

# 茶叶及茶多酚中儿茶素的高效液相色谱分析方法研究

戴 军, 王洪新, 陈尚卫, 汤 坚

(无锡轻工大学, 江苏 无锡 214036)

摘要 筛选出 Hypersil BDS C<sub>18</sub>和 Zorbax SB C<sub>18</sub>两种适合同时分离茶叶和茶多酚中 7 种儿茶素和咖啡因的反相柱。采用甲醇-水-醋酸(或三氟醋酸)作流动相,分别以等强度洗脱和梯度洗脱(均在 30 min 内)分离测定了我国 6 种不同产地茶叶样品和 3 种茶多酚样品中 7 种儿茶素的含量。考察了 7 种儿茶素和咖啡因的保留值与流动相组成及柱温的关系,优化了色谱条件及样品前处理方法。用电喷雾电离质谱(ESI-MS)定性确认没食子儿茶素没食子酸酯(GCG)和儿茶素没食子酸酯(CG)两组分,并用高效液相色谱制备两对对照品用于定量分析。

关键词 高效液相色谱,电喷雾电离质谱,保留参数,儿茶素,茶叶,茶多酚

中图分类号:O658 文献标识码:A 文章编号:1000-871X(2001)05-0398-05

## 1 前言

茶叶中儿茶素类化合物是茶叶中含量较丰富的一类功能性活性成分,在新茶中的质量分数(以干叶计)为 12%~32%<sup>[1]</sup>。由于具有广泛的保健和药理功效以及较强的食品抗氧化特性<sup>[1~5]</sup>,茶叶中儿茶素近年来已成为医药和食品研究领域的热点之一。

可用于儿茶素分析的方法有纸色谱(PC)<sup>[6]</sup>、薄层色谱(TLC)<sup>[7]</sup>、气相色谱(GC)<sup>[8,9]</sup>、高效液相色谱(HPLC)<sup>[10~16]</sup>、毛细管区带电泳(CZE)<sup>[17]</sup>和胶束毛细管电动色谱(MEKC)<sup>[18]</sup>等。其中 HPLC 法较为简便、准确。文献报道的 HPLC 方法一般采用反相色谱体系,流动相大多较复杂,一般由乙腈、二甲基甲酰胺(DMF)、乙酸乙酯(EA)和四氢呋喃(THF)等两种以上有机溶剂与缓冲液组成,且同时测定的儿茶素至多有 5 个:表没食子儿茶素((-)-epigallocatechin,EGC),右旋儿茶素((+)-catechin,D-C),表儿茶素((-)-epicatechin,EC),表没食子儿茶素没食子酸酯((-)-epigallocatechin gallate,EGCG),表儿茶素没食子酸酯((-)-epicatechin gallate,ECG)<sup>[10~14]</sup>。有的分离效果不够理想,有的分析时间太长。本文根据对 7 种尚未用于儿茶素分析的反相色谱填料的试验筛选结果,确定在 BDS 和 Zorbax SB C<sub>18</sub>两种选择性较好的反相柱上,采用甲醇-水-醋酸(或三氟醋酸(TFA))作流动相,分别以等强度洗脱和梯度洗脱分离了 7 种儿茶素和咖啡因,分析时间较短(30 min 内)。考察了 7 种儿茶素和咖啡因的保留值与流动相组成的关系,优化了色谱条件及样品前处理方法,并测定了我国 6 种品牌和产地的茶叶样品及部分厂家生产的不同规格的茶多酚产品中 7 种儿茶素的含量。定量所用没食子儿

茶素没食子酸酯((-)-gallocatechin gallate,GCG)和儿茶素没食子酸酯((-)-catechin gallate,CG)两个儿茶素对照品,用 HPLC 自制,并用电喷雾电离质谱(ESI-MS)定性。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与材料

甲醇(色谱纯,淮阴汉邦科技有限公司);醋酸(HAc,分析纯,上海试剂一厂);三氟醋酸(TFA,分析纯,吴江市青云精细化工厂);超纯水(无锡华晶微电子公司)。儿茶素标准品:EGC,D-C,EC,EGCG 和 ECG 纯度均为 98%(Sigma 公司产品)。GCG 和 CG 为自制,纯度≥99%(HPLC 归一化法分析)。

茶叶样品:无锡毫茶(特级,无锡茶叶研究所);西湖龙井(特级,杭州龙坞精制茶厂);碧螺春(二级,苏州吴都碧螺春茶叶有限公司);朗溪月芽(特级,安徽十字铺茶厂);乌龙茶(二级,福建安溪茶厂);绍兴老叶茶(生产茶多酚的原料,无锡世纪生物工程有限公司)。

茶多酚样品:绿宝茶多酚 II 号(无锡绿宝天然添加剂厂生产);世纪茶多酚 I 号(无锡世纪生物工程有限公司生产);杭州茶多酚 III 号(杭州农业部茶叶研究所提供)。

### 2.2 仪器及设备

高效液相色谱仪:HP1050 和 Waters 600/2487。质谱仪:Waters LCZMSD。冷冻干燥机(美国 CONSEL24)。旋转蒸发器(上海玻璃仪器二厂)。电子恒温水浴锅(深圳国华仪器厂)。

### 2.3 样品处理

2.3.1 茶叶样 准确称取 1 g 左右的干茶叶样品于 250 mL 烧杯中,倒入 200 mL 左右已煮沸的超纯

水,并把烧杯保温于 95 ℃ 左右的热水浴中,每隔 30 s 搅拌一次,持续浸提 10 min。取出烧杯,适当冷却后用普通定性滤纸过滤,并用少量超纯水洗涤烧杯和残渣 2~3 次,过滤洗涤液,将滤液全部转入 250 mL 容量瓶中。待瓶内溶液完全冷至室温时,用水定容至刻度,摇匀。取此茶浸提液 3.00 mL 于 10 mL 容量瓶中,用体积比为 70:30:0.05 的 CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O-TFA 混合液稀释至刻度,过滤后通过 Sep-pak C<sub>18</sub> 小柱,流出液用 0.5 μm 微孔膜过滤后作 HPLC 分析。

**2.3.2 茶多酚样** 准确称取 50 mg 左右样品于 100 mL 容量瓶中,用体积比为 1:1 的 CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O 混合溶液溶解并定容至刻度,通过 Sep-pak C<sub>18</sub> 小柱处理后,再用 0.5 μm 微孔膜过滤,滤液供 HPLC 分析使用。

## 2.4 色谱条件

( I ) 色谱柱:Zorbax SB C<sub>18</sub>(4.6 mm i. d. × 250 mm, 5 μm) 流动相:等强度洗脱为 CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O-TFA(体积比为 25:75:0.05) 梯度洗脱的流动相 A 为甲醇,流动相 B 为体积分数为 0.05% 的 TFA 水溶液,梯度程序为 22% A(4 min)  $\xrightarrow{11 \text{ min}}$  40% A(6 min)  $\xrightarrow{4 \text{ min}}$  22% A。A 的体积分数恒定在 22%(即处于初始状态)平衡 5 min,以便下一次进样。检测波长:278 nm 或 210 nm,流速:1 mL/min;柱温:35 ℃。

( II ) 色谱柱:Hypersil BDS C<sub>18</sub>(250 mm × 4.6 mm i. d., 5 μm) 流动相:CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O-HAc(体积比为 26:74:0.5) 其他条件同( I )。

## 3 结果与讨论

### 3.1 色谱条件的优化

#### 3.1.1 柱系统的选择

以甲醇-水-醋酸(或三氟醋酸)作流动相,试验了以下 7 种品牌的反相色谱柱对茶叶中儿茶素及咖啡因的分离效果:Zorbax ODS, Lichrospher C<sub>18</sub>, Symmetry C<sub>18</sub>, Hypersil BDS C<sub>18</sub>, Zorbax SB C<sub>18</sub>, Nova-pak phenyl 及 Symmetry Shield RP C<sub>18</sub>。结果表明:Hypersil BDS C<sub>18</sub>和 Zorbax SB C<sub>18</sub>两种填料的分离选择性和分离度较好,其他填料不能同时分离所有上述 7 种儿茶素及咖啡因,总有少数或个别儿茶素分离不开或峰形较差<sup>[19]</sup>。图 1、图 2 和图 3 分别是龙井茶样、碧螺春茶样及世纪茶多酚 I 号样品在不同条件下的色谱图。

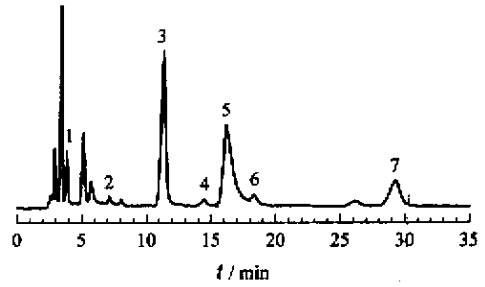


图 1 龙井茶样在 Zorbax SB C<sub>18</sub>柱上的色谱分离图

Fig.1 Chromatogram of Longjing Tea on Zorbax SB C<sub>18</sub> column

Mobile phase: methanol-water-trifluoro acetic acid(25:75:0.05, V/V); detection wavelength 278 nm; flow rate: 1 mL/min; column temperature 35 ℃.

Peak identification: 1. EGC; 2. D-C; 3. EGCG; 4. EC; 5. CAF; 6. CGC; 7. ECG.

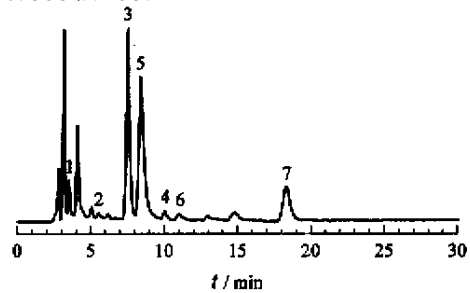


图 2 碧螺春茶样在 Hypersil BDS C<sub>18</sub>柱上的色谱分离图

Fig.2 Chromatogram of Biluochun Tea on Hypersil BDS C<sub>18</sub> column

Mobile phase: methanol-water-acetic acid(26:74:0.5, V/V); detection wavelength: 278 nm; flow rate: 1 mL/min; column temperature 35 ℃.

Peak identification is the same as in Fig. 1.

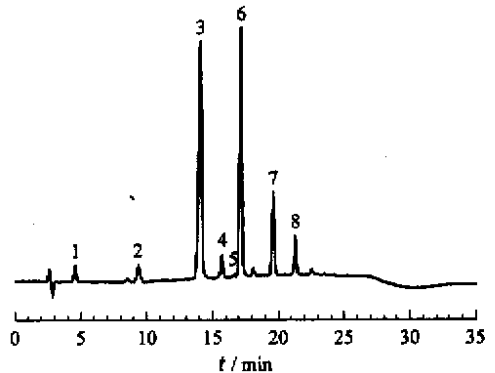


图 3 世纪茶多酚 I 号在 Zorbax SB C<sub>18</sub>柱上分离的色谱图

Fig.3 Chromatogram of catechins in Century Green Tea Polyphenol I on Zorbax SB C<sub>18</sub> column

Mobile phase: A, methanol, B, 0.05% trifluoro acetic acid solution; elution procedure: 22% A(4 min)  $\xrightarrow{11 \text{ min}}$  40% A(6 min)  $\xrightarrow{4 \text{ min}}$  22% A; detection wavelength 210 nm.

Peak identification: 8. CG; others are same as in Fig. 1.

#### 3.1.2 流动相组成的优化

**甲醇浓度的影响和选择** 考察了 Hypersil BDS C<sub>18</sub>和 Zorbax SB C<sub>18</sub>两个柱系统条件下,不同甲醇浓度对儿茶素保留值及分离度的影响,其关系见图 4。

Hypersil BDS C<sub>18</sub>柱上的关系图(略)的变化趋势与图 4 相似<sup>[19]</sup>。结果显示:在两个柱系统中甲醇的最佳比例均在 25%左右,且儿茶素和咖啡因的容量因子的对数与甲醇浓度之间均呈线性负相关<sup>[19]</sup>。

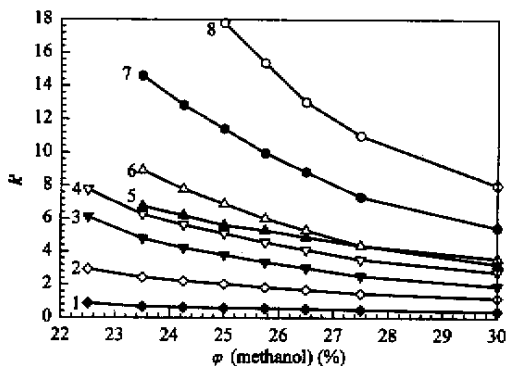


图 4 儿茶素在 Zorbax SB C<sub>18</sub>柱上的容量因子与流动相中甲醇含量的关系

Fig.4 Effect of volume proportion of methanol in mobile phase on capacity factor of catechins on Zorbax SB C<sub>18</sub> column

1. EGC 2. D-C 3. EGCG 4. EC 5. CAF 6. GCG 7. ECG 8. CG.

**酸度的影响和选择** 在所选择的最佳甲醇比例条件下,考察了不加酸和加酸量不同(HAc 0.1% ~ 0.7%; TFA 0.02% ~ 0.1%)时对儿茶素的保留值及分离度的影响,在 Hypersil BDS C<sub>18</sub>和 Zorbax SB C<sub>18</sub>两个柱系统条件下的试验结果均表明(1)流动相中不加酸时,峰形较差;加酸后峰形变得较尖锐对称,儿茶素的响应值显著增大,分离度也有所改善。

(2)流动相中加入一定量的酸(HAc 0.1%; TFA 0.01%)后,儿茶素上酚羟基的解离受到抑制,致使保留值不同程度地有所增大,当酸度进一步增大时,保留值变化不大,平缓减小(见图 5)。Hypersil BDS C<sub>18</sub>柱上的关系图(略)的变化趋势与图 5 相似。这可能是由于 HAc 和 TFA 浓度较大时会干扰儿茶素的“双保留”,竞争参与“疏溶剂效应”和“亲硅羟基效应”<sup>[20]</sup>。另外,咖啡因的结构与儿茶素不同,带有碱

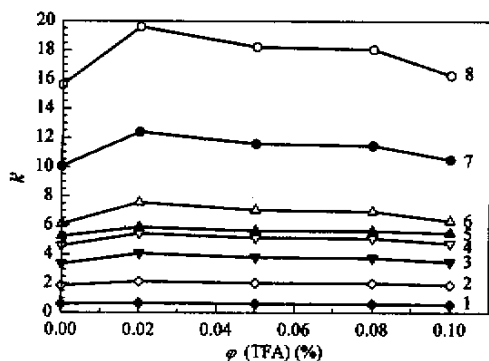


图 5 儿茶素在 Zorbax SB C<sub>18</sub>柱上的容量因子与酸含量的关系

Fig.5 Effect of volume proportion of acid in mobile phase on capacity factor of catechins on Zorbax SB C<sub>18</sub> column

1. EGC 2. D-C 3. EGCG 4. EC 5. CAF 6. GCG 7. ECG 8. CG.

性,它的保留值受酸度影响的趋势与儿茶素却相似,这可能是因为:有了一定的酸度,咖啡因即可在一定程度上与 HAc 或 TFA 形成离子对,因而保留值有所增加;当酸度进一步增大时,由于咖啡因的亲硅羟基效应显著削弱甚至消失,故 *k'* 值逐渐变小。(3)为使儿茶素的峰形较好,流动相中应加入一定量的酸。酸度可选择为:在 Zorbax SB C<sub>18</sub>柱上用体积分数为 0.05% 的 TFA,在 Hypersil BDS C<sub>18</sub>柱上用体积分数为 0.5% 的 HAc。

曾试验比较了 HAc 和 TFA 两种酸在同一根柱上对儿茶素的选择性和分离度的影响,结果是:两者没有大的区别,在一定的酸度条件下,两种酸可以互相取代使用。

**洗脱方式** 儿茶素在 Hypersil BDS C<sub>18</sub>柱上的分析时间较短,等强度洗脱即可。在 Zorbax SB C<sub>18</sub>柱上等强度洗脱时间较长(见图 1),为此,摸索出较理想的梯度洗脱条件(见“2.4”节 I),各组分的谱峰间距更均匀合适,分析时间缩短,且峰形更好(见图 3)。

### 3.1.3 柱温

在两种色谱柱系统中,分别试验了柱温对儿茶素和咖啡因的保留值的影响,结果表明:随着柱温的升高,在两种柱上儿茶素和咖啡因的容量因子都显著减小。兼顾分离度和分析时间,柱温均宜选为 35 °C ~ 40 °C<sup>[19]</sup>。

### 3.1.4 检测波长

儿茶素在 210 nm 左右和 270 nm ~ 280 nm 有两个最大吸收,且 210 nm 处的检测灵敏度大大高于 278 nm 处的检测灵敏度,但梯度洗脱时,在 210 nm 检测时基线漂移较明显<sup>[19]</sup>。因此根据不同情况可分别采用检测波长为 210 nm 或 278 nm,或者两个波长同时检测。

### 3.2 色谱峰的定性

本文对儿茶素色谱峰的定性,主要根据对照品的保留时间或结合紫外光谱图对照定性。对于 GCG 和 CG 两个儿茶素的色谱峰,因缺少 Sigma 标准品难以确认,为此,以茶多酚为原料,用 HPLC 分离收集了多个未知峰组分,分别作电喷雾电离质谱(ESI-MS)分析<sup>[19]</sup>。证实图 3 中的 6 号和 8 号色谱峰分别为 GCG 和 CG(GCG 和 CG 的相对分子质量分别为 458 和 442)(见图 6)。图 1 和图 2 中的 6 号峰也相应被确认为 GCG(CG 未检出)。外标法定量分析所用的 GCG 和 CG 对照品,即是据此定性结果在半制备柱上收集制得的<sup>[19]</sup>。笔者为了制备和鉴定儿茶素,曾用 HPLC 分离纯化了上述 7 种儿茶素单体,并对它们作了四谱分析,其结果均与其相应的结构及文献中的有关标准图谱吻合<sup>[21]</sup>。

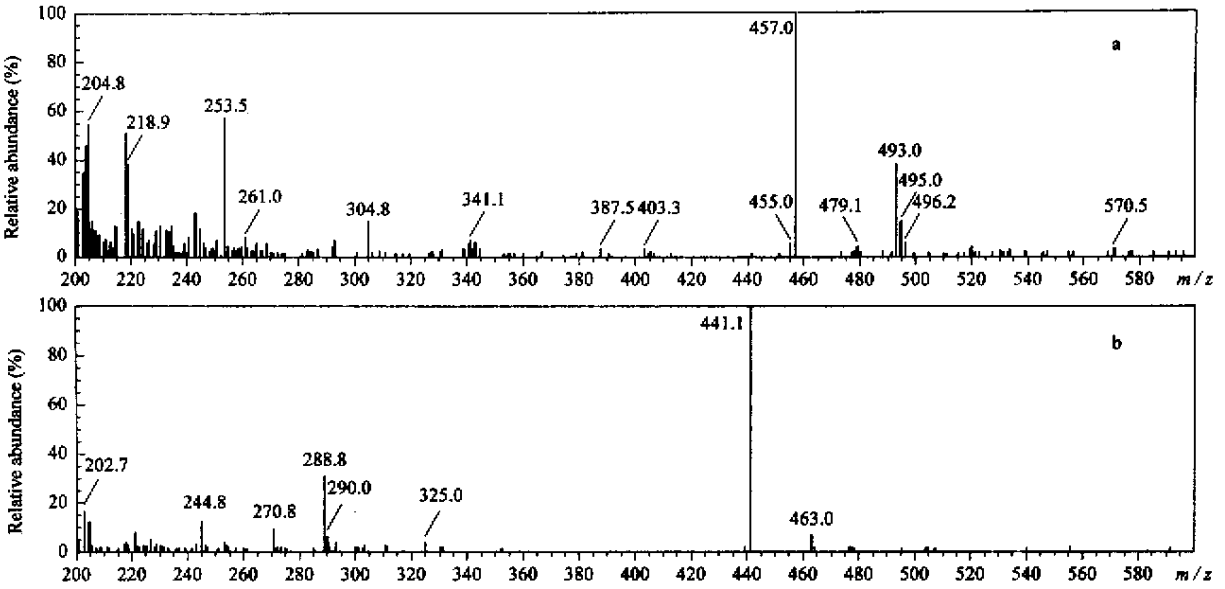


图 6 图 3 中的 6 号 (a) 和 8 号 (b) 色谱峰的电喷雾质谱图

Fig. 6 Electrospray ionization mass spectra of peak No. 6 (a) and peak No. 8 (b) in Fig. 3

### 3.3 儿茶素的检测线性和检测限

在覆盖上述所有茶叶和茶多酚样品中儿茶素含量范围内,考察了儿茶素在 Zorbax SB C<sub>18</sub> 柱上分离、用 Waters 2487 检测器检测时的线性关系。将标准液逐级稀释进样,测其峰高响应值及基线噪音强度,以二倍信噪比计算检出限。结果表明:峰高与儿茶素含量线性关系良好 ( $r > 0.998$ );检测波长为 210 nm 时,检测限为 0.20 ng ~ 1.29 ng;检测波长为 278 nm 时,检测限为 1.15 ng ~ 2.75 ng<sup>[19]</sup>。

### 3.4 样品预处理

对于茶叶样品中儿茶素的提取方法,据文献报道<sup>[14]</sup>,主要有下列 3 种:1. 用热水或沸水浸提;2. 用甲醇或乙醇浸提;3. 用甲醇回流 1 h。比较 3 者,第二种方法的儿茶素提取率最高,但提取液中色素等弱极性杂质含量较高;第一种方法提取率稍低,浸提液中弱极性杂质含量也较低;第三种方法儿茶素降解和转化严重。文献中大多采用第一种方法。笔者

试验了热水浸提的温度和时间对儿茶素提取量的影响,结果表明:在 90 °C ~ 95 °C 浸提 10 min,儿茶素的提取率较高,损失或转化率最低。因此,本方法选择在此条件下热水浸提。经试验发现,将茶浸提液用 CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O-TFA (体积比为 70:30:0.05) 混合液处理后,大分子物质较易凝聚沉淀,过滤快速方便,此步可防止多糖(包括果胶)、蛋白质等进入色谱柱。本文所用的茶多酚产品均是采用有机溶剂萃取得到,其中不含大分子,但含少量弱极性杂质如黄酮、色素等,故需用 Sep-pak C<sub>18</sub> 小柱净化。茶浸提液最后用小柱处理也是为此目的,以进一步减少分析柱的污染。

### 3.5 茶叶和茶多酚样品中儿茶素的分析结果

以外标法测定了 4 种新绿茶(秋茶)、一种半发酵茶(乌龙茶)、一种茶多酚的生产原料(老叶茶)以及 3 种茶多酚产品中儿茶素含量,结果列于表 1。部分样品色谱图见图 1、图 2 和图 3。

表 1 茶叶和茶多酚样品中儿茶素的分析结果(茶叶,  $n = 4$ ; 茶多酚,  $n = 5$ )

Table 1 The analytical results of catechins in tea and green tea polyphenol (GTP) samples (for tea,  $n = 4$ ; for GTP,  $n = 5$ ) %

Sample	EGC		D-C		EGCG		EC		GCG		ECG		CG		Total
	$w$ <sup>1)</sup>	RSD	$w$	RSD	$w$	RSD	$w$	RSD	$w$	RSD	$w$	RSD	$w$	RSD	
Wuxi Hao Tea	3.33	3.85	0.82	3.13	10.01	2.84	0.92	3.54	0.80	3.77	2.98	2.33	-	-	18.86
Biluochun Tea	4.84	3.17	1.05	2.19	6.26	3.17	1.16	3.03	0.82	3.94	1.90	4.04	-	-	16.03
West-lake Longjing Tea	4.47	2.99	0.55	3.72	5.15	3.06	0.56	4.10	0.26	4.51	1.51	3.36	-	-	12.51
Langxi Yueya Tea	6.93	3.04	0.48	4.30	5.02	2.42	0.44	3.89	0.68	2.83	1.76	2.95	-	-	15.32
Wulong Tea	2.47	4.78	- <sup>2)</sup>	-	3.20	2.95	0.59	3.74	0.18	4.06	0.83	3.28	-	-	7.27
Shaoxing Aged Leave Tea	0.94	4.51	0.16	5.39	1.85	3.42	0.82	2.96	0.47	4.33	0.66	4.42	0.081	5.02	4.98
Lübao GTP II	1.29	3.67	3.94	3.16	38.47	2.84	4.13	2.95	32.24	3.29	8.79	2.38	3.15	4.26	92.01
Century GTP I	0.26	3.75	3.08	3.49	47.79	2.63	8.43	3.25	9.18	3.26	23.82	1.97	0.71	3.69	93.27
Hangzhou GTP III	1.85	2.09	2.92	3.56	12.72	2.80	2.83	4.50	8.82	2.74	4.68	3.21	1.66	3.13	35.48

1)  $w$ : the mass percentage of each catechin in dry tea leave or in GTP; 2) undetected.

### 3.6 回收率

因茶叶样品中的儿茶素在热水浸提过程中有少量组分的相互转化<sup>[1,19]</sup>,因此,作加标回收率的测定没有意义。对于茶多酚产品(即茶叶提取物)中儿茶素的分析,本文分别作了两个批号样品的加标回收试验,测得 7 种儿茶素的平均回收率为 98.7% ~ 102.6%。

### 参考文献:

- [1] ZHANG Ke-qin, WU Ping, CHEN Qin-yun, et al. Food and Fermentation Industries, 1991, 17(1):1-10  
张可钦,吴萍,陈钦云等.食品与发酵工业,1991,17(1):1-10
- [2] JIA Zhi-shen, YANG Xian-qiang. Food Science, 1990 (11):1-5  
贾之慎,杨贤强.食品科学,1990(11):1-5
- [3] ZHU Xiang-ming, ZHAO Zhen-dong. Clinical Focus, 1996, 11(9):416-418  
朱向明,赵振东.临床荟萃,1996,11(9):416-418
- [4] Shi S T, Wang Z Y, Smith T J, et al. Cancer Res, 1994, 54:4641-4647
- [5] Keotiyar S K, Elmets C A, Agarwal R, et al. Photochem Photobiol, 1995, 62(5):855-861
- [6] Bhatia I S, Ullah M R. J Sci Food Agric, 1968, 19:535-542
- [7] Forrest G I, Bendall D S. Biochem J, 1969, 113:741-747
- [8] Pierce A R, Graham H N, Glassner S, et al. Anal Chem, 1969, 41:298-302
- [9] Collier P D, Mallovs R. J Chromatogr, 1971, 57:29-45
- [10] TANG Gen-yuan, WU Hong-jing, WU Ling, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2001, 19(3):233-235  
唐根源,吴红京,吴凌等.色谱,2001,19(3):233-235
- [11] SHAO W F, Powell C, Clifford M N. J Sci Food Agric, 1995, 69(4):535-540
- [12] Liang Y R, Liu Z S, Xu Y R, et al. J Sci Food Agric, 1990, 53(4):541-548
- [13] Bronner W E, Beecher G R. J Chromatogr A, 1998, 805:137-142
- [14] Finger A, Kuhr S, Engelhardt U H. J Chromatogr, 1992, 624:293-315
- [15] Goto T, Yoshida Y, Kiso M, et al. J Chromatogr A, 1996, 749:295-299
- [16] LIN J K, LIN C L, LIANG Y C, et al. J Agric Food Chem, 1998, 46:3635-3642
- [17] Li Yi, GAO Jun-tao, ZHANG Zhi-ling, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2000, 18(6):491-494  
李奕,高军涛,张志玲等.色谱,2000,18(6):491-494
- [18] Larger P J, Jones A D, Dacombe C. J Chromatogr A, 1998, 799:309-320
- [19] DAI Jun. [Master's Degree Thesis]. Wuxi: Wuxi University of Light Industry, 1999  
戴军.[硕士学位论文].无锡:无锡轻工大学,1999
- [20] WANG Jun-de, SHANG Zhen-hua, YU Yun-lu. High performance liquid chromatography. Beijing: China Petro Chem Press, 1992. 130-132  
王俊德,商振华,郁蕴璐.高效液相色谱法.北京:中国石化出版社,1992.130-132
- [21] WANG Hong-xin, DAI Jun, ZHANG Jia-li. Journal of Wuxi University of Light Industry, 2001, 20(2):117-121  
王洪新,戴军,张家骊.无锡轻工大学学报,2001,20(2):117-121

## Study on the Analytical Methods of Catechins in Tea and Green Tea Polyphenol Samples by High Performance Liquid Chromatography

DAI Jun, WANG Hong-xin, CHEN Shang-wei, TANG Jian  
(Wuxi University of Light Industry, Wuxi 214036, China)

**Abstract:** Hypersil BDS C<sub>18</sub> and Zorbax SB C<sub>18</sub>, suitable to separate simultaneously seven kinds of catechins and caffeine, were screened out from seven brands of reversed-phase columns. Mobile phase was a solution of methanol-water-acetic acid (or trifluoro acetic acid). Seven kinds of catechins in tea samples from six places in China and three green tea polyphenol (GTP) samples from different producers were separated and determined in 30 min by isocratic and gradient elutions. The effects of mobile phase components and temperature of column on retention parameters of catechins and caffeine are reviewed. Chromatographic conditions and pretreatment methods of samples were optimized. Gallic acid (GCG) and (-)-catechin gallate (CG) were identified by electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) and prepared by high performance liquid chromatography for quantitative analysis. The other catechins, (-)-epigallocatechin (EGC), (+)-catechin (D-C), (-)-epicatechin (EC), (-)-epigallocatechin gallate (EGCG), (-)-epicatechin gallate (ECG) were identified with standards.

**Key words:** high performance liquid chromatography; electrospray ionization mass spectrometry; retention parameter; catechin; tea; green tea polyphenol