

HPLC 法测定茶叶水提液中五种儿茶素和咖啡碱及其用于茶叶分类的研究

康海宁¹, 陈波¹, 韩超¹, 陈军辉^{2,3}, 王小如^{1,3}

(1. 厦门大学 化学化工学院 化学系 现代分析科学教育部重点实验室, 福建 厦门 361005;

2. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266003; 3. 国家海洋局第一海洋研究所

现代分析技术及中药标准化重点实验室, 山东 青岛 266061)

摘要: 建立高效液相色谱/二极管阵列检测器 (HPLC/DAD) 同时测定茶叶中 (-)-没食子儿茶素 (GC), (-)-表没食子儿茶素 (EGC), (-)-表没食子儿茶素没食子酸酯 (EGCG), (-)-表儿茶素 (EC), (-)-表儿茶素没食子酸酯 (ECG), 咖啡碱 (caffeine) 6 种组分的分析方法, 并采用聚类分析探讨以这 6 种活性成分为指标对茶叶进行分类的方法。采用 C₁₈ 柱, 甲醇和 0.05% 三氟乙酸水溶液为流动相, 梯度洗脱, DAD 双波长 (210、278 nm) 同时检测, 采用标准物质保留时间和电喷雾飞行时间质谱 (ESI TOF - MS) 双重定性。结果表明, 各组分的色谱峰均达到基线分离, 在 210 nm 对 (-)-没食子儿茶素 (GC) 定量, 278 nm 对其它组分定量准确。该法重复性好, 灵敏度高, 回收率高, 已用于不同种类的 33 种实际茶叶样品的测定。以这 6 种活性成分的含量为指标, 采用聚类分析法可对 33 个红茶、黑茶、绿茶、乌龙茶样本进行合理分类, 并能反映茶叶品质的差异。

关键词: 茶叶; 高效液相色谱; 电喷雾飞行时间质谱; 儿茶素; 咖啡碱; 聚类分析

中图分类号: O657.12; Q946.841 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 4957(2007)02 - 0211 - 05

Simultaneous Determination of Five Catechins and Caffeine in Tea by HPLC and Differentiation of Teas by Cluster Analysis

KANG Hai-ning¹, CHEN Bo¹, HAN Chao¹, CHEN Jun-hui^{2,3}, WANG Xiao-ni^{1,3}

(1. Department of Chemistry and the Key Laboratory of Analytical Science of MOE, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. College of Chemistry and Chemical

Engineering, Oceanography University of China, Qingdao 266003, China; 3. Qingdao Key Lab of

Analytical Technology Development and Standardization of Chinese Medicines,

First Institute Oceanography of SOA, Qingdao 266061, China)

Abstract: A method was developed for simultaneous determination of five catechins ((-)-gallocatechin, (-)-epigallocatechin, (-)-epigallocatechin-3-gallate, (-)-epicatechin, (-)-epicatechin-gallate) and caffeine by HPLC with diode array detection (DAD). The tea extract was separated on a C₁₈ column which was then eluted with methanol and 0.05% trifluoroacetic acid solution in gradient elution mode. The chromatograms were simultaneously detected by DAD at $\lambda_{210\text{ nm}}$ for (-)-gallocatechin (GC) and at $\lambda_{278\text{ nm}}$ for the other components. Time of flight mass spectroscopy (TOF - MS) was used for qualitative analysis of real tea sample, the results showed that five catechins and caffeine were baseline separated, indicating that the six components could be determined accurately. The method has been used to determine the catechins and caffeine in 33 tea samples with satisfactory results. Cluster analysis has been used to classify 33 tea samples reasonably and to differentiate the qualities of the tea by using the concentrations of the six components as indices.

Key words: Tea; HPLC; ESI TOF - MS; Catechins; Caffeine; Cluster analysis

茶叶中含有咖啡碱、多酚、酚酸类以及蛋白质、酯类、糖类、无机盐和维生素等多种成分。茶叶中对身体健康最有益的物质是茶多酚, 占茶叶干重的 22%~30%, 其中以儿茶素为主的黄烷醇类化合物占茶多酚总量的 60%~80%, 含量最高的几种组分为 EGCG, EGC, ECG 和 EC, 分别占 50%~60%, 15%~20%, 10%~15%, 5%~10%^[1-2]。现代科学研究表明, 儿茶素具有抗衰老、抗肿瘤和辐射, 预

收稿日期: 2006 - 03 - 09; 修回日期: 2006 - 05 - 10

基金项目: 青岛“2004 英才计划”(04 - 3 - JJ - 11); 崂山区崂山茶标准化技术研究 (LS - 05 - KJ1 - 40)

作者简介: 康海宁 (1983 -), 女, 江西遂川人, 硕士; 王小如, 联系人, Tel: 0532 - 88963253, E-mail: m2elp@fio.org.cn

防癌症,降低血糖血脂,预防肝脏及冠状动脉粥样硬化,捕集体内自由基等多方面的药理功能^[3-4]。

1976年 Hoefler等人^[5]首次将反相 HPLC法用于茶提取液中儿茶素的分析,直到 1996年 Go^[6]等发展了同时分析 8种儿茶素的 LC/UV方法,但该分离方法的梯度体系复杂且分离效果又依靠柱温的变化。Dalluge等^[7]利用常见的商业柱及简单的流动相使绿茶中 6种主要的儿茶素和咖啡碱获得了良好的分离,重点讨论了两对异构体 GCG/EGCG和 C/EC的基线分离。国内采用反相 HPLC测定茶叶中儿茶素的文献也有报道^[8-11]。由于(-)-没食子儿茶素(GC)在茶叶中的含量较低,在 278 nm处吸收微弱,且(-)-没食子儿茶素(GC)和没食子酸(GA)易发生共洗脱^[12],所以同步测定难度较大。本工作采用二极管阵列检测器在 210 nm对 GC, 278 nm对其它组分进行了定量测定,并采用 ESI TOF-MS对其相对分子质量进行了准确测定,用所建立的 HPLC方法测定了 33个不同种类的茶叶中 6种组分的含量,并以此为指标,用聚类分析对不同种类的茶叶进行了合理分类,并能反映茶叶品质的变化。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Agilent 1100高效液相色谱仪(美国 Agilent公司):四元泵, DAD二极管阵列检测器; G1969A ESI TOF-MS电喷雾飞行时间质谱仪(美国 Agilent公司); M IKRO 22R 冷冻离心机(德国); Milli Q-50超纯水系统(美国 millipore公司)。

甲醇(HPLC级)购于美国 Tedia公司,乙腈(HPLC级)购于德国 Merck公司,三氟乙酸购于美国 Sigma公司,超纯水(自制)。

标准品:咖啡碱,购于中国药品生物制品检定所,(-)-ECG购于法国 MP Biomedicals公司,(-)-EGCG,(-)-EGC,(-)-GC购于美国 Sigma公司,(-)-EC购于 Fluka公司。分别用色谱纯甲醇配制成 1 000 mg·L⁻¹的标准储备液。

1.2 样品处理

准确称取 0.5 g茶叶样品于 100 mL锥形瓶中,加入 50 mL 90 °C的热水,在 90 °C的水浴中振荡,持续浸提 10 min后,离心 10 min(转速 6 000 r/min),取 10 mL上层清液于 50 mL容量瓶中,用超纯水稀释至刻度,过 0.45 μm微孔滤膜待测。

1.3 色谱条件

色谱柱为 Sinochrom ODS-BP(4.6 mm i. d. ×200 mm, 5 μm, 大连依利特公司),流动相 A为甲醇, B为 0.05%三氟乙酸水溶液,梯度洗脱程序为: 13% A(5 min) $\xrightarrow{10\text{ min}}$ 20% A(5 min) $\xrightarrow{5\text{ min}}$ 25% A(5 min) $\xrightarrow{15\text{ min}}$ 40% A $\xrightarrow{15\text{ min}}$ 80% A, 流速 0.8 mL/min, 进样量 10 μL。

1.4 飞行时间质谱(TOF-MS)条件

电喷雾正离子模式,毛细管电压 3.5 kV,碰撞电压 150 V,干燥气温度 350 °C,干燥气流速 12 L/min(N₂),辅助喷雾气压 3.1 ×10⁵ Pa。

2 结果与讨论

2.1 实验条件的优化

以武夷岩茶(编号为 SJL1,样品来源于福建武夷山茶叶基地,为 2004年秋茶)为实验样本,进行了一系列实验条件的优化。

2.1.1 提取溶剂的选择 实验比较了 100%甲醇、50%甲醇和纯水作为提取溶剂的提取效率。实验结果表明,100%、50%甲醇提取的茶叶溶液颜色较深,内含较多色素类物质,杂质干扰严重,色谱峰分离度不好;茶叶水提液中 6个目标成分的提取效率高,干扰少,色谱峰分离度较好,检测灵敏度高,故采用纯水做为提取溶剂。

2.1.2 提取方法与时间的选择 以水为提取溶剂,比较了超声提取和水浴加热(90 °C)提取不同时间 6种组分的提取效率,按“1.3 节条件测定。实验结果表明,6种组分的浸出量随着超声时间的延长而有所增加,但总的来说,水浴加热提取的效率要优于超声提取,加热提取时间对于有效组分的浸提影

响并不显著，只有 GC 的浸出量随着提取时间的增加而明显增大，茶叶中 6 种组分的浸出总量在 10 min 时最大。由于提取过程是在较高温度下 (90 °C) 进行，儿茶素很容易被氧化，所以提取时间不宜过长，以免儿茶素发生氧化，不利于准确测定。权衡各组分的提取，选择水浴加热提取 10 min 为宜。

2.1.3 提取温度的选择 实验比较了 5 个不同温度 100、90、80、70、60 °C 对茶叶中各组分提取效率影响，按“1.3 节条件测定。实验发现，温度的影响并不显著，100 °C 提取所得到的色谱图，色谱峰个数最多，总峰面积也最大。GC、EGC、咖啡碱在 100 °C 时浸出最大，EGCG、EC、ECG 在 90 °C 浸出最大，故提取温度应该选择在 90~100 °C 之间为宜，实验最后选择 90 °C 为提取温度。

2.1.4 不同流动相体系及检测波长的选择 实验考察了甲醇 - 水，甲醇 - 0.05% 三氟乙酸水溶液，乙腈 - 0.05% 三氟乙酸水溶液 3 种不同的流动相体系，结果表明，甲醇 - 0.05% 三氟乙酸水溶液体系的洗脱效果最好，加入少量三氟乙酸，可以改善峰形，防止峰的拖尾，有利于提高分离度，在酸性体系下，也可以防止儿茶素在中性或碱性条件下的氧化。本实验采用梯度洗脱，选择 278 nm 为检测波长，但是由于茶叶中 GC 组分的含量较低，在 278 nm 的吸收较小，定量测定存在较大误差，但其在 210 nm 处有很强的吸收，故仅对 GC 选择在 210 nm 处进行定量分析。本实验采用 DAD 检测器，可以实现 210 nm 和 278 nm 双波长的同时检测。

2.2 标准工作曲线及线性范围

移取一定体积的标准储备液，配制 GC、EGCG、EC、ECG 各为 100 mg · L⁻¹，EGC 为 300 mg · L⁻¹，咖啡碱为 50 mg · L⁻¹ 的混合标准溶液。以进样质量 m (μg) 为横坐标，色谱峰峰面积 A 为纵坐标作图，得线性回归方程见表 1。

表 1 6 种组分的线性回归方程

Table 1 Linearity of calibration curves of six components

Retention time t/min	Standard component	Regression equation	Correlation coefficient r	Linear range m /μg	LOD m /ng
11.433	GC	A = 18 861 m + 92 683 (210 nm)	0.999 9	0.05~1.00	7.5
21.813	EGC	A = 224.52 m - 2 509.2 (278 nm)	1.000 0	0.20~4.00	16.5
26.823	Caffeine	A = 3 268.2 m + 3 792.8 (278 nm)	0.999 6	0.05~1.00	7.4
29.842	EGCG	A = 1 396.7 m - 52 092 (278 nm)	0.999 8	0.20~4.00	25.0
33.696	EC	A = 674.13 m + 1 705.1 (278 nm)	0.999 8	0.05~1.00	20.0
44.647	ECG	A = 2 488.9 m - 4 316.9 (278 nm)	1.000 0	0.05~1.00	11.5

2.3 定性分析

根据混标的保留时间及质谱准确性。混标的色谱图见图 1，庐山云雾茶 (YW32) HPLC/DAD - ESI TOF - MS 分析的总离子流图见图 2。

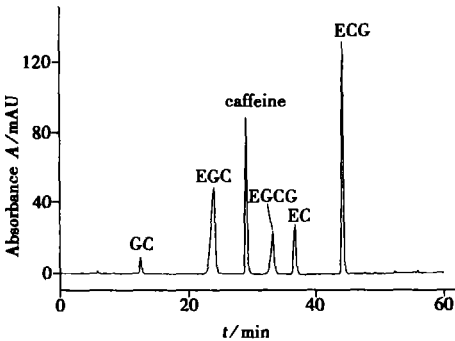


图 1 混和标准溶液的色谱图(278 nm)
Fig. 1 Chromatogram of mixed standards
of 6 components at 278 nm

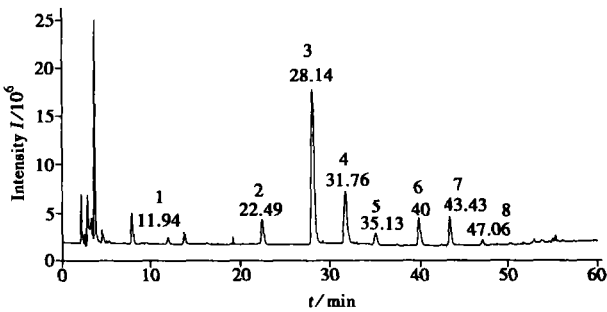


图 2 庐山云雾茶 (YW32) 的 ESI TOF - MS
总离子流图
Fig. 2 TIC of Lushan Yunwu tea (YW32)
1. GC; 2. EGC; 3. caffeine; 4. EGCG; 5. EC;
6. GCG; 7. ECG; 8. CG

通过对总离子流图的分析，可找到 6 种待测目标组分以及这些组分的同分异构体，且质谱信息与

各标准品的质谱信息对应一致，各峰的两侧和峰中心得出的质谱图完全一致，表明此条件下其它组分对于此 6 组分的分析无干扰，证明了用前述的 HPLC/DAD 进行定量分析的方法可行。

2.4 方法学考察

2.4.1 稳定性 以武夷岩茶 (编号为 SJL1)样品的水提溶液为供试品，分别在 0、2、4、8、12、30 h 测定其水提液的稳定性。实验结果表明，样品在 0~12 h内稳定性保持良好，30 h时样品成分的浓度发生较大变化。因此，样品应在处理后 12 h内进行 HPLC测定。

2.4.2 重复性 以武夷岩茶 (编号为 SJL1)样品为供试品，平行取样 6份按 1.2 节进行样品处理后，经 HPLC测定，结果表明，各色谱峰的相对保留时间的 RSD 不超过 1.4%，相对峰面积的 RSD 不超过 3.3%，说明本方法重复性良好。

2.4.3 回收率 精密称取庐山云雾茶 (编号 YW32) 3份，分别加入已精密称定的儿茶素和咖啡碱标准品，按“1.2 处理方法将其制成供试品溶液，按“1.3 色谱条件测定加样回收率，结果见表 2。由表 2 可以看出回收率结果令人满意。

表 2 回收率实验结果 (n=3)
Table 3 The results of recovery experiments(n=3)

Component	Original <i>m</i> /mg	Added <i>m</i> _A /mg	Found <i>m</i> _F /mg	Recovery <i>R</i> /%	RSD <i>s_r</i> /%
GC	1.3	1.3	2.5	96	4.9
EGC	23.7	18.0	41.2	99	1.3
Caffeine	12.2	15.1	27.3	100	0.7
EGCG	38.0	41.5	81.3	102	0.7
EC	8.3	7.7	15.8	99	2.2
ECG	10.0	11.3	21.1	99	1.5

2.5 实际样品测定结果

采用本方法测定 33个茶叶样品中这 6种组分的含量，结果见表 3。

表 3 茶叶样品中 6种组分含量
Table 3 Contents of six components in tea samples

Sample No	Number	Sampling date	<i>w_R</i> / (mg · g ⁻¹)					
			GC	EGC	caffeine	EGCG	EC	ECG
1	YW32	Autumn, 2004	2.6	47.3	24.4	76.0	16.7	20.0
2	YW85	Autumn, 2004	2.3	34.7	34.9	96.8	12.1	24.5
3	YW145	Autumn, 2004	2.5	36.1	32.5	104.0	11.3	25.1
4	GGN	Autumn, 2004	1.2	14.3	39.9	122.8	7.7	21.6
5	LXC	Autumn, 2004	0.7	17.1	46.2	149.3	6.2	26.7
6	PUER-2	Autumn, 2004	nd*	nd	33.4	nd	nd	0.7
7	PUER-1	Autumn, 2004	nd	nd	33.9	nd	3.0	nd
8	PUER-T	Autumn, 2004	nd	nd	35.2	nd	3.1	nd
9	BLGF	Autumn, 2004	nd	5.8	37.1	6.5	nd	1.7
10	HSC	Autumn, 2004	nd	6.5	26.0	5.8	nd	20.4
11	XP50	Autumn, 2004	2.2	41.7	27.5	60.0	10.5	8.7
12	XP100	Autumn, 2004	1.9	44.5	25.8	66.8	10.2	8.8
13	XP130	Autumn, 2004	1.6	43.0	26.7	69.7	9.9	9.2
14	XP200	Autumn, 2004	1.4	42.5	23.1	62.5	10.1	8.3
15	XP250	Autumn, 2004	1.6	36.6	20.8	61.7	8.8	8.5
16	XP400	Autumn, 2004	1.8	36.6	21.0	65.6	8.6	8.9
17	GD125	Autumn, 2004	2.3	64.1	16.0	56.9	10.4	5.7
18	GD180	Autumn, 2004	1.4	36.8	17.6	53.0	8.7	7.2
19	XH80	Autumn, 2004	1.9	41.4	20.5	52.6	7.8	6.0
20	XH120	Autumn, 2004	1.4	42.8	17.1	50.3	10.0	7.3
21	XH180	Autumn, 2004	1.4	34.9	17.1	54.3	8.3	7.5
22	FH40	Autumn, 2004	0.5	62.5	42.0	91.5	nd	7.6
23	FH150	Autumn, 2004	0.9	29.2	34.9	125.0	4.5	13.0

(续表 3)

Sample No	Number	Sampling date	$w_B / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$				
			GC	EGC	caffeine	EGCG	EC
24	FH400	Autumn, 2004	0.7	14.5	33.1	131.4	1.7
25	DPZ1	Autumn, 2004	2.6	31.4	23.5	43.2	9.3
26	SJL1	Autumn, 2004	1.4	29.6	24.5	43.6	8.7
27	DPZ2	Autumn, 2004	1.9	33.4	27.2	50.1	9.0
28	SJL2	Autumn, 2004	1.2	26.5	26.3	45.2	7.0
29	DPZ1J	Autumn, 2004	2.3	36.0	18.6	50.1	11.2
30	SJL1J	Autumn, 2004	2.5	42.7	19.2	57.7	11.8
31	LB	2005 - 1 - 7	nd	13.1	31.9	6.5	3.5
32	LO	2004 - 9 - 15	1.2	24.4	31.6	58.2	5.9
33	LG	2005 - 1 - 23	1.7	37.1	31.3	83.5	9.3

*: nd no detected; 1 - 3. 庐山云雾茶 (Lushan yunwu tea); 4. 狗牯脑 (Gougunao); 5. 老仙茶 (Laoxian tea); 6. 二级普洱茶 (2nd grade puer tea); 7. 一级普洱茶 (1st grade puer tea); 8. 特级普洱茶 (extra grade puer tea); 9. 白琳工夫 (Bailing gongfu tea); 10. 红碎茶 (Hongsui tea); 11 - 21. 铁观音 1 - 11 (Tieguanyin tea 1 - 11); 22 - 24. 凤凰单枞 1 - 3 (Fenghuang tea 1 - 3); 25 - 30. 武夷岩茶 1 - 6 (Wuyi tea 1 - 6); 31. 立顿红茶 (Lipton red tea); 32. 立顿乌龙茶 (Lipton Wulong tea); 33. 立顿绿茶 (Lipton green tea)

2.6 33个茶叶样品的聚类分析

采用 SPSS11.5 软件包中的聚类分析程序对 33 个茶叶样品进行聚类分组。在方法上采用欧式距离测量, 每两样本间用 Average Linkage 法连接, 聚类结果见图 3。

从图 3 中可知, 当取临界值为 20 时, 33 个茶叶样品分别聚为 3 类, 第 1 类包含了 3 个红茶, 3 个黑茶。红茶为发酵茶, 黑茶为后发酵茶, 两者由于发酵程度较高, 儿茶素发生氧化, 含量偏低, 红茶中未检测出 GC 和 EC 两种儿茶素, 黑茶中仅检出少量 EC 和 ECG, 红茶和黑茶由于儿茶素含量低聚为一类。第 2 类中包含了 4 个绿茶样本和 18 个乌龙茶样本, 而 4 个绿茶中的 3 个庐山云雾茶聚为一小类, 立顿绿茶和 18 个福建乌龙茶样本聚为一大类, 从表 3 可知, 立顿绿茶中 6 组分的含量水平与 18 个乌龙茶相当, 因而聚为一类。乌龙茶虽为半发酵茶, 但其发酵程度较轻, 抗氧化的儿茶素含量与绿茶相当, 某些儿茶素含量甚至高于绿茶, 不同产地的乌龙茶由于加工工艺不同, 儿茶素含量有较大差别, 广东的凤凰单枞茶 EGCG, ECG 和咖啡碱含量明显高于福建乌龙茶, 也高于庐山云雾茶, 和另外两个江西绿茶聚为第三类。聚类结果表明, 以 6 种组分含量为指标, 可以对不同种类、不同产地的茶叶进行合理区分, 体现不同茶叶之间的种类、产地和工艺差别。

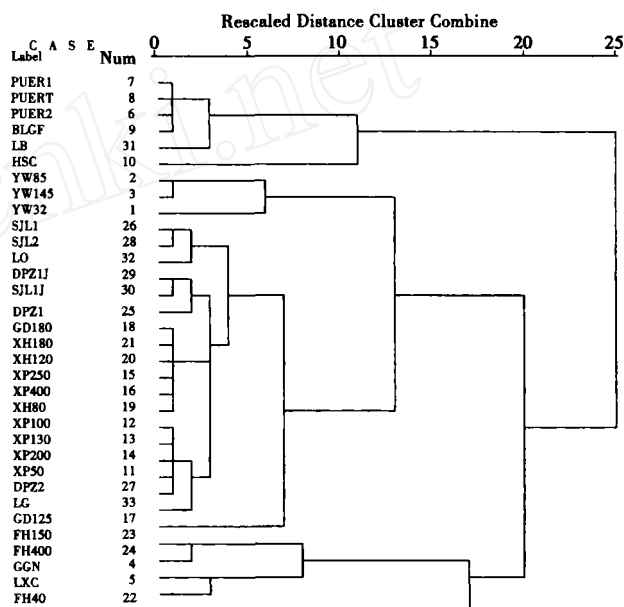


图 3 33 个茶叶样品系统聚类分析图

Fig. 3 Dendrogram of 33 tea samples using cluster analysis

3 结 论

采用反相高效液相色谱 - 二极管阵列检测器定量测量了茶叶中的 6 种活性组分, 优化了提取条件, 并采用标准物质和电喷雾飞行时间质谱 (ESI TOF - MS) 综合定性, 提高了测定的准确性, 并建立了茶叶中 GC 的定量分析方法。

用所建立方法进行了 33 个茶叶样本的定量分析, 以 6 种组分含量为指标, 采用聚类分析方法对 33 个茶叶样品进行了合理分类, 该分类方法可对茶叶的种类进行判别, 并能反映茶叶的品质变化。该项工作是对茶叶中活性组分用于聚类分析的一次探讨。

参考文献:

- [1] 魏 洪, 丁明玉. 茶多酚的色谱分析法 [J]. 色谱, 2000, 18(1): 35 - 38

(下转第 220 页)

- [7] 赵振华, 田德海, 全文熠. 尿中 1-羟基芘的同步荧光测定法[J]. 环境化学, 1994, 13(2): 141 - 145.
- [8] 张 勇, 王淑红, 朱亚先, 等. 同步荧光法检测鱼胆汁中的 1-羟基芘[J]. 分析化学, 2002, 30(4): 467 - 469.
- [9] GIESSING A M B, MAYER L M, FORBES T L. Synchronous fluorescence spectrometry of 1-hydroxypyrene: a rapid screening method for identification of PAH exposure in tissue from marine polychaetes[J]. Marine Environmental Research, 2003, 56: 599 - 615.
- [10] KUO C T, CHEN H W, CHEN J L. Determination of 1-hydroxypyrene in children urine using column-switching liquid chromatography and fluorescence detection[J]. J Chromatogr, B, 2004, 805: 187 - 193.
- [11] RODA A, SMON I P, MIRASOL I M, et al. Development of a chemiluminescent enzyme immunoassay for urinary 1-hydroxypyrene[J]. Anal Bio Chem, 2002, 372: 751 - 758.
- [12] CASTRO A A, WAGENER A L R, FARIAS P A M, et al. Adsorptive stripping voltammetry of 1-hydroxypyrene at the thin-film mercury electrode-basis for quantitative determination of PAH metabolite in biological materials[J]. Anal Chim Acta, 2004, 521: 201 - 207.
- [13] LI K, WOODWARD L A, KARU A E, et al. Immunochemical detection of polycyclic aromatic hydrocarbons and 1-hydroxypyrene in water and sediment samples[J]. Anal Chim Acta, 2000, 419: 1 - 8.
- [14] HUANG C Z, LI K A, TONG S Y. Determination of nanograms of nucleic acids by their enhancement effect on the resonance light scattering of the cobalt(II)/4-[(5-chloro-2-pyridyl)azo]-1,3-diamino-benzene complex[J]. Anal Chem, 1997, 69: 514 - 520.
- [15] 陈 颢, 刘绍璞, 罗红群. 乙基紫-阴离子表面活性剂体系的共振瑞利散射光谱及其分析应用[J]. 分析化学, 2004, 32(1): 19 - 24.
- [16] WANG M, YANG J H, WU X, et al. Study of the interaction of nucleic acids with acridine red and CTMAB by a resonance light scattering technique and determination of nucleic acids at nanogram levels[J]. Anal Chim Acta, 2000, 422(2): 151 - 158.
- [17] 李晓华, 冷曙光, 郭 君, 等. 改良的高效液相色谱法测定尿中 1-羟基芘[J]. 卫生研究, 2003, 32(6): 616 - 617.

(上接第 215 页)

- [2] 赵和涛. 茶叶中特殊化学物质及开发利用[J]. 热带作物科技, 1995, 5: 12 - 14.
- [3] LI J K. Survey of catechins, gallic acid and methylxanthines in green, oolong, pu-erh and black teas[J]. J Agric food Chem, 1998, 46: 3635 - 3642.
- [4] JANKON J, SELMAN S H, SWIERCZ R, et al. Why drinking green tea could prevent cancer[J]. Nature, 1997, 387: 561.
- [5] HOEFLER A C, COGGON P. Reversed-phase high-performance liquid chromatography of tea constituents[J]. J Chromatogr, 1976, 129: 460 - 463.
- [6] GOTO T, YOSHIDA Y, KISO M, et al. Simultaneous analysis of individual catechins and caffeine in green tea[J]. J Chromatogr, A, 1996, 749(2): 295 - 299.
- [7] DALLUGE J J, NELSON B C, THOMAS J B, et al. Selection of column and gradient elution system for the separation of catechins in green tea using high-performance liquid chromatography[J]. J Chromatogr, A, 1998, 793(2): 264 - 274.
- [8] 钟世安, 周春山, 李宇萍. 反相高效液相色谱法同时测定茶叶中六种儿茶素组分的研究[J]. 理化检验-化学分册, 2003, 39(9): 542 - 544.
- [9] 张 莉, 段宏瑾, 方洪钜, 等. 茶叶茶素和生物碱成分的 HPLC 分析[J]. 茶叶科学, 1995, 15(2): 141 - 144.
- [10] 罗晓明, 蒋雪薇. 高效液相色谱快速测定茶叶中儿茶素的含量[J]. 湖北化工, 2003, 1: 46 - 48.
- [11] 凌 云, 赵云峰, 李志军, 等. 茶叶及茶饮料中儿茶素和咖啡因的多组分 HPLC 分析方法[J]. 卫生研究, 2005, 34(2): 187 - 190.
- [12] PELLO M, BONOLIM, BIGUZZI B, et al. An investigation in the use of HPLC with UV and MS - electrospray detection for the quantification of tea catechins[J]. Food Chemistry, 2004, 87: 465 - 470.