

## 楊桃品種間及果實發育期間草酸含量之調查

林佳樺<sup>1)</sup> 林慧玲<sup>2)</sup> 謝慶昌<sup>3)</sup>

關鍵字：楊桃、醃、品種、成熟度

**摘要：**楊桃為台灣常見常綠果樹，肉質甜美多汁且風味獨特，並具有鮮食與醃漬加工等多種用途，廣受消費者喜愛。經媒體多次報導腎臟病患者食用楊桃導致腎臟衰竭甚至死亡的案例，大眾對購買楊桃的意願降低許多，使楊桃產業蒙受損失。本試驗針對楊桃中可能引起腎臟病變的草酸(oxalic acid)成分，採收不同品種與成熟度之果實進行分析，並探討楊桃果實生長過程中各種營養成分之變化。鳳試所保存之 30 種不同品系楊桃，果實草酸含量較高之品系為酸味種、鹽埔酸味種與 Golden star，草酸含量較低之品系為石塹種、馬來八、金龍種、台農二號、CTND03、竹葉與青墘厚。隨楊桃果實成熟度增加，可溶性糖含量逐漸增加，草酸含量則有下降的情形。楊桃果實於不同成熟階段的草酸含量，與可滴定酸含量皆有顯著正相關。楊桃葉片與果實草酸含量無顯著相關性，故由葉片篩選低草酸楊桃品系不甚恰當。

### 前 言

動物體內草酸通常是代謝終產物，無法被分解，須由腎臟經分泌作用排出體外；高草酸食物對人類可能產生毒性(Çaliskan, 2000)。楊桃(*Averrhoa carambola* L.)含高量草酸，腎臟病患攝食後引起高草酸尿症(hyperoxaluria)、產生草酸鈣(calcium oxalate)腎結石、甚至引起急性腎衰竭而死亡之案例(Chang *et al.*, 2002; Neto *et al.*, 2003; Shen *et al.*, 2005)，經媒體報導後引起消費者恐慌、購買楊桃的意願下降，而造成產業巨大損失。

- 
- 1) 國立中興大學園藝學系碩士班研究生。
  - 2) 國立中興大學園藝學系副教授，通訊作者。
  - 3) 國立中興大學園藝學系副教授。

台灣本地栽培鮮食用之楊桃以甜味種為主，目前栽培較多的品種為秤錘種、二林種、青墩種、馬來西亞種、臺農二號等(王，1991；王等，1997；楊和王，1993；劉等，2003)。不同品系楊桃果實草酸平均含量 0.08~0.73g/100g 不等，差異可達近十倍(Wilson *et al.*, 1982)。以酸味種與甜味種進行正反雜交，以降低後裔之草酸含量。與酸味種母本相較，除了果型較完美外，草酸亦降低 22.9~50.6%，但對風味的影響尚待進一步探討(王和楊，1993)。甜味種與酸味種的雜交實生苗 F<sub>1</sub> 後代，經盆植兩年後與酸味種親本比較，確實可得到草酸含量較低的植株，顯示利用雜交方式後挑選進行低草酸楊桃育種是可行的(Kaneta *et al.*, 2005)。目前為止針對楊桃草酸含量進行育種之報告仍十分稀少，其相關篩選指標亦未建立。故本研究針對不同品種楊桃草酸含量進行調查，並歸納楊桃果實生長過程中營養成分之變化，以期提供低草酸楊桃育種篩選之相關指標。

## 材 料 與 方 法

### 一、試驗材料與方法

本實驗樣品來源分為兩大部分，

#### A. 現有楊桃品種果實有機酸含量調查

樣品來源為鳳試所果園內保存之楊桃品種。採集 30 個品種楊桃果實，分別於 95 年 7 月 19 日、8 月 23 日與 9 月 8 日採收取樣。三果混合為一樣品，共三重複。依各重複數取果實中段混合，擠壓出果汁並以紗布過濾進行後續測定。待測定樣品分裝於微離心管儲存在-20°C 下避免有機酸降解。

#### B. 楊桃葉片與果實營養成分含量調查

本實驗以鳳試所之楊桃植株為材料，於 97 年 10 月 23 日進行取樣。取樣之品種為：酸味種、紅龍種(即 76-D)、台農一號、台農二號與馬來八。葉片樣品以轉綠之剛成熟葉為主，各品種四重複。果實則依生長發育階段不同分為三階段：幼果、綠熟果、黃熟果各自取樣，各階段取三重複。樣品帶回實驗室後立即以液態氮固定，儲存在-20°C 等待進行後續分析測定。

### 二、調查項目與方法

#### (一) 可滴定酸(Titratable acid)：

取果汁 5ml 加入 30ml 之純水，以 0.1N NaOH 滴定至 pH8.1~8.2 之間，紀錄使用之 NaOH 量，換算為草酸相當含量，單位以%表示。

#### (二) 有機酸含量分析：

將果汁離心後，取上清液以 0.45µm nylon filter (Millipore Co. U.S.A.) 過濾去除大分子，濾液稀釋至適當濃度以 HPLC 測定。標準品為 0.1%草酸、0.1%酒石酸、0.1%蘋果酸、0.01%抗壞血酸與 0.1%檸檬酸混合液，以積分儀紀錄標準品之停滯時間與機算面積，藉此

標準品定量換算樣品有機酸成分與濃度。

HPLC 設備與條件如下：

1. Pump：Hitachi pump L-7100。
2. 檢出器：Hitachi UV Detector L-7400。
3. 積分儀：Hitachi D-2000 Chromato Integrator。
4. 分離管柱：Mightysil RP-18 GP 250-4.6, 5 $\mu$ m (Cica reagent, Japan)。
5. 移動相：2% KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> pH2.4，流速 0.8ml/min。

(三) 蔗糖、葡萄糖與果糖含量分析：

將果汁離心後，取上清液以 0.45 $\mu$ m nylon filter (Millipore Co. U.S.A.) 過濾去除大分子，濾液稀釋至適當濃度以 HPLC 測定。標準品為 0.05% 與 0.2% 之葡萄糖、果糖與蔗糖混合液，由積分儀計算檢量線，並紀錄換算樣品之各成分濃度，以 % 表示。

HPLC 設備與條件如下：

1. Pump：Shimadzu LC-9A。
2. 檢出器：Shimadzu RI detector RID-6A。
3. 積分儀：Shimadzu C-R6A。
4. 分離管柱：Sugar-PAK(Waters Co. U.S.A.)。
5. 移動相：0.0001M EDTA-Ca，流速 0.5ml/min。

(四) 無機元素含量測定：

葉片樣品經自來水、1% 鹽酸與去離子水快速沖洗三次後置於 100 $^{\circ}$ C 烘箱殺菁一小時，再以 70 $^{\circ}$ C 烘至完全乾燥，以磨粉機磨碎均質後保存於乾燥環境中待測。果實樣品經液態氮固定後，以冷凍乾燥機乾燥，於研鉢內以液態氮研磨均質後保存於 -20 $^{\circ}$ C 待測。

氮元素測定以 micro-Kjeldahl 法。精稱 0.2g 乾燥磨粉樣品並以 Whatman #1 濾紙包裹置入分解管底部，加入 1g 凱氏氮催化劑(Merck 8030)與 4.5ml 濃硫酸，置於分解爐 400 $^{\circ}$ C 加熱 2.5~3 小時，加熱期間將分解管轉 2-3 次，避免殘留於分解管管壁上，當樣品分解至澄清或呈淡綠色時取出冷卻，冷卻至室溫後加入 15ml 純水。倒入 micro-Kjeldahl 裝置中，加入 20ml 12N NaOH，以 20ml 2% 硼酸指示劑(含 19 $\mu$ M bromocresol green 與 25 $\mu$ M methyl red)收集蒸餾出的氨水至體積為 50ml 為止，以 1/14N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 滴定，計算含氮之百分比。

稱取葉片樣品 0.5g、果實樣品 1g 於坩鍋中，以灰化爐(muffle furnace)經 200 $^{\circ}$ C 2 小時、400 $^{\circ}$ C 1 小時與 550 $^{\circ}$ C 2 小時加熱使樣品完全灰化。樣品冷卻後取出加入 5ml 2N HCl (Merck) 將灰份完全溶解，以 Whatman #42 無灰份濾紙過濾且定量至 25ml，倒入 PE 瓶中待測。

元素測定方面，鉀與鎂取灰化液 0.2ml 加入 3.8ml 純水，混合均勻後再取 0.5ml 加入 4.5ml 純水稀釋，共稀釋 200 倍；鈣測定則取灰化液 0.1ml 加入 3.9ml 純水與 1ml (w/v) 氧化鑷(lanthanum oxide)，稀釋 50 倍，震盪均勻後，以原子吸收儀(atomic absorption spectrophotometer, Hitachi, Model Z-2300)測定之。氧化鑷之配製：58.65g La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶於 250ml HCl (Merck)，以去離子水定量至 1 升即完成配製。

磷元素測定使用鉬黃法(vanadate-molybdate yellow method)。取灰化液 1ml 加 3ml 純水與 1ml 鉬黃試劑(vanadate-molybdate reagent)，混合均勻後靜置 10 分鐘，以分光光度計(spectrophotometer, Hitachi U-2000)測定 470nm 下之吸收值。鉬黃試劑之配製：分別稱取 22.5g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶於 400ml 去離子水中及 1.25g ammonium vanadate( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) 溶於 300ml 之溫水中，之後將後者倒入前者中，再加入 250ml 硝酸( $\text{HNO}_3$ , Merck)，最後以去離子水定量至 1 升即完成配製。

#### (五) 碳水化合物含量分析：

精秤如前大項所述前處理之 0.1g 乾燥磨粉葉片與果實乾燥磨粉樣品加入 10ml 純水，置於 30°C 水浴中震盪 3 小時，取出於室溫下 1000xg 離心 10 分鐘，過濾後取上層液測定總可溶性糖含量，殘渣置於 70°C 烘箱烘乾，完全乾燥後取出測定澱粉含量。

##### 1. 總可溶性糖含量測定

上述過濾液稀釋至適當倍數後，取 2ml 稀釋液加入 0.1ml liquid phenol 與 6ml 濃硫酸混合均勻，靜置 30 分鐘後以分光光度計(spectrophotometer, Shimadzu UV-200S)測定波長 490nm 下的吸收值。標準曲線以 0.5 $\mu\text{mole/ml}$  glucose 配置，單位換算為%。

##### 2. 澱粉含量測定

上述烘乾之殘渣加入 2ml 純水放入沸水中煮 15 分鐘，取出後迅速放入冷水中冷卻，加入 2ml 9.2N  $\text{HClO}_4$  震盪 15 分鐘，加入 6ml 純水後於室溫下 1000xg 離心 10 分鐘，過濾後取上層液 0.1ml 加入 1.9ml 與 0.1ml liquid phenol，迅速加入 6ml 濃硫酸混合均勻，靜置 30 分鐘後以分光光度計(Shimadzu UV-200S)測定波長 490nm 下的吸收值。標準曲線以 0.5 $\mu\text{mole/ml}$  glucose 配置，單位換算為%。

#### 三、統計分析

將試驗之結果使用 Costat 軟體(Cohort software, Minneapolis, MN)計算平均值，並利用 ANOVA 進行變方分析(analysis of variance)及鄧肯氏多變域檢定(Duncan's multiple range test)比較各處理間差異顯著性。

## 結 果

### 一、台灣現有栽培品種楊桃草酸含量調查

比較鳳試所保存之三十品種楊桃果實可滴定酸與有機酸含量(表 1)，高草酸品系為草酸含量高於 0.3% 之楊桃品種，由高至低依序為：酸味種、鹽埔酸味種、Golden Star 種、Have 8 種與巨大種；其中又以酸味種與鹽埔酸味種之草酸含量顯著高於其他品種，Golden Star 種、Have 8 種與巨大種與其他品種之差距較不顯著。中草酸品系為草酸含量介於 0.19% 和 0.29% 間的楊桃品種，由高至低依序為：七吋種、二林種、五汙頭種、蜜絲 B 種、41-14 種、白絲種、747 種、4912 種、秤錘種、V6 種、水晶種、蜜絲 A 種、881 種、台農二號、

紅龍種、花地種、甜味種、Have 9 種與大有種；上述品種間草酸含量差異不顯著，但與高草酸品系比較顯著較低。低草酸品系為草酸含量低於 0.19%之品種，由高至低依序為：石塹種、馬來八、金龍種、台農二號、CTND03 種、竹葉種與青墩厚；其中以 CTND03 種、竹葉種與青墩厚種較其他品種具有相對較低草酸含量。

## 二、不同品種楊桃果實生長期間營養成分含量變化

比較五品種：酸味種、76-D 種、台農一號、台農二號與馬來八之果實不同成長階段有機酸含量變化(表 2)。各階段之酸味種果實有機酸含量皆較其他品種高，草酸含量亦隨成熟度增加而有明顯的下降情形。除酸味種外，各品種楊桃果實抗壞血酸含量皆生成後維持恆定。

比較五品種果實不同成長階段糖類含量變化(表 3)，隨成熟度增加，三種糖類含量皆有增加的情形，葡萄糖與果糖之累積情形與含量皆頗為相近，最終含量亦高出蔗糖許多。酸味種的葡萄糖、果糖變化趨勢相近，但其餘四個甜味種之果實於生長後期蔗糖含量增加幅度較大。比較五品種果實總可溶性糖含量(圖 1)，仍以葡萄糖和果糖的累積對總可溶性糖的影響較大，而因蔗糖含量較低影響較少。此五品種之澱粉含量(圖 2)，隨成熟度增加，楊桃果實澱粉含量皆有下降的趨勢，而酸味種與其餘四甜味種之澱粉含量變化並無特別顯著之差異。

比較五品種果實不同成長階段大量元素含量詳見表 4，氮含量以馬來八種、酸味種與台農二號較高，磷含量以台農一號、台農二號與馬來八種較高，鉀含量則是 76-D 種較其他品種低。鈣、鎂含量則以台農二號、馬來八種與 76-D 種含量較高。

## 三、楊桃葉片與果實有機酸含量之相關性

比較五品種：酸味種、76-D 種、台農一號、台農二號與馬來八之葉片有機酸含量(表 5)。酸味種與台農二號之草酸含量顯著高於其他三品種，蘋果酸含量則以酸味種顯著較高，抗壞血酸則以酸味種、76-D 與台農一號並列含量較高之組群。比較五品種葉片與果實草酸含量相關性之相關係數(表 6)，無論在楊桃果實生長的任何階段，葉片草酸含量與果實草酸含量並無相關性，故無法藉由葉片草酸含量推估果實之草酸含量。但楊桃果實於生長期間的草酸含量有顯著正相關，故可由幼果進行最終草酸含量之篩選。

將表 1 測得台灣現有品種之可滴定酸含量與有機酸含量進行相關性分析(圖 3)。結果顯示，草酸含量與可滴定酸含量有極顯著之正相關。此結果與草酸為楊桃果實內最主要的有機酸結果相符，並可利用可滴定酸與草酸相關性，大致推估楊桃果實內草酸含量。

表 1. 台灣楊桃栽培種果實中可滴定酸及有機酸之含量。

Table 1. The titratable acidity and organic acid content in fruits of different cultivars cultivated in Taiwan.

Vareity	Titratable acidity (%)	Oxalic acid (%)	Malic acid (%)	Ascorbic acid (%)
酸味	0.93a*	0.54a	0.03h	0.031bc
鹽埔酸味	0.88a	0.49a	0.02h	0.038bc
Golden star	0.46c	0.37b	0.04h	0.021bc
Have 8	0.25hijkl	0.34bc	0.03h	0.003c
巨大	0.36cdefgh	0.31bcd	0.14defg	0.004c
七吋	0.36cdefghi	0.29 bcde	0.12efg	0.018bc
二林	0.32efghijk	0.29bcde	0.15cdefg	0.015bc
五汫頭(反)	0.39cde	0.27cdefg	0.18bcd	0.018bc
蜜絲 B	0.24jkl	0.27cdef	0.12efg	0.008bc
41-14	0.23kl	0.27cdef	0.11fg	0.040bc
白絲	0.44cd	0.26cdefgh	0.24a	0.020bc
747	0.35defghij	0.25cdefgh	0.20abc	0.007bc
4912	0.30efghijkl	0.25defgh	0.14defg	0.039bc
秤錘	0.31efghijk	0.24defghi	0.12efg	0.017bc
V6	0.21kl	0.24defghi	0.15cdefg	0.004c
水晶	0.62b	0.22efghij	0.16cdef	0.027bc
蜜絲 A	0.25ijkl	0.22efghij	0.11fg	0.013bc
881	0.23kl	0.22defghij	0.13efg	0.035bc
紅龍	0.37cdef	0.21efghij	0.16cdef	0.014bc
花地	0.37cdefg	0.20efghij	0.18bcd	0.004c
甜味	0.23kl	0.20fghij	0.12fg	0.022bc
Have 9	0.59b	0.19fghij	0.11fg	0.036bc
大有	0.19l	0.19fghij	0.12efg	0.023bc
石塹	0.44cd	0.18ghij	0.22ab	0.017bc
馬來 8	0.24jkl	0.18hij	0.14defg	0.018bc
金龍	0.26ghijkl	0.17hij	0.11fg	0.018bc
台農二號	0.23kl	0.17hij	0.18bcde	0.020bc
CTND03	0.30efghijkl	0.15ij	0.18bcd	0.079a
竹葉	0.27fghijkl	0.14j	0.10g	0.025bc
青墘厚	0.25hijkl	0.13j	0.18bcd	0.025bc

\*Mean separation within columns by Duncan's multiple range test at 5% level.

表 2. 不同楊桃品種果實成長期間有機酸含量。

Table 2. The organic acid content of different cultivars carambola fruits at different maturity stage.

Cultivar	Maturity	Oxalic acid (%)	Malic acid (%)	Ascorbic acid (%)
Tart	Young	1.99a*	0.23a	0.0278a
	Green-ripen	1.63a	0.39a	0.0132a
	Yellow-ripen	1.34a	0.41a	0.0220a
76-D	Young	0.29b	0.14a	0.0001b
	Green-ripen	0.24b	0.13b	0.0009b
	Yellow-ripen	0.20b	0.17b	0.0024b
TN1 <sup>z</sup>	Young	0.51b	0.19a	0.0007b
	Green-ripen	0.36b	0.15b	0.0063ab
	Yellow-ripen	0.31b	0.12b	0.0051b
TN2 <sup>z</sup>	Young	0.49b	0.25a	0.0011b
	Green-ripen	0.33b	0.28ab	0.0058ab
	Yellow-ripen	0.18b	0.27ab	0.0037b
M8 <sup>z</sup>	Young	0.34b	0.18a	0.0008b
	Green-ripen	0.30b	0.17b	0.0022ab
	Yellow-ripen	0.26b	0.21b	0.0020b

<sup>z</sup> TN1= Tainoung No.1; TN2= Tainoung No.2; M8 = Malaysia 8.

\*Mean separation within columns by Duncan's multiple range test at 5% level.

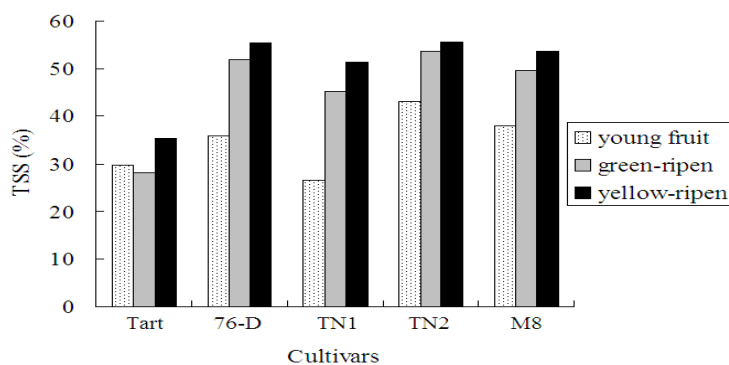


圖 1. 不同品種楊桃果實生長期間總可溶性糖含量變化。

Fig. 1. The total soluble sugar content of different cultivars carambola fruits at different maturity. (TN1= Tainoung No.1; TN2= Tainoung No.2; M8 = Malaysia 8.)

表 3. 不同楊桃品種果實發育期間醣類含量。

Table 3. The sugar content of different cultivars carambola fruits at different maturity stage.

Cultivar	Maturity	Sucrose (%)	Glucose(%)	Fructose (%)
Tart	Young	0.34egf	1.09e	1.16h
	Green-ripen	0.36efg	1.13e	1.18gh
	Yellow-ripen	0.50def	1.36de	1.45gh
76-D	Young	0.063g	1.44de	1.54fg
	Green-ripen	1.12bc	2.53c	2.73cd
	Yellow-ripen	1.67a	2.73bc	2.97bcd
TN1 <sup>z</sup>	Young	0.13fg	1.78d	1.91ef
	Green-ripen	0.78cd	2.84bc	2.84cd
	Yellow-ripen	0.84cd	2.86bc	3.05bc
TN2 <sup>z</sup>	Young	0.29fg	1.70d	1.83ef
	Green-ripen	1.22b	2.50c	2.64d
	Yellow-ripen	1.84a	2.76bc	3.06bc
M8 <sup>z</sup>	Young	0.16fg	1.79d	2.02e
	Green-ripen	0.68de	3.11ab	3.25b
	Yellow-ripen	1.26b	3.42a	3.81a

<sup>z</sup> TN1= Tainoung No.1; TN2= Tainoung No.2; M8 = Malaysia 8.

\*Mean separation within columns by Duncan's multiple range test at 5% level.

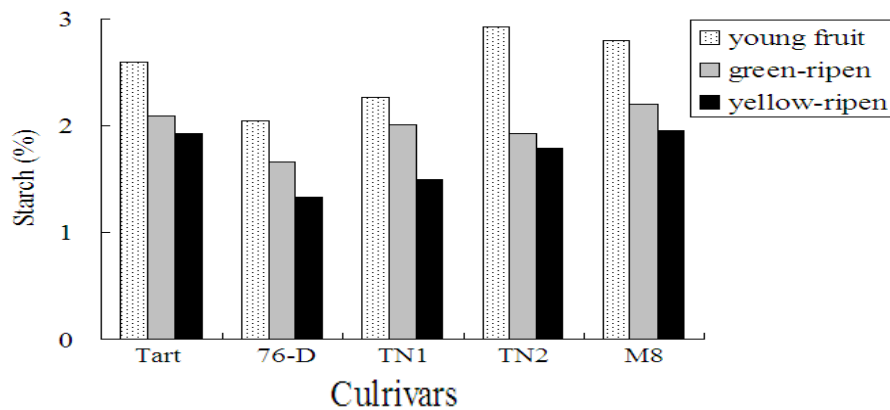


圖 2. 不同品種楊桃果實生長期間澱粉含量變化。

Fig. 2. The starch content of different cultivars carambola fruits at different maturity.

(TN1= Tainoung No.1; TN2= Tainoung No.2; M8 = Malaysia 8.)



表 4. 不同楊桃品種果實成長期間大量元素含量。

Table 4. The macro element content of different cultivars carambola fruits at different maturity stage.

Cultivar	Stage	N (%)	P (%)	K (%)	Ca (%)	Mg (%)
Tart	Young	1.66a*	0.19a	1.69b	0.05ab	0.19a
	Green-ripen	1.40b	0.17abc	1.60bcd	0.05ab	0.17b
	Yellow-ripen	1.34b	0.15bcd	1.60bcd	0.03d	0.15cd
76-D	Young	1.18c	0.15cd	1.68bc	0.06a	0.15cd
	Green-ripen	0.62e	0.10g	1.33cd	0.02e	0.08ghi
	Yellow-ripen	0.58e	0.10g	1.28d	0.01e	0.08i
TN1 <sup>z</sup>	Young	1.43b	0.18ab	2.01a	0.05ab	0.16b
	Green-ripen	0.85d	0.12efg	1.66bc	0.01e	0.12e
	Yellow-ripen	0.78d	0.11fg	1.50bcd	0.01e	0.10ef
TN2 <sup>z</sup>	Young	1.12c	0.14de	1.66bc	0.04cd	0.16bc
	Green-ripen	0.83d	0.11fg	1.47bcd	0.01e	0.11e
	Yellow-ripen	0.74d	0.11fg	1.39bcd	0.01e	0.09fgh
M8 <sup>z</sup>	Young	1.17c	0.15cd	1.48bcd	0.04bc	0.14d
	Green-ripen	0.84d	0.13def	1.30d	0.01e	0.10efg
	Yellow-ripen	0.76d	0.11fg	1.37bcd	0.01e	0.08hi

<sup>z</sup> TN1= Tainoung No.1; TN2= Tainoung No.2; M8 = Malaysia 8.

\*Mean separation within columns by Duncan's multiple range test at 5% level.

表 5. 不同品種楊桃葉片之有機酸含量。

Table 5. The organic acid content of leaf samples of different cultivars.

Cultivar	Oxalic acid (%)	Malic acid (%)	Ascorbic acid (%)
Tart	1.25a*	0.27a	0.1521a
76-D	0.72c	0.04b	0.1126a
Tainoung No.1	0.99b	0.09b	0.1123a
Tainoung No.2	1.32a	0.15b	0.0290b
Malaysia 8	0.78bc	0.10b	0.0017b

\*Mean separation within columns by Duncan's multiple range test at 5% level.

表 6. 楊桃葉片與果實草酸含量之關係。

Table 6. The relationship between the oxalic acid content of leaf and fruit.

	Leaf	Young fruit	Green-ripen fruit	Yellow-ripen fruit
Leaf	1.000 <sup>a</sup>	0.584	0.534	0.465
Young fruit		1.000	0.998***	0.990**
Green-ripen fruit			1.000	0.996***
Yellow-ripen fruit				1.000

<sup>a</sup> Correlation coefficient (r).

\*\* p<0.01

\*\*\* p<0.005

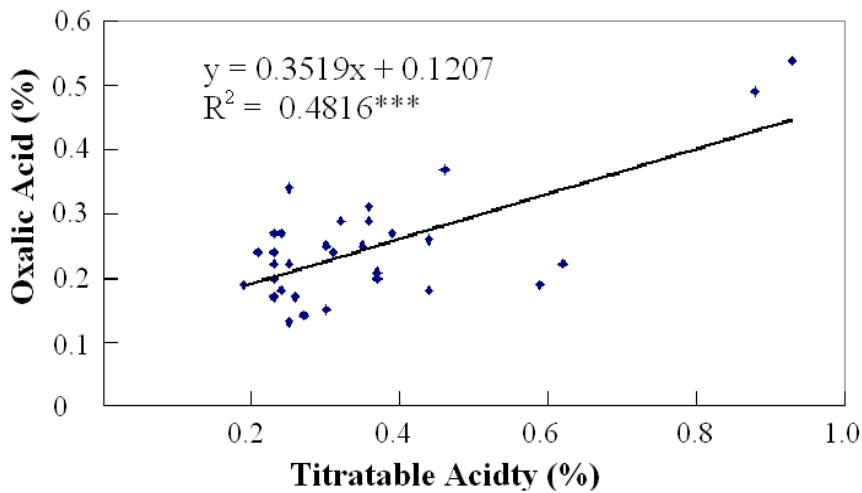


圖 3. 三十品種楊桃果實可滴定酸與草酸含量之相關性。

Fig. 3. Relationship between titratable acidity and oxalic acid content in carambola fruits picked from 30 cultivars.

\*\*\* n=30, r=0.694, p<0.005

## 討 論

### 一、台灣現有栽培品種楊桃草酸含量調查

常見的果實中，蘋果與櫻桃主要累積蘋果酸，黑醋栗、葡萄柚、柑橘與鳳梨主要累積檸檬酸，葡萄主要累積酒石酸(Gensler and Schmidt, 1994)；惟獨楊桃以累積草酸為最大宗(Massey, 2007)。楊桃可分為二大品系：加工利用之酸味種與鮮食用之甜味種。Wilson 等學者於 1982 年發表的報告中，測定屬酸味種之 Golden star 果實草酸含量為 0.43%，其他常見甜味種如 Tean Ma、Arkin、Demak 和 Fwang Tung 果實草酸含量皆低於 0.20%。游與王於 1987 年發表的報告指出，酸味種果實草酸含量為 0.80%，其餘五甜味種果實草酸含量介於 0.17~0.25%，顯著低於酸味種之含量。本次實驗中屬酸味種的品種(包括酸味種、鹽埔酸味種與 Golden Star 種)果實草酸含量皆顯著高於甜味種，與前人研究同。本次測得酸味種楊桃果實草酸含量於不同採集時間有明顯差異(表 1、表 2)，顯示酸味種本身果實草酸含量變異很大；故後續若欲針對加工用楊桃進行育種，可從篩選酸味種楊桃枝條變異或實生苗變異進行篩選，以期得到穩定的性狀。

Yamaki 於 1990 年發表季節對柑橘類果汁有機酸含量之影響。根據其結果，'Eureka' 種檸檬果實全年各有有機酸含量變化，約五月時達到其高峰，同時亦為收穫期；而 'Natsudaidai' 種與 'Hyuganatsu' 種柑橘各有有機酸含量皆在八月至十月間達到高峰，之後持續下降才進行採收。但其採收期的檸檬酸與蘋果酸皆為較高。Lobit 等學者於 2003 年發表的報告中指出，在果實粒線體中可能產生向外運送的有機酸包括檸檬酸、異檸檬酸、琥珀酸、富馬酸與蘋果酸。針對兩年間桃果生長的情形，溫度變化較大年份，果實中檸檬酸累積較多。在桃果果實生長期間，增加中果皮生長速率可降低檸檬酸的累積量。中果皮生長期間溫度每提高 1°C，可分別降低生長前期檸檬酸累積量 26~32%、後期 45~50%，顯示環境溫度對有機酸累積速度也有影響。故若欲依有機酸含量進行育種篩選的時候，不可不注意季節與環境變化對有機酸含量可能產生的影響，應盡量避免此變因；長時間多次的篩選亦可降低其偏差。本實驗由鳳試所採集的不同楊桃品系樣本，因採集時間集中，受季節或溫度變化而影響有機酸含量的因素較低。各品種分析結果呈現於表 1，可以針對草酸含量較低的品系如：石塹種、馬來西亞八號、金龍種、台農二號、CTND03、竹葉種與青墩厚等等進行篩選，作為低草酸楊桃育種之母本。

### 二、不同品種楊桃果實生長期間無機及有機成分含量變化

楊桃葉片與各階段果實所含草酸之相關性，詳見表 6。結果顯示，無論在楊桃果實生長的任何階段，葉片草酸含量與果實草酸含量並無相關性，故無法藉由葉片草酸含量推估果實之草酸含量。但果實各生長階段的草酸含量皆有極顯著的相關性，顯示若欲進行低草酸楊桃品系的篩選，測定幼果即可預測成熟果的草酸含量。此結果建議可在楊桃幼果即進行低草酸之篩檢，可縮短育種時間，並免除套袋的人力與材料支出成本。

Beruter 於 2004 年的報告中指出，果實中有機酸的累積由基因控制。在蘋果果實中，

蘋果酸形成的相關酵素如 PEP carboxylase、malate dehydrogenase 和 NADP malic enzyme，在低酸與高酸度品種間酵素活性並無差異，兩者形成蘋果酸的速率也很相近。造成兩者酸度差異主要是因累積量不同，低酸度的果實液胞對蘋果酸累積量有所限制，並有較高濃度之 ATP 可加速成熟果中澱粉、半纖維素與蔗糖的形成。本次實驗的楊桃果實內變化與上述結果相近，隨成熟度提升，有機酸逐漸降解(表 2)，而糖類逐漸累積(表 3 與圖 2)，有機酸降解後可能進一步合成糖類儲存。

糖與有機酸是決定後熟時果實品質的重要因子，這些物質相對的含量與糖及酸彼此間的交互作用及活性有關。果實經由代謝累積的糖類與有機酸儲存在液胞內，蘋果主要累積的是果糖(Beruter, 2004)、桃果主要累積蔗糖(Wu *et al.*, 2005)；草莓的蔗糖、葡萄糖與果糖幾乎等量累積(Famiani *et al.*, 2005)。楊桃果實主要累積葡萄糖與果糖(表 3)，而澱粉含量會下降(圖 3)。高等植物體內，葡萄糖與果糖之間可利用 hexose phosphate isomerase 互相轉換，但經後續酵素代謝為抗壞血酸後無法回復為糖類貯存(Wheeler *et al.*, 1998)。抗壞血酸為植物體內草酸代謝重要前驅物(Debolt *et al.*, 2007)，從 D-葡萄糖中得到的 L-抗壞血酸，第一個碳會轉換為草酸(Nuss and Loewus, 1978; Yang and Loewus, 1975)，代謝形成草酸後亦無法回復為抗壞血酸(Keates *et al.*, 2000)。縱觀楊桃草酸形成的過程，糖類與有機酸的含量以及相關代謝酵素之活性，尚有許多值得深究之處，有待未來再行研究。

果實有機酸累積與無機元素含量的相關性有前例可循。Yamazaki 等人於 1971 年發表的報告針對 'Golden Delicious' 種蘋果，提出該果汁中的可滴定酸與鉀含量有顯著的正相關；無論游離態或結合態有機酸，其含量與鉀亦有顯著的相關。推測鉀會與生長過程中產生的游離酸結合，使 pH 值維持恆定，避免酸度增加對樹體產生之傷害。比較本次測定的楊桃各階段果實草酸與無機元素含量之相關性(表 2 與表 4)，楊桃果實的草酸與鈣含量在達到綠熟期後變化趨勢一致，是否表示楊桃果實內草酸鈣結晶在綠熟期後才會大量形成，尚須進一步進行顯微解剖才能判定。若要以無機元素作為果實草酸含量的篩選指標，到達綠熟期後準確性較高。

### 三、楊桃葉片與果實有機酸含量之相關性

楊桃葉片與各階段果實所含草酸之相關性，詳見表 6。結果顯示，無論在楊桃果實生長的任何階段，葉片草酸含量與果實草酸含量並無相關性，故無法藉由葉片草酸含量推估果實之草酸含量。但果實各生長階段的草酸含量皆有極顯著的相關性，顯示若欲進行低草酸楊桃品系的篩選，測定幼果即可預測成熟果的草酸含量。此結果建議可在楊桃幼果即進行低草酸之篩檢，可縮短育種時間，並免除套袋的人力與材料支出成本。

Richardson 等學者於 2004 年發表的報告內提到，即使處於不利生長的高溫逆境下，三相異基因型的獼猴桃在不同的生長階段，可滴定酸與蘋果酸累積量有顯著差異，但兩者間有相近的趨勢。Saradhulhat 與 Paull 在 2007 年發表的報告中比較低酸與高酸品系之鳳梨果實，成長過程中的可滴定酸與檸檬酸累積量，亦有相近的趨勢。本實驗中測定多種楊桃果實有機酸含量(表 1)，可知草酸的確為最大宗；經相關性分析後呈現於圖 3，草酸含

量與可滴定酸有極顯著正相關。綜合比較前人研究果實成長期間，累積量最高的有機酸與可滴定酸之關係，可滴定酸可作為楊桃草酸含量測定的可靠指標。

### 參 考 文 獻

- 王子慶、謝慶昌、林德勝。1997。甜楊桃果實外銷適性之研究。中華農業研究 46(3): 278-293。
- 王武彰。1991。楊桃「臺農一號」之育成。中華農業研究 40:396-406。
- 王武彰、楊淑惠。1993。加工用楊桃雜交後裔選拔。中華農業研究 42: 292-302。
- 游若箴、王武彰。1987。楊桃之品質成分與加工利用之研究。中華農業研究 36(2): 196-206。
- 楊淑惠、王武彰。1993。秤錘種楊桃的貯藏品質。中華農業研究 42:387-395。
- 劉碧鵬、王德男、劉政道。2003。楊桃新品種臺農二號-正港。中華農業研究 52:207-217。
- Beruter, J. 2004. Carbohydrate metabolism in two apple genotypes that differ in malate accumulation. J. Plant Physiol. 161:1011-1029.
- Çalışkan, M. 2000. The metabolism of oxalic acid. Turk. J. Zool. 24:103-106.
- Chang, C. T., Y. C. Chen, J. T. Fang, and C. C. Huang. 2002. Star fruit (*Averrhoa carambola*) intoxication: An important cause of consciousness disturbance in patients with renal failure. Ren. Fail. 24(3): 379-382.
- Debolt, S., V. Melino and C. M. Ford. 2007. Ascorbate as a biosynthetic precursor in plants. Ann. Bot. 99: 3-8.
- Famiani, F., N. G. M. Cultrera, A. Battistelli, V. Casulli, P. Proietti, A. Standardi, Z. H. Chen, R. C. Leegood and R. P. Walker. 2005. Phosphoenolpyruvate carboxykinase and its potential role in the catabolism of organic acids in the flesh of soft fruit during ripening. J. Exp. Bot. 56(421): 2959-2969.
- Gensler, M. and H. L. Schmidt. 1994. Isolation of the main organic acids from fruit juices and nectars for carbon isotope ratio measurements. Analytica. Chimica. Acta. 299: 231-237.
- Kaneta, T., T. Bada, T. Ohtsubo, and F. Ikeda. 2005. Relationship among oxalic acid and some mineral contents in the leaves of hybrid seedling between tart and sweet cultivar of Carambola (*Averrhoa carambola* L.). Hort. Res. (Japan). 4(2):207-211.
- Keates, S. E., N. M. Tarlyn, F. A. Loewus, V. R. Franceschi. 2000. L-ascorbic acid and L-galactose are sources for oxalic acid and calcium oxalate in *Pistia stratiotes*. Phytochemistry 53: 433-440.
- Lobit, P., M. Genard, B. H. Wu, P. Soing, and R. Habib. 2003. Modelling citrate metabolism in fruits: responses to growth and temperature. J. Exp. Bot. 54:2489-2501.

- Massey, L. K. 2007. Food oxalate: Factors affecting measurement, biological variation, and bioavailability. *J. Am. Diet Assoc.* 107:1191-1194.
- Neto, M. M., J. A. C. Costa, N. Garcia-Cairasco, J. C. Netto, B. Nakagawa and M. Dantas. 2003. Intoxication by star fruit (*Averrhoa carambola*) in 32 uraemic patients: Treatment and outcome. *Nephrol. Dial. Transplant.* 18:120–125.
- Nuss, R. F. and F. A. Loewus. 1978. Further studies on oxalic acid biosynthesis in oxalate-accumulating plants. *Plant Physiol.* 61: 590-592.
- Richardson, A. C., K. B. Marsh, H. L. Boldingh, A. H. Pickering, S. M. Bulley, N. J. Frearson, A. R. Ferguson, S. E. Thornber, K. M. Bolitho, and E. A. Macrae. 2004. High growing temperatures reduce fruit carbohydrate and vitamin C in kiwifruit. *Plant Cell Environ.* 27: 423–435.
- Saradhulhat, P. and R. E. Paull. 2007. Pineapple organic acid metabolism and accumulation during fruit development. *Sci. Hortic.* 112: 297–303.
- Shen, T. C., Y. Yang, S. R. Hsu, C. F. Chang, and C. C. Chou. 2005. Star fruit intoxication in uremic patients: Potential pitfalls in the emergency department. *J. Emerg. Crit. Care Med.* 16(1): 37-42.
- Wheeler, G. L., M. A. Jones, and N. Smirnov. 1998. The biosynthetic pathway of vitamin C in higher plants. *Nature* 393: 365-369.
- Wilson, C. W., P. E. Shaw, and R. J. K. Jr. 1982. Analysis of oxalic acid in carambola (*Averrhoa carambola* L.) and spinach by high-performance liquid chromatography. *J. Agric. Food Chem.* 30(6): 1106-1108.
- Yamazaki, T., T. Niizuma and T. Taguchi. 1971. The relationship between organic acid and potassium content in apple juice. *J. Japan. Soc. Hort. Sci.* 40(3): 68-71.
- Yamaki, Y. T. 1990. Seasonal changes in the organic acids in juice of citrus fruits. *J. Japan. Soc. Hort. Sci.* 58(4):895-898.
- Yang, J. C. and F. A. Loewus. 1975. Metabolic conversion of L-ascorbic acid to oxalic acid in oxalate-accumulating plants. *Plant Physiol.* 56: 283-285.

## Investigate the Oxalic Acid at Different Cultivar and Development Stage of Carambola (*Averrhoa carambola* L.) Fruits

Chia-Hwa Lin <sup>1)</sup>      Huey-Ling Lin <sup>2)</sup>      Ching-Chung Shiesh <sup>3)</sup>

Key words: Carambola, Sugar, Cultivar, Maturity

### Summary

Carambola is one of popular fruits with sweet, juicy and special flavor in Taiwan. It is widely used in fresh-cut and processing and welcomed by consumers. As media reported that many cases of kidney patients were led to renal failure or even died after ingested carambola, consumers lost will to buy carambola and made big damage of carambola industry. This study focused on the oxalic acid in carambola, which may cause kidney diseases, and selected fruits with different maturity and cultivars to invest the change of various nutrition content during the fruit development. We measured the organic acid content of 30 varieties kept in Fengshan Tropical Horticultural Experiment Branch and the results indicated that 'Shih Cian', 'Malaysia 8', 'Tainoung No.2', 'Jin Long', 'CTND03', 'Zhu Ye' and 'Cing Cian Hou' carambola fruits had the lowest content of oxalic acid. As the maturity of fruit raised, the content of total soluble sugar also raised, while the content of oxalic acid decreased. At different maturity stages, the content of oxalic acid had significant passive correlation with titratable acidity. The content of oxalic acid in leaf and fruit had no significant correlation, so it would be not appropriate to select low-oxalic-acid varieties according to the content of oxalic acid in leaf.

---

1) Graduate Student in MS. Program, Department of Horticulture, National Chung Hsing University.

2) Associate professor, Department of Horticulture, National Chung Hsing University.  
Corresponding author.

3) Associate professor, Department of Horticulture, National Chung Hsing University.

