DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20251204001
引用格式: 王瑞龙, 邱淑慧, 刘捷, 等. *β*-苔黑酚羧酸甲酯作为“科技枞”茶叶鉴定标志物的可行性研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(5): 234–240.
WANG RL, QIU SH, LIU J, *et al*. Feasibility study of methyl *β*-orcinol carboxylate as a marker for identification of “tech cong” tea [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(5): 234–240. (in Chinese with English abstract).

β-苔黑酚羧酸甲酯作为“科技枞”茶叶鉴定标志物的可行性研究

王瑞龙[1], 邱淑慧[1], 刘　捷[2], 郑俊超[1], 李　宏[2], 韦　昱[3], 王　岚[4], 肖　晶[3], 席　静[4], 徐敦明[5], 陈　泳[1*]

(1. 漳州海关综合技术服务中心, 漳州　363000; 2. 中国合格评定国家认可委员会, 北京　100062; 3. 国家食品安全风险评估中心, 北京　100022; 4. 广州海关技术中心, 广州　510623; 5. 厦门海关技术中心, 厦门　361026)

摘　要: 目的　论证 *β*-苔黑酚羧酸甲酯作为鉴定“科技枞”标志物的可行性, 并建立其检测方法。**方法**　运用 QuEChERS 技术进行前处理, 使用气相色谱-质谱仪测定, 建立茶叶中 *β*-苔黑酚羧酸甲酯检测方法。分析茶叶及云南丛生树花中 *β*-苔黑酚羧酸甲酯含量, 并模拟“科技枞”茶叶制作手法, 使用丛生树花对普通茶叶进行窨制。对窨制茶叶开展 *β*-苔黑酚羧酸甲酯含量分析及感官评审。**结果**　*β*-苔黑酚羧酸甲酯是地衣香料诸如橡苔提取物和树苔提取物的等地衣香料的特征成分, 而非天然老枞茶叶成分。通过窨制可将其由丛生树花转移至普通茶叶, 从而赋予其“老枞味”。对电商平台采购的 31 批次宣称“老枞水仙”的样品进行检测, *β*-苔黑酚羧酸甲酯的检出率高达 58.1%。**结论**　*β*-苔黑酚羧酸甲酯可作为鉴定“科技枞”茶叶的标志物, QuEChERS 前处理和气相色谱-质谱联用可检测 *β*-苔黑酚羧酸甲酯含量, 该方法可用于老枞水仙鉴伪, 对加强茶叶市场监管, 打击非法伪造高档茶的意义重大。

关键词: *β*-苔黑酚羧酸甲酯; “科技枞”; 老枞水仙; 丛生树花; 鉴定; 标志物; QuEChERS; 气相色谱-串联质谱法

Feasibility study of methyl *β*-orcinol carboxylate as a marker for identification of “tech cong” tea

WANG Rui-Long[1], QIU Shu-Hui[1], LIU Jie[2], ZHENG Jun-Chao[1], LI Hong[2], WEI Yu[3], WANG Lan[4], XIAO Jing[3], XI Jing[4], XU Dun-Ming[5], CHEN Yong[1*]

(1. *Integrated Technical Service Center of Zhangzhou Customs*, *Zhangzhou* 363000, *China*; 2. *China National Accreditation Center for Conformity Assessment*, *Beijing* 100062, *China*; 3. *China National Center for Food Safety Risk Assessment*, *Beijing* 100022, *China*; 4. *Guangzhou Customs District Technology Center*, *Guangzhou* 510623, *China*; 5. *Technical Center of Xiamen Customs*, *Xiamen* 361026, *China*)

收稿日期: 2025-12-04
基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFF1104900)
第一作者: 王瑞龙(1981—), 男, 高级工程师, 主要研究方向为食品检验。E-mail: wangruilong@163.com
***通信作者:** 陈泳(1980—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全。E-mail: 958624446@qq.com

ABSTRACT: Objective　To demonstrate the feasibility of using methyl β-orcinol carboxylate as a marker for identification of “tech cong” tea, and establish its detection method. **Methods**　A detection method for methyl β-orcinol carboxylate in tea was established by using QuEChERS technology for sample preparation and gas chromatography-mass spectrometry for determination. The content of methyl β-orcinol carboxylate in teas and Yunnan *Ramalina fastigiata* was analyzed. Common teas were scented with *Ramalina fastigiate* by simulating the counterfeiting technique of “tech cong” tea. Subsequently, the content analysis of methyl β-orcinol carboxylate and sensory evaluation were carried out on the scented teas. **Results**　Methyl β-orcinol carboxylate was identified as a characteristic component of lichen-based fragrances like oakmoss extracts and treemoss extracts, not a natural constituent of genuine old-bush tea leaves. It could be transferred from Yunnan *Ramalina fastigiata* to ordinary tea leaves through scenting, imparting an “old-bush” flavor. A total of 31 samples labeled “old-bush Shuixian” purchased online were tested, and the detection rate of methyl β-orcinol carboxylate was 58.1%. **Conclusion**　Methyl β-orcinol carboxylate can serve as a marker for identifying “tech cong” tea. The gas chromatography-mass spectrometry method combined with QuEChERS sample preparation can detect the content of methyl β-orcinol carboxylate. This method can be applied to the authenticity identification of “old-bush Shuixian” tea, which is of great significance for strengthening the supervision of the tea market and cracking down on the illegal counterfeiting of high-grade tea.

KEY WORDS: methyl β-orcinol carboxylate; “tech cong” tea; “old-bush Shuixian” tea; *Ramalina fastigiata*; identification; marker; QuEChERS; gas chromatography-mass spectrometry

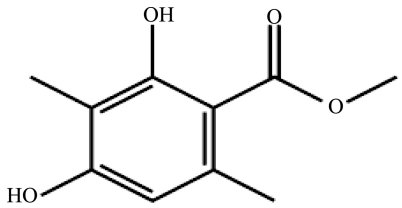
0　引　言

武夷水仙是国家级审(认)定的茶树良种之首, 属于乌龙茶类[1]。武夷水仙有普通水仙和老枞水仙之分, 老枞水仙是指树龄达 50 年以上的武夷水仙, 且具有青苔、木质或竹叶类香气的特殊“枞味”[2]。一般茶树树龄超过 20 年, 茶叶品质会呈下降趋势[3], 且大量苔藓和地衣附生可能会造成茶树早衰, 但老枞水仙是例外, 其特殊风味需要苔藓和地衣来形成[4]。郑智胜等[5]描述了生长于武夷山国家公园核心区慧苑坑深处的古井老枞从树干到树茎都布满绿色青苔, 研究认为老枞水仙的“枞味”与老枞茶树生态系统相关, 特别是与植株地上部分青苔与真菌共生的叶间生态系统中蕴藏的大量微生物资源息息相关。由于品质稀缺、高树龄茶树存活率低、生长环境特殊以及正岩老枞水仙产量低[6]等因素, 导致老枞水仙的市场价值居高不下。

老枞水仙产量虽低, 但在市场上号称“老枞水仙”的茶叶并不少见, 特别是各电商网购平台销售的所谓“老枞水仙”更多, 推测可能存在假冒、掺假等行为。本研究通过调查发现, 市场上存在大量“科技枞”。“科技枞”是指不法商家在制作水仙茶的过程中, 添加茶叶外源物质如云南丛生树花等与茶叶一同窨制而制成的茶叶产品, 因其具有与老枞水仙极为相似的“枞味”, 被商家用来冒充“老枞水仙”, 牟取暴利。丛生树花(*Ramalina fastigiata*), 别名树花菜, 是树苔、附生地衣类植物, 多见于松、云杉或冷杉树上, 是云南少数民族和汉族人民喜爱的一种食物[7−10], 可从电商渠道方便快捷地获取。

“科技枞”严重扰乱了市场秩序, 侵害了消费者权益, 建立鉴定“科技枞”的可靠检测技术势在必行。挖掘鉴定“科技枞”的标志性物质, 是建立鉴定方法的基础。李志坚等[10]发现硬枝树花的特征性香气成分为 β-苔黑酚羧酸甲酯。β-苔黑酚羧酸甲酯(methyl β-orcinol carboxylate)又称橡苔素, 是源自地衣的天然香料[11−13], 化学名为 2,4-二羟基-3,6-二甲基苯甲酸甲酯, 化学结构式见图 1, 有致敏性[14−15]。蒋薇等[16]分析发现 3 种树苔提取物主要共有特征成分为苔色酸乙酯、β-苔黑酚羧酸甲酯、赤星衣酸甲酯, 其中 2 种树苔原料主要共有特征成分为 β-苔黑酚羧酸甲酯。张璟琳等[17]确认树苔浸膏中关键气味活性化合物为 β-苔黑酚羧酸甲酯、苔黑酚羧酸乙酯、庚酸乙酯。刘强等[18]研究表明树苔净油和浸膏的香气成分组成基本相同, 其主要香气成分均为苔黑酚双甲醚、苔黑酚单甲醚、阿兰酚、β-苔黑酚羧酸甲酯等。项攀等[19]分析表明树苔净油和橡苔浸膏含有的关键香气化合物均包括 β-苔黑酚羧酸甲酯。刘思然等[20]研究表明 β-苔黑酚羧酸甲酯在树苔提取物与橡苔提取物中都有检出, 是地衣类提取物中构成苔清香气的重要组成。国外学者对橡苔及橡苔净油中香气成分的分析也有检出 β-苔黑酚羧酸甲酯[21−24]。上述研究表明, β-苔黑酚羧酸甲酯是树苔和橡苔提取物共有的特征成分, 但尚未检索到有关茶叶含有该物质的研究文献[25], 根据本研究调查, “科技枞”普通茶叶添加老枞风味目前比较流行的

有的做法有两种方式: 第一种是在茶叶揉捻条形过程中喷淋丛生树花汁等天然提取物, 容易造成添加物分布不均和附于表面, 从而影响口感; 第二种是效仿茉莉花茶的将茶叶与丛生树花分层窨制工艺。茉莉花茶窨制是将茶叶与鲜花放置在同一特定环境中使茶叶吸附花香制作花茶[26–29]。本研究以丛生树花和普通水仙茶叶为原料, 运用与茉莉花茶相似的窨制相似的工艺模拟制作“科技枞”茶叶, 以证实将普通茶叶加工成“科技枞”的可行性, 创新性地提出将 *β*-苔黑酚羧酸甲酯作为关键化学特征生物标志物, 用于鉴别非法添加的“科技枞”茶叶, 并围绕该标志物展开了从建立检测方法到模拟验证到分析方法建立的系统性研究。



注: 分子式: $C_{10}H_{12}O$, 分子量: 196.20。

图 1 *β*-苔黑酚羧酸甲酯的化学结构式

Fig.1 Chemical structures of methyl *β*-orcinol carboxylate

1 材料与方法

1.1 样品、试剂与仪器

1.1.1 样 品

本研究搜集了老枞水仙鲜叶片、丛生树花(干品)、普通水仙、网购老枞水仙茶叶等样品进行分析。(1) 8 批次老枞水仙鲜叶片采集自武夷山慧苑坑、莲花峰、天心岩及马头岩 4 个知名老枞水仙茶叶山场; 每个山场选取 2 个基地, 各取样 1 批次。(2) 4 批次云南丛生树花选购自电商平台, 选取 4 个不同卖家采购。(3) 5 批次普通水仙茶由 5 家武夷山茶厂提供。(4) 31 批次老枞水仙茶叶选购自电商平台。

1.1.2 试剂与仪器

乙腈(色谱纯, 上海星可高纯溶剂有限公司); 乙酸乙酯(色谱纯, 美国 ACS 恩科化学公司); 实验用超纯水由 Milli-Q 系统制得; *β*-苔黑酚羧酸甲酯(纯度 99.9%, 北京曼哈格生物科技有限公司); 无水硫酸镁、醋酸钠(分析纯, 西陇科学股份有限公司); N-丙基乙二胺(N-propyl ethylenediamine, PSA, 40~60 μm)、十八烷基键合硅胶(C_{18}, 40~60 μm)、石墨化炭黑(graphitized carbon black, GCB, 40~120 μm)(美国安捷伦科技有限公司)。

7890B-5977B 气相色谱-质谱仪、色谱柱 HP-5MS (30 m×250 μm, 0.25 μm)(美国安捷伦科技有限公司); XK96-A 涡旋混匀器(江苏新康医疗器械有限公司); 3K15 高速离心机(德国 SIGMA 公司); EJ816 组织捣碎机(广州元杨餐饮机械设备有限公司); BSA623S 电子天平[精度 0.1 mg, 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司]; TurboVap 氮吹仪[拜泰齐贸易(上海)有限公司]; HN-LZ6 振荡器(上海汗诺仪器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 鲜叶片及云南丛生树花中 *β*-苔黑酚羧酸甲酯含量分析

(1)标准溶液的配制

标准储备液的配制: 准确称取 0.01 g *β*-苔黑酚羧酸甲酯标准物质, 置于 10 mL 容量瓶中, 用乙酸乙酯溶解, 定容混匀, 制成 1000 μg/mL 的标准储备液, 于–18 ℃保存 1 年。

标准中间溶液的配制: 移取 0.1 mL 上述标准储备液于 10 mL 容量瓶中, 用乙酸乙酯稀释至刻度, 得到质量浓度为 10 μg/mL 标准中间溶液, 于 4 ℃保存 3 个月。

系列标准工作溶液的配制: 用乙酸乙酯将标准中间溶液逐级稀释, 配制成质量浓度分别为 5、10、20、50、100、200、400 ng/mL 的标准工作溶液, 现配现用。

(2)样品处理

每批次老枞水仙鲜叶片[1.1.1(1)]用四分法缩分至 300 g, 粉碎后, 过 60 目筛。云南丛生树花[1.1.1(2)]通过四分法缩分, 粉碎后过 60 目筛, 编号为 SHC1~4。而后准确称取试样(丛生树花 2.00 g、新鲜叶片 4.00 g, 精确至 0.01 g)置于 50 mL 塑料离心管中, 加 10 mL 水涡旋混匀, 静置 30 min。加入 15 mL 乙腈溶液、6.00 g 无水硫酸镁、1.50 g 醋酸钠, 剧烈振荡 30 min 后 4200 r/min 离心 5 min。吸取 8 mL 上清液加到内含 1200 mg 硫酸镁、400 mg PSA、400 mg C_{18} 及 200 mg GCB 的 15 mL 塑料离心管中,涡旋混匀 1 min, 4200 r/min 离心 5 min, 准确吸取 2 mL 上清液于 15 mL 离心管中, 置 40 ℃水浴中氮气吹干, 加入 1 mL 乙酸乙酯复溶。经上述处理后利用气相色谱-质谱仪检测各组 *β*-苔黑酚羧酸甲酯含量。

(3)仪器条件

色谱条件: 色谱柱: HP-5MS (30 m×250 μm, 0.25 μm); 载气: 氦气; 进样口温度: 250 ℃; 柱流量: 1 mL/min, 不分流; 进样量: 1 μL; 柱温: 初始温度 80 ℃, 保持 1 min, 以 10 ℃/min 升温至 250 ℃, 保持 4 min。

质谱条件: 传输线温度: 300 ℃; 离子化方式: 电子轰击离子化(electron ionization, EI)离子源; 离子源温度: 230 ℃; 质谱四极杆温度: 150 ℃; 扫描模式: 选择离子检测, 定量离子为 *m*/*z* 136, 定性离子定量离子为 *m*/*z* 107、164、196。

(4)方法学分析

标准曲线方程的建立: 本研究采用外标法定量, 以系列标准工作溶液质量浓度为横坐标(*X*, ng/mL), 以目标物定量离子峰面积为纵坐标(*Y*), 绘制标准工作曲线, 并计算其定量限。

基质效应考察: 在质谱法定量分析中, 不同目标物可

能出现不同强度的基质效应。该实验以乌龙茶为基质配制系列基质标准工作溶液来评价 β-苔黑酚羧酸甲酯在茶叶中的基质效应。

加标回收率: 本研究选取红茶、绿茶及乌龙茶 3 种空白样品进行 3 个水平加标回收率试验, 每个添加水平做 6 次平行。

1.2.2　模拟老枞水仙茶叶窨制实验

窨制实验流程: 将两个筛网分别置于 130 ℃烘箱上、下层, 丛生树花[1.1.1(2)]均匀平铺于下层筛网, 按照茶叶/丛生树花质量比为 5:1 的比例, 将普通水仙茶叶[1.1.1(3)]分别编号 A、B、、C、D、E, 均匀平铺于上层筛板均匀平铺于上层筛网后, 烘烤 2 h, 每批次茶叶重复 6 次窨制, 每次窨制茶叶样品不变, 更换未经窨制的丛生树花。实验条件为强化模型, 以确保迁移效应可检测。

1.2.3　茶叶感官评审

组织专业茶叶感官评审人员依据 GB/T 23776—2018《茶叶感官审评方法》对窨制前及窨制后的水仙茶叶、网购标称“老枞水仙”的茶叶样品进行感官盲评, 评审人员事先不了解茶叶是否经过窨制。审评过程: 沸水烫热评茶杯碗, 称取茶样约 5.00 g 置于评茶杯中, 快速注满沸水, 用杯盖刮去液面泡沫加盖。1 min 后揭盖嗅其盖香, 评茶叶香气, 至 2 min 沥茶汤入评茶碗中, 评汤色和滋味。第 2 次冲泡, 加盖 1~2 min 后, 揭盖嗅其盖香评茶叶香气, 至 3 min 沥茶汤入评茶碗中, 评汤色和滋味。第 3 次冲泡, 加盖 2~3 min 后, 评香气, 至 5 min 沥茶汤入评茶碗中, 评汤色和滋味。最后闻嗅叶底香, 并倒入叶底盘中审评叶底。结果以第 2 次冲泡为主要依据, 综合第 1、第 3 次, 统筹评判。

1.3　数据处理

所有表格和图均采用Microsoft Office Word 2019MSO (版本 2508 Build 16.0.19127.20302)、Excel 2019 MSO (版本 2508 Build 16.0.19127.20302)完成; 数据均采用 6 平行。

2　结果与分析

2.1　QuEChERS-气相色谱-质谱法检测 β-苔黑酚羧酸甲酯的方法学分析

2.1.1　标准曲线方程的建立

线性方程、线性系数、线性范围及定量限(limit of quantitation, LOQ): β-苔黑酚羧酸甲酯在 5~400 ng/mL 内具有良好线性关系, 相关系数 r^2=0.997, 定量限为 0.050 mg/kg, 能满足茶叶中 β-苔黑酚羧酸甲酯的检测要求。

2.1.2　基质效应考察

在质谱法定量分析中, 不同目标物可能出现不同强度的基质效应。因老枞水仙系乌龙茶系, 本研究选取乌龙茶为基质配制系列基质标准工作溶液来评价 β-苔黑酚羧酸甲酯在茶叶中的基质效应。

以乌龙茶为基质配制系列基质标准工作溶。通过计算基质与溶剂标准曲线间斜率的比值[30]计算出 β-苔黑酚羧酸甲酯在乌龙茶中的基质效应为 102。根据 SANTE 文件, 当基质效应为 0.8~1.2 时, 表明基质效应较弱, 可忽略其对结果的影响, 因此, 考虑到检测成本和操作的方便性, 本研究在后续研究中选择采用溶剂标准曲线进行定量。

2.1.3　加标回收实验

本研究分别从红茶、绿茶及乌龙茶中各选取一种经检测不含 β-苔黑酚羧酸甲酯的样品, 进行 3 个水平的加标回收实验, 每个添加水平做 6 次平行。茶叶中 β-苔黑酚羧酸甲酯加标回收率和精密度(relative standard deviation, RSD)结果见表 1。结果表明, 该方法的加标平均回收率范围为 81.4%~104.0%, RSDs 为 1.3%~5.3%。综上, 该方法适用于茶叶中 β-苔黑酚羧酸甲酯的日常分析检测。

2.2　老枞水仙鲜叶片及云南丛生树花中 β-苔黑酚羧酸甲酯含量分析

应用上述建立的方法检测从知名老枞水仙茶叶种植基地采摘的 8 批次老枞鲜叶片及丛生树花。检测结果表明:

表 1　茶叶中 β-苔黑酚羧酸甲酯加标回收率和 RSDs (n=6)

Table 1　Spiked recovery rates and RSDs of methyl β-orcinol carboxylate in tea (n=6)

试样	加标量/(mg/kg)	加标回收率/%	平均回收率/%	RSDs/%
红茶	0.050	80.79, 88.93, 94.21, 91.45, 87.07, 86.12	86.2	5.3
	0.100	104.67, 99.95, 107.04, 103.41, 105.93, 101.54	100.7	2.6
	0.500	81.83, 82.47, 84.16, 85.37, 80.92, 85.15	81.4	2.2
绿茶	0.050	85.44, 91.20, 83.41, 81.14, 88.67, 87.42	88.1	4.2
	0.100	94.50, 101.95, 102.12, 99.90, 104.66, 101.07	103.8	3.4
	0.500	80.10, 80.11, 80.92, 80.55, 82.59, 83.93	83.3	1.9
乌龙茶	0.050	84.52, 90.46, 90.93, 87.89, 92.45, 90.80	89.5	3.2
	0.100	105.82, 103.32, 102.95, 100.94, 103.82, 107.09	104.0	2.1
	0.500	81.34, 82.96, 81.99, 82.33, 84.48, 82.62	82.6	1.3

8 批次老枞鲜叶片均未检测出 β-苔黑酚羧酸甲酯; 4 批次丛生树花均检出较高含量的 β-苔黑酚羧酸甲酯, 检测结果分别为 25.63、10.73、18.91、24.11 mg/kg。该分析证实: 天然的老枞水仙新鲜叶片中并不存在 β-苔黑酚羧酸甲酯, 而丛生树花则富含 β-苔黑酚羧酸甲酯, 如在老枞水仙茶中检出 β-苔黑酚羧酸甲酯, 则有大概率可以推断该茶叶并非天然老枞水仙, 而是“科技枞”。

2.3 窨制结果分析

2.3.1 气相色谱-质谱仪分析

对窨制后的茶叶样品, 采用 1.2.1 章节建立的方法检测样品中 β-苔黑酚羧酸甲酯含量。窨制前后茶叶中 β-苔黑酚羧酸甲酯检测结果如表 2 所示。由表 2 可见, 窨制后的茶叶均含有 β-苔黑酚羧酸甲酯, 含量范围在 0.90~4.79 mg/kg。含量范围波动较大, 这可能是由于模拟窨制实验中茶坯的湿度还不够均匀, 且无法进行翻动, 导致不同批次样品吸附丛生树花释放的 β-苔黑酚羧酸甲酯不够均匀所致。此外, 丛生树花个体的 β-苔黑酚羧酸甲酯含量也存在差异。研究结果表明: 尽管每批次窨制后的茶叶 β-苔黑酚羧酸甲酯含量有所不同, 但均有效吸附了丛生树花中的 β-苔黑酚羧酸甲酯。

2.3.2 窨制前后茶叶感官评审结果分析

水仙茶感官审评结果见表 3。由以上结果可以看出, 未经窨制的水仙茶均未品出明显枞味, 窨制后的水仙均能品出枞味, 审评结果与模拟窨制情况高度一致。结合表 2 与表 3 分析, 表 2 中 A 样品检出 β-苔黑酚羧酸甲酯浓度高于 3 mg/kg 的占比三分之二, 而感官审评枞味明显的占比三分之二; B 样品检出值均低于 3 mg/kg, 感官审评没有枞味明显的, 均为枞味略显; C 样品检出值高于 3 mg/kg 的占比 1/6, 感官审评没有枞味明显的, 均为枞味略显; D 样品检出值均低于 3 mg/kg, 感官审评没有枞味明显的, 均为枞味略显; E 样品检出值高于 3 mg/kg 的占比 1/6, 感官审评也没有枞味明显的, 均为枞味略显。这说明感官审评与检测结果也是基本吻合的, 甚至可以推测出当 β-苔黑酚羧酸甲酯浓度达到 3 mg/kg 以上时, 茶叶已具备较明显的“枞味”, 也充分证实通过窨制工艺可实现丛生树花风味物质向茶叶的转移, 模拟出“枞味”, “科技枞”工艺确实具备可操作性。

2.4 电商平台采购的老枞水仙鉴定

对 31 批次电商平台采购的标称“老枞水仙”的茶叶样品, 采用 1.2.1 章节方法检测样品中 β-苔黑酚羧酸甲酯含量。此外, 对 19 批次数量满足茶叶审评要求的样品(另外的 12 批次样品在检测 β-苔黑酚羧酸甲酯过程已耗尽)开展感官盲评, 感官盲评步骤同 2.3.2。

2.4.1 β-苔黑酚羧酸甲酯检测

经检测, 31 批次电商“老枞水仙”样品的 β-苔黑酚羧酸甲酯含量如表 4 所示。由表 4 可见, 电商平台网购的老枞水仙茶叶中 β-苔黑酚羧酸甲酯检出率达到 58.1%。其中, 含量不超过 5 mg/kg 水平的占 38.7%, 含量在大于 5 mg/kg 的占 19.4%。

表 2 窨制前后茶叶中 β-苔黑酚羧酸甲酯含量

Table 2 Content of methyl β-orcinol carboxylate in teas before and after scenting

样品编号	窨制前	窨制后					
		平行 1	平行 2	平行 3	平行 4	平行 5	平行 6
A	ND	4.17±0.64	4.79±0.27	3.30±0.21	2.30±0.14	3.93±0.51	2.84±0.20
B	ND	1.79±0.05	1.86±0.02	1.24±0.04	2.04±0.23	1.52±0.18	2.43±0.08
C	ND	2.07±0.28	3.05±0.02	1.69±0.17	1.32±0.03	2.52±0.31	2.31±0.00
D	ND	1.76±0.02	1.38±0.02	1.04±0.04	2.41±0.11	2.25±0.06	0.94±0.44
E	ND	0.90±0.06	1.40±0.11	1.05±0.06	3.26±0.19	1.30±0.02	2.71±0.07

注: ND 表示检出值低于定量限, 未检出, 表 5 同。

表 3 窨制前后茶叶感官评审结果

Table 3 Results of sensory evaluation of teas before and after scenting

样品编号	空白	窨制批次		
		评定人 1	评定人 2	评定人 3
A	无明显枞味	枞味明显	枞味略显	枞味明显
B	无明显枞味	枞味略显	枞味略显	枞味略显
C	无明显枞味	枞味略显	枞味略显	枞味略显
D	无明显枞味	枞味略显	枞味略显	枞味略显
E	无明显枞味	枞味略显	枞味略显	枞味略显

2.4.2　网购茶叶感官评审

19 批次样品的感官审评结果结合 β-苔黑酚羧酸甲酯的检测数据如表 5 所示。由表 5 可知: (1)在 5 批次感官审评具有“枞味”的样品中, 4 批次检出 β-苔黑酚羧酸甲酯, 仅有 1 批次样品感官审评不具“枞味”, 该样品很可能是正宗老枞水仙, 其“枞味”系天然茶叶自带, 而非 β-苔黑酚羧酸甲酯赋予。(2)有 7 批次感官审评不具“枞味”的样品检测 β-苔黑酚羧酸甲酯为阳性, 这 7 批次样品中有 5 批次含量低于 1 mg/kg, 1 批次在 1~2 mg/kg, 1 批次在 4~5 mg/kg, 推测是不同茶叶的风味, 以及它们对 β-苔黑酚羧酸甲酯吸附程度的不同, 或多或少影响了感官审评, 而采用仪器检测 β-苔黑酚羧酸甲酯则比感官审评灵敏许多。(3)存在感官审评也为阴性检测阴性的样品, 这部分可能既不是正宗老枞茶叶也不是“科技枞”, 而是其他茶叶挂名“老枞茶叶”出售。

表 4　网购老枞水仙中 β-苔黑酚羧酸甲酯含量

Table 4　Content of methyl β-orcinol carboxylate in “old-bush Shuixian” teas purchased online

含量区间	试样量/批次	占比/%	最低值/(mg/kg)	最高值/(mg/kg)
未检出	13	41.9	/	/
≤5 mg/kg	12	38.7	0.27±0.06	4.11±0.22
>5 mg/kg	6	19.4	7.09±0.28	11.2±0.66

注: /表示没有检出值, 所以没有最低值和最高值。

表 5　网购老枞水仙感官评审结果及其 β-苔黑酚羧酸甲酯含量

Table 5　Sensory evaluation results and methyl β-orcinol carboxylate content of “old-bush Shuixian” teas purchased online

类型	批次	比例/%	老枞水仙中 β-苔黑酚羧酸甲酯含量/(mg/kg)
具“枞味”且检测为阳性	4	21.1	1.69±0.09、11.20±0.66、7.10±0.11、7.84±0.37
具“枞味”而检测为阴性	1	5.3	ND
不具“枞味”而检测为阳性	7	36.8	0.34±0.03、0.31±0.04、0.78±0.08、0.27±0.06、1.64±0.12、4.11±0.22、0.55±0.03
不具“枞味”且检测为阴性	7	36.8	ND

注: 感官审评阳性表示感官审评具有“枞味”; 感官审评阴性表示感官审评无“枞味”。

3　结　论

本研究研究了基于“QuEChERS 前处理-气相色谱-质谱联用仪技术”检测 β-苔黑酚羧酸甲酯的方法。通过对老枞水仙鲜叶和云南丛生树花的检测, β-苔黑酚羧酸甲酯被证实为一种具有特异性的标志物: 其不存在于正宗老枞水仙, 但存在于常见造假原料丛生树花中, 并可通过特定工艺转移至茶叶, 从而贡献仿真的“枞味”。因此, β-苔黑酚羧酸甲酯可作为鉴别真伪老枞茶叶的标志性物质。

对电商平台采购的 31 批次宣称“老枞水仙”的样品进行检测, β-苔黑酚羧酸甲酯的检出率高达 58.1%, 表明“科技枞”在电商平台流通较为普遍。对比感官审评与检测结果, 发现电商平台销售的所谓“老枞水仙”充斥着较多的仿制品, 也称为“科技枞”。β-苔黑酚羧酸甲酯具有致敏性, 但对其研究较少, 长期摄入或高含量暴露的潜在风险需要进一步评估。本研究不仅为鉴别“科技枞”提供了确凿的科学根据和实用的检测技术, 也为高端茶叶市场的规范与监管进一步奠定关键技术基础。但在实际执法中, 判定是否为“科技枞”仍需要一个明确的限量“阈值”。该阈值的确定需要基于统计学意义的数据调查, 这可作为本研究下一步的工作目标。

参考文献

[1] 曾章团. 武夷三十六茗[M]. 福州: 海峡文艺出版社, 2021.
ZENG ZT. Wuyi thirty-six famous teas [M]. Fujian: Straits Literature and Art Publishing House, 2021.

[2] 陈荣冰. 关于武夷水仙的“枞味”[J]. 茶道, 2020, 66(2): 96–97.
CHEN RB. The “Cong flavor” of Wuyi Shui Xian tea [J]. Cha Dao, 2020, 66(2): 96–97.

[3] 周晋. 不同林龄茶树林土壤理化性质及茶叶品质变化规律[J]. 河南农业科学, 2015, 44(4): 72–76.
ZHOU J. Soil physical and chemical properties and tea qualities of different age stages of tea trees [J]. Journal of Henan Agricultural Sciences, 2015, 44(4): 72–76.

[4] 江贵明, 黄绍斌, 吴成建, 等. 武夷山正岩茶园种植管理技术总结[J]. 福建茶叶, 2017, 39(11): 17–18.
JIANG GM, HUANG SB, WU CJ, *et al*. Summary of planting and management techniques for Wuyishan Zhengyan tea plantations [J]. Tea in Fujian, 2017, 39(11): 17–18.

[5] 郑智胜, 周艳, 黄卫红, 等. 古井老枞茶树生态系统中细菌与真菌群落多样性特征分析[J]. 微生物学报, 2024, 64(4): 1110–1126.
ZHENG ZS, ZHOU Y, HUANG WH, *et al*. Bacterial and fungal diversity in the old tea plant ecosystem of *camellia sinensis* ‘Fujian Shuixian’ cultivated in Gujing [J]. Acta Microbiologica Sinica, 2024, 64(4): 1110–1126.

[6] 赵峰, 段起, 林河通, 等. 武夷水仙茶产地判别多元数字化指纹图谱构建[J]. 热带作物学报, 2014, 35(5): 1021–1028.
ZHAO F, DUAN Q, LIN HT, *et al*. Geographical tracing of Wuyi Shuixian

tea with multiple fingerprints [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2014, 35(5): 1021–1028.

[7] 杨美霞, 王欣宇, 刘栋, 等. 中国食药用地衣资源综述[J]. 菌物学报, 2018, 37(7): 819–837.
YANG MX, WANG XY, LIU D, *et al*. Evaluation of edible and medicinal lichen resources in China [J]. Mycosystema, 2018, 37(7): 819–837.

[8] 崔桂友, 段海. 中国食用地衣种类的研究[J]. 江苏农业研究, 2000, 21(3): 59–62.
CUI GY, DUAN H. A study on species of edible lichens in China [J]. Jiangsu Agricultural Research, 2000, 21(3): 59–62.

[9] 付惠, 陈玉惠, 王立松, 等. 云南两种食用地衣营养成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2002, 14(2): 61–64.
FU H, CHEN YH, WANG LS, *et al*. A study on nutritional components of two different edible species of lichens from Yunnan [J]. Natural Product Research and Development, 2002, 14(2): 61–64

[10] 李志坚, 张红霞, 王立松, 等. 食用地衣硬枝树花的香气成分分析[J]. 香料香精化妆品, 2015(6): 17–20.
LI ZJ, ZHANG HX, WANG LS, *et al*. Analytical study on aroma components in edible lichen *Ramalina conduplicans* vain [J]. Flavour Fragrance Cosmetics, 2015(6): 17–20.

[11] ZVIELYM. Methyl 2, 4-dihydroxy-3, 6-dimethylbenzoate, chemistry and application in fragrance [J]. Chemistry Perfumer and flavoris, 2011, 36: 54–57.

[12] UPRETI DK, BAJPAI R, NAYAKA S. Ethnobotanically important Indian lichens [J]. Ethnobotany, 2013, 25: 33–40.

[13] SHUKLA V, JOSHI GP, RAWAT MSM. Lichens as a potential natural source of bioactive compounds: A review [J]. Phytochemistry Reviews, 2010, 9(2): 303–314.

[14] HISERODT RD, SWIJTER DFH, MUSSINAN CJ. Identification of atranorin and related potential allergens in oakmoss absolute by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry using negative ion atmospheric pressure chemical ionization [J]. Journal of Chromatography A, 2000, 888(1): 103–111.

[15] CALAN CD. Perfume dermatitis from the cosmetic ingredients oakmoss and hydroxycitronellal [J]. Contact Dermatitis, 2010, 5: 194.

[16] 蒋薇, 刘哲, 何沛, 等. HS-SPME-GC-MS/MS 法分析树苔及其提取物中的挥发性化学成分[J]. 化学与生物工程, 2019, 36(12): 56–68.
JIANG W, LIU Z, HE P, *et al*. Analysis of volatile chemical components in treemoss and its extracts by HS-SPME-GC-MS/MS [J]. Chemistry & Bioengineering, 2019, 36(12): 56–68.

[17] 张璟琳, 李娟, 王娟, 等. 树苔浸膏中关键气味活性化合物[J]. 精细化工, 2019, 36(7): 1387–1394.
ZHANG JL, LI J, WANG J, *et al*. Identification of the key odorants in treemoss extracts [J]. Fine Chemicals, 2019, 36(7): 1387–1394.

[18] 刘强, 冒德寿, 侯春, 等. 树苔浸膏、净油香味成分分析及其在卷烟中的应用[J]. 烟草科技, 2005, 38(3): 18–21.
LIU Q, MAO DS, HOU C, *et al*. Analysis of treemoss concrete and absolute oil and its application in tobacco flavoring [J]. Tobacco Science & Technology, 2005, 38(3): 18–21.

[19] 项攀, 申洪涛, 陈芝飞, 等. GC-O-MS 结合 OAV 表征苔青香料关键香气化合物[J]. 食品工业, 2022, 43(3): 264–269.
XIANG P, SHEN HT, CHEN ZF, *et al*. Characterization of key aroma compounds in moss fragrance by GC-O-MS and OAV [J]. The Food Industry, 2022, 43(3): 264–269.

[20] 刘思然, 董晓杰, 朱英. 气相色谱-质谱法检测香精香水中橡苔和树苔提取物[J]. 环境卫生学杂志, 2016, 6(6): 415–419.
LIU SR, DONG XJ, ZHU Y. GC-MS determination of oak moss and tree moss extracts in perfume raw materials and perfumes [J]. Journal of Environmental Hygiene, 2016, 6(6): 415–419.

[21] TER-HEIDE R, PROVATOROFF N, TRAAS PC, *et al*. Qualitative analysis of the odoriferous fraction of oakmoss (*Everniaprunastri*) [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1975, 23(5): 950–957.

[22] AHAD AM, GOTO Y, KIUCHI F, *et al*. Nematocidal principles in "oakmoss absolute" and nematocidal activity of 2, 4-dihydroxybenzoates. [J]. Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 1991, 39(4): 1043–1046.

[23] CHITTIBOYINA AG, WANG M, AVONTO C, *et al*. Chromatographic analyses and unambiguous identification of atranol-like secondary metabolites in oakmoss absolute [J]. Trends in Ecology & Evolution, 2020, 35(5): 468–495.

[24] ABRAHAN B, BERGER RG, SCHULZ H. Oakmoss impact volatiles generated by a basidiomycete of the genus Polyporus [J]. Flavour & Fragrance Journal, 2010, 9(5): 265–268.

[25] 张明, 李熠桓, 方惟依, 等. 茶叶主要化学成分的检测方法及应用研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(22): 175–183.
ZHANG M, LI YH, FANG WY, *et al*. Research progress on the detection methods and application of main chemical components in tea [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(22): 175–183.

[26] 陈志伟. 福州传统茉莉花茶提质增效技术[J]. 福建茶叶, 2023, 45(11): 50–52.
CHEN ZW. Quality improvement and efficiency enhancement techniques for Fuzhou traditional jasmine tea [J]. Tea in Fujian, 2023, 45(11): 50–52.

[27] 倪昌谋. 浅述茉莉花茶窨制工艺[J]. 福建茶叶, 2023, 45(6): 18–20.
NI CM. Brief discussion on the scenting process of jasmine tea [J]. Tea in Fujian, 2023, 45(6): 18–20.

[28] 谈峰, 裴旭晶, 杨凯辉, 等. 窨制工艺对茉莉花茶主要滋味物质及风味品质的影响[J]. 中国食品学报, 2024, 24(12): 233–245.
TAN F, PEI XJ, YANG KH, *et al*. Effect of scenting process on key taste substances and flavor quality of jasmine tea [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2024, 24(12): 233–245.

[29] 郑乃辉, 叶乃兴, 王振康, 等. 增湿连窨工艺对茉莉花茶品质的影响[J]. 福建农林大学学报, 2006, 35(4): 372–376.
ZHENG NH, YE NX, WANG ZK, *et al*. Effects of wet fumigation on the quality of jasmine tea [J]. Journal of Fujian Agriculture and Forestry University, 2006, 35(4): 372–376.

[30] QIU YS, CHEN JH, YU WJ, *et al*. Contamination of Chinese salted fish with volatile N-nitrosamines as determined by QuEChERS and gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2017, 232: 763–769.

(责任编辑: 冯东慧 安香玉)