

カルシウム処理によるゴレンシ果実の貯蔵性の向上

兼田朋子^{1*}・馬場 正²・大坪孝之²・池田富喜夫²

¹ 東京農業大学応用生物科学部 156-8502 東京都世田谷区桜丘 1-1-1

² 東京農業大学農学部 243-0034 神奈川県厚木市船子 1737

Calcium Application Extends Postharvest Life of Carambola (*Averrhoa carambola* L.) Fruit

Tomoko Kaneta^{1*}, Tadashi Baba², Takayuki Ohtsubo² and Fukio Ikeda²

¹Faculty of Applied Bio-Science, Tokyo University of Agriculture, Sakuragaoka Setagaya 156-8502

²Faculty of Agriculture, Tokyo University of Agriculture, Funako Atsugi 243-0034

Summary

The effects of calcium-chelate treatments on extending the postharvest life of carambola (*Averrhoa carambola* L.) fruit were examined. After harvest, fruit were dipped in 0, 250 and 500 ppm Ca-EDTA solution for 20 min with immersion of its peduncle during 7 days of storage at 30°C. The effects of calcium treatment on postharvest life, the concentration of calcium and the form of oxalate crystals were analyzed. 1) Fruit treated with 250 ppm Ca-EDTA solution were visibly acceptable for marketing after 7 days of storage. The fruit firmness and concentration of oxalic acid in these fruits were higher than those undergoing other treatments, whereas the respiration rate was lower in the oxalic acid-treated fruit. 2) In all portion of the fruit, the Ca concentration increased after treatment. The Ca concentration in the marginal portion was higher than those of the inner portion and peel. 3) The outer most cells of the cortex were filled with polyhedronous oxalic acid crystals, that were smaller than those of other crops. There was distasteful influence on fruit quality following calcium-chelate treatment. These findings suggested that the calcium-chelate application treatment is an effective method of extending the postharvest life of carambola fruit.

Key Words : Ca-EDTA, fruit firmness, oxalic acid contents, respiration rate, X-ray microscopic analyzer

キーワード : Ca-EDTA, 果皮硬度, 呼吸量, シュウ酸結晶体, X線分析顕微鏡

緒 言

熱帯果樹であるカタバミ科のゴレンシ (*Averrhoa carambola* L.) 果実は、スターフルーツとも言われ、果実の横断面が星形をした大変ユニークな果実である。近年では、利尿 (小川, 2000)、熱冷まし、のどの渴き止め (塩田, 1984)、二日酔いの改善 (Hutton, 1998) など機能性食品としても注目され始め、高い付加価値を持つ生食用果実としての消費拡大が期待される。

しかしながら、成熟した果実の果皮は非常に薄く傷つきやすいことから、長距離の輸送に耐え難く、一部の国産品を除いて緑熟果実が出回っているのが現状である。緑熟果実は一一般的に酸味や青臭さが強く、このことが消費者に対して生食果としての購買意欲を低下させている要因の一つとなっている。成熟果の貯蔵性を高めることは、加工および装飾用のみならず、生食果としての利用の向上に有意義であると思われる。

近年、農作物に対し栽培時にカルシウム剤の散布を行うと、果実硬度などの品質が向上し、それに伴い果実の貯蔵性が改善することが報告されている (Raese・Drake, 1995・2000; Washa ら, 1999)。果肉硬度を高めることは、先に挙げたゴレンシ果実の輸送性の向上に寄与するものと考えられる。

本論文では、主に収穫前の処理を想定して、ゴレンシ果実にキレートカルシウム剤を施用し、成熟果実の貯蔵性、特に輸送時に問題となる果皮硬度に対する効果を検討した。また、ゴレンシにはシュウ酸が多く含まれ (兼田ら, 2004)、シュウ酸の不溶化がカルシウム含有量に影響を受けたことから (兼田ら, 2005)、カルシウムを施用することでシュウ酸の不溶化が促進される可能性がある。結晶化したシュウ酸はその形状によっては食味に影響を与える恐れがあるため、組織細胞に存在するシュウ酸結晶体の形状についても同時に検討した。

材料および方法

1. カルシウムの処理

材料には、東京農業大学厚木キャンパス果樹学研究室のビニール温室内で栽培されたゴレンシの甘味系品種の接ぎ

2005年4月11日 受付。2005年9月1日 受理。

* Corresponding author. E-mail: t1kaneta@nodai.ac.jp

現 東京農業大学短期大学部生物生産技術学科

木繁殖株（品種名不詳）の成熟果および未熟成果（兼田ら、2004）を供試した。果実はカルシウム剤が効率的に吸収されるように、処理前に果実表皮を中性洗剤で洗浄した後乾燥させた。処理液はカルシウムエチレンジアミン四酢酸（Ca-EDTA）の 250 および 500 ppm 水溶液を用い、これに果実を 20 分間浸漬した。

浸漬処理用溶液には展着剤として 0.1% の濃度になるように Tween20 を添加した。処理後 7 日間果実を昼夜 25°C、明期 13 時間、暗期 11 時間に設定したインキュベータ内で、果柄部のみを浸漬処理と同じ濃度のカルシウム剤（展着剤無添加）に浸して静置した。溶液は毎日交換した。また、無処理区（0 ppm）を設定し、同様の処理を行った。

2. 品質評価

1) シュウ酸含有量

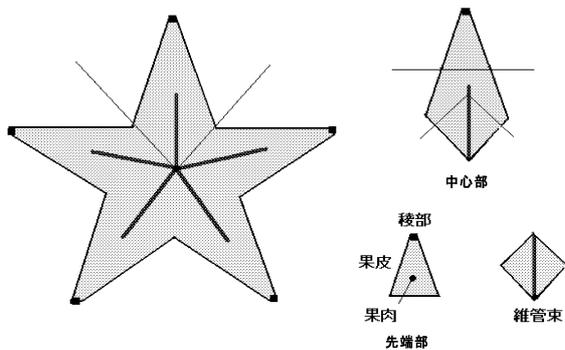
処理開始後 3, 5, および 7 日目の果実を洗浄し、果実表面に付着したキレートカルシウム剤および展着剤を取り除いたうえで、ホモジナイザー（ヒスコトロン NS-50, 日音医理化学機械製作所）で磨砕した。磨砕液 5.0 g を 100 mL 三角フラスコに採り、4 N 塩酸 10.0 mL を加え、100°C で 7 分間抽出を行った。試料は、0.45 μm メンブランフィルターでろ過後、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）（LC6A, 島津製作所）を用いて、シュウ酸含有量の測定を行った。HPLC の分析は、Shodex SPELCOGEL H（昭和電工；サイズ 300×7.8 mm）カラムを用い、カラム温度 40°C、検出器は可視紫外吸光度検出器（SPD-6A, 島津製作所）、検出波長 210 nm、移動相は 0.1% リン酸溶液、流量 0.8 mL/min., 試料注入量は 50 μL であった。

2) 果皮硬度

貯蔵 3, 5 および 7 日目の果実について、赤道面上、平面部の任意の 3 点を硬度計（木屋製作所）を用い、果皮硬度を測定した。

3) 呼吸速度

貯蔵開始後 3, 5 および 7 日目の果実を、25°C 下で密閉容器中に 1 果実ごとに 1 時間封入し、ヘッドスペースガスを採取し、CO₂ ガス生成量を測定した。測定には、ガスクロマトグラフィー（GC）（GC-8A, 島津製作所）を用いた。GC の分析は、活性炭およびモレキュラーシーブの並列カ



第 1 図 ゴレンシ果実におけるカルシウム質量濃度の測定部位

ラムを用い、カラム温度 80°C、検出器は TCD、キャリアガスはヘリウムガス、流速 80 mL/min., 試料注入量は 1 mL であった。

4) 果実外観

貯蔵開始日および貯蔵 3, 5, 7 日目の果皮色の变化および張り、ツヤの有無について比較検討した。

3. 果実内におけるカルシウムの挙動

貯蔵 7 日目の果実の赤道部から約 1 cm 幅で切り出した横断切片を供試した。切り出した組織を、さらに稜ごとに細分し、エタノールで脱水後、臨界点乾燥装置（CPD7501, トプコン電子ビームサービス）を用いて、臨界点乾燥を行った。乾燥した試料は、X 線分析顕微鏡（XGT-2700, 堀場製作所）を用いて、X 線管ターゲット: Rh, 管電圧: 30 kV, 管電流 1 mA, XGT Size: φ100 μm の条件で、カルシウムのマッピングおよび多点分析によるカルシウム質量濃度の測定を行った。測定部位は、維管束、稜部、果皮、果肉とした（第 1 図）。

4. 走査型顕微鏡によるシュウ酸結晶体の検鏡

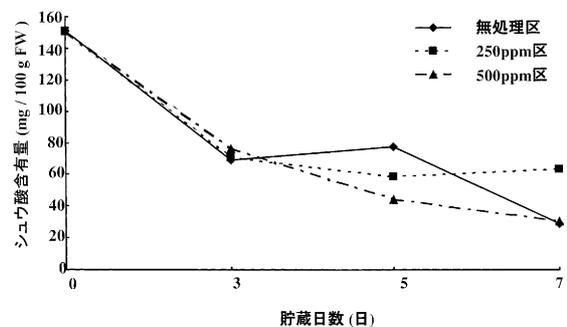
材料には、甘味系品種の未熟成果を用いた。赤道部から約 1 cm 幅で切り出した横断切片を、さらに稜ごとに細分した。細分した組織は、-80°C で凍結後、真空乾燥凍結機を用い、凍結乾燥を行った。乾燥した試料は、イオン Sputter (E102 IONSPUTTER, HITACHI; Au-Pd) し、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope S-4000, HITACHI）を用い、カルシウム結晶の観察を行った。測定部位は、稜部、果皮、果肉とした（第 1 図）。

結 果

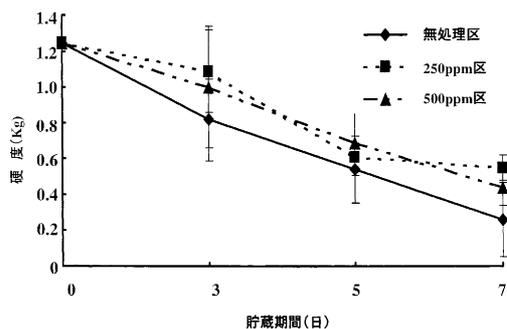
1. 貯蔵効果

1) シュウ酸含有量

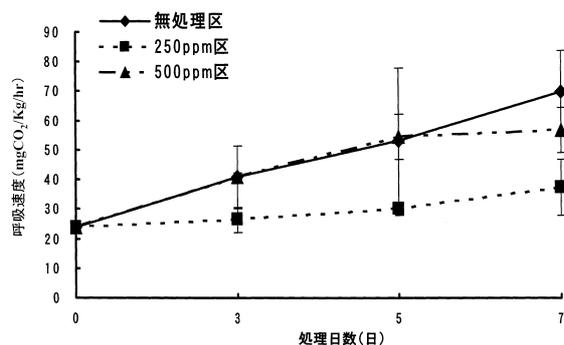
処理によって、貯蔵期間の延長に伴う減酸の抑制効果が得られた（第 2 図）。貯蔵 3 日目のシュウ酸含有量は、処理の有無にかかわらず大きな差は認められなかった。しかし、7 日目には 250 ppm 処理によって減酸が抑制された。500 ppm 処理では特段その効果は認められなかった。



第 2 図 キレートカルシウム剤処理がシュウ酸含有量におよぼす影響
誤差線は標準誤差 (n=3) を表す



第3図 キレートカルシウム剤処理が果実硬度におよぼす影響
誤差線は標準誤差 (n=3 ~ 5) を表す



第4図 キレートカルシウム剤処理が果実の呼吸速度におよぼす影響
誤差線は標準誤差 (n=3 ~ 4) を表す

2) 硬度

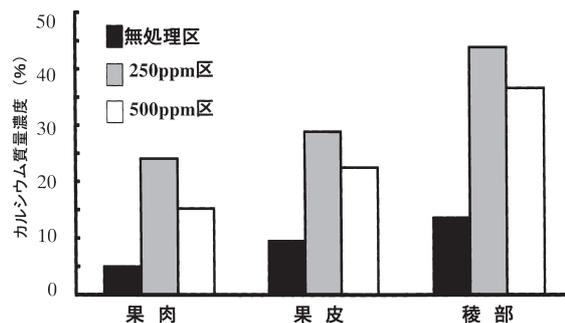
硬度は貯蔵期間の延長に伴い低下した (第3図)。しかし、キレートカルシウム剤処理区の果実では無処理区に比べて硬度が維持される傾向が認められた。無処理区では3日目から7日目にかけて大幅に低下した。一方、250 ppm および 500 ppm 区では、3日目の硬度はいずれの処理区でも 1.0 kg 以上、7日目においても 0.5 kg 前後の硬度を維持した。いずれの処理区も3日目と比較して、7日目には約半分の硬度となったが、無処理区と比較して4もしくは5倍の硬度が維持された。

3) 呼吸速度

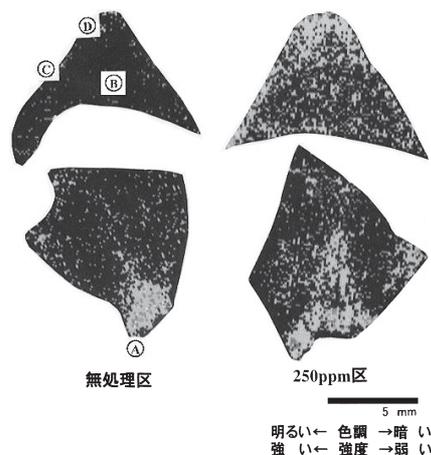
250 ppm 区において、7日目に呼吸量の抑制が確認された (第4図)。貯蔵開始日と比較して、無処理区および 500 ppm 区では、3日目、5日目ともに呼吸量が大きく増加した。一方、250 ppm 区では、貯蔵期間中呼吸量はやや増加傾向を示したものの、3日目および5日目においても大きな呼吸量の増加は認められなかった。7日目には、無処理区の呼吸量が最大を示した。250 ppm 区の呼吸量は7日目においても貯蔵開始日の呼吸量をほぼ維持しており、最大であった無処理区と比較しても約半量にとどまり、最も優れた呼吸抑制効果を示した。

4) 果実外観

貯蔵7日目には、貯蔵開始日の果実と比較して無処理区



第5図 キレートカルシウム剤処理が果実のカルシウム含有量におよぼす影響



第6図 X線分析顕微鏡によるゴレンシ果実におけるカルシウムマップ

A 維管束部 B 果肉 C 果皮 D 稜部

の果実の外観に、張り・ツヤの消失および果皮の褐変が認められた。一方、250 ppm 区の果実は貯蔵開始日のものと比較して、視覚的に大きな劣化現象は認められず、外観の維持が認められた。500 ppm 区の果実は 250 ppm 区と比較して果皮の褐変が認められた。

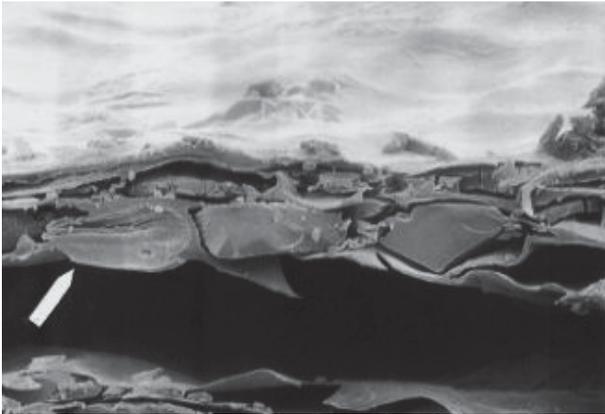
2. 果実内カルシウムの挙動

キレートカルシウム処理を行うことで、果実各部位におけるカルシウム濃度は増大し、果肉、果皮、稜部いずれの部位においても、250 ppm、500 ppm 区ともに無処理区を上回った (第5図)。また、処理の有無に関係なく、カルシウム濃度は、稜部 > 果皮 > 果肉の順で大きかった。

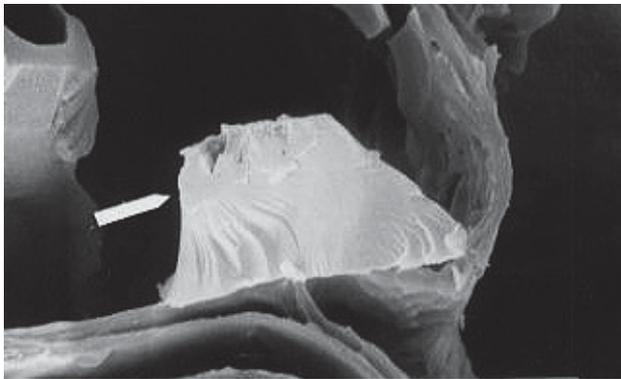
カルシウムの質量濃度を X 線分析顕微鏡を用いてマッピングした結果、無処理区においては、維管束を除いてカルシウムはほとんど確認されなかった (第6図)。しかし、処理区では、先端部、中心部のいずれにおいても著しく高い反応が現れ、それらは稜部、果皮において特に強くみられた。

3. シュウ酸結晶体とその存在形態

シュウ酸結晶体が、稜部の先端部および果皮部において、皮層細胞の最外細胞層に充満した状態で認められた (第7図)。形状は多角柱が主なものであり、その大きさは 20 μm



第7図 ゴレンシ果実におけるシュウ酸結晶体 (矢印)



第8図 ゴレンシ果実における小型シュウ酸結晶体 (矢印)

前後であった。また、大型の果肉細胞の液胞においても小型の結晶が少量認められ、その大きさは $6\ \mu\text{m}$ 前後であった (第8図)。

考 察

250 ppm キレートカルシウム剤処理により、貯蔵7日目においてシュウ酸含有量の減酸抑制、硬度の維持および呼吸量の上昇抑制効果が認められた。また、外観的にもその商品性は保たれた。

Washaら(1999)は、収穫前のイチゴの株全体にカルシウムを散布することで、収穫時および収穫後の果実硬度が増大し、また呼吸量の上昇抑制および有傷果や腐敗果といった品質劣化を抑制する効果が得られると報告している。

一般にカルシウムは、植物体内での移動が少ないとされている (Jones・Lunt, 1967)。しかし、南出ら(1986)は、青果物の種類によって、カルシウムの存在形態が収穫後も変動すると報告している。また、リンゴ果実へのカルシウム剤の散布処理によってカルシウム濃度が増加し、ピターピットの改善や、果肉硬度などの品質向上に効果をみせた

ことが報告されている (Raese・Drake, 2000)。ナシ葉および果実 (Raese・Drake, 1995・2000)、イチゴ葉 (Washaら, 1999) においても同様の品質向上効果が得られた。ゴレンシ果実においても果柄からのカルシウム剤の吸収が可能であったこと、およびこれらの報告を合わせ考えると、ゴレンシに対して施用されたカルシウムは、果実へ向けて転流する可能性を示唆し、施肥および葉面散布等の処理においても同様の効果が得られる可能性があると考えられる。また、果皮、稜部にカルシウムが蓄積するという知見は、果皮強度の向上に寄与すると考えられ、処理を施すことで輸送性の向上も期待できると思われた。

ゴレンシにおけるシュウ酸結晶体は、稜部の先端部および果皮における皮層細胞の最外細胞層に充満した単晶群として存在した。この分布は、X線分析顕微鏡を用いて作成したマップでみたカルシウム強度の分布とほぼ一致しており、これらの結晶体はシュウ酸とカルシウムが結合したシュウ酸カルシウム結晶である可能性が高いと思われた。

これらの大きさは、大きいもので約 $20\ \mu\text{m}$ であった。石井・滝山(1990)は、ホウレンソウにおけるシュウ酸カルシウム結晶は八面体を基本とした単粒子で、大きさは $30\sim 40\ \mu\text{m}$ 程度、ペゴニアは八面体単粒子で、大きさは $45\ \mu\text{m}$ 程度、スイバは凝集体粒子で、 $30\sim 50\ \mu\text{m}$ 程度、ゴマ種子 (石井・滝山, 1994) は、長めの六角形板状結晶が球状に凝集した形態を呈し、その大きさは $20\sim 25\ \mu\text{m}$ (以上、図中のスケールより推測) であると報告している。また、Watanabe・Takahashi(1998)は、キウイフルーツ果実におけるシュウ酸カルシウム結晶は、針状結晶がまとまった束晶であり、その長さは緑色系で $400\sim 500\ \mu\text{m}$ 、黄色系で $200\sim 300\ \mu\text{m}$ に分類されると報告している。シュウ酸結晶体はその形状によっては摂食時にえぐみやびりびりとした刺激を与えるものであるが、それらと比較して、ゴレンシ果実のシュウ酸結晶体は比較的小さいものであり、また食味時に刺激を与えにくい形状であると思われた。

また、シュウ酸と結合した結晶体が稜部や果皮に特異的に存在していたことは、摂食時に稜部や皮部を取り除くことで、体内に入るシュウ酸量を減らすことができることを意味し、今後の摂食の新たな指針となるものと思われる。

以上のように、ゴレンシ果実に対するキレートカルシウムの施用は、シュウ酸結晶体の増加による摂食時の不快感をほぼ与えることなく、果実の貯蔵性を向上させる手段の一つとして有効であると考えられた。

摘 要

ゴレンシ (*Averrhoa carambola* L.) 果実の貯蔵性の向上を目的にカルシウム処理を行った。250, 500 および 0 ppm (無処理区) の Ca-EDTA 溶液に、収穫直後の果実を 20 分間浸漬した後、果柄部のみが同じカルシウム溶液に浸るよう設置し、 30°C の条件で7日間貯蔵した。果実の貯蔵性に対する効果、果実内のカルシウム濃度およびシュウ酸結晶

体の観察を行った。

- 1) 250 ppm 区の果実は貯蔵 7 日目においてもその商品性を維持した。それらの果実は、0 および 500 ppm 区と比較して果皮硬度およびシュウ酸含有量が高く、また呼吸量が抑制されていた。
- 2) 処理を行うことで果実内のすべての部位のカルシウム濃度は増大した。その値は、果肉や果皮と比較して綾部で最大を示した。
- 3) 皮層の最外細胞層に多面体のシュウ酸結晶体が充満して存在した。それらの大きさは、他の作物のそれと比較して小さいものであったことから、カルシウム処理に伴う食味への不快感は少ないものと考えられた。

これらの結果から、カルシウム処理はゴレンシの貯蔵性を向上させる手段の一つとして有効であると考えられた。

謝 辞 X線分析顕微鏡でのカルシウムのマッピングおよび多点分析に際してお世話になりました株式会社堀場製作所東京セールスオフィス 田中 悟氏、岡田 淳氏、鈴木綾乃氏に厚くお礼を申し上げます。

引用文献

- Campbell, C. A. and K. E. Koch. 1989. Sugar/acid composition and development of sweet and tart Carambola fruit. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 114: 455–457.
- Hutton, W. 1998. Tropical fruits of Thailand. p. 34. Asia Books, Bangkok.
- 石井裕子・滝山一善. 1990. 植物中のシュウ酸カルシウム結晶の形態と結晶水. *分析化学.* 39: 145–149.
- 石井裕子. 1991. 煮沸によるハウレンソウ中のシュウ酸カルシウム量と結晶の変化. *日本化学会誌.* 4: 316–320.
- 石井裕子・滝山一善. 1994. ごま中のカルシウム, シュウ酸及びシュウ酸カルシウム結晶の分離抽出. *分析化学.* 43: 151–155.
- 石井裕子・滝山一善. 2000. ごま種子中のカルシウムの分布. *日本調理科学会誌.* 33: 372–376.
- 伊藤晴夫. 2001. 栄養学的にみた尿路結石症. *ホルモンと臨床.* 49: 23–30.
- Jones, R. G. W. and O. R. Lunt. 1967. The function of calcium in plants. *Bot. Rev.* 33: 407–426.
- 兼田朋子・馬場 正・大坪孝之・池田富喜夫. 2004. ゴレンシ (*Averrhoa carambola* L.) におけるシュウ酸含有量の品種間差異およびシュウ酸生合成関連酵素活性. *園学研.* 3: 415–419.
- 兼田朋子・馬場 正・大坪孝之・池田富喜夫. 2005. ゴレンシ (*Averrhoa carambola* L.) の酸味系品種と甘味系品種交雑実生葉におけるシュウ酸と数種無機成分含有量の関係. *園学研.* 4: 207–211.
- 南出隆久・後藤昌弘・岩田 隆. 1986. 青果物におけるカルシウム (Ca) の存在相違と収穫後の変化. *園学雑.* 54: 507–513.
- 小川一紀. 2000. 熱帯果樹の機能性. *今月の農業.* 1月号: p. 90.
- Rause, L. T. and S. R. Drake. 1995. Calcium sprays and timing affect fruit calcium concentrations, yield, fruit weight, and cork spot of ‘Anjou’ pears. *HortScience* 30: 1037–1039.
- Rause, J. T. and S. R. Drake. 2000. Effect of calcium sprays, time of harvest, cold storage, and ripeness on fruit quality of ‘Anjou’ pears. *J. Plant Nutrition* 23: 843–853.
- Rause, J. T. and S. R. Drake. 2000. Effect of calcium spray materials, rate, time of spray application, and rootstocks on fruit quality of ‘Red’ and ‘Golden Delicious’ apples. *J. Plant Nutrition* 23: 1435–1447.
- 塩田春彦. 1984. スターフルーツ. *香料.* 143: 37–43.
- Washa, N. P., K. Kawada, T. Matsui and M. Kusunoki. 1999. Effect of preharvest calcium application on postharvest quality of ‘Nyoho’ strawberries. *Food Preservation Science* 25: 63–68.
- Watanabe, K. and B. Takahashi. 1998. Determination of soluble and insoluble oxalate contents in Kiwifruit (*Actinidia deliciosa*) and related species. *J. Japan. Soc. Hort. Sci.* 67: 299–305.