



行政院衛生署八十八度委託研究計劃

吸水膜之製備及其在食品包裝上之應用
Preparation of Water Absorption Film for Food
Package

研 究 報 告

執行機構： 臺灣大學 食品科技研究所

計劃主持人： 蔣丙煌 教授

研究人員： 劉佳玲 彭明月

執行期限： 87 年 7 月 1 日 至 88 年 6 月 30 日

摘要

吸水膜是由吸水中層膜，聚乙烯內層膜及聚乙烯外層膜三種材料積層製備而來。研究中以尼龍 6 做為基質樹脂，並由 12 種吸溼材料中篩選出氯化鈣及聚壓克力酸（鈉鹽），共同組成吸水中層膜，並建立一數學模式以決定具不同吸溼速率及吸溼量之中層吸水膜配方。在應用實驗方面，本研究將海苔用吸水膜包裝，儲存在 35°C、85%RH 環境下，結果發現包裝於吸水膜的海苔較包裝於聚乙烯/聚乙烯包裝袋及含有乾燥劑小包的海苔更能保持品質，其儲存期限可達 12 天之久。

關鍵詞：吸水膜，儲存期限，海苔，包裝。

ABSTRACT

The moisture absorptive film was prepared by laminating the moisture absorptive center-layer film with the PE inner-layer film and PE outer-layer film. The calcium chloride and polyacrylic acid (sodium salt), chosen from 12 moisture absorptive materials, and Nylon 6 as the basic resin, were the components for constructing the center-layer of moisture absorptive film. Mathematical models have been developed for determining the formulations that are needed for obtaining the desired moisture absorptive capacities and rates of the films. The dried laver packed in the moisture absorptive film and stored at 35°C and 85% RH could maintain its quality for at least 12 days, which was longer than the shelf life of the product packed in the PE/PE pouch containing a commercial water absorbent sachet.

Keyword: packaging; moisture absorptive film; shelf life; dried laver

目 錄

壹、前言	01
貳、研究材料與方法	03
一、實驗材料	03
二、實驗方法	04
(一)、薄膜製造	04
(二)、吸水中層膜的組成分研究	07
(三)、吸水中層膜基材之探討	08
(四)、吸水中層膜之配方研究	08
(五)、吸水膜之製備	09
(六)、乾海苔的包裝和儲存試驗	09
(七)、吸水中層膜之吸溼(水)速率、容量之探討	10
(八)、吸水中層膜之物性試驗	11
1. 薄膜厚度之測量	11
2. 機械強度之測定	11
(九)、薄膜水蒸汽透過率之測定	12
(十)、水活性測定	12
(十一)、海苔脆度之測定	12

參、結果與討論	13
(一)、吸水中層膜之組成分	13
A. 水分吸收劑之吸水能力	13
B. 吸水中層膜之物性	21
C. 吸水中層膜基質材料之影響	26
(二)、吸水中層膜配方之最適化	31
A. 吸水中層膜之配方	31
B. 吸水中層膜配方之應用性	35
(三)、吸水膜在食品包裝上之應用	38
肆、結論與建議	42
伍、參考文獻	43

圖次

照片一 熱壓成型機之外觀	06
照片二 EVOH 添加氯化鈣之吸水中層膜	25
照片三 EVOH 吸水膜與 NY 吸水膜之外觀	29
圖一、不同鹽類吸水中層膜的吸溼量	16
圖二、碳水化合物吸水膜的吸溼量	17
圖三、合成化合物吸水膜的吸溼量	18
圖四、市售乾燥劑吸水膜的吸溼量	20
圖五、比較以 NY6 及 EVOH 為基質材料製備 之吸水膜的吸溼量與時間之關係	30
圖六、不同包裝乾燥海苔在 35 °C，85% RH 儲存下水分含量的變化	40
圖七、不同包裝乾燥海苔在 35 °C，85% RH 儲存下破碎力的變化	41

表 次

表一、高分子樹脂吸水膜之吸溼效果	14
表二、以 EVOH 為基質並含有不同含量水分 吸收劑之吸水中層膜的物性比較	22
表三、EVOH、NY6 及 PVA 膜的吸溼特性	27
表四、以 NY6 為基質並添加不同含量水分吸 收劑所製備之吸水中層膜的物性比較	28
表五、依據混合式設計法所得之最大吸溼速 率與最大吸溼量之數據	32
表六、吸水膜之吸溼速率與配方組成分之迴 歸方程式中之回歸係數	33
表七、吸水中層膜之吸溼速率及吸溼量之 與預估值之比較	34
表八、吸水中膜配方組成之極值預估	36

一、前言

食品之品質劣變與水份含量關係密切，含水率高的食品，主要是受到細菌、黴菌、酵母菌等微生物污染而引起劣變，其次則是因為乾燥、硬化、澱粉老化而造成變質。含水率在 10-30% 者屬半溼性食品，其品質變化的主要因素為吸溼或乾燥所引起的變質；另外，黴菌及酵母生長亦是引起劣變之重要原因。含水率在 10% 以下之乾燥食品由微生物所造成的問題較少，而品質劣變之主因在於吸溼。吸溼所造成的影響有澱粉老化、組織改變及微生物快速生長等。因此，防溼便成了重要課題。目前市售食品之包裝中常將乾燥劑小包置入其中，避免食品吸溼造成微生物生長、品質劣變，而達到食品保存之效果。此一方法雖然方便，但卻易造成消費者誤食，且可能在放置乾燥劑小包時造成二次污染而影響食品之衛生安全性。至於其他型式之吸溼性包裝，在國內非常少見，而相關的研究更是缺乏。有鑑於此，本研究乃開發具有吸溼功能之食品包裝膜，希望此吸水膜能將包裝內的水蒸氣完全吸收，以保持包裝內食品的乾燥，避免食品因吸溼而引起物理性及化學性的變質。

塑膠製品常加入不同種類的添加劑以增加其應用性。依據所加的份量分為：1、加工助劑（process aid）：添加量（1~5%）較少，主要改善樹脂的加工性，2、改質劑（modifier）：添加量在 5~20% 之間，除了當加工助劑外，亦可改善樹脂的耐熱性及耐衝擊性等，3、共摻合體：添加量在 20~50% 或 50% 以上，成為一種新的聚合體。水份吸收劑添加在塑膠膜中之主要功能為增

加樹脂的吸濕量。本研究之構想為將適當的水分吸收劑與塑膠樹脂結合，製成吸水中層膜。將此吸水中層膜與具高水蒸汽阻隔性之外層膜，以及水蒸汽透過率高且具熱封性的內層膜積層，製成吸水膜。在吸水中層膜之研究方面，由於考慮到水份吸收劑在製膜過程中與樹脂之相容性，以及吸溼劑之吸溼效率是否會因為與塑膠材料結合而改變，因此將各種吸溼劑與樹脂結合製成薄膜，並探討其與樹脂的相容性、吸溼量及吸溼速率等，以篩選出吸水中層膜的主要配方。整體而言，本研究之重點在於探討吸水中層膜組成份、吸水中層膜最佳配方及吸水膜在食品包裝上之應用。

二、材料與方法

材料：

PVA (polyvinylalcohol, 80% hydrolyzed, Mw9000-10000); 美國 Aldrich 公司。

PVA (polyvinylalcohol, Mw72000); 德國 Merck 公司。

PVA (polyvinylalcohol, Mw70000-100000); 美國 Sigma 公司。

EVOH (polyethylene-co-vinylalcohol, VA68%); 美國 polysciences 公司。

Nylon6 (polycaprolactam, 3mm pellets, Tg 62.5 °C, Tm 228.5 °C); 美國 Aldrich 公司。

Nylon6(NY6); 聯盟包裝有限公司，台灣。

Sodium chloride (氯化鈉); 林純藥工業株式會社，大阪，日本。

Calcium chloride (氯化鈣); 德國 Merck 公司。

Potassium carbonate (碳酸鉀); 振芳香料公司，台灣。

Calcium carbonate (碳酸鈣); 振芳香料公司，台灣。

Potassium citrate (檸檬酸鉀); 振芳香料公司，台灣。

多磷酸鈉 C (P_2O_5 55%); 振芳香料公司，台灣。

特磷素 U (P_2O_5 70~80%); 振芳香料公司，台灣。

Sorbitol (山梨糖醇); 林純藥工業株式會社，大阪，日

本。

Methyl cellulose (甲基纖維素); 美國 Sigma 公司。

Hydroxypropyl-methyl cellulose (丙羥基甲基纖維素); 美國 Sigma 公司。

Starch (potato, soluble); 美國 Sigma 公司。

Silica gel 一; 市售乾燥劑(混合 silica gel), 台灣。

Silica gel 二; 市售乾燥劑(純 silica gel), 台灣。

石灰; 市售乾燥劑, 台灣。

Zeolite (A-4, 細孔直徑 4 Å); 和光純藥工業株式會社, 大阪, 日本。

Polyacrylic acid (sodium salt) (聚壓克力酸(鈉鹽)); 美國 Adrich 公司。

Polyacrylic acid (potassium salt) (聚壓克力酸(鉀鹽)); 美國 Adrich 公司。

Polyacryl amide(cationic); 美國 First chemical 公司。

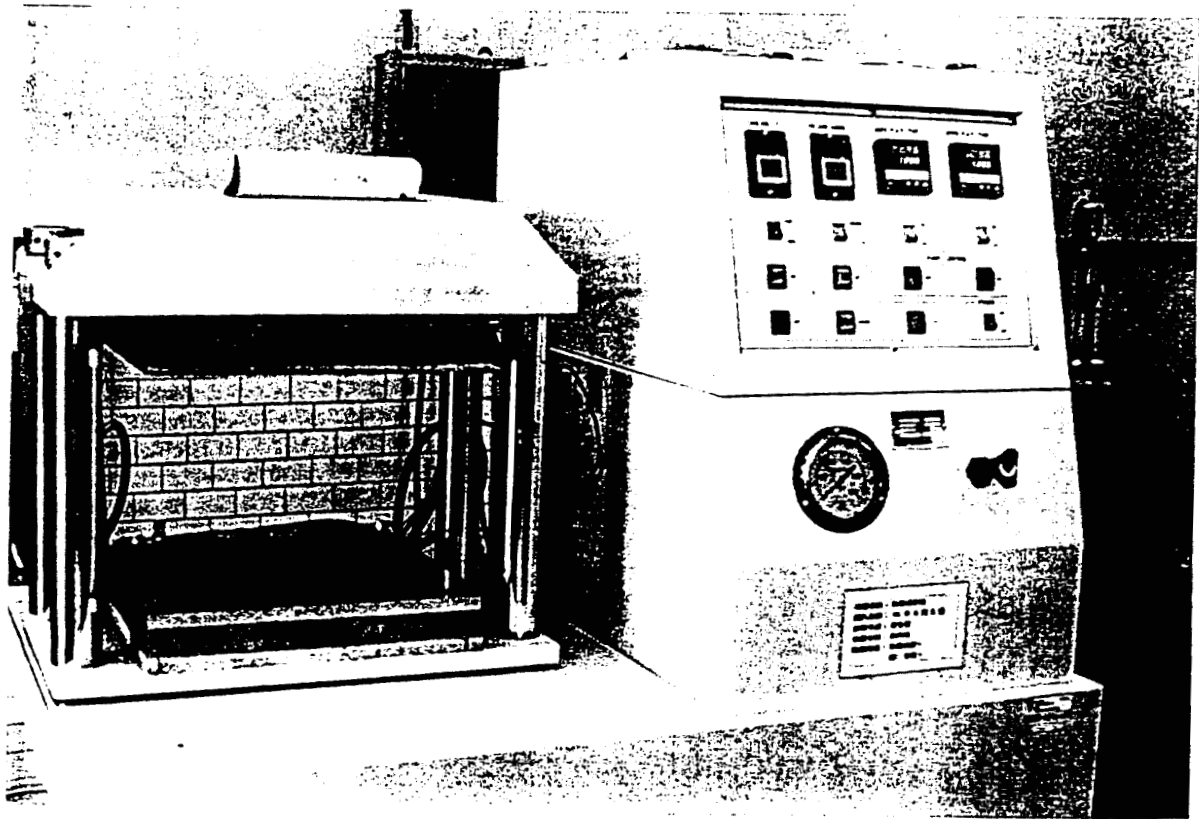
方法:

(一)、薄膜製造

本研究採用熱壓成型機(天祥儀器公司, 台北)製備積層膜。若積層膜能以熱壓成型機完成, 通常亦能大量製備。熱壓成型機的規格為: 溫度 20~350 °C, 壓力 0~160 Kg/cm², 加壓時間 0~999 秒(照片一)。製膜的

方式為取 8g 之塑膠粒(PVA、EVOH、NY6)放在已加熱到 170-230℃之覆有鐵氟龍之模具上，用熱壓成型機加熱、加壓後冷卻至 100℃以下拿出即可形成薄膜。

研究用熱壓成型機的主要控制條件有溫度、壓力、加壓時間、冷卻溫度等，而這些條件都會影響膜的厚度、透明度、成膜性及脫膜的難易度。預備實驗發現在製膜過程中使用高溫(180℃)、高壓(160 kg/cm²)時，模具上的鐵氟龍易與樹脂熔融造成脫膜困難，若低於樹脂融點之下的溫度或 50 kg/cm²以下壓力時製出的膜太厚，無法達到一般膜厚度的要求。經多次測試發現以 100 kg/cm²壓力下製出的膜，較不易與膜具上之鐵氟龍作用且膜的厚度適中，而熱可塑性樹脂在 100℃以下即可冷卻成型，所以在以後實驗中固定壓力為 100 kg/cm²，冷卻溫度為 100℃。預備試驗中亦測試熱壓成型機在不同溫度、不同加壓時間下，PVA、EVOH、NY6等材質的熱壓成型條件。結果發現 PVA 的熱壓成型條件在 160~170℃、60~70sec 時薄膜的厚度較小，若增加溫度到 180℃時 PVA 膜會變成黃色。EVOH 的熱壓成型



照片一 熱壓成型机之外觀

Diagram of compression moulding press.

條件在 180℃、60sec 時膜的厚度最小、成型性最好。而 NY6 的融點較其他兩者高，其熱壓成型條件也較高，在 200℃、90sec 時膜的厚度最小，但是易脆，而以 200℃、60sec 時成型之膜性質較好。因此，後續研究時使用熱壓成型機製膜時之操作條件如下：

	壓力	溫度	加壓時間	冷卻溫度
	(kg/cm ²)	(℃)	(sec)	(℃)
PVA	100	160	70	100
EVOH	100	180	60	100
NY6	100	200	60	100

(二)、吸水中層膜的組成分研究

根據潘 (1995) 指出 EVOH 在做多層膜時較不會有剝離及吸溼膨脹等缺點，且成本較其他材料便宜，所以使用 EVOH 樹脂當做中層基質材料，從食品添加物中篩選出一些常用於食品之品質改良劑、肉品保水劑及一些合成化合物等 15 種，包括氯化鈉、氯化鈣、碳酸鉀、碳酸鈣、檸檬酸鉀、多磷酸鈉 C、特磷素 U、山梨糖醇、甲基纖維素、丙羥基甲基纖維素、矽膠、沸石、聚壓克力酸(鈉鹽)、聚壓克力酸(鉀鹽)，當做水份吸收劑，其特性為無毒、易吸溼潮解。將每一種水份吸收劑以 10%、20%、30% 的比例添加到 EVOH 樹脂中，因水分吸收劑與樹脂摻混時會有分散性不好的問題，因此將樹脂磨成粉末後，再製成吸水中層膜，做為探討吸水中層膜配方的材料。

(三)、吸水中層膜基材之探討

選擇 PVA、EVOH、NY6 等具有極性基的塑膠粒當做中層基質材料製成薄膜，並探討吸溼(水)速率及吸溼容量。再加入篩選出來的吸溼配方材料，製成吸水中層膜，比較材質間的相容性、膜的吸溼能力及物性，再決定最適之吸水中層膜的基質材料。

(四)、吸水中層膜之配方研究

使用氯化鈣、聚壓克力酸(鈉鹽)以及 NY6 (基質樹脂)製備吸水中層膜。由預備實驗中可知，添加物超過 30% 時薄膜的物性有顯著降低的情形，因此限定基質樹脂的成分不能低於 70%。採用之試驗設計法為混合式設計 (Augmented simplex-centroid mixture design) (Cornell, 1981)，其配方組成依表五，依照製膜方法製成吸水膜後，在 25℃、100%RH 下每隔三小時測其吸溼量。並以起始單位時間之吸溼量做為吸溼速率。十個試驗組的進行順序為完全隨機的安排，每個試驗組做三個重覆。實驗數據以氯化鈣、聚壓克力酸(鈉鹽)、NY6 之含量為吸水中層膜之自變數 (independent variables)；以吸溼速率及吸溼量為應變數 (dependent variable) 或應變值 (responses) 進行迴歸分析，迴歸方程式如下：

$$\hat{Y} = a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + \dots + a_{(n-1)n}x_{n-1}x_n$$

$\hat{Y}$ ：應變值

x：自變數

a：回歸係數

迴歸式的建立是利用商業統計軟體 SAS (SAS Institute Inc., U.S.A.) 的 REG 程式。建立吸溼速率及吸溼量與配方組成分間的數學模式後，利用數值分析方法可以尋找出各種最大吸溼速率下的最大吸溼量配方組成，及最大吸溼量限制下的最大吸溼速率配方組成。數值分析是利用 AMPL (The Scientific Press, San Francisco, CA) 的商業軟體 (Robinson, 1972)。

在檢定實驗值與預估值方面，隨機選取六點，其中包括極值及實驗結果中最大吸溼量的實驗，利用迴歸統計的方法，做實驗值與預估值間相關係數(r)的檢定。

(五)、吸水膜的製備

利用 PU (polyurethane) 系列之溶劑型耐熱接著劑 (adhesive) 將 PE 內層膜，吸水中層膜和 PE 外層膜做乾式積層 (dry lamination)。其貼合方法將 PE 塑膠膜固定，然後塗佈接著劑，置於烘箱 100℃，3min (將溶劑蒸發)，然後將三層塑膠貼合後在 60℃ 烘箱中 aging 三天，製成吸水膜。

(六)、乾海苔的包裝和儲存試驗

3×8 cm² 乾海苔 5 片，約 1g 密封在 (A) 10×10 cm² PE/PE 積層袋中，(B) 含有 3g 乾燥劑的 10×10 cm² PE/PE 積層袋中，(C) 10×10 cm² PE/吸水中層膜/PE

積層袋中，最後將三種不同包裝方式的海苔，放在 35°C ， $85\%\text{RH}$ 嚴苛條件下做儲存試驗。

(七)、吸水中層膜之吸溼(水)速率、容量之探討

1. 將製備好之吸水膜，裁成 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 之大小，置入乾燥箱中，於室溫下平衡 48 小時後取出秤重，再放入 25°C 100% 相對溼度之 500ml 密閉容器中，每隔 3 小時取出秤重，至薄膜吸溼平衡為止，以增加重量的百分比當做吸水膜之吸溼率，而吸溼量是以膜每單位重量增加的水重量來計算。

2. 薄膜吸溼量的測定依照日本國家標準 JIS K 7209 塑膠的吸溼率及沸騰水吸溼率試驗 B 方法測其吸溼率。方法如下：

將薄膜裁成 25 cm^2 的正方形，放在 50°C 恆溫槽中乾燥 24 小時，在密閉乾燥皿中放冷稱重(M1)，再放入 23°C 的恆溫水中 24 小時，拿出擦乾稱重(M2)，再放入 50°C 恆溫槽中乾燥 24 小時，在密閉乾燥皿中放冷稱重(M3)。

計算方法有三種，可擇一採用：

(1) 原來質量和吸溼前後增加量的比求出
$$\frac{M2-M3}{M1} \times 100\%$$

(2) 由總表面積來求增加的重量
$$\frac{M2-M3}{S} \quad (\text{mg}/\text{cm}^2)$$

註：S 為吸水膜的總表面積(cm^2)

(3) 增加的水份量
$$M2 - M3 \quad (\text{mg})$$

(八)、吸水中層膜之物性試驗

一般塑膠膜的物性常受環境中的溫度及相對濕度的影響，例如親水性材質的濕度越大時其氣體透過率也越大，而大部份的材質其水氣及氣體透過率也隨著溫度增加而增加，為了使不同塑膠膜能做物性上的比較，因此須有一個標準環境將試片平衡，然後在標準的溫濕度下測試，依照中國國家標準(CNS 10591 Z6075)的食品包裝用塑膠薄膜檢驗法中的規定，試片須先在 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ， $65 \pm 2\% \text{RH}$ 下讓其平衡，所以吸水膜在做厚度測量及抗張強度之前先在上述標準環境下平衡。

1. 薄膜厚度之測量：

塑膠膜的厚度常與其物性有很大的關係，當薄膜的厚度增加時，其水氣、氣體的阻隔性愈大，耐穿刺性、耐磨擦性等也愈大，但與某些性質則成相反的效果，例如抗彎曲性則愈弱。所以本研究以薄膜測微器(micrometer, NSK Digital 550-501, Japan)，隨機測取 10 點，求其平均值。

2. 機械強度之測定：

抗張強度是顯示材料強度最重要的指標。測試之設備包括一組夾頭固定樣品，然後以等速分離而施力於樣品上直到材料斷裂為止。實驗方法將吸水膜裁成 $15 \pm 0.1\text{mm}$ 、平行度 0.1mm 以內、長度在 100mm 以上之長條樣品，以萬用拉力機(Steries IX automated materials testing system, Instron Co. Canton. MA, USA)於拉張速率 50mm/min 下測試，每一種樣品

做 10 個重覆，以試片斷裂時之最大荷重再除以橫截面積求得抗張強度(tensile strength)，及以試片斷裂時之間距減試驗前之間距再除以試驗前之間距以百分比當做伸長率(elongation)(ASTMD882-90)。

(九)、薄膜水蒸氣透過率之測定：

採用 ASTM(1986)之 standard test methods for testing and materials 方法，利用透溼度測定儀 (Mod.100A，Mocon，Minneapolis, USA)測定於 40℃，90%RH 下吸水膜之水蒸氣透過率。

(十)、水活性測定

海苔之水活性使用 AquaLab CX-2 Water activity analyser (Decagon Devices, Inc., Pullman, USA)測定。

(十一)、海苔脆度的測定

使用 XT2 Texture analyser 在 option: rupture，adapter: 刀刃狀(長 25 mm，寬 8 mm)，test speed: 8 mm/s 條件下測其 fracturability，以 fracturability 當作脆度的指標。

(一)、吸水中層膜之組成分

根據潘 (1995) 指出 EVOH 在做多層膜時較不會有剝離及吸溼膨脹等缺點，且成本較其他材質便宜，因此本研究初期以 EVOH 樹脂當做吸水中層膜的基質材料。探討吸水中層膜的配方時以吸溼(水)速率、容量及其物性做為評比指標。因為吸水中層膜主要的功能為吸收包裝內的水汽，故以吸溼能力為主要指標。至於中層膜的物性僅當做參考指標，因為每一種材料都有其截長補短的功能，吸水膜之物性可用外層膜來補短。

A、水分吸收劑之吸溼能力

由文獻整理可知高分子吸溼劑的種類很多，本實驗先就常見的 Polyacrylic acid sodium (陰離子吸溼劑) 和 Polyacryl amide (陽離子吸溼劑) 兩者來探討。因離子性吸溼劑會解離出陽離子或陰離子而具有極性力 (polarizing power)。由表一可知，EVOH 樹脂中添加陰離子吸溼劑做成的吸水膜其吸溼量較陽離子吸溼劑者多，所以本實驗中高分子吸溼劑選用陰離子性者。

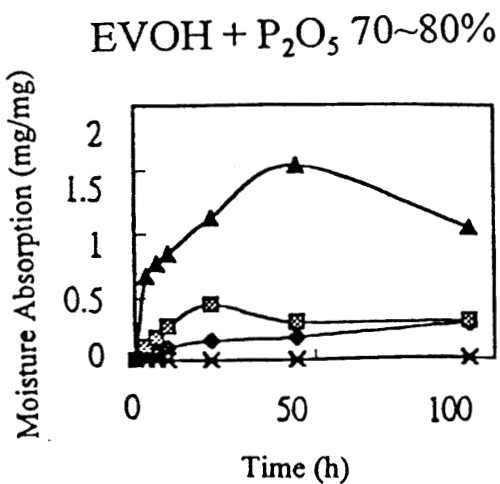
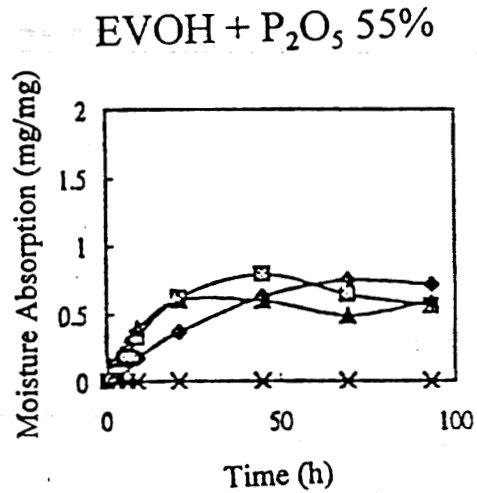
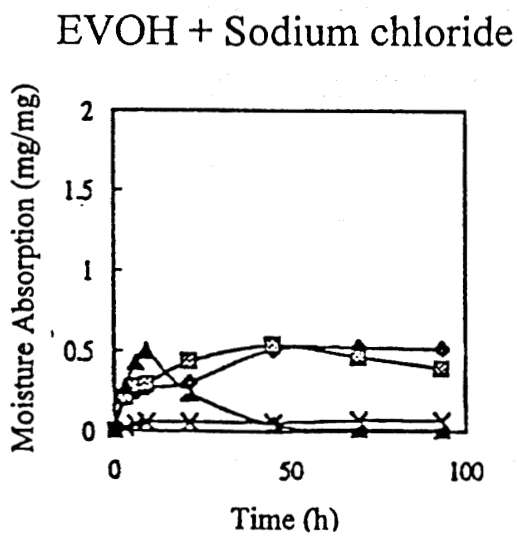
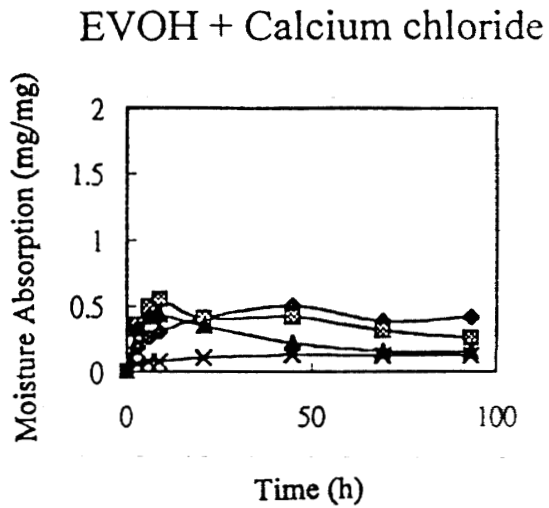
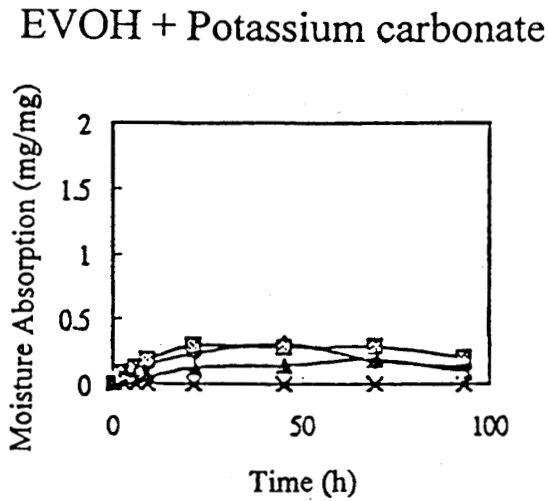
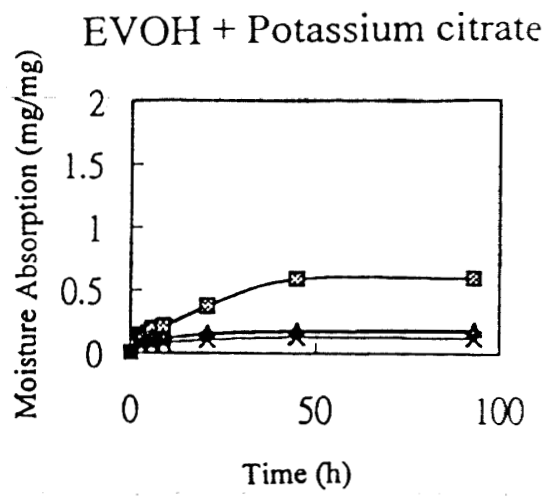
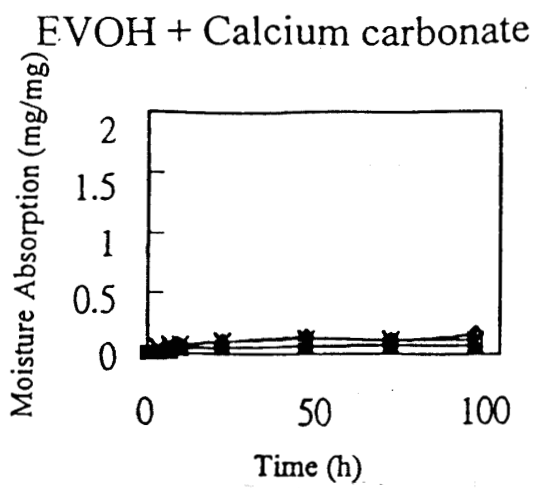
表一、 高分子樹脂吸水膜之吸溼效果

Table1. Moisture absorption properties of moisture absorption film made of various polymers.

	Water absorption capacity (mg/cm ²)	Moisture absorption capacity (mg/cm ²)
EVOH + 20% Polyacrylic acid sodium	17.66 ^a	2.25 ^b
EVOH + 20% Polyacryl Amide	9.97 ^b	2.78 ^a

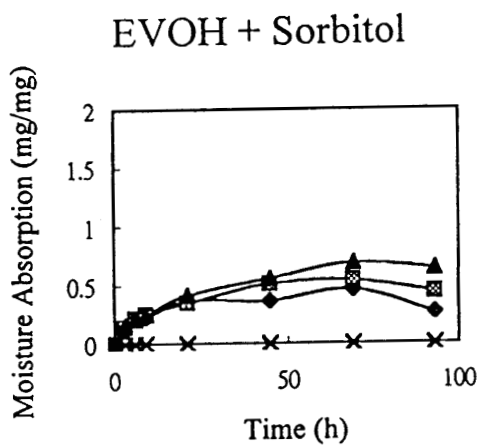
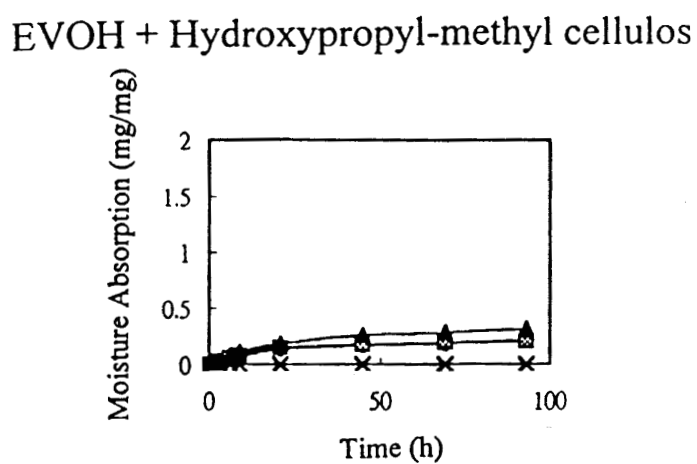
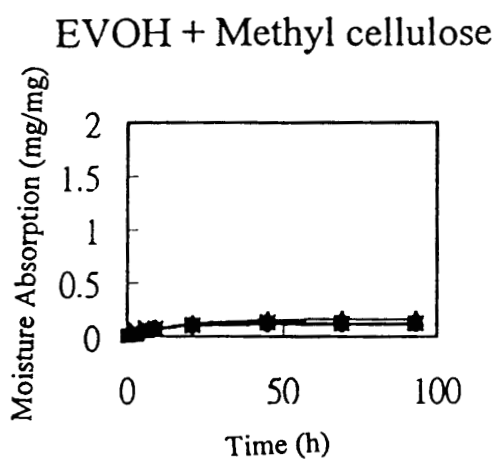
^{a b} Mean values in the same column with different superscripts are significantly different ($p < 0.05$).

本研究測試之 15 種水份吸收劑（氯化鈉、氯化鈣、碳酸鉀、碳酸鈣、檸檬酸鉀、多磷酸鈉 C、特磷素 U、山梨糖醇、甲基纖維素、丙羥基甲基纖維素、矽膠、沸石、聚壓克力酸(鈉鹽)、聚壓克力酸(鉀鹽)）的吸溼機制大致分為鹽類（氯化鈉、氯化鈣、碳酸鉀、碳酸鈣、檸檬酸鉀），吸收水份形成結晶水；五氧化二磷（多磷酸鈉 C、特磷素 U），吸收水份形成磷酸；碳水化合物（山梨糖醇、甲基纖維素、丙羥基甲基纖維素），將水份以氫鍵方式結合形成結晶水包含在網狀結構內。其他的則為物理性的吸收。由圖一可知，大部份鹽類在 45 小時以前會達到吸濕飽和點。除了多磷酸鈉 C 膜之外，所有吸水中層膜均以含 10% 鹽類者單位質量水分吸收劑的吸濕量較鹽類含量 20% 及 30% 者多。氯化鈣膜、多磷酸鈉 C 膜、以及氯化鈉膜的吸濕速率較快。多磷酸鈉 C 和特磷素 U 均為混合磷酸鹽，成份中以五氧化二磷的含量來區分，分別為 55%、70~80%。五氧化二磷在乾燥劑中屬於吸濕量較高者，由圖中亦可證實五氧化二磷含量高者，其吸濕量也較多。鹽類吸水中層膜在達到吸濕飽和點後就不會再吸收水份，且無儲存水的功能，而碳水化合物吸水中層膜因將水放在網狀結構內，在達到飽和時不會像鹽類一樣在膜的表面形成水滴。由圖二可看出纖維素系列吸水中層膜以含 10% 者吸濕量較高及吸濕率較快，而 20% 及 30% 者之間則無顯著差異。山梨糖醇與 EVOH 樹脂鍵結量有限，故添加量對吸濕量及吸濕率無明顯影響。合成化合物吸水中層膜在 93 小時時還繼續在吸濕(圖三)，比較下其總吸濕量較其他者多，尤其是聚壓克力酸(鈉鹽)的吸濕量是所有者之冠。市售乾燥劑小



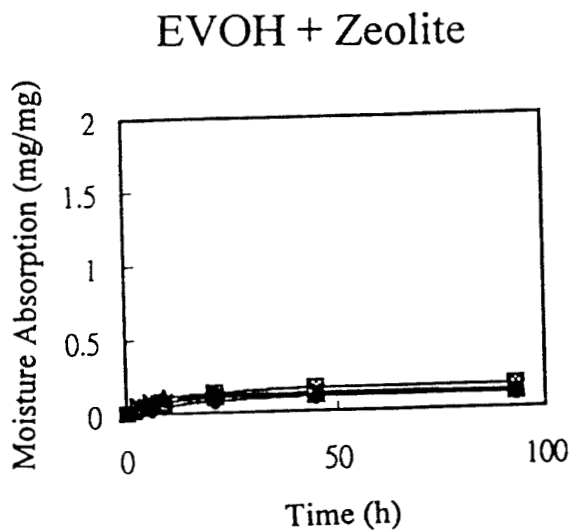
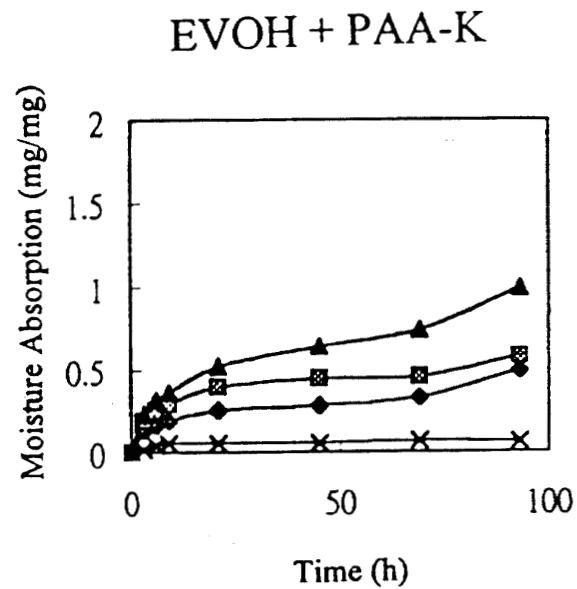
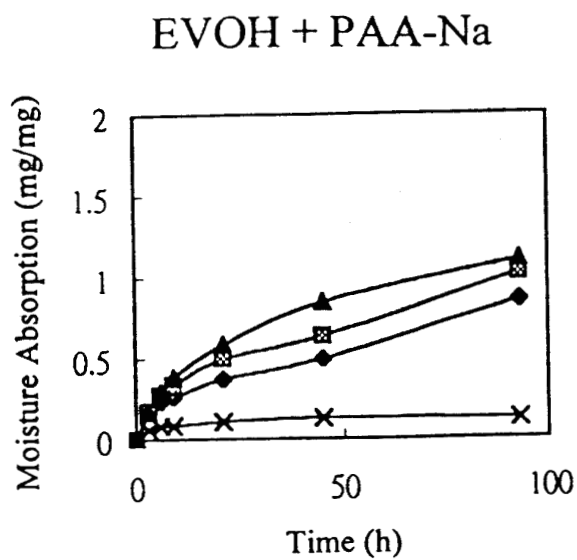
圖一、不同鹽類吸水中層膜的吸溼量

Fig. 1. The moisture absorption capacity of vario salt-moisture absorption films (salt content: x, 0% $\blacklozenge$, 10%; $\blacksquare$, 20%, $\blacktriangle$, 30%).



圖二、碳水化合物吸水膜的吸溼量

Fig. 2. The moisture absorption capacity of the carbonyl compound-moisture absorption films (carbonyl compound content: x, 0%; ◆, 10%; ■, 20%, ▲, 30%)

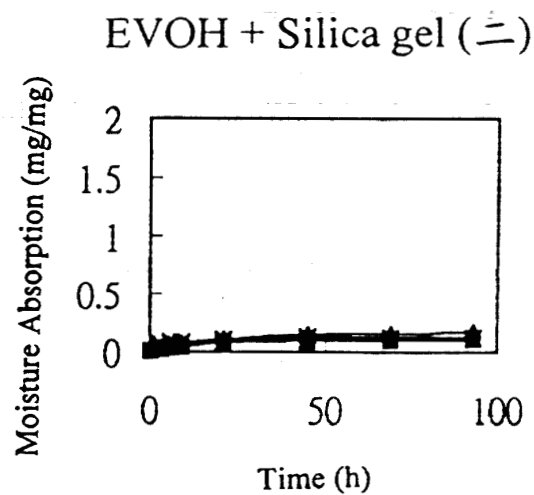
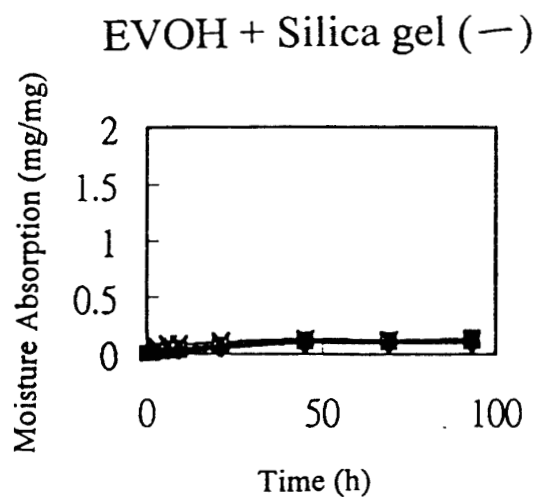


圖三、合成化合物吸水膜的吸溼量

Fig. 3. The moisture absorption capacity of the synthetic compound-moisture absorption films (synthetic compound content: x, 0%; ◆, 10%; ■, 20%, ▲, 30%)

包因吸濕不液化，不與水起反應，與高分子吸溼樹脂比較下其成本低，故廣泛在市面上應用，但是將市售乾燥劑做成的吸水中層膜（圖四）與其他吸水中層膜比較下，其單位質量水分吸收劑的吸濕量及吸濕率並無較高。可能是因矽膠為多孔性材質，一但表面被 EVOH 覆蓋時，則失去吸濕作用。

將 EVOH 膜與 15 種不同水分吸收劑含量之吸水中層膜的吸濕量及吸濕率結果比較，歸納出平均吸濕量最大的五種，依序為聚壓克力酸(鈉鹽)、特磷素 U、聚壓克力酸(鉀鹽)、多磷酸鈉 C 及氯化鈣，而吸濕率最快的依序為氯化鈣、聚壓克力酸(鈉鹽)、多磷酸鈉 C、特磷素 U、聚壓克力酸(鉀鹽)。吸濕量與吸濕速率皆高者為氯化鈣、多磷酸鈉 C、特磷素 U、聚壓克力酸(鈉鹽)及聚壓克力酸(鉀鹽)五種吸水中層膜，其中又以聚壓克力酸(鈉鹽)膜吸濕量最大，氯化鈣吸濕速率最大，而特磷素則介於兩者之間。由於多磷酸鈉 C 及特磷素 U 是市售商業產品，實際成分不清楚，無從了解其作用機制，因此在所有水份吸收劑中選擇氯化鈣以達到快速吸溼的功能，而聚壓克力酸(鈉鹽)執行水份儲存的功能。



圖四、市售乾燥劑吸水膜的吸溼量

Fig. 4. The moisture absorption capacity of commercial desiccate-moisture absorption films (desiccant content: x, 0%; ◆, 10%; ■, 20%, ▲, 30%).

B、吸水中層膜之物性

塑膠膜在加工過程中延伸(orientation)及結晶化的程度與抗張強度及伸長率有極大的關係，通常無延伸加工的薄膜的抗張強度較弱，但有較大的伸長率，而經延伸或結晶化的薄膜則反之。本研究之物性實驗以抗張強度當做吸水中層膜的強度指標。由表二可知 EVOH 中有混合添加物者都比無添加者抗張強度低，而大部份是隨著添加量的增加而降低。因為兩種或兩種以上成份，未經鍵結而共存於分子內者，屬於物理性混合方式，都有相容性的問題。尤其是高濃度的碳酸鉀、氯化鈉及聚壓克力酸(鉀鹽)，幾乎屬於硬脆型的薄膜。而吸濕速率最快的氯化鈣做成吸水膜後會變成黃褐色(照片二)，成膜性很差，而聚壓克力酸(鈉鹽)則否，推測可能是氯化鈣使 EVOH 的結構產生化學性變化的緣故。

表二、以 EVOH 為基質並含有不同含量水分吸收劑之吸水中層膜的物性比較

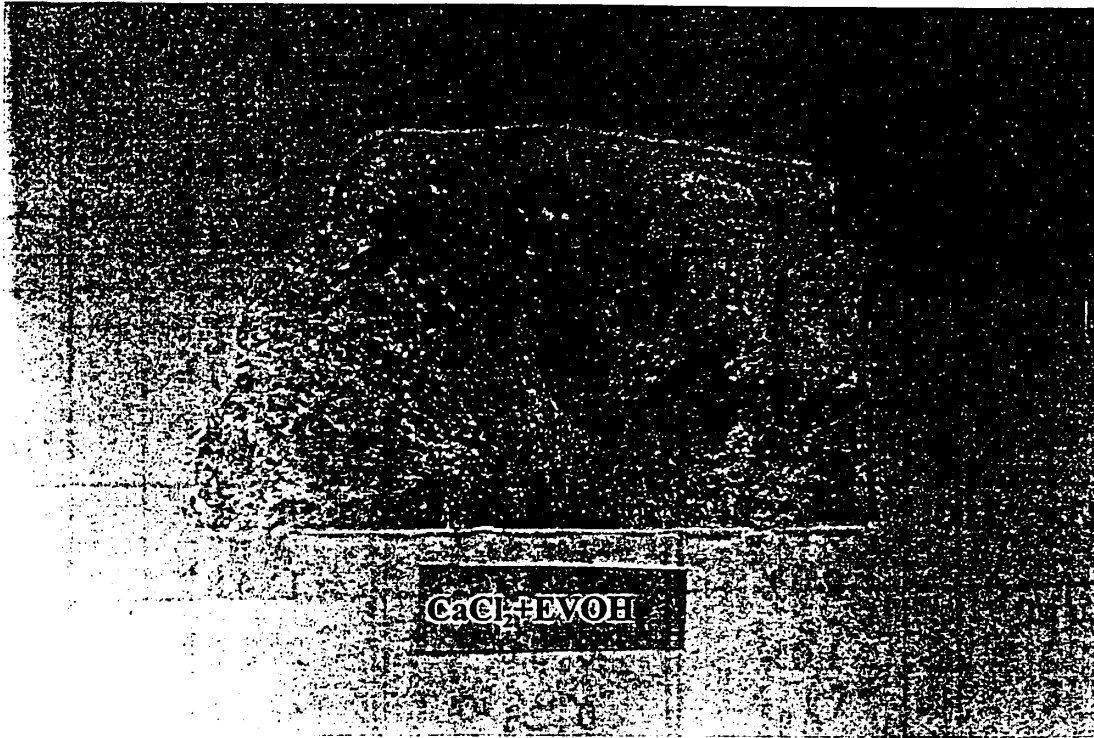
Table 2. Comparison of the physical properties of the EVOH films containing various amounts of moisture absorption agents.

Moisture absorption agents	Concentration	Thickness (mm)	Tensile strength (Kg_f/cm^2)	Elongation (%)
Potassium carbonate	30%	0.46 ^a	0.85 ^a	0.66 ^c
	20%	0.35 ^{a b}	5.34 ^a	1.31 ^b
	10%	0.46 ^a	4.01 ^a	1.53 ^b
	0%	0.21 ^b	5.18 ^a	3.42 ^a
Potassium citrate	30%	0.51 ^a	1.63 ^c	1.16 ^c
	20%	0.36 ^b	2.45 ^c	1.45 ^{b c}
	10%	0.29 ^{b c}	3.73 ^b	1.92 ^b
	0%	0.21 ^c	5.18 ^a	3.42 ^a
Calcium carbonate	30%	0.25 ^b	2.63 ^b	0.59 ^d
	20%	0.33 ^a	2.95 ^b	1.18 ^c
	10%	0.27 ^b	5.68 ^a	1.87 ^b
	0%	0.21 ^c	5.18 ^a	3.42 ^a
Calcium chloride	30%	0.95 ^a	1.31 ^b	2.43 ^{a b}
	20%	1.10 ^a	0.74 ^b	1.38 ^b
	10%	0.43 ^b	2.33 ^b	1.15 ^b
	0%	0.21 ^c	5.18 ^a	3.42 ^a
Sodium chloride	30%	0.30 ^a	0.96 ^b	0.35 ^b
	20%	0.28 ^a	1.11 ^b	0.44 ^b
	10%	0.27 ^a	1.21 ^b	0.44 ^b
	0%	0.21 ^a	5.18 ^a	3.42 ^a

P ₂ O ₅ 55%	30%	0.30 ^a	3.13 ^b	0.82 ^b
	20%	0.27 ^a	2.99 ^b	0.82 ^b
	10%	0.26 ^a	3.41 ^b	1.07 ^b
	0%	0.21 ^b	5.18 ^a	3.42 ^a
P ₂ O ₅ 70~80%	30%	0.65 ^a	6.42 ^a	2.09 ^b
	20%	0.62 ^a	2.04 ^a	0.99 ^c
	10%	0.31 ^b	5.55 ^a	1.44 ^{b c}
	0%	0.21 ^b	5.18 ^a	3.42 ^a
Sorbitol	30%	0.21 ^a	3.57 ^a	3.92 ^a
	20%	0.20 ^a	4.17 ^a	3.85 ^a
	10%	0.20 ^a	5.65 ^a	3.29 ^a
	0%	0.21 ^a	5.18 ^a	3.42 ^a
Methyl cellulose	30%	0.35 ^a	2.07 ^b	0.53 ^c
	20%	0.31 ^a	2.01 ^b	0.81 ^c
	10%	0.31 ^a	4.31 ^a	1.26 ^b
	0%	0.21 ^b	5.18 ^a	3.42 ^a
Hydroxypro pyl-methyl cellulose	30%	0.28 ^a	3.85 ^b	0.95 ^c
	20%	0.20 ^a	3.59 ^b	1.13 ^c
	10%	0.23 ^a	5.78 ^a	1.85 ^b
	0%	0.21 ^a	5.18 ^a	3.42 ^a
Silica gel (-)	30%	0.28 ^a	1.39 ^c	0.49 ^c
	20%	0.30 ^a	2.13 ^{b c}	0.54 ^c
	10%	0.27 ^a	3.01 ^b	0.90 ^b
	0%	0.21 ^b	5.18 ^a	3.42 ^a

Silica gel (=)	30%	0.33 ^a	1.60 ^c	0.37 ^c
	20%	0.27 ^b	1.69 ^c	0.48 ^{b c}
	10%	0.29 ^b	2.68 ^b	0.69 ^b
	0%	0.21 ^c	5.18 ^a	3.42 ^a
Zeolite	30%	0.36 ^a	3.24 ^b	0.58 ^d
	20%	0.30 ^b	5.12 ^a	1.38 ^c
	10%	0.25 ^c	5.87 ^a	2.33 ^b
	0%	0.21 ^d	5.18 ^a	3.42 ^a
Polyacrylic acid (sodium salt)	30%	0.34 ^a	1.31 ^b	0.28 ^c
	20%	0.29 ^a	1.48 ^b	0.45 ^{b c}
	10%	0.30 ^a	2.32 ^b	0.67 ^b
	0%	0.21 ^b	5.18 ^a	3.42 ^a
Polyacrylic acid (potassium salt)	30%	0.33 ^a	1.75 ^b	0.42 ^b
	20%	0.30 ^a	1.34 ^b	0.34 ^b
	10%	0.26 ^b	1.89 ^b	0.67 ^b
	0%	0.21 ^c	5.18 ^a	3.42 ^a

^{a b c d} Mean values in the same column with different superscripts are significantly different ($p < 0.05$).



照片二 EVOH添加氯化鈣之吸水中層膜

The EVOH moisture absorption film containing calcium chloride.

C、吸水中層膜基質材料之影響

本部份研究選定 PVA、EVOH 及 NY6 為對象，探討吸水中層膜基材之適用性。首先將 PVA、EVOH、NY6 等不同樹脂製成不同薄膜，分析其吸溼特性(表三)。

三種樹脂製成的膜中以 PVA 膜的吸溼率及吸濕率最大，但是其中分子量 9000~10000 的 PVA 膜因其分子量較小在水中易被水溶解，而分子量 72000 及分子量 100000 者製出的膜有異味不適合做食品包裝材料。EVOH 和 NY6 膜的吸溼量及吸濕量無統計上之差異。從表四顯示以 NY6 當基質樹脂添加氯化鈣及聚壓克力酸(鈉鹽)製備的吸水中層膜，無論抗張強度或伸長率，皆隨水分吸收劑添加量之增加而下降。但是與 EVOH 樹脂當基質材料相對照下(表二)，NY6 吸水中層膜的物性不僅從外觀上來看(照片三)成膜性較好外，其抗張強度及伸長率都較 EVOH 樹脂好。從吸濕量及吸濕率(圖五)來比較，NY6 吸水中層膜與 EVOH 吸水中層膜大致相同；但是 NY6 吸水中層膜的單位質量吸濕量遠大於 EVOH 吸水中層膜，因此決定用 NY6 來當做吸水中層膜的基質樹脂，再與氯化鈣和聚壓克力酸(鈉鹽)一起探討製備吸水中層膜的最佳比例，及其相互間的關係。

表三、 EVOH、NY6 及 PVA 膜的吸溼特性

Table 3. Moisture absorption effects of EVOH、NY6 and PVA films.

	Water absorption rate (%)	Water absorption capacity (mg/cm ²)	Moisture absorption rate (%)	Moisture absorption capacity (mg/cm ²)
EVOH	8.20 ^b	1.08 ^c	6.30 ^a	0.94 ^c
NY6	7.20 ^b	0.80 ^c	7.15 ^a	0.60 ^c
PVA 9000~10000	solubility	solubility	22.75 ^a	3.05 ^a
PVA 72000	41.60 ^a	14.16 ^b	25.30 ^a	3.32 ^a
PVA 100000	24.70 ^a	5.13 ^c	21.85 ^a	1.99 ^b

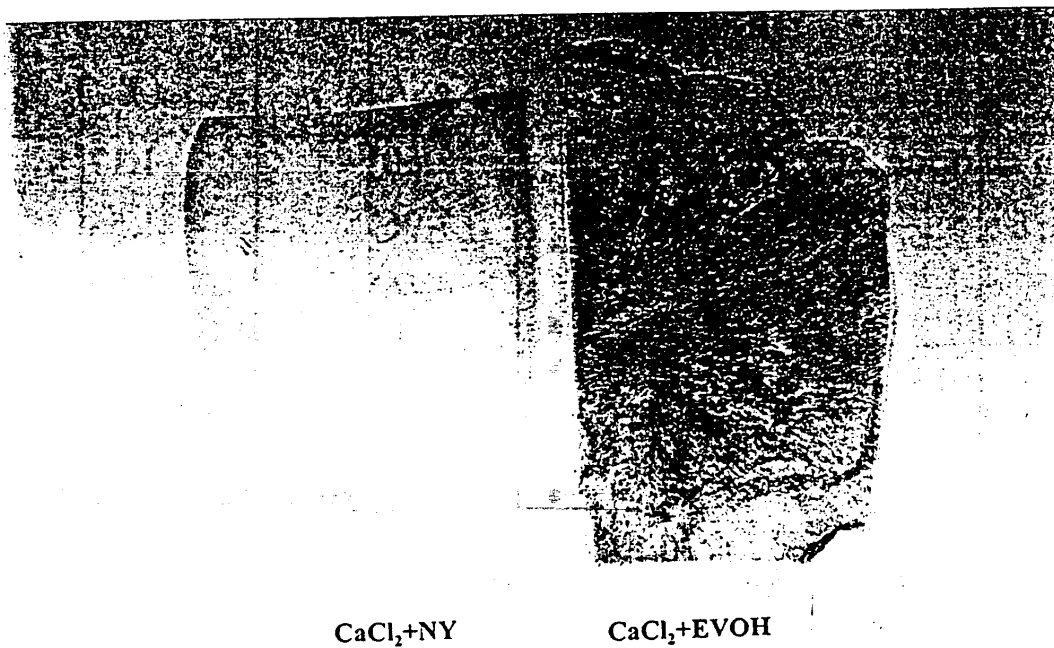
^{a b c} Mean values in the same column with different superscripts are significantly different ($p < 0.05$).

表四、以 NY6 為基質並添加不同含量水分吸收劑所製備之吸水中層膜的物性比較

Table 4. Comparison of the physical properties of the NY films containing various amounts of moisture absorption agents.

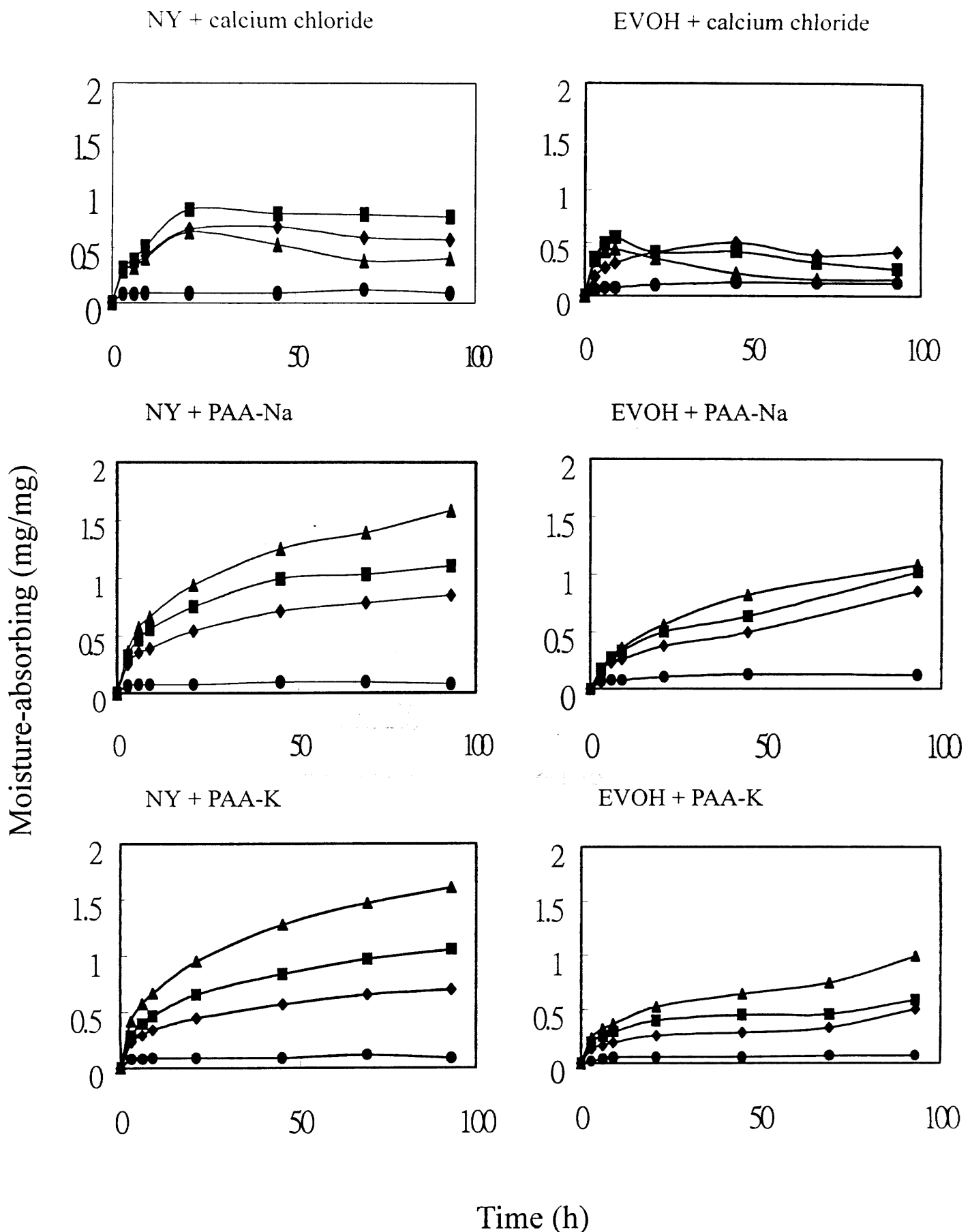
	Thickness (mm)	Tensile strength (Kg _f /cm ²)	Elongation (%)
Calcium chloride			
30%	0.36 ^a	3.60 ^a	1.17 ^d
20%	0.29 ^b	3.96 ^a	1.56 ^c
10%	0.22 ^c	4.16 ^a	2.37 ^b
0%	0.16 ^d	2.29 ^b	4.48 ^a
Polyacrylic acid (sodium salt)			
30%	0.24 ^a	0.88 ^c	0.27 ^c
20%	0.17 ^b	0.99 ^c	0.45 ^c
10%	0.14 ^b	1.68 ^b	1.09 ^b
0%	0.16 ^b	2.29 ^a	4.48 ^a

^{abcd} Mean values in the same column with different superscripts are significantly different ($p < 0.05$).



照片三 EVOH吸水膜與NY吸水膜之外觀

The appearance of moisture absorption films made from EVOH and Ny6.



圖五、比較以 NY6 及 EVOH 為基質材料製備之吸水膜的吸溼量與時間之關係

Fig. 5. Comparison of the moisture absorptive rate and capacity of the center-layer films made of EVOH or Nylon 6, as the basic material, and contain 0% (●), 10% (◆), 20% (■), and 30% (▲) of calcium chloride, polyacrylic acid sodium salt (PAA-Na), or polyacrylic acid potassium salt (PAA-K).

(二)、吸水中層膜配方之最適化

由前一節篩選出來的氯化鈣（吸濕速率最快者）、聚壓克力酸（鈉鹽）（吸濕量最大者）及 NY6 樹脂（基質）做為吸水中層膜的組成份來探討其組成比例及其交互作用之影響。我們以上述三種成分做交互三因子實驗設計，來探討各因子主效應與因子間交互效應，以找出最佳的組合。同時，本研究也利用混合實驗設計以建立吸水中層膜之配方（氯化鈣、聚壓克力酸（鈉鹽）、NY6）與應變值（吸濕速率及吸濕量）之間的數學模式，再經數值分析方法尋找不同吸濕量需求下之最大吸濕速率之配方組成。

A、吸水中層膜之配方

經過篩選因子後，有待探討的因子數已經減少，可以對這些因子對應變數之影響做較完整之研究，以找出最適配方組成。表五為所有配方在反應後得到之吸濕速率及吸濕量。由表中可知，氯化鈣含量最多時（第三組），其吸濕速率最快，為 0.12 mg / mg. h ，而第九組的吸濕量最大。以吸濕速率及吸濕量為應變數，得到之數學模式之迴歸係數、T test 結果，及模式之相關係數 (R^2) 列於表六及表七。吸濕速率 (Y1) 與吸濕量 (Y2) 應變值與各個自變數之間的關係式為：

表五、 依據混合式設計法所得之最大吸濕速率與最大吸濕量之數據

Table 5. The moisture absorption rates and capacities of the moisture absorption films prepared with various formulations.

NO. of	Calcium chloride	PAA-Na	Ny6	Absorption rate (mg/mg. h)	Absorption capacity (mg/mg)
Formulation					
1	0.00	0.00	1.00	0.03 ^d	0.10 ^e
2	0.00	0.30	0.70	0.08 ^b	1.24 ^{ab}
3	0.30	0.00	0.70	0.12 ^a	0.64 ^d
4	0.15	0.00	0.85	0.08 ^b	0.68 ^d
5	0.00	0.15	0.85	0.07 ^{bc}	1.06 ^{bc}
6	0.15	0.15	0.70	0.08 ^b	0.93 ^{cd}
7	0.10	0.10	0.80	0.06 ^c	0.84 ^{cd}
8	0.20	0.05	0.75	0.07 ^{bc}	0.80 ^{cd}
9	0.05	0.20	0.75	0.06 ^c	1.46 ^a
10	0.05	0.05	0.90	0.06 ^c	0.91 ^{cd}

^{abcde} Mean values in the same column with different superscripts are significantly different ($p < 0.05$).

表六、 吸水膜之吸濕量與配方組成份之迴歸方程式中之迴歸係數

Table 6. The regression coefficients of the polynomial equation describing the relationship between moisture absorption capacity and the formulation of moisture absorption film.

Parameter	Parameter estimate	Prob> T
X1	1.84	0.0
X2	-9.94	0.1
X3	0.26	0.1
X2X3	19.45	0.0

$$R^2=0.98$$

x1: The fraction of Calcium chloride

x2: The fraction of Polyacrylic acid (sodium salt)

x3: The fraction of NY

表七、吸水中層膜之吸濕速率及吸濕量與預估值之比較

Table 7. Comparison of the predicted and experimental values of the moisture absorption capacities and rates of the moisture absorption films.

Formulations			Moisture absorption rate (mg/mg. h)		Moisture absorption capacity (mg/mg)	
x1	x2	x3	experimental value	predicted value	experimental value	predicted value
0.00	0.27	0.73	0.067	0.083	1.344	1.340
0.05	0.20	0.75	0.068	0.070	1.317	1.217
0.20	0.00	0.80	0.077	0.094	0.652	0.576
0.20	0.10	0.70	0.069	0.078	0.986	0.918
0.10	0.00	0.90	0.059	0.067	0.646	0.418
0.00	0.20	0.80	0.058	0.072	1.205	1.332
Correlation coefficient (r)			0.82		0.97	

x1: The fraction of Calcium chloride

x2: The fraction of PAA-Na

x3: The fraction of NY

$$Y1=0.31x_1+0.20x_2+0.04x_3-1.60x_1x_2$$

$$Y2=1.84x_1-9.94x_2+0.26x_3+19.45x_2x_3$$

其中 Y1: Moisture absorption rate (mg/mg.h)

Y2: Moisture absorption capacity (mg/mg)

x_1 : The fraction of calcium chloride

x_2 : The fraction of PAA-Na

x_3 : The fraction of Nylon 6

吸濕速率與吸濕量的迴歸數學式的相關係數(R^2) 分別為 0.99 與 0.98，表示與實驗數據有高度的適合度，因此所建立的數學模式可用來描述本實驗結果。此迴歸數學模式可以準確地預測已知配方之組成，亦可藉本模式準確地求出欲達到之最大吸濕速率及吸濕量之配方組成。以此迴歸方程式來看，就主效應而言，氯化鈣與高分子吸溼樹脂鈉鹽對吸濕速率有顯著的影響 ($p<0.05$)；就交互作用而言，二種成分間的交互作用亦有顯著影響。從吸濕量來看，二者之間無顯著交互作用，而高分子吸溼樹脂鈉鹽與 NY6 的交互作用則對吸溼量顯著的影響($p<0.05$)。

B、吸水中層膜配方之應用性

表八是於自變數配方組成範圍內任取六組配方，經 213 小時吸濕後所得之最大吸濕速率及吸濕量，並與迴歸數學模式預估值做比較。由表中可知，吸濕速率的實際值與預估值之間相關係數(r)達 0.82，而吸濕量的實際值與預估值之間相關係數(r)達 0.97。進一步由成對 T 檢定(Paired T test)得知吸濕速率及吸濕量的實際值與預估值之間無顯著差異。因此可以證實本研究所得之數學模式可以準確的預估吸水中層膜的吸濕速率及吸濕量。

表八、吸水中層膜配方組成之極值預估

Table 8. The optimal formulations for the maximum moisture absorption capacity at various constrain levels of moisture absorption rate.

Moisture absorption rate (mg/ mg. h)	Moisture absorption capacity (mg/ mg)	Optimal formulations		
		x1	x2	x3
0.12	0.73	0.30	0.00	0.70
0.10	0.81	0.26	0.04	0.70
0.08	1.36	0.00	0.24	0.76

x1: The fraction of calcium chloride

x2: The fraction of PAA-Na

x3: The fraction of Nylon 6

當建立之模式經檢驗、証實可以用來解釋實驗數據時，我們即可利用此模式尋找極值以及配方組成。由表八可知，吸濕速率最大值為 0.12 mg/mg. h，其配方為氯化鈣 30%、聚壓克力酸(鈉鹽)0%及 NY70%，而吸濕量最大值為 1.36 mg/mg，其配方為氯化鈣 0%，聚壓克力酸(鈉鹽)24%及 NY76%。由此結果可知，要求吸水中層膜吸濕速率最大時，氯化鈣的添加量要最多，此時吸濕量則是最小，因此最大吸濕速率和最大吸濕量是不能同時達到的。要如何決定吸水中層膜的吸濕速率和吸濕量？高橋(1969)研究含 3% 水分的茶葉之吸濕速度隨著包裝內溼度的增加而直線增加，包裝材料外的濕度高時，隨著包裝內溼度的增加其包裝材料的透濕率愈小，因此茶葉最好保存在 20% 相對濕度下的環境，也就是要使用透濕性很低的包裝材料才能保存品質。像休閒食品、洋芋片等含水率約 1~2% 的乾燥食品，吸濕達 5~6% 時，會產生澱粉老化、蛋白質變性、酵素活化、組織改變，風味、營養價值變差等情形，進而使微生物急速增殖污染食品而失去商品價值。因此我們可以用公式算出包裝食品在一定時間內吸收的水量。其計算式如下：

$$\begin{aligned}
 & \text{食品在一年中吸收的水含量}(\%) = \\
 & \frac{\text{水氣透過率}(\text{g} \cdot 25.4 \mu / \text{m}^2 \cdot \text{day}) \times A(\text{cm}^2) / 10000 \times 365 \text{day} \times 100}{\text{包裝食品的重量}(\text{g}) \times \text{包材厚度}(\mu) / 25.4} \\
 & = \frac{93 \times \text{水氣透過率}(\text{g} \cdot 25.4 \mu / \text{m}^2 \cdot \text{day}) \times A(\text{cm}^2)}{\text{包裝食品的重量}(\text{g}) \times \text{包材厚度}(\mu)}
 \end{aligned}$$

譬如使用 5cm×10cm，20μ 厚度的包裝袋中包裝 5g 海苔片，預定在 25°C，65% RH 下貯存六個月，而此六個月內海苔之水份含量須抑制

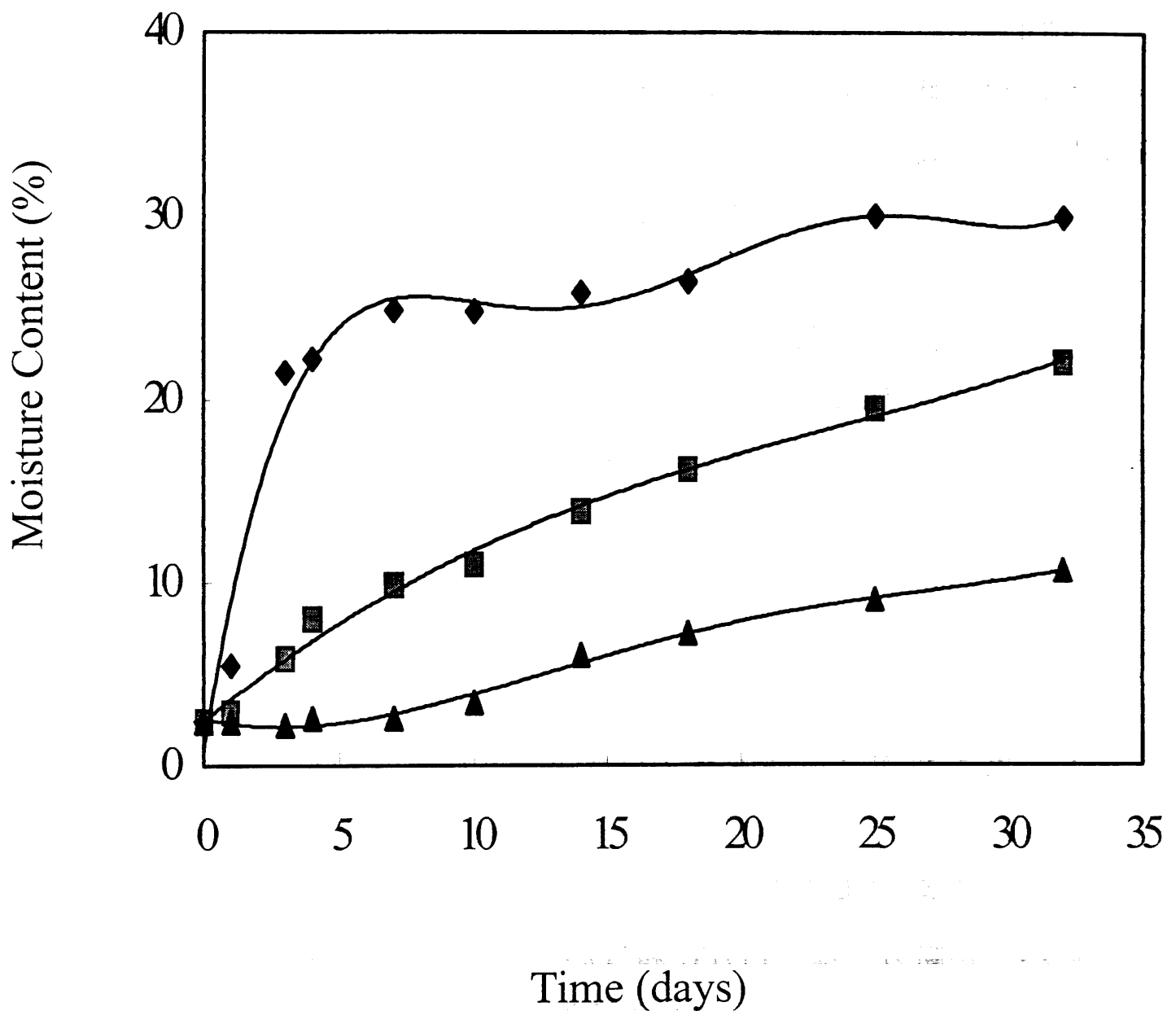
在 5% 以下，因此必須使用水蒸汽透過率在 $0.11 \text{ g} \cdot 25.4 \mu / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下的塑膠薄膜才能保存品質。而現存之塑膠薄膜中，並無如此低水蒸氣透過率的材料，因此必須併用乾燥劑、多層包裝或鋁箔積層包裝等。假設使用低成本低透水率的單層 PE 材質 ($10 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot 40^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{ RH}$) 當做海苔的包裝時，由上述公式可算出海苔在半年內吸收的水量約 464%。而使用 Nylon/PE/PE 積層膜時，由張(1996)測出 Nylon/PE/PE 水蒸汽透過率為 $6 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot 40^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{ RH}$ ，由公式算出半年海苔吸收的水量為 219%，與 PE 膜比較下減少了約一半以上的水分，因此吸水膜的外層須採用水蒸汽透過率低的 Nylon/PE/PE 積層膜，將包裝外的水蒸汽儘量阻隔，再利用吸水中層膜將包裝外透入的水汽及包裝內空氣的水汽吸收，即可保護內容食品品質。因為在密封的包裝環境下，低水活性食品與吸水中層膜形成互相競爭水的情況，因此吸水中層膜的吸濕速率一定要快過食品，才能保持食品的品質。

(三)、吸水膜在食品包裝上之應用

為了要驗證吸水中層膜的吸濕能力，本研究使用水蒸汽透過率大的 PE 單層膜當做吸水膜的內、外層。將 PE 和 PE 單層膜製成積層膜及 PE 和吸水中層膜和 PE 單層膜製成吸水膜後測得到之水蒸汽透過率分別為 $7.14 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot 40^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{ RH}$ 及 $0 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24\text{hr} \cdot 40^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{ RH}$ ，將製好之積層膜裁成一定的大小用熱封機製成袋狀，以包裝乾燥海苔片，儲存在 35°C 、 $85\% \text{ RH}$ 嚴苛條件下，比較海苔之儲存安定性，並與含市售乾燥劑小包包裝者比較。

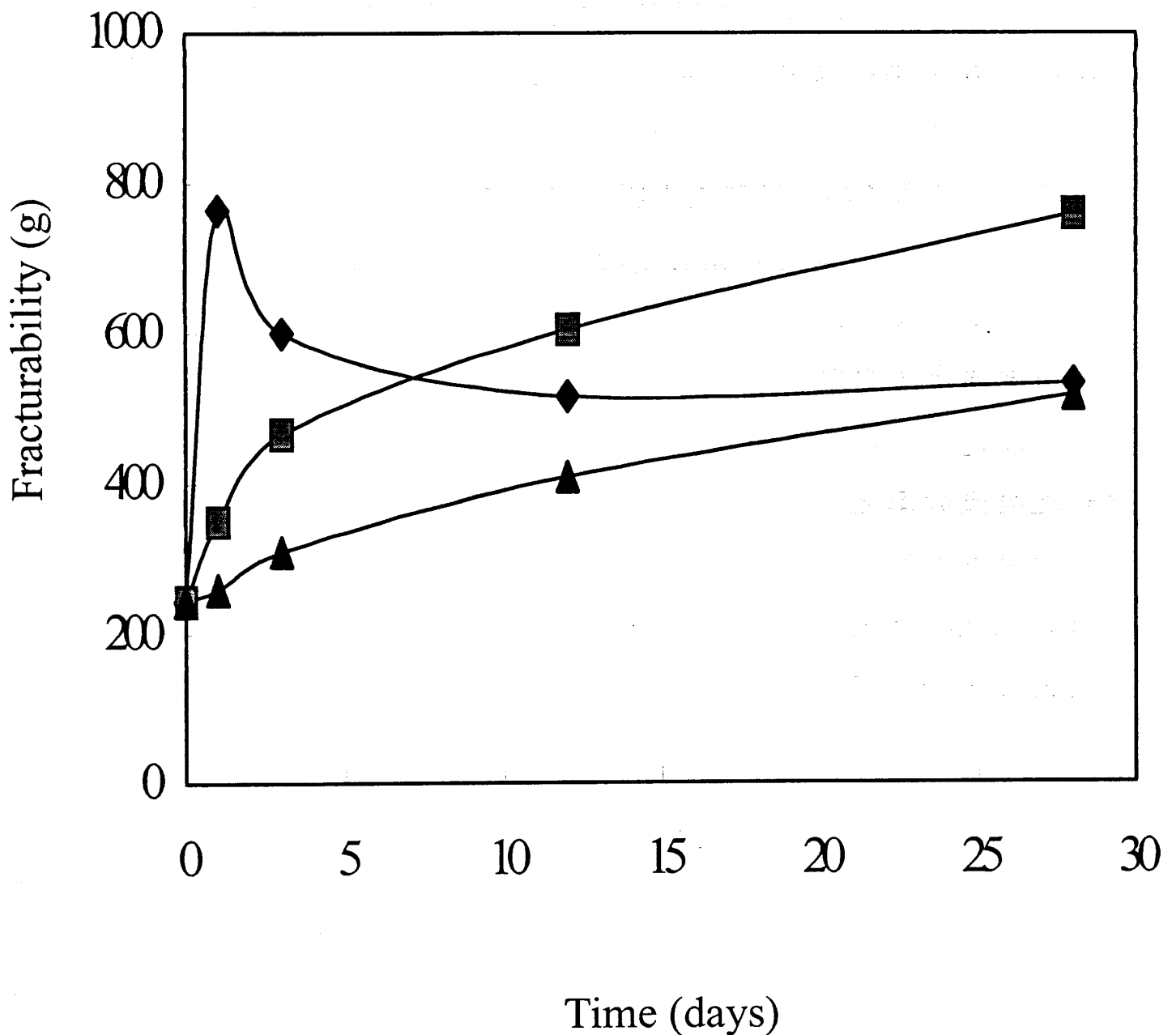
市售乾海苔的起始水分為 2.4%，水活性為 0.35。Hirata et al. (1981)利用乾海苔得到之吸濕等溫線圖在 20°C 、 30°C 下呈同一條倒 S 型。在 20°C 下求得之 BET isotherm 呈直線狀態，且求得 20°C 、 40°C 之 monolayer 吸收水分量為 5.5~5.7%，隨著溫度引起的差異不是很大。

Labuza(1968)指出 snack food products 的水分多寡足以影響產品的酥脆性(crispness)，也就是當水分含量低於或等於 BET monolayer value 時，產品會有酥脆的性質，否則會失去脆性。由圖六可知使用 PE/PE 積層膜的包裝袋包裝海苔在 35°C，85%RH 下儲存一天時，水分含量為 5.5%，到第二天時已經超過 BET monolayer value，表示此產品已經不酥脆，到第 32 天時海苔的水活性達到 0.77，外觀已有黴菌產生。PE/PE 積層膜內裝 3g 乾燥劑的包裝袋之海苔在第三天時，水分急速增加，且超過 BET 值，表示乾燥劑在一定時間內可以吸收從外界透過薄膜的水蒸氣，而使得產品得到保護作用。另外，包裝於吸水膜(PE/吸水中層膜/PE 積層膜)的海苔，則可以維持水含量在 BET 值以下到第 12 天左右。由圖七可知 PE/PE 積層包裝的海苔在 35°C、85%RH 下隨著貯存時間的增加，海苔逐漸吸濕變得有韌性，切斷力也逐漸加大，當大到某一點時(764.3g)則下降。可能是當水含量增加到某一程度時食品內的大分子像碳水化合物及蛋白質等會產生分子內鍵結的改變使得破碎力(fracturability)下降，與 Suggett (1965) 的推論一致，也有可能是水活性的增加，造成微生物生長，使得海苔質地崩解，切斷力下降。PE/PE 積層膜內裝 3g 乾燥劑包裝之海苔在第三天時仍能維持其脆性，而吸水膜包裝的海苔其脆性可維持到 10 天以上（與圖六的水分含量結果相符合）。由以上結果可知吸水膜較 PE/PE 積層包裝袋和併用乾燥劑的 PE/PE 積層包裝袋更能保護吸濕性強的乾燥食品，且能延長儲存期限。



圖六、不同包裝乾燥海苔在 35 °C，85% R H 儲存下水分含量的變化

Fig. 6. Changes of moisture content of dried laver packed in various pouches during storage at 35 °C and 85% RH. (◆), PE/PE laminated pouch; (■), PE/PE laminated pouch containing 3 g of commercial desiccant; (▲) the pouch made of the moisture absorptive film developed in this study.



圖七、不同包裝乾燥海苔在 35 °C，85% R H 儲存下破碎力的變化

Fig. 7. Changes of fracturability of dried laver packed in various pouches during storage at 35 °C and 85% RH. (◆), PE/PE laminated pouch; (■), PE/PE laminated pouch containing 3 g of commercial desiccant; (▲) the pouch made of the moisture absorptive film developed in this study.

吸水膜可由吸水中層膜，聚乙烯內層膜及聚乙烯外層膜三種材料積層製備而成。本研究篩選出氯化鈣、聚壓克力酸（鈉鹽）及尼龍 6 做為吸水中層膜的材料，並建立一數學模式以決定具不同吸溼速率及吸溼量之中層吸水膜配方。在應用實驗方面，本研究利用乾燥海苔為樣品，證實吸水膜的確具有保持食品品質之功效。

雖然目前的研究已成功的開發出吸水膜，可以將包裝內的水氣完全吸收，以防止食品因吸溼而引起的劣變。但是，本研究乃在固定溫度（室溫）下進行的，環境溫度的改變必然會影響吸水膜之吸溼速率，甚至吸溼容量。因此，後續之研究應探討溫度對吸水膜之吸溼效率之影響。另外，本研究在吸水膜應用方面之探討僅以乾燥海苔為對象，爾後應繼續探討將其用於其他乾燥食品的效果，以確認及擴大吸水膜之應用範圍。最後，食品包裝是一個非常複雜的系統，除了需考慮水分的問題，亦須控制食品可能發生之各種生化反應，例如油脂氧化，才能達到長期保鮮的目的。

五、參考文獻

- CNS Z6075。食品包裝用塑膠薄膜檢驗法。1986。經濟部中央標準局印行。
- 衛署食字第467593號。食品器具、容器包裝衛生規格。1984。中華民國。
- 衛署食字第664889號。食品器具、容器包裝衛生檢驗法。1987。中華民國。
- 李潔和。薄膜材料透氣性與食品包裝。食品工業。1982。14 (5): 20。
- 李秀，賴滋漢。食品分析與檢驗。精華出版社。1992。台中。
- 林永泰。食品包裝材料。食品工業。1988。20 (5): 15。
- 林永泰，郭美鑫，林天貴，馮臨惠。內銷食品包裝現況調查。1984。食品發展研究所研究報告376號。台灣。新竹。
- 陳劉旺，丁金超。高分子加工。高立圖書有限公司。1992。台北。
- 張啟真。脫氧膜之製備及其在食品包裝上的應用。國立台灣大學食品科技研究所碩士論文。1996。台北。
- 葉鴻欽。新型態食品包裝材料及技術之發展趨勢。食品工業。1996。28 (8): 8。

潘日鴻。多層抗菌膜之製備及其防腐劑釋出行為之研究。國立台灣大學食品科技研究所碩士論文。1995。台北。

錢明賽。氣調包裝在蔬果貯藏上之應用。食品工業。1996。28 (8)： 33。

大平猛雄，八房和也。吸水性、保水性シ-ト。公開特許公報。1988。昭63-315235。

三田浩三，長谷川浩。機能性吸水シートによる食品の鮮度保持。日本食品工業。1990。30 (1): 57-65。

小嶋秩夫。機能性資材としての脱水シ-ト。食品と容器。1990。31 (11)： 608-613。

小林隆俊，渡邊久記，櫻井明，中西稔。吸液性複合體の製造方法。公開特許公報。1987。昭62-243606。

山崎晴正，青木修三。自己架橋型アクリル酸アルカリ金屬鹽ポリマーの製造方法。公開特許公報。1978。昭53-46389。

丸橋基一，岩波照夫。エチレン-酢酸ビニルコポリマーの性質。プラスチック事典。1992。東京。

木村昌弘，垣下修。吸水用シ-ト。公開特許公報。1993。平5-227922。

木村進。乾燥食品事典。1984。朝倉書店。東京。

牛尾市雄。疊。公開特許公報。1997。平9-100616。

- 内山有紀，野口隆浩，土部正幸，三重野康夫，川嶋恆二和高
鳥浩介。真菌の發育におよぼす温度および相對溼度の
影響。防菌防黴。1994。22(7)：397-401。
- 内田真志。銀ゼオライト。防菌防黴。1996。24(11)：
735-742。
- 太田睦子，中村吉伸，濱田泰以，前川善一郎。球狀シリカ粒
子を充填したエポキシ樹脂のアコ-スティックエミッシ
ョン特性におよぼす粒子サイズと表面處理の影響。熱
硬化性樹脂。1995。16：177-182。
- 中條善樹。分子レベルの有機-無機ポリマ-ハイブリッド。熱
硬化性樹脂。1995。16：99-104。
- 中村吉伸，太田睦子，大久保政芳。充てん材粒子の表面處理
による複合材料の強靱化。ネットワークポリマ-。
1996。17：23-31。
- 井川輝。機能性フィルムによる鮮度保持効果。ジャパンフー
ドサイエンス。1990。4：72-77。
- 石田修。ポリエチレン押出貼合加工。包装用ラミネーショ
ン。1976。東京。
- 安田順一，宇田川徳征。吸水性積層樹脂シート。公開特許公
報。1989。昭64-34734。

加藤浩二，時村憲治。吸水性複合材料。公開特許公報。
1992。平4-133728。

早乙女和雄。吸水性材料。公開特許公報。1987。昭62-
27413。

早乙女和雄。吸水性樹脂を用いる脱水方法。公開特許公報。
1988。昭63-146745。

早乙女和雄。吸水性材料。公開特許公報。1993。平5-
1821。

伊藤喜一，芝野毅。吸水性複合材料の製造法。公開特許公
報。1988。昭63-260906。

伊藤喜一，芝野毅。吸水性複合材料の製造法。公開特許公
報。1989。平1-121308。

杉野宣雄。押し花乾燥マット。公開特許公報。1996。平8-
259401。

角南定克。食肉及び魚介類の保存用フィルムシート。公開特
許公報。1993。平5-130829。

佐久間周治，渥美公則，石崎勉，光山秀男。抗菌性吸水シー
ト又はフィルム。公開特許公報。1992。平4-138165。

赤尾睦男。感光材料の包装方法。公開特許公報。1991。平
3-134658。

兵野光年，青山康雄。飽和脂肪酸の粉末醬油吸濕性に及ぼす影響。日本農藝化學。1973。47 (11): 719-725。

長瀬恒之。高吸水性ヒドロゲルの製造法。公開特許公報。1978。昭53-82666。

松田公昭。高分子ゲル。プラスチック事典。1992。東京。

松田與平治。調濕機能を有する枕。公開特許公報。1997。平9-98870。

松島徹，加藤一嘉。展示ケ-ス。公開特許公報。1996。平8-238149。

松本明博。プラスチック讀本。(株)プラスチック エ-ジ。1992。東京。

岩崎徹治，細川均。生鮮食料品の鮮度保持方法。公開特許公報。1987。昭62-36171。

青木正一。吸水ポリマーシート。公開特許公報。1988。昭63-46231。

岡田宏一，鳥尺信幸。感熱記録シ-トパッケ-ジ。公開特許公報。1997。平9-132277。

神原恒雄。棚装置における調濕劑の保持構造。公開特許公報。1997。平9-299160。

南智幸。プラスチックフィルム of 製膜。プラスチック事典。1992。東京。

栗原努，原田勝巳，細村弘義。電子寫真用轉寫用紙。公開特許公報。1994。平6-295087。

原徹。吸著。奥村印刷株式會社。1983。東京。

高嵩裕圭，林京天，大森茂章，佐藤儀隆，遠藤敦。銀イオン交換A型ゼオライトから水溶液中への銀イオンの溶出。防菌防黴。1996。24：337-342。

高橋文男。食品包装における氣體遮斷について。ジャパンプードサイエンス。1969。8(5): 61-64。

根岸徳昭。半導體裝置。公開特許公報。1994。平6-302725。

清水太一。吸濕性包材。包装技術。1996。34(6): 550。

富岡敏一，富田勝巳。冷蔵庫用調濕裝置。公開特許公報。1996。平8-128773。

黒木潤一，三田浩三，山岸里美。魚介類の包装體及び魚介類の包装方法。公開特許公報。1991。平3-289470。

渡邊豊，細川和彦。吸水性シートの製造法。公開特許公報。1984。昭59-229322。

渡邊正支。防滴性農業用フィルム。公開特許公報。1987。昭62-179939。

照沼太陽，長谷川準。シリコン：その基本的性質と利用。高分子加工。1996。45(12): 558-562。

榎津明子，鍛冶まゆみ，荒木邦成。冷凍冷蔵庫。公開特許公報。1997。平9-126631。

漆崎末夫。大谷石など多孔質材利用による農産物保存。New food industry。1988。30 (9): 27-32。

葛良忠彦。鮮度保持包装技術の新傾向。食品と開発。1992。25 (10): 6-11。

増田房義。高吸水性ポリマ-。高分子學會編輯。共立出版。1987。東京。

横田雄三。鮮度保持劑。公開特許公報。1989。昭64-39936。

關谷仁宏。吸液シート。公開特許公報。1987。昭62-287865。

繁田勝己，山本孝治。プラスチック乾燥材『ドライキープ』。包装技術。1990。28 (5): 574-576。

藤井貞雄，上南武司，本山信之。高吸水性シートおよびその製造方法。公開特許公報。1988。昭63-105044。

藤津泰彦。茶の防湿包装の合理化について。食品工業別冊。1968。P.82-85。

寶藏寺裕之，堀江修，尾形正次，沼田俊一，金城徳幸。高分子論文集。1990。47：483。

AOAC. Official Methods Of Analysis of the Association

of Official Analytical Chemists, 1984.14th Ed.,
Washington, D.C.

American Society for Testing and Materials. Standard
test methods for tensile Properties of thin plastic
sheeting ASTM designation : 1990. D882-90.

American Society for Testing and Materials. Standard
test methods for tensile Properties of thin plastic
sheeting ASTM designation : 1990. E96-80.

American Society for Testing and Materials. Standard
prattice for general techniques of infrared
quantitative analysis. ASTM designation : 1988.
E168-88.

American Society for Testing and Materials. Plastic-
general test methods for water vapor transmission
of materials in sheet form. ASTM designation :
1980. E96-66.

Ahvenainen, R. and Hurme, E. Active and smart
packaging for meeting consumer demands for
quality and safety. Food Additives and
Contaminants. 1997.14 (6-7): 753-763.

Ando, S., Dono, A., Mita, K., Yamada, T.,Tomizawa, T.

- and Hagiwara, Z. Antimicrobial films containing metal ions, zeolite, absorbents and synthetic resins for food packaging. 1988. JP 63154746.
- Athalye, A. S. *Plastics in Packaging*. Tata McGraw-Hill Publishing Co. Ltd., New Delhi, India. 1992. P. 82-132.
- Blair, H. S., Guthrie, J., Law, T. and Turkington, P. Chitosan and modified chitosan membranes I. Preparation and characterisation. *Journal of Applied Polymer Science* . 1987. 33: 641.
- Box, G. E. P. and Behnken, D. W. Some new three level designs for the study of quantitative variables. *Technometrics*. 1960. 2 : 455-476.
- Chinnan, M. S. and Park, H. J. Effect of plasticizer level and temperature on water vapor transmission of cellulose-based edible films. *Journal of Food Engineering*. 1995. 18 (4): 417-429.
- Cochran, W. G. and Cox, G. M. *Experimental designs*. 2nd edition. 1957. Wiley, New york.
- Cornell, J. A. *Experiments with mixtures: Designs, Models, and the analysis of mixture data*. 1981.

- Wiley, New York.
- Florry, P. J. Principles of polymer chemistry. Cornell University Press. 1953. New York.
- Forcino, H. Extending freshness and shelf life. Prepared Foods. 1994.163 (12): 87-88.
- George, P. J. Photopolymerized hydrophilic interpolymers of unsaturated carboxylic acid and esters. 1979. U.S. patent 4167464.
- Ghosh, K. G., Srivastava, M. P., Srivastava, A. N. and Sharma, T. R. An active and efficient desiccant for in-package desiccation of dehydrated foods. Journal Food Science and Technology. 1977. 14 (2): 66-68.
- Harding, S. G., Johns, M. L., Pugh, S. R., Fryer, P. J. and Gladden, L. F. Magnetic resonance imaging studies of diffusion in polymers. Food Additives and Contaminants. 1997. 14 (6-7): 583-589.
- JIS K7209. Testing methods for water and boiling water absorption of plastics. Japanese Standards Association. 1992. Tokyo.
- Ikegami, T., Nagashima, K., Shimoda, M., Tanaka, Y. and Osajima, Y. Sorption of volatile compounds in

aqueous solution by ethylene-vinyl alcohol copolymer films. *Journal of Food Science*. 1991. 56 (2): 500.

Inoue, H., Ueda, A., Komatsubara, T. AND Hasegawa, K. (Eds). *Polyamide. Hand Book of Plastic*. 1992. 18th ed. p.161-164. Plastic Age CO.,Tokyo, Japan.

Kamper, S. L. and Fennema, O. Water vapor permeability of edible bilayer films. *Journal of Food Science*. 1984. 49: 1478.

Kamper, S. L. and Fennema, O. Use of an edible film to maintain water vapor gradients in food. *Journal of Food Science*. 1985. 50: 382.

Kalaouzis, P. J. and Demertzis, P. G. Water sorption and water vapour diffusion in food-grade plastics packaging materials:Effect of a polymeric plasticizer. *Packaging Technology and Science* . 1992. 5: 133.

Karel, M., Proctor, B. E., and Wiseman, G. Factors affecting water-vapor transfer through food packaging films. *Food Technology*. 1959. 13 (1): 69.

Laoubi, S. and Vergnaud, J. M. Modelling transport

- between a monolayer and a bi-layer polymeric package and food. Food Additives and Contaminants. 1997. 14 (6-7): 641-647.
- Labuza, T. P. Moisture gain and loss in packaged foods. Food Technology. 1982. 4: 90-97.
- Labuza, T. P. and Breene, W. M. Applications of "active packaging" for improvement of shelf-life and nutritional quality of fresh and extended shelf-life foods. Journal of Food Science. 1989. 56: 497.
- Lajollo, F., Tannenbaum, S. R. AND Labuza, T. P. Reaction at limited water concentration. 2. Chlorophyll Degradation. Journal of Food Science. 1976. 36: 850-853.
- Miller, W. M. Solar drying coupled with solid desiccant energy storage. Transactions of the ASAE. 1985. 28 (2): 649-656.
- Paster, N. and Navarro, S. Prevention of mould in peanuts by using calcium chloride to reduce the humidity. Special publication, Agricultural Research Organization. 1981. 181: 187-193.
- Peppas, N. A. and Brannon-Peppas, L. Water diffusion

and sorption in amorphous macromolecular systems and foods. *Journal of Food Engineering*. 1994.22: 189.

Roy, S., Anantheswaran, R. C. and Beelman, R. B. Fresh mushroom quality as affected by modified atmosphere packaging. *Journal of Food Science*. 1995. 60 : 1254-1258.

Robinson, S. M. A quadratically convergent algorithm for general nonlinear programming problems. *Mathematical Programming*. 1972.3: 145.

Salame, M. The use of barrier polymers in food and beverage packaging. In "Plastic films for packaging, technology, applications and process economics". Ed. By Benning, C. J. 1983. p. 132. Tech. Publishing Co. U. S. A.

Shirazi, A. and Cameron, A. C. Modified humidity packaging: a new concept for improving the success of modified atmosphere packaging of fresh produce. *Hort Science*. 1987. 22 (5) : 1055.

Stevens, M. P. *Polymer chemistry*. Oxford University Press, Inc. 1990. New York.

- Talasila, P. C., Chau, K. V. and Brecht, J. K. Design of rigid modified atmosphere packages for fresh fruits and vegetables. *Journal of Food Science*. 1995. 60 (4): 758-761.
- Uchiyama, Y.K., Noguchi, T.H., Tsuchibe, M.Y., Mieno, Y.O., Kawashima, T.N. and Takatori, K.K. Studies on influence of temperature and relative humidity in fungal growth. *Journal of Antibacterial and Antifungal Agents, Japan*. 1994. 22 (7): 397-401.
- Xue, Y. B., Kubo, Y. T. and Nakamura, R. N. S. Effects of humidity on the ripening characteristics of banana fruit. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*. 1996. 43 (5): 541-545.
- Xue, Y. B., Kubo, Y. T., Inaba, A. T. and Nakamura, R. N. S. Effects of humidity on physiological activity and texture of tomato and cucumber fruits. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*. 1996. 43 (2): 164-171.