

冷冻及微波干燥牡蛎制品的吸附等温线及玻璃化温度

颜栋美, 侯金东, 余 炼

(广西大学轻工与食品工程学院, 广西 南宁 530004)

摘 要: 应用静态调整环境湿度法研究采用冷冻干燥和微波干燥方法进行干制的牡蛎制品在25℃的吸附等温线, 并利用差示扫描仪测定其玻璃化温度。结果表明: 干燥牡蛎的平衡水分随着水分活度(a_w)的升高而增加, BET和GAB模型对吸附等温线的拟合度都很好; 水作为塑化剂对玻璃化转变温度的影响是明显的, 随着平衡水分的增加玻璃化转变温度显著下降, 当牡蛎的干基水分含量为0.18kg/kg干基时, 两种干燥方法得到的产品此时对应的玻璃化温度均在0℃以下。

关键词: 牡蛎; 冷冻干燥; 微波干燥; 吸附等温线; 玻璃化温度

Water Sorption Isotherms and Glass Transition Temperature of Freeze-dried and Microwave-dried Oysters

YAN Dong-mei, HOU Jin-dong, YU Lian

(College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: The water sorption isotherms of microwave-dried and freeze-dried samples of oyster at 25 °C were determined by a gravimetric technique through static adjustment of environment, and the glass transition temperatures (T_g) were measured by differential scanning calorimetry (DSC). The results indicate that the equilibrium moisture content of dried oyster increased with increasing water activity (a_w), and water sorption isotherms were fitted well with the GAB and BET models. Water as a plasticizer exerted a substantial impact on T_g , which showed a significant reduction with increasing equilibrium moisture content. Both dried samples containing 0.18 kg/kg water on a dry basis exhibited a T_g below 0 °C.

Key words: oyster; freeze drying; microwave drying; water sorption isotherms; glass transition temperature

中图分类号: TS205.9

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)21-0091-05

doi:10.7506/spkx1002-6630-201321019

在研究食品的贮藏性和质量稳定性的时候除了要考虑食品的水分活度(a_w)之外, 还需综合考虑食品的玻璃化温度(T_g)。 a_w 反映了食品与水的亲和能力程度, 其大小对食品的色、香、味以及食品的稳定性的影响。以 a_w 为代表的热力学状态参数通常应用在高水分和中等水分的食品材料中, 此时水分可不受限制自由扩散; 而动力学性质经常用于中低水分含量的食品, 此时水分作为无定形固形物的塑化剂, 反应物的扩散流动性或多或少受到限制, 玻璃化温度 T_g 与动力学性质密切相关^[1]。当温度高于 T_g 时, 非晶固体处于“橡胶”态, 在这种状态, 基质和反应物分子的移动性加速, 导致干制品物理化学变化的加速, 例如发黏、塌陷、结块、风味丧失、褐变和氧化等^[2]。 T_g 在食品加工和贮藏中的作用已被许多研究者所认识并引起了重视。

a_w 和 T_g 已经被广泛应用来评价食品贮藏的稳定性。当食品处于单层水分含量时, 产品质量最稳定; 食品贮存温度等于或低于玻璃化温度 T_g (与该食品实际 a_w 相对应)时, 食品质量也处于稳定状态^[3]。近年来, 许多食品的玻璃化温度的状态图已经有文献报道。Sabani等^[4]对鲍鱼的水分吸附等温线进行研究, 探讨 a_w 与玻璃化温度对产品稳定性的影响。Rahman等^[5]研究了冻干金枪鱼制品的冷却曲线, 并用Clausius-Clapeyron公式及Gordon-Taylor模型探讨了冷却曲线与玻璃化温度的关系, 得出了金枪鱼干制品玻璃化温度为-54.2℃的结论。Ohkuma等^[6]利用差示扫描量热法研究了各种糖类物质对冻干鱼糜玻璃化温度的影响, 结论是糖类物质能提高鱼糜的玻璃化温度。Kurozama等^[7]对干燥鸡肉水解蛋白粉的研究表明, 加入麦芽糊精或阿拉伯树胶可使水产生明显的塑化效

收稿日期: 2012-08-18

基金项目: 广西自然科学基金项目(0991033)

作者简介: 颜栋美(1963—), 女, 副教授, 本科, 研究方向为水产品加工。E-mail: ydm0202@163.com

应,从而提高玻璃化温度,增强制品的贮存稳定性。这些研究成果为食品的保藏提供了理论依据。

吸附等温线描述了食品 a_w 和平衡水分含量之间的关系。吸附等温线可以用来优化干燥或者复水的条件以及决定贮藏期间产品的稳定性^[8],经常用于指导食品的加工工艺,预测食品的原料组成,正确选择食品的包装材料及方式和建立食品在贮藏过程中水分变化的模型^[7],确定控制食品的霉变和抑制微生物生长的条件。

牡蛎有很高的营养价值,新鲜牡蛎不易保藏,因此牡蛎通常是经脱水干制后再进行贮藏,脱水后的牡蛎干制品由于水分含量低,运输,贮藏和食用都很经济方便。因此本实验应用静态调整环境湿度法研究了采用微波干燥和冷冻干燥方法进行干制的牡蛎制品在25℃的吸附等温线,并采用BET和GAB模型对其进行拟合;同时利用差示扫描仪测定其玻璃化转变温度,为确定牡蛎在干制过程中最终产品的水分含量及干制品合适的贮藏温度提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

牡蛎购于广西南宁市白苍岭菜市。

CH_3COOK 、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 KI 、 NaCl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 KCl 、 KNO_3 、 K_2CO_3 、 LiCl 均为分析纯。

1.2 仪器与设备

Netzsch 200PCDSC差示扫描量热仪 德国耐驰仪器制造有限公司; HD-4型智能水分活度测量仪 无锡市华科仪器仪表有限公司; AL204电子天平 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司; DHG-9146A型电热恒温鼓风干燥箱 上海精宏设备有限公司; EM-3010EBI型微波炉合肥荣事达三洋电器股份有限公司; PYX-250Z-A恒温培养箱 广州科力智能仪器有限公司; Alpha 1-4/LD-plus冷冻干燥器 德国Christ公司; 超低温冰箱 日本Sanyo公司; JYL-c012型九阳料理机 九阳股份有限公司。

1.3 方法

1.3.1 牡蛎样品干燥处理

冷冻干燥:牡蛎去壳清洗之后沥干,用刀将其切成约0.5cm×0.5cm碎块,然后放入样品瓶中,经过超低温冰箱在-80℃冷冻48h后,样品瓶接入到冷冻干燥机的真空橡胶密封阀,在LDC-1M微处理器上点击“功能”按键显示“冷冻”、“主干燥”时搁板温度区域,触碰箭头按键调节至所需温度数值。待显示搁板实际温度(-42℃)后,开始冷冻干燥,等到样品瓶的温度升至室温相同时,即结束冷冻干燥,干燥时间90h,冻干过程结束后,缓慢打开气阀放气,等真空值与大气压值相同时,关闭电源,取出冻干物并立即用铝箔真空包装袋进行真空密封包装。

微波干燥:牡蛎去壳清洗之后沥干,均匀平铺在玻璃皿上,放入微波炉中,按微波功率4W/g进行干燥,干燥过程中每隔30s取出称量样品的质量,并计算样品的干基水分含量(牡蛎鲜样初始含水率的测定按GB 5009.3—2010《食品安全国家标准 食品中水分的测定》的直接干燥法进行操作,经测定,牡蛎鲜样平均初始含水率为82.41%)^[9],至样品的最终干基水分含量达到0.18kg/kg干基时结束干燥,取出干燥样品并立即用铝箔真空包装袋进行真空密封包装。

1.3.2 吸附等温线测定

配制 LiCl 、 CH_3COOK 、 MgCl_2 、 K_2CO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 KI 、 NaCl 和 KCl 饱和盐溶液,25℃时其对应的平衡相对湿度依次为11.3%、17.6%、32.8%、43.2%、52.9%、68.9%、75.3%和84.3%。将冷冻真空干燥处理好的样品经九阳料理机粉碎30s后平铺在培养皿中,分别放入8个底部装好上述各饱和盐溶液的干燥器中,而后干燥器放在25℃的培养箱中直到培养皿中样品的水分达到平衡,在高相对湿度的干燥器中放入装有百里香酚的小瓶,阻止平衡期间霉菌的生长^[10]。每7d测定1次样品的水分含量,直到2次测量结果误差不超过1%即达到平衡。样品的平衡水分采用GB 5009.3—2010的直接干燥法进行测定, a_w 用智能水分活度测量仪同时测出。微波干燥处理好的样品按上述同样的方法进行操作。

用BET模型^[11]和GAB模型^[12]来拟合实验数据(公式(1)、(2)),用Matlab7进行非线性回归得出方程的最佳参数。用决定系数 R^2 和平均相对偏差来评价模型的拟合效果,其中平均相对偏差如公式(3)所示。

$$\text{BET模型: } X = \frac{X_m C a_w}{(1 - a_w)[1 + (C - 1)a_w]} \quad (1)$$

式中: X_m 为单层水分含量/(kg/kg干基); C 为与吸附有关的参数; X 为平衡水分含量/(kg/kg干基)。

$$\text{GAB模型: } X = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w)[1 + (C - 1)K a_w]} \quad (2)$$

式中: X_m 为单层水分含量/(kg/kg干基); C 为与吸附有关的参数; K 为改进参数; X 为平衡水分含量/(kg/kg干基)。

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|X_i - X_{pi}|}{X_i} \quad (3)$$

式中: P 为平均相对偏差; X_{pi} 是水分含量的预测值/(kg/kg干基); X_i 是水分含量的实验值/(kg/kg干基)。

1.3.3 玻璃化温度的测定

新鲜牡蛎按照1.3.1节测定吸附等温线的方法进行干燥处理,将处理好的牡蛎样品按1.3.2节方法用8种饱和盐溶液进行水分平衡,然后称取10mg平衡后的样品放入铝坩埚中并加盖密封,等待分析。

用200PCDSC进行分析。使用液氮将温度降到0℃以下,设备用钢进行温度校正,并进行灵敏度校正。调节氮气流量为50mL/min作为保护气。设定程序为:以5℃/min的速率从室温降至-100℃,并在此温度下保持10min;再以5℃/min升温至30℃。每个样品重复测2次,数据分析用设备自带的软件进行分析。

用Gordon-Taylor模型^[13]来拟合玻璃化温度与平衡水分的关系,如公式(4)所示。

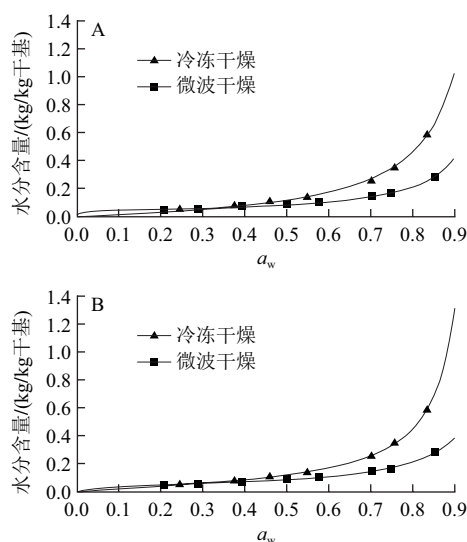
$$T_{gm} = \frac{(1-X_w)T_{gs} + kX_wT_{gw}}{1-X_w + kX_w} \quad (4)$$

式中: T_{gm} 、 T_{gs} 、 T_{gw} 分别是混合物、固体、水的玻璃化温度/℃; X_w 是水分的干基含量/(kg/kg干基); k 是Gordon-Taylor方程的参数; T_{gw} 值是-135℃。

采用Matlab 7进行非线性回归得到模型的参数 k 和 T_{gs} 。

2 结果与分析

2.1 吸附等温线



A. 实测值与BET模型拟合曲线的比较;

B. 实测值与GAB模型拟合曲线的比较。

图1 两种牡蛎干制品25℃等温吸附曲线

Fig.1 Water sorption isotherms of microwave-dried and freeze-dried oysters at 25 °C

目前有许多用来描述吸附等温线的模型,这些模型分为几类:根据单层水分的动力学模型(BET模型),根据多层水分和凝聚膜的力学模型(GAB模型),半经验模型(Ferro-Fontan、Henderson和Halsey模型),以及经验模型(Smith和Oswin模型)^[14]。BET模型是解释吸附等温线的里程碑,适用的 a_w 的范围不超过0.3~0.4;而GAB模型是最广泛使用的吸附等温线模型,在较宽范围的 a_w (0.1~0.9)都非常有效^[15]。因此采用用BET模型和GAB模

型来拟合实验数据,实验结果及经BET模型和GAB模型拟合后的吸附等温线见图1,模型的参数用Matlab7进行分析,结果见表1。

表1 吸附等温线模型参数及效果评价

Table 1 Parameters and performance characteristics of GAB and BET models of water sorption isotherms

干燥方法	模型	X_m	C	K	R^2	$P/\%$
微波干燥	BET	0.064	0.800		0.995	5.23
	GAB	0.083	19.817	0.979	0.998	3.36
冷冻干燥	BET	0.112	1.072		0.996	9.90
	GAB	0.079	2.337	1.046	0.999	3.79

由图1可知,拟合后的吸附等温线呈“S”形,属于Brunauer分类中第II类型的吸附等温线^[16],随着 a_w 的增加平衡水分也不断增加。从图1、表1还可看出,对于不同的干燥方法,BET和GAB两种模型的拟合度均较好, R^2 均能达到0.99以上,平均相对误差均小于10%^[17],因此,两种模型均适用于描述干燥牡蛎 a_w 和平衡水分含量之间的关系,并且GAB模型的平均相对误差均小于BET模型,这说明GAB模型的拟合程度更好。相对于冷冻干燥,微波干燥牡蛎制品的平衡干基水分较低,冷冻干燥的平衡水分的最大值约是微波干燥平衡水分最大值的两倍,这一方面可能是因为在微波干燥过程中损失了一部分可溶性固形物,比如蛋白质流失,导致样品在平衡的时候吸附水分的能力下降,这与其他研究者研究的冷冻干燥鲍鱼^[4]和冷冻干燥番茄^[18]得出的结果类似,另一方面是因为冷冻干燥过程是在低温及真空状态下进行,相对微波干燥过程能够阻止样品的热分解和物理结构变化,能较好地保持食品的自然物性,因此冷冻干燥处理得到的吸附等温线更接近样品的固有性质^[19]。

单层水分含量 X_m 对保证产品的稳定性有重要价值。低于 X_m ,产品的恶化速率是最低的。该实验GAB模型得到的 X_m 和BET模型得到的 X_m 值与文献中干燥鸡肉^[20]和玉米淀粉^[14]等产品的实验结果相似。

牡蛎在干藏过程中,由微生物引起的变质主要是霉变,霉菌生长要求的 a_w 较其他微生物都低,少数干性霉菌可以在 a_w 为0.65时生长,如灰绿曲霉最低 a_w 仅为0.64,因此干制食品的防霉 a_w 值要达到0.64以下才较为安全。一般地, a_w 在0.60以下,所有微生物的生长都被抑制^[21],当牡蛎干制品的 a_w 为0.6时,此时通过GAB模型拟合的曲线计算得到微波干燥制品及冷冻干燥制品其相应的干基水分含量分别为0.194、0.169kg/kg干基,而对应于干基水分含量为0.18kg/kg干基时,通过模型计算得到的微波干燥制品及冷冻干燥制品 a_w 值分别为0.57、0.62,因此,在制定新鲜牡蛎的干制工艺时,可以此作为参考依据,控制产品的干基水分含量,并综合考虑水分含量高低对制品品质的影响,以获得品质良好的产品并利于产品的保藏。

2.2 玻璃化转变温度

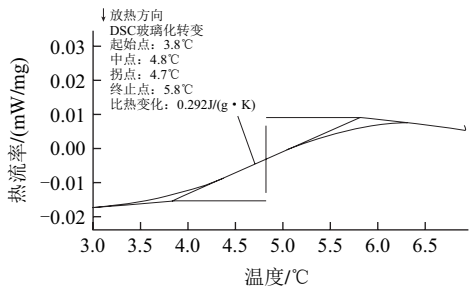


图2 在相对湿度为17.6%、CH₃COOK饱和盐溶液平衡的冷冻干燥处理样品的DSC曲线

Fig.2 DSC Thermogram of freeze-dried oyster equilibrate with saturated CH₃COOK solution under 17.6% relative humidity

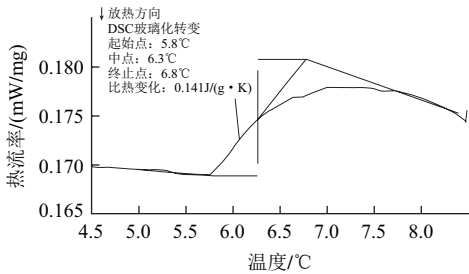


图3 在相对湿度为17.6%、CH₃COOK饱和盐溶液平衡的微波干燥处理样品的DSC曲线

Fig.3 DSC thermogram of microwave-dried oyster equilibrate with saturated CH₃COOK solution under 17.6% relative humidity

表2 不同饱和盐溶液平衡后牡蛎干制品玻璃化温度
Table 2 T_g of both dried oyster samples equilibrated with different saturated salt solutions

处理 方法	饱和盐 溶液	饱和盐溶液 相对湿度/%	牡蛎干制品水分含 量/(kg/kg干基)	玻璃化温 度 $T_g/^\circ\text{C}$
冷冻干 燥牡蛎	氯化锂	11.3	0.0421	8.7
	乙酸钾	17.6	0.0650	4.8
	氯化镁	32.8	0.0820	2.5
	碳酸钾	43.2	0.1143	-2.7
	硝酸镁	52.9	0.1320	-12.8
	碘化钾	68.9	0.2516	-18.7
	氯化钠	75.3	0.3523	-45.2
微波干 燥牡蛎	氯化钾	84.3	0.5814	-68.7
	氯化锂	11.3	0.0521	9.8
	乙酸钾	17.6	0.0652	6.3
	氯化镁	32.8	0.0750	-12.5
	碳酸钾	43.2	0.0935	-25.0
	硝酸镁	52.9	0.1152	-30.0
	碘化钾	68.9	0.1450	-67.5
	氯化钠	75.3	0.1650	-72.5
	氯化钾	84.3	0.2814	-92.5

图2、3为冷冻干燥处理和微波干燥的干制品在相对湿度为17.6%的CH₃COOK饱和盐溶液平衡后进行DSC测

试的曲线，其他7种饱和盐溶液平衡后获得的样品也有类似曲线未列出。一般来说，热分析图会显示出典型的二阶相变；由于在相变的温度下热容发生变化，因此在热流图上会出现一个阶梯变化^[22]。玻璃化温度的分析结果包括初始点、中间点、终点，本实验取中点作为被测样品的 T_g 。图2及图3显示冷冻干燥处理及微波干燥处理的牡蛎干制品在相对湿度为17.6%的CH₃COOK饱和盐溶液平衡后测得的玻璃化温度 T_g 分别为4.8℃及6.3℃。冷冻干燥处理及微波干燥处理的牡蛎干制品在8种饱和盐溶液平衡后测得 T_g 如表2所示。

根据表2绘制不同干燥方法处理的样品的 T_g 和平衡水分关系图，如图4所示。由于水的塑化作用， T_g 随着平衡水分的增加显著降低，这与其他研究者得出的当 $a_w < 0.9$ 时，水的塑化作用是明显的结论是一致的^[23]。

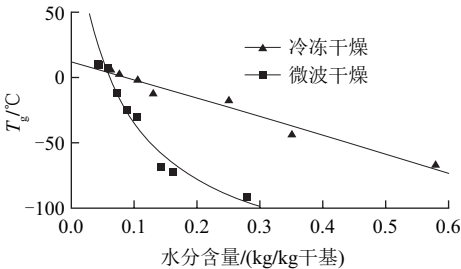


图4 牡蛎玻璃化转变温度与牡蛎干制品水分含量关系
Fig.4 Relationship between T_g and moisture content for both dried oyster samples

表3 Gordon-Taylor模型参数及效果评价
Table 3 Estimated parameter values of the Gordon-Taylor models for both dried oyster samples

干燥方法	$T_g/^\circ\text{C}$	k	R^2
微波干燥	130.9	14.69	0.963
冷冻干燥	11.5	0.91	0.970

对Gordon-Taylor模型进行非线性回归得到的参数见表3。两种干燥方法得到的参数差别较大，原因可能是由于微波干燥过程中样品的汁液流失造成的样品组成成分发生变化，比如蛋白质的流失和变性，以及两种干燥方法所得的样品结构的不同，造成在平衡过程中样品对水分的吸收能力不同，相同的平衡相对湿度下，冷冻干燥的样品吸收水分的能力大一些，其对应的水分含量要高一些。当牡蛎的干基水分含量为0.18kg/kg干基时，通过Gordon-Taylor模型计算得到玻璃化温度，微波干燥的样品为：-72.06℃，冷冻干燥的样品为：-12.89℃，两种干燥方法得到的产品此时对应的玻璃化温度均在0℃以下，也就是产品要实现在玻璃化状态下保藏，就必须要进行冻藏。

3 结 论

3.1 25℃时, BET和GAB模型对干制牡蛎吸附等温线的拟合度都很好, 吸附等温线呈“S”形, 属于Brunauer分类中第II类型的吸附线。

3.2 要抑制牡蛎干制品在贮藏期间霉菌的生长, 通过建立的GAB模型拟合曲线计算得到微波干燥制品应控制干基水分含量在0.194kg/kg干基以下, 冷冻干燥制品应控制干基水分含量在0.169kg/kg干基以下。此时相应的 a_w 值在0.60之下。

3.3 水作为塑化剂对玻璃化转变温度的影响是明显的, 随着平衡水分的增加玻璃化转变温度显著下降。牡蛎的干基水分含量为0.18kg/kg干基时, 两种干燥方法得到的产品通过非线性回归后的Gordon-Taylor模型计算的玻璃化温度均在0℃以下。

参考文献:

- [1] ANESE M, SHTYLLA I, TORREGGIANI D, et al. Water activity and viscosity-relations with glass transition temperatures in model food systems[J]. *Thermochimica Acta*, 1996, 275(1): 131-137.
- [2] BHANDARI B R, HOWES T. Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods[J]. *Journal of Food Engineering*, 1999, 40(1): 71-79.
- [3] SABLANI S S, KASAPIS S, RAHMAN M. Evaluating water activity and glass transition concepts for food stability[J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 78(1): 266-271.
- [4] SABLANI S S, KASAPIS S, RAHMAN M S, et al. Sorption isotherms and the state diagram for evaluating stability criteria of abalone[J]. *Food Research International*, 2004, 37(10): 915-924.
- [5] RAHMAN M S, KASAPIS S, GUIZANI N, et al. State diagram of tuna meat: freezing curve and glass transition[J]. *Journal of Food Engineering*, 2003, 57(4): 321-326.
- [6] OHKUMA C, KAWAI K, VIRIYARATTANASAK C, et al. Glass transition properties of frozen and freeze-dried surimi products: effects of sugar and moisture on the glass transition temperature[J]. *Food Hydrocolloids*, 2008, 22(2): 255-262.
- [7] KUROZAWA L E, PARK K J, HUBINGER M D. Effect of maltodextrin and gum arabic on water sorption and glass transition temperature of spray dried chicken meat hydrolysate protein[J]. *Journal of Food Engineering*, 2009, 91(2): 287-296.
- [8] GOULA A M, KARAPANTSIOS T D, ACHILIAS D S, et al. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp[J]. *Journal of Food Engineering*, 2008, 85(1): 73-83.
- [9] 余炼, 颜栋美, 侯金东. 牡蛎微波干燥特性及动力学研究[J]. *食品科学*, 2012, 33(11): 111-115.
- [10] GREENSPAN L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions[J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards-Physics and Chemistry*, 1977, 81(1): 89-96.
- [11] BRUNAUER S, EMMETT P H, TELLER E. Adsorption of gases in multimolecular layers[J]. *Journal of American Chemistry Society*, 1938, 60(2): 309-320.
- [12] BERG V, BRUIN C. Water activity and its estimation in food systems[M]. New York: Academic Press, 1981: 147-177.
- [13] GORDON M, TAYLOR J S. Ideal copolymers and the second order transitions of synthetic rubbers[J]. *Journal of Applied Chemistry*, 1952, 70(2): 493-500.
- [14] PENG Guilan, CHEN Xiaoguang, WU Wenfu, et al. Modeling of water sorption isotherm for corn starch[J]. *Journal of Food Engineering*, 2007, 80(2): 562-567.
- [15] TIMMERMAN E O, CHIRIFE J, IGLESIAS H A. Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters[J]. *Journal of Food Engineering*, 2001, 48(1): 19-31.
- [16] BRUNAUER S, DEMING L S, DEMING W E, et al. On a theory of the van der Waals adsorption of gases[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1940, 62(7): 1723-1732.
- [17] MCMINN W A M, MAGEE T R A. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato[J]. *Journal of Food Engineering*, 2003, 60(1): 157-165.
- [18] GIOVANELLI G, ZANONI B, LAVELLI V, et al. Water sorption, drying and antioxidant properties of dried tomato products[J]. *Journal of Food Engineering*, 2002, 52(2): 135-141.
- [19] GIOVANELLI G, ZANONI B, LAVELLI V, et al. Water sorption, drying and antioxidant properties of dried tomato products[J]. *Journal of Food Engineering*, 2002, 52(2): 135-141.
- [20] DELGADO A E, SUN Dawen. Desorption isotherms and glass transition temperature for chicken meat[J]. *Journal of Food Engineering*, 2002, 55(1): 1-8.
- [21] 孟宪军. 食品工艺学概论[M]. 北京: 中国农业出版社, 2006: 80.
- [22] TELIS V R N, SOBRAL P J A. Glass transitions for freeze-dried and air-dried tomato[J]. *Food Research International*, 2002, 35(5): 435-443.
- [23] SOBRAL P J A, TELIS V R N, HABITANTE A, et al. Phase diagram for freeze-dried persimmon[J]. *Thermochimica Acta*, 2001, 376(1): 83-89.