



综合研究

## 苹果品质的气体表达及感知技术现状\*

李 娴<sup>1</sup>, 曹玉栋<sup>1</sup>, 李哲敏<sup>1, 2\*</sup>

(1. 中国农业科学院农业信息研究所, 北京 100081; 2. 中国农业科学院研究生院, 北京 100081)

**摘要:**【目的】水果品质检测技术, 尤其是无损检测技术的发展和应用于苹果品质管理具有重要作用, 而其中气体表达和感知技术是水果品质无损检测的重要研究方向。【方法】文章从苹果果实的气体表达角度出发, 分别对苹果释放的香气(挥发性有机化合物主要成分)、内源乙烯和呼吸作用中二氧化碳的产生、作用和研究意义进行阐述, 同时对其现有检测技术进行归纳总结。【结果】3类气体的产生具有紧密关联关系, 其变化直接反映苹果的品质状态, 而现有检测技术多关注于单一对象贮藏期内变化情况, 功能较单一, 应用受限。【结论】3类气体的检测对于提升果品品质、育种、贮藏等具有重要的意义和研究价值。苹果气体感知技术和设备应该向低成本、高性能、多功能、集成化、智能化等方向加快发展速度。

**关键词:** 苹果; 气味; 香气; 乙烯; 二氧化碳; 气体传感器; 感知技术

DOI: 10.12105/j.issn.1672-0423.20190408

## 0 引言

我国苹果的产量、销量均居世界首位, 苹果产业具有重要的经济地位, 其发展对农村经济发展、农民增收、扩大出口创汇等方面具有重要的作用和意义。作为苹果生产大国, 我国苹果的出口率仅为2.7%, 远低于世界平均水平(8%)<sup>[1]</sup>。究其原因, 在于我国苹果的基础竞争力不足。果品品质的提升是提高我国果品竞争力的重要内容。

苹果的色泽、大小、糖酸含量、香气、硬度、营养成分等都是苹果品质的组成内容。其中, 苹果释放的挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)中的香气物质一定程度反映苹果的风味, 而苹果释放的乙烯(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)和呼吸作用产生二氧化碳(CO<sub>2</sub>)与苹果香气释放及苹果其它品质指标具有重要联系。VOCs被称为植物的“化学语言”, 植物在生长发育过程中, 自身会释放包括醇类、醛类、酮类、酯类、萜烯类和芳香类等VOCs, 这些挥发物传递着植物身份和其生理状况等信息。通过检测苹果的VOCs组分及获取其香气成分, 对于提高果实品质、获取果实成熟度、香味育种和建立完善果品评价

收稿日期: 2019-07-30

第一作者简介: 李娴(1984—), 博士、副研究员。研究方向: 农业气体传感器。Email: lixian@caas.cn

※ 通信作者简介: 李哲敏(1970—), 博士、研究员。研究方向: 农业农村资源数字化管理。Email: lizhemin@caas.cn

\* 基金项目: 中国农业科学院科技创新工程项目“农业农村资源数字化管理创新团队”(CAAS-ASTIP-2016-AII-02); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项“用于苹果品质无损精选分级的柔性智能感知器件研究”(Y2019XK18); 农业农村部“现代农业人才支撑项目”

2019年8月

体系具有重要意义<sup>[2]</sup>。而  $C_2H_4$  是跃变型果实的成熟信号，对于苹果果实的生长发育、贮藏等具有重要的研究意义<sup>[3]</sup>； $CO_2$  则反映苹果果实呼吸强度，同样是苹果生长发育、贮藏的重要研究内容<sup>[4]</sup>。文章对苹果果实释放气体（VOCs、 $C_2H_4$  和  $CO_2$ ）的产生、作用、相互之间关联关系及检测意义进行了分析，同时对 3 类气体的现有检测技术进行了归纳整理，并通过对现有技术的分析，对苹果气体感知技术的发展做出展望。

## 1 苹果的香气—VOCs

### 1.1 香气产生、组成及检测意义

果实的香气是人们通过嗅觉和味觉可以感受到的物质，作为一种独特的特征，对判断果实成熟及品质具有重要作用，香气还是构成苹果整体风味的重要组成部分，果实的香气不仅可以吸引消费者，还可以增强市场竞争力<sup>[5-6]</sup>。苹果释放的 VOCs 达 300 多种，主要包括酯类、醇类、醛类、酮类和醚类，其中酯类约占 78%~92%，醇类约占 6%~16%，此外还包括其他挥发性组分。苹果 VOCs 组分中，仅有 20~40 种含量超过其味觉阈值的物质对果实的香味起作用。香气阈值指嗅觉器官感觉到气味时嗅感物质的最低浓度，如苹果中最主要的香气代表物质乙酸己酯的香味阈值为  $2 \mu\text{g}/\text{kg}$ 。香气值（香气物质浓度与香气阈值的比值）是评价食品香气特性的依据，香气值越大，表明该成分对果实香气贡献的作用越大<sup>[7-8]</sup>。不同苹果品种产生的 VOCs 种类和含量不同，因此产生香气也不同，但乙酸己酯、1-己醇和（E）-2-己烯醛是多种苹果品种的共有特征香气成分，其中乙酸己酯占比最高<sup>[9]</sup>。苹果果皮香气比较浓郁和丰富，果肉则主要提供背景香气化合物<sup>[10]</sup>。根据苹果产生的酯类和醇类的含量和种类不同，苹果分为酯香型和醇香型<sup>[9]</sup>。果实的香气通常在后熟期间大量产生，其中酯类、醇类和醛类是主要香气成分，大多数苹果在采收时的挥发性成分主要为己醛和（E）-2-己烯醛。果实后熟期间，醛类物质被还原为醇或氧化为酸，并参与到酯类物质的合成中，香味随着果实衰老逐渐变淡<sup>[11]</sup>。果实香气受内部因素（种类品种、成熟度）和外部环境因素（灌水、施肥、套袋、嫁接等栽培因素；光照、温度等生态环境因素；温度、乙烯、气调贮藏条件）共同影响<sup>[12]</sup>。苹果中香气能反映苹果的采后货架期，间接反映果实硬度、pH、可溶性固形物、淀粉指数等变化情况<sup>[13]</sup>。此外，苹果受到病虫害侵袭时，香气物质会迅速做出反应<sup>[14]</sup>。研究果实香气物质对于进一步提高果实品质、获取果实成熟度、香味育种和建立完善的果品评价体系具有重要意义。

### 1.2 香气检测技术

香气的提取主要采用萃取方法，鉴别主要采用气相色谱方法。通常是将果实果肉切碎或粉碎后加入适量氯化钠、放置于顶空样品瓶中平衡后，使用萃取头萃取一定时间后插入气相色谱仪进样口分析。但萃取—色谱联用技术为有损检测方法，使用范围局限于实验室。色谱方法是破坏样品及分离，并将分离后结果重组分析的过程，苹果香气的“嗅觉”系统化、科学化分析难度大<sup>[13]</sup>。同时，果实香气成分复杂、动态变化且浓度低，对香气物质的动态监测和分析造成一定难度。

电子鼻技术可以对苹果的香气成分进行无损、整体评价，相比于专家小组对苹果香气进行感官鉴别判断具有更高准确性<sup>[14]</sup>。如 PEN3 便携式电子鼻（Airsense，德国）480 s 后即可获取苹果的挥发性物质响应信号，结合不同的模式识别方法可成功区分苹果品种（图 1），该电子鼻的传感器元件由 10 个半导体氧化物传感器组成（甲苯、二氧化氮、苯、氢气、丙烷、甲烷 × 2、硫化氢 × 2、一氧化碳传感器）<sup>[15]</sup>。电子鼻由传感器阵列、信号处理和模式识别组成，也有研究者根据检测需要购买传感器单元后集成采气系统、信号处理和模式识别算法（主成分分析、神经网络、最小二乘法等）制备而成<sup>[16-17]</sup>。电子鼻技术还可应用于苹果贮藏期香气物质变化、新鲜度<sup>[16]</sup>、成熟度、腐烂程度<sup>[18]</sup>、损伤和病害情况<sup>[14]</sup> 检测和对比分析。但电子鼻产品中所采用的传感器单元并不针对苹果释放的某一香气物质定向进行检测，且传感器单元的交叉灵敏度问题严重，因此需要大量样本数据训练并借助模式识别算法来提高检测的准确率，同时也增加了检测时间和功耗。随着纳米材料和传感器技术的快速发展，对支持苹果香气物质高灵敏和高选择性检测的气体传感器研制和开发提出了迫切需求。目前，也有一些研究者在这方面开展了初步尝试，如通过在不同电极衬底上沉积不同聚合方式形成的聚苯胺（PANI）薄膜构成传感器阵列，借助主成分分析算法检测苹果、葡萄和草莓中的香气成分<sup>[19]</sup>；该研究团队还对聚苯胺进行不同酸的掺杂后原位聚合于石墨电极上，用于监测存储过程中软糖的香气物质的释放情况<sup>[20]</sup>，并对苹果味道、葡萄味道和草莓味道的软糖进行区分<sup>[21]</sup>。

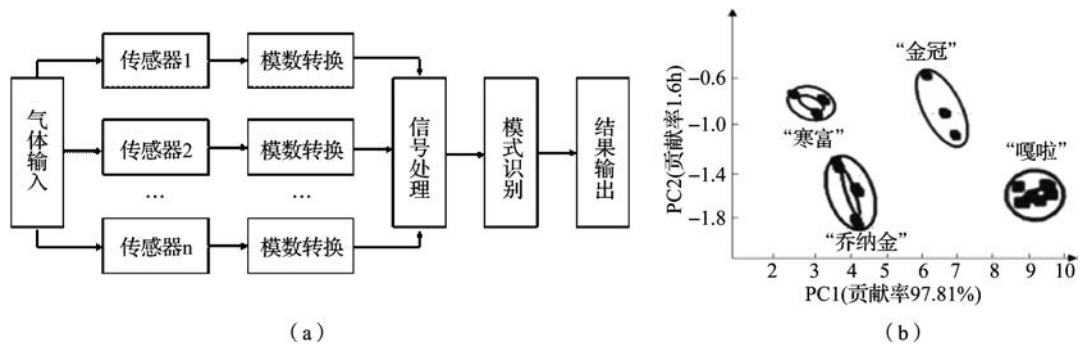


图 1 电子鼻技术: (a) 原理; (b) 主成分分析方法识别不同苹果品种

Fig.1 Electronic nose technology identifies different apple varieties

## 2 苹果成熟信号—C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

### 2.1 乙烯的产生及检测意义

1901 年，科学家发现乙烯导致植物和叶片提前衰老，此后研究者开始关注乙烯研究并发现乙烯对于植物生长发育过程和果实成熟软化具有重要作用。乙烯存在于大多数植物组织和器官中，是重要的植物生长激素，参与许多发育过程，调节种子休眠和萌发，诱导根茎生长和分化（三重反应：抑制茎的伸长生长、促进茎或根的增粗和引起叶柄和

2019年8月

胚轴偏上生长), 促进叶片衰老和果实成熟软化, 参与植物抗逆性调节<sup>[3, 22-24]</sup>。图2展示了果实乙烯合成途径。

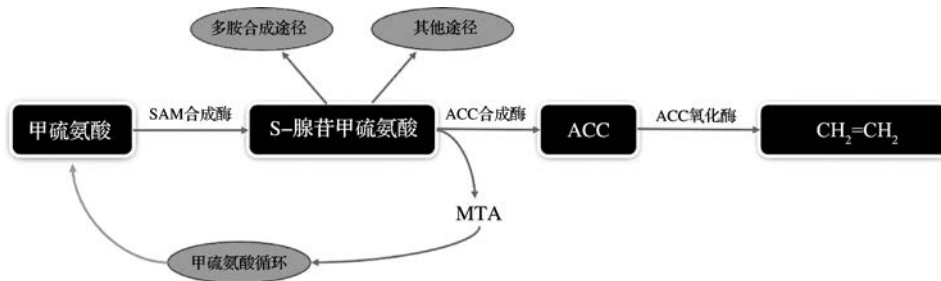


图2 乙烯生物合成途径

Fig.2 The biosynthesis of ethylene

苹果在成熟过程中受到乙烯调控发生一系列生理生化和结构变化, 包括颜色改变、质地变软、淀粉水解及特殊风味和香气的形成<sup>[11]</sup>。乙烯促进果实呼吸, 通过调节基因表达来实现对果实衰老的促进作用<sup>[25]</sup>。人们往往根据果实是否出现乙烯高峰来划分跃变型果实和非跃变型果实。苹果呼吸高峰与乙烯释放高峰同时出现或稍晚于乙烯释放高峰<sup>[26-27]</sup>。苹果在进入成熟时呼吸强度逐渐下降, 完全成熟时, 呼吸强度急剧上升, 出现一个峰值, 即呼吸跃变。对于呼吸跃变型果实, 呼吸跃变的出现标志着果实的完全成熟, 同时也表明果实内贮藏物质的强烈水解作用开始。影响呼吸最重要的环境因素包括温度、湿度、空气成分、乙烯浓度。乙烯的作用位点可能在某些细胞膜和细胞质膜的金属离子 ( $\text{Cu}^{2+}$ ), 受乙烯作用后, 膜的透性增强物与酶的分隔状态被打破, 因而引起呼吸代谢增强。乙烯是影响呼吸跃变型果实成熟的关键因素, 跃变型果实成熟时适量的外源乙烯能够启动大量自我催化的内源乙烯产量的上升<sup>[28]</sup>。内源乙烯产量的突然升高, 往往认为是果实色泽、质地、风味和香味物质等生理生化指标开始发生不可逆变化的标志, 因而乙烯是跃变型果实成熟启动、调节的关键因子。对于非跃变型果实, 乙烯从分子水平参与其成熟衰老过程以及叶绿素降解和类胡萝卜素的合成。乙烯在植物对生物的、非生物的应激反应中起重要作用。机械伤能诱导乙烯的合成, 采后果实遭受机械伤害, 能诱导乙烯合成关键酶基因的表达, 提高乙烯释放量, 激活防御反应, 提高伤口对病原菌的抵抗力<sup>[29]</sup>。伤害诱导乙烯和果实跃变时产生乙烯是相对独立的, 在时间上表现不一致。果实伤害首先诱导氨基环丙烷羧酸 (1-aminocyclopropane-1-carboxylic acid, ACC) 氧化酶活性增加, 进而导致伤诱乙烯快速合成发生, 并在 6~12 h 内达到乙烯生成量的高峰, 随后因 ACC 氧化酶活性下降, 乙烯生成量下降并逐渐恢复至原来水平, 加快果实的成熟、软化和衰老<sup>[30]</sup>。乙烯释放量的高低还决定果实的贮藏性, 乙烯释放量高则贮藏性变差。

乙烯除了与  $\text{CO}_2$  释放具有紧密联系外, 其浓度与香气的生成也密切相关。催化乙烯产量的增加和呼吸系统的活性对于增加香气物质的产生至关重要<sup>[31]</sup>。酯类是苹果果实香气的主要成分, 其产生量的大小和时间与呼吸跃变紧密相关, 呼吸跃变是果实产生乙烯



的结果，通过乙烯抑制剂或调节贮藏条件抑制果实乙烯的产生，果实的酯类香气产生量会大幅度降低，而醇类和醛类香气降低较少<sup>[32]</sup>。水果成熟到接近最优收获日期时，水果质量、呼吸、乙烯和香气的产生同时达到最高水平<sup>[33-34]</sup>（图 3）。因此，乙烯检测可以从一定程度反映果实香气及品质，与果实香气检测相比难度和复杂度降低。

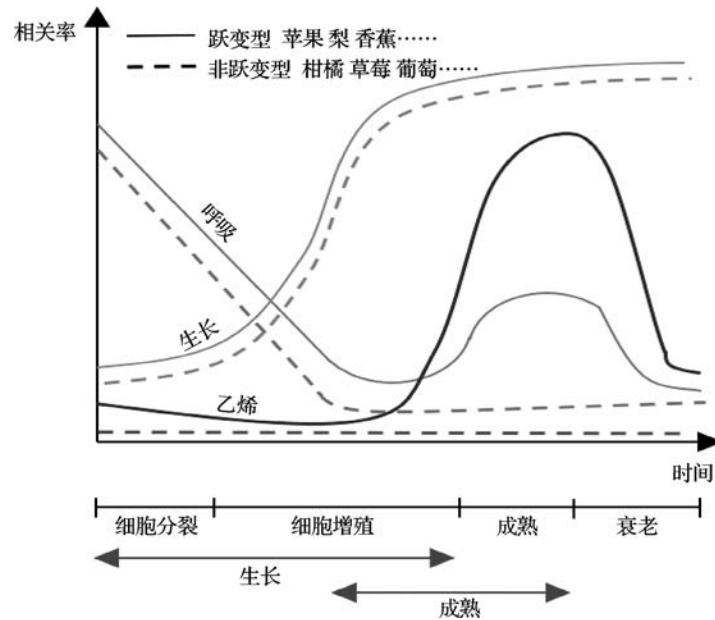


图 3 果实的呼吸、乙烯释放和生长轨迹

Fig.3 Fruit respiration, ethylene release and growth trajectory

## 2.2 乙烯检测技术

果实释放乙烯检测最常用的方法是色谱技术，其次还有光声光谱方法、非扩散红外光谱方法、电催化传感器和化学传感器方法<sup>[25]</sup>。

气相色谱仪是实验室常用方法，将一定数量的苹果果实放入密闭器皿，静置 1~5 h 后使用注射器抽取器皿内气体，注入气相色谱仪分析测定。研究发现，不同的贮藏条件（温度、CO<sub>2</sub> 浓度）对于乙烯释放速率有一定影响。采后果实乙烯浓度逐渐上升，达到乙烯高峰后下降，这也意味着果实真正进入衰老过程，且果实品质将严重下降。乙烯浓度的检测对于贮藏果实最佳出库时间也具有重要的参考价值<sup>[16]</sup>。

荷兰 Sensor Sense 生产的乙烯气体检测仪 ETD-300 是光声光谱方法的典型产品，通过烃分解器 CAT-1 利用铂金颗粒催化烃氧化分解为水蒸气和 CO<sub>2</sub>，为系统提供无烃干扰的样品空气；然后利用激光技术实现对乙烯气体的高精度检测，乙烯在光声腔吸收激光后释放热使光声腔内部产生压力，随激光频率增减形成能被微型麦克风检测到的压力差，而乙烯浓度越高压力差越大，从而据声波强度差可实时快速测量乙烯气体绝对浓度。该检测仪的精度可达  $0.3 \times 10^{-3} \mu\text{L/L}$ ，但价格较高，与农业物联网兼容性较差，目前仅局限于实验室使用<sup>[35]</sup>。德国 SmartGAS 公司生产的基于非扩散红外光谱乙烯检测仪，其价格相比于 ETD-300 略低，但乙烯检测精度为  $20 \mu\text{L/L}$ ，同样多应用于实验室。德国波恩大

2019年8月

学和美国流体分析公司合作开发的电催化式乙烯检测仪对 0~50  $\mu\text{L/L}$  乙烯进行检测，检测精度  $1 \times 10^{-3} \mu\text{L/L}$ ，重复性 93%，并可与生产线连用监测乙烯浓度（图 4）<sup>[36-37]</sup>。近红外方法也可通过检测乙烯获取苹果的成熟度<sup>[38]</sup>。

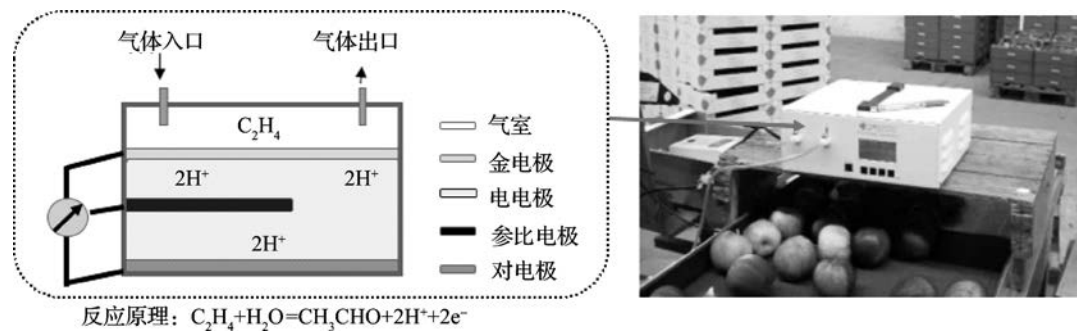


图 4 电催化式乙烯器及应用  
Fig.4 Electroacalytic ethylene detector and its application

麻省理工学院 TM Swager 团队通过监测铜系化合物掺杂碳纳米管的导电性变化获得水果乙烯浓度的变化，但该研究采用的是玻璃衬底，难以和水果果皮紧密结合，同时传感器件对乙烯的灵敏度低，选择性较差<sup>[39]</sup>。也有研究采用基于二氧化锡纳米颗粒的电容式传感器对乙烯气体进行无线监测，但该传感器仅对高浓度（20~100  $\mu\text{L/L}$ ）的乙烯气体表现出一定响应，而苹果果实乙烯浓度较低，该方法不适用于水果乙烯检测。荷兰瓦格宁根大学与研究中心研究者将电化学乙烯传感器（Winsen ME4-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>）搭载于无人机上，对当地果园释放的乙烯浓度进行监测，从而获取最佳采摘时间（图 5）<sup>[34]</sup>。新加坡国立大学研究者基于烯烃复分解反应的荧光探针可视化检测苹果释放乙烯，将乙烯气体收集于溶液中，当探针遇到乙烯气体时，溶液发生变色，该方法最低检测限为 0.9  $\mu\text{L/L}$ <sup>[40]</sup>。

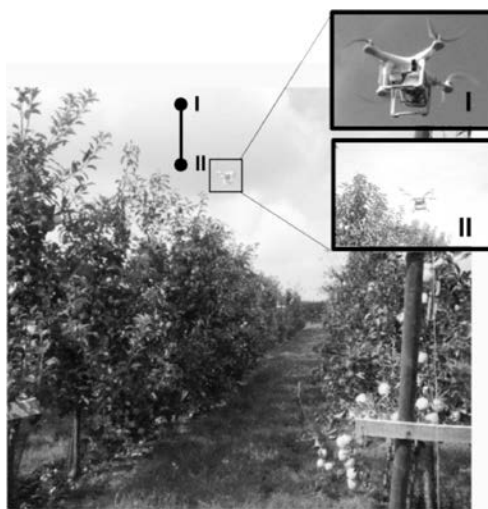


图 5 通过搭载在无人机上的电化学传感器监测果园苹果乙烯浓度  
Fig.5 Monitoring ethylene concentration in apples by electrochemical sensors mounted on drones

### 3 苹果的呼吸强度—CO<sub>2</sub>

#### 3.1 CO<sub>2</sub> 的产生及检测意义

呼吸作用是植物生命活动的标志，是新陈代谢的主导，与果蔬品质的变化、贮藏寿命、贮藏中生理病变等都有密切联系。呼吸跃变是果实成熟衰老过程中各种生理生化变化的重要指标之一，标志着果实由成熟向衰老的转变，在此过程中，呼吸作用消耗大量的果实营养物质，造成采后果实品质的下降，严重影响果实的商品价值<sup>[25]</sup>。呼吸跃变型果实在生长停止后，同化作用基本结束，但以呼吸作用为主的异化作用仍在进行，这期间会出现一个呼吸高峰；在贮藏过程中，呼吸作用为采后苹果提供了物质和能量基础，随着呼吸作用不断进行，第 2 个呼吸高峰出现，之后营养物质逐渐被分解，导致果实品质下降，苹果的食用品质在此呼吸高峰时最佳<sup>[41-42]</sup>。呼吸作用过程是一些酶促氧化还原反应，所释放的能量一方面为果实新陈代谢提供所需能量，另一方面产生呼吸热及果实散发热量。呼吸作用分为有氧呼吸和无氧呼吸，无氧呼吸一旦发生加强，意味着果实品质的急剧下降。呼吸速率受温度影响，贮藏温度低于 10℃ 时，呼吸跃变被抑制，呼吸速率降低。

CO<sub>2</sub> 释放与果实香气、乙烯密不可分。果实达到一定成熟度时，香气成分产生，呼吸跃变型果实其香味物质随呼吸高峰出现而明显积累。乙烯高峰是划分跃变型果实和非跃变型果实的依据，乙烯和呼吸高峰几乎同步出现；CO<sub>2</sub> 是乙烯（低浓度）的竞争抑制剂，气调贮藏中高浓度 CO<sub>2</sub> 可以减少果实乙烯生成、延缓果实衰老，其原因在于 CO<sub>2</sub> 争夺了乙烯受体，使乙烯不能发挥催熟作用，当乙烯浓度超过 1 μL/L 时，CO<sub>2</sub> 抑制作用消失<sup>[42]</sup>。苹果果实伤害诱导乙烯产生，在此过程中，刺激呼吸强度上升（甚至会导致呼吸途径发生改变），加快淀粉降解，果实汁液堵塞气孔，气体扩散速率下降，造成局部 CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 比值上升，达到一定程度后诱发无氧呼吸，导致乙醇和乙醛的大量积累，与其他挥发物质共同造成果实异味产生<sup>[30]</sup>。因此，CO<sub>2</sub> 检测对于采后贮藏、苹果品质监测等具有一定意义。

#### 3.2 CO<sub>2</sub> 检测技术

目前，苹果的 CO<sub>2</sub> 检测主要采用酸碱滴定法<sup>[42]</sup>、气相色谱仪<sup>[30, 43]</sup>、CO<sub>2</sub> 分析仪（Telarie-7001、ETONG-7001<sup>[41]</sup>）或近红外气体分析仪（ICA 40，美国；Gas ID，美国）<sup>[22, 44-45]</sup> 来获取其呼吸速率。相比于香气和乙烯检测，苹果呼吸速率检测方法相对固定，国外产品占据了主要市场，而气体传感器在苹果呼吸速率方面未见相关报道。

### 4 结论与展望

通过对苹果释放出来的气体（VOCs、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>）研究发现，3 类气体具有一定关联关系，同时对苹果的品质具有直接影响；3 类气体检测对于苹果生理生化性质分析、品质鉴定、采后苹果贮藏、获取最佳出库时间、提高货架期品质等具有重要的分析和参考价

2019年8月

值, 主要结论包括以下方面。

(1) 3类气体发挥作用各不相同, 但相互之间具有不可忽视的联系, 通过开展其关联机制研究, 可以更全面获取苹果生理生化信息; 大多数研究侧重于对苹果单项指标的动态变化规律探究, 对多种指标的关联分析及机制探讨缺乏深度挖掘, 而后者对于简化检测目标和快速获取苹果品质具有重要的研究意义。

(2) 3类气体的检测方法各异: 其中香气检测以色谱技术和电子鼻技术为主;  $C_2H_4$  检测技术相对多样, 近年来低成本的新型化学传感器逐渐被应用; 而  $CO_2$  检测技术相对传统固定, 缺乏新技术的应用突破。结合国内果品市场发展现状而言, 现采用的苹果气体检测技术方法大多成本较高, 多依赖于人工操作, 难以大范围推广普及应用; 苹果品质对象检测指标不唯一, 且各项指标的检测技术不同, 需要耗费人力和时间来全面确定苹果品质, 因此现有检测方法仅用于抽检, 不适用于对大批苹果进行品质鉴定; 此外, 3类气体的检测方法不同, 增加检测复杂度的同时也增大了检测的成本投入, 难以满足对果品进行大范围检测应用, 这就对气体检测技术提出了低成本、高性能、多功能性的要求。与此同时, 3类气体之间及其与苹果其他内在品质之间的关联机制需要进一步探明, 这对于构建多功能性苹果气体检测设备的研究具有重要的指导价值。

在苹果产业的高质量绿色发展过程中, 要满足人们追求高质量果品的需求, 同时大力提升我国苹果产品在国际市场的竞争力, 急需新型信息感知技术的发展、集成及智能应用来进一步快速获取果品质量并推动智慧果业发展。对此, 低成本、高性能、多功能、集成化、智能化的气体感知技术研究及设备开发具有重要的研究意义和紧迫性, 应重视相关研究, 并推动基础研究的成果转化, 并大力普及、推广应用, 尤其在果品市场的应用, 这对于苹果品质提升、推动高端苹果产品发展和提升我国苹果产业国际竞争力具有重要的意义。

## 参考文献

- [1] 庞桂娟, 张宏宏, 宋晓丽. 我国苹果产业转型升级路径与对策. 合作经济与科技, 2018(12): 22~25.
- [2] Penuelas J., Llusia J.. Plant VOC emissions: making use of unavoidable. *Trends in Ecology & Evolution*, 2004, 19(8): 402~404.
- [3] Eccher G., Beheldo M., Boschetti A., et al. Roles of ethylene production and ethylene receptor expression in regulating apple fruitlet abscission. *Plant Physiology*, 2015(169): 125~137.
- [4] Rudell D., Mattinson D., Fellman J., et al. The progression of ethylene production and respiration in the tissues of ripening "Fuji" apple fruit. *American Society for Horticultural Science*, 2000, 35(7): 1300~1303.
- [5] 张文英. 1-MCP 处理花牛苹果冷藏后香气成分恢复研究. 兰州: 甘肃农业大学, 2017.
- [6] Amyotte B., Bowen A., Banks T., et al. Mapping the sensory perception of apple using descriptive sensory evaluation in a genome wide association study. *Plos One*, 2017, 0171710: 1~25.
- [7] 姜海峰. 1-MCP、保鲜袋对“岳冠”和“寒富”苹果贮藏效果的影响. 沈阳: 沈阳农业大学, 2016.
- [8] 樊丽. 苹果果实贮藏期间香气特性的研究. 杨凌: 西北农林科技大学, 2014.
- [9] 万鹏, 梁国平, 马丽娟, 等. 19个苹果品种果实香气成分的 GC-MS 分析. 食品工业科技, 2019, 40(14): 227~232.
- [10] 赵智渊. 红富士苹果果皮和果肉香气成分比较. 农产品加工, 2011(11): 82~85, 90.
- [11] 樊丽, 向春燕, 任小林. “蜜脆”苹果采后贮藏期间香气成分的变化. 西北农林科技大学学报, 2015, 43(12): 160~166.
- [12] Dixon J., Hewett E.. Factors affecting apple aroma/flavour volatile concentration: a review. *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science*, 2000(28): 155~173.



- [ 13 ] 张晓华, 张东星, 刘远方, 等. 电子鼻对苹果货架期质量的评价. *食品与发酵工业*, 2007, 33(6): 20~23.
- [ 14 ] Cellini A., Biondi E., Blasioli S., et al. Early detection of bacterial diseases in apple plants by analysis of volatile organic compounds profiles and use of electronic nose. *Annals of Applied Biology*, 2016(168): 409~420.
- [ 15 ] 张鹏, 陈帅帅, 李江阔, 等. 不同品种苹果采后品质和挥发性物质的差异分析. *食品工业科技*, 2019, 40(13): 154~160.
- [ 16 ] Xing M., Sun K., Liu Q., et al. Development of novel electronic nose applied for strawberry freshness detection during storage. *International Journal of Food Engineering*, 2018, 20180111: 1~15.
- [ 17 ] Zou X., Zhao J.. Comparative analyses of apple aroma by a tin-oxide gas sensor array device and GC/MS. *Food Chemistry*, 2008(107): 120~128.
- [ 18 ] Jia W., Liang G., Tian H., et al. Electronic nose-based technique for rapid detection and recognition of moldy apples. *Sensors*, 2019(19): 1526.
- [ 19 ] Graboski A., Ballen S., Galvagni E., et al. Aroma detection using a gas sensor array with different polyaniline films. *Analytical Methods*, 2019(11): 654~660.
- [ 20 ] Ballen S., Graboski A., Manzoli A., et al. Monitoring aroma release in gummy candies during the storage using electronic nose. *Food Analytical Methods*, 2019.
- [ 21 ] Graboski A., Ballen S., Manzoli A., et al. Array of different Polyaniline-based sensors for detection of volatile compounds in gummy candy. *Food Analytical Methods*, 2018(11): 77~87.
- [ 22 ] 慕茜. 五种水果作物果实成熟过程中乙烯合成及应答途径相关基因的功能分析. 南京: 南京农业大学, 2015.
- [ 23 ] 李敏. 乙烯调控早熟苹果果实软化和裂果机理的初步研究. 泰安: 山东农业大学, 2013.
- [ 24 ] 刘悬烁. ABA 对苹果果实成熟和乙烯合成及信号传导的影响. 杨凌: 西北农林科技大学, 2019.
- [ 25 ] 张文英. 不同采收期和贮藏方式对金红苹果贮藏品质的影响. 北京: 中国农业科学院, 2007.
- [ 26 ] Schaffer R., Friel E., Souleyre E., et al. A genomics approach reveals that aroma production in apple is controlled by ethylene predominantly at the final step in each biosynthetic pathway. *Plant Physiology*, 2007(144): 1899~1912.
- [ 27 ] 徐雅秀. 钙抑制苹果果实成熟过程中乙烯合成的分子机理. 沈阳: 沈阳农业大学, 2018.
- [ 28 ] 唐海波. “红香脆”与“新世界”苹果贮藏期间相关生理指标变化的情况. 杨凌: 西北农林科技大学, 2008.
- [ 29 ] 苏晶, 侯月鹏, 邹秀荣, 等. 苹果果实伤口抗病性的形成机制及乙烯的作用. *南京农业大学学报*, 2014, 37(2): 133~138.
- [ 30 ] 胡文忠, 姜爱丽, 庞坤, 等. 鲜切苹果的呼吸强度及乙烯生成量变化的研究. *大连民族学院学报*, 2007, 9(1): 37~40, 69.
- [ 31 ] 段亮亮, 田兰兰, 雷锋超, 等. 影响苹果香气成分和生物合成因素研究概述. *食品工业科技*, 2011, 32(8): 461~469.
- [ 32 ] Defilippi B., Kader A., Dandekar A.. Apple aroma: alcohol acyltransferase, a rate limiting step for ester biosynthesis, is regulated by ethylene. *Plant Science*, 2005(168): 1199~1210.
- [ 33 ] Song J., Bangerth F.. The effect of harvest date on aroma compound production from “Golden Delicious” apple fruit and relationship to respiration and ethylene production. *Postharvest Biology and Technology*, 1996(8): 259~269.
- [ 34 ] Valente J., Almeida R., Kooistra L.. A comprehensive study of the potential application of flying ethylene-sensitive sensors for ripeness detection in apple orchards. *Sensors*, 2019, 19, 372: 1~17.
- [ 35 ] Gwanpua S., Jabbar A., Tongonya J., et al. Measuring ethylene in postharvest biology research using the laser-based ETD-300 ethylene detector. *Plants Methods*, 2018, 14(105): 1~17.
- [ 36 ] Janssen S., Schmitt K., Blanke M., et al. Ethylene detection in fruit supply chains. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2013(372): 1~21.
- [ 37 ] Michael M., Reza S.. Gold nanoparticles and sensor technology for sensitive ethylene detection. *Acta Horti*, 2012(934): 255~262.
- [ 38 ] Kathirvelan J., Vijayaraghavan R.. An infrared based sensor system for the detection of ethylene for the discrimination of fruit ripening. *Infrared Physics & Technology*, 2017(85): 403~409.
- [ 39 ] Esser B., Schnorr J., Swager T.. Selective detection of ethylene gas using carbon nanotube based devices: utility in determination of fruit ripeness. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(23): 5752~5756.
- [ 40 ] Sun M., Yang X., Zhang Y., et al. Rapid and visual detection and quantitation of ethylene released from ripening fruits: the new use of Grubbs catalyst. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019(67): 507~513.
- [ 41 ] 曲怡宁. 苹果果实贮藏期二氧化碳伤害特性观察与研究. 杨凌: 西北农林科技大学, 2019.
- [ 42 ] 苏青青. 富士苹果贮藏器件果实品质的研究. 杨凌: 西北农林科技大学, 2014.
- [ 43 ] Saquet A., Streif J.. Respiration rate and ethylene metabolism of “Jonagold” apple and “Conference” pear under regular



2019年8月

- air and controlled atmosphere. *Bragantia*, 2017, 76(2): 335~344.
- [ 44 ] Su M., Ye Z., Zhang B., et al. Ripening season, ethylene production and respiration rate are related to fruit non-destructively-analyzed volatiles measured by an electronic nose in 57 peach samples. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, 2017, 29(10): 807~814.
- [ 45 ] Xu F., Liu S., Xiao Z., et al. Effect of ultrasonic treatment combined with 1-methylcyclopropene (1-MCP) on storage quality and ethylene receptors gene expression in harvested apple fruit. *Journal of Food Biochemistry*. 2019(43): 12957.

## Gas expressions of apple quality and their sensing technologies

Li Xian<sup>1</sup>, Cao Yudong<sup>1</sup>, Li Zhemin<sup>1, 2\*</sup>

( 1. Agricultural Information Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China )

**Abstract:** [ **Purpose** ] The development and application of fruit quality detection technologies, especially the non-destructive detection technologies, play significant roles in the apple quality management. Among them, gas expression and sensing technologies are worthy for research. [ **Method** ] Herein, gas expression of apple fruit was researched, including the aroma ( the main component of volatile organic compounds ), ethylene released by apple and carbon dioxide produced by respiration process. The production, function, research significance and their existing detection technologies were introduced and summarized, respectively. [ **Result** ] The production of these gases is closely related, the changes of which directly reflect the quality status of apples. However, the attention of the existing detection techniques mainly focuses on the changes of single gas object in the storage period. The functions of the detectors are relatively simple, resulting in limited applications. [ **Conclusion** ] The detection of three types of gases is of great significance and research value for improving fruit quality, breeding, storage and so on. Low-cost, high performance, versatility, integration and intelligence are the developing trends of the gas sensing technologies and devices of apple fruit.

**Key words:** apple; gas; aroma; ethylene; carbon dioxide; gas sensor; sensing technology