

番木瓜果皮生理性污斑與果皮礦物元素及 褐化相關酵素活性之關係

劉芳芸¹⁾ 林慧玲²⁾

關鍵字：鈣、生理性障礙

摘要：番木瓜果實於低溫之春、冬兩季果皮會出現大量生理性污斑(skin freckle)，嚴重影響果實外觀及商品價值。本試驗於污斑指數最高的季節，採收不同生長階段之果實，分別分析內外側果皮礦物營養成分及相關褐化酵素之變化。隨著果實逐漸成熟，果皮上污斑面積會大量增加，從幼果到成熟果，果皮磷、鈣、鎂濃度逐漸增加，鐵、錳濃度則遞減，但於不同成熟階段，內外側果皮礦物元素無顯著差異，僅鈣元素有明顯不同，在污斑出現較多之果皮外側鈣濃度高於內側，推測可能是較多鈣離子造成果皮細胞壁較為堅硬，外在環境逆境或果實發育後期階段，果實膨壓增加，引起表皮細胞崩裂而產生污斑。過氧化酵素、多酚氧化酵素活性及總酚類化合物含量隨果實成熟而增加，且外側果皮活性也明顯高於內側果皮，顯示污斑發生於外側較為明顯之原因，與逆境環境下所引起之果實褐化反應有關。

前 言

番木瓜(*Carica papaya* L.)為台灣重要經濟之熱帶果樹之一，由於番木瓜可周年生產，且產量豐富，加上近年來採後貯運技術漸趨成熟，因此被視為具外銷潛力水果之一。

然而，採前果實品質影響保鮮甚鉅，而採收前番木瓜污斑發生率甚高，嚴重影響番木瓜採後外觀品質，本試驗擬探討污斑發生之原因，期能供改善策略之參考。番木瓜果實於接近後熟時，果皮表面會出現輕微淺綠色之平面或突起呈木栓化之污斑(skin freckle)，且

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。

污斑之發生隨季節氣候會有所變化，冬季時，於綠熟果上即會產生綠色凸起或木栓化之污斑；夏季時，果實需達後熟階段污斑之發生才會較為明顯。此外，亦發現污斑之發生於果實內外側分佈多寡有所差異，以果實外側(向陽面)較為明顯(Eloisa *et al.*, 1994)。污斑之發生雖然不會影響果肉食用品質，但影響果實外觀甚鉅，近年來番木瓜之外銷市場擴大，污斑之發生會降低商品價值，因此，如何降低及避免污斑之發生是為重要課題。

目前研究報告指出番木瓜污斑之發生並非由病蟲害所引起(Kaiser *et al.*, 1996)，可能造成之原因包括環境變動太大、表皮結構、營養元素不平衡、乳汁滲漏等(林, 2007; Eloisa *et al.*, 1994; Kaiser *et al.*, 1996; Campostrini *et al.*, 2005)，故本試驗目的以探討不同生長節位之果實其內外側果皮相關生理及組成分變化，期能釐清生理性污斑發生之關鍵原因，提供擬定有效改善方法之參考，減少污斑發生，以提高番木瓜果實品質，增加市場上之競爭力。

材料與方法

一、試驗材料與方法

本試驗材料取自雲林縣林內鄉高姓果園，以種植一年生之‘台農二號’(Tainung No.2)果實為材料，採樣時間於污斑指數最高之月份 2008 年 3 月 5 日進行採樣。

隨機選取果園中四株未經採收之植株，由植株最頂端開始往下採收不同生長節位之果實，不同生長節位即代表不同生長階段之果實，且於採樣時利用標籤紙標示於果實內外側表皮(外側即代表向陽面，內側即代表背陽面)。最頂端為第 1 節位，共採收 18 節位。將四株之果實沿長軸面剖半分為內外側果實，分別以水果刨刀削取厚度約 0.1-0.2 公分之內側果皮，切碎後以液態氮固定之，取約 2g 果皮做為酵素分析用。其餘樣品固定後進行冷凍乾燥約 4-5 天，使用磨粉機將其磨成粉末，置於夾鏈袋中保存於-20°C 凍箱，供元素分析之用。

二、調查項目與方法

(一) 果實污斑發生面積百分比

計算每株不同生長節位之果實其表面污斑發生區域所佔面積，以百分比表示之。

(二) 果皮顏色之測定

以手持式色差儀(MiniScan[®] BXE Plus, Model 4500S)於內外側果實赤道部份，取對稱兩點，測其內外側果皮之顏色 a*、b* 值變化。a* 值呈現正值時即代表偏向綠色，若呈現負值則為紅色；b* 值呈現正值時為黃色，負值為藍色。

(三) 葉綠素螢光反應

將不同生長階段之果實先進行 30 分鐘暗適應(dark-adapting)處理，以攜帶式葉綠素螢光分析儀(Portable chlorophyll fluorometer, MiNi-PAM, Walz, Germany)選取果實赤道部位內外側果皮對稱兩點測定。所連接的探針利用特殊光線(Special Fiberoptic 2010-F)瞬間提供

測定光與飽和脈衝光，並由下列公式計算而得 PSII 活性。 F_0 為最小螢光釋放量， F_m 為螢光釋放量最大值， $F_v = F_m - F_0$ ，以 F_v/F_m 表示。

(四) 無機元素分析

稱取已冷凍乾燥之果皮粉末 0.5g 置於坩堝中，將坩堝放入灰化爐(muffle furnace)內進行灰化(ashing)，先以 200°C 加熱 2 小時，再持續以 400°C 加熱 1 小時，最後以 550°C 加熱 2 小時，使樣品完全灰化。將樣品從灰化爐中取出待冷卻後，加入 5ml 2N HCl (Merck)使樣品完全溶解，以無灰分(ashless)濾紙 Whatman#42 過濾，過濾時以去離子水將坩堝中殘留之灰分洗入 25ml 定量瓶中，並以去離子水定量之，混合均勻後倒入 50ml PE 塑膠瓶中保存待測之。

在元素分析方面，鉀及鎂則吸取上述灰化濾液 0.1ml 加入 3.9ml 去離子水稀釋，再從稀釋液中吸取 1ml 加入 4ml 去離子水，共稀釋 200 倍；鈣的測定為吸取濾液 0.1ml 加入 3.9ml 去離子水及 1ml (w/v)氧化鏷(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。氧化鏷之配製：58.65g La_2O_3 溶於 250ml HCl (Merck)，以去離子水定量至 1 升即完成配製。

磷元素之測定方法採用鉬黃法(vanadate-molybdate yellow method)，取濾液 1ml 加入 3ml 去離子水及 1ml 鉬黃試劑(vanadate-molybdate reagent)，稀釋 5 倍，混合均勻後靜置 10 分鐘，以分光光度計(spectrophotometer, Hitachi U-2000)測定 470nm 之吸收值。鉬黃試劑之配製：分別稱取 22.5g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 溶於 400ml 去離子水中及 1.25g ammonium vanadate(NH_4VO_3)溶於 300ml 之溫水中，之後將後者倒入前者中，再加入 250ml 硝酸(HNO_3 , Merck)，最後以去離子水定量至 1 升即完成配製。

氮之分析方法採用 Micro-Kjeldahl 法，精稱 0.2g 已冷凍乾燥之果皮粉末，包於 Whatman#1 濾紙中，投入分解管中並加入 1g 凱氏氮催化劑(Merck 8030)及 4.5ml 濃硫酸(聯工)，立刻置於分解爐中加熱 2.5-3 個小時，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，加入 15ml 去離子水，再將樣品倒入 Micro-Kjeldahl 裝置的容器中，加入 20ml 12N NaOH，並以裝有 2%硼酸(boric acid) 20ml 指示劑(19 μ M bromocresol green 及 25 μ M methyl red)之塑膠燒杯收集蒸餾出之氨水，至燒杯內溶液體積達 50ml 時取出，以 1/14N H_2SO_4 標準酸滴定，計算氮含量之百分比。

(五) 過氧化酵素(Peroxidase；POD)活性之測定

採用 Guaiacol 之分析方法(Johnson and Cunningham, 1972)，稱取不同生長節位之內外側果皮 2g 置入冰浴研鉢中，加入少許海砂及 5 ml 之 0.1M 磷酸緩衝溶液 (pH7.0)研磨，待研磨均勻後倒入離心管中，於 4°C 下低溫高速離心 20000xg 20 分鐘，之後利用 Miracloth(Merck)過濾後，取上清液做活性測定。

分析方法為，取 2ml 含 3.6×10^{-3} M Guaiacol 之緩衝液(100ml 0.1M phosphate buffer pH6.0 加入 0.04ml guaiacol)，依序加入 0.2ml 0.0135M H_2O_2 、0.4ml 去離子水，再加入 0.1ml POD 萃取液，混合均勻後，立即放入分光光度計(Shimadzu UV-200S)，以記錄器(Recorder)

記錄在 470nm 下反應初期(0-60 秒)吸收值之變化，單位以 $\Delta A/\text{min}/\text{g.FW}$ 表示。

(六) 多酚氧化酵素(Polyphenol oxidase；PPO)活性之測定

參考 Lee 與 Smith(1979)之方法，稱取不同生長節位之內外側果皮 2g 置入冰浴研鉢中，加入少許海砂及 5 ml 之 0.1M 磷酸緩衝溶液 (pH 7.0，含 1% PVP 及 0.25% Triton) 研磨，待研磨均勻後倒入離心管中，於 4°C 下低溫高速離心 20000xg 20 分鐘，之後利用 Mira cloth(Merck)過濾後，取上清液做活性測定。

分析方法為，取 1.9 ml 之 0.1M 磷酸緩衝液(pH 8.0)，加入 0.2ml 之 0.5M catechol，再加入 0.1 ml 萃萃取液，混合均勻後，立即放入分光光度計(Shimadzu UV-200S)，以記錄器(recorder)記錄在 420nm 下反應初期(0-60 秒)吸收值之變化，單位以 $\Delta A/\text{min}/\text{g.FW}$ 表示。

(七) 總酚類化合物(Total phenolic compound；TPC)含量測定

採用 Keith 等(1958)之方法，取過氧化酵素 POD 之上清液 0.1ml 稀釋至 1ml，加入 0.1ml 之 Folin-Ciocalteus phenol reagent (Merck)及 0.2ml 之 20% Na_2CO_3 與 8.7ml 去離子水震盪均勻後，利用沸水煮 3 分鐘後取出冷卻，以分光光度計(spectrophotometer, Hitachi U-2000)測定 660nm 波長之吸收值。標準曲線以 100ppm caffeic acid 配製。單位以 $\mu\text{g}/\text{g.FW}$ 表示。

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、不同生長階段‘台農二號’番木瓜果實果皮顏色之變化

3 月份採收之不同成熟度果實，其果皮顏色隨果實逐漸發育，由暗綠色轉成黃色(圖 1)，外側果皮 a*值明顯低於內側果皮 a*值，顯示外側果皮呈深綠色，內側果皮顏色較淡，且隨果實成熟，內外側果皮 a*值皆明顯增加，代表果皮綠色逐漸轉淡；b*值部份，外側果皮高於內側果皮，此說明外側果皮較黃，且於果實發育期間 b*值變化不大，直到發育後期外側果皮 b*值才明顯增加，代表果實逐漸轉成黃色(圖 2-B, C)。

二、不同生長階段‘台農二號’番木瓜果皮污斑發生面積與葉綠素螢光之變化

圖 2-A 為 3 月份採收之不同生長節位果實其果皮污斑面積之變化，於第四節位果實即有污斑產生，此時果皮仍為深綠色，而隨果實逐漸成熟，表皮污斑愈來愈為明顯，至第 14 節位，污斑發生面積超過 80%。而在葉綠素螢光變化方面，螢光值 Fv/Fm 隨果實逐漸成熟從 0.75-0.80 降至 0.55-0.60。於果實生長後期之轉黃階段，外側果皮螢光值下降趨勢較內側果皮更為明顯(圖 2-D)。

三、不同生長階段‘台農二號’番木瓜果實其內外側果皮過氧化酵素、多酚氧化酵素活性與

總酚類化合物含量之變化

番木瓜內外側果皮之過氧化酵素活性隨果實生長會逐漸增加，外側果皮從 $7.56\Delta A/\text{min.g.FW}$ 增加至 $97.45\Delta A/\text{min.g.FW}$ ，內側果皮則從 $6.75\Delta A/\text{min.g.FW}$ 增加至 $53.43\Delta A/\text{min.g.FW}$ ，且於污斑出現的第 4 節位之後，果皮過氧化酵素會快速增加，而外側果皮遞增程度較內側果皮更為明顯(圖 3-A)。

果皮多酚氧化酵素活性變化與過氧化酵素活性變化相似，皆隨果實成熟逐漸增加，外側果皮從 $13.73\Delta A/\text{min.g.FW}$ 增加至 $77.57\Delta A/\text{min.g.FW}$ ，內側果皮則從 $15.86\Delta A/\text{min.g.FW}$ 增加至 $57.78\Delta A/\text{min.g.FW}$ 。而在第 10 節位之後的果實，其外側果皮多酚氧化酵素活性明顯高於內側果皮(圖 3-B)。

總酚類化合物變化方面，外側果皮之總酚類含量明顯高於內側果皮，外側果皮總酚類含量介於 $1500\text{-}2000\mu\text{g/g.FW}$ ，內側果皮則介於 $1000\text{-}1500\mu\text{g/g.FW}$ 。但在整個果實生長階段期間，酚類含量呈現不規則變化(圖 3-C)。



圖 1. 3 月份採收‘台農二號’不同生長節位番木瓜果實之果實外觀。

Fig. 1. The appearance of ‘Tainung No.2’ papaya fruits picked from different growth node on March.

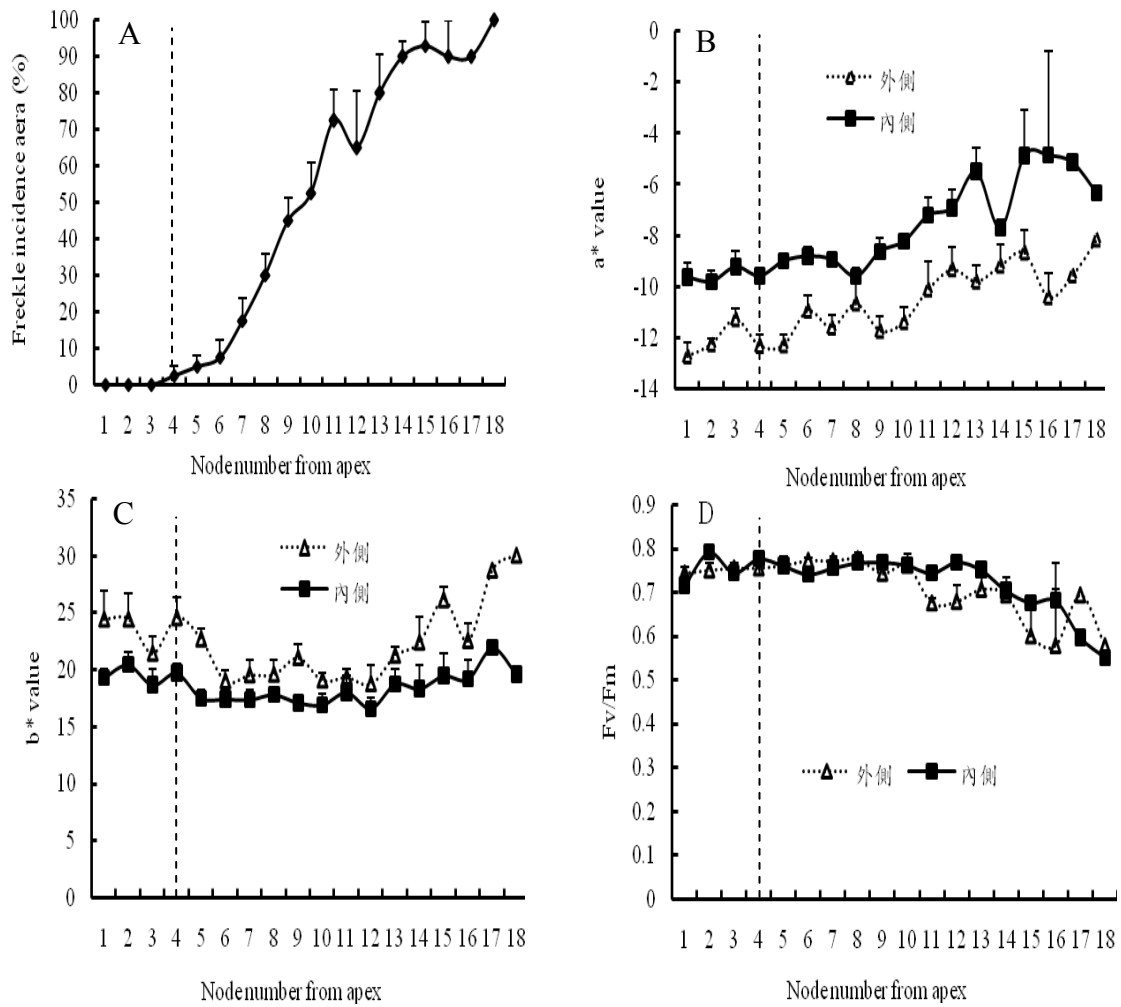


圖 2. '台農二號'番木瓜不同生長節位之果實 3 月污斑發生面積、內外側果皮之 a*、b*、葉綠素螢光 Fv/Fm 變化(虛線為果皮出現污斑之節位)。

Fig. 2. Changes in freckle incidence area, a*, b*, and Fv/Fm value of 'Tainung No.2' papaya fruits adaxial and abaxial peel picked from different growth node on March. Vertical bars represent \pm SE (n=4). Dotted line indicates the onset of skin freckles.

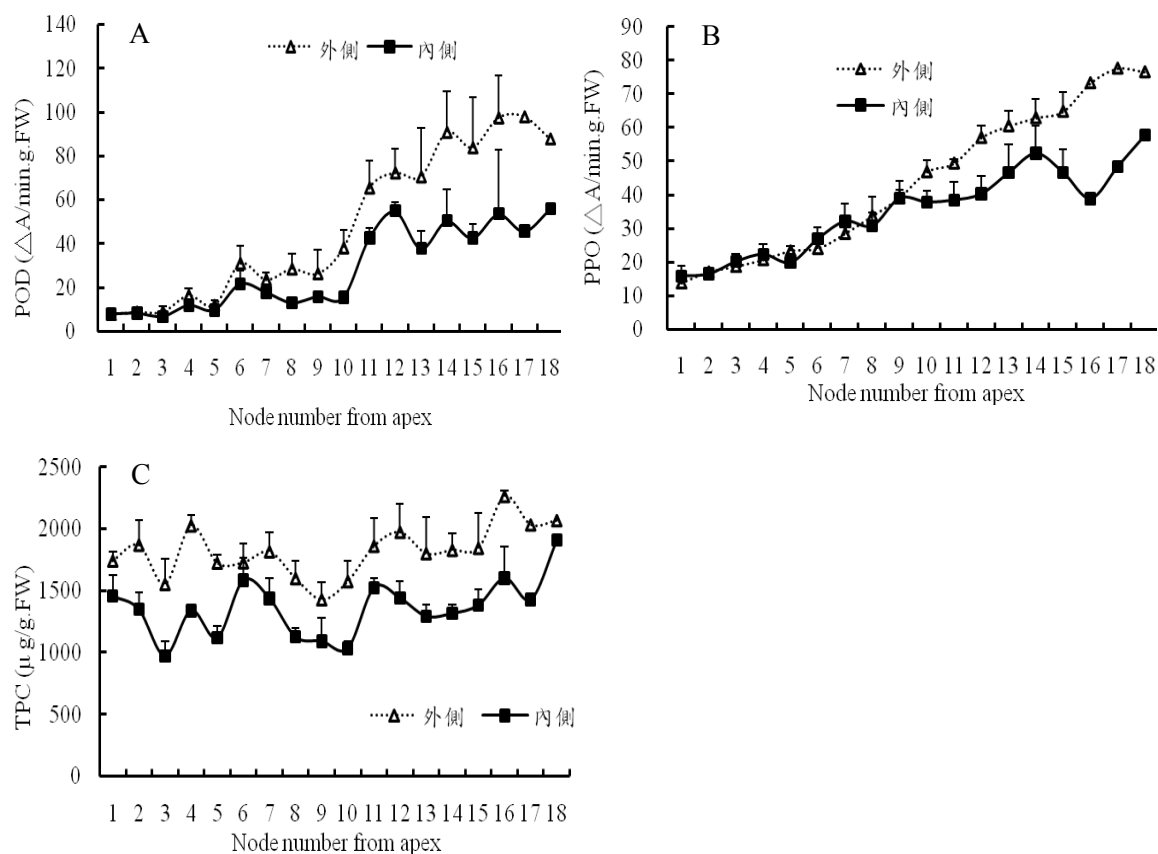


圖 3. ‘台農二號’番木瓜果實 3 月份不同生長節位內外側果皮之過氧化酶、多酚氧化酶活性及總酚類化合物含量變化。

Fig. 3. Changes in peroxidase (POD), polyphenol oxidase (PPO) activity and total phenolic compound (TPC) content of adaxial and abaxial peel of ‘Tainung No.2’ papaya fruits picked from different growth node on March. Vertical bars represent $\pm SE$ (n=4). Dotted line indicates the onset of skin freckles.

四、不同生長階段‘台農二號’番木瓜果實其內外側果皮無機元素之變化

果皮礦物元素部份，氮濃度隨果實生長皆維持於 4-5% 之間，呈不規則變化，且內外側果皮無顯著差異。而在磷、鈣、鎂方面，內外側果皮變化趨勢相似，皆隨果實生長發育而逐漸增加，磷含量從 0.45-0.55% 增加至 1.06-1.10%，鈣含量從 0.35-0.40% 增加至 1.70-1.77%，鎂含量從 0.10-0.12% 增加至 0.30-0.47%。鉀元素變化則在整個果實發育期間較為平緩，從 3.35-3.92% 增加至 4.59-5.30%。而磷、鉀、鎂這些元素在內外側果皮間無明顯不同，僅鈣元素於污斑出現後(第四節位開始)，外側果皮鈣濃度會明顯高於內側果皮(圖 4)。

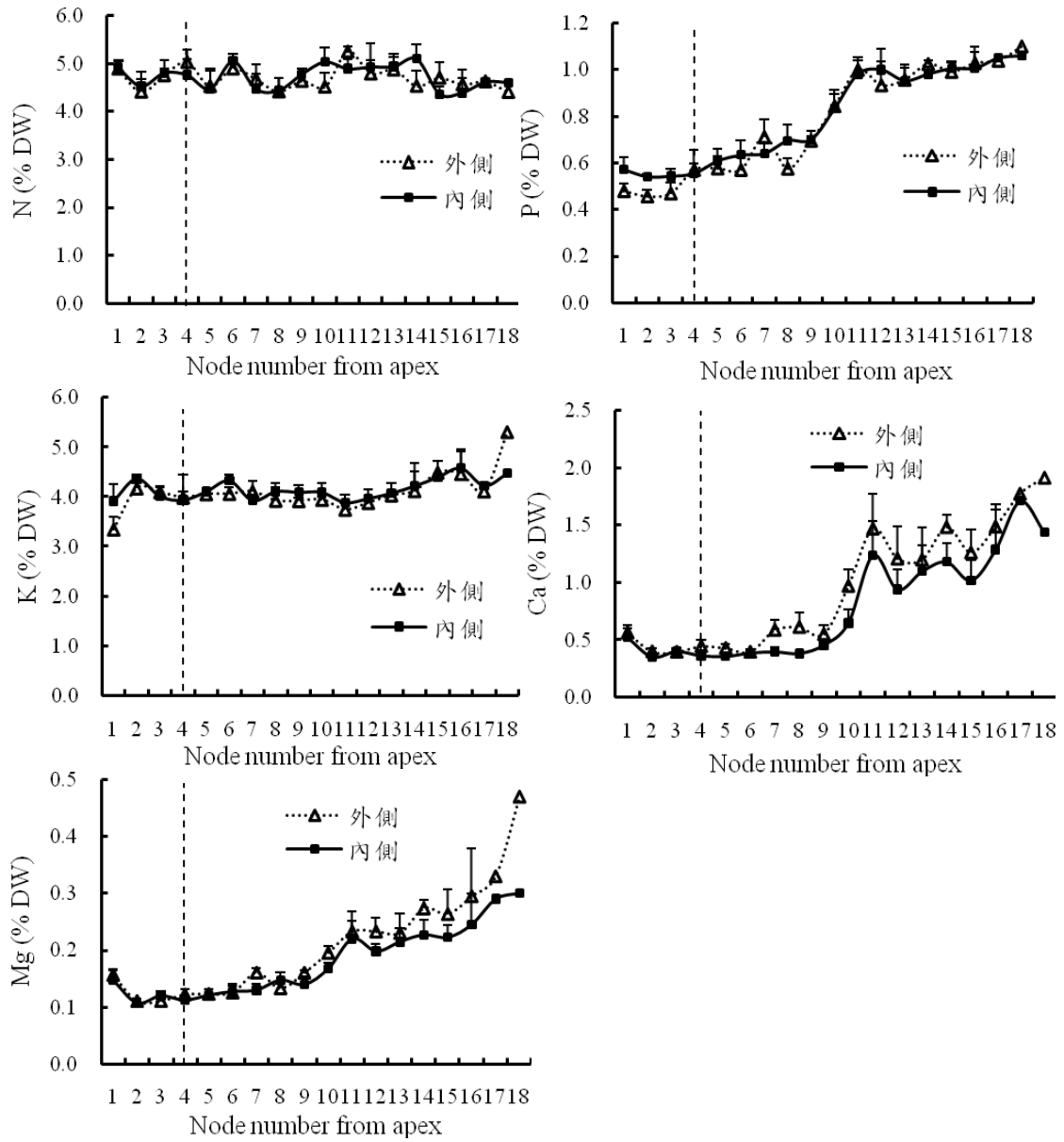


圖 4. '台農二號'番木瓜果實 3 月份不同生長節位內外側果皮大量元素之變化。
Fig. 4. Changes in macro elements of adaxial and abaxial peel of 'Tainung No.2' papaya fruits picked from different growth node on March. Vertical bars represent \pm SE (n=4). Dotted line indicates the onset of skin freckles.

討 論

一、不同生長階段‘台農二號’番木瓜果實外觀之變化

番木瓜果實於不同發育階段，其果皮顏色於低節位時，會呈現亮綠或暗綠色，而隨果實逐漸成熟轉變為黃色(圖 1)，由內外側果皮顏色觀察結果顯示，外側果皮 a^* 值綠色較深，內側較淡(圖 2-B)，可能是因為外側果皮為向陽面，幼果期之果皮富含葉綠素，果皮於陽光照射下，光合作用較為旺盛使得果皮顏色較深。而在 b^* 值部分，外側果皮較內側果皮黃(圖 2-C)，因此污斑之發生於成熟果實外側果皮較為明顯。以不同生長階段來看， a^* 、 b^* 值皆會增加，代表果實逐漸成熟轉色，此結果與呂(2008)之結果相似，其於 9、11 月份採收之果實 L 值(亮度)、 a^* 、 b^* 及 C 值(彩度)皆會增加。

果皮污斑面積之變化，本試驗於 3 月份進行採果，試驗結果於第 4 節位之幼果果實上即有污斑產生，隨果實逐漸成熟，污斑涵蓋面積愈廣，至第 14 節位，污斑發生面積已達 80-90%(圖 2-A)，呂(2008)分別於 9 月、11 月調查番木瓜果實污斑發生面積，9 月份果實須達果皮轉色時才明顯出現污斑，污斑面積為 10-25%，11 月份果實則於第 10 節位果皮仍為綠色時，開始出現污斑，至第 17 節位，污斑面積為 50%。本試驗結果與呂(2008)結果不一致，主要是因為不同月份採收果實所致，生理性污斑之發生受環境氣候影響甚鉅，低溫或日夜溫差變動劇烈之季節，果實污斑指數及污斑直徑較高(Eloisa *et al.*, 1994)，導因於環境變動大會使得細胞膨壓增加，引起果實表皮之乳汁細胞破裂，造成乳汁分泌而引起污斑產生。台灣主要栽培品種‘台農二號’番木瓜果實，其生理性污斑周年皆會產生，而以 12-5 月低溫生長季節最為嚴重，7-9 月高溫季節最輕微(林，2007)。

葉綠素螢光變化， F_v/F_m 值隨果實成熟與轉色會逐漸降低，於第 11 節位即開始減少，且外側果皮螢光值下降趨勢比內側果皮更為明顯(圖 2-D)，顯示外側果皮污斑之發生較內側果皮嚴重，本試驗葉綠素螢光 F_v/F_m 變化與呂(2008)結果一致，皆於果實轉色時下降。番木瓜果實於成熟階段，主要是由於葉綠素降解或果實後熟與老化期間造成膜體系統受到傷害，而使 F_v/F_m 下降(Bron *et al.*, 2004)，螢光參數 F_v/F_m 為 PSII 於 dark-adapted 下之最高光效能，主要描述光合作用胞器之生理狀況，對健康植物而言， F_v/F_m 幾乎為常數 0.832，當植物受到傷害時，其值往往會下降(徐，2003)。葉綠素螢光用以評估果實組織變化時，可偵測因老化、環境逆境造成之可見症狀表現及細胞傷害(Smillie *et al.*, 1987; Sanxter *et al.*, 1992)，但葉綠素螢光能否作為番木瓜污斑發生之判定指標，須再進一步研究，蘋果果實表皮燙斑(superficial scald)發生前， F_v/F_m 已迅速降低(DeEll *et al.*, 1996; Beaudry *et al.*, 1995)，但番木瓜生理性污斑發生時， F_v/F_m 值並未明顯降低，需至果實發育後期才迅速降低，顯示造成番木瓜螢光值降低，主要原因為後熟老化而非污斑之發生所致。

二、不同生長階段‘台農二號’番木瓜果實內外側果皮過氧化酶、多酚氧化酶活性與總酚類化合物含量之變化

番木瓜內外側果皮過氧化酶活性隨果實發育逐漸增加，於污斑出現後，果皮過氧化酶

活性會大量增加，且外側果皮較內側果皮高(圖 3-A)，此結果與林(2007)相符，其發現含有污斑之果皮過氧化酶活性亦較高，而番木瓜果實發育期間，過氧化酶之變化與許(1984)一致，‘台農二號’與‘日陞’果實之果皮 POD 活性於花後 120 天會明顯增加，而更年性果實番茄、西洋梨 POD 同功異購酶隨果實發育漸趨明顯(Frenkel, 1972)。過氧化酶(Peroxidase；POD)為逆境下所誘導之酵素，與木質素合成、木栓化作用、酚類聚合作用及果實防禦機制有關(Biles *et al.*, 2000)，番木瓜污斑嚴重時會呈現木栓化情形，而導致果實生長後期過氧化酶活性增加，且外側果皮較內側果皮活性高，外側果皮污斑分布較多可能與 POD 活性增高具相關性。番木瓜果皮 POD 活性提高，顯示污斑之發生與環境逆境有關，而啟動植物防禦機制。另外，POD 活性亦可作為果實成熟老化之指標，因此，果實發育後期過氧化酶活性提升可能與果實成熟也有相關，蘋果、芒果於後熟階段 POD 皆會大增(Mattoo *et al.*, 1968；Gorin and Heidema, 1976)。而生理性污斑與 POD 活性增加之相關性於蘋果燙斑(superficial scald) (Trujillo *et al.*, 2003)、柑橘果皮凹陷(pitting) (Elhilali *et al.*, 2003)皆有類似結果。

番木瓜內外側果皮多酚氧化酶變化與過氧化酶變化相似，皆隨果實成熟逐漸增加，而在第 10 節位後的果實，其外側果皮多酚氧化酶活性明顯高於內側果皮(圖 3-B)，本試驗多酚氧化酶於果實生長過程中之變化與許(1984)結果雷同，過氧化酶及多酚氧化酶均與木質素代謝有關，較老化組織活性較高(林, 1983)，而果實不同發育時期，較成熟果實果皮分化較完全，或許可解釋多酚氧化酶活性增加之原因(許, 1984)，Pal 與 Selvaraj (1987)亦發現番木瓜果實後熟階段 PPO 活性會明顯增加。多酚氧化酶(Polyphenol oxidase；PPO)於有氧環境中會氧化酚類物質，造成細胞分室作用受到破壞，而位於細胞質中的酵素與液胞內基質結合，會形成褐化物質，引起褐化表現(Nguyen *et al.*, 2003；Saltveit, 2000)。林(2007)認為污斑之發生與褐化相似，本試驗結果更進一步說明此污斑之發生與褐化有關，茄子於低溫下之褐化、凹陷(Concellon *et al.*, 2004)及桃子褐化(Cheng and Crisosto, 1995)等生理變化亦與 PPO 活性增加有關。

總酚類化合物變化方面，於整個果實發育期間呈現不規則變化，但外側果皮之總酚類含量明顯高於內側果皮(圖 3-C)。酚類化合物為植物之次級代謝物，於植物受到逆境時含量會提高作為保護之用，此外，其含量變化受基因型、生長環境、栽培管理與成熟期等因子所影響，而果實之顏色、香味、苦澀味亦會改變其濃度(Andreotti *et al.*, 2008；Macheix *et al.*, 1990)。外側果皮酚類含量明顯高於內側果皮，顯示外側果皮遭受逆境程度高於內側果皮，引起內外側果皮污斑分佈多寡不一，而番木瓜果皮酚類含量於生育階段變化與呂(2008)結果一致，會隨果實生長稍微下降，在發育中期較為平穩，後期則會開始增加，可能是因為果實發育後期轉色、抗氧化物質與苦味物質累積，造成總酚類化合物增加，亦或是污斑之發生與褐化相關而造成後期酚類物質含量增加。葡萄(Doshi *et al.*, 2006)、枇杷(Ding *et al.*, 2001)、番石榴(Bulk *et al.*, 1997)果實酚類物質含量會隨果實成熟而降低，與本試驗結果不一致，推測可能是因為這些果實於後熟單寧會轉換成糖、酸等成分，但番木瓜於幼果時單

寧並不高，而無此現象發生(呂，2008)。

三、不同生長階段‘台農二號’番木瓜果實內外側果皮礦物元素之變化

番木瓜果皮於不同發育階段礦物元素之變化，氮濃度隨果實生長維持平穩，於 4-5% 之間，磷、鈣、鎂濃度皆隨果實生長發育而逐漸增加，鉀元素變化則於整個果實發育期間較為平緩。而氮、磷、鉀、鎂這些元素在內外側果皮間無明顯不同，僅鈣元素於污斑出現後(第四節位開始)，外側果皮鈣濃度會明顯高於內側果皮(圖 4)。此結果與許(1984)、呂(2008)相似，‘台農二號’果皮氮濃度於果實發育期間皆無明顯變化，磷、鉀、鎂皆會隨生長而遞增，主要是因為磷、鉀、鎂於果實發育中後期亦隨光合產物經韌皮部運移至果實內，使果實發育期間仍會持續吸收(Clark *et al.*, 1989)，導致這些元素於後期會逐漸增加，但本試驗鉀濃度變化並不明顯，推測可能原因為鉀、鈣具有拮抗作用(Qiu *et al.*, 1995)，本試驗鈣濃度於後期明顯增加，降低鉀濃度之增加趨勢。

鈣濃度於番木瓜果實發育期間之變化，於許(1984)結果中無顯著變化，而呂(2008)、Qiu(1995)結果與本試驗鈣濃度變化結果一致，皆於果實發育後期鈣濃度會增加，且於污斑出現後鈣濃度波動更為明顯，番木瓜生理性污斑與果皮鈣濃度之相關性為污斑愈為明顯，果皮鈣濃度愈高，且外側果皮鈣濃度高於內側果皮，說明了外側污斑徵狀較為嚴重，此結果與 Campostrini(2005)相符。大部分作物之生理性障礙與缺鈣有關，如番茄尻腐病、蘋果苦痘病、葉菜類頂燒病，皆因為局部缺鈣之組織細胞膜會受到破壞，而造成失去膨壓與細胞流動受到影響(Saure, 2005)，但番木瓜污斑與缺鈣似乎無直接關係，反而是鈣濃度增加，推測可能原因為，(1)鈣為穩定細胞壁結構及膜體系統之重要元素，細胞壁之果膠物質是由半乳糖醛酸基質彼此互相鍵結，再與鈣離子結合成更大之果膠物質，聚合度愈高，細胞結構也愈牢固，Campostrini 等(2005)學者認為較多的鈣，會誘導細胞壁變得較堅硬，缺少彈力，外在環境變動劇烈，會使細胞膨壓增加，膨壓一旦增加擠壓至表皮細胞，表皮細胞結構即發生分裂，造成乳汁管破裂，而誘導污斑產生。(2)污斑發生可能為環境變動或肥培管理不適，導致細胞膨壓提高，乳汁管破裂，造成表皮細胞產生堆疊而引起污斑，使得果實發育後期表皮內部份元素皆有增加趨勢，尤其鈣最為明顯。(3)與果實生長速率有關，冬季果實生長緩慢，夏季果實生長快，易產生稀釋作用，因此於低溫季節之果實鈣濃度較高，9 月、11 月果皮後期鈣濃度分別為 0.4%、0.65%左右(呂，2008)，但本試驗果皮鈣濃度於後期可達 1-1.5%，明顯高於前者，顯示果皮鈣濃度於冬季較高，林(2007)調查周年性果皮元素變化，亦有類似結果。(4)氮肥施用會影響鈣元素吸收(Saure, 2005)，但番木瓜果皮之鈣元素及污斑發生皆不受氮肥施用量所影響(呂，2008)，顯示污斑與鈣之相關性需更進一步研究。

參考文獻

- 呂姿儀。2008。氮肥施用量與果房包覆對‘台農二號’番木瓜果實品質及污斑之影響。國立中興大學園藝學系碩士論文。台灣:台中。109 pp.。
- 林玉茹。2007。‘台農二號’番木瓜果實品質、礦物營養與生理性污斑之周年性調查。國立中興大學園藝學系碩士論文。台灣:台中。99 pp.。
- 林深林。1983。木瓜過氧化物酶之研究及其與毒素病之關係。國立中興大學園藝學系碩士論文。台灣:台中。70 pp.。
- 徐邦達。2003。葉綠素螢光和 PAM 螢光儀：原理及測量。光合作用研討會。台灣:台中。pp. 1-9。
- 許淼淼。1984。毒素病對木瓜果實品質及生理之影響。國立中興大學園藝學系碩士論文。台灣:台中。81 pp.。
- Andreotti, C., D. Ravaglia, A. Ragaini, and G. Costa. 2008. Phenolic compounds in peach (*Prunus persica*) cultivars at harvest and during fruit maturation. *Ann. Appl. Biol.* 1-13.
- Beaudry, R. M., J. Song, and W. Deng. 1995. Using chloroplast fluorescence for prediction of scald development in ‘Red Delicious’ apple fruit. *Hort. Sci.* 30: 816 (Abstr.).
- Biles, C. L., B. D. Bruton, J. X. Zhang, and V. Russo. 2000. Characterization of muskmelon fruit peroxidases at different development stages. *Biol. Plant.* 43: 373-379.
- Bron, I. U., R. V. Ribeiro, M. Azzolini, A. P. Jacomino, and E. C. Machado. 2004. Chlorophyll fluorescence as a tool to evaluate the ripening of ‘Golden’ papaya fruit. *Postharvest Biol. Technol.* 33: 163-173.
- Bulk, R. E. E., E. F. E. Babiker, and A. H. E. Tinay. 1997. Changes in chemical composition of guava during development and ripening. *Food Chem.* 59: 395-399.
- Campostrini, E., H. C. Lima, J. G. de Oliveira, P. H. Monnerat, and C. S. Marinho. 2005. Ca concentration and meteorological variables: Relationships with skin freckles in papaya (*Carica papaya* L.) fruit. *Bragantia* 64: 601-613.
- Cheng, G. W. and C. H. Crisosto. 1995. Browning potential, phenolic composition, and polyphenol oxidase activity of buffer extracts of peach and nectarine skin tissue. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 120(5): 835-838.
- Clark, C. J., G. S. Smith, and I. M. Gravett. 1989. Seasonal accumulation of mineral nutrients by tamarillo. 2. fruit. *Sci. Hortic.* 40: 203-213.
- Concellon, A., M. C. Anon, and A. R. Chaves. 2004. Characterization and changes in polyphenol oxidase from eggplant fruit (*Solanum melongena* L.) during storage at low temperature. *Food Chem.* 88: 17-24.
- DeEll, J. R., R. K. Prange, and D. P. Murr. 1996. Chlorophyll fluorescence of ‘Delicious’ apples

- at harvest as a potential predictor of superficial scald development during storage. *Postharvest Biol. Technol.* 9: 1-6.
- Ding, C. K., K. Chachin, Y. Ueda, Y. Imahori, and C. Y. Wang. 2001. Metabolism of phenolic compounds during loquat fruit development. *J. Agric. Food Chem.* 49: 2883-2888.
- Doshi, P., P. Adsule, and K. Banerjee. 2006. Phenolic composition and antioxidant activity in grapevine parts and berries (*Vitis vinifera* L.) cv. Kishmish Chornyi (Sharad Seedless) during maturation. *J. Food Sci. Technol.* 41: 1-9.
- Elhilali, F., A. A. Oubahou, and A. R. O. Akhayat. 2003. Chilling injury and peroxidase activity changes in 'Fortune' mandarin fruit during low temperature storage. *Bulg. J. Plant Physiol.* 29: 44-54.
- Eloisa, M., Q. Reyes, and R. E. Paull. 1994. Skin freckles on 'Solo' Papaya fruit. *Sci. Hortic.* 58: 31-39.
- Frenkel, C. 1972. Involvement of peroxidase and indole-3-acetic acid oxidase isozymes from pear, tomato and blueberry fruit in ripening. *Plant Physiol.* 49: 757-763.
- Gorin, N. and F. T. Heidema. 1976. Peroxidase activity in 'Golden Delicious' apples as a possible parameter of ripening and senescence. *J. Agric. Food Chem.* 24: 200.
- Macheix, J. J., A. Fleuriet, and J. Billot. 1990. Fruit Phenolics. pp. 149-221. CRC press, Boca Raton, Florida.
- Mattoo, A. K., V. V. Modi, and V. V. R. Reddy. 1968. Oxidation and carotenogenesis regulating factors in mangoes. *Indian J. Biochem.* 5: 111-114.
- Nguyen, T. B. T., S. Ketsa, and W. G. V. Doorn. 2003. Relationship between browning and the activities of polyphenol oxidase and phenylalanine ammonia lyase in banana peel during low temperature storage. *Postharvest Biol. Technol.* 30: 187-193.
- Pal, D. K. and Y. Selvaraj. 1987. Biochemistry of papaya (*Carica papaya* L.) fruit ripening: changes in RNA, DNA, protein and enzymes of mitochondrial, carbohydrate, respiratory and phosphate metabolism. *J. Hort. Sic.* 62: 117-124.
- Paull, R. E., W. Nishijima, M. Reyes, and C. Cavaletto. 1997. Postharvest handling and losses during marketing of papaya (*Carica papaya* L.). *Postharvest Biol. Technol.* 11: 165-179.
- Qiu, Y., M. S. Nishina, and R. E. Paull. 1995. Papaya fruit growth, calcium uptake, and fruit ripening. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 120: 246-253.
- Saltveit, M. E. 2000. Wound induced changes in phenolic metabolism and tissue browning are altered by heat shock. *Postharvest Biol. Technol.* 21: 61-69.
- Sanxter, S. S., H. Y. Yamamoto, D. G. Fisher, and H. T. Chan. 1992. Development and decline of chloroplasts in exocarp of *Carica papaya*. *Can. J. Bot.* 70: 364-373.
- Saure, M. C. 2005. Calcium translocation to fleshy fruit: its mechanism and endogenous control.

Sci. Hort. 105: 65-89.

Smillie, R. M., S. E. Hetherington, R. Nott, G. R. Chaplin, and N. L. Wade. 1987. Applications of chlorophyll fluorescence to the postharvest physiology and storage of mango and banana fruit and the chilling tolerance of mango cultivars. *Asean Food J.* 3: 55-59.

Trujillo, J. P. F., J. F. Nock, E. M. Kupferman, S. K. Brown, and C. B. Watkins. 2003. Peroxidase activity and superficial scald development in apple fruit. *J. Agric. Food Chem.* 51: 7182-7186.

Changes Mineral Nutrients, Peroxidase and Polyphenoloxidase Activity and Skin Freckle Development in Papaya (*Carica papaya* L.) Fruits

Fang-Yun Liu ¹⁾ Huey-Ling Lin ²⁾

Key words: Calcium, Physiological disorder

Summary

Skin freckles on papaya fruit is a physiological disorder which predominantly occurs on fruit developing through the cold season of winter and early spring. It seriously affects the skin appearance thus reduces the visual quality and the market value of the papaya fruits. The objective of this study was to harvest fruits of different developmental stages at the period of the highest incidence of freckles, in order to analyze content of mineral elements, and to measure the activity of related browning enzymes of the abaxial and the adaxial peel. As fruit went through developmental stages, the area of freckle incidence greatly increased. Mineral analysis showed that concentrations of phosphorus, calcium, and magnesium in the peel increased gradually with maturity, but microelements, such as iron and manganese decreased. Furthermore, except for calcium, there was no significant different in mineral contents on both abaxial and adaxial sides. The level of calcium was higher in the abaxial peel than the adaxial peel of the fruit. It was assumed that the higher calcium resulted in harder cell walls; external environmental stress or late growth stage increased turgor; the structure of epidermal cells cracked; and hence freckles occurred. The enzymatic activities of peroxidase, polyphenol oxidase and the content of total phenolic compounds of the abaxial and the adaxial peel increased progressively during the period of fruit maturation, and the activities of the abaxial peel were significantly higher compared to the adaxial peel. Finally, the obvious freckles that appeared on the abaxial portion of the fruit may have been associated with the browning of fruit under environmental stress.

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.

