昆明学院学报　2022，44（3）：44～48　ISSN 1674－5639　CN 53－1211/G4
Journal of Kunming University

云南临沧黄片与单芽普洱生茶的生化特征因子分布分析

肖　涵，杨婉秋*
（昆明学院 化学化工学院，云南 昆明 650214）

摘要：采用 ICP-MS 法和 UV-VIS 法对临沧茶园基地加工的普洱生茶黄片与单芽生茶中的 11 种特征生化成分（轻稀土元素总量和 La，Ce，Pr，Nd，Sm，Eu；风味因子 4 种为游离氨基酸总量、茶多酚、水溶性糖、茶多糖）进行测定．结果表明，茶样黄片轻稀土元素总量是单芽类的 4 倍左右，其质量分数顺序为 w(Ce) > w(La) > w(Nd) > w(Pr) > w(Sm) > w(Eu)；单芽中 Eu 迁移率高于其他轻稀土元素，La 在黄片中最为稳定．黄片茶可溶性糖微微升高，轻稀土元素、茶多糖较单芽极显著升高，游离氨基酸、茶多酚极显著降低．测定结果符合黄片茶柔滑甘醇，苦涩度低，肠胃刺激小的品饮共识．黄片茶质量稳定，口感良好，值得进一步研究开发．

关键词：大叶种茶；黄片；单芽；轻稀土元素；次生代谢产物
中图分类号：TS272.5　**文献标志码：**A　**文章编号：**1674－5639（2022）03－0044－05
DOI：10.14091/j.cnki.kmxyxb.2022.03.008

Biochemical Factor Analysis for Yellow-flake and Single Bud of Pu'er Raw Tea from Lincang City

XIAO Han，YANG Wanqiu*
（School of Chemistry and Chemical Engineering，Kunming University，Kunming，Yunnan，China　650214）

Abstract：The eleven characteristic biochemical components as total light rare earth elements，La，Ce，Pr，Nd，Sm and Eu；four flavor factors：total free amino acids，tea polyphenols，water-soluble sugars and tea polysaccharides in the samples of raw Pu'er tea yellow-flakes and single buds，collected from Lincang tea garden research station，were analyzed by ICP-MS and UV-VIS. The results show that the total amount of light rare earth elements in yellow-flake is about 4 times higher than that in single bud，and the order of mass fraction was w(Ce) > w(La) > w(Nd) > w(Pr) > w(Sm) > w(Eu). The mobility of Eu in single bud is higher than that of other light rare earth elements，and La was the most stable in yellow-flake. The soluble sugar in yellow-flake increased slightly but the light rare earth elements and tea polysaccharides increased significantly compared with single bud，while the free amino acids and tea polyphenols decreased significantly. The determination results were consistent with the drinking tasteconsensus of yellow-flake：soft，smooth glycol，low bitterness and small gastrointestinal irritation. The yellow-flake has stable quality and good taste，which is worthy of further research and development.

Key words：*Camelliasinenesis*（Linn.）var. *assamica*（Masters）Kitamura；yellow-flake；single bud；light rare earth elements；secondary metabolites

在普洱茶加工工序中，因大叶种茶叶条索疏松、粗大，较难在揉捻过程中成条．因此，在摊晾干燥后，按照生产标准的要求，需人工分拣出的泛黄茶箐，俗称为“黄片”．近年来，大量的普洱茶黄片被冠以“黄金叶”在市场流通，因其具有性价比高、汤色黄亮、香气柔和、口感甘甜柔醇、细

收稿日期：2022－05－13
基金项目：云南省科技厅地方高校联合专项资助项目“大叶种乔木茶园根－土界面轻稀土元素生物利用度调控关键因素研究”（202001BA070001-42）．
作者简介：肖涵（1981—），女，云南大理人，副教授，博士，主要从事食品分析和环境分析研究．
*通信作者：杨婉秋（1980—），女，云南石林人，教授，博士，主要从事分析检验研究，E-mail：amyfall@163.com.

腻顺滑、耐泡、转化快、无须囤放等诸多优点而越来越受到普洱茶行业的认可并得以推广．作为毛茶生产过程中拣选的副产物，绝大多数黄片是第三叶的茶菁，偶见第四叶，其叶片组织厚实，含水量低，较为柔韧．按照采摘惯例，绿茶、红茶等只取嫩梢，在生产过程中无黄片的产出；乌龙茶的生产工艺虽有“黄片剔捡”的过程，但“捡出物”绝大部分通常用于堆肥[1]，少量的则被加工为重度发酵茶，如茯砖茶等[2]，少见出售[3-4]．

普洱茶的制作原料一般采用大叶种茶（*Camellia sinensis*（Linn.）var. *assamica*（Masters）Kitamura），该茶叶新梢的嫩度高，第三叶和第四叶茶菁依然具有较高的品质[5]．黄片茶在乌龙茶、机采绿茶中的产率约为 20% ~30%[3,6]，而在普洱生茶毛茶中的产率约为 15%，以 2021 年云南省毛茶总产量 35 万 t 计，黄片茶产量约为 5 万 t[7]．显然，对黄片茶品质特征进行研究，有利于该副产品的推广和开发．基于此，本研究采用 ICP-MS 和 UV-VIS 等检测手段对云南省临沧市茶园基地加工的普洱生茶黄片与单芽中的 11 种特征生化成分（轻稀土元素总量、La，Ce，Pr，Nd，Sm，Eu，游离氨基酸总量、茶多酚、水溶性糖、茶多糖）进行分离测定，并对普洱生茶黄片与单芽的生化特征因子进行分析，以期为黄片茶的深度开发和利用提供数据支持．

1　材料与方法

1.1　样品采集

2021 年 4 月，采集云南省临沧市大文乡、坝歪村和小户赛村（均为昆明学院科研合作基地）的单芽及黄片样品（单芽成品 8 个、黄片样品 7 个），采集后的样品密封存储于冰箱中（4 ℃），临用前 70 ℃ 烘干后磨碎至 60 目．

1.2　实验方法

样品用混酸［V（高氯酸）∶V（硝酸）＝1∶5］消解后，采用 ICP-MS 法（GB/T 30376—2013）测定稀土元素[8]；游离氨基酸总量的测定[9]采用分光光度法《茶游离氨基酸总量的测定》（GB/T 8314—2013）；茶多酚含量测定采用福林酚比色法（GB/T 8313—2018）[10]；可溶性糖含量及粗多糖测定采用水提分级沉淀配合蒽酮－硫酸比色法[11]．每样平行 3 份并加做空白试验．

2　结果与讨论

2.1　单芽及黄片中轻稀土元素的含量分布特征

对单芽及黄片样品中的稀土元素及其特征次生代谢产物进行测定，并将测定得结果整理后，汇总于表 1 之中．

表 1　单芽及黄片茶中稀土元素的含量

指标	含量范围/(mg·kg^{-1})		含量平均值/(mg·kg^{-1})		*RSD*/%		*T* 检验结果
	单芽（n=8）	黄片（n=7）	单芽（n=8）	黄片（n=7）	单芽（n=8）	黄片（n=7）	
La	0.03 ~0.20	0.14 ~0.70	0.100 ±0.060	0.390 ±0.270	62.73	68.90	0.000**
Ce	0.06 ~0.35	0.08 ~1.05	0.160 ±0.110	0.640 ±0.410	65.96	65.05	0.000**
Pr	0.01 ~0.04	0.01 ~0.14	0.020 ±0.020	0.080 ±0.050	63.80	67.98	0.000**
Nd	0.02 ~0.15	0.03 ~0.52	0.070 ±0.050	0.290 ±0.190	62.44	66.62	0.000**
Sm	0.01 ~0.03	0.01 ~0.12	0.020 ±0.010	0.060 ±0.040	59.63	67.79	0.000**
Eu	0.00 ~0.01	0.00 ~0.03	0.004 ±0.002	0.010 ±0.010	50.44	65.21	0.000**
LR	0.13 ~0.67	0.24 ~2.11	0.370 ±0.220	1.460 ±0.960	60.36	65.79	0.000**

注：表中“**”表示差异有高度统计学意义，“*”表示差异有统计学意义；LR 为轻稀土元素的总量．以下表同．

测定结果表明，黄片茶中轻稀土元素的总量为（1.460 ± 0.960）mg/kg，显著高于单芽茶样（0.370 ± 0.220）mg/kg，p = 0.000，结果与福建武夷山的茶叶相近[12]，但低于以市场采购方式获取的茶叶样品[13-15]．黄片和单芽茶中，轻稀土元素的含量由高到低的排序为 w(Ce) > w(La) > w(Nd) > w(Pr) ≥ w(Sm) > w(Eu)，Ce 的含量约是 Eu 的 60 倍之多．单芽中轻稀土元素含量仅为黄片含量的 25%［w(Eu)(30.27% > w(Ce)(25.93%) > (Sm)(25.84%) > w(Nd)(25.21%) > w(La)(24.73%) > w(Pr)(24.10%)］；Eu 在从第三叶到单芽的迁移效率高出其余元素约 5 个百分点，可能与单芽的发育过程密切相关．La 含量区间范围最小（最大值/最小值 = 5.00），而 Nd 含量区间范围

最大（最大值/最小值 = 17.33）．在不同茶园的土壤、水热差异下，La 在所采的茶样中含量较为稳定，可能是茶树必须且能主动调控的轻稀土元素；而 Nd 含量波动较大，可能对各干扰因素的响应较为敏感，其可作为指纹因子进一步研究．

2.2 单芽及黄片中次生代谢产物的分布特征

对单芽及黄片样品中次生代谢产物的质量分数进行测定，结果汇总于表 2 之中．

表 2 单芽及黄片茶中次生代谢产物的质量分数

指标	质量分数范围/%		质量分数平均值/%		*RSD*/%		*T* 检验结果
	单芽（$n=8$）	黄片（$n=7$）	单芽（$n=8$）	黄片（$n=7$）	单芽（$n=8$）	黄片（$n=7$）	
FAA	2.46 ~ 4.01	1.72 ~ 2.13	3.31 ± 0.45	1.86 ± 0.14	13.60	7.53	0.040**
TP	9.83 ~ 21.03	11.13 ~ 14.78	16.37 ± 7.53	12.29 ± 1.98	44.77	16.11	0.029*
SS	3.18 ~ 7.31	4.87 ~ 6.77	4.31 ± 3.30	5.19 ± 1.97	76.77	37.98	0.051
TPS	0.52 ~ 2.55	0.46 ~ 5.59	1.29 ± 0.83	4.73 ± 1.75	64.34	37.01	0.017*

游离氨基酸（Free amino acids，FAA）是茶树生长过程中的重要代谢产物，其不仅具有抗逆性，而且还参与土壤 - 茶树系统的氮素循环．FAA 在茶产品中具有三重功效：1）口感上体现鲜甜、芳香感、苦味；2）与咖啡碱、茶多酚一起参与后期发酵转化过程，为气味、汤色、口感提供物质基础；3）茶氨酸、γ 氨基丁酸等具有心血管、神经、抗炎抗衰老等多种药理活性．在本研究中，单芽茶 FAA 的质量分数在 2.46% ~4.01% 之间，高于张慧[16]的研究报道（约 2.50%）；黄片茶 FAA 的质量分数在 1.72% ~2.13% 之间，远低于单芽茶．总体而言，单芽茶 FAA 的质量分数较黄片高出 1.8 倍左右．但值得注意的是，单芽茶中 FAA 的质量分数范围明显广于黄片茶．表明大叶种茶叶的 FAA 主要累积于嫩芽、三叶，之后质量分数下降且趋于稳定．

茶多酚（Tea polyphenol，TP）主导着茶汤的苦涩滋味，在普洱茶的囤放过程中，TP 主要参与氧化、聚合、降解及转化，影响着茶汤的颜色和醇厚口感．在本研究中，单芽茶的 TP 质量分数在 9.83% ~21.03% 之间，较为正常；但黄片茶的 TP 质量分数在 11.13% ~ 14.78% 之间，远低于张慧[16]的研究报道（约 30%）．比较而言，黄片茶的 TP 质量分数低于单芽茶（单芽/黄片 ≈ 1.3），而其质量分数范围区间小于单芽样品，表明黄片茶的品质更为稳定．

可溶性糖（Soluble sugar，SS）是茶汤甜味的主要来源，其能够掩盖与协调茶叶的苦涩味．其中，单糖与部分双糖能够在加工过程中参与各水解、褐变反应，影响普洱茶汤色和香味．在本研究中，单芽茶的 SS 质量分数在 3.18% ~ 7.31% 之间，而黄片茶的 SS 质量分数则在 4.87% ~6.77% 之间，其质量分数均低于绿茶、乌牛早等品种，这主要是由于茶树品种的差异所导致．

茶多糖（Tea polysaccharides，TPS）存在于茶叶细胞壁中，是葡萄糖、鼠李糖、木糖、甘露糖等单糖通过 β-（1，3）糖苷键连接后，结合糖醛酸、蛋白质、果胶和中性糖等物质形成的复合酸性糖蛋白[3]，其质量分数的高低与普洱茶的品饮和贮存特性呈正相关[17-18]．在本研究中，单芽茶的 TPS 质量分数在 0.52% ~2.55% 之间，低于张慧[16]的研究报道（约 2.50%），而黄片茶的 TPS 质量分数在 0.46% ~5.59% 之间．总体而言，单芽茶的 TPS 质量分数低于黄片茶，这与程利增等[19]的研究结论基本一致．显然，黄片茶经过囤放后，其茶汤口感厚度应优于单芽茶．

总之，与单芽茶叶相比，黄片茶中 TPS 的质量分数显著增加（$p = 0.017$）；SS 虽有升高，但差异没有统计学意义（$p = 0.051$）；FAA 和 TP 的质量分数显著降低（$p = 0.040$，$p = 0.029$）．表明黄片茶柔滑甘醇（TPS 影响），苦涩度低，肠胃刺激小（TP 影响）．

游离氨基酸、可溶性糖等次生代谢产物是茶树抗寒物质，对茶树新梢的抗低温胁迫性呈显著正相关[17,19]．在本研究中，单芽茶的茶多酚和游离氨基酸呈现双增态势，与薄晓培等[20]的研究结果一致．但单芽茶的轻稀土元素（Nd，La，Ce）和茶多酚的质量分数范围区间和 *RSD* 值均较大，说明单芽茶的次生代谢产物质量分数受环境因素的影响较大．

2.3 黄片和单芽样品生化特征成分相关性分析

对单芽茶中的特征生化成分之间进行相关性分析，结果如表 3 所示．对黄片茶中的特征生化成分之间进行相关性分析，结果如表 4 所示．

表 3　单芽茶特征生化成分相关性检验结果（$n=8$）

指标	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	LR	FAA	TP	SS	TPS
Ce	0.822**	1.000									
Pr	0.996**	0.833**	1.000								
Nd	0.995**	0.838**	0.999**	1.000							
Sm	0.988**	0.832**	0.991**	0.994**	1.000						
Eu	0.977**	0.762*	0.982**	0.982**	0.987**	1.000					
LR	0.965**	0.942**	0.970**	0.972**	0.966**	0.928**	1.000				
FAA	0.670*	0.614	0.578	0.681*	0.779**	0.448	0.683*	1.000			
TP	0.072	0.657	0.133	0.140	0.101	0.013	0.381	0.337	1.000		
SS	0.488	0.683*	0.495	0.496	0.505	0.426	0.598	0.583	0.491	1.000	
TPS	0.576	0.551	0.652	0.666	0.657	0.560	0.598	0.626	0.514	0.449	1.000

表 4　黄片茶特征生化成分相关性检验结果（$n=7$）

指标	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	LR	FAA	TP	SS	TPS
Ce	0.986**	1.000									
Pr	0.987**	0.959**	1.000								
Nd	0.981**	0.950**	0.999**	1.000							
Sm	0.956**	0.914**	0.989**	0.992**	1.000						
Eu	0.915**	0.871**	0.946**	0.949**	0.959**	1.000					
LR	0.998**	0.990**	0.989**	0.984**	0.960**	0.918**	1.000				
FAA	0.791*	0.569	0.497	0.396	0.412	0.427	0.593	1.000			
TP	−0.478	−0.471	−0.461	−0.453	−0.431	−0.434	−0.473	−0.570	1.000		
SS	0.705*	0.651	0.732*	0.734*	0.761*	0.544	0.701*	0.697*	−0.227	1.000	
TPS	0.659	0.412	0.358	0.357	0.557	0.582	0.493	0.915**	0.717*	0.321	1.000

就具有统计学意义的指标而言，黄片茶特征生化成分之间的相关性优于单芽茶的是 La-Ce，La-LR，La-FAA，La-SS，Ce 及其他轻稀土元素，Ce-SS，Pr-Eu，Pr-LR，Nd-LR，Nd-SS，Sm-SS，La-FAA，LR-SS. 黄片茶相关性弱于单芽的是 La-Pr，La-Nd，La-Sm，La-Eu，Pr-Sm，Pr-Eu，Nd-Sm，Nd-Eu，Sm-Eu，Sm-LR，Sm-FAA，Eu-LR，Ce-SS，FAA-Nd，Sm-FAA，Eu-SS，LR-FAA，TAA-SS，TAA-TPS，TP-TPS

就黄片茶和单芽茶而言，各轻稀土元素与轻稀土总量之间的相关性均较好，表明各轻稀土元素在土壤－茶树系统中的迁移机理基本一致. 在次生代谢产物中，SS 与其他指标相关性均较好，难以成为茶产品溯源的关键因子. 其余次生代谢产物相关性较弱，合成机理可能关联较少.

总体而言，Ce，LR，SS 这 3 个指标在黄片中趋稳. 由单芽至黄片，相关性增强，表示其在新梢中稳定性较差，受干扰因素较多；反之则表示其在成熟叶中变化较大. 茶树新梢生长环境处于越冬期，嫩芽新陈代谢旺盛[21-23]，但对各项环境胁迫抗性不足，因此各次生代谢产物波动较大；而黄片叶片成熟度较高，新陈代谢率稳定，其相关性则有所提升.

3　结论

1）整体而言，黄片茶中轻稀土元素、茶多糖较单芽茶极显著升高，游离氨基酸、茶多酚极显著降低，两叶之后趋于稳定，可溶性糖轻微升高，以上结果符合黄片茶柔滑甘醇（粗多糖），苦涩度低，肠胃刺激小的品饮共识.

2）黄片茶中轻稀土元素的总量是单芽茶的 4 倍左右，各分量质量分数顺序为 $w(\mathrm{Ce})>w(\mathrm{La})>w(\mathrm{Nd})>w(\mathrm{Pr})>w(\mathrm{Sm})>w(\mathrm{Eu})$，Eu 迁移率高于其他轻稀土元素. 不同茶园间，黄片茶产品轻稀土元素，特别是 La 含量较单芽稳定.

3）各轻稀土元素与轻稀土总量之间的相关性均较好，其迁移代谢机制可能相似. 而可溶性糖受多种因素作用，难以成为代表性的风味因子. 黄片

茶由于原料为成熟叶，各项生化特征因子较为均一，有利于质控，值得进一步开发.

［参考文献］

［1］石玉涛，李照莹，周巧芳. 武夷岩茶副产品黄片再加工工艺优化［J］. 武夷学院学报，2018（9）：17－21.

［2］田双红. 岩茯茶产品研制及其品质分析［D］. 长沙：湖南农业大学，2019.

［3］雷郑延，王煌伟，曾文治. 武夷岩茶“黄片”茶多糖的提取工艺优化及其理化性质分析［J］. 2019，44（5）:188－193.

［4］黄毅彪，林燕萍，刘宝顺，等. 武夷岩茶“肉桂”与其副产品黄片香气品质差异分析［J］. 食品研究与开发，2021，42（6）：155－161.

［5］中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局，中国国家标准化管理委员会. 地理标志产品普洱茶：GB/T 22111—2008［S］. 北京：中国标准出版社，2008.

［6］曹婷婷. 机采岩毛茶精制工艺及烘焙与香气品质的关系研究［D］. 杭州：浙江大学，2015.

［7］梅宇，梁晓. 2021 年中国茶叶形势报告［R］. 北京：中国茶叶流通协会，2022.

［8］肖涵，冯雷，李烨. 云南省普洱市茶叶中轻稀土元素含量调查［J］. 昆明学院学报，2015，37（6）：44－48.

［9］陈圆圆，钏相龙，陈春月，等. 茶汤中游离氨基酸的分离条件初探［J］. 昆明学院学报，2018，40（3）：37－40.

［10］国家市场监督管理总局，国家标准化管理委员会. 茶叶中茶多酚和儿茶素类含量的检测方法：GB/T 8313—2018［S］. 北京：中国标准出版社，2018.

［11］张媛媛，张彬. 苯酚－硫酸法与蒽酮－硫酸法测定绿茶茶多糖的比较研究［J］. 食品科学，2016，37（4）:158－163.

［12］林虬，姚清华，苏德森，等. 福建省主要茶类稀土含量区域分布及组成特征［J］. 中国食品学报，2016，16（10）：190－196.

［13］谢佳，缪德仁，肖涵. 云南临沧大叶种茶稀土元素与游离氨基酸特征及相关性分析［J］. 昆明学院学报，2019，41（6）：29－36.

［14］缪德仁，杨婉秋. 滇西茶产区普洱茶中稀土元素及其氧化物含量分布调查［J］. 昆明学院学报，2018，40（6）：27－31.

［15］钱靖，陈春月，曹喜念，等. 不同嫩度滇产茶总游离氨基酸含量分析［J］. 昆明学院学报，2017，39（6）:42－45.

［16］张慧. 不同产地普洱茶主要成分含量的比较分析［J］. 云南农业科技，2018（2）：67－71.

［17］KAUSAR T，AKRAM K，KWON J H. Comparative effects of irradiation，fumigation，and storage on the free amino acids and sugar contents of green，black and oolong teas［J］. Radiation Physics and Chemistry，2013，86：96－102.

［18］宛晓春，夏涛. 茶树次生代谢［M］. 北京：科学出版社，2015.

［19］程利增，朱将雄，周慧，等. 茶多糖提取纯化、结构活性及应用研究进展［J］. 中国茶叶，2021，43（8）:7－15.

［20］薄晓培，王梦馨，崔林，等. 茶树 3 类渗透调节物质与冬春低温相关性及其品种间的差异评价［J］. 中国农业科学，2016，49（19）：3807－3817.

［21］邓锶涵，王琼，罗蓉. 普洱茶滋味形成机制研究现状［J］. 中国茶叶，2021，43（7）：1－8.

［22］高熳熳，张林奇，王晓蕊. 不同品牌和年份普洱茶的主要品质成分比较研究［J］. 食品研究与开发，2021，42（16）：16－22.

［23］龚家顺. 云南普洱茶化学［M］. 4 版. 昆明：云南科技出版社，2020.