

# 不同极性溶剂对茶叶中矿质元素的提取\*

陈英贺, 张柳叶, 侯 顺, 缪德仁\*\*

(昆明学院 化学化工学院, 云南 昆明 650214)

**[摘 要]** 以正己烷、三氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮、甲醇和水为提取剂, 采用索氏提取方法(续加热回流-虹吸)对云南大叶种茶叶中的 Al、As、B、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Sb、Zn 和 Ge 进行连续提取, 并分别将正己烷+三氯甲烷、乙酸乙酯+丙酮、甲醇+水所提取的矿质元素赋存形态分别定义为小极性态、中等极性态和强极性态, 而未提取出的部分则定义为残渣态。结果表明, 茶叶中正己烷、三氯甲烷和丙酮的浸出物质量分数较低(分别为 2.29%、2.52% 和 3.14%), 乙酸乙酯的浸出物质量分数达 11.65%, 而大极性溶剂的浸出物质量分数则高达 20% 以上, 浸出物的含量随提取剂极性的增强而逐渐增大。各元素的总提取率由高到低的排序为: Pb > Zn > Cr > Ni > Cd > B ≈ As > Sb > Cu > Al > Ge > Mn。比较而言, Zn 的提取率受提取剂极性的影响较小, 大极性提取剂对 Cr、Ni、Cd、B、A、Sb、Cu、Al、Ge 和 Mn 的提取率远高于小极性提取剂, 而 Pb 在小极性和中等极性浸提剂中的浸出率则远高于大极性浸提剂。形态分布研究结果表明, 各矿质元素小极性态的分布比例由高到低的排序为: Pb > As > Zn > Cr > Cd > Sb > Cu > Ni > Ge > B > Al > Mn。比较而言, B 和 Cr 的强极性态分布比率较高(分别为 54.26% 和 53.98%), 而 Mn 和 Ge 的残渣态分布比例则较高(分别为 90.98% 和 80.76%)。需要指出的是, 尽管 Ge 的残渣态含量较高, 但其各形态在茶叶中均有一定的分布比率, 鉴于有机锗具有较高的活性, 有必要对茶叶中 Ge 的赋存形态进行深入研究。

**[关键词]** 大叶种茶叶; 连续提取; 矿质元素; Ge; 形态

**[中图分类号]** TS272 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1674-5639(2023)06-0032-06

**DOI:** 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2023.06.005

饮茶不仅经济实惠而且还具有传统价值、精神价值以及非酒精药用价值<sup>[1]</sup>。目前, 饮茶人数已约占全球总人口的 67%, 每天消费高达 20 亿杯之多<sup>[2]</sup>。茶叶中不仅富含有助于延缓衰老、降低心脏病和冠心病等对人体有益的活性成分, 而且还富含矿质元素。在众多的矿质元素中, 有些元素(如铜、铁、锰、锌等)可维持人体免疫系统、骨骼健康和神经功能<sup>[3]</sup>, 而有些元素(如镉、铅和汞等)则可抑制血红素和细胞色素的生成, 对肾、脑、骨骼、血液等产生毒性并致癌<sup>[4]</sup>。近年来, 随着人类活动的加剧和生活水平的提高, 消费者对茶叶矿质元素含量的关注度逐年上升, 许多国家均颁布了限定茶叶中金属元素含量的相关标准<sup>[5]</sup>。

目前, 绝大部分关于茶叶中有害元素的限量标准均仅规定了该元素在茶叶中总量的限定值, 实际上, 饮用茶汤依然是其主要的食用方式。基于此, 研究者对茶叶和茶汤中矿质元素的饮用风险进行了大量的评估。Idrees 等<sup>[4]</sup>对开伯尔-普赫图赫瓦的市售茶叶进行健康风险评估。结果显示茶叶中铜的估计日摄入量(estimated daily intake, EDI)值高于口服参考剂量(reference dose, RfD)值, 表明该些市售茶叶存在着潜在的健康风险。Pouramezani 等<sup>[6]</sup>对印度红茶和斯里兰卡红茶的健康风险进行了评价。结果表

\* [收稿日期] 2023-11-11

[作者简介] 陈英贺, 男, 黑龙江哈尔滨人, 昆明学院在读硕士研究生, 研究方向为有机资源开发及利用。

\*\* [通信作者] 缪德仁, 男, 云南丽江人, 昆明学院教授, 博士, 研究方向为化学形态分析, E-mail: mdr31882@126.com。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(31960057, 32360375)。

明, 与斯里兰卡红茶相比, 印度红茶的目标危险系数 (target hazard quotient, THQ) 和危险指数 (hazard index, HI) 值更高. 缪德仁等<sup>[7]</sup>对云南凤庆茶叶中铜、铅、锌、镉、铬和砷的健康风险进行了评估. 结果表明, 凤庆茶叶中各重金属元素 EDI 的平均值由大到小的顺序为: EDI(Zn) > EDI(Cu) > EDI(Cr) > EDI(Pb) > EDI(As), 各重金属元素的 HI 均小于 1, 无健康风险. 需要指出的是, 茶叶重金属含量的健康风险评估是一项复杂的任务, 需要综合考虑消费模式、消费频率、浸出率、人口统计和接触时间等各种因素.

茶叶中矿质元素的可浸出量是衡量茶叶的营养价值和健康风险评估的重要指标. 基于此, 目前国内外研究者在茶叶中矿质元素的浸出特征方面进行了大量的研究. 彭群华等<sup>[8]</sup>对市售冷泡茶中主要品质成分的浸出规律进行了研究. 结果表明, 冲泡方式显著影响着茶多酚、氨基酸和咖啡碱的溶出. 刘锐<sup>[9]</sup>对浸泡温度的影响进行了分析, 结果表明, 浸泡温度对金属元素溶出量的影响不一. 段晓艳等<sup>[10]</sup>对浸泡时间进行了分析, 结果表明, 茶汤中 Co, Fe, Ni 和 Sr 的浓度与浸泡时间呈正相关, Cu 与浸泡时间呈负相关, 而 Cr, Pb 和 Zn 与浸泡时则无明显的相关性. 总体而言, 浸泡次数、浸泡时间、浸泡温度等均对矿质元素的浸出具有一定的影响, 但不同元素的影响不一, 这主要与各元素在茶叶中的赋存形态有关. 根据相似相溶原理, 小极性提取剂可有效提取小极性类化合物, 强极性提取剂可有效提取中-强极性化合物, 而水及盐类水溶液则可有效提取离子型/态等水溶性物质. 目前鲜见有关采用不同极性提取剂对茶叶中矿质元素的提取率进行研究的相关报道. 实际上, 查明茶叶矿质元素在不同极性提取剂中的浸出特征可为其在茶叶中的赋存形态研究提供理论支持<sup>[11]</sup>. 基于此, 本研究选取正己烷、三氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮、甲醇和水为提取剂, 对云南大叶种茶叶中的 Al、As、B、Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Sb、Zn 和 Ge 的提取特征进行研究, 以期为该些元素在茶叶中的赋存形态研究提供理论支持.

## 1 材料与方法

### 1.1 茶叶样品的采集及制备

本研究以 2022 年 10 月采集自云南临沧大田河茶园 (99°59'21"E; 23°50'26"N) 的茶叶鲜叶 (一芽二至三叶) 为研究对象. 茶叶鲜叶经清洗 (自来水)、烘干 (60 °C) 并研磨至全部过 20 目尼龙孔筛. 茶叶中的矿质元素含量采用微波消解-ICP-MS 进行测定<sup>[12]</sup>, 供试茶叶中矿质元素的含量列于表 1 之中.

表 1 供试茶叶中矿质元素的含量

											mg/kg
Al	As	B	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sb	Zn	Ge
959	0.57	22.10	0.05	0.91	14.20	513.00	8.81	0.42	0.40	26.70	0.20

### 1.2 矿质元素的浸提

本研究选取极性不同的正己烷、三氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮、甲醇和水为提取剂, 具体提取步骤为: 准确称取 50.000 g 茶叶样品于索氏提取器 (配 1 L 接液圆底烧瓶) 的提取筒 (内置纤维滤筒) 中, 依次分别采用 700 mL 的浸提剂 (正己烷、三氯甲烷、乙酸乙酯、丙酮、甲醇和水) 进行连续加热回流-虹吸提取至索氏提取装置内溶液为无色 (6~8 h), 提取液分别经浓缩-蒸干 (旋转蒸发)、烘干 (60 °C) 后称量所得提取物的质量 (差减法), 将干燥提取物研磨至过 100 目尼龙孔筛后贴标备用.

准确称取 0.1~0.2 g 提取物质于微波消解罐中, 分别加入 8 mL 浓 HNO<sub>3</sub> 和 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%), 进行消解并定容至 10 mL 后采用 ICP-MS 对各矿质元素进行测定<sup>[12]</sup>.

本研究所用提取剂均为色谱纯, 若无特别说明, 其余试剂均为优级纯, 实验用水为超纯水. 由于标准物质的缺乏, 本研究并未采用相关的茶叶标准物质对分析质量进行控制. 每一实验均重复 3 次, 实验结果表示为平均值.

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同提取剂提取物的质量和提取率

采用不同极性提取剂对茶叶样品进行索氏提取, 提取物的质量和提取率汇总于表2之中。

提取结果表明, 经正己烷、三氯甲烷和丙酮对50.00 g茶叶提取后, 获得提取物干燥后的质量分别为1.144 9, 1.259 3, 1.571 9 g, 提取率分别为2.29%、2.52%和3.14%, 表明茶叶中可溶于小极性有机溶剂的化合物含量相对较低。而经乙酸乙酯、甲醇和纯水提取后, 获得提取物干燥后的质量分别为5.824 5, 5.230 9, 5.070 0 g, 提取率分别为11.65%、10.46%和10.14%。研究<sup>[13]</sup>表明, 乙酸乙酯可有效提取出植物中的黄酮类和多酚类物质。在本研究中, 乙酸乙酯对茶叶的提取率高达11.65%, 远高于正己烷和三氯甲烷, 这主要是由于茶叶中茶多酚的含量较高所致<sup>[3]</sup>。大极性提取剂(醇类和水)主要提取植体内呈溶解状态的无机盐和氨基酸盐<sup>[14]</sup>。在本研究中, 甲醇和水对茶叶的提取率高达20%以上(表2), 表明大叶种茶叶提取物的主要成分是无机盐和氨基酸盐。总体而言, 随着提取剂极性的增大, 其对茶叶的提取能力也逐渐增强。

表2 不同提取剂提取物的质量和提取率

提取剂	取样量/g	提取物质量/g	提取率/%
正己烷	50.00	1.144 9	2.29
三氯甲烷		1.259 3	2.52
乙酸乙酯		5.824 5	11.65
丙酮		1.571 9	3.14
甲醇		5.230 9	10.46
纯水		5.070 0	10.14

### 2.2 不同极性提取剂对矿质元素的提取率

采用微波消解-ICP-MS测定方法对不同极性溶剂提取物进行消解测定并计算各矿质元素的提取率, 结果如表3所示。

表3 不同极性溶剂对茶叶中矿质元素的提取率

提取剂	元素提取率											
	Al	As	B	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sb	Zn	Ge
正己烷	1.19	5.67	0.95	4.14	5.64	0.81	0.35	0.93	20.89	1.98	4.09	3.17
三氯甲烷	0.43	7.31	2.18	4.12	5.62	2.74	0.56	2.35	19.27	3.34	8.13	-
乙酸乙酯	0.10	6.27	2.96	3.03	6.71	3.99	0.14	0.58	15.15	2.58	11.13	1.48
丙酮	0.05	4.15	0.99	19.55	10.14	3.28	0.05	1.89	25.92	2.39	13.58	-
甲醇	0.08	31.55	17.63	27.56	39.77	6.46	0.30	19.74	18.14	35.66	12.18	11.84
纯水	20.67	6.35	36.63	6.39	14.21	13.53	7.62	59.41	0.43	5.07	44.22	2.75
总计	22.53	61.31	61.34	64.77	82.08	30.81	9.02	84.90	99.79	51.02	93.33	19.24

注:“-”表示未计算, 由于三氯甲烷和丙酮提取液中Ge的含量低于方法检出限。

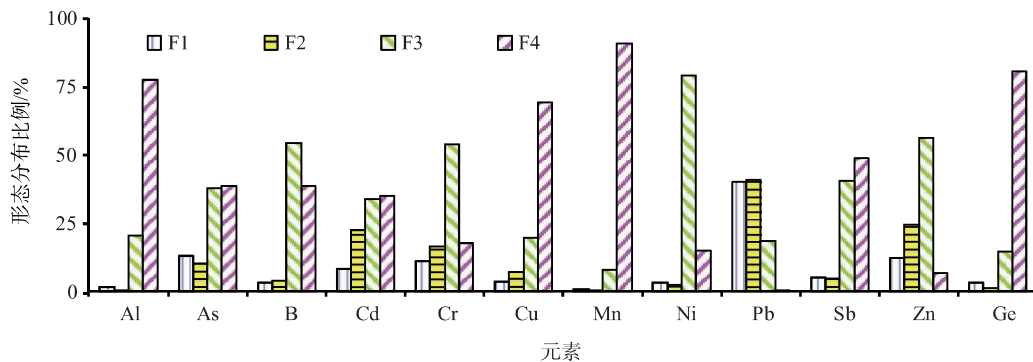
连续提取结果表明, 茶叶中各矿质元素的总提取率由高到低的排序为: Pb > Zn > Cr > Ni > Cd > B ≈ As > Sb > Cu > Al > Ge > Mn, 这与王宝森等<sup>[15]</sup>的研究结论基本一致。研究<sup>[16]</sup>表明, 沸水对茶叶中Mn、Zn和Cu的浸出率分别在17.00%~61.34%、19.39%~48.80%和6.21%~78.11%之间, 不同茶叶中矿质元素的浸出率差异较大, 茶叶种类、浸提温度、固液比、浸出时间等因素均影响着茶叶中矿质元素的浸出率。在本研究中, 尽管Mn和Al的浸出率较低(分别为9.02%和22.53%), 但茶叶中Mn和Al的含量较高(表1), 因此浸出液中Mn和Al的含量也相对较高。

比较而言, Cr、Ni、Cd、B、A、Sb、Cu、Al、Ge和Mn在甲醇和水中的浸出率均远高于正己烷和三

氯甲烷, 说明该些元素在茶叶中主要以溶解状态的无机盐和氨基酸盐为主; 茶叶中 Zn 的总提取率较高 (93.33%), 且不同提取剂的提取率变化不大 (除水外), 表明茶叶中的 Zn 极易被提取出来. 分析认为, 这主要与 Zn 的金属活性和其对茶树生长的必需性有关. 然而, Pb 在小极性和中等极性 (乙酸乙酯和丙酮) 中的提取率远高于大极性浸提剂, 说明 Pb 在茶叶中主要以黄酮类和多酚类结合态为主, 这主要与 Pb 对茶树的毒性有关<sup>[14]</sup>.

### 2.3 矿质元素在茶叶中的赋存形态分析

茶叶中矿质元素对不同极性提取剂的响应反映出其赋存形态的差异. 通常认为, 小极性提取剂可有效提取植物中小极性类化合物, 大极性提取剂则可有效提取植物中大极性化合物<sup>[13]</sup>. 基于此, 本研究将正己烷 + 三氯甲烷、乙酸乙酯 + 丙酮、甲醇 + 水提取的矿质元素赋存形态分别定义为小极性态、中等极性态和强极性态, 而未提取出的部分则定义为残渣态. 依据浸提结果对各矿质元素在茶叶的赋存形态进行计算, 结果如图 1 所示.



(F1 - 小极性态, F2 - 中等极性态, F3 - 强极性态, F4 - 残渣态)

图 1 茶叶中矿质元素的形态分布比例

结果表明, 各矿质元素小极性态的分布比例由高到低的排序为: Pb > As > Zn > Cr > Cd > Sb > Cu > Ni > Ge > B > Al > Mn; 中等极性态分布比例较高的是 Pb 和 Cd, 较低的是 Mn 和 Al; 强极性态分布比例较高的是 B 和 Cr, 较低是 Mn; 残渣态分布比例较高的是 Mn 和 Ge, 较低的是 Zn.

在植物中, 矿质元素可以游离态、有机物结合态、无机盐结合态等多种形态赋存<sup>[17]</sup>. 通常认为, 小极性提取剂提取物以烯烃、烷烃、萜类等小极性有机物为主的, 强极性提取剂提取物以多糖、皂苷、无机盐、氨基酸盐以及水溶性有机酸盐等为主, 活性较大; 而残渣态则难以迁移, 活性和毒性均较低<sup>[18]</sup>. 研究<sup>[19]</sup>表明, 不同植物中矿质元素的赋存形态比例不一. 如 Pb 在巴戟天中以结合态为主, 在中草药 (密蒙花、合欢等) 中, Zn 和 Cu 则以残渣态为主, 而小极性态含量最低; 而在琐阳水提液中, Cu、Zn、Fe、Cd 和 Mn 则是以某种形态为主, 多种形态共存的混杂体系. 显然, 矿质元素在植物中的赋存形态比例不仅与其自身性质有关而且还与植物的特性有关. 在本研究中, Pb 在小极性态和中等极性态中的分布比例最高, 而 Pb 和 Zn 在残渣态中的分布比例较低, 这可能与 Zn 的活性较高和 Pb 对茶树的毒性较大有关.

锆既非植物必需营养元素也非环境剧毒元素, 但有机锆却具有较高的活性<sup>[20]</sup>. 在本研究中, 残渣态锆的分布比例较高 (80.76%), 表明茶叶中锆的活性态含量较低. 需要指出的是, 本研究采用不同极性提取剂对茶叶中的矿质元素进行连续提取 (索氏提取), 提取的温度低于沸水, 而在日常饮茶过程中, 茶汤的冲泡温度则较高<sup>[21]</sup>. 因此, 本研究提取出的非残渣态锆的比例应低于茶汤. 关于锆在茶叶中赋存形态的详细信息, 有待进一步深入研究.

### 3 结论

通过以上研究, 可以得到如下结论:

1) Cr、Ni、Cd、B、A、Sb、Cu、Al、Ge 和 Mn 在大叶种茶叶中主要以溶解状态的无机盐和氨基酸

盐为主; Pb 主要以黄酮类和多酚类物质结合为主, 几乎可以被有机溶剂提取完全提取, 而 Zn 则主要与有机酸盐结合为主, 经有机溶剂提取后仍有 44.22% 的 Zn 可被纯水提取出来;

2) 各矿质元素小极性态的分布比例由高到低的排序为:  $Pb > As > Zn > Cr > Cd > Sb > Cu > Ni > Ge > B > Al > Mn$ ; 中等极性态分布比例较高的是 Pb 和 Cd, 较低的是 Mn 和 Al; 强极性态分布比例较高的是 B 和 Cr, 较低是 Mn; 残渣态分布比例较高的是 Mn 和 Ge, 较低的是 Zn;

3) 尽管采用不同极性溶剂提取所得的矿质元素形态分布仅具操作意义, 但所得结论可为矿质元素在茶叶中形态分布的深入研究提供数据支持. 此外, 虽然大叶种茶叶中 80% 以上的锗主要以残渣态赋存, 活性态含量较低. 但鉴于有机质具有较高的生物活性, 有必要对茶叶中锗的赋存形态分布特征进行深入研究.

### [参考文献]

- [1] GOGOI B B, YEASIN M, PAUL R K, et al. The level of selected metals in made tea and tea infusion from the roadside tea plants and health risk assessment [EB/OL]. (2023-09-27) [2023-10-10]. <https://doi.org/10.1007/s12011-023-03865-z>.
- [2] DE OLIVEIRA L M, DAS S, DA SILVA E B, et al. Metal concentrations in traditional and herbal teas and their potential risks to human health [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 633: 649-657.
- [3] KARAK T, KUTU F R, NATH J R, et al. Micronutrients (B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, and Zn) content in made tea (*Camellia sinensis* L.) and tea infusion with health prospect: a critical review [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2017, 57 (14): 2996-3034.
- [4] IDREES M, JAN F A, HUSSAIN S, et al. Heavy metals level, health risk assessment associated with contamination of black tea; A case study from Khyber Pakhtunkhwa (KPK), Pakistan [J]. *Biological Trace Element Research*, 2020, 198: 344-349.
- [5] LI F, JING M, MA F J. et al. Comparison and risk assessment of macroelements and trace metals in commercial teas from different regions of China [J]. *Biological Trace Element Research*, 2023, 201: 1503-1519.
- [6] POURRAMEZANI F, AKRAMI MOHAJERI F, SALMANI M H, et al. Evaluation of heavy metal concentration in imported black tea in Iran and consumer risk assessments [J]. *Food Science & Nutrition*, 2019, 7 (12): 4021-4026.
- [7] 缪德仁, 李晓, 杨婉秋. 云南凤庆茶叶中铜、铅、锌、镉、铬和砷的健康风险评估 [J]. *昆明学院学报*, 2019, 41 (3): 56-60.
- [8] 彭群华, 施江, 余意, 等. 市售冷泡绿茶主要品质成分冷泡浸出规律研究 [J]. *中国茶叶*, 2023, 45 (5): 53-59.
- [9] 刘锐. 浸泡温度对不同茶叶中重金属浸出的影响分析 [J]. *昆明学院学报*, 2017, 39 (3): 49-54.
- [10] 段晓艳, 陆敏连, 朱芬德, 等. 浸泡时间对云南凤庆茶叶中金属元素溶出影响分析 [J]. *昆明学院学报*, 2016, 38 (6): 34-37.
- [11] 陈瑶, 薛敏敏, 雷朋娜. 茶叶中硒赋存形态的检测研究进展 [J]. *食品安全导刊*, 2023 (9): 167-169.
- [12] 谢佳, 肖涵, 杨婉秋. 云南凤庆茶园土壤中 REEs 的形态分布及其在夏茶中的转移系数 [J]. *昆明学院学报*, 2021, 43 (6): 52-55.
- [13] 朱芳, 韦万丽, 杜莹, 等. 明日叶不同极性溶剂萃取物的活性研究 [J]. *食品与机械*, 2017, 33 (3): 160-163.
- [14] 吴慧梅, 李非里, 牟华倩, 等. 两步连续提取法测定植物中重金属的形态 [J]. *环境科学与技术*, 2012, 35 (7): 133-137.
- [15] 王宝森, 郭俊明, 张虹, 等. 红河州 8 种茶叶微量元素溶出率研究 [J]. *河南农业科学*, 2007 (7): 44-47.
- [16] 党娅, 刘水英. 汉中绿茶中 6 种矿质元素含量及其溶出特性 [J]. *食品科学*, 2014, 35 (16): 170-174.
- [17] 周莉, 董维兵, 邱倩, 等. 中江丹参植株中 Cd、Pb、Cu 的溶剂提取及离子交换去除研究 [J]. *中国测试*, 2017, 43 (8): 60-65.
- [18] 冯于航, 杨爱江, 胡霞, 等. 镉胁迫下腐殖质对头花蓼体内镉形态及生化特性影响 [J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13 (4): 335-348.
- [19] 朱影影. 植物中的重金属形态、分布及其毒性研究进展 [J]. *淮南职业技术学院学报*, 2011, 11 (3): 68-70.

- [20] WICHE O, SZÉKELY B, MOSCHNER C, et al. Germanium in the soil-plant system-a review [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25: 31938-31956.
- [21] 许嘉琳, 鲍子平, 杨居荣, 等. 农作物体内铅、镉、铜的化学形态研究 [J]. *应用生态学报*, 1991, 2 (3): 244-248.

### Extraction Ratio of Mineral Elements in Tea Leaves by Different Polarity Solvents

CHEN Yinghe, ZHANG Liuye, HOU Shun, MIAO Deren

(*School of Chemistry & Chemical Engineering, Kunming University, Kunming, Yunnan, China 650214*)

**Abstract:** N-hexane, chloroform, ethyl acetate, acetone, methanol, and ultra-pure water were employed as extraction agents for the Soxhlet extraction method (continuous heating reflux-siphon) to sequentially extract Al, As, B, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Zn and Ge from Yunnan large-leaf tea. The forms of the mineral elements extracted by n-hexane + chloroform, ethyl acetate + acetone, and methanol + water were defined as follows: small polar, medium polar, and strongly polar forms. The fraction that remained unextracted was defined as the residual form. The results revealed that the leachable mass fraction of n-hexane, chloroform, and acetone in tea leaves were relatively low (2.29%, 2.52%, and 3.14% respectively), while that of ethyl acetate was 11.65%. Solvents with high polarity had a leachable contents over 20%. Overall, the leachable content gradually increased with an increase in the polarity of the extraction agent. The total extraction ratio of each element was ranked from high to low as follows: Pb > Zn > Cr > Ni > Cd > B ≈ As > Sb > Cu > Al > Ge > Mn. In comparison, Zn had a lower extraction ratio that was less affected by the polarity of the extraction agent. Highly polar extraction agents extracted Cr, Ni, Cd, B, A, Sb, Cu, Al, Ge and Mn at much higher ratios than low polar extraction agents, while Pb's leaching ratio in low and medium polar extraction agents was much higher than that in highly polar extraction agents. The speciation distribution results indicate that the distribution ratio of each mineral element in the low polar fraction is ranked from high to low as follows: Pb > As > Zn > Cr > Cd > Sb > Cu > Ni > Ge > B > Al > Mn. Comparatively, the distribution ratio of strongly polar fractions of B and Cr is higher (54.26% and 53.98% respectively), while the distribution ratio of residual fractions of Mn and Ge is higher (90.98% and 80.76% respectively). It should be noted that although the content of residual fractions of Ge is high, all forms of Ge have a certain distribution ratio in tea leaves. Given the high activity of organic Ge, in-depth research should be conducted to reveal the speciation distributions of Ge in tea leaves.

**Key words:** large-leaf tea; sequential extraction; mineral elements; Germanium (Ge); forms

(责任编辑: 陈伟超)