報 文

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

宮脇長人^{1*}, 表 千晶¹, 小柳 喬¹, 笹木哲也², 武 春美²,
松田 章², 田所佳奈³, 三輪章志³, 北野 滋⁴

¹ 石川県立大学生物資源環境学部

² 石川県工業試験場

³ 石川県農林総合研究センター

⁴ 明和工業(株)

Progressive Freeze-concentration of Pineapple Juice and its Application to Wine Production

Osato Miyawaki^{1*}, Chiaki Omote¹, Takashi Koyanagi¹, Tetsuya Sasaki², Harumi Take²,
Akira Matsuda², Kana Tadokoro³, Shoji Miwa³ and Shigeru Kitano⁴

¹ Ishikawa Prefectural University, Faculty of Bioresources and Environmental Sciences,
1-308 Suematsu, Nonoichi, Ishikawa 921-8836

² Industrial Research Institute of Ishikawa, 2-1 Kuratsuki, Kanazawa, Ishikawa 920-8203

³ Ishikawa Agriculture and Forestry Research Center, Bo 295-1 Saida, Kanazawa, Ishikawa 920-3198

⁴ Maywa Co. Ltd., 3-8-1 Minato, Kanazawa, Ishikawa 920-0211

Pineapple juice was concentrated from 13.0 to 22.3 Brix by progressive freeze-concentration (PFC). The distributions of organic acids and flavors were measured and no substantial changes were observed in the component profiles before and after PFC concentration. The PFC-concentrated pineapple juice was fermented to produce pineapple wine with an ethanol concentration as high as 12.7 vol-%, indicating that a sufficient alcohol level can be obtained using PFC concentration without chaptalisation. After fermentation, acetic acid and succinic acid increased in the organic acid distribution. In terms of flavors, several of the esters in the original juice disappeared, while fermentation products, such as ethanol, 3-methyl-1-butanol, ethyl octanoate, ethyl decanoate, methyl 3-acetoxyhexanoate and benzene ethanol, appeared after fermentation. Generally, the pineapple wine retained enough amount of flavors present in the original juice. These findings suggest that a new-type pineapple wine, presently not available on the market, can be produced by PFC.

(Received Nov. 8, 2016; Accepted Dec. 21, 2016)

Keywords : progressive freeze-concentration, pineapple juice, organic acid distribution, flavor distribution, pineapple wine

キーワード : 界面前進凍結濃縮, パイナップル果汁, 有機酸分布, 香気成分分布, パイナップルワイン

これまでに種々の果実を原料とするワイン(果実酒)が製造されてきている¹⁾が, ブドウ以外を原料とする場合, 糖度が低い場合, 十分なアルコール濃度を得るためには補糖の必要がある^{2,3)}。ブドウを原料とする場合においても, 気候等の影響で糖度が不十分の場合には補糖が認められることがありこれをシャプタリゼーションという。パイナップルにおいても果汁をそのまま発酵する場合, 糖度は13%程度であるため十分なアルコール濃度は得られず, これまでのパイナップルワイン生産の試み^{4)~6)}においてはいずれも補糖を必要としている。

一方, 果汁を発酵前に濃縮して原料糖度を上げて, 補糖を必要とすることなくワイン製造を行う方法がある。この

ための濃縮法として, 蒸発法, 膜濃縮法, 凍結濃縮法があるが, 蒸発法は香気成分がほとんど散逸してしまい, 膜濃縮法も果汁濃縮においてはフレーバーバランスが濃縮前後でかなり変化するため, このような目的のための濃縮法としては凍結濃縮法が最適である⁷⁾。しかしながら, 従来法の凍結濃縮法は多数の微細氷結晶を成長させることにより濃縮を行う懸濁結晶法⁸⁾に基づいており, これは大規模で複雑なシステムを必要とし, 平均滞留時間の極めて長い連続操作方式に限られるため, このような比較的規模の小さい濃縮操作には適していない。

これに対して, われわれは界面前進凍結濃縮を提案しており, これは, 系に唯一の巨大氷結晶を成長させて凍結

¹ 〒921-8836 石川県野々市市末松 1-308, ² 〒920-8203 石川県金沢市鞍月 2-1, ³ 〒920-3198 石川県金沢市才田町戊 295-1

⁴ 〒920-0211 石川県金沢市湊 3-8-1

*連絡先 (Corresponding author), osatomiyawaki@yahoo.co.jp

濃縮を行う方法⁹⁾で、従来法の懸濁結晶法と比較して、システム単純化によるコスト低下が期待される。さらにこの方法は、100 mL 規模の小規模試験装置から、100 L 規模の循環流壁面冷却方式のスケールアップ装置¹⁰⁾まで、幅広いラインアップを描えることができる回分操作方式で、フレキシビリティが高く、これまでに凍結濃縮を適用することのできなかった素材に対しても幅広く適用できる¹¹⁾。また、界面前進凍結濃縮法においては、高濃度試料において氷結晶への溶質取り込みによる収率低下が大きな欠点であった。そこで、このための対策として、不純物を含む氷結晶をゆっくり融解するとき、最初の画分ほど濃度が高いことを利用する氷結晶部分融解法による収率改善¹²⁾、そのための装置開発¹³⁾、そして界面前進凍結濃縮法と氷結晶部分融解装置を組み合わせた統合装置¹⁴⁾を提案してきた。

前報¹⁵⁾において、われわれは、リンゴ果汁を界面前進凍結濃縮し、これを発酵することによって補糖を必要とすることなく、十分高いアルコール濃度のリンゴワインが生産できることを示した。本論文においては、パイナップル果汁の濃縮に界面前進凍結濃縮を適用し、濃縮前後の各成分分布の変化について検討を加え、さらに、濃縮果汁を発酵させてパイナップルワインを試作した結果について報告する。

実験方法

1. 試料および試薬

パイナップル果汁は(株)果香より提供された。エタノール濃度分析にはF-kit (J.K. International, Tokyo)を用いた。その他の試薬は全て特級を用いた。

2. 試料氷点温度の測定

3 mL 程度の試料をプラスチック・チューブに入れ、精度 0.01℃のサーミスター (D-641, Technotron, Tokyo) を挿入後、-25℃の低温恒温槽で完全凍結させ、これをボルテックスで攪拌しながら室温で融解し、融解曲線の解析から氷点温度を求めた¹⁶⁾。

3. 界面前進凍結濃縮

パイナップル果汁は、循環流壁面冷却型界面前進凍結濃縮装置¹⁰⁾ (MFC-10, Mayekawa, Tokyo) を用い、予め純水を用いて種板製氷した装置内に、氷点まで予冷した試料を素早く導入後、試料を循環ポンプで循環しつつ、冷媒温度をプログラム制御して凍結濃縮を行った。濃縮中における生成氷結晶体積は、水→氷への相変化に伴う体積膨張 (9.03 %) による系からの試料のオーバーフロー体積から、また試料濃度は濃縮に伴う氷点降下による試料品温の低下から推定した。濃縮終了後、濃縮液および生成氷結晶 (融解後) の体積および屈折率計 (APAL-1, As One, Osaka) により Brix 濃度を測定し、これらをそれぞれ、 V_{conc} 、 C_{conc} 、および、 V_{ice} 、 C_{ice} として収率 Y_i を以下の式により計算した。

$$Y_i = (V_i \times C_i) / (V_{conc} \times C_{conc} + V_{ice} \times C_{ice}) \quad (1)$$

ここに、 i は、 $conc$ または ice である。

また、濃縮液の一部について、これを Brix 基準で濃縮前原液と同等になるまで蒸留水を加えて希釈し、これを濃縮還元液として分析に供した。

4. 凍結濃縮果汁の発酵

凍結濃縮果汁は低温殺菌 (63℃, 30 分) ののち、100 ppm の亜硫酸ナトリウムを添加した。酵母 (*Saccharomyces cerevisiae*, OC2) は 20 mL の YPD 培地で、30℃において 24 時間前培養後、菌体を遠心分離 (5000 rpm, 3min) し、5 mL の濃縮果汁で洗浄し、これを 900 mL の濃縮果汁に植菌、25℃において静置培養を行った。

5. 有機酸分析

有機酸分析計 (ICS-1500, Thermo Fisher Scientific, Kana-gawa) を用い、カラム (IonPac ICE-AS6; 250 mm×9 mm)、試料注入量 10 μL、カラム温度 18℃、移動相 0.4 mmol/L ヘプタフルオロ酪酸、流速 1.0 mL/min の条件で、電気伝導度検出器を用いて有機酸を分析した。なお、本研究における有機酸分析ほか、以下の香気成分分析、味分析において、分析目的は成分の精密分析よりも濃縮・発酵におけるプロフィール変化の検出であり、またそれぞれの分析操作自体の信頼性は十分高いため、すべて単回測定とした。

6. 香気成分分析

試料 5 mL を 20 mL バイアルに入れ、固相マイクロ抽出 (SPME) 法 (ファイバー DVB/Car/PDMS, Supelco Analytical, PA, USA) により、試料温度 50℃で 30 分間、ヘッドスペースの香気成分を吸着した。ファイバーに吸着した香気成分をガスクロマトグラフ質量分析計 (7890 A/5975C, Agilent Technologies, Tokyo) により、カラム (DB-WAX; 60 m×0.25 mm×0.15 μm)、注入口温度 230℃、オープン温度 40℃ (10min) → 5℃/10min → 230℃ (12min)、スプリット比 1:2 の条件で分析した。内部標準として 1 ppm のシクロヘキサノールを試料に添加した。

7. 味分析

味認識装置 (SA402, Intelligent Sensor Technology, Kana-gawa) を用いた。味覚センサーは旨味センサー (AAE)、塩味センサー (CTO)、酸味センサー (CAO)、苦味センサー (COO)、渋味センサー (AE1) を用いた。

実験結果および考察

1. パイナップル果汁の界面前進凍結濃縮

図 1 にパイナップル果汁 (氷点温度 -1.23℃) を循環流壁面冷却界面前進凍結濃縮装置を用いて濃縮した際のプログラム制御された冷媒温度と、それに伴う生成氷結晶体積および試料温度の経時変化を示す。冷媒温度を 120 分にわたって、-4℃から-20℃まで徐々に低下させた結果、推定 7.4 L の氷結晶が生成し、この間、試料温度は初期の -1.23℃

から、濃縮に伴い、 -2.5°C まで徐々に低下していることがわかる。凍結濃縮結果を表1にまとめて示す。12.2Lの原果汁が体積比2.90倍、Brix比1.72倍濃縮され、糖度は13.0から22.3Brixに上昇し、収率は68.5%であった。なお、収率については生成氷結晶に対して氷結晶部分融解法¹²⁾¹³⁾を適用することにより改善可能であり、実際この場合、生成氷結晶の38%を部分融解して成分を回収することによって収率を88.4%にまで改善することができた(データ非表示)。

表2にはパイナップル果汁の界面前進凍結濃縮前後の有機酸分析結果を示す。有機酸としては、クエン酸、リンゴ酸が多く含まれており、これらは凍結濃縮に伴いそれぞれ濃縮されているが、Brix基準での濃縮還元後は、濃縮前果汁の成分組成にほぼ完全に回復していることがわかる。界面前進凍結濃縮法においては、固液界面において成分は分離・濃縮されるものの、一部は生成氷結晶に取り込まれるため、この機構を明らかにするために氷結晶構造解析を行った結果、成分の氷結晶への取り込みは不完全氷結晶粒塊間隙への機械的取り込みであり¹⁷⁾、成分非選択的であることをこれまでにわれわれは明らかにしてきた¹⁸⁾。この点において、界面前進凍結濃縮法における分離機構は、他の

濃縮法である、蒸発法や膜濃縮法における成分選択的分離機構とは大きく異なる。このため、界面前進凍結濃縮法では濃縮液のみならず、生成氷結晶においても、取り込まれる成分分布プロフィールは濃縮前原液と比較してほとんど変化しないことが大きな特長である。

図2には濃縮前後のパイナップル果汁の味センサーによる比較結果を示す。この図においても、濃縮前原液と濃縮還元液とでは味プロフィールにほとんど差のないことがわかる。

図3には濃縮前後のパイナップル果汁のSPME法によるヘッドスペース香気成分分析におけるクロマトグラムの比較結果を示す。濃縮前果汁原液(図3(a))と濃縮還元液(図3(d))の香気成分プロフィールは良く似ており、また、氷においてもピーク値はそれぞれ低下しているものの、プロフィールは、あまり変化していないことがわかる。このことは、前述の界面前進凍結濃縮における成分非選択的分離機構の反映であると思われる。

表3には香気成分分析のとりまとめ結果を示す。パイナップル果汁香気成分に関して、Elssら¹⁹⁾は、液-液有機溶媒抽出による分析を行い、methyl 2-methylbutanoate, methyl 3-methylthiopropionate, 2,5-dimethyl-4-methoxy-3(2H)-furanone (mesifurane), 2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone (furanol)などを主要成分として報告しており、一方、伊藤ら²⁰⁾は、Porapak Qカラム吸着成分をジェチルエーテル脱着して分析し、methyl 2-methylbutanoate, ethyl 2-methylbutanoate, methyl hexanoate, ethyl hexanoate, methyl 3-methylthiopropionate, ethyl 3-methylthiopropionate, mesifuran, furaneolなどを主要成分として報告している。表3においてもこれらの主要成分はfuranolを除いて全て検出されている。furanolが検出されなかったのは、上記報告と異なり、ここでは香気成分の抽出法にSPME法を用いており、使用した樹脂との親和性が低かったことが

図1 循環流壁面冷却型界面前進凍結濃縮装置によるパイナップル果汁の濃縮における冷媒温度、試料液温度、および生成氷結晶体積の経時変化

表1 界面前進凍結濃縮法によるパイナップル果汁の濃縮

	体積 (mL)	Brix (%)	収率 (%)
パイナップル原液	12180	13.0	—
濃縮液	4200	22.3	68.5
生成氷結晶	7980	5.4	31.5
濃縮比率	2.90	1.72	—

表2 パイナップル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)

	ピルビン酸	クエン酸	リンゴ酸	乳酸	酢酸	コハク酸	全有機酸
パイナップル原液	0.03	5.27	1.24	0.07	0.15	ND	6.76
濃縮液	0.09	10.10	2.22	0.13	0.24	ND	12.78
生成氷結晶	0.01	1.90	0.37	0.01	0.05	ND	2.34
濃縮還元液	0.04	5.91	1.33	0.08	0.17	ND	7.53
濃縮後発酵液	0.19	9.74	1.90	0.29	0.65	0.53	13.30

原因であると推測される。

表3における香気成分分布を濃縮前原液と濃縮還元液とで比較をすると、ethyl 2-methylbutanoate や ethyl hexanoate など、やや減少した成分はあるものの、他の成分にはそれほど大きな変化はなく、図3(a) と図3(d) のGC クロマトグラムの比較からも、全体としてのフレーバープロフィールはそれほど変化していないように思われる。

2. 凍結濃縮果汁の発酵によるパイナップルワイン製造

界面前進凍結濃縮したパイナップル果汁を発酵させてパイナップルワインの製造を試みた。図4にその発酵経過を示す。約2週間の発酵において、アルコール濃度は12.7 vol-% となり、これに伴ってBrix 濃度は22.2 から9.1 Brix まで低下し、その間 pH は3.47 から3.78 まで僅かに上昇している。但し、Brix 濃度は発酵により生成したエタノー

図2 パイナップル果汁の界面前進凍結濃縮前後における味覚センサーによる味分析結果の比較

ルによっても影響されるため、その値の変化は残糖濃度の目安ではあるものの正確な値ではない。以上の結果により、本方法においては補糖を必要とすることなく、十分なアルコール濃度のパイナップルワインを製造できることが示された。

表2には、発酵後の有機酸分布を示しており、これによれば、クエン酸、リンゴ酸が僅かに減少、ピルビン酸、乳酸が僅かに増加、酢酸、コハク酸が大きく増加、結果として全有機酸量は僅かに増加している。

図5には濃縮パイナップル果汁発酵液のヘッドスペース香気成分のGC クロマトグラムを示す。これを、図3(b) の発酵前濃縮果汁の香気成分 GC クロマトグラムと比較すると大きく異なっていることがわかる。表4に発酵前後の香気成分を詳細に比較した結果を示す。濃縮果汁の香気成分のうち、methyl 2-methylbutanoate, ethyl 2-methylbutanoate, methyl hexanoate などのエステル類は発酵により消失し、methyl 3-methylthiopropionate も大きく減少している。一方、ethanol, 3-methyl-1-butanol, ethyl octanoate, ethyl decanoate, methyl 3-acetoxyhexanoate, benzene ethanol などは発酵により新たに生じており、また、acetic acid, octanoic acid は発酵により大きく増加している。

以上の発酵後の香気成分分析結果を、以前に行った界面前進凍結濃縮リング果汁を同一酵母を用いて発酵させたリングワイン試作結果¹⁵⁾と比較すると、3-methyl-1-butanol (isoamyl alcohol), ethyl hexanoate, ethyl octanoate, ethyl decanoate, benzene ethanol (phenethyl alcohol), octanoic acid などの発酵主要産物は共通に見ることができる。しかしながら、ethyl acetate, methyl 3-acetoxyhexanoate, β -phenethyl acetate, 2-methoxy-4-vinylphenol などはパイナップル発酵産物にのみ、ethyl 9-decenoate, ethyl dodecanoate はリングワイン発酵産物にのみ見られることは興味深い。

以上の結果は、界面前進凍結濃縮果汁を用いて試作したパイナップルワインの香気成分分布は、酵母による発酵で

表3 パイナップル果汁の界面前進凍結濃縮における香気成分（相対ピーク面積）の変化

ピーク No.	成分	原液	濃縮液	生成氷結晶	濃縮還元液
1	Ethyl acetate	0.840	1.138	0.219	0.675
3	Methyl 2-methylbutanoate	0.646	0.808	0.126	0.527
4	Ethyl 2-methylbutanoate	0.721	0.683	0.160	0.480
5	3-Methylbutyl acetate	0.125	0.248	0.058	0.175
6	Methyl hexanoate	2.601	2.307	0.635	1.726
8	Ethyl hexanoate	1.591	1.257	0.211	0.776
IS	Cyclohexanol	1.000	1.000	1.000	1.000
10	Acetic acid	0.207	0.235	0.037	0.110
11	Methyl 3-methylthiopropionate	1.009	2.440	0.405	1.258
12	Ethyl 3-methylthiopropionate	0.876	2.075	0.238	0.958
13	2,5-Dimethyl-4-methoxy-3(2H)-furanone	0.192	0.397	0.054	0.171
18	Octanoic acid	0.230	0.480	ND	0.117
21	4-Allylphenol	0.195	0.449	0.043	0.163

図 3 パイナップル果汁の界面前進凍結濃縮前後における SPME 法によるヘッドスペース香気成分分析における GC クロマトグラムの比較 (a, 濃縮前果汁原液; b, 濃縮液; c, 氷; d, 濃縮還元液; ピーク成分は表 3 に表示)

生じた成分が大きな部分を占め、残る部分をパイナップル果汁成分が補う形で構成されていることを示している。しかしながら、簡易的官能検査を試みた結果、試作パイナップルワインには良好なパイナップル香気成分が十分に保たれていることがわかった。

要 約

循環流壁面冷却型界面前進凍結濃縮装置を用いてパイナップル果汁の凍結濃縮を行い、糖度を 13.0Brix から 22.3Brix に濃縮することができた。濃縮果汁を Brix 基準で濃縮還元し、濃縮前試料と有機酸分布および香気成分分布を比較した。有機酸分布については濃縮前後でほとんど変化はなく、また、香気成分分布についても、その分布プロフィールはそれほど変化していないことがわかった。

凍結濃縮果汁を発酵させてパイナップルワインを試作し

た結果、アルコール濃度は 12.7 vol-% となり、本方法によれば補糖を必要とすることなく、十分に高いアルコール濃度が得られることがわかった。パイナップルワインの有機酸分布においては、発酵により酢酸、コハク酸が大きく増加した。また香気成分分析においては、発酵により原果汁香気成分のうちエステル類のいくつかは消失し、これに代って、ethanol, 3-methyl-1-butanol, ethyl octanoate, ethyl decanoate, methyl 3-acetoxyhexanoate, benzene ethanol な

表 4 凍結濃縮パイナップル果汁の発酵前後における香気成分（相対ピーク面積）の変化

ピーク No.	成分	保持時間 (min)	凍結濃縮液	発酵液
1	Ethyl acetate	9.6	1.138	2.068
2	Ethanol	12.2	ND	81.38
3	Methyl 2-methylbutanoate	14.7	0.808	ND
4	Ethyl 2-methylbutanoate	16.6	0.683	ND
5	3-Methylbutyl acetate	19.4	0.248	1.237
6	Methyl hexanoate	21.7	2.307	ND
7	3-Methyl-1-butanol	23.1	ND	4.609
8	Ethyl hexanoate	23.4	1.257	3.109
IS	Cyclohexanol	29.3	1.000	1.000
9	Ethyl octanoate	29.9	ND	9.028
10	Acetic acid	30.2	0.235	3.239
11	Methyl 3-methylthiopropionate	32.4	2.440	0.432
12	Ethyl 3-methylthiopropionate	33.5	2.075	0.969
13	2,5-Dimethyl-4-methoxy-3(2H)-furanone	34.3	0.397	0.236
14	Ethyl decanoate	35.3	ND	20.32
15	Methyl 3-acetoxyhexanoate	36.3	ND	6.184
16	β -Phenethyl acetate	39.5	ND	1.282
17	Benzene ethanol	41.5	ND	3.566
18	Octanoic acid	44.2	0.480	2.290
19	2-Methoxy-4-vinylphenol	47.0	ND	1.247
20	Decanoic acid	48.2	ND	0.510
21	4-Allylphenol	49.5	0.449	0.569
22	4-Vinylphenol	50.6	ND	1.072

図 4 凍結濃縮パイナップル果汁の発酵における成分の経時変化

図 5 凍結濃縮果汁発酵液（パイナップルワイン）の SPME 法によるヘッドスペース香気分析における GC クロマトグラム（ピーク成分は表 4 に表示）

ど、発酵生産物が大きく増大したものの、試作パイナップルワインは全体としてはパイナップル香気成分を十分保持していることがわかった。以上により、界面前進凍結濃縮果汁を用いることで、これまでに無い、新しいタイプのパイナップルワイン製造への可能性が示された。

(株)果香によるパイナップル果汁の提供に感謝する。本研究の一部は平成26年度経済産業省戦略的基盤技術高度化支援事業の助成によるものである。

文 献

- 1) Umesh, B.J. and Bapat, V.A. (2015). Wines from fruits other than grapes: Current status and future prospects. *Food Biosci.*, **9**, 80–96.
- 2) Satora, P., Sroka, P., Duda-Chodak, A., Tarko, T., and Tuszyński, T. (2008). The profile of volatile compounds and polyphenols in wines produced from dessert varieties of apples. *Food Chem.*, **111**, 513–519.
- 3) Duarte, W.F., Dias, D.R., Oliveira, J.M., Teixeira, J.A., de Almeida e Silva, J.B., and Schwan, R.F. (2010). Characterization of different fruits wines made from cacao, cupuassu, gabiroba, jaboticaba and unbú. *LWT-Food Sci. Technol.*, **43**, 1546–1572.
- 4) Ayogu, T.E. (1999). Evaluation of the performance of a yeast isolate from Nigerian palm wine in wine production from pineapple fruits. *Biores. Technol.*, **69**, 189–190.
- 5) Pino, J.A. and Queris, O. (2010). Analysis of volatile compounds of pineapple wine using solid-phase microextraction techniques. *Food Chem.*, **122**, 1241–1246.
- 6) Ribeiro, L.S., Duarte, W.F., Dias, D.R., and Schwan, R.F. (2015). Fermented sugarcane and pineapple beverage produced using *Saccharomyces cerevisiae* and non-*Saccharomyces* yeast. *J. Inst. Brew.*, **121**, 262–272.
- 7) Deshpande, S.S., Bolin, H.R., and D.K. Salunkhe, D.K. (1982). Freeze concentration of fruits juices. *Food Technol.*, **36**, 68–82.
- 8) Huige, N.J.J. and Thijssen, H.A.C. (1972). Production of large crystals by continuous ripening in a stirred tank. *J. Crystal Growth*, **13/14**, 483–487.
- 9) Miyawaki, O., Liu, L., and Nakamura, K. (1998). Effective partition constant of solute between ice and liquid phases in progressive freeze-concentration. *J. Food Sci.*, **63**, 756–758.
- 10) Miyawaki, O., Liu, L., Shirai, Y., Sakashita, S., and Kagitani, K. (2005). Tubular ice system for scale-up of progressive freeze-concentration. *J. Food Eng.*, **69**, 107–113.
- 11) Miyawaki, O. (2015). Development of progressive freeze-concentration and its application to produce new regional food materials. *Reito*, **90**, 653–657 (宮脇長人. 界面前進凍結濃縮法の開発とその地域資源活用への可能性. 冷凍).
- 12) Miyawaki, O., Kato, S., and Watabe, K. (2012). Yield improvement in progressive freeze-concentration by partial melting of ice. *J. Food Eng.*, **108**, 377–382.
- 13) Gunathilake, M., Shimmura, K., Dozen, M., and Miyawaki, O. (2014). An apparatus for partial ice-melting to improve yield in progressive freeze-concentration. *J. Food Eng.*, **142**, 64–69.
- 14) Miyawaki, O., Omote, C., Gunathilake, M., Ishisaki, K., Miwa, S., Tagami, A., and Kitano, S. (2016). Integrated system of progressive freeze-concentration combined with partial ice-melting for yield improvement. *J. Food Eng.*, **184**, 38–43.
- 15) Miyawaki, O., Gunathilake, M., Omote, C., Koyanagi, T., Sasaki, T., Take, H., Matsuda, A., Ishisaki, K., Miwa, S., and Kitano, S. (2016). Progressive freeze-concentration of apple juice and its application to produce a new type apple wine. *J. Food Eng.*, **171**, 153–158.
- 16) Miyawaki, O., Saito, A., Matsuo, T., and Nakamura, K. (1997). Activity and activity coefficient of water in aqueous solutions and their relationship with solution structure parameters. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **61**, 466–469.
- 17) Watanabe, A., Miyawaki, O., Watanabe, M., and Suzuki, T. (2013). *Japan Journal for Food Engineering (Nippon Shokuhin Kagaku Kaishi)*, **14**, 163–168 (渡邊淳史, 宮脇長人, 渡辺学, 鈴木 徹, 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).
- 18) Gunathilake, M., Shimmura, K., Dozen, M., and Miyawaki, O. (2014). Flavor retention in progressive freeze-concentration of coffee extract and pear (La France) juice flavor condensate. *Food Sci. Technol. Res.*, **20**, 547–554.
- 19) Elss, S., Preston, C., Hertzog, C., Heckel, F., Richling, E., and Schreier, P. (2005). Aroma profiles of pineapple fruits (*Ananas comosus* [L.] Merr.) pineapple products. *LWT-Food Sci. Technol.*, **38**, 263–274.
- 20) Ito, Y., Arakawa, N., Takamura, A., Morinaga, Y., and Kubota, K. (2006). Potent odorants in Sweetie pineapple (*Ananas comosus* [L.] Merr. Var. Marian-gold (MG3)). *Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology (Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi)*, **53**, 121–129 (伊藤百合子, 荒川奈津枝, 高村あゆみ, 森光康次郎, 久保田紀久枝. スウィーティオパイナップルの香りに寄与する成分. 日本食品科学工学会誌).

(平成28年11月8日受付, 平成28年12月21日受理)