

Wissenschaftlicher Informationsdienst Tee

Ausgabe 2/2009, Dezember 2009

Was man kennt und doch nicht weiß – Theogallin und Theanin

von Prof. Dr. Ulrich H. Engelhardt, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig,
Institut für Lebensmittelchemie

Prof. Dr. Ulrich Engelhardt vergleicht in seinem Beitrag anhand bisher veröffentlichter Studien und Publikationen die Gemeinsamkeiten und Unterschiede von Theogallin und Theanin, die als Bestandteile von Tee seit Jahrzehnten bekannt sind. Er beleuchtet dabei besonders die physiologischen Wirkungen beider Komponenten.

Prof. Dr. Engelhardt macht deutlich, dass es eine sehr viel größere Anzahl an Veröffentlichungen und Studien über das Aminosäurederivat Theanin und seine möglichen physiologischen Wirkungen gibt, als Studien, die sich mit dem phenollischen Stoff Theogallin beschäftigen. In seinem Beitrag beleuchtet Prof. Dr. Engelhardt auch die Gründe für die geringere Zahl von wissenschaftlichen Veröffentlichungen zu Theogallin und gibt abschließend eine Einschätzung zum derzeitigen Forschungsstand der Substanzen Theanin und Theogallin.

Was man kennt und doch nicht weiß – Theogallin und Theanin

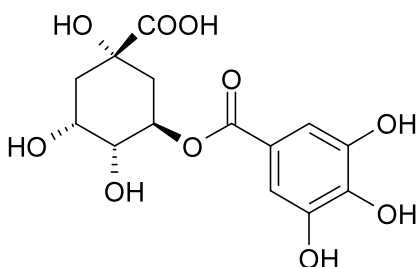
Prof. Dr. Ulrich H. Engelhardt, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig,
Institut für Lebensmittelchemie

Einleitung:

Theogallin und Theanin sind als Bestandteile von Tee lange bekannt. Theogallin wurde 1954 von der Gruppe um Roberts (Cartwright und Roberts 1954, Roberts und Myers 1958) identifiziert, Theanin von Sakato bereits 1950. Gemeinsam ist beiden Komponenten unter anderem, dass sie (beinahe ausschließlich) in Tee vorkommen. Eine weitere Gemeinsamkeit beider Verbindungen ist deren gute Wasserlöslichkeit, die dazu führt, dass man fast die gesamte vorhandene Menge im Teeaufguss wiederfindet – im Gegensatz zu anderen interessanten Teebestandteilen wie z.B. den Catechinen. Außerdem wurden beide Verbindungen im Zusammenhang mit dem sog. Umamigeschmack genannt, an dem sie beteiligt sein sollen bzw. diesen verstärken (Kaneko et al. 2006).

Theogallin gehört zur Stoffgruppe der phenolischen Säuren, während Theanin ein Aminosäurederivat ist. Einen großen Unterschied zwischen den beiden Verbindungen findet man bei der Zahl der Veröffentlichungen über mögliche physiologische Wirkungen. Während man beim Theanin zahlreiche Veröffentlichungen findet, auch aus früheren Jahren, ist dies beim Theogallin nicht der Fall. Auch die Anzahl der Publikationen mit quantitativen Angaben sind beim Theanin deutlich größer als die beim Theogallin.

Theogallin



Theogallin ist ein Depsid aus Gallussäure und Chinasäure. Es wurde als 3-Galloylchinasäure identifiziert (Roberts und Myers 1958), heute wird es als 5-Galloylchinasäure bezeichnet, da sich die Nomenklaturregeln geändert haben. Einige frühere Arbeiten befassen sich mit Gallussäure, die in Tee selbst frei in relativ geringer Konzentration vorkommt, in größeren

Mengen gebunden als Bestandteil von Flavanolen (z.B. Epigallocatechin-3-O-**gallat**), Proanthocyanidinen oder Theogallin.

Weitere phenolische Säuren im Tee sind die Gallussäure sowie Caffeoyl- und p-Cumaroylchinasäuren („Chlorogensäuren“); letztere sind die wichtigsten phenolischen Inhaltsstoffe des Kaffees.

In einer Publikation wird eine Korrelation des Theogallin-Gehaltes zu sensorischen Eigenschaften des Tees beschrieben, die letztlich zu höheren Preisen führen sollen (Wickremasinghe und Pereira 1973). Das Vorkommen von Theogallin und möglicherweise einem Epimer desselben in einer anderen *Camellia* Spezies (*Camellia crassicolumna* Var. *Multiplex*) wurde kürzlich publiziert (Liu et al. 2009). Über die physiologischen Wirkungen von Theogallin gab es über die Jahre hinweg keine Untersuchungen. Erst 2007 wurde in einigen Publikationen über ein mögliches Potential der Verbindung berichtet (Dimpfel et al. 2007, 2007a, 2007b). Zwischenzeitlich gibt es auch Patentanmeldungen über die physiologische Wirkung eines Theanin- und Theogallin-angereicherten Tee-Extraktes z.B. in einem Tee-Fertiggetränk, sowie für die Behandlung von depressiven Verstimmungen mit (isoliertem) Theogallin (Plantextrakt 2008).

Die Angaben über die Mengen an Theogallin im Tee sind in der Literatur eher spärlich. Ein Grund dafür liegt darin, dass man die Substanz nicht kaufen kann und man somit keinen Kalibrierstandard hat. Hinzu kommt, dass der ISO-Standard 14502-2 (International Organisation for Standardization 2005) mit dem Catechine, Koffein und Gallussäure bestimmt werden, das Theogallin zurzeit noch nicht spezifiziert, obwohl eine Bestimmung durchaus möglich wäre.

Kuhr (1993) fand in Schwarzen Tees Gehalte zwischen 0,2 und 1,93% (N=46, Mittelwert: 0,83%, Median: 0,81%), die Gehalte in den wenigen untersuchten Grüntees lagen zwischen 0,14 und 0,63%. Nach eigenen Arbeiten (Engelhardt et al. 2000) fanden sich in Grünen Tees (N=52) Gehalte zwischen 0,1 und 1,4% (Mittelwert 0,6%) und in Schwarzen Tees (N=43) zwischen 0,1 und 1,0% (Mittelwert 0,6%). Theogallin ist gut wasserlöslich, so dass man von einer vollständigen Extraktion in das Getränk ausgehen kann. Die Gehalte in einer Tasse (200mL) dürften für einen durchschnittlichen Grünen oder Schwarzen Tee bei 12 – 20mg liegen, je nach Gehalt im Tee und eingesetzter Teemenge.

Bei in-vitro Experimenten mit Hippocampuschnittpräparaten aus Rattenhirn mit einem Theanin- und Theogallin-angereicherten Grüntee-Extrakt wurde eine Verbesserung der zeitlichen und räumlichen Gedächtnisleistung beschrieben. Der spezielle Extrakt enthielt nur

Gehalt im Tee:

Die Gehalte an L-Theanin liegen in der gleichen Größenordnung wie die Theogallingehalte, allerdings sind die Bandbreiten größer. Eigene Werte für kommerzielle Tees (N>60) lagen zwischen 0,15 – 1,20% (MW: 0,97%; Median 1,0%). Einen Unterschied zwischen Grünen und Schwarzen Tees konnten wir bei diesen Proben nicht erkennen. Die Werte liegen in einer ähnlichen Größenordnung wie diejenigen von Dunger et al. (2007), Feldheim et al. (1986) sowie Neumann und Montag (1982). Andere Autoren finden Gehalte unter 3000µg/g, was etwa 0,3% entspricht (Syu et al. 2008) und damit ungewöhnlich niedrig erscheint. Die Werte von Thippeswamny et al. (2006) liegen meist unter 0,6%. Völlig abweichende Werte für Oolong Tees aus China und Taiwan, nämlich 2-9% geben Chen et al. (2003) an, was möglicherweise an der Bestimmungsmethode lag.

Beim Theanin gibt es zwei verschiedene Verbindungen der gleichen Summenformel, L-Theanin und D-Theanin. Das Verhalten der beiden Enantiomere wurde im Tierexperiment untersucht und ist nach diesen Ergebnissen sehr unterschiedlich. So wurde das D-Theanin deutlich schlechter resorbiert. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass das L-Theanin bevorzugt metabolisiert wird während D-Theanin eher ausgeschieden wurde (Desai und Armstrong 2004). Diese Ergebnisse sind für Tee relativ wenig relevant, da bereits in früheren Arbeiten festgestellt wurde, dass im Tee fast ausschließlich L-Theanin vorliegt (Ekborg-Ott et al. 1997).

Gehalt im Aufguss:

Man hat eine Reihe von Daten über die Theaningehalte und man kann auch keinen systematischen Unterschied in den Gehalten bei Grünem und Schwarzem Tee feststellen, so dass die in der Literatur häufig genannte Angabe, dass ein Grüntee-Trinker z.B. 20mg Theanin pro Tag zu sich nimmt in gleicher Weise für Schwarzen Tee gelten würde. Allerdings scheint diese Menge relativ niedrig angesetzt zu sein, denn eine solche Menge wäre – vollständige Extraktion und einen relativ normalen Gehalt von 1% vorausgesetzt – bereits in 2g Tee enthalten, eine Menge, die man für eine (größere) Tasse Tee benutzt. Nach Schneider et al. (2008) enthält eine Tasse Grüner Tee 35mg Theanin (2,3g Tee auf 150mL). Diese Angabe wiederum scheint mit einem Tee am oberen Ende der Skala gemacht zu sein, der Gehalt des Tees liegt bei etwa 1,5% (eine vollständige Extraktion vorausgesetzt).

Wie bereits eingangs erwähnt, findet man einige Arbeiten, in denen eine Wirkung des Theanins auf den sog. Umami-Geschmackseindruck festgestellt wurde (Keneko et al. 2006, Narukawa et al. 2008). Narukawa et al. (2008) fanden einen synergistischen Effekt von L-Theanin auf den durch IMP (Inosit-monophosphat) hervorgerufenen Umamigeschmack, allerdings war der Effekt schwächer als bei dem bekannten Geschmacksverstärker Mononatriumglutamat (MSG).

Es gibt einige Untersuchungen zu möglichen toxischen Wirkungen von Theanin. Fujii und Inai (2008) fanden in einem Tierexperiment keinerlei schädliche subakute oder chronische Schädigungen. Das Bundesamt für Risikobewertung (BfR) hat in einer Stellungnahme 2003 den Zusatz von isoliertem L-Theanin zu Getränken abgelehnt (BfR 2003). Man geht davon aus, dass die Wirkungen im Tee durch andere Inhaltsstoffe, z.B. Koffein, beeinflusst werden und dass man über erwünschte wie mögliche unerwünschte Wirkungen von isoliertem L-Theanin in Getränken, die nicht die übrigen Teebestandteile enthalten, zu wenig weiß (BfR 2003). Weltweit gibt es zahlreiche Produkte mit isoliertem Theanin. Bereits 1999 wurde die Zugabe von L-Theanin als Trend in einer Zeitschrift, die bezeichnenderweise Trends in Food Science & Technology heißt, publiziert (Juneja et al. 1999). Zwischenzeitlich hat in den USA Theanin (Suntheanine der Firma Taiyo) seit 2007 GRAS Status (Generally Recognized as Safe) und darf einigen Getränken zugesetzt werden (Food Navigator 2007, FDA 2007). Theanin scheint Einfluß auf die Konzentration verschiedener Neurotransmitter zu haben bzw. selbst als solcher zu wirken (de Meija et al. 2009). Theanin soll – so wird u.a. aus Tierexperimenten gefolgert – einen positiven Effekt auf Lernleistungen bei z.B. Ratten haben (BfR 2003). Die Ergebnisse der Humanstudien sind nicht völlig einheitlich. Die elektrischen Impulse im Gehirn werden in verschiedene Wellen unterteilt (α -, β -, γ - δ - und θ -Wellen). Nach Juneja et al. (1999) werden durch die Gabe von Theanin insbesondere die α -Wellen stimuliert, die für eine Entspannung ohne gleichzeitige Schläfrigkeit stehen – also Wohlbefinden ohne Nebenwirkungen. Stresslösende Eigenschaften werden von einigen Autoren, z.B. Kimura et al. (2007) beschrieben. In Australien wird Tee mit der Aussage, dass die geistige Leistungsfähigkeit erhalten würde, beworben (Lipton 2006).

Zahlreiche Studien stellen fest, dass die gleiche Menge Koffein anders wirkt wenn sie als Reinsubstanz oder in Form von Getränken wie Tee verabreicht wird. So finden Haskell et al. (2007), dass Koffein und Theanin nicht antagonistisch wirken, sondern dass die Kombination beider Stoffe ein anderes pharmakologisches Profil hat, also eine Ergänzung darstellt. Eine andere neuere Studie findet eher antagonistische Wirkungen (Rogers et al. 2008). In diesen

Studien werden Verhältnisse von Koffein zu Theanin verabreicht, die man durch Tee nicht bekommt, z.B. 250mg Theanin und 150mg Koffein (Haskell et al. 2007). Ein Tee mit 1% Theanin und 2,5% Koffein wird nicht auf dieses Verhältnis kommen, selbst wenn die Extraktion des Koffeins schlechter als die des Theanins sein sollte. Auch in neueren Arbeiten wird angemerkt, dass weitere Untersuchungen zum Einfluss von Theanin auf die Gehirnleistung und die Stimmung beim Menschen notwendig sind.

Zusammenfassung:

Die physiologischen Wirkungen von Theanin sind durch Studien aus neuerer Zeit etabliert worden. Umstritten ist der Zusatz von isoliertem Theanin zu Erfrischungsgetränken. Es gibt allerdings auf „grauen“ Märkten im Internet durchaus Präparate mit Theaninzusatz, sei es in Form von (z.T. modifizierten) Tee-Extrakten, sei es als isolierte Reinsubstanz. Beim Theogallin gibt es scheinbar einen positiven „Anfangsverdacht“ hinsichtlich interessanter physiologischer Wirkungen, der zu weiteren Studien auffordert.

Für den Teetrinker kann das letztendlich nur positiv sein, da niemand die Theanin- oder Theogallin-Gehalte im Tee oder in Teeprodukten anders als positiv sieht und gesehen hat.

Literatur:

BfR, 2003. Getränke mit isoliertem L-Theanin [online]. Berlin: Bundesinstitut für Risikobewertung. Available from: http://www.bfr.bund.de/cm/208/getraenke_mit_isoliertem_l_theanin.pdf [Accessed 12 November 2009].

CARTWRIGHT, R.A., ROBERTS, E.A.H., 1954. Theogallin, a polyphenol occurring in tea. *J Sci Food Agric*, 5, 593-597.

CHEN, C.N., LIANG, C.M., LAI, J.R., TSAI, Y.J., TSAY, J.S., LIN, J.K., 2003. Capillary electrophoretic determination of theanine, caffeine, and catechins in fresh tea leaves and oolong tea and their effects on rat neurosphere adhesion and migration. *J Agric Food Chem*, 51 (25), 7495-503.

de MEJIA, E.G., RAMIREZ-MARES, M.V., PUANGPRAPHANT, S., 2009. Bioactive components of tea: cancer, inflammation and behavior. *Brain Behav Immun*, 23 (6), 721-31.

DENG, W.W., OGITA, S., ASHIHARA, H., 2008. Biosynthesis of theanine (g-ethylamino-L-glutamic acid) in seedlings of *Camellia sinensis*. *Phytochem Lett*, 1, 115-119.

DENG, W.W., OGITA, S., ASHIHARA, H., 2009. Ethylamine content and theanine biosynthesis in different organs of *Camellia sinensis* seedlings. *Z Naturforsch C*, 64 (5-6), 387-90.

DESAI, M.J., ARMSTRONG, D.W., 2004. Analysis of derivatized and underivatized theanine enantiomers by high-performance liquid chromatography/atmospheric pressure ionization-mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 18, 251-6.

DIMPFEL, W., KLER, A., KRIESL, E., LEHNFELD, R., KEPLINGER-DIMPFEL, I.K., 2007. Source density analysis of the human EEG after ingestion of a drink containing decaffeinated extract of green tea enriched with L-theanine and theogallin. *Nutr Neurosci*, 10 (3-4), 169-80.

DIMPFEL, W., KLER, A., KRIESL, E., LEHNFELD, R., 2007a. Theogallin and L-theanine as active ingredients in decaffeinated green tea extract: II. Characterization in the freely moving rat by means of quantitative field potential analysis. *J Pharm Pharmacol*, 59 (10), 1397-403.

DIMPFEL, W., KLER, A., KRIESL, E., LEHNFELD, R., 2007b. Theogallin and L-theanine as active ingredients in decaffeinated green tea extract: I. electrophysiological characterization in the rat hippocampus in-vitro. *J Pharm Pharmacol*, 59 (8), 1131-6.

DUNGER, H., KÖLLING-SPEER, I., SPEER, K., 2007. Schnelle DC-Methode zur Bestimmung des Theaningehaltes in Tee und Tee-Extrakten. *Lebensmittelchemie*, 61, 75.

EKBORG-OTT, K.H., TAYLOR, A., ARMSTRONG, D.W., 1997. Varietal Differences in the Total and Enantiomeric Composition of Theanine in Tea. *J Agric Food Chem*, 45, 353-363.

ENGELHARDT, U.H., LAKENBRINK, C., LAPCZYNSKI, S., 2000. Antioxidative phenolic compounds in green/black tea and other methylxanthine containing beverages. In: PARLIMENT, T.H., HO, C.-T., SCHIEBERLE, P. (Eds.). Caffeinated Beverages. *ACS Symposium Series*, 754, 111 – 118.

FDA, 2007. GRAS Notification – Suntheanine® [online]. US Food and Drink Administration. Available from: http://www.accessdata.fda.gov/scripts/fcn/gras_notices/615880A.PDF [Accessed 12 November 2009].

FELDHEIM, W., YONGVANIT, P., CUMMINGS, P.H., 1986. Investigation of the presence and significance of theanine in the tea plant. *J Sci Food Agric*, 37, 527-534.

FELDHEIM, W., 2001. Theanin – eine Verbindung besonderer Art im Tee [online]. Hamburg: Wissenschaftlicher Informationsdienst Tee. Available from: http://www.teeverband.de/texte/download/wit1-2001_01.pdf [Accessed 12 November 2009].

FOOD NAVIGATOR-USA.com, 2007. FDA confirms GRAS status of Suntheanine [online]. Available from: <http://www.foodnavigator-usa.com/Financial-Industry/FDA-confirms-GRAS-status-of-Suntheanine> [Accessed 12 November 2009].

FUJII, S., INAI, K., 2008. Tumorigenicity study of L-theanine administered orally to mice. *Food Chem*, 110, 643-646.

HASKELL, C.F., KENNEDY, D.O., MILNE, A.L., WESNES, K.A., SCHOLEY, A.B., 2007. The effects of L-theanine, caffeine and their combination on cognition and mood. *Biol Psych*, 77 (2), 113-122.

INTERNATIONAL ORGANISATION FOR STANDARDISATION, 2005. ISO 14502-2:2005 - Determination of substances characteristic of green and black tea -- Part 2: Content of catechins in green tea -- Method using high-performance liquid chromatography.

JUNEJA, L.R., CHU, D.C., OKUBO, T., NAGATO, Y., YOKOGOSHI, H., 1999. L-theanine—a unique amino acid of green tea and its relaxation effect in humans. *Trends Food Sci Technol*, 10 (6-7), 199-204.

KANEKO, S., KUMAZAWA, K., MASUDA, H., HENZE, A., HOFMANN, T., 2006. Molecular and sensory studies on the umami taste of Japanese green tea. *J Agric Food Chem*, 54, 2688-2694.

KIMURA, K., OZEKI, M., JUNEJA, L. R., OHIRA, H., 2007. L-Theanine reduces psychological and physiological stress responses. *Biol Psychol*, 74, 39– 45.

KUHR, S., 1993. Flavanole, Flavon-C-glykoside und höhermolekulare Polyphenole im Tee. Dissertation. Technische Universität Braunschweig.

Lipton, 2006. Available from:
http://global.lipton.com.au/au_en/Tea_Mental_performance-0,97.aspx.

LIU, Q., ZHANG, Y.-J., YANG, C.-R., XU, M., 2009. Phenolic Antioxidants from Green Tea Produced from *Camellia crassicaulis* Var. *multiplex*. *J Agric Food Chem*, 57 (2), 586-590.

NARUKAWA, M., MORITA, K., HAYASHI, Y., 2008. L-theanine elicits an umami taste with inosine 5'-monophosphate. *Biosci Biotechnol Biochem*, 72 (11), 3015-7.

NEUMANN, K., MONTAG, A., 1982. Quantitative determination of theanine in tea extracts. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 78, 172-174.

PLANTEXTRAKT GMBH & CO. KG, 2008. *Use of Theogallin for the treatment of mental concentration disorders, depression and dementia*. Patentanmeldung WO/2008/037416 20080403.

ROBERTS, E.A.H., MYERS, M., 1958. Theogallin, a polyphenol occurring in tea. II. - Identification as a galloylquinic acid. *J Sci Food Agric*, 9 (11), 701-705.

SAKATO, J., 1950. Studies on the chemical constituents of tea. A new amide – theanine. *Agr. Chem Soc Japan*, 23, 262-267.

SCHNEIDER, R., LÜDDE, T., TÖPPER, S., IMMING, P., 2008. Theaninforschung: Tee gegen den Lärm der Welt [online]. *Pharm Ztg online*, 17/2008. Available from: <http://mobil.pz-o.de/index.php?id=5543&type=0> [Accessed 12 November 2009].

SYU, K.Y., LIN, C.L., HUANG, H.C., LIN, J.K., 2008. Determination of theanine, GABA, and other amino acids in green, oolong, black, and Pu-erh teas with dabsylation and high-performance liquid chromatography. *J Agric Food Chem*, 56 (17), 7637-43.

THIPPESWAMY, R., GOUDA, K. G., RAO, D. H., MARTIN, A., GOWDA, L. R., 2006. Determination of theanine in commercial tea by liquid chromatography with fluorescence and diode array ultraviolet detection. *J Agric Food Chem*, 54, 7014 – 7019.

WICKREMASINGHE, R.L., PEREIRA, K.P.W.C., 1973. Factors affecting quality, strength and color of black tea liquors. *J Nat Sci Counc Sri Lanka*, 1, 111-121.