

## Wissenschaftlicher Informationsdienst Tee

Ausgabe April 2015

### **Was ist drin wenn Darjeeling auf der Packung steht? – Authentizität von Tee und Teeprodukten**

Ulrich H. Engelhardt

Tee gehört wegen seines Genusswertes, seiner anregenden und gesundheitsfördernden Inhaltsstoffe sowie der großen geschmacklichen Vielfalt weltweit zu den beliebtesten Getränken. Es gibt zahlreiche Arten von Tee, von denen der Schwarze, Grüne und Weiße Tee die bekanntesten und wichtigsten sind. Tee wird in zahlreichen Ländern und Regionen angebaut. Einige Tees, wie z.B. Darjeelings, sind besonders geschätzt und dementsprechend teurer.

Prof. Ulrich Engelhardt geht in seinem Beitrag zunächst auf gängige Methoden zur Bestimmung der Echtheit (Authentizität) von Lebensmitteln ein. Diese Fragestellung ist sehr vielschichtig, dementsprechend gibt es auch sehr unterschiedliche Methoden zur Überprüfung der Echtheit. Bei Tee stellt sich die Frage nach der Art (Grüner, Schwarzer,...), der Herkunft (Sri Lanka oder Assam) oder nach der Menge des verwendeten Tee-Extraktes (z.B. in Eistee). Es werden einige vielversprechende Konzepte zur Herkunftsermittlung vorgestellt. Oft reicht die Zahl der in die Untersuchung eingebundenen Proben nicht aus, um eine sichere Bestimmung vornehmen zu können. Zur Ermittlung der Tee-Menge in Fertiggetränken sind einige eher einfache Konzepte verfügbar, die aber vorsichtig genutzt werden sollten.



**Prof. Dr. Ulrich H. Engelhardt**

*Ist am Institut für Lebensmittelchemie der TU Braunschweig tätig. Schwerpunkt der Arbeiten seiner Arbeitsgruppe sind Inhaltsstoffe von Tee, Kräuter- und Früchtetees und Kaffee. Sein besonderes Interesse gilt den für diese Produktgruppen charakteristischen Verbindungen, v.a. Flavonoide und andere natürliche Poly(phenole), Bitterstoffe und Säuren. Weiterhin werden Methoden zur Bestimmungen relevanter Inhaltsstoffe entwickelt, wobei der Schwerpunkt hier bei der HPLC, z.T. gekoppelt mit Massenspektrometrie liegt. Er ist Obmann der DIN-Arbeitsgruppen Tee und Kaffee und seit 20 Jahren auch auf internationaler Ebene (ISO) aktiv. Prof. Engelhardt ist (Mit-)Autor von mehr als 100 Publikationen meist über Tee und Kaffee, und hat im In- und Ausland zahlreiche Vorträge über seine Arbeiten präsentiert.*

## Was ist drin wenn Darjeeling auf der Packung steht? – Authentizität von Tee und Teeprodukten

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

### Einleitung

Bei zahlreichen Lebensmitteln stellt sich in den vergangenen Jahren zunehmend die Frage nach der Echtheit (Authentizität). Kürzlich wurden Zusätze von Pferdefleisch als Rindfleischersatz in Fertigprodukten bekannt. Neben solch krassen Verfälschungen gibt es zahlreiche weitere Beispiele, bei denen es um eine meist bewusste Täuschung im Hinblick auf Sorte oder Herkunft von Lebensmitteln geht. Bekannte Beispiele für Authentizitätsnachweise sind die Sortendifferenzierung wie z.B. bei Kakao oder Kaffee (Arabica/Robusta) oder die Bestimmung der geographischen Herkunft wie etwa bei Wein oder Tee (siehe Überschrift). Auch die Fragestellung, ob zu einem Lebensmittel als Aroma zugesetztes Vanillin natürlichen oder synthetischen Ursprungs ist, gehört in den Bereich der Authentizitätsbestimmung. Man kann den Begriff der Authentizitätsbestimmung sehr viel weiter fassen: ökologisch vs. konventionell angebaute Produkte, nicht deklarierte Anwendung von Bestrahlung zur Haltbarkeitsverlängerung von bestimmten Lebensmitteln, Einsatz von gentechnisch veränderten Zutaten oder der Nachweis, ob das Lebensmittel den Vorschriften bestimmter Religionsgemeinschaften genügt (koscher, halal). Letzterer ist u.a. mit einer Tierartenbestimmung verbunden, was mit verschiedenen Methoden zu realisieren ist, wie der 2-dimensionalen SDS-PAGE<sup>1</sup>, PCR<sup>2</sup>, ELISA<sup>3</sup> oder HPLC-MS<sup>4</sup> (von Barga *et al.*, 2013 und 2014). Selbst bei pflanzlichen Lebensmitteln gibt es derartige Fragestellungen. So findet man beispielsweise bei einer Internetsuche jede Menge Angebote an koscheren Tees.

Bei Tee sind allerdings andere Fragestellungen relevanter, z.B. die geographische Herkunft. Dies kann sowohl bekannte und für gehobene Qualität stehende Anbauggebiete wie Darjeeling betreffen als auch Spezialitäten wie den Biluochun<sup>5</sup>. Manchmal wird eine bestimmte Herkunft angegeben, und seitens mancher Medien der Verdacht geäußert, dass

<sup>1</sup> SDS-Polyacrylamid-Elektrophorese

<sup>2</sup> Polymerase-Kettenreaktion (Polymerase Chain Reaction)

<sup>3</sup> Enzyme-linked Immunosorbent Assay (antikörperbasiertes Nachweisverfahren)

<sup>4</sup> Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Massenspektrometrie

<sup>5</sup> Chinesischer Tee aus der Dongting Bergregion am See Tai in der Provinz Jiangtsu

dies nicht den Tatsachen entspräche (siehe Titel). Auch der Nachweis der Mitverwendung von Tee (-Extrakt) in Lebensmitteln oder Kosmetika und eine mengenmäßige Erfassung bzw. Quantifizierung sind in der Praxis wichtig.

Im Folgenden sollen einige ausgewählte Ansätze zur Authentifizierung allgemein und speziell einige Ansätze bei Tee (Engelhardt, 2007 und 2011) vorgestellt werden – ohne Anspruch auf Vollständigkeit.

### **Generelle Konzepte zur Authentizitätsbestimmung**

Zur analytischen Untersuchung der Authentizität sind bislang zahlreiche Techniken eingesetzt worden. Vom Konzept her unterscheiden sich diese, unter anderem deshalb, weil unterschiedliche Fragestellungen bearbeitet werden müssen. Einige der Methoden wurden bereits einführend erwähnt.

Markerkomponenten: Es gibt die Möglichkeit, über das Vorhandensein bestimmter Inhaltsstoffe oder über deren Konzentrationen bzw. Konzentrationsverhältnisse eine Authentizität nachzuweisen. Ein Beispiel ist der Nachweis der Beimengung von Grapefruit- zu Orangensaft über das Flavonoid Hesperidin. Bei Tee können als Markersubstanzen Theogallin oder Theanin gelten, da diese praktisch nur in der Teepflanze, *Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze, vorkommen. Die Bestimmung von Markerverbindungen kann mit verschiedensten chromatographischen und spektroskopischen Methoden erfolgen. Wenig hilfreich sind diese Komponenten, wenn die geographische Herkunft einer Probe erfasst werden soll.

Stabilisotopenanalytik (IRMS<sup>6</sup>): Die Bestimmung sog. stabiler Isotope ist in vielen Fällen eine gute und in einigen Fällen die einzige Möglichkeit der Überprüfung auf Authentizität.

Bei dieser Vorgehensweise macht man sich zunutze, dass die Mengenelemente Sauerstoff (O), Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Stickstoff (N) und Schwefel (S) grundsätzlich in Lebensmitteln vorkommen. Auch die natürlichen Spurengehalte von Strontium (Sr) eignen sich für dieses Verfahren. Von den genannten Elementen gibt es Isotopenpaare (<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O; <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C, <sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H, <sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N, <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S und <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr), die zur Authentizitätsbestimmung herangezogen werden können.

---

<sup>6</sup> Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (Isotope Ratio Mass Spectrometry)

Charakteristisch sind für viele Regionen die durch das dort vorkommende Wasser gelieferten Isotopenverhältnisse, welche sich durch Wasseraufnahme auch in den von dort stammenden Lebensmitteln widerspiegeln. Das Prinzip, das dahinter steckt, ist relativ simpel: Durch Verdunsten des Wassers kommt es zu einer Anreicherung der „leichten“ Isotope ( $^1\text{H}$  und  $^{16}\text{O}$ ) in der Gas- und der „schweren“ Isotope ( $^2\text{H}$  und  $^{18}\text{O}$ ) in der flüssigen Phase. Daher sind die Gehalte an den schweren Isotopen in Niederschlägen und Grundwasser abhängig von der geographischen Lage. Es gibt hier u.a. den Höheneffekt („je höher desto niedriger“) und den Kontinentaleffekt („je weiter weg vom Ozean desto niedriger“).

Es muss allerdings folgendes betont werden: *„Eine wesentliche Voraussetzung für die sichere Beurteilung der Echtheit oder der geografischen Herkunft eines Lebensmittels über Stabilisotopenverhältnisse ist die Verfügbarkeit einer ausreichenden Zahl von entsprechenden Daten authentischer bzw. repräsentativer Vergleichsproben.“* (wörtlich zitiert aus LGL Bayern, 2012).

Spektroskopische Verfahren wie NIR<sup>7</sup>-Spektroskopie und NMR<sup>8</sup>-Spektroskopie in Kombination mit statistischen Methoden (Multivariate Statistik) werden häufig eingesetzt. Insbesondere im Bereich NIR-Spektroskopie gibt es eine Reihe von Publikationen. Eine zentrale Rolle spielt oft die Kombination eines analytischen Verfahrens mit multivariater Statistik, wie z.B. der Hauptkomponentenanalyse (PCA<sup>9</sup>). Hierbei werden – verkürzt und vereinfacht ausgedrückt – durch rechnerische Verfahren die Analysendaten vereinfachend zusammengefasst. Durch diese Vorgehensweise kann überprüft werden, ob die fragliche Probe und die Referenzprobe einander ähnlich sind oder stark voneinander abweichen.

Biochemische Verfahren (Proteomics<sup>10</sup>, DNA<sup>11</sup>-Analytik, PCR<sup>12</sup>): Vielfach finden auch vermehrt moderne biochemische Verfahren Anwendung. Hierbei können insbesondere verschiedene Sorten differenziert werden. Ein Nachteil dieser sonst sehr empfindlichen und leistungsstarken Verfahren ist, dass diese weniger geeignet sind, wenn Pflanzenmaterial unterschieden werden soll, das an verschiedenen Standorten angebaut worden ist.

<sup>7</sup> Nahinfrarot (Near Infrared)

<sup>8</sup> Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)

<sup>9</sup> Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis)

<sup>10</sup> Erforschung der Gesamtheit aller in einem Lebewesen vorliegenden Proteine

<sup>11</sup> Desoxyribonucleinsäure (Desoxyribonucleic acid)

<sup>12</sup> Vgl. Fn. 2

## Ansätze zur Authentizitätsbestimmung bei Tee

Bei Tee gibt es eine Reihe von Fragestellungen. Vergleichsweise einfach scheint eine Differenzierung von Grünem und Schwarzem Tee zu sein – könnte man denken. Ganz trivial ist dies allerdings nicht, da manche Schwarze Tees von der chemischen Zusammensetzung einem Grünen Tee ähneln (z.B. manche Schwarze Tees aus Darjeeling). Ein professioneller Tea Taster hat keine Schwierigkeit mit der Differenzierung, der Laie unter Umständen dagegen schon.

Zur Unterscheidung von Grünem und Schwarzem Tee können die Gehalte an Theaflavinen<sup>13</sup> herangezogen werden. Grüner und Schwarzer Tee können im Prinzip aus identischem pflanzlichem Ausgangsmaterial hergestellt werden. Hierbei unterscheidet sich lediglich der Herstellungsprozess: Bei Grünem Tee werden die blatteigenen Enzyme inaktiviert bevor das Blatt mechanisch belastet (gerollt) wird. Bei der Herstellung von Schwarzem Tee wird zuerst das Blatt gerollt, ohne dass die Enzyme deaktiviert werden und anschließend das Blattgut in Kontakt mit Sauerstoff belassen. Hierbei entstehen unter anderem die Theaflavine aus den Flavanolen (Catechinen). Theaflavine sollten in Grünem Tee nicht vorhanden sein, weil sie erst durch die enzymatische Umsetzung entstehen, die bei der Grünteeproduktion unterbunden wird (Engelhardt, 2013). Schwieriger ist die analytische Unterscheidung, wenn eine geringe Menge eines Grünen Tees mit einem Schwarzen verschnitten wird, weil hierbei nur die Theaflavingehalte verringert werden bei einer gleichzeitigen Erhöhung der Catechingehalte. Die Tatsache, dass ggf. ein Produkt unerlaubterweise verschnitten wurde, kann in der natürlich bedingten Schwankungsbreite der Gehalte untergehen.

Eine grundlegende Problematik sei kurz erwähnt: Wer legt eigentlich fest, was schwarz, grün, gelb, weiß etc. bei Tee ist? Nicht für alle Arten des Tees gibt es hier eindeutige Festlegungen. Die ISO<sup>14</sup> hat inzwischen auch für Grünen Tee Definitionen und Anforderungen spezifiziert (ISO, 2011 und ISO 2011a). Diese Definitionen heben auf die Technologie ab, so wird z.B. bei Schwarzem Tee eine Belüftung<sup>15</sup> des gerollten Blattes angegeben, beim Grünen Tee hingegen eine Enzyminaktivierung vor dem Rollen. Weiterhin enthalten die Normen sehr grobe Spezifikationen über bestimmte Inhaltsstoffe: Grüner Tee soll einen Mindestgehalt an Polyphenolen von 11% und einen Mindestgehalt an Catechinen von 9% aufweisen. Beim Schwarzen Tee ist lediglich der Gesamtphenolgehalt spezifiziert. Um diese Norm konsensfähig zu machen, waren umfangreiche Vorarbeiten erforderlich. So mussten zunächst Methoden zur Bestimmung von Catechinen und Gesamtphenolen

<sup>13</sup> Dimerisierungsprodukte aus Catechinen

<sup>14</sup> Internationale Organisation für Normung (International Organisation for Standardization)

<sup>15</sup> Früher oft als ‚Fermentation‘ bezeichnet; auch heute noch teilweise in der Literatur zu finden.

entwickelt und validiert werden (Obuchowicz *et al.*, 2011). Mit diesen Methoden wurden dann Grüne und Schwarze Tees aus den meisten Anbauländern untersucht. Am Ende kam eine Datenbasis mit je ca. 300 Grünen und Schwarzen Tees zusammen (Obuchowicz *et al.*, 2011).

Definitionen für Weißen, Gelben, Oolong, Pu Erh oder andere spezielle Tees gibt es derzeit auf ISO-Ebene noch nicht. Es gibt für Weißen Tee aber Ansätze (ISO, 2013) und die Guidelines des European Tea Committee (European Tea Committee, 2014).

Der Versuch, über ein Myricetin triglycosid<sup>16</sup>, welches zuerst in Weißem Tee identifiziert wurde, die Differenzierung von Grünem und Weißem Tee zu erreichen, erwies sich als nicht möglich, da später diese Verbindung auch in Grünen Tees gefunden wurde (Hilal und Engelhardt, 2007, 2009). Wäre dies gelungen, hätte man hier ein Beispiel für eine Markersubstanz, die ausschließlich in der einen Tee-Art nachweisbar wäre, in allen anderen Arten jedoch nicht.

Zur Beurteilung von Tee (hier sowohl Art als auch Herkunft) können auch die Aminosäuregehalte herangezogen werden. Alcazar *et al.* (2007) benutzten diese in Kombination mit statistischen Verfahren, um zwischen Weißen, Grünen, Oolong und Schwarzen Tees zu differenzieren. Wie bei vielen anderen Studien war die Datenbasis, hier mit 54 Tees, nicht besonders groß. Eine sehr einfache Methode benutzten Palacios-Morillo *et al.* (2013), die einfach UV-Spektren aufnahmen und mittels statistischer Verfahren („*pattern recognition*“) auswerteten. Es gelang eine Unterscheidung von Grünen, Schwarzen und Pu Erh Tees; untersucht wurden insgesamt jeweils 30 verschiedene kommerziell erhältliche Tees.

Frühzeitig wurde versucht, über die Gehalte an anderen Flavonoiden, den Flavonolglykosiden, eine geographische Herkunft nachzuweisen (Winterstein und Finger, 1998). Dies gelang ansatzweise, d.h. es zeigten sich einige Unterschiede, allerdings war der Datensatz relativ klein für die Ableitung allgemeingültiger Kriterien. Auch hierbei wurden statistische Verfahren eingesetzt.

NIR-Spektroskopie ist bereits in Kombination mit statistischen Verfahren bei zahlreichen Lebensmitteln, unter anderem bei Tee, zur Herkunftsbestimmung genutzt worden. Hierbei kann es sich entweder um die Unterscheidung von Proben aus nahegelegenen Anbaugebieten handeln, wie für Tiejaun Tee aus dem Zentralgebiet und umliegenden

---

<sup>16</sup> Ein natürliches Flavonoid mit drei Zuckerresten

Regionen (Yan *et al.*, 2014), oder auch z.B. um eine Unterscheidung zwischen Weißem und Albino-Tee<sup>17</sup> (Chen *et al.*, 2014).

Auch eine auf Fluoreszenzspektroskopie, speziell TLS<sup>18</sup>, basierende Methode wurde in Kombination mit multivariater Statistik u.a. zur Herkunftsermittlung eingesetzt. Es gelang eine Differenzierung von Grünen, Oolong und Schwarzen Tees. Allerdings wurden in einer veröffentlichten Studie nur sieben Proben (3 Blatt-Tees und 4 Fertiggetränke) untersucht (Seetohul *et al.*, 2006), in einer anderen elf, beschränkt auf Sri Lanka Tees (Seetohul *et al.*, 2013).

Ein spezieller Aspekt bei Tee, der von besonderem Interesse sein kann, ist die Jahreszeit, in der dieser gepflückt wird – auch ein Authentizitätsaspekt. Xu *et al.* (2012) beschreiben die Untersuchung von chinesischen Grünen Tees (n=160, gesammelt in Fabriken verschiedener Provinzen zwischen 2007 und 2011) auf Catechine und Aminosäuren, wobei auch hier verschiedene statistische Verfahren zum Einsatz kommen. Ohne hier zu sehr in die Details gehen zu wollen, so ist auch der Aspekt zu berücksichtigen, dass bei Tee ein und derselben bestimmten Herkunft die Zusammensetzung einzelner Inhaltsstoffe auch in Abhängigkeit von der Jahreszeit schwanken kann. Dies erleichtert nicht unbedingt den Herkunftsnachweis oder – anders formuliert – man benötigt auch hier mehr Daten, um aussagekräftige Unterscheidungskriterien herauskristallisieren zu können.

Ein weiterer Aspekt sind die Pflückstandards (*plucking standards*). Üblicherweise geht man von „*two leaves and a bud*“ aus, d.h. es werden nur die Blattknospe und die darauffolgenden ersten beiden Blätter junger Triebe geerntet. Dies bedeutet wiederum, dass man sich um eine Unterscheidung der einzelnen Blätter und der Stängel kümmern muss, wie von Lee *et al.* (2011) beschrieben.

Einen ganz anderen und neuartigen Ansatz verfolgten Xu *et al.* (2013): Eine Kombination von elektronischer Zunge, bestehend aus 7 Sensoren, und Chemometrie wurde eingesetzt, um eine Differenzierung von Grünen Tees vorzunehmen. Untersucht wurden 155 Longjing Tees aus drei Unteranbaugebieten, die mittels dieses Verfahrens erfolgreich ihren jeweiligen Herkunftsgebieten zugeordnet werden konnten.

Aromastoffprofile oder die Bestimmung einzelner Aromastoffe sind eine weitere Möglichkeiten, der Echtheit eines Lebensmittels auf den Grund zu gehen. Weinert *et al.*

---

<sup>17</sup> Albino-Tees haben einen sehr geringen Gehalt an Chlorophyll und Carotinoiden

<sup>18</sup> Lumineszenzspektroskopie (Total Luminescence Spectroscopy)

(1999) benutzten GC-IRMS<sup>19</sup>, um charakteristische Aromastoffe in Schwarzen Tees zu bestimmen und darüber festzustellen, ob zu dem in den Teeblättern natürlicherweise vorhandenem Methylsalicylat pflanzenfremdes zur Aromaintensivierung zugesetzt worden war oder nicht. Eine solche Anwendung der Kohlenstoffverhältnisse ( $\Delta$  <sup>13</sup>C-Wert von Aromastoffen) wird auch von Murata *et al.* (2013) beschrieben und als potentielle Bestimmungsmethode für die geographische Herkunft diskutiert.

Verschiedene Oolong Tees (n=75) wurden über Aromastoffprofile, bestimmt mittels HS-SPME-GC<sup>20</sup>, hinsichtlich der unterschiedlichen Varietäten klassifiziert (Lin *et al.*, 2013). Mit einer sehr modernen und aufwändigen Methodik wurde über Aromastoffe eine Differenzierung von Grünen, Oolong und Schwarzen Tees erreicht (Zhang *et al.* 2013).

Zahlreiche neuere Publikationen nutzen molekularbiologische Verfahren. So gelang es Fang *et al.* (2014), Tee-Spezialitäten durch Typisierung der DNA eindeutig zu charakterisieren. Fraser *et al.* (2013) kombinierten UPLC-MS<sup>21</sup> in einem *non-targeted approach*<sup>22</sup> mit der Hauptkomponentenanalyse (PCA<sup>23</sup>) und konnten so zwischen Grünen und Schwarzen Tees unterscheiden. Bei den Grünen Tees gelingt auch eine Zuordnung zur geographischen Herkunft, bei Schwarzen Tees nur mit Einschränkung (die Studie umfasste 57 Schwarze, 20 Grüne, 11 Oolong Tees). Zahlreiche weitere Autoren benutzten einen ähnlichen Ansatz.

Mineralstoffprofile wurden schon früh zur Herkunftsbestimmung von Tee eingesetzt, auch hier kombiniert mit statistischer Auswertung (Fernández-Cáceres *et al.*, 2001). Erreicht wurde eine Unterscheidung afrikanischer und asiatischer Tees, bei letzteren gelang auch eine Zuordnung der Länder (Probenzahl: 46). Auch die Kombination von Mineralstoffprofilen und stabilen Isotopen wurde erfolgreich zur Herkunftsbestimmung eingesetzt (Pilgrim *et al.*, 2010).

In einer jüngst veröffentlichten Studie zu Schwarzem Tee ist die Stiftung Warentest dem häufig in den Medien kursierendem Gerücht, wonach mehr Darjeeling Tee verkauft als produziert werde, nachgegangen (2014). Für den entsprechenden Authentizitätsnachweis wurde die IRMS<sup>24</sup>-Methode herangezogen. Dabei verglichen die Tester die Isotopenverhältnisse <sup>2</sup>H/<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C und <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr der untersuchten Tees mit Proben der

<sup>19</sup> Kopplung aus Gaschromatographie und Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (Gaschromatography-Isotope Ratio Mass Spectrometry)

<sup>20</sup> Kopfraum-Festphasen-Mikroextraktion (Headspace Solid Phase Micro Extraction Gas Chromatography)

<sup>21</sup> Kopplung aus Ultrahochleistungsflüssigkeitschromatographie und Massenspektrometrie (Ultra Performance Liquid Chromatography-Mass Spectrometry)

<sup>22</sup> hier werden auch Gehalte von Substanzen, die nicht exakt identifiziert sind, mit berücksichtigt

<sup>23</sup> Vgl. Fn. 9

<sup>24</sup> Vgl. Fn. 6



Region. Mittels dieser chemischen Analyse, die wie zuvor dargestellt für derartige Fragestellungen die Methode der Wahl ist, wurde für Darjeeling-Tees keine Auffälligkeit festgestellt.

Diese kurze Zusammenstellung zeigt auf, dass es zahlreiche gute Ansätze zur Aufklärung potentieller Verfälschungen im Bereich Lebensmittel und im Speziellen bei Tee gibt. Es fehlt jedoch zurzeit noch eine solide Datenbasis, die eine große Anzahl von Tees unterschiedlicher Arten aus möglichst vielen Anbaugebieten berücksichtigt. Hinzu kommt, dass die Variablen bei Tee erheblich sind: u.a. Pflanzenmaterial und Varietäten, Anbaugebiet, Pflückperiode und -standard, Herstellungsprozess (Verarbeitung zu Weißem, Grünem, Schwarzem oder Rotem Tee).

### **Produkte, die Tee enthalten**

Aus Tee können Tee-Extrakte hergestellt werden, die dann in Lebensmitteln, z.B. in Eistees, Tee-Getränken u.v.a.m., Kosmetika oder Nahrungsergänzungsmitteln eingesetzt werden. Je nachdem, wie stark diese Extrakte zum Erreichen bestimmter Eigenschaften wie der Kaltwasserlöslichkeit behandelt wurden, ist der Nachweis der Verwendung von Tee einfacher oder schwieriger. Quantifizierungen des Tee-Gehaltes in zusammengesetzten Lebensmitteln sind äußerst problematisch, es sei denn, man hat den verwendeten Tee-Extrakt als Referenz vorliegen.

Gelegentlich wird der Coffeingehalt als Kenngröße zur quantitativen Bestimmung der Menge des verwendeten Tees benutzt. Alle Verfahren, die so vorgehen, lassen außer Acht, dass der Coffeingehalt in Tees und daraus hergestellten Tee-Extrakten sehr unterschiedlich ist. Die entsprechenden Leitsätze des Deutschen Lebensmittelbuches<sup>25</sup> schreiben einen Mindestgehalt für Coffein von 1,5% vor. Die tatsächlichen Gehalte liegen meist, aber nicht immer, deutlich höher. So finden sich in der Literatur Coffeingehalte von normalerweise 1,5-5%. In der ISO-Datenbank (Obuchowicz *et al.*, 2011) beträgt die Spannweite für Schwarze Tees 1,16–5,01% (Mittelwert 2,95%, 153 Proben), für Grüne Tees 1,44–4,09% (Mittelwert 2,60%, 287 Proben). Die Leitsätze sehen weiterhin einen minimalen Extraktgehalt von 32% vor. Setzt man beide Minimalgehalte ein, ergibt sich für den Extrakt ein Coffeingehalt von etwa 4,7%. Auf dieser Basis wird gelegentlich versucht, über das Verhältnis von

<sup>25</sup> Leitsätze für Tee, teeähnliche Erzeugnisse, deren Extrakte und Zubereitungen vom 2.12.1998 (BANz. Nr. 66a vom 9.4.1999, GMBI. Nr. 11 S.228 vom 26.4.1999), zuletzt geändert am 5.3.2013 (BANz. AT vom 12.12.2013 B6, GMBI. Nr. 63 S.1265 vom 17.12.2013)

Coffein/Extrakt die verwendete Tee-Menge zu berechnen. Problematisch ist, dass für die Herstellung von Extrakten nicht selten Tees mit relativ geringen Coffeingehalten verglichen mit den gleichzeitig besonders hohen Extraktgehalten benutzt werden. Für Fertiggetränke mit Tee-Extrakt gilt nach den Leitsätzen, dass 1,2 g Tee-Extrakt pro Liter verwendet werden. Unter den o.a. Voraussetzungen sollte der Coffeingehalt im Fertiggetränk bei ca. 56 mg/L liegen. Diese Berechnung ist aus mehreren Gründen nicht unproblematisch. Nimmt man einen Tee mit einem Coffeingehalt von 1,5% und einem Extraktgehalt von 37%, so würde dies im Getränk zu einer Unterschreitung des oben errechneten Gehaltes führen (48 mg/L), obwohl die verwendete Menge an Extrakt korrekt war. Wird andererseits ein Tee mit hohem Coffeingehalt (4%) und minimalem Extraktgehalt (32%) benutzt können die zuvor erwähnten 56 mg/L Coffein bereits mit ziemlich geringen Mengen an Tee-Extrakt (0,45 g/L) erreicht werden. Durch diese Berechnungen können somit Schieflagen und Fehlbeurteilungen entstehen.

Um die Mitverwendung von Tee nachzuweisen, bieten sich für eigentlich alle Tee-Arten die Komponenten Theogallin oder Theanin an. Eine quantitative Bestimmung gestaltet sich jedoch auch hier schwieriger, da die entsprechenden Gehalte in Tee ebenfalls großen Schwankungen unterworfen sind. So kann man in der Literatur Werte für Theogallin in Grünen Tees zwischen 0.08–1.41% und für Schwarze von 0.11–1.01% finden (Engelhardt, 2013). Für Theanin ist die Bandbreite ebenfalls nicht unerheblich. Man findet in der Literatur z.B. für Grünen Tee Spannweiten von 0,3–2,1% (n=23) oder 0,9–1,7% (n=28) für Schwarzen Tee (Horanni und Engelhardt, 2013). Andere Publikationen nennen z.T. höhere oder gar niedrigere Werte, was sicherlich oft an der Herkunft und Behandlung der Tees liegt.

### Zusammenfassung

Grüne und Schwarze Tees können relativ sicher analytisch unterschieden werden, für Mischungen gilt dies nur eingeschränkt. Bei Weißem Tee fehlen noch „harte“ Definitionen und Kriterien – bei anderen Spezialitäten ebenso – an denen sich der Analytiker zur Authentizitätsbestimmung orientieren kann. Es gibt zahlreiche gute Ansätze für die Bestimmung der geographischen Herkunft von Teeproben. Oft oder eigentlich immer fehlen derzeit noch die notwendigen Datenbanken, um ein vollständig abgesichertes Ergebnis erhalten zu können. Auch wurde eher selten überprüft, ob die Verfahren Zumischungen erkennen können und wenn ja, bis zu welchem Anteil diese nachweisbar sind. Manche Verfahren zur Quantifizierung der verwendeten Menge Tee oder Tee-Extrakt in

Lebensmitteln oder Kosmetika – z.B. über den Coffeingehalt – genügen wissenschaftlichen Ansprüchen nicht.

## Literatur

- Alcazar, A., Ballesteros, O., Jurado, J.M., Pablos, F., Martin, M.J., Vilches, J.L., Navalon, A. (2007). Differentiation of green, white, black, Oolong, and Pu-erh teas according to their free amino acids content. *J. Agric. Food Chem.* **55**, 5960–5965.
- Chen, Y., Deng, J., Wang, Y., Liu, B., Ding, J., Mao, X., Zhang, J., Hu, H., Li, J. (2014) Study on discrimination of white tea and albino tea based on near-infrared spectroscopy and chemometrics. *J. Sci. Food Agric.* **94**(5), 1026-1033.
- Engelhardt U.H. (2013) Chemistry of Tea. In: Reedijk, J. (Ed.) Elsevier Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Waltham, MA: Elsevier. 29-Nov-2013 doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.02784-0.
- Engelhardt, U.H. (2011) Authenticity of caffeine containing beverages. in S. E. Ebeler, G. R. Takeoka, P. Winterhalter, eds. Progress in Authentication of Food and Wine, ACS Symposium Series 1081, American Chemical Society, Washington DC, 2011: 227-234.
- Engelhardt, U.H. (2007) Authenticity of tea (*C. sinensis*) and tea products. in S. E. Ebeler, G. R. Takeoka, P. Winterhalter, eds. Authentication of Food and Wine, ACS Symposium Series 952, American Chemical Society, Washington DC, 2007: 138 – 146.
- European Tea Committee (2014) Compendium of Guidelines For Tea (Issue 3, 18th September 2014) [www.etc-online.org/docs/compendium-of-guidelines-for-tea.pdf](http://www.etc-online.org/docs/compendium-of-guidelines-for-tea.pdf)
- Fang, W.P., Meinhardt, L.W., Tan, H.-W., Zhou, L., Mischke, S., Zhang, D. (2014) Varietal identification of tea (*Camellia sinensis*) using nanofluidic array of single nucleotide polymorphism (SNP) markers. *Horticulture Research* **1**, 14035; doi:10.1038/hortres.2014.35.
- Fernández-Cáceres, P.L., Martín, M.J., Pablos, F., González, A.G. (2001) Differentiation of tea (*Camellia sinensis*) varieties and their geographical origin according to their metal content. *J. Agric. Food Chem.* **49**(10), 4775-4779.
- Fraser, K. Lane, G.A., Otter, D.E., Hemar, Y., Quek, S.-Y., Harrison, S.J., Rasmussen, S. (2013) Analysis of metabolic markers of tea origin by UHPLC and high resolution mass spectrometry. *Food Res. Int.*, **53**(2), 827-835.
- Hilal, Y., Engelhardt U.H. (2009) A new myricetin-rhamnoglucoside from *Camellia sinensis*. *Nat. Prod. Res.* **23**(17), 1621-1629.

- Hilal, Y., Engelhardt, U.H., (2007) Characterisation of white tea – Comparison to green and black tea. *J. Verbrauch Lebensm.* **2**, 414-421.
- Horanni, R., Engelhardt, U.H. (2013) Determination of amino acids in white, green, black, oolong, pu-erh teas and tea products. *J. Food Comp. Anal.* **31**, 94–100.
- ISO (2011) International Organization for Standardization (ISO) ISO 11287:2011. Green Tea: definition & basic requirements ISO TC 34/SC8.
- ISO (2011a) International Organization for Standardization (ISO) ISO 3720:2011. Black Tea: definition & basic requirements ISO TC 34/SC8.
- ISO (2013) TC 34/SC 8 N 685 (2013) ISO/TR 12591 White tea technical report.
- LGL Bayern (2012) [http://www.lgl.bayern.de/lebensmittel/kennzeichnung/echtheit\\_herkunft/stabilisotopenanalytik.htm](http://www.lgl.bayern.de/lebensmittel/kennzeichnung/echtheit_herkunft/stabilisotopenanalytik.htm) (Abgerufen am: 16.01.2015).
- Lee, J.E., Lee, B.J., Hwang, J.A., Ko, K.S., Chung, J.O., Kim, E.H., Lee, S.J., Hong, Y.S. (2011) Metabolic dependence of green tea on plucking positions revisited: a metabolomic study. *J. Agric. Food Chem.* **59**(19), 10579-10585.
- Lin, J., Zhang, P., Pan, Z., Xu, H., Luo, Y., Wang, X. (2013). Discrimination of oolong tea (*Camellia sinensis*) varieties based on feature extraction and selection from aromatic profiles analysed by HS-SPME/GC-MS. *Food Chem.* **141**(1), 259-65.
- Murata, A., Engelhardt, U.H., Fleischmann, P., Yamada, K., Yoshida, N., Juchelka, D., Hilkert, A., Ohnishi, T., Watanabe, N., Winterhalter, P. (2013) Purification and gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry of aroma compounds from green tea products and comparison to bulk analysis. *J. Agric. Food Chem.* **61**(47), 11321-11325.
- Obuchowicz, J., Engelhardt, U. H., Donnelly, K. (2011) Flavanol database for green and black teas utilising ISO 14502-1 and ISO 14502-2 as analytical tools. *J. Food Comp. Anal.*, **24**, 411-417.
- Palacios-Morillo, A., Alcázar, A., de Pablos, F., Jurado, J.M. (2013) Differentiation of tea varieties using UV-Vis spectra and pattern recognition techniques. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **103**, 79-83.
- Pilgrim, T.S., Watling, J.R., Grice, K. (2010) Application of trace element and stable isotope signatures to determine the provenance of tea (*Camellia sinensis*) samples. *Food Chem.* **118**, 921–926.
- Seetohul, L.N., Islam, M., O'Hare, W.T., Ali, Z. (2006) Discrimination of teas based on total luminescence spectroscopy and pattern recognition. *J. Sci. Food Agric.*, **86**, 2092–2098.
- Seetohul, L.N., Scott, S.M., O'Hare, W.T., Ali, Z., Islam, M. (2013) Discrimination of Sri Lankan black teas using fluorescence spectroscopy and linear discriminant analysis. *J. Sci. Food Agric.*, **93**(9), 2308-2314.

- Stiftung Warentest (2014) Schaler Beigeschmack. *Test* **11/2014**, 20-26.
- von Bargaen, C., Dojahn, J., Waidelich, D., Humpf, H.U., Brockmeyer, J. (2013) New sensitive high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the detection of horse and pork in halal beef. *J Agric. Food Chem.* **61**(49), 11986-11994.
- von Bargaen, C., Brockmeyer, J., Humpf, H.U. (2014) Meat authentication: a new HPLC-MS/MS based method for the fast and sensitive detection of horse and pork in highly processed food. *J. Agric. Food Chem.* **62**(39), 9428-9435.
- Weinert, B., Ulrich, M., Mosandl, A. (1999). GC-IRMS analysis of black Ceylon, Assam and Darjeeling teas. *Z. Lebensmitteluntersuch. Forsch. A* **208**(4), 277–81.
- Winterstein, M., Finger, A. (1998) Classification of Darjeeling Teas Using Multivariate Data Analysis. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, **94**( 8), 262-267.
- Xu, L., Yan, S.M., Ye, Z.H., Fu, X.S., Yu, X.P. (2013) Combining electronic tongue array and chemometrics for discriminating the specific geographical origins of green tea. *J. Anal. Methods Chem.* 2013, 350801, 5 pages.
- Xu, W., Song, Q., Li, D., Wan, X. (2012) Discrimination of the production season of Chinese green tea by chemical analysis in combination with supervised pattern recognition. *J. Agric. Food Chem.* **60**(28), 7064-7070.
- Yan, S.M., Liu, J.P., Xu, L., Fu, X.S., Cui, H.F., Yun, Z.Y., Yu, X.P., Ye, Z.H. (2014) Rapid discrimination of the geographical origins of an oolong tea (anxi-tieguanyin) by near-infrared spectroscopy and partial least squares discriminant analysis. *J. Anal. Methods Chem.* 2014, 704971, 6 pages.
- Zhang, L., Zeng, Z., Zhao, C., Kong, H., Lu, X., Xu, G. (2013) A comparative study of volatile components in green, oolong and black teas by using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry and multivariate data analysis. *J. Chromatogr. A.*, 1313, 245-252.