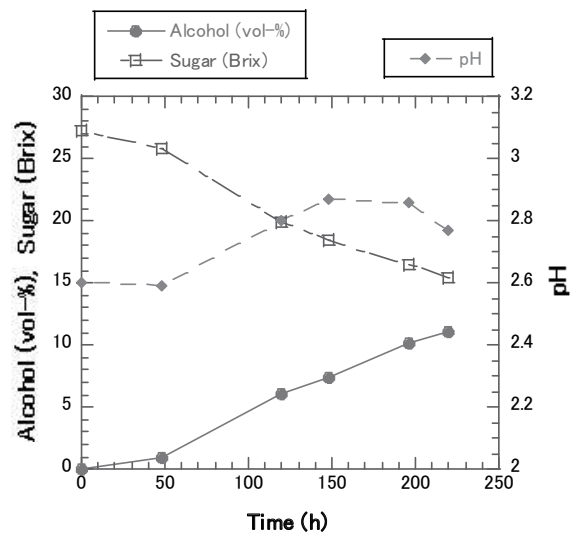


図 8 界面前進凍結濃縮ブルーベリー果汁の発酵経過

種ブドウ、ルビーロマン (*Vitis Labruscana* Bailey 'Ruby Roman') に適用した。まず、ルビー

表 7 ブルーベリー果汁凍結濃縮液およびその発酵液のヘッドスペース香気成分分布 (対 IS 相対ピーク面積)

ピーク番号	成分	濃縮液	濃縮発酵液
1	Ethyl acetate	ND**	1.73
2	Ethanol	0.288	72.7
3	3-Methylbutyl acetate	ND	1.74
4	2-Heptanone	0.093	ND
5	3-Methyl-1-butanol	ND	6.80
6	Ethyl hexanoate	ND	2.39
7	Hexyl acetate	ND	0.284
8	Hexanol	0.161	ND
IS*	Cyclohexanol	1.0	1.0
9	Ethyl octanoate	ND	14.3
10	Acetic acid	0.080	ND
11	Linalool	1.53	1.93
12	Ethyl decanoate	ND	20.3
13	Ethyl 9-decanoate	ND	4.55
14	α -Terpineol	0.482	1.38
15	Benzene ethanol	ND	6.48
16	Octanoic acid	ND	2.94
17	Decanoic acid	ND	3.45

*) 内部標準 (1ppm Cyclohexanol)

***) 不検出

ロマン（規格外品）の果汁を界面前進凍結濃縮した結果を表8に示す。原液糖度は14.6 Brixで、これをそのままワイン発酵するには糖度が不足しており補糖の必要があるが、これを凍結濃縮することによって、糖度を23.0 Brixにまで高めることができた。

表8 ルビーロマン果汁の界面前進凍結濃縮

	体積(mL)	濃度(Brix)	収率(%)
原液	12180	14.6	-
濃縮液	4250	23.0	62.5
氷	7930	7.4	37.5
比率	2.87	1.58	-

ルビーロマン果汁の界面前進凍結濃縮前後の有機酸分布の比較を表9に示す。凍結濃縮により有機酸分布はほとんど変化していないことがわかる。また、香気成分についても同様な分析を行った結果、濃縮に伴う香気成分分布プロフィールはほとんど変化しないことがわかった（データ非表示）。

凍結濃縮したルビーロマン果汁を、先のブルーベリーの場合同様の条件で発酵したところ、約15日間の発酵で、アルコール濃度14.5 vol%の本格的ワインを得ることができた。

以上の結果は、ブドウまたはその他の果汁においても、糖度が十分でない場合、これを界面前進凍結濃縮することによって、補糖を必要とせずに、本格的ワイン発酵への可能性が期待できることを示している。実際、われわれは、これまでに同様な手法を用いて、新しいタイプのリングワイン（Miyawaki et al., 2016b）、パイナップルワイン（宮脇他, 2017c）などに関する提案を行ってきた。

表9 ルビーロマン果汁の界面前進凍結濃縮における有機酸分布の変化 (g/L)

成分	原液	濃縮還元液
Citric acid	0.03	0.04
Malic acid	1.70	1.87
Pyroglutamic acid	0.18	0.20
Acetic acid	0.07	0.06
Succinic acid	0.03	0.01
Total acid	2.01	2.18

4. おわりに

高品質濃縮法としての界面前進凍結濃縮法について、小型試験装置の開発、その操作原理の解明、スケールアップ法の開発、そして高濃度試料に対する溶質の氷結晶への取り込み対策としての氷結晶部分融解法の適用、などによって、本方法の技術課題をほぼ克服することができた。そして、この方法をいくつかの石川県特産品に適用し、加賀棒茶高品質濃縮品、高濃度日本酒、補糖不要のブルーベリーワイン、およびルビーロマンワインなど、これまでにない食品新素材を提案することができた。

界面前進凍結濃縮法は液状食品の汎用高品質濃縮技術であり、ここで紹介した方法以外にもいろいろな用途開発が期待される。しかしながら、最終的に実用化プロセスとして成立するためには濃縮コストとそれに伴う付加価値とのバランスが重要になる。今後は、このことを十分踏まえた上で、本技術の一層の普及によるこれまでに無い高品質高付加価値食品新素材開発を目指してゆきたいと考えている。

謝 辞

本研究は、農林水産省「新たな農林水産政策を推進する実用技術開発事業」(平成20～22年度)、(独) 科学技術振興機構「研究成果最適展開支援プログラム (A-Step)」(平成23年度)、経済産業省「戦略的基盤技術高度化支援事業」(平成24～26年度)による助成を受けた。ここに記して謝意を表し、さらに、これら研究コンソーシアムに参加・共同研究して頂いたメンバーの全ての皆様に厚く御礼申し上げる。

引用文献

- Deshpande, S. S., Bolin, H. R., Salunkhe, R. D. 1982. Freeze concentration of fruit juices. Food Technol. 36: 68-82.
- Flesland, O. 1996. Freeze concentration by layer crystallization. Dry. Technol. 13: 1713-1739.
- Gunathilake, M., Dozen, M., Shimmura, K., Miyawaki, O. 2014a. An apparatus for partial ice-melting to improve yield in progressive freeze-concentration. J. Food Eng. 142: 64-69.
- Gunathilake, M., Shimmura, K., Dozen, M., Miyawaki, O. 2014b. Flavor retention in progressive freeze-concentration for concentration of coffee extract and pear (La France) juice flavor concentrate.

- Food Sci. Technol. Res. 20: 547-554.
- Hernandez, E., Raventos, M., Auleda, J. M., Ibarz, A. 2009. Concentration of apple and pear juices in a multi-plate freeze concentrator. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 10: 348-355.
- Huige, N. J. J., Thijssen, H. A. C. 1972. Production of large crystals by continuous ripening in a stirrer tank. *J. Cryst. Growth.* 13/14: 483-487.
- Johnson, W. E. 1993. The story of freeze desalting. *Desalin. Water Reuse.* 3: 20-27.
- Liu, L., Miyawaki, O., Nakamura, K. 1997. Progressive freeze-concentration of model liquid food. *Food Sci. Technol. Intern. Tokyo.* 3: 348-352.
- Liu, L., Fujii, T., Hayakawa, K., Miyawaki, O. 1998. Prevention of initial supercooling in progressive freeze-concentration. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 62: 2467-2469.
- Matthews, J. S., Coggeshall, N. D. 1959. Concentration of impurities from organic compounds by progressive freezing. *Anal. Chem.* 31: 1124-1125.
- Miyawaki, O., Liu, L., Nakamura, K. 1998. Effective partition constant of solute between solid and liquid phases in progressive freeze-concentration. *J. Food Sci.* 63: 756-758.
- Miyawaki, O., Liu, L., Shirai, Y., Sakashita, S., Kagitani, K. 2005. Tubular ice system for scale-up of progressive freeze-concentration. *J. Food Eng.* 69: 107-113.
- Miyawaki, O., Kato, S., Watabe, K. 2012. Yield improvement in progressive freeze-concentration by partial melting of ice. *J. Food Eng.* 108: 377-382.
- Miyawaki, O., Omote, C., Gunathilake, M., Ishisaki, K., Miwa, S., Tagami, A., Kitano, S. 2016a. Integrated system of progressive freeze-concentration combined with partial ice melting for yield improvement. *J. Food Eng.* 184: 38-43.
- Miyawaki, O., Gunathilake, M., Omote, C., Koyanagi, T., Sasaki, T., Take, H., Matsuda, A., Ishisaki, K., Miwa, S., Kitano, S. 2016b. Progressive freeze-concentration of apple juice and its application to produce a new type apple wine. *J. Food Eng.* 171: 153-158.
- 宮脇長人・北野滋. 2014. 界面前進凍結濃縮システム. 特許第5656037.
- 宮脇長人・表千晶・小柳喬・笹木哲也・武春美・松田章・北野滋. 2017a. 日本酒の界面前進凍結濃縮. *日本食品科学工学会誌.* 68: 98-101.
- 宮脇長人・表千晶・小柳喬・笹木哲也・武春美・松田章・田所佳奈・三輪章志・北野滋. 2017b. ブルーベリー果汁の界面前進凍結濃縮とそれを用いたブルーベリーワイン製造. *日本食品工学会誌.* 18: 45-51.
- 宮脇長人・表千晶・小柳喬・笹木哲也・武春美・松田章・田所佳奈・三輪章志・北野滋. 2017c. パイナップル果汁の界面前進凍結濃縮とそのワイン製造への応用. *日本食品科学工学会誌.* 64: 256-252.
- Muller, J. G. 1967. Freeze concentration of food liquids: Theory, practice, and economics. *Food Technol.* 21: 49-61.
- Sanchez, J., Ruiz, Y., Raventos, M., Auleda, J. M., Hernandez, E. 2010. Progressive freeze concentration of orange juice in a pilot plant falling film. *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 11: 644-651.
- Shapiro, J. 1961. Freezing-out, a safe technique for concentration of dilute solutions. *Science.* 133: 2063-2064.
- 飛塚幸喜・安食雄介・野内義之・宮脇長人. 2010a. ラフランス香気成分の界面前進凍結濃縮. *日本食品工学会誌.* 11: 31-36.
- 飛塚幸喜・安食雄介・野内義之・宮脇長人. 2010b. モモ果実香気成分の界面前進凍結濃縮. *日本食品工学会誌.* 11: 141-145.
- 渡邊淳史・宮脇長人・渡辺学・鈴木徹. 2013. 界面前進凍結濃縮法における氷相への溶質取り込み機構について. *日本食品工学会誌.* 14: 163-168.