

草莓'桃園1號'及'香水'品種香氣成分之比較

張訓堯¹ 宋妤²

¹行政院農業委員會苗栗區農業改良場 ²國立中興大學園藝學系

摘 要

本研究以固相微萃取法(solid phase microextraction, SPME)結合氣相層析儀(gas chromatography, GC)及氣相層析質譜儀(gas chromatograph-mass spectrometer, GC-MS)分析草莓(*Fragaria x ananassa* Duch.) '桃園1號'及'香水'之果實香氣。'桃園1號'含有21種，'香水'則含有12種。'桃園1號'香氣成分較'香水'更為豐富濃郁。本研究草莓香味成分分析結果，可作為未來育種及栽培之參考。

關鍵詞：香氣成分、草莓

前 言

臺灣草莓生產面積591公頃，主要產區為苗栗縣，種植面積達484公頃，佔總裁培面積85%以上(農業委員會農糧署，2011)。草莓香氣濃郁，富含維生素C、黃酮類的花青素及鞣花酸，營養價值高，素有「水果之后」美譽。草莓除了酸甜適中、果型及鮮豔果色外，草莓散發的香氣濃淡及氣味差異，亦影響消費者購買意願，為評估草莓品質指標之一(Wang and Bunce, 2004)。草莓香氣濃淡主要受到揮發物質的種類及組成影響(Forney *et al.*, 2000)。草莓至少有360種香氣揮發物質被發現，其中以酯類為

大宗，約佔25~90%，萜類及硫化物含量少，但對於特殊香氣有重要作用(Ulrich *et al.*, 2006)。Perez等人(1992)將草莓香味特性將揮發物分為3類，即果香味的丁酸甲酯、丁酸乙酯、乙酸丁酯、己酸甲酯、己酸乙酯等；腥味如己烷、2-己烯、乙酸己酯、己醇。有些硫類的揮發性物質雖然佔全部揮發性物質的比例不高，但因其閾值低，也是一種重要的香氣成分，普遍存在較古老品種。Zaldivar等人(2005)指出，在草莓'Aroma'、'Diamanute'及'Selva'之酯及呋喃酮為主要香氣成分。呋喃酮為草莓最重要的香氣成分之一，最初1965年於鳳梨發現，之後陸續在其他水果發現。呋喃酮會散

*論文聯繫人
e-mail: chy@mdais.gov.tw

發出濃厚的焦糖及水果香味，為野生草莓最主要香氣成分，但只有在極少數栽培種含量較高。臺灣草莓品種多承襲日本草莓系統特色，風味佳，但果實硬度與耐儲性較差，運銷期間損耗率甚高，風味之選擇亦有限。'桃園1號'(Taoyuan NO.1, TY1)是臺灣目前主要栽培品種，雖然'桃園1號'具濃郁香氣，但品種推出近30年，品種單一亟待研發新品種替代。'香水'由美加州大學育出之品種，具獨特香氣，可耐炭疽病且果實硬度高，為香氣及抗病育種潛力親本。本研究將上述2種品種以固相微萃取法進行上部空隙吸附，進行GC及GC-MS分析，作為草莓香氣育種前之背景研究。

材料與方法

一、材料

供試草莓'桃園1號'及'香水'品種，種植於行政院農業委員會苗栗區農業改良場試驗田區，採用慣行法栽培，當第1次花期果實完全轉紅熟透時採收，並存放於-20°C冷藏庫備用。

二、方法

(一) 樣品製備

草莓解凍後以果汁機破碎後壓榨成漿，取10g樣品放入密閉20mL樣品瓶中，以兩層臘膜蓋住瓶口，直接固定SPME並將SPME纖維插入裝有樣品的樣品瓶中於恆溫水35°C吸取其上部空隙之揮發性成分25分鐘，再進行GC-MS分析。

(二) 揮發性成分之儀器分析與鑑定

1. 氣相層析質譜儀分析：

使用氣相層析儀為Hewlett-Packard 6890GC，串接四極桿式質譜儀Hewlett-Packard 5973 (Mass Selective Detector, MSD)，分離管柱為DB-1 (60 m × 管內徑0.25 mm，管柱厚為0.25 μm)，注射方式為不分流(splitless)。管柱升溫條件為起始溫度40°C，維持1 min，以5°C min⁻¹，升溫至150°C，維持1 min，再以10°C min⁻¹，升溫至200°C，維持11 min。以氮氣為攜帶氣體，流速為1 L min⁻¹。離子化電壓為70 eV，注入口為230°C (黃，1989)。質譜數據以Wiley 7N之質譜圖庫比對判定。

2. 滯留指數(retention index, RI)比對

揮發性成分之氣相層析儀滯留指數(GC-retention index)以5碳至25碳正烷類標準品(Aldrich Chem. Co.)之混合液，於相同條件下，以GC之滯留時間作為參考，依據Kováts (1958)方法計算。

(三) 滯留指數

滯留指數公式如下：

$$RI = 100 \left[\frac{t_R - (t_R)_n}{(t_R)_{n+1} - (t_R)_n} \right] + 100_n$$

t_R 為樣品的滯留時間

(t_R) 為流動相的滯留時間

$(t_R)_n$ 為含n個碳之飽和烴在樣品之前溶析分離的滯留時間

$(t_R)_{n+1}$ 為含n+1個碳之飽和烴在樣品之後溶析分離的滯留時間

結 果

本試驗以固相微萃取法 (solid phase microextraction, SPME) 比較草莓 2 品種果實之成分差異，可發現 24 種成分，包括 1 種醛類 (Aliphatic aldehydes)、8 種醇類 (Aliphatic alcohols)、11 種酯類 (Aliphatic esters)、1 種酮類 (Aliphatic ketones) 及 3 種萜烯類 (Monoterpenes) (表一)。「桃園 1 號」主要揮發性成分相對含量為 ethyl hexanoate (48.19%) (己酸乙酯)、ethyl 2-methyl butanoate (16.13%) (2-甲基丁酸乙酯)、ethyl butanoate (11.82%) (丁酸乙酯)、linalool (10.14%) (芳樟醇)、ethyl acetate (3.49%) (乙酸乙酯)、nerolidol (2.54%) (橙花叔醇) 及 butylated hydroxytoluene (2.48%)。「香水」主要揮發性成分相對含量為 nerolidol (45.3%)、ethyl hexanoate (14.96%)、linalool (10.9%)、butylated hydroxytoluene (9.37%)、methyl hexanoate (5.88%)、ethyl butanoate (3.95%)、 β -farnesene (3.34%) 及 γ -decalactone (1.55%) (γ -癸內酯)。本試驗醇類及酯類分別佔「桃園 1 號」的 13.54%、83.39% 及「香水」的 59.75% 及 26.00%，顯示醇酯確為受試品種主要香氣成分。呋喃酮普遍存在野生種草莓 (2,5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone)，但在栽培種較少見，本試驗 2 品種分別發現含有呋喃酮 0.15% 及 1.26%。

討 論

酯類各有其代表香味，如己酸甲酯和己酸乙酯具有鳳梨的果香味，丁酸甲酯和丁酸乙酯具有蘋果香氣，低濃度時則為香蕉和鳳梨的果香味，辛酸甲酯有柑橘香氣和酒香，辛酸己酯有類似白蘭地香氣並有甜味，己酸異戊酯有很強的蘋果、香蕉及鳳梨果香味，橙花椒醇有玫瑰和橙花香氣，1-辛醇則有薔薇香氣 (丁, 2008)。

Ulrich 等人 (2006) 指出，在草莓育種 250 年歷史產生 1,000 個品種幾乎都是由 *F. virginiana* 與 *F. chiloensis* 後代相互雜交而得，大致可分為 3 群香氣物質：第 1 群含甲基鄰氨基苯甲酸酯 (methyl anthranilate, MA)，第 2A 群含酯類，但不含 MA，第 2B 群酯類含量低，除不含 MA 且具有其他不良味道成分。一般而言，第 1 群嘗起來香氣濃郁，第 2 群香氣較淡，但仍有果香或花香味，會覺得甜或酸甜適中。經過長期育種，香氣基因容易流失，故高產的品種香氣較淡，多傾向為 2B 群。本試驗受試品種均無分析出 MA，但富含酯類，應歸類為 2A 品種。

Olbricht 等人 (2008) 以 'Mieze Schindler' 為母本及 'Elsanta' 父本進行雜交為例，認為 MA 在育種過程漏失，應為漏斗效應造成。在育種過程中，為增加優良性狀出現機率及變異率，雖然篩選後代族群數通 很高，但是如果育種者只 以現有的需求篩選目標基因，如此其他隱藏的優良基因無形中被剔除，此稱為漏斗效應 (Funnel Effect) (Ulrich *et al.*, 2006)。

表一 草莓 '桃園 1 號' 及 '香水' 之揮發性物質

Table 1. Comparison of volatile compounds between the two varieties, 'Taoyuan NO.1' and 'Aroma' strawberry

Compound	RI ^z	Molecular weight	Relative (%)	
			TY1	Aroma
Aliphatic aldehydes				
benzaldehyde	14.37	106	0.08	-
Aliphatic alcohols				
2-heptanol	12.70	116	0.30	-
2-ethyl-hexanol	16.80	130	0.17	1.32
dl-linalool	17.52	154	0.20	-
1-octanol	18.10	130	0.01	-
linalool	19.07	154	10.17	10.9
myrtenol	22.05	152	-	0.97
furanol	27.50	128	0.15	1.26
nerolidol	30.68	222	2.54	45.3
Total			13.54	59.75
Aliphatic esters				
ethyl acetate	5.97	88	3.49	-
ethyl butanoate	9.64	116	11.82	3.95
ethyl 2-methyl butanoate	11.15	130	16.13	-
isopentyl acetate	11.88	130	1.12	-
methyl hexanoate	13.32	130	1.04	5.88
ethyl hexanoate	15.69	144	48.19	14.96
trans-2-hexenyl acetate	16.127	142	-	1.21
ethyl-2-hexenoate	17.03	142	0.20	-
-heptyl acetate	17.09	158	0.42	-
ethyl octanoate	21.94	172	0.86	-
2-ethylhexyl acetate	22.35	172	0.12	-
Total			83.39	26.00
γ -decalactone	28.52	170	-	1.55
Monoterpenes				
β -ocimene	17.70	136	0.20	-
β -farnesene	28.66	204	0.30	3.34
butylated hydroxytoluene	29.64	220	2.48	9.37
Total			2.98	12.71

^zRI: Retention index. Using C₅-C₂₅ as references.

一般而言，各地草莓育種目標有所差異，如歐美注重草莓果實大，耐儲運，抗病性強，但酸度高；日本多育出品種甜度高及香氣濃之品種，但缺點為不耐病性及不耐儲運。由於育種過程中，香氣種類多且不容易質量化，故一般主要的育種目標仍為產量、大果及硬度，香氣則為次要育種目標，因此香味育種常被忽略，尤其是低沸點酯類及甲基鄰氨基苯甲酸酯 (methyl anthranilate, MA)，現代品種普遍香氣種類少且含量低。為避免漏失具優良香氣之實生苗，最低濃度測量之儀器精度要高，且須考慮某些香氣成分含量在第 2~3 次採收期後，常不如第 1 次採收期 (Olbricht *et al.*, 2008)。

原生種 *F. vesca* 具豐富 MA，為香氣育種重要母本，也可以 *F. vesca*、*F. moschata* 及 *F. nilgerrensis* 回交現代品種來進行香氣育種，但必須克服倍數體的差異造成不親合性及不稔性的問題。目前國際間已有育成具濃郁香氣之 10 倍體品種群 (Hoberg *et al.*, 2000)。

Carrasco 等人 (2005) 曾將維吉尼亞草莓 (*F. virginiana* Duch.) 及鳳梨草莓 (*F. ananassa* Duch.) 進行雜交後代香味遺傳與香氣成分分析，發現遺傳力最高的化合物為 2-甲基乙酸丁酯、己-3-烯-1-醇，遺傳力最低呋喃醇、乙酸丁酯和丁酸乙酯。但 Zhang 等人 (2008) 則認為香氣屬父系遺傳，以 'All star' (全明星) × 'Toyonoka' (豐香) 育成後代之 'Xindu 1' and 'Xindu 2'，以 GC-MS 進行品種與親本之果實揮發性物質分析。惟 'Xindu 1' 及 'Xindu 2' 香味品質均不如 'Toyonoka'，

故實際之父系遺傳育種仍有諸多疑問仍待釐清。

草莓的香氣至少有 360 種香氣揮發物質被發現，但實際上只有 15~20 種應用在品質官能鑑定 (Ulrich *et al.* 2006)。Zaldivar 等 (2005) 以香味、全糖量及全可溶性糖測值，進行與官能品評之關連性，發現香味部分關聯性最高 ($r^2=0.73$)。

Jetti 等人 (2007) 將 10 個品種進行官能品評，並將香味分成花香、鳳梨、焦糖、桃、香蕉、青草、蠟、味等，藉此將品種依香味分群，經與定量分析比對之結果相符，因此官能品評亦具可靠性，由官能品評之指標，可做為消費者的風味喜好調查，減少實際育種與消費者需求間之落差，可作為實際育種策略及推廣之參考 (Ulrich *et al.* 2006; Zaldivar *et al.*, 2005)。Ulrich 等人 (2006) 更提出設立及訓練專業品評團隊，並針對食用風味、香味及質地等 28 個項目進行食味分析。

'桃園 1 號' 與 '香水' 分別檢測出 21 種及 12 種香氣成分，其中有 9 種香氣成分相同，但分別有 12 種及 3 種為各品種特有香氣，主要差異在於 '桃園 1 號' 含有 ethyl acetate (乙酸乙酯)，但 '香水' 則無，這種香氣類似香蕉的香氣，因此 '桃園 1 號' 較具果香，而 '桃園 1 號' 也含有 β -linalool (沉香醇) 及 nerolidol (橙花叔醇)，具精油或花香味道，果實兼具有果香及花香，香氣層次也較為豐富濃郁。由於 '桃園 1 號' 之香氣較濃重，而 '香水' 單一氣味較重，較為清香，入口之餘韻，仍以 '桃園 1 號' 香氣較多層次，故

一般消費者仍較偏好 '桃園 1 號'。但 '香水' nerolidol(橙花椒醇)達 45.3%，而且另含有 γ -decalactone(1.55%) (γ -癸內酯)， γ -decalactone 具桃子之香氣，而 '桃園 1 號' 並不含有此種成分。因此利用 '香水' 作為香氣育種母本頗具潛力。研究草莓親本與後代的香味成分的差異，可以探求草莓香味的遺傳趨勢，對於香味育種具指標意義。

在野生種草莓中有發現呋喃酮(2-5-dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone)，但在栽培種較少見，可能是育種過程中人為篩選的結果，但利用回交育種，可將上述重要香氣成分導入現有栽培品種(Perez *et al.*, 1992)。本試驗 2 品種分別尚含有呋喃酮 0.16% 及 1.26%，仍可視為優良之香氣育種品種。

'桃園 1 號' 雖在臺灣地區已種植近 30 年，仍然居市場領導地位，除農民較了解其生長栽培特性外，豐富的香氣及糖酸比例適中，則是消費者喜愛的重要因素。雖然 '香水' 在果實口味豐富層次部分不如 '桃園 1 號'，但生長勢強健、耐炭疽病、果實硬且含有桃香味道。後續或可將 '香水' 列為育種親本，導入 '桃園 1 號'，以改善不耐儲運之缺點並豐富香氣組成，並改善不耐炭疽病的缺點。

誌 謝

本研究承蒙農業委員會經費(農糧 100AS-4.2.2-MS-M2)補助，試驗期間沈婉庭、劉瑞莉及劉瑞芬等小姐協助草莓試驗田管理及弘光科技大學食品暨生物科系林麗雲老師及彭嘉洵老師協助香氣分析，謹致謝忱。

引用文獻

- 丁耐克。2008。食品風味化學。九州圖書文物有限公司。臺北。P.406。
- 黃淑媛。1989。氣相層析法微量分析。製酒科技專論彙編。11：185-197。
- 行政院農業委員會農糧署。2011。農業統計年報。
- Carrasco, B., J. F. Hancock, R. M, and J. B. Retamales.** 2005. Chemical composition and inheritance patterns of aroma in *Fragaria x ananassa* and *Fragaria virginiana* progenies. HortScience 40: 1649-1650.
- Forney, C. F., W. Kalt, and M. A. Jordan.** 2000. The composition of strawberry aroma is influenced by cultivar, maturity, and storage. HortScience 35(6): 1022-1026.
- Hoberg, E., D. Ulrich, and H. Schimmelpfeng.** 2000. Flavor quality of new strawberry population. Acta Hort. 538: 447-452.
- Jetti, R. R., E. Yang, A. Kurnianta, C. Finn, and M. C. Qian.** 2007. Quantification of selected aroma-active compounds in strawberries by headspace solid-phase microextraction gas chromatography and correlation with sensory descriptive analysis. J. Food Sci. 72(7): s487-s496.
- Kováts, E.** 1958. Characterization of organic compounds by gas chromatography. Part 1. Retention

indices of aliphatic halides, alcohols, aldehydes and ketones. *Helvetica Chimica Acta* 41: 1915-1932.

Olbricht, K., C. Grafe, K. Weiss, and D. Ulrich. 2008. Inheritance of aroma compounds in a model population of *Fragaria x ananassa* Duch. *Plant breeding* 127(1): 87-93.

Perez, A. G., J. J. Rios, C. Sanz, and J. M. Olias. 1992. Aroma components and free amino acids in strawberry variety Chandler during ripening. *J. Agri. Food Chem.* 40: 2232-2235.

Ulrich, D., E. Hoberg, and K. Olbricht. 2006. Flavor control in strawberry breeding by sensory and instrumental. *Acta Hort.* 708: 579-584.

Wang, S. Y. and J. A. Bunce. 2004. Elevated carbon dioxide affects fruit

flavor in field-grown strawberries (*Fragaria x ananassa* Duch) *J. Sci. Food Agri.* 84(12): 1464-1468.

Zaldivar, C. P., S. E. Ebeler, and A. D. Kader. 2005. Cultivar and harvest date effects on flavor and other quality attributes of California strawberries. *J. Food. Qual.* 28: 78-97.

Zhang, Y. T., G. X. Wang, J. Dong, H. Y. Zhou, J. Kong, and Z. H. Han. 2008. Analysis of volatile components in strawberry cultivars 'Xindu 1' and 'Xindu 2' and their parents. *Sci. Agri. Sin.* 41(10): 3208-3213.

收件日期：101年11月15日

接受日期：102年01月18日

Comparison of Volatile Compounds between Two Strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch.) Varieties: 'Taoyuan No. 1' and 'Aroma'

Shun-Yao Chang^{1*} and Yu Song²

¹Miaoli District Agricultural Research and Extension Station, Council of Agriculture, Executive Yuan, Miaoli, Taiwan, R. O. C.

²Department of Horticulture, Chung Shin University, Taichung, Taiwan, R. O.C.

ABSTRACT

Combined with the laboratory techniques on gas chromatograph (gas chromatography, GC) and gas chromatography-mass spectrometry (gas chromatograph-mass spectrometer GC-MS), the solid phase micro-extraction (solid phase Microextraction, SPME) was used to analyze the volatile compounds of two strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch.) cultivars, 'Taoyuan No. 1 (TY1)' and 'Aroma'. Twenty-one volatile compounds were detected in TY1, and 12 in 'Perfume'. The aroma of TY1 was richer/ intenser than that in 'Aroma'. This study furnished valuable evidence on strawberry aroma for future breeding and planting reference.

Key words: volatile compound, strawberry (*Fragaria x ananassa* Duch.)

*Corresponding author, e-mail: chy@mdais.gov.tw