

# 离子交换吸附分离茶氨酸的研究

朱松<sup>1</sup>, 王洪新<sup>2,\*</sup>, 陈尚卫<sup>1</sup>, 戴军<sup>1</sup>

(1. 江南大学分析测试中心, 江苏 无锡 214122

2. 食品科学与安全教育部重点实验室, 江南大学食品学院, 江苏 无锡 214122)

**摘 要:** 本实验以目前工业上生产茶多酚后的废茶水为原料, 通过超滤、脱色等预处理后, 通过离子交换树脂对茶氨酸进行吸附分离, 探索从其中分离制备茶氨酸的工艺。选用 001 × 7 阳离子交换树脂, 分析了影响茶氨酸交换容量的因素, 并对树脂吸附茶氨酸的动力学进行了研究。通过响应面分析法确定固定床离子交换工艺中合适的吸附工艺条件为: pH 值为 3.4, 上样液浓度为 3.0 mg/ml, 上样流速为 1.7 柱床体积/h。最后确定洗脱工艺条件, 用 pH 11.3 的氨水洗脱后得到茶氨酸含量为 58%, 离子交换过程中茶氨酸的回收率为 82%。

**关键词:** 茶氨酸; 离子交换; 吸附; 分离; 响应面分析

## Study on Adsorption and Separation of Theanine by Ion Exchange

ZHU Song<sup>1</sup>, WANG Hong-xin<sup>2,\*</sup>, CHEN Shang-wei<sup>1</sup>, DAI Jun<sup>1</sup>

(1. Testing and Analysis Center, Southern Yangtze University, Wuxi 214122, China 2. Key Laboratory of Food Science and Safety, Ministry of Education, School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** The technology of isolation and purification of theanine extracted from the spent tea water after the tea polyphenols had been removed was studied. Adsorption and separation of theanine by ion exchange after being pretreated by ultrafiltration and decolorization. 001×7 resin was adopted as the adsorption medium of ion exchange chromatography to separate theanine from the pretreated liquid. The factors affected the exchange capacity of theanine were assayed, and the kinetics of adsorption also studied. By response surface analysis (RSA) the optimal conditions of adsorption in the fixed-bed of 001×7 resin are resulted as follows: pH of pretreatment liquid 3.4, concentration of theanine 3.0 mg/ml, and sample flow rate 1.7 BV/h. The crude theanine with 58% purity is obtained through desorption with ammonia water at pH 11.3 with the recovery rate of theanine as 82%.

**Key words** theanine; ion exchange; adsorption; separation; response surface analysis

中图分类号: TS207

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)09-0148-06

L-茶氨酸(L-theanine)是茶叶中特有的非蛋白氨基酸, 占茶叶游离氨基酸的50%左右。它具有影响脑中神经递质分泌、拮抗咖啡因引起的兴奋、缓解紧张情绪、降血压、抗疲劳、辅助抑制肿瘤等生理功能<sup>[1-7]</sup>。近年来对茶氨酸的研究日趋活跃, 利用化学方法合成茶氨酸, 已有大量的研究报道和专利, 但其安全性有待验证。利用细胞培养和微生物发酵法虽能生产天然茶氨酸, 但由于运行成本过高, 暂时还无法产业化。目前国内利用低档茶叶提取茶多酚的生产厂家很多, 其提取茶多酚后排放的废水中含有一定量的茶氨酸, 基本未加以综合利用。因此, 从生产茶多酚的工业废水中提取天然茶氨酸将为茶叶的综合利用与开发提供新的方向。工业废水经微滤、超滤、脱色等预处理后, 通过离子交换树脂法对茶氨酸进行吸附分离, 这一工艺是茶氨酸

生产的重要过程, 本实验系统地研究了 001 × 7 离子交换树脂对茶氨酸的吸附分离特性。

## 1 材料与方法

### 1.1 原料与试剂

废次茶叶及茶多酚废水 无锡世纪生物药业有限公司; 茶氨酸(纯度99.1%) 湖南金农生物资源股份有限公司; 001 × 7, D001, 116 离子交换树脂 江苏苏青集团; 邻苯二甲醛(OPA) Sigma 公司; 其它试剂均为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

安捷伦液相色谱仪 Agilent 1100 美国安捷伦公司; BC-R202 旋转蒸发器、BC-W201 恒温水浴器 上海贝凯生物化工设备有限公司; HL-2 恒流泵、BSZ-100 自动部

收稿日期: 2006-08-07

\*通讯作者

作者简介: 朱松(1979-), 男, 助工, 硕士, 主要从事天然产物活性成分的提取分离及分析鉴定方面研究。

分收集器 上海青浦沪西仪器厂; DELTA320酸度计 梅特勒-托利多仪器上海有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 茶氨酸含量的测定

采用OPA柱前衍生高效液相色谱法<sup>[8]</sup>。色谱条件: 色谱柱: Hypersil ODS C<sub>18</sub>, 4.0mm × 125mm; 流动相: A: 20mmol 醋酸钠液, B: 20mmol 醋酸钠液: 甲醇: 乙腈 = 1:2:2 (V/V); 梯度程序: 0~10min, 50% B; 10~20min, 50%~100% B; 20~25min, 100%~50% B; 流速: 1.0ml/min; 检测器: 紫外检测器; 检测波长: 338nm; 柱温: 40℃。

#### 1.3.2 离子交换树脂静态吸附与解吸

##### 1.3.2.1 树脂静态交换容量和吸附率的测定

取一定质量浓度、一定体积的茶氨酸溶液于100ml 锥形瓶中, 加入5ml 的湿树脂, 在室温下振12h, 测定溶液中茶氨酸的质量浓度, 按下式计算各种树脂的静态交换容量和吸附率。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{V_R}$$

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%$$

式中,  $Q_e$  为树脂交换容量, mg/ml 树脂;  $C_0$  为茶氨酸初始浓度, mg/ml;  $C_e$  为吸附平衡时茶氨酸浓度, mg/ml;  $V$  为茶氨酸初始体积, ml;  $V_R$  为湿树脂的体积, ml;  $E$  为树脂吸附率。

##### 1.3.2.2 静态吸附动力学实验

量取一定量的经过预处理的001 × 7 树脂, 装入100ml 具塞锥形瓶中, 然后加入过量的样品液, 在室温下恒温振荡, 每隔一段时间取一次样, 测定其中茶氨酸的含量, 计算即时树脂交换容量。

##### 1.3.2.3 吸附等温线

用一系列浓度的样品液, 在不同温度下进行吸附实验, 振荡直至平衡, 测定平衡后溶液中茶氨酸浓度, 计算树脂的吸附量, 得到吸附等温线。

##### 1.3.2.4 静态解吸实验

向滤去吸附液且达到吸附平衡的树脂中加入不同 pH 的氨水, 室温下进行解析, 充分振荡后测其中茶氨酸的含量, 按下式计算解吸率。

$$D = \frac{C_d V_d}{(C_0 - C_e) \times V}$$

式中,  $D$  为解吸率;  $C_d$  为解吸液中茶氨酸浓度,

mg/ml;  $V_d$  为解吸液体积, ml;  $C_0$ 、 $C_e$ 、 $V$  同上。

#### 1.3.3 动态吸附与解吸

将一定量的离子交换树脂装入玻璃交换柱中, 通过响应面分析法(RSA)考察上样液 pH、茶氨酸浓度、上样流速对树脂吸附容量的影响。吸附饱和后, 先用去离子水洗柱, 再用氨水洗脱, 确定最佳洗脱条件。分部收集流出液, 合并茶氨酸组分, 浓缩后真空干燥得到茶氨酸产品。

## 2 结果与分析

### 2.1 树脂的选择

选用几种阳离子交换树脂进行静态吸附实验, 比较其对茶氨酸的吸附能力, 实验结果见表1, 根据交换容量和吸附率比较, 结果选用001 × 7 (H<sup>+</sup>) 树脂。

表1 不同树脂对茶氨酸的吸附情况  
Table 1 Adsorption capability of theanine with different resins

| 树脂类型                                    | 交换容量(mg/ml树脂) | 吸附率(%) |
|---|---------------|--------|
| 001 × 7 (H <sup>+</sup> )               | 27.73         | 94.1   |
| 001 × 7 (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) | 7.65          | 18.2   |
| D001 (H <sup>+</sup> )                  | 21.56         | 92.2   |
| 116 (H <sup>+</sup> )                   | 18.67         | 90.5   |

### 2.2 静态吸附动力学过程

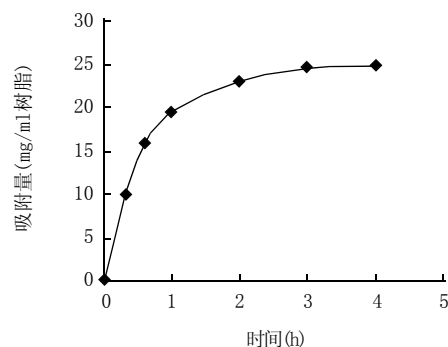


图1 静态吸附动力学曲线  
Fig.1 Adsorption kinetics curve

001 × 7 离子交换树脂的静态吸附动力学曲线(图1)反映了树脂的吸附量随时间的变化关系。从图中可以发现, 随着吸附时间的延续, 茶氨酸的吸附量快速上升, 在120min 时, 其静态吸附基本达到平衡。根据液膜扩散控制速率方程<sup>[9]</sup>:

$$\ln \frac{Q_e}{Q_e - Q_t} = Kt$$

或者,  $-\ln(1 - F) = Kt$

式中,  $Q_t$  为  $t$  时刻树脂的交换容量;  $Q_e$  为平衡时

树脂的交换容量;  $F=Q_t/Q_e$ ;  $K$  为速率常数。

以  $-\ln(1-F)$  对  $t$  作图得一直线, 方程为  $Y=1.3714X$ ,  $R^2=0.9898$ , 线性关系良好, 说明吸附过程中茶氨酸和交换树脂的离子交换过程符合液膜扩散控制速率方程, 属于液膜扩散过程。根据直线的斜率即为速率常数,  $K=1.3714h^{-1}=0.0229min^{-1}$ , 表现为单分子吸附形式, 起始瞬间吸附速率大, 在短时间内便可达到吸附平衡, 这种吸附速率快, 交换容量大的特点使 001 × 7 离子交换树脂对茶氨酸的吸附具有较高的工业应用价值。

### 2.3 吸附等温线

当固体吸附剂从溶液中吸附溶质达到平衡时, 其吸附量与溶液和温度有关, 当温度一定时, 吸附量与浓度之间的函数关系称为吸附等温线。吸附温度分别为 293、303、313K 时茶氨酸在 001 × 7 离子交换树脂上的吸附平衡曲线见图 2。由图可以看出茶氨酸在 001 × 7 离子交换树脂上的平衡吸附量随着平衡浓度的增大而增加, 同时, 升高温度吸附量下降, 说明吸附为放热过程。

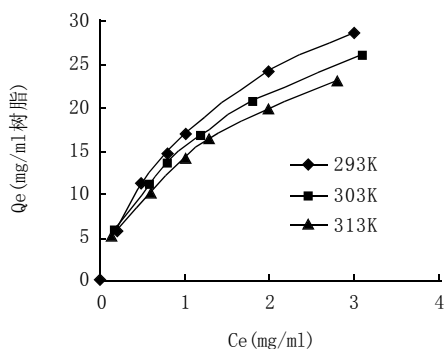


图2 吸附等温线  
Fig.2 Equilibrium adsorption isotherm

表示吸附平衡最常用的经验公式有 Freundlich 方程, 用来描述线性吸附阶段, 其表达式分别为:

$$Q_e = KC_e^{1/n};$$

$$\text{或者, } \ln Q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e.$$

式中,  $K$ 、 $n$  为经验参数;  $Q_e$ 、 $C_e$  同上<sup>[10]</sup>。

分别用 Freundlich 方程来拟合图 2 数据, 拟合得出的等温方程及参数见表 2, Freundlich 方程能很好地描述 001 × 7 离子交换树脂对茶氨酸的吸附, 拟合结果呈良好的线性关系, 这表明茶氨酸分子在 001 × 7 离子交换

表2 Freundlich 方程吸附等温曲线参数  
Table 2 Freundlich adsorption parameters of theanine at different temperatures

| T(K) | 吸附等温曲线方程                                  | K     | n     | R <sup>2</sup> |
|------|---|-------|-------|----------------|
| 293  | $\ln Q_e = 0.5872 \cdot \ln C_e + 2.7776$ | 16.08 | 1.703 | 0.9893         |
| 303  | $\ln Q_e = 0.5435 \cdot \ln C_e + 2.6946$ | 14.80 | 1.840 | 0.9958         |
| 313  | $\ln Q_e = 0.5169 \cdot \ln C_e + 2.6272$ | 13.83 | 1.935 | 0.9793         |

树脂上吸附为单分子层吸附。 $K$  值这一与吸附量有关的常数随着吸附温度的降低而增大, 吸附过程为放热过程。 $n$  大于 1 说明了茶氨酸在 001 × 7 离子交换树脂上的优惠吸附特性。

### 2.4 pH 值对离子交换吸附的影响

通过静态吸附实验考察了不同 pH 条件下 001 × 7 离子交换树脂对茶氨酸吸附容量的影响见图 3。可以看出, 离子交换树脂对茶氨酸的吸附量受 pH 的影响较大, 在 pH 为 3.5 左右时达到最大。茶氨酸是中性氨基酸, 在酸性条件下带正电荷, 由于溶液的 pH 值不同, 导致茶氨酸的电离程度不同, 酸性越大, 电离程度越强, 正电荷与强酸性阳离子作用, 越有利于反应的进行, 交换量也就越大。不过当 pH 值继续降低时, 溶液中  $H^+$  浓度增加, 产生竞争吸附, 导致交换容量略微降低。

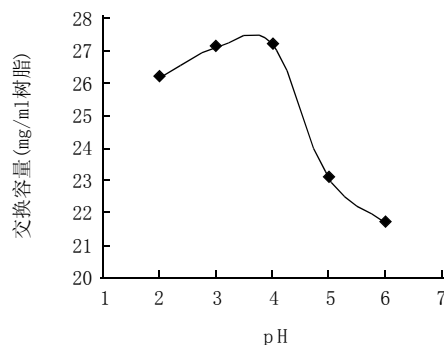


图3 pH 对树脂吸附的影响  
Fig.3 Effects of pH on resin exchange processes

### 2.5 茶氨酸浓度对离子交换吸附的影响

树脂吸附目标产物时, 存在着一个吸附平衡, 该平衡和料液浓度有很大的关系。尤其是当树脂的吸附平衡是受液膜扩散控制时, 料液浓度对吸附平衡影响更大。图 4 考察了不同浓度的茶氨酸溶液对树脂吸附容量影响。可以看出, 随溶液中茶氨酸浓度的增加, 树脂的交换容量增大, 但在浓度大于 3mg/ml 以后, 增加茶

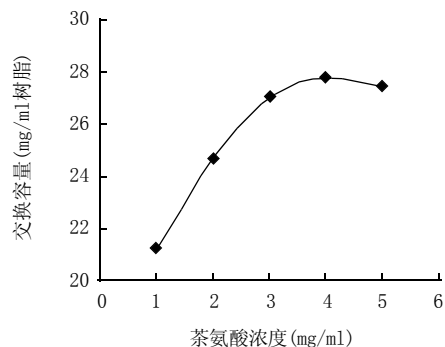


图4 茶氨酸浓度对树脂吸附的影响  
Fig.4 Effects of theanine concentration on resin exchange processes

氨酸浓度对提高交换容量效果不大。

## 2.6 流速对离子交换吸附的影响

通过动态吸附实验,考察了在 pH 为 3.5,浓度为 3mg/ml 的条件下,不同流速对茶氨酸流出曲线的影响。随着流速的增加,穿透时间提前,此时的流出曲线趋于平坦。在提高流速的条件下,树脂颗粒表面液膜变薄,液膜阻力减小,造成液膜传质系数增大,传质速率增加,而且由于流速的加快,造成树脂与茶氨酸溶液两相接触时间变短,交换不完全。由图 5 知在流速为 3BV/h 时,流出曲线较为平坦,而当流速降为 2BV/h、1BV/h 时相差不是很大。但是流速过低,同样会造成柱内液相的纵向混返严重,不利于树脂的吸附,另外还使生产周期增长,成本增加,因此选择 2BV/h 为适宜的上样流速。

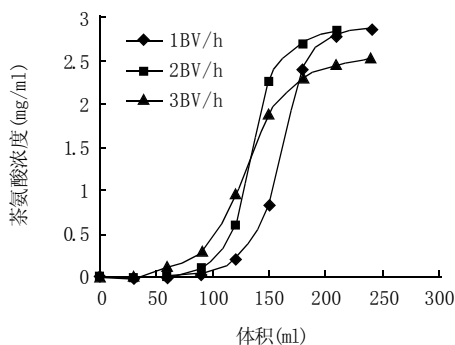


图5 流速对树脂吸附的影响

Fig.5 Effects of elution rate on resin exchange process

## 2.7 离子交换最佳吸附条件的确定

响应面分析法(RSA)是通过响应面等值线的分析寻求最优工艺参数,采用多元二次回归方程来拟合因素与响应值之间函数关系的一种统计方法<sup>[11]</sup>。根据 Box-Behnken 的中心组合试验设计原理,综合以上单因素试验结果,选取上样液 pH 值、上样浓度、上样流速三个因素为自变量,以树脂的吸附容量(mg/ml 树脂)为响应值,设计了三因素三水平共 15 个试验点的试验,并用统计软件 SAS 8.1 对试验数据进行回归分析,采用响应面分析法寻求最佳吸附工艺参数。试验因素及水平见表 3,试验设计和结果见表 4。

采用回归方程  $y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3$  对试验结果用 SAS RSREG

表3 RSA 试验因素水平表

Table 3 Factors and levels of RSA

| 水平 | 因 素  |             |            |
|----|------|-------------|------------|
|    | pH 值 | 上样浓度(mg/ml) | 上样流速(BV/h) |
| -1 | 3.0  | 2.5         | 1.5        |
| 0  | 3.5  | 3.0         | 2.0        |
| 1  | 4.0  | 3.5         | 2.5        |

表4 RSA 试验的设计和结果

Table 4 Test results of RSA

| 试验号 | $X_1$ | $X_2$ | $X_3$ | 吸附容量(mg/ml 树脂) |
|-----|-------|-------|-------|----------------|
| 1   | -1    | -1    | 0     | 22.23          |
| 2   | -1    | 0     | -1    | 23.94          |
| 3   | -1    | 0     | 1     | 22.13          |
| 4   | -1    | 1     | 0     | 22.69          |
| 5   | 0     | -1    | -1    | 22.58          |
| 6   | 0     | -1    | 1     | 20.72          |
| 7   | 0     | 1     | -1    | 23.38          |
| 8   | 0     | 1     | 1     | 21.87          |
| 9   | 1     | -1    | 0     | 19.89          |
| 10  | 1     | 0     | -1    | 20.56          |
| 11  | 1     | 0     | 1     | 19.63          |
| 12  | 1     | 1     | 0     | 20.85          |
| 13  | 0     | 0     | 0     | 23.65          |
| 14  | 0     | 0     | 0     | 23.66          |
| 15  | 0     | 0     | 0     | 23.60          |

程序进行分析,计算出回归方程中各系数,并用 t 检验检验其显著性,剔除不显著因子可得树脂的吸附容量 Y 的标准回归方程为:

$$y = 23.64 - 1.26x_1 + 0.42x_2 - 0.76x_3 - 1.40x_1^2 - 0.82x_2^2 - 0.67x_3^2$$

树脂的吸附容量 Y 回归方程的方差分析(见表 5)表明:回归方程的一次项和二次项的 F 检验均呈高度显著性,说明响应值的变化相当复杂,各个具体的试验因子对响应值的影响不是简单的线性关系;交互项的 F 值检验不显著,说明三因素之间的相互影响很小;失拟项 F 检验也不显著,表明该方程对实验拟合情况好,实验误差小,可用该回归方程代替实验真实点对实验结果进行分析。

表5 方差分析表

Table 5 Analysis of variance

| 方差来源  | 自由度 | 平方和   | $R^2$ | F 值   | Pr > F |
|-------|-----|-------|-------|-------|--------|
| 一次项   | 3   | 18.74 | 0.633 | 69.7  | 0.0002 |
| 二次项   | 3   | 10.11 | 0.342 | 37.6  | 0.0007 |
| 交互项   | 3   | 0.286 | 0.009 | 1.07  | 0.4416 |
| 失拟项   | 3   | 0.188 | 0.008 | 1.03  | 0.4532 |
| 误差    | 2   | 0.012 |       |       |        |
| $X_1$ | 4   | 20.11 | 5.02  | 56.11 | 0.0002 |
| $X_2$ | 4   | 4.023 | 1.00  | 11.22 | 0.0103 |
| $X_3$ | 4   | 6.570 | 1.64  | 18.33 | 0.0034 |

RSA 图形是响应值对各试验因子所构成的一个三维空间曲面图,从图上可以找到最佳参数以及各参数之间的相互作用,根据回归方程,我们采用 SAS 8.1 软件作图(如图 5)。图 5 直观地反映了各因素对响应值的影响,由等值线图可以看出存在极值的条件应该在圆心处,比较 3 组图可知:上样液 pH 值( $X_1$ )和上样流速( $X_3$ )对树脂吸附容量的影响最为显著,表现为曲线较陡;而上样

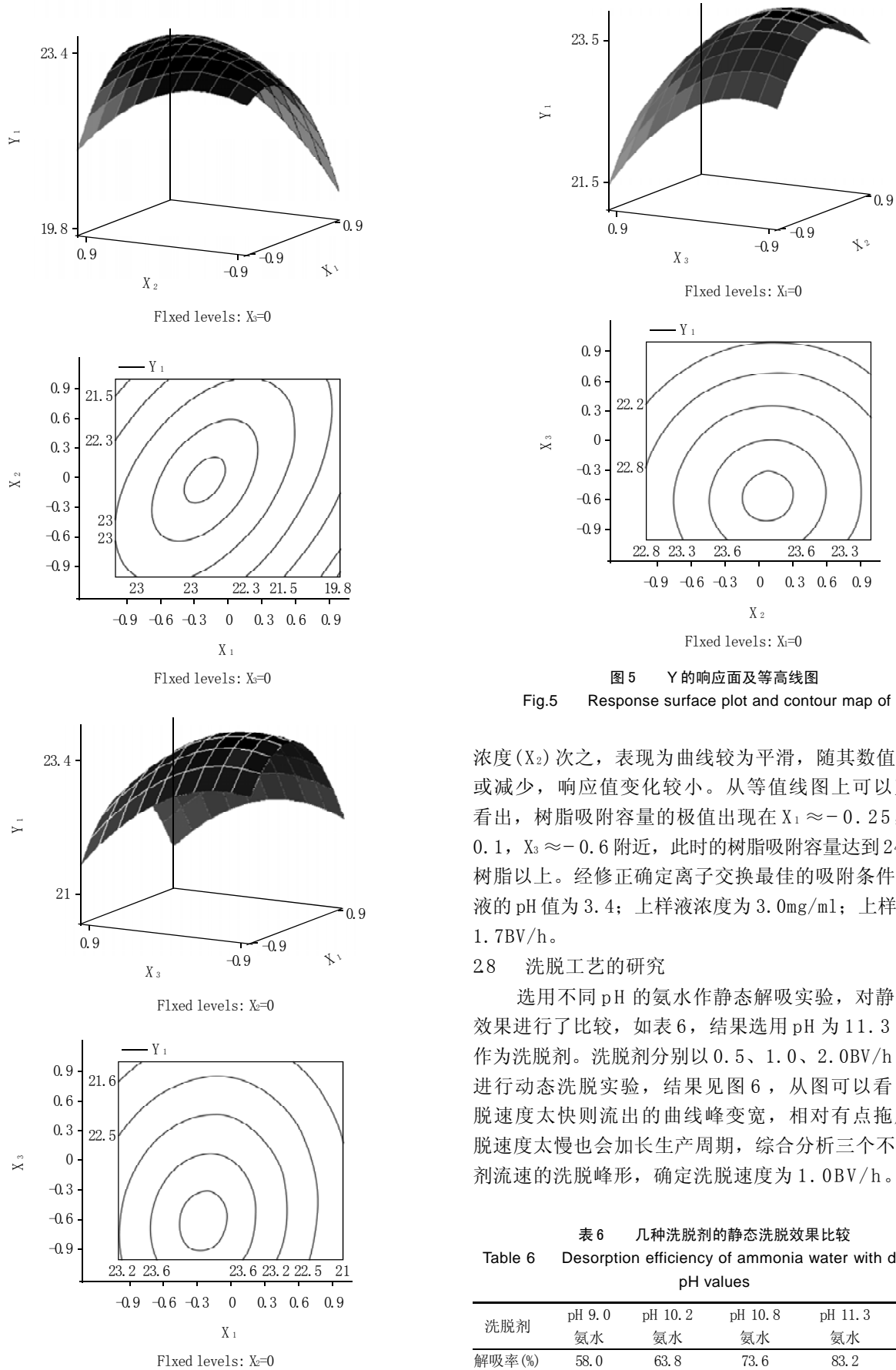


图5 Y的响应面及等高线图  
Fig.5 Response surface plot and contour map of Y

浓度( $X_2$ )次之,表现为曲线较为平滑,随其数值的增加或减少,响应值变化较小。从等值线图上可以直观的看出,树脂吸附容量的极值出现在 $X_1 \approx -0.25$ ,  $X_2 \approx 0.1$ ,  $X_3 \approx -0.6$ 附近,此时的树脂吸附容量达到24mg/ml树脂以上。经修正确定离子交换最佳的吸附条件为上样液的pH值为3.4;上样液浓度为3.0mg/ml;上样流速为1.7BV/h。

28 洗脱工艺的研究

选用不同pH的氨水作静态解吸实验,对静态洗脱效果进行了比较,如表6,结果选用pH为11.3的氨水作为洗脱剂。洗脱剂分别以0.5、1.0、2.0BV/h的流速进行动态洗脱实验,结果见图6,从图可以看出,洗脱速度太快则流出的曲线峰变宽,相对有点拖尾,洗脱速度太慢也会加长生产周期,综合分析三个不同洗脱剂流速的洗脱峰形,确定洗脱速度为1.0BV/h。

| 表6 几种洗脱剂的静态洗脱效果比较   |        |         |         |         |         |
|---|--------|---------|---------|---------|---------|
| Table 6 Desorption efficiency of ammonia water with different pH values |        |         |         |         |         |
| 洗脱剂   | pH 9.0 | pH 10.2 | pH 10.8 | pH 11.3 | pH 12.0 |
| 氨水  | 氨水     | 氨水      | 氨水      | 氨水      | 氨水      |
| 解吸率(%)  | 58.0   | 63.8    | 73.6    | 83.2    | 84.3    |

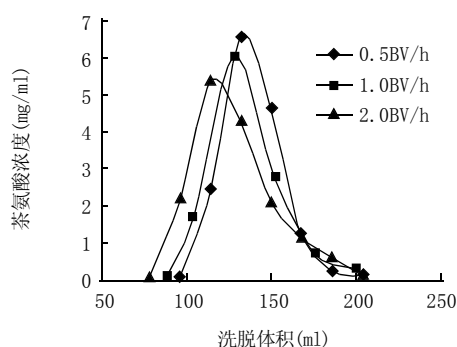


图6 洗脱流速对脱附效果的影响

Fig.6 Effects of flow rate on elution curves

## 2.9 固定床操作工艺的验证

采用已经得到的离子交换吸附和洗脱工艺对整个离子交换过程进行了验证性实验,选用离子交换柱 $\Phi 20 \times 500$ mm,内装 $001 \times 7(H^+)$ 离子交换树脂。生产茶多酚的工业废水经预处理后进行离子交换吸附实验,吸附条件: pH 值为 3.4, 上样浓度为 3.0 mg/ml, 上样流速为 1.7 BV/h, 此时树脂的交换容量为 24.68 mg/ml 树脂。吸附平衡后用 2BV 的去离子水洗涤柱, 流速为 2.0 BV/h。再以 pH11.3 的氨水溶液洗脱, 洗脱速度为 1.0 BV/h, 用自动部分收集器分段收集洗脱液, 采用纸层析法对各段洗脱液进行定性分析, 合并得到的茶氨酸部分, 60℃ 下减压浓缩挥去氨气, 真空干燥后得到茶氨酸产品纯度为 58%, 其 HPLC 图谱见图 7, 离子交换过程中茶氨酸

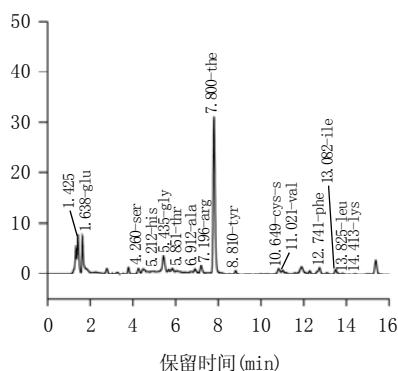


图7 离子交换得到粗品茶氨酸的 HPLC 图

Fig.7 HPLC chromatogram of crude theanine obtained with ion-exchange

的回收率为 82%。

## 3 结论

茶氨酸是一种易溶于水的化学物质, 用常规的萃取法难以将茶氨酸从含有多种水溶性物质的体系中分离出来, 而用离子交换树脂法可以有效的进行茶氨酸的分离纯化。茶多酚工业废水经微滤、超滤、脱色等预处理后作为离子交换树脂上柱液, 经吸附分离后得到茶氨酸产品纯度为 58%, 能满足作为食品添加剂的要求, 此茶氨酸提取纯化的工艺较简单, 设备要求不高, 且利用茶多酚工业废水作为原料进行生产, 成本相对较低, 因而具有较好的应用与开发前景。

## 参考文献:

- [1] YOKOGOSHI H, KATO Y, SAGESAKA Y M, et al. Reduction effect of theanine on blood pressure and brain 5-hydroxyindoles in spontaneously hypertensive rats[J]. Biosci Biotechnol Biochem, 1995, 59: 615-618.
- [2] YOKOGOSHI H, MIKIKO M, KTOMI S, et al. Theanine-induced reduction of brain serotonin concentration in rats[J]. Biosci Biotechnol Biochem, 1998, 62(4): 816-817.
- [3] KAKUDA T, NOZAWA A, UNNO T, et al. Inhibiting effects of theanine on caffeine stimulation evaluated by EEG in the rat[J]. Biosci Biotechnol Biochem, 2000, 64(2): 287-293.
- [4] 王小雪, 邱隽, 宋宇, 等. 茶氨酸的抗疲劳作用研究[J]. 中国公共卫生, 2002, 18(3): 315-317.
- [5] SADZUKA Y, SUGIYAMA T, SUZUKI T, et al. Enhancement of the activity of doxorubicin by inhibition of glutamate transporter[J]. Toxicol Lett, 2001, 123(2/3): 159-167.
- [6] SADZUKA Y, SUGIYAMA T, SONOBE T. Efficacies of tea components on doxorubicin induced antitumor activity and reversal of multidrug resistance[J]. Toxicol Lett, 2000, 114: 155-162.
- [7] SUGIYAMA T, SADZUKA, TANAKA K, et al. Inhibition of glutamate transporter by theanine enhances the therapeutic efficacy of doxorubicin[J]. Toxicol Lett, 2001, 121: 89-96.
- [8] 朱松, 王洪新. OPA柱前衍生高效液相色谱法测定茶氨酸的研究[J]. 食品工业科技, 2005(2): 182-183.
- [9] 谢红梅, 祖丕贵, 吴平东. 聚乙烯吡啶树脂吸附有机酸和醇的特性[J]. 高校化学工程学报, 1992, 6(4): 329-344.
- [10] 张全兴, 龙超, 费正浩, 等. 超高交联树脂对苯甲酸的吸附研究[J]. 离子交换与吸附, 2002, 18(6): 522-528.
- [11] 吴有炜. 试验设计与数据处理[M]. 苏州: 苏州大学出版社, 2002.