

## Wissenschaftlicher Informationsdienst Tee

Ausgabe April 2015

### **Die Chemie des Schwarzen Tees – eine Inspiration für die Wissenschaft** ***Einige persönliche Bemerkungen zur Tee-Forschung***

Nikolai Kuhnert

Lange Zeit galt die Entschlüsselung des Rätsels von der molekularen Zusammensetzung des Schwarzen Tees als eine schier unlösbare Aufgabe. Aufgrund der Vielzahl an vermuteten hochkomplexen und hochmolekularen Verbindungen in dem beliebten Getränk war die Beschäftigung mit der Strukturaufklärung von Substanzen in Schwarzem Tee bei vielen Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern nicht sonderlich beliebt – ein Scheitern galt bereits im Vorfeld als gesichert.

Prof. Nikolai Kuhnert schildert in seinem Aufsatz, unter welchen Umständen er sich trotzdem – von der Faszination des Schwarzen Tees gepackt – während seiner frühen Forscherjahre für dieses spannende Feld entschieden hat. Dabei gewährt er Einblicke in seine Forschungsergebnisse im Zuge der Aufklärung zahlreicher Inhaltsstoffe von Schwarzem Tee, die durch die rasante Entwicklung auf dem Gebiet moderner analytischer Methoden möglich gemacht wurde. Mit dem Wissen um die nun identifizierten Inhaltsstoffe lassen sich in der Folge auch die gesundheitsfördernden Eigenschaften des Schwarzen Tees gezielter beurteilen, was lange Zeit nur dem Grünen Tee vorbehalten war. Auch hierzu zeigt der Autor vielversprechende Ergebnisse aus seinen ersten Studien.



**Prof. Dr. Nikolai Kuhnert**

*Ist Professor für Analytische und Organische Chemie an der Jacobs University Bremen. Seine Forschungsinteressen gelten der Chemie der Polyphenole, mit Schwerpunkten auf der Entwicklung neuartiger massenspektrometrischer Methoden zur Strukturaufklärung von Polyphenolen aus Lebensmitteln, insbesondere aus Schwarzem Tee, geröstetem Kaffee und Kakao. Neben der Identifizierung dieser Inhaltsstoffe geht Prof. Kuhnert zusammen mit seiner international besetzten Arbeitsgruppe der Frage nach, wie sich pflanzliche Polyphenole bei der Lebensmittelprozessierung und durch Metabolismus chemisch verändern und welche Auswirkungen dies auf die menschliche Gesundheit hat.*

## **Die Chemie des Schwarzen Tees – eine Inspiration für die Wissenschaft**

### ***Einige persönliche Bemerkungen zur Tee-Forschung***

Von Prof. Dr. Nikolai Kuhnert, Professor of Chemistry, Faculty of Health, Jacobs University Bremen.

### **Einleitung**

Der viermalige britische Premierminister William E. Gladstone (1809–1898) beschrieb den Effekt einer Tasse Tee zur viktorianischen Zeit wie folgt:

*“If you are cold, tea will warm you;  
if you are too heated, it will cool you;  
If you are depressed, it will cheer you;  
If you are excited, it will calm you.”*

Gladstone prägte die Politik der letzten 50 Jahre des 19. Jahrhunderts des Britischen Empires, welches gerade nach den Opiumkriegen die globale Teeversorgung gesichert hatte und die Teepflanze in die Kolonien auf den indischen Subkontinent und nach Afrika gebracht hatte, wo sie im großen Stile angebaut wurde.

Während meiner Zeit in England besaß jedes chemische Institut einen Teeraum. Zweimal täglich versammelten sich alle Mitarbeiter vom Professor über die „Postdocs“, Doktoranden und nicht graduierte Studenten (sog. „undergraduates“) zu einer gemeinsamen rituellen Teepause. Über einer Tasse Tee wurden Ideen ausgetauscht, die eigene Forschung sowie diejenige anderer diskutiert.

Als Einstieg in das Thema „Wissenschaft des Tees“ möchte ich Douglas Adams „Per Anhalter durch die Galaxie“ bemühen. Nach der Zerstörung des Planeten Erde, der einer pangalaktischen Schnellstrasse weichen musste, befindet sich der letzte überlebende Mensch, Arthur Dent, auf einem Raumschiff und stellt sich die wichtige und berechtigte Frage, ob es auf dem Raumschiff auch eine Tasse Tee zu trinken gäbe. Er fand aber nur die Nutri-Matic Getränkemaschine. Diese Maschine untersucht detailliert die Geschmacksnerven des Kunden, führt eine spektrale Untersuchung des Metabolismus des Kunden durch und untersucht die neuronalen Verbindungen der Geschmackszellen hin zum Hirn, um ein für den Kunden ideales Getränk zu produzieren – im Falle von Arthur Dent einen Plastikbecher

mit einem Getränk, das fast, aber nicht ganz und doch völlig unähnlich dem Tee war (Adams, 1978).

Also selbst mit außerirdischer Hochtechnologie ist in einem Science-Fiction-Roman die Herstellung einer wohlschmeckenden Tasse Tee unmöglich und Douglas Adams liefert wohl unwissend eine nicht ganz unzutreffende Vision der chemischen Zusammensetzung des Schwarzen Tees. Erst in dem Fortsetzungsband „Das Restaurant am Ende des Universums“, in dem die Gäste per Zeitreise in die ferne Zukunft zum Zusammenbruch des Weltalls geschickt werden, sind Maschinen in der Lage, für Arthur die beste Tasse Tee herzustellen, die er je getrunken hat.

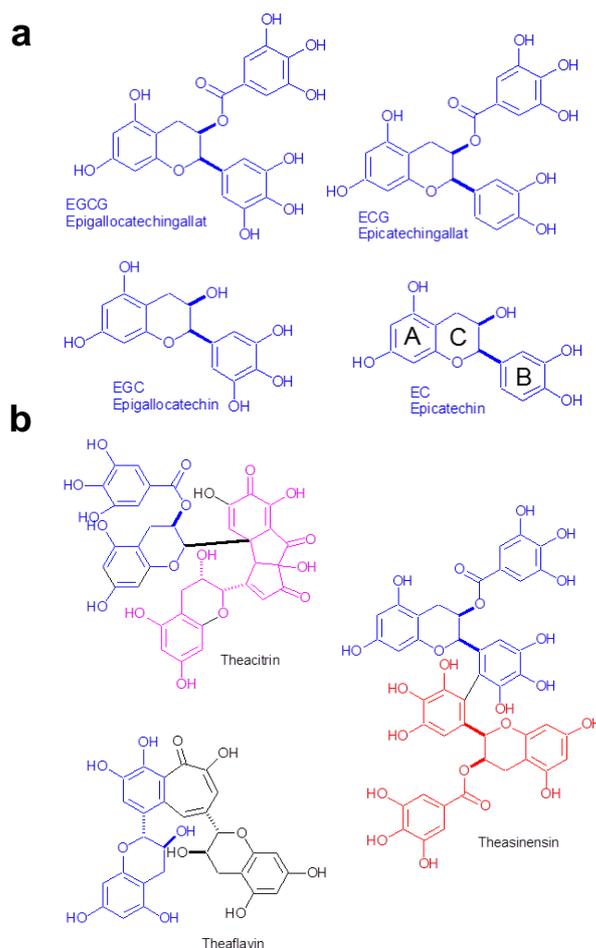
Mein eigenes wissenschaftliches Interesse für die Inhaltsstoffe des Schwarzen Tees begann 1999. Kurz nachdem ich meine erste feste akademische Anstellung als Dozent an der University of Surrey im englischen Guildford angetreten hatte, lernte ich Prof. Mike Clifford kennen. Mike hatte sein bisheriges wissenschaftliches Leben mit der Untersuchung von Polyphenolen in Tee und Kaffee verbracht. Da ich beschlossen hatte, mich mit bioaktiven Naturstoffen aus Lebensmitteln zu beschäftigen, hatten wir viel miteinander zu besprechen. Wir begannen mit gemeinsamen Projekten zu Chlorogensäuren aus Kaffee. Damals für mich eine unglaubliche Einsicht, dass selbst in einem so weit verbreiteten, kommerziell wichtigen und bestens untersuchten Lebensmittel wie Kaffee die meisten Inhaltsstoffe unbekannt waren. Eines Tages zeigte Mike mir ein Chromatogramm<sup>1</sup> von einer Tasse Schwarzen Tees mit der Absicht mir zu vermitteln, dass die Anzahl der Unbekannten in Kaffee gar nicht so dramatisch ist im Vergleich zum Schwarzen Tee, bei dem man es mit etwa 70% unbekannter Substanzen zu tun hat!

### **Herstellung von Schwarzem Tee**

Schwarzer Tee entsteht durch Fermentierung von frischen Teeblättern. Die Teeblätter stammen von den Pflanzen *Camellia sinensis* oder *Camellia assamica*. Fermentierung ist hierbei ein unglücklich gewählter Begriff, da es sich in Wirklichkeit um eine enzymatische Oxidation handelt, bei der keine Mikroorganismen beteiligt sind. Die Oxidation wird erzwungen durch das mechanische Zerkleinern der frischen Teeblätter, durch das orthodoxe oder das CTC- (Crush, Tear, Curl) Verfahren. Die Schwarzteeherstellung erfolgt in

<sup>1</sup> Darstellung des Analyseergebnisses einer Auftrennungsanalyse bzw. Chromatographie, häufig in Form eines Ausdrucks.

Teefabriken, die sich in der Regel in den Teegärten selbst befinden. Bei der Herstellung werden die Zellvakuolen zerstört, in denen Catechine (oder synonym Flavonole, eine Untergruppe der Flavanoide) - die Hauptinhaltsstoffe der frischen Teeblätter und des Grünen Tees - gespeichert sind. An der Außenseite der Vakuolen befindet sich das Enzym Tee-Polyphenoloxidase (TPPO), welches nun die Catechine in Gegenwart von Luftsauerstoff oxidiert. Eine Reihe dieser Oxidationsprodukte wie z.B. Theaflavin, Theacitrin oder Theasinensin waren bereits 1999 bekannt, doch machen sie insgesamt nur etwa 5% der Trockenmasse einer Schwarzteeinfusion aus (chemische Strukturen in Abb. 1). Im Verlaufe der Fermentierung verschwinden in der Regel alle Catechine, und an ihrer Stelle beobachtet man die genannten einfachen Oxidationsprodukte und vor allem den Thearubigenhügel (Drynan, Clifford, Obuchowicz & Kuhnert, 2010).



**Abbildung 1.** Chemische Strukturen einfacher Inhaltsstoffe des Tees: Catechine im Grünen Tee (**a**; die Benennung der einzelnen Ringe bei Flavonoiden ist am Beispiel Epicatechin gezeigt) und deren Dimere, wie sie nach der Fermentation im Schwarzen Tee zu finden sind (**b**; eine Catechineinheit ist in blau gezeigt, die andere in einer weiteren Farbe).

Das Chromatogramm, das mir Mike präsentierte, zeigte einen breiten Hügel vergleichbar mit Saint-Exupérys Schlange, die einen Elefanten verspeist (s. Abb. 2), und ist für den Nichtfachmann wenig aufregend. Der Hügel trägt den Namen Thearubigenhügel. Dieser Begriff wurde in den 1950er Jahren von E. A. H. Roberts geprägt, der bei seiner Arbeit für die Indian Tea Research Association, erstmals die Substanzklasse der Thearubigene (TR) entdeckte und dem isolierten rotbraunen Pulver den Namen „Thearubigen“ gab (Roberts & Wood, 1951). Nach Roberts' Entdeckung bissen sich für fast 60 Jahre alle Wissenschaftler die Zähne an der Zusammensetzung der TR aus. Ein „normales“ Chromatogramm zeigt eine Reihe scharfer, gut voneinander getrennter Signale, die als Einzelsignale klar erkennbar sind. Ein Auszug einer typischen Lebensmittelpflanze weist in der Regel zwischen 30 und 100 solcher Signale auf, die jeweils einem einzelnen Inhaltsstoff entsprechen. Schwarzer Tee bildet hier neben Erdöl eine der – zu dieser Zeit – bekannten Ausnahmen, bei der solche klar definierten getrennten Signale vollständig fehlen. Mike begeisterte mich für das Thema „Schwarzer Tee“ aus vielerlei Gründen.

Zum einen ist es einfach wichtig, die chemische Zusammensetzung des nach Wasser weltweit meistgetrunkenen Getränkes aufzuklären, da im Durchschnitt jeder Erdenbürger täglich einen halben Liter Schwarzen Tee trinkt. Die Gesamtmenge der jährlich von der Menschheit verzehrten TR lässt sich somit auf etwa 1,2 Millionen Tonnen schätzen (Drynan, Clifford, Obuchowicz, & Kuhnert, 2010).

Zum anderen ist Schwarzer Tee gesund. Aus vielen epidemiologischen und klinischen Studien ist klar hervorgegangen, dass Teetrinker länger leben, ihre mentale Leistung erhöht ist, sie seltener unter Herz-Kreislaufkrankungen und Osteoporose leiden. Die Mechanismen für diese Wirkungen und die chemischen Verbindungen, die sie hervorrufen, sind im Schwarzen Tee weitestgehend unbekannt und stellen ein lohnenswertes wissenschaftliches Thema dar (Gardner, Ruxton, & Leeds, 2007).

Zu guter Letzt ist Schwarzer Tee eine wunderbare Herausforderung für einen jungen Wissenschaftler und ich mag schwierige Aufgaben und Herausforderungen. Meine älteren Kollegen sahen dies anders und erklärten mich für verrückt, ein Thema bearbeiten zu wollen, an dem seit über 50 Jahren alle Kollegen gescheitert waren. Als gutgemeinten Rat baten sie mich, Tee-Forschung gar nicht erst anzufangen, da diese ein sicherer Weg zum Ruin meiner Karriere sei. Gott sei Dank ignorierte ich ihre Ratschläge.

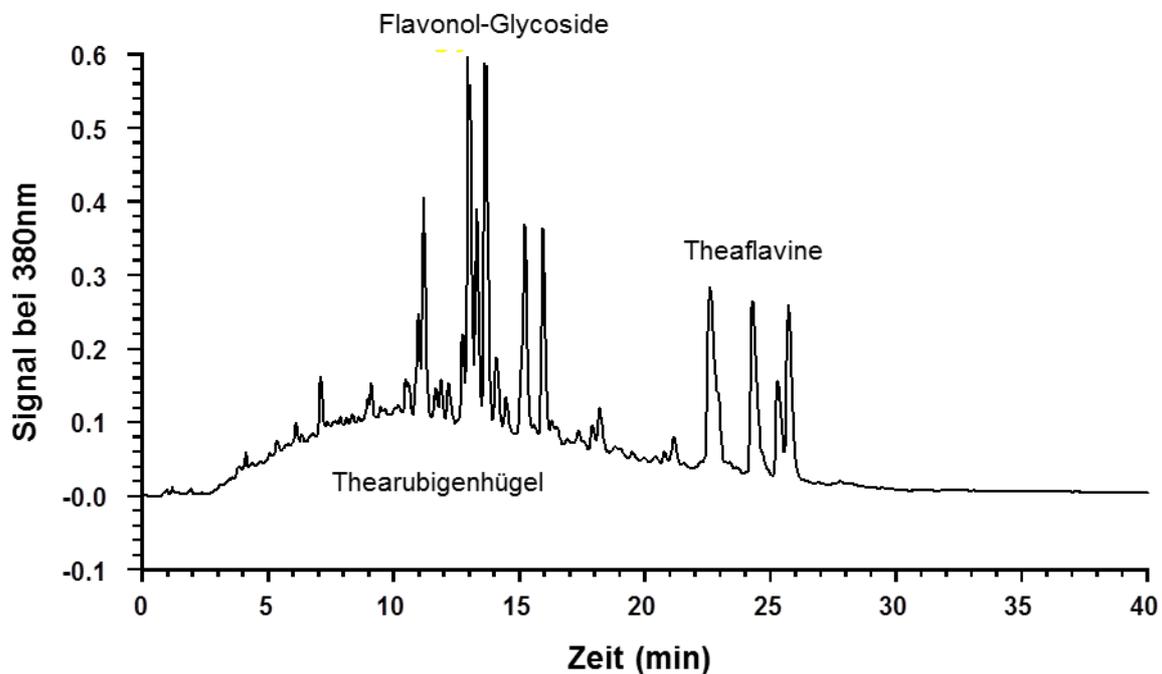


Abbildung 2. HPLC-Chromatogramm einer Schwarztee-Infusion gemessen bei 380 nm Absorption.

### Strukturaufklärung der Thearubigene

Also begannen wir um das Jahr 2000 mit regelmäßigen Projekten zur Aufklärung der Struktur der TR. Wir erstellten Hypothesen zu deren chemischer Struktur, unternahmen Modelloxidationen von frischen grünem Teeblättern mit einer Vielzahl chemischer Oxidantien, probierten alle möglichen Trennmethoden aus und benutzten das gesamte Arsenal der chemischen Analytik, um Informationen zur Natur der TR zu gewinnen. Eine Reihe von Bachelor-, Master- und Austauschstudenten führten diese Experimente durch und lernten dabei, vor allem ihre Frustrationstoleranz zu stärken. Die einzige sinnvolle Information, die wir erhalten konnten, war die Erkenntnis, dass alle Trennversuche sinnlos waren und dass Modelloxidationen etwas ganz anderes als TR produzierten. Von der chemisch-analytischen Seite konnten wir feststellen, dass die Grundstruktur der Grüntee-Catechine und deren funktionelle Gruppen weitestgehend erhalten blieben, dass TR oligomere Verbindungen<sup>2</sup> sind mit einem maximalen Molekulargewicht von 2.000 Da<sup>3</sup> (im

<sup>2</sup> Verbindung, in deren Molekül nur wenige strukturelle Einheiten bzw. Einzelmoleküle (drei bis zehn Untereinheiten) in gleicher oder verschiedener Art verknüpft sind und deren physikalische Eigenschaft sich mit der Anzahl der verknüpften Einheiten ändert.

<sup>3</sup> Dalton; atomare Masseneinheit zur Beschreibung der Masse eines Atoms oder Moleküls.

Gegensatz zu vielen anderen Arbeiten, die sie zu Polymeren<sup>4</sup> erklärten, wahrscheinlich um das Versagen der Analytik zu rechtfertigen) und letztlich, dass sie gern durch nicht-kovalente<sup>5</sup> Wechselwirkungen zusammenklebten.

Trotz des bescheidenen Erfolges unserer Arbeiten begann 2004 ein internationaler Konzern sich für unsere Arbeiten zu interessieren. Dieser Konzern zählt weltweit zu den größten Produzenten von Schwarzem Tee, doch die ersten Kontakte entstanden im Bereich der Waschmittelforschung. Denn auch hier spielt Schwarzer Tee eine wichtige Rolle, da dieser die wohl problematischsten Flecken auf Wäsche verursacht, die durch herkömmliche Waschmittel nicht entfernt werden können. In der Tat ist es so, dass Tee-Flecken durch die im Waschmittel enthaltenen Oxidationsmittel noch verschlimmert werden, was durch die Grundsätze der Tee-Chemie, nämlich der Reaktivität der Catechine und deren Oxidation durch Bleichmittel, leicht nachvollziehbar wird.

Nach einigen Diskussionen und Treffen zeigte auch die Tea Research Abteilung dieses Konzerns Interesse und im Jahre 2005 finanzierten sie den ersten Doktoranden in meiner Arbeitsgruppe, Warren Drynan und später Ghada Yassin, Inamullah Sead und Anastasia Shevchuk, so dass die Forschung an Schwarzem Tee nun ernsthaft beginnen konnte.

Um Fortschritte in der Forschung zu erzielen, bedarf es einer guten Idee, einer guten Hypothese oder aber einer neuen Technologie, die bisher Unmögliches messen kann. In unserem Fall war der Fortschritt in der Tee-Forschung durch eine neue Technologie möglich, insbesondere durch die moderne Massenspektrometrie. 2003 erhielten wir an der University of Surrey das erste moderne Electrospray-Ionenfallenmassenspektrometer und konnten relativ schnell große Fortschritte in der Analyse von Kaffee machen. Nach meinem Umzug aus England an die Jacobs University nach Bremen erhielt ich dann Messzeit an einem ultrahocho aufgelösten Fourier Transform-Ionencyclotron-Resonanz-Massenspektrometer (FT-ICR-MS) im Labor von Matthias Witt bei einem bekannten Hersteller im Bereich Massenspektrometrie. Unsere erste Messung galt dann aber einer Tasse Schwarzer Tee. Solche Geräte sind in der Lage, Zehntausende von Analyten gleichzeitig in einer einzigen Messung zu erfassen, und zwar auf Grund ihres überragenden Auflösungsvermögens.

---

<sup>4</sup> Polymere unterscheiden sich von Oligomeren (siehe Fn. 2) v.a. aufgrund ihrer Größe (> 10.000 Da). Ansonsten können sie in ihrer Grundstruktur gleichermaßen aufgebaut sein.

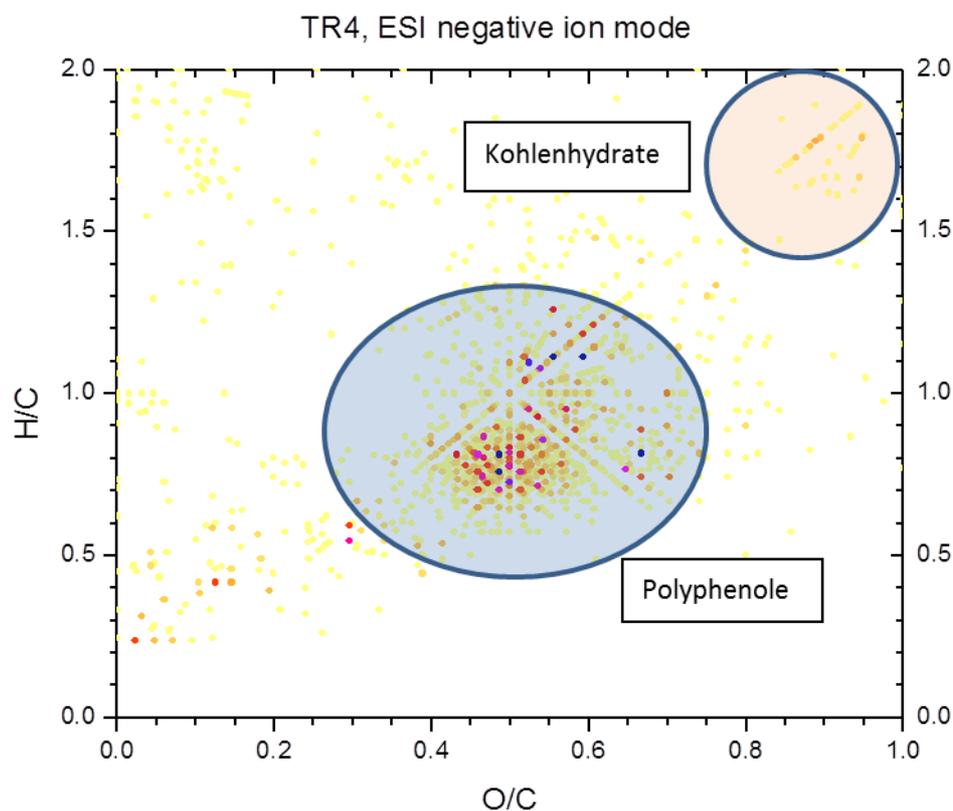
<sup>5</sup> Keine „feste“ Bindung zwischen den Molekülen, die sich wieder lösen lässt, ohne dabei die Molekülstruktur zu verändern.

Die Ergebnisse dieser Messungen waren unerwartet, unglaublich, phantastisch, schockierend und beunruhigend zu gleicher Zeit. In einer Tasse Schwarzer Tee lassen sich reproduzierbar etwa 10.000 Signale beobachten. Somit ist die Anzahl der chemischen Verbindungen in einer Tasse Schwarzer Tee mehrere Größenordnungen höher als jemals erwartet. Nach unseren momentanen Schätzungen enthält eine Tasse Schwarzer Tee mindestens 30.000 verschiedene chemische Verbindungen, die aus nur acht Vorstufen in den frisch geernteten Teeblättern gebildet werden (6 unterschiedliche Catechine, Wasser und Sauerstoff). Nur Erdöl ist komplexer. Somit lässt sich die Untrennbarkeit der Tee-Komponenten erklären, der Hügel im Chromatogramm und auch das Unvermögen extraterrestrischer Maschinen, eine befriedigende Tasse Tee herzustellen (s. "Per Anhalter durch die Galaxis").

Beunruhigend war vor allem die Notwendigkeit, diese Daten sinnvoll zu interpretieren, sie darzustellen und zu beschreiben. „Die Grenzen meiner Sprache bedeuten die Grenzen meiner Welt“, schrieb der große Ludwig Wittgenstein in *Tractatus logico-philosophicus* 5.6 im Jahr 1918. Dieses traf perfekt auf die Schwarztee-Daten zu. Als Chemiker ist man gewohnt, über einzelne Verbindungen zu sprechen, ihre Struktur und ihre chemischen und biologischen Eigenschaften zu beschreiben, nicht aber ein wüstes, scheinbar chaotisches Durcheinander von Zehntausenden chemischer Verbindungen.

Also mussten wir zur Interpretation und Beschreibung der vorliegenden Daten eine konzeptionell völlig neue Sprache entwickeln und neue Dateninterpretationsstrategien erarbeiten. Ein wenig Hilfestellung erhielten wir hierbei aus der Erdölforschung, die sich mit einem ähnlichen Phänomen, nämlich einer komplexen Mischung aus tausenden Verbindungen, beschäftigt. Die beiden wichtigsten Ansatzpunkte sind hierbei die Elementverhältnisanalyse (sog. van Krevelen-Analyse) und die Massendefektanalyse (sog. Kendrick Analyse). Bei der Elementverhältnisanalyse erhält man aus den FT-ICR-MS Daten zuverlässig eine lange Liste von möglichen Summenformeln für alle detektierten Analyte – und das waren mehrere Tausend. Nach einigem Nachdenken entdeckten wir, dass in der Natur jede Verbindungsklasse durch klar definierte Elementverhältnisse charakterisiert ist, z.B. Kohlenhydrate, Lipide, Phenole, Terpene, Nucleinsäuren usw.. Somit kann man jede unbekannte Substanz aus ihren Wasserstoff-Kohlenstoff- (H/C) oder Sauerstoff-Kohlenstoff-Verhältnissen (O/C) direkt der zugehörigen Verbindungsklasse zuordnen (s. Abb. 3). Im Falle der TR handelte es sich bei über 90% der detektierten Verbindungen um Polyphenole. In der

Massendefizitanalyse wird nach homologen Reihen von Verbindungen gesucht. Eine homologe Reihe ist hierbei eine Reihe von Verbindungen, die sich aus einer Vorstufe ableitet, an die sukzessive dieselbe chemische Gruppe mit demselben Massenbaustein hinzugefügt wird. Da die Natur immer wieder dieselben chemischen Bausteine benutzt (z.B. 20 proteinogene Aminosäuren in Peptiden, 4 Nucleotide in der DNA, wenige bestimmte Monosaccharide in Kohlenhydraten) und zudem nur über ein begrenztes Repertoire an enzymatischen Reaktionen verfügt, lassen sich überall in der Natur solche homologen Reihen ausmachen. Auch der Schwarze Tee benutzt bei der Bildung von TR nur acht Ausgangssubstanzen und drei Reaktionstypen (N. Kuhnert, Drynan, Obuchowicz, Clifford, & Witt, 2010).



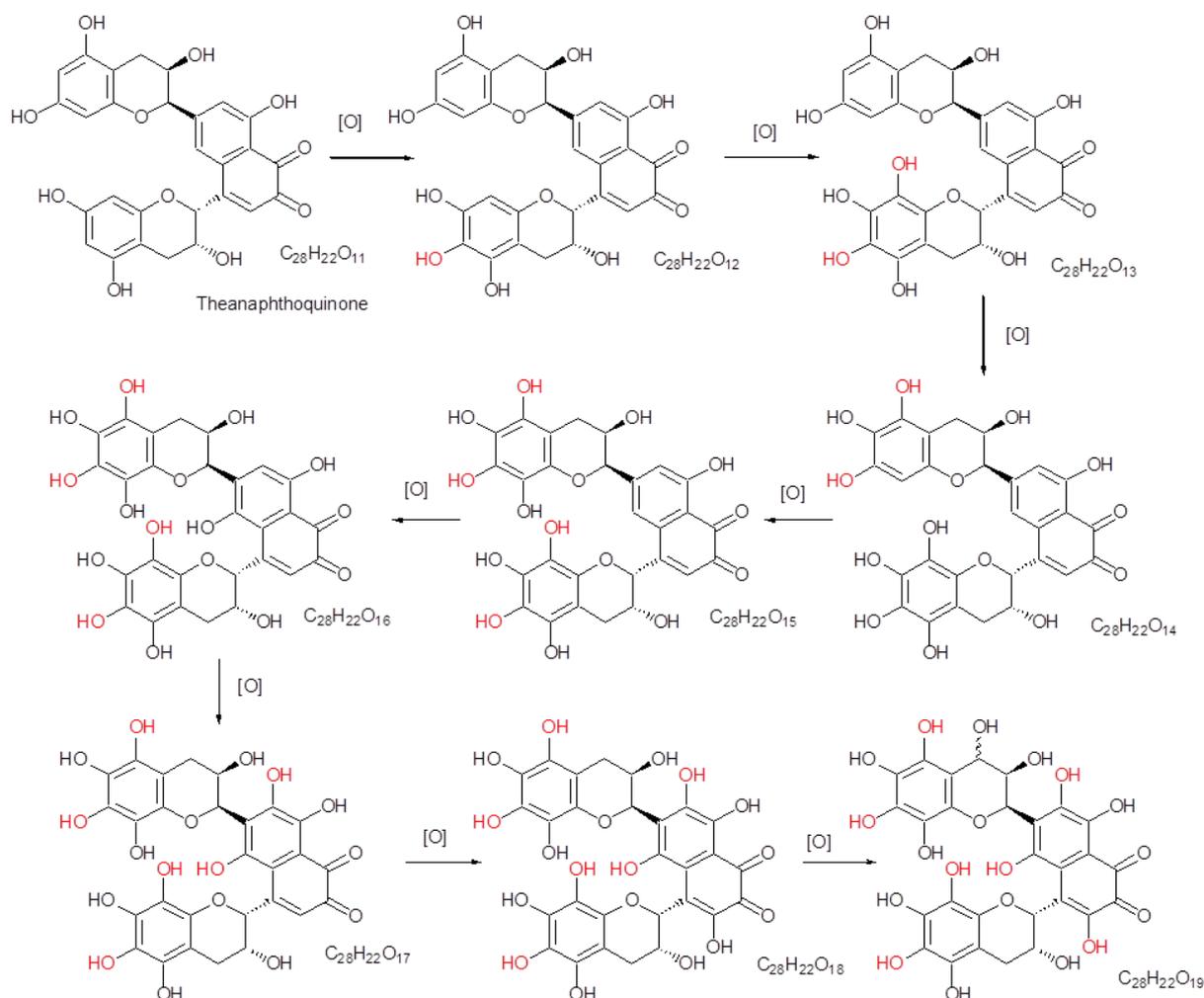
**Abbildung 3.** Van Krevelen-Diagramm einer FT-ICR-MS Messung einer Thearubigenprobe. Die aus den massenspektrometrischen Daten bestimmten 1 500 Summenformeln sind als Elementverhältnisse H/C und O/C gegeneinander aufgetragen. Verbindungsklassen z.B. Polyphenole sind in einem Elementverhältnissbereich anzutreffen.

Unter Zusammenführung aller Daten und Interpretationsstrategien waren wir daher in der Lage, hypothetische Strukturen für über 90% der identifizierten Schwarztee-Inhaltsstoffe zu erstellen und einen Mechanismus ihrer Bildung zu formulieren. Diesen Mechanismus haben wir die oxidative Kaskade genannt. Er besteht aus nur drei Reaktionstypen. Catechine werden von dem Enzym Polyphenoloxidase (PPO) am B-Ring (vgl. Abb. 1) oxidiert und ein weiteres Catechin addiert sich als Nucleophil. Hierbei treten vier verschiedene Kopplungsprodukttypen auf: Theaflavin, Theasinensin, Thecitrin und Theanaphthoquinon. Dieser Schritt kann wiederholt werden, so dass Oligomere bis zu Heptameren<sup>6</sup> der Catechine entstehen. Als Nebenbemerkung mag ich anfügen, dass die nur in den frischen Teeblättern vorkommende Tee-Polyphenoloxidase (TPPO) als einziges bekanntes Enzym Selektivität für den Catechin-B-Ring besitzt; überall sonst in der Natur wird der A-Ring oxidiert. Zweitens werden die oxidierten Catechine durch Wasser als Nucleophil angegriffen. Formal erfolgt somit ein Einbau eines Sauerstoffatoms in eine aromatische C-H-Bindung. Hierbei wird mit jedem Einbau von Sauerstoff die Reaktivität der daraus resultierenden neuen Substanz erhöht<sup>7</sup>. Startet diese sog. Oxidationskaskade einmal, ist sie wie eine Lawine unaufhaltbar. In einem letzten Schritt werden die Kondensationsprodukte noch einmal zu den Substanzen oxidiert<sup>8</sup>, die wir im Schwarzen Tee bzw. im Aufguss davon vorfinden (s. Abb. 4 für ausgewählte Strukturen). Sämtliche identifizierten Verbindungen lassen sich als Flavonoidderivate auffassen mit dem typischen Flavonoidkohlenstoffgerüst.

<sup>6</sup> Oligomere, die sich aus sieben gleichartigen Bauelementen bzw. Einzelsubstanzen zusammensetzen.

<sup>7</sup> Die aromatischen Ringe werden elektronenreicher und lassen sich in der Folge einfacher oxidieren.

<sup>8</sup> Die polyhydroxylierten Aromaten werden unter formaler Abspaltung von Wasserstoff (H<sub>2</sub>) zu Quinonen oxidiert.



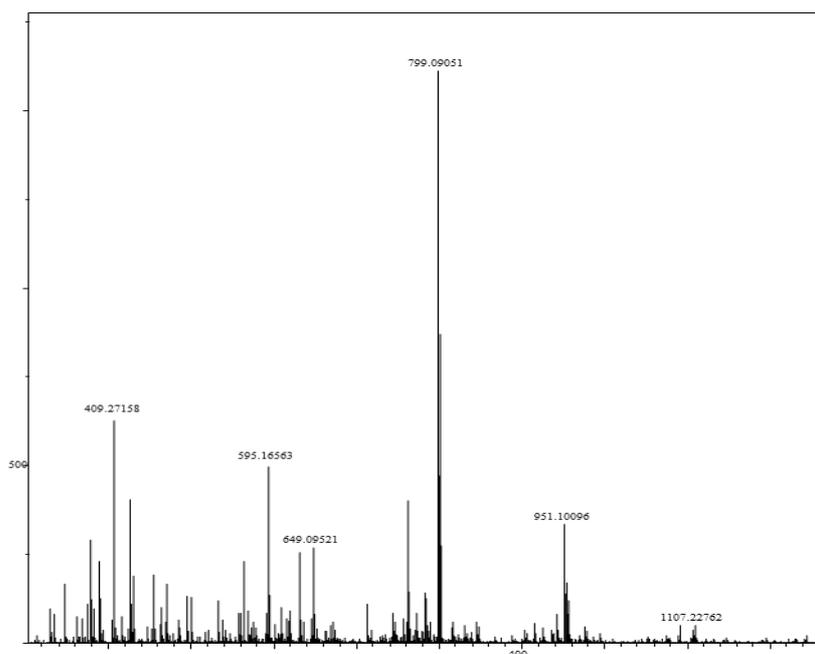
**Abbildung 4.** Chemische Strukturen ausgewählter Thearubigenverbindungen. Als Beispiel ist hier die oxidative Kaskade eines Theanaphthoquinons gezeigt.

Die Fermentationschemie des Teeblattes ist somit ästhetisch und eindrucksvoll einfach, ein schönes Beispiel für Ockhams Rasiermesser, nach dem eine gute Theorie einfach ist.

### Entwicklung neuer analytischer Methoden zur Tee-Forschung

Nach den ersten gelungenen Dateninterpretationen mussten wir nun neue analytische Methoden basierend auf der Massenspektrometrie entwickeln, die in einer solch komplexen Mischung weitere Strukturaufklärung erlaubt (Abb. 4 zeigt ein typisches Massenspektrum

einer Tasse Tee). Hierbei bedienten wir uns der Tandemmassenspektrometrie<sup>9</sup> und im Laufe der Jahre bearbeiteten wir die etwa 1.000 intensivsten Signale im Schwarzen Tee. Die oxidative Kaskade konnte hierbei bestätigt werden (Nikolai Kuhnert, Clifford, & Mueller, 2010; Yassin, Koek, Jayaraman, & Kuhnert, 2014; Yassin, Koek, & Kuhnert, 2014). Da Schwarzer Tee komplexer ist als alles bisher chemisch Analytierte, mussten wir immer wieder neue analytische Methoden entwickeln, um der Komplexität Herr zu werden, wie z.B. die Domino-Tandemmassenspektrometrie oder die Anwendung von Ionenmobilitätsmassenspektrometrie zur Trennung isomerer Verbindungen (gleiche Summenformel, aber unterschiedliche Struktur). Somit inspirierte uns die Komplexität des Tees zu immer neuer innovativer Wissenschaft zum Beispiel jüngst die Anwendung der Ionenmobilitätsspektroskopie zur weiteren Auftrennung isomerer Verbindungen an Hand ihrer Größe (Yassin, Grun, Koek, Assaf, & Kuhnert, 2014).



**Abbildung 4.** ESI-FT-ICR Massenspektrum einer Thearubigenprobe im negativen Ionenmodus. Es sind 10 000 Einzelsignale aufgelöst.

<sup>9</sup> In der Tandemmassenspektrometrie werden die Analytione nach ihrer Erzeugung für einen kurzen Zeitraum gemäß ihrer Masse selektiert und gespeichert und mit einem Kollisionsgas oder einer Laserquelle zur Fragmentierung gebracht, d.h. chemische Bindungen werden gebrochen und kleinere Molekülfragmente erzeugt, die dann wiederum durch Massenspektrometrie untersucht werden und somit eine Strukturzuordnung erlauben.

## Gesundheitsfördernde Inhaltsstoffe des Schwarzen Tees

Bezüglich der Aufklärung der Mechanismen zur Förderung der menschlichen Gesundheit haben wir einige bescheidene Fortschritte gemacht. So konnten wir zeigen, dass TR in die Epigenetik<sup>10</sup> eingreifen und einen plausiblen Mechanismus für das Vermögen des Tees zur Stärkung der mentalen Leistungsfähigkeit vorstellen. In einfachen Worten: TR und Theaflavine inhibieren möglicherweise eine DNA-Methylierung im Gehirn und erhöhen somit die Leistungsfähigkeit der Nervenzellen (Rajavelu, Tulyasheva, Jaiswal, Jeltsch, & Kuhnert, 2011). Weiterhin konnten wir zeigen, dass sich einige Schwarztee-Inhaltsstoffe selektiv an telomere DNA binden. Diese sitzt an den Enden jedes Chromosoms; bei einer Zellteilung wird sie verkürzt. Die Länge des Telomers kontrolliert somit die Menge der möglichen Zellteilungen und letztendlich die Lebensdauer eines Organismus (Mikutis, Karakoese, Jaiswal, LeGresley, Islam, Fernandez-Lahore, et al., 2013). Dieser Befund erklärt, warum Tee trinkende Drosophilafliegen länger leben als solche, die es nicht tun. Derartige Arbeiten sind jedoch spekulativ, da die Vielzahl der Experimente *in vitro*, d.h. in einem Modellsystem, durchgeführt worden ist. Um solche Theorien eindeutig zu belegen, bedarf es wiederum der Entwicklung neuer analytischer Methoden, die die Nachweisgrenze und Selektivität der Messungen von Tee-Metaboliten in menschlichem Gewebe weiterhin dramatisch erhöhen. Es darf hinzugefügt werden, dass wissenschaftlich nichts über das Schicksal der Schwarztee-Inhaltsstoffe im menschlichen Körper bekannt ist. Dies steht im starken Gegensatz zum Grünen Tee, dessen Inhaltsstoffe mittlerweile kommerziell erhältlich sind. Pharmakologen und Biochemiker stehen diese zu experimentellen Untersuchungen bereits seit zwei Jahrzehnten zur Verfügung. Hier hinkt die Schwarztee-Forschung der Grüntee-Forschung um Jahrzehnte hinterher. Auch die große Anzahl an Arbeiten zu möglichen Einflüssen des Grünen Tees auf die Gesundheit im Vergleich zur sehr überschaubaren Literatur über Schwarzen Tee in diesem Bereich lässt sich mit diesem Sachverhalt einfach erklären.

Zurück zur Inspiration durch Schwarzen Tee. Unsere Entdeckungen im Bereich der Tee-Chemie haben eine Unmenge von weiteren Fragen aufgeworfen, die in den Grenzbereich zwischen Naturwissenschaft und Philosophie oder gar Theologie fallen und sicher weitere Jahrzehnte intensive Forschung erfordern. Man kann die Entdeckungen der Tee-Chemie in

---

<sup>10</sup> Die Epigenetik ist ein Fachgebiet der Biologie, welches sich mit der Frage befasst, welche Faktoren die Aktivität eines Gens und damit die Entwicklung der Zelle zeitweilig festlegen und ob bestimmte Festlegungen an die Folgegeneration vererbt werden.

mancher Weise als Paradigmenwechsel auffassen, der viele bisherige Konzepte über Lebensmittel und Pflanzeninhaltsstoffe herausfordert.

Die zuvor geschilderten Abläufe bei der Tee-Fermentation sind in der Natur keine Ausnahme. Bei einer Reihe weiterer Pflanzen werden bei „Zerstörung“ des intakten Zellverbands, z.B. beim Anschneiden, polyphenolische Sekundärmetabolite mittels Polyphenoloxidasen zu komplexen Mischungen ähnlich den TR oxidiert. Als Beispiel mag hier die Bräunung von Äpfeln oder Bananen dienen, die Fermentation von Pfeffer oder aber die Inhaltsstoffe wichtiger Arzneipflanzen wie bei der Gattung der *Crataegus* (Weissdorne), bei *Cistus incanus* (Zistrose) oder *Pelargonium sidoides* (südafrikanische Pelargonie). Diese Pflanzen produzieren nicht einen oder einige wenige Inhaltsstoffe, um sich vor ihrer Umwelt zu schützen, nein, sie produzieren Zehntausende von Verbindungen. Warum machen sie das, welchem Zweck dient es, und was ist die Folge des Konsums dieses Materials für die menschliche Gesundheit? Es gibt hierzu zahlreiche Fragen, auf die die Wissenschaft bis heute noch keine klaren Antworten geben kann.

Zum anderen muss man Schwarzen Tee mit anderen verarbeiteten Lebensmitteln vergleichen, weil wir zeigen konnten, dass sich die chemische Zusammensetzung durch die einzelnen Verarbeitungsschritte während des Fermentationsprozesses dramatisch ändert. In vielen pflanzlichen Materialien finden wir nur sehr wenige der ursprünglichen Inhaltsstoffe des Rohmaterials z.B. Zucker, Fette, Eiweiße und weitere. Menschen in der westlichen Welt verarbeiten ungefähr 80% ihrer Nahrung, meistens durch Erhitzen. Nun enthält diese Nahrung in der Mehrheit Xenobiotika, also dem menschlichen Organismus fremde Verbindungen, die er sich nicht zur Energiegewinnung zunutze machen kann, in sehr großer Menge und Anzahl. Was macht der menschliche Körper mit diesen Verbindungen? Haben sie einen Zweck und Nutzen? Nach neuesten archäologischen Befunden verarbeiten Menschen seit fast einer Million Jahren ihre Nahrungsmittel. Darin unterscheidet sich der Mensch vom Tier. Haben diese Xenobiotika im Verlaufe der Evolution maßgeblich zur Entwicklung des *Homo sapiens* beigetragen, denn kein anderer Organismus ernährt sich von solchen „Fremdstoffen“?

Meinen Tag beginne ich als bekennender Teetrinker trotz oder gerade wegen dieser Fragen mit 2-3 Tassen Schwarzem Tee. In der Regel bevorzuge ich Schwarzen Tee aus Ceylon,

kultiviert in der Gegend von Nuwara Eliya, hergestellt nach dem orthodoxen Verfahren. Wie bei allen Nahrungsmitteln ist dies natürlich ein persönlicher Geschmack.

Ich möchte meinen Aufsatz schließen mit einem Zitat des amerikanischen Dichters Ralph Waldo Emerson (1803–1882):

“Some people will tell you there is a great deal of poetry and fine sentiment in a chest of tea.”

## Literatur

- Adams, D., *Hitchhikers guide to the galaxy*, 1978.
- Drynan, J. W., Clifford, M. N., Obuchowicz, J., & Kuhnert, N. (2010). The chemistry of low molecular weight black tea polyphenols. *Natural Product Reports*, **27**(3), 417-462.
- Gardner, E. J., Ruxton, C. H. S., & Leeds, A. R. (2007). Black tea - helpful or harmful? A review of the evidence. *European Journal of Clinical Nutrition*, **61**(1), 3-18.
- Kuhnert, N., Clifford, M. N., & Mueller, A. (2010). Oxidative cascade reactions yielding polyhydroxy-theaflavins and theacitrins in the formation of black tea thearubigins: Evidence by tandem LC-MS. *Food & Function*, **1**(2), 180-199.
- Kuhnert, N., Dairpoosh, F., Yassin, G., Golon, A., & Jaiswal, R. (2013). What is under the hump? Mass spectrometry based analysis of complex mixtures in processed food - lessons from the characterisation of black tea thearubigins, coffee melanoidines and caramel. *Food & function*, **4**(8), 1130-1147.
- Kuhnert, N., Drynan, J. W., Obuchowicz, J., Clifford, M. N., & Witt, M. (2010). Mass spectrometric characterization of black tea thearubigins leading to an oxidative cascade hypothesis for thearubigin formation. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **24**(23), 3387-3404.
- Mikutis, G., Karakoese, H., Jaiswal, R., LeGresley, A., Islam, T., Fernandez-Lahore, M., & Kuhnert, N. (2013). Phenolic promiscuity in the cell nucleus - epigallocatechingallate (EGCG) and theaflavin-3,3'-digallate from green and black tea bind to model cell nuclear structures including histone proteins, double stranded DNA and telomeric quadruplex DNA. *Food & Function*, **4**(2), 328-337.
- Rajavelu, A., Tulyasheva, Z., Jaiswal, R., Jeltsch, A., & Kuhnert, N. (2011). The inhibition of the mammalian DNA methyltransferase 3a (Dnmt3a) by dietary black tea and coffee polyphenols. *Bmc Biochemistry*, **12**.

- Roberts, E. A. H., & Wood, D. J. (1951). A Study of the Polyphenols in Tea Leaf by Paper Chromatography. *Biochemical Journal*, **49**(4), 414-422.
- Yassin, G. H., Grun, C., Koek, J. H., Assaf, K. I., & Kuhnert, N. (2014). Investigation of isomeric flavanol structures in black tea thearubigins using ultraperformance liquid chromatography coupled to hybrid quadrupole/ion mobility/time of flight mass spectrometry. *Journal of mass spectrometry : JMS*, **49**(11), 1086-1095.
- Yassin, G. H., Koek, J. H., Jayaraman, S., & Kuhnert, N. (2014). Identification of Novel Homologous Series of Polyhydroxylated Theasinensins and Theanaphthoquinones in the SII Fraction of Black Tea Thearubigins Using ESI/HPLC Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **62**(40), 9848-9859.
- Yassin, G. H., Koek, J. H., & Kuhnert, N. (2014). Identification of trimeric and tetrameric flavan-3-ol derivatives in the SII black tea thearubigin fraction of black tea using ESI-tandem and MALDI-TOF mass spectrometry. *Food Research International*, **63**, 317-327.