

Aus dem Department für Nutztiere und öffentliches Gesundheitswesen in der  
Veterinärmedizin  
der Veterinärmedizinischen Universität Wien

Institut für Tierernährung und funktionelle Pflanzenstoffe  
(Leiter: Univ. Prof. Dr. sc. agr. Quendrim Zebeli)

## **Bioaktive Inhaltsstoffe in Schierlingswurzeln**

Diplomarbeit

Veterinärmedizinische Universität Wien

vorgelegt von  
Stefanie Sieder  
Wien, im Februar 2020

Betreuer:

Ao. Univ. Prof. Dr. phil. Remigius CHIZZOLA

Institut für Tierernährung und Funktionelle Pflanzenstoffe

Department für Nutztiere und öffentliches Gesundheitswesen in der  
Veterinärmedizin

Veterinärmedizinische Universität Wien

Gutachter:

Ao. Univ. Prof. Mag. Dr. Karin ZITTERL-EGLESEER

Institut für Tierernährung und Funktionelle Pflanzenstoffe

Department für Nutztiere und öffentliches Gesundheitswesen in der  
Veterinärmedizin

Veterinärmedizinische Universität Wien

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Fragestellung .....	1
2	Material und Methoden .....	3
2.1	Geräte und Chemikalien .....	3
2.2	Probenaufbereitung und Extraktion .....	4
2.3	Gaschromatographie-Massenspektrometrie .....	5
3	Bioaktive Inhaltsstoffe in Schierlingswurzeln .....	6
3.1	Furocoumarine .....	6
3.2	Polyacetylene (Polyine).....	8
3.3	Phenylpropane .....	9
4	Ergebnisse .....	11
4.1	Häufigkeitsverteilung der verschiedenen Inhaltsstoffe als Histogramme dargestellt .....	11
4.1.1	Zusammenfassung der Häufigkeitsverteilung .....	18
4.2	Graphische Darstellung des Medians der einzelnen Inhaltsstoffe in den jeweiligen Populationen .....	19
4.3	Menge der verschiedenen Furocoumarine, Polyacetylene und Phenylpropane in ausgewählten Schierlingswurzeln als Box Plot dargestellt .....	21
4.3.1	Verteilung der Furocoumarine.....	21
4.3.2	Verteilung der Polyacetylene.....	26
4.3.3	Verteilung des Phenylpropans .....	28
4.4	Varianz Analyse, Bonferroni Test und Mittelwert der Inhaltsstoffe .....	29
4.4.1	Varianz Analyse .....	29
4.4.2	Bonferroni -Test .....	30
4.4.3	Mittelwert der einzelnen Sekundärstoffe.....	31
5	Mengenvergleich von ausgewählten Furocoumarinen und Polyacetylenen in pflanzlichen Lebensmitteln mit der Schierlingswurzel .....	32
5.1	Furocoumarin Vergleich .....	32
5.2	Polyacetylenvergleich mit der Karotte .....	33
6	Diskussion.....	34

7	Zusammenfassung .....	37
8	Summary .....	38
9	Abkürzungsverzeichnis.....	39
10	Literaturverzeichnis .....	40
11	Anhang.....	43
12	Abbildungs-/ Tabellenverzeichnis .....	48

## 1 Einleitung und Fragestellung

*Conium maculatum*, der gefleckte Schierling oder Giftschierling genannt, ist eine hochgiftige, krautige Blütenpflanze der Familie der Doldenblütler (Apiaceae) (Radulovic et al. 2011). Der gefleckte Schierling ist eine aufrechte, ein- oder zweijährige Pflanze, die wenn sie zerdrückt wird, einen übererregenden Geruch nach Mäuseurin abgibt. Der Stängel ist hohl und bis zu zwei Meter hoch. Die Farbe des Stängels ist hellgrün und weist lila bis purpurrote oder auch rosa Flecken auf. Die Blätter sind zwei- bis vierfach gefiedert (Al-Snafi et al. 2016). Die als Pfahlwurzel bezeichnete Wurzel ist lang, gegabelt und hellgelb (Vetter 2004).



Abb. 1: Illustration C. maculatum

Die ganze Pflanze ist giftig. Das bedeutet, dass sowohl Blüten,

Blätter, Früchte und Samen als auch die Wurzel als giftig gelten (Al-Snafi et al. 2016, Reynolds et al. 2005, Puidokait et al. 2016).

Heimisch ist sie in gemäßigten Regionen Europas, Westasiens sowie Nordafrikas. Die Pflanze wurde jedoch auch in viele andere Länder eingeführt (Radulovic et al. 2011, Radulovic et al. 2012).

Bekannt ist auch, dass es immer wieder zu Verwechslungen von Petersilienblättern (*Petroselinum crispum*) mit *Conium maculatum* Blättern kommt, oder dass die Pastinaken Wurzel (*Pastinaca sativa*) mit der Wurzel von *Conium maculatum* verwechselt wird.

Durch die Aufnahme von geflecktem Schierling kann es zu Störungen des Zentralnervensystems kommen, die einer Nikotinvergiftung ähneln (Vetter 2004).

Symptome einer Schierlingsvergiftung sind anfänglich ein Stimulus der motorischen Nervenenden und des Zentralnervensystems gefolgt von Lähmungen, Bewegungsproblemen, Tachykardie, Hyperventilation, Harndrang und schließlich Koma und Tod (Radulovic et al. 2011).

Die chemische Analyse von *Conium maculatum* ergab, dass die Pflanze Alkaloide, Flavonoide, Coumarine, Polyacetylene, Vitamine, Öle und viele andere Metaboliten beinhaltet (Al-Snafi et al. 2016).

Obwohl *Conium maculatum* eine geschichtenreiche und vielseitig untersuchte Pflanze ist, gibt es nur wenige Aufzeichnungen und Untersuchungen über die Inhaltsstoffe der Wurzel.

Für diese Arbeit soll daher folgende Hypothese überprüft werden:

In den Wurzeln vieler Doldenblütler können typische Sekundärstoffe wie Furocoumarine und Polyacetylene nachgewiesen werden. Da der gefleckte Schierling zur Familie der Doldenblütler gehört sind auch in Schierlingswurzeln sekundäre Pflanzenstoffe wie Furocoumarine und Polyacetylene vertreten.

Fragestellung:

In welchem Ausmaß enthalten Schierlingswurzeln, unterschiedlicher Herkunft, für Doldenblütler typische Sekundärstoffe wie Furocoumarine und Polyacetylene?

## 2 Material und Methoden

Für diese Diplomarbeit wurden insgesamt 50 Schierlingswurzeln aus fünf verschiedenen Populationen untersucht. Die Wurzeln stammen aus dem Institut für Pflanzengenetik und Kulturpflanzenforschung (IPK) Gatersleben. Das IPK Gatersleben sammelt und archiviert Samen von verschiedenen Abstammungen zur Erhaltung des Genpools. Um zu vermeiden, dass die gesammelten Samen altern, werden diese nach bestimmter Zeit ausgesät und dadurch neue gewonnen. So wurden im Jahr 2014 die Samen von *Conium maculatum* angebaut und im Laufe des Jahres 2015 wurde die ganze Pflanze geerntet und bei -80 °C tiefgefroren.

Mit einem geeigneten Lösungsmittel wurden die einzelnen Wurzeln extrahiert und mittels Gaschromatographie untersucht. Um den Trocknungsverlust analysieren zu können, wird jeweils 1 g pro Wurzel eingewogen und 24 Stunden bei 45 °C im Trockenschrank getrocknet und erneut gewogen.

### 2.1 Geräte und Chemikalien

Für die Extraktion wurden folgende Geräte und Chemikalien benutzt:

- Dichlormethan mit internem Standard von 0,05mg/ml Hexadecan
- Dichlormethan
- Retsch Mühle MM 301
- Zentrifuge Hettich Universal 320R
- Rotavapor BÜCHI R-124
- Vacuum Controller BÜCHI B- 721
- Waterbath BÜCHI B-480
- Vortex Mixer VELP Scientifica
- Trockenschrank Memmert
- Ultraschallbad Sonorex RK 156H (Bandelin electronic GmbH& CO KG, Berlin Deutschland)
- Analytische Waage Typ 1702 (Sartorius Göttingen, Deutschland)
- Hewlett Packard HP 6890 Series GC System
- Hewlett Packard HP 5972 Series Mass Selective Detector

- Eprouvetten und Eprouvettenständer
- Petrischale
- Plastikeprouvetten
- Spitzkolben 5ml
- Messpipetten
- Einmalpipetten nach Pasteur mit Watte ummantelter Spitze
- Agilent MS Analysed Probenflaschen mit Mikro Einsätzen

## 2.2 Probenaufbereitung und Extraktion

Aus der tiefgefrorenen Schierlingswurzel wurde aus der Mitte ein ca. 1 g schweres Stück herausgeschnitten und mittels geeichter, analytischer Waage abgewogen. Anschließend wurde das Wurzelstück in eine Petrischale gelegt und in den Trockenschrank gestellt, wo es 24 Stunden bei 45 °C getrocknet wurde. Nach 24 Stunden wurde es herausgenommen und erneut abgewogen, um den Trocknungsverlust bestimmen zu können.

Nachfolgend wurden immer zwei Wurzelstücke gleichzeitig in je einer Kammer in der Retsch Mühle 30 Sekunden lang, bei einer Frequenz von 15 Schwingungen/ Sekunde, gemahlen. Das zu Pulver vermahlene Wurzelstück wurde danach erneut gewogen, um den Verlust beim Mahlvorgang bestimmen zu können.

Nach dem Wiegen wurde das Pulver in genau beschriftete Eprouvetten verbracht und es wurden 6 ml Dichlormethan, das 0,05 mg/ml Hexadecan als internen Standard enthielt, dazu gegeben. Die Eprouvetten wurden mit einem Plastikstopfen verschlossen und 120 Minuten ins Ultraschallbad gestellt. Nachfolgend wurde die Lösung mittels watteummantelter Pasteur-Pipette abpipettiert und in eine Plastikeprouvette übergeführt. Anschließend wurde die Lösung in der Zentrifuge bei 9000 RPM 5 Minuten bei 21 °C zentrifugiert. Danach wurden 3 ml des Wurzelextraktes in einen kleinen Spitzkolben pipettiert und am Rotavapor unter Vakuum im 50 °C warmen Wasserbad zur Trockene eingengt. Mit 300 µl reinem Dichlormethan wurde der Rest im Spitzkolben wieder aufgenommen und mittels Vortexmischer gut durchmischt. Darauffolgend wurden 100 µl des eingengten Schierlingswurzelextrakts in Vials mit 100 µl Inlett pipettiert und bis zur Gaschromatographie kühl gestellt.

## 2.3 Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Gaschromatographie- Massenspektrometrie (GC-MS) wurde mit den folgenden Einstellungen durchgeführt:

### **Eckdaten Gaschromatographie**

Injektionsvolumen:	1.00 µl
Einspritzblock:	Temperatur 270 °C, Split Ratio 15 : 1
Trennsäule:	HP5 MS, Länge 60 m, Innendurchmesser 250 µm, Beschichtung 0,25 µm
Trägergas:	Helium, 1,2 ml/min, constant flow mode
Temperaturprogramm des Säulenofens:	60 °C bis 210°C mit 12 °C/min 210 °C bis 280 °C mit 5 °C/min 280 °C für 12 min
Überleitung zum MSD:	280 °C
MSD:	m/z 40-450, 1,86 scans/sec

### Auswertung:

Zur Identifizierung der Komponenten wurden die Massenspektren herangezogen. Dabei vergleicht die Software des Gerätes die gemessenen Spektren mit den Spektren, die in den beiden verwendeten Datenbanken Wiley 275 und NIST08 hinterlegt sind. Außerdem wurden Retentionsindizes im Vergleich zu den n-Alkanen berechnet und mit Literaturwerten verglichen (Adams. 2007). Zur quantitativen Auswertung wurde der Gesamtionenstrom (TIC, total ion current) verwendet. Es wurde dabei angenommen, dass die einzelnen Komponenten mit derselben Empfindlichkeit wie der interne Standard Hexadecan erfasst werden.

### 3 Bioaktive Inhaltsstoffe in Schierlingswurzeln

#### 3.1 Furocoumarine

Furocoumarine sind eine Gruppe von chemischen Verbindungen mit phototoxischer Wirkung, welche natürlicherweise in vielen Pflanzenarten vorkommen (Melough et al. 2017). Unter anderem in Doldenblütler. Sie werden von Pflanzen durch die Fusion von Coumarin mit einem Furanring synthetisiert. Die Pflanze bildet Furocoumarine bei Stress und als Verteidigungsstrategie gegen Feinde, wie Pilze, Bakterien und Insekten. Furocoumarine reagieren mit der DNA dieser Feinde und stören die Replikation. Dadurch wird das mikrobielle Wachstum gehemmt oder die Mortalität von Insekten erhöht. Somit gelten Furocoumarine als natürliche Pestizide (Al-Barwani et al. 2016, Meier et al. 2015). Ein Grund für das große Interesse an Furocoumarinen ist ihr Eingriff in den Metabolismus von Arzneimitteln. Aus diesem Grund wurde der Begriff „Grapefruit Effekt“ bekannt, da solche Verbindungen auch in diesen Früchten vorkommen. Furocoumarine hemmen die Aktivität vom Säugetier Zytochrom P450- Enzym insbesondere die CYP3A4- Isoform (Melough et al. 2017). Dieses Enzym ist für die Oxidation von vielen körpereigenen und körperfremden Substanzen verantwortlich. Der Verzehr von Furocoumarinhaltigen Pflanzen in Kombination mit bestimmten Arzneimitteln kann zu einem extremen Anstieg des Medikaments im Plasma führen. Eine weitere biologische Wirkung von Furocoumarinen ist die Photoaktivität. So verursachen sie in Kombination mit UV Licht Verbrennungen und Brandblasen auf der Haut. Aufgrund ihrer Fähigkeit mit der DNA zu interagieren und diese in ihrer Replikation zu stören, besteht ein großes Interesse daran Furocoumarine in der Krebstherapie einzusetzen. Die Auswirkungen der Furocoumarinexposition auf die menschliche Gesundheit sind komplex. So bleiben auch viele Fragen bezüglich der Sicherheit ihrer Verwendung in der Medizin und deren Verzehr über die Nahrung offen (Melough et al. 2017). Folgende Furocoumarine wurden in der Schierlingswurzel gefunden:

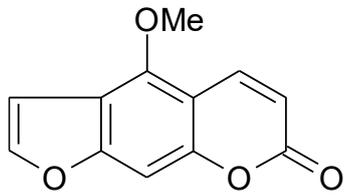


Abb. 2: Strukturformel von Bergapten

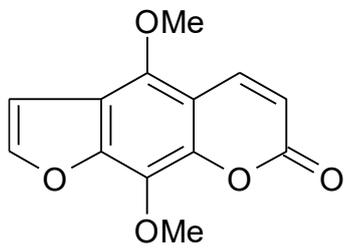


Abb. 3: Strukturformel von Isopimpinellin

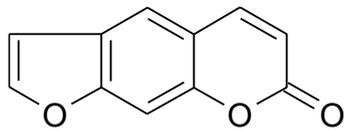


Abb. 4: Strukturformel von Psoralen

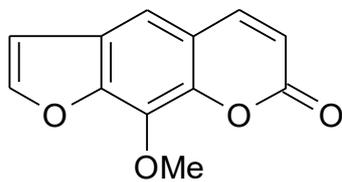


Abb. 5: Strukturformel von Xanthotoxin

## Prenylierte Coumarine

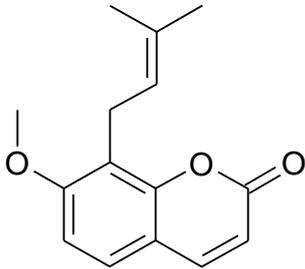


Abb. 6: Strukturformel von Osthol

### 3.2 Polyacetylene (Polyine)

Polyacetylene oder auch Polyine sind aliphatische, unverzweigte, biogene Kohlenwasserstoffe mit einer oder mehreren  $C\equiv C$  Gruppierungen. Von besonderem toxikologischen Interesse ist ihr Auftreten in der Familie der Doldenblütler. Viele Polyine wirken bakterizid, fungizid, insektizid, nematizid, zerkadizid und virostatisch. Ihre biologische Wirkung zielt hauptsächlich auf die Abwehr von Mikroorganismen ab.

Manche Pflanzen bilden Polyine erst nach dem Angriff von Mikroorganismen, wie zum Beispiel die Tomatenpflanzen (*Lycopersicon esculentum*) das Falcarindiol. Bei der Mohrrübe (*Daucus carota*) wirkt wiederum Falcarindiol als Stimulus für die Eiablage von Karottenfliegen.

Manche stark toxischen Polyine verursachen bei höheren Tieren und beim Menschen Funktionsstörungen der Membranen und Ionenkanäle von Neuronen im Zentralnervensystem. Polyine, die bei Doldenblütler (Apiaceae) weit verbreitet sind, sind unter anderem: Falcarinol, Falcarinon, Falcarindiol, Falcarinolon. Wobei derzeit noch unklar ist, ob es sich bei Falcarinon und Falcarinolon um Isolierungsartefakte handelt.

Falcarinol, Falcarindiol und Falcarinon haben in hohen Dosen auch systemische Effekte. So zeigen sie analgetische, antiinflammatorische, zytotoxische und antihepatotoxische Wirkung (Teuscher et Lindequist 2010).

Folgende Polyacetylene wurden in der Schierlingswurzel gefunden:

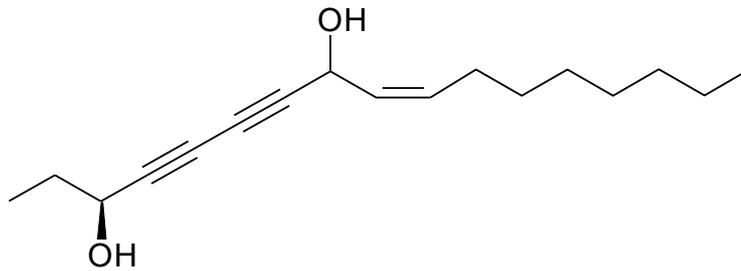


Abb. 7: Strukturformel von Falcarindiol

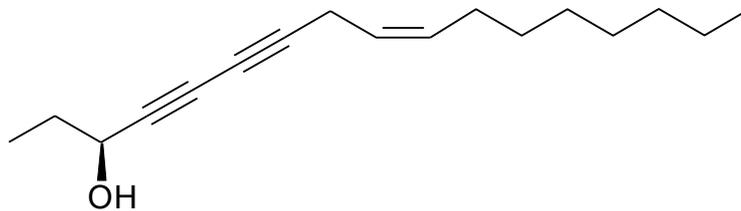


Abb. 8: Strukturformel von Falcarinol

### 3.3 Phenylpropane

Phenylpropane bestehen aus einem aromatischen C<sub>6</sub>- Ring und einer Propanseitenkette C<sub>3</sub>. Sie sind unter anderem sehr komplexe sekundäre Pflanzenstoffe, welche sich biosynthetisch auf die Aminosäuren Phenylalanin oder Tyrosin zurückverfolgen lassen. Beide Aminosäuren bestehen aus einem Phenylpropangrundgerüst. Ein bekanntes Phenylpropan, das in der Schierlingswurzel nachgewiesen werden konnte, ist Elemicin. Elemicin ist auch bekannt als Inhaltsstoff in der Muskatnuss (*Myristica fragrans*). So wie andere Phenylpropane auch, hat Elemicin eine halluzinogene Wirkung. Wie genau Elemicin im menschlichen Körper verstoffwechselt wird, ist noch nicht gänzlich geklärt, es wird aber angenommen, dass es zu 3,4,5- Trimethoxiamphetamin (TMA) verstoffwechselt wird. TMA hat dabei strukturelle Ähnlichkeiten mit dem Alkaloid Mescaline, welches ebenso für eine halluzinogene und psychedelische Wirkung bekannt ist (Kayser und Aversch 2015).

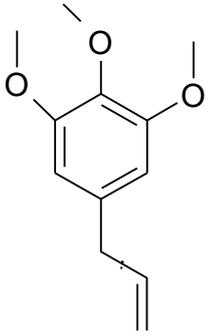


Abb. 9: Strukturformel Elemicin

## 4 Ergebnisse

In den Chromatogrammen der Wurzelextrakte konnten acht aktive Komponenten identifiziert und quantifiziert werden.

Nachfolgend werden die Ergebnisse graphisch mittels Box Plots und Histogrammen dargestellt. Dabei wurden die Furocoumarine und prenylierten Coumarine orange, die Polyacetylene blau und das Phenylpropan grün dargestellt. In den Histogrammen stellt die blaue Kurve die Normalverteilung dar. Der Gehalt an Furocoumarinen, Polyacetylenen und Phenylpropan wird in  $\mu\text{g/g}$  Trockensubstanz (TS) Wurzel angegeben.

### 4.1 Häufigkeitsverteilung der verschiedenen Inhaltstoffe als Histogramme dargestellt

In folgenden Diagrammen wird die Häufigkeitsverteilung der verschiedenen Inhaltstoffe graphisch dargestellt. Dabei wird die Menge des entsprechenden Inhaltsstoffs auf der X-Achse und die Häufigkeit auf der Y-Achse dargestellt. Die blaue Kurve in den Diagrammen stellt die Normalverteilung dar.

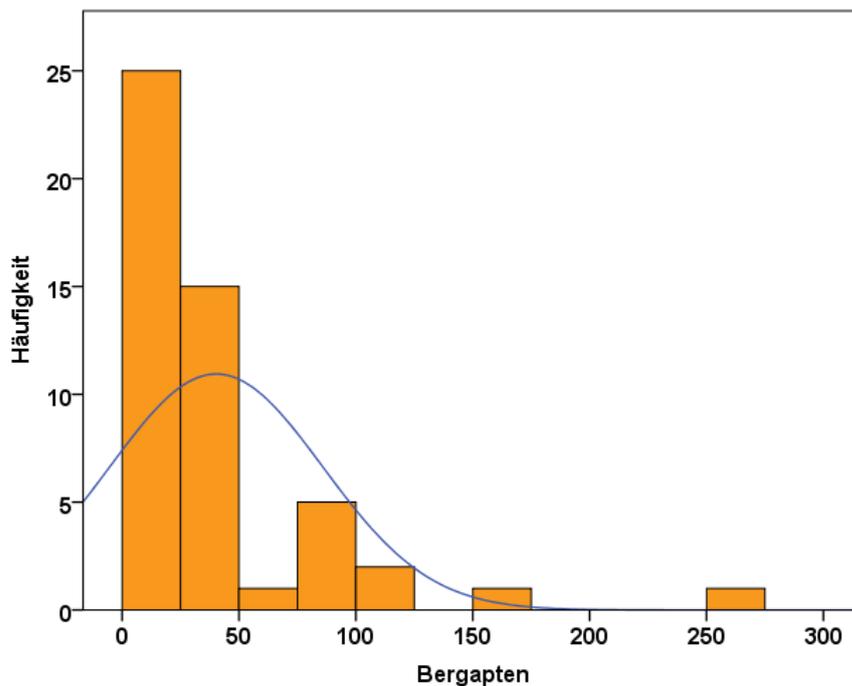


Abb. 10: Die Häufigkeitsverteilung und Normalverteilung von Bergapten in  $\mu\text{g/g}$  von allen Schierlingswurzeln

In Abb. 10 wird sichtbar, dass in den meisten Schierlingswurzeln unter 50  $\mu\text{g/g}$  Bergapten gemessen wurde. Die Normalverteilungskurve zeigt eine deutliche Linksverschiebung. Nur in einzelnen Wurzeln wurde ein Wert über 100  $\mu\text{g/g}$  Bergapten gemessen.

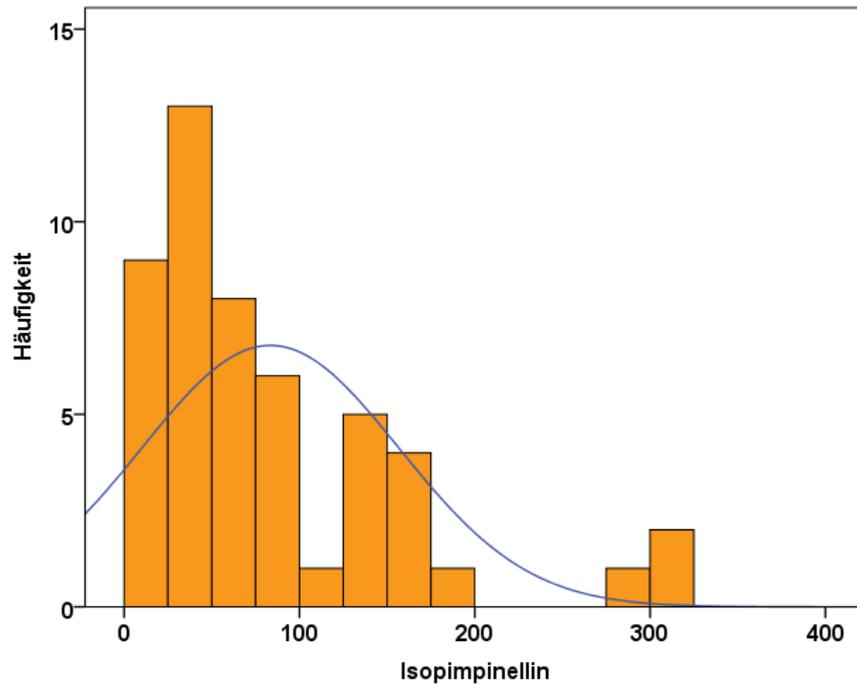


Abb. 11: Die Häufigkeitsverteilung und Normalverteilung von Isopimpinellin in  $\mu\text{g/g}$  von allen Schierlingswurzeln

Abb. 11 zeigt die Häufigkeitsverteilung von Isopimpinellin in allen 50 Schierlingswurzeln. Die x-Achse zeigt wie viel Isopimpinellin in den einzelnen Wurzeln enthalten ist, die y-Achse zeigt, wie häufig die entsprechende Menge in den einzelnen Wurzeln vorkommt. Die meisten Wurzeln enthalten unter 100  $\mu\text{g/g}$  Isopimpinellin. Die Graphik zeigt eine deutliche Linksverschiebung.

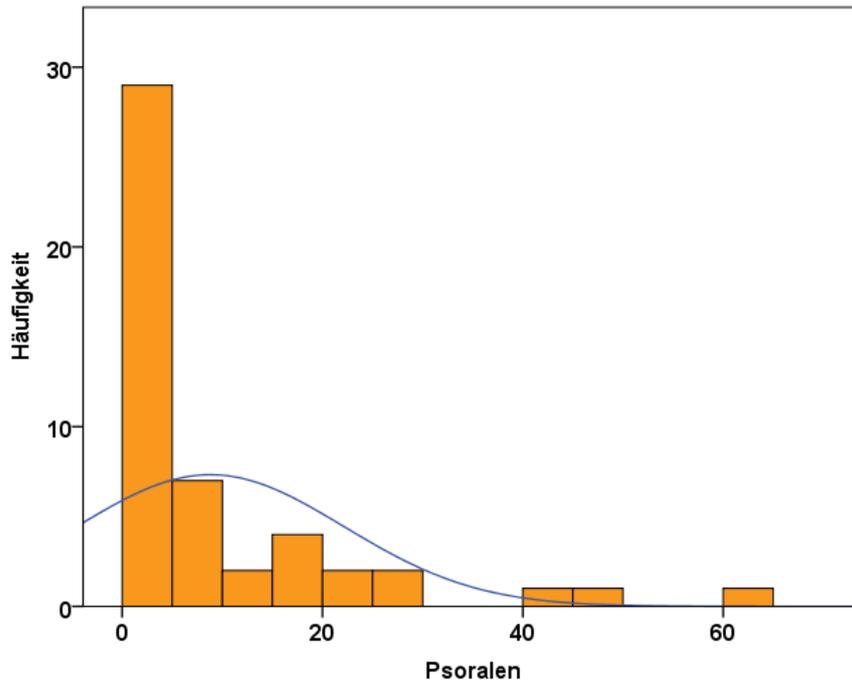


Abb. 12: Die Häufigkeitsverteilung und Normalverteilung von Psoralen in  $\mu\text{g/g}$  von allen Schierlingswurzeln

Weniger als  $10 \mu\text{g/g}$  Psoralen sind in den meisten Wurzeln enthalten, was durch Abb. 12 sichtbar gemacht wurde. Die x- Achse zeigt wie viel Psoralen in den einzelnen Wurzeln enthalten ist, die y-Achse zeigt, wie häufig die entsprechende Menge in den einzelnen Wurzeln vorkommt. Die Normalverteilungskurve ist flach und weist eine starke Linksverschiebung auf.

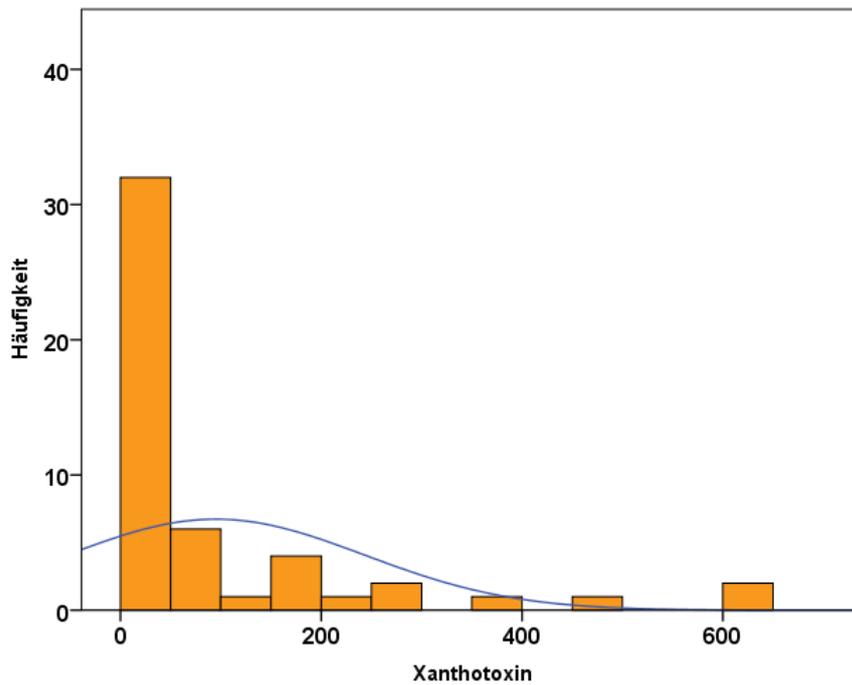


Abb. 13: Die Häufigkeitsverteilung und Normalverteilung von Xanthotoxin in  $\mu\text{g/g}$  von allen Schierlingswurzeln

Die Häufigkeit von Xanthotoxin wird in Abb. 13 graphisch dargestellt. Die x- Achse zeigt wie viel Xanthotoxin in den einzelnen Wurzeln enthalten ist, die y-Achse zeigt, wie häufig die entsprechende Menge in den einzelnen Wurzeln vorkommt. Dabei wird sichtbar, dass in den meisten Wurzeln nur unter  $50 \mu\text{g/g}$  Xanthotoxin gemessen wurde.

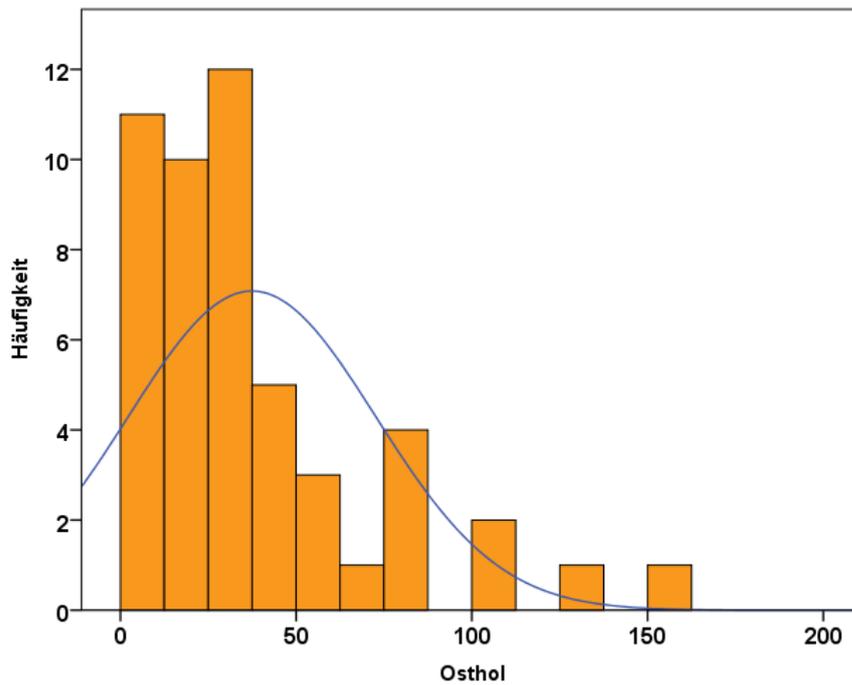


Abb. 14: Die Häufigkeitsverteilung und Normalverteilung von Osthol in  $\mu\text{g/g}$  von allen Schierlingswurzeln

In Abb. 14 wird die Häufigkeit an Osthol in den 50 Wurzeln gezeigt. Die x- Achse zeigt wie viel Osthol in den einzelnen Wurzeln enthalten ist, die y-Achse zeigt, wie häufig die entsprechende Menge in den einzelnen Wurzeln vorkommt. Es zeigt sich eine deutliche Linksverschiebung. Die meisten Wurzeln beinhalten unter  $50 \mu\text{g/g}$  Osthol.

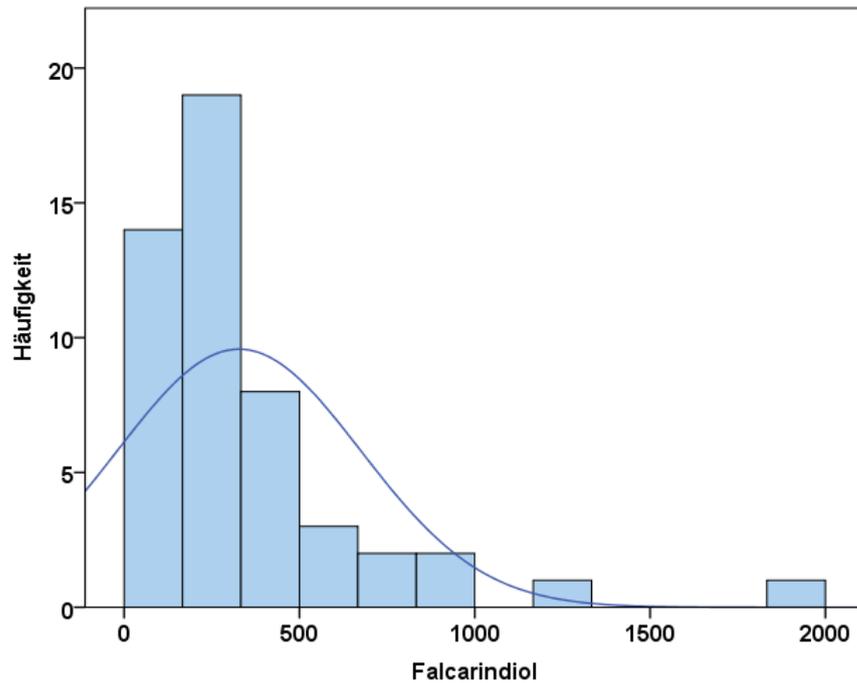


Abb. 15: Die Häufigkeitsverteilung und Normalverteilung von Falcarindiol in  $\mu\text{g/g}$  von allen Schierlingswurzeln

Die Abb. 15 zeigt die Verteilung von Falcarindiol in den 50 Schierlingswurzeln. Die x- Achse zeigt wie viel Falcarindiol in den einzelnen Wurzeln enthalten ist, die y-Achse zeigt, wie häufig die entsprechende Menge in den einzelnen Wurzeln vorkommt. Die meisten Wurzeln enthalten unter 500  $\mu\text{g/g}$  Falcarindiol. Eine starke Linksverschiebung liegt vor.

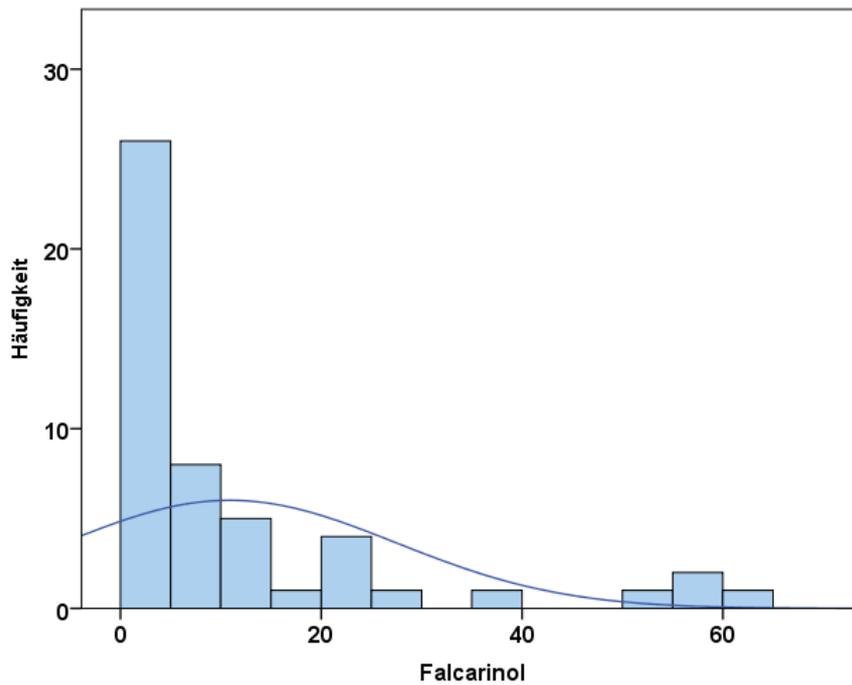


Abb. 16: Die Häufigkeitsverteilung und Normalverteilung von Falcarinol in  $\mu\text{g/g}$  von allen Schierlingswurzeln

Die Häufigkeitsverteilung von Falcarinol wird in Abb. 16 graphisch dargestellt.

Die x- Achse zeigt wie viel Falcarinol in den einzelnen Wurzeln enthalten ist, die y-Achse zeigt, wie häufig die entsprechende Menge in den einzelnen Wurzeln vorkommt. Die meisten Schierlingswurzeln enthalten unter 20  $\mu\text{g/g}$  Falcarinol. Einzelne Wurzeln enthalten mehr als 50  $\mu\text{g/g}$ . das Histogramm zeigt eine Linksverschiebung.

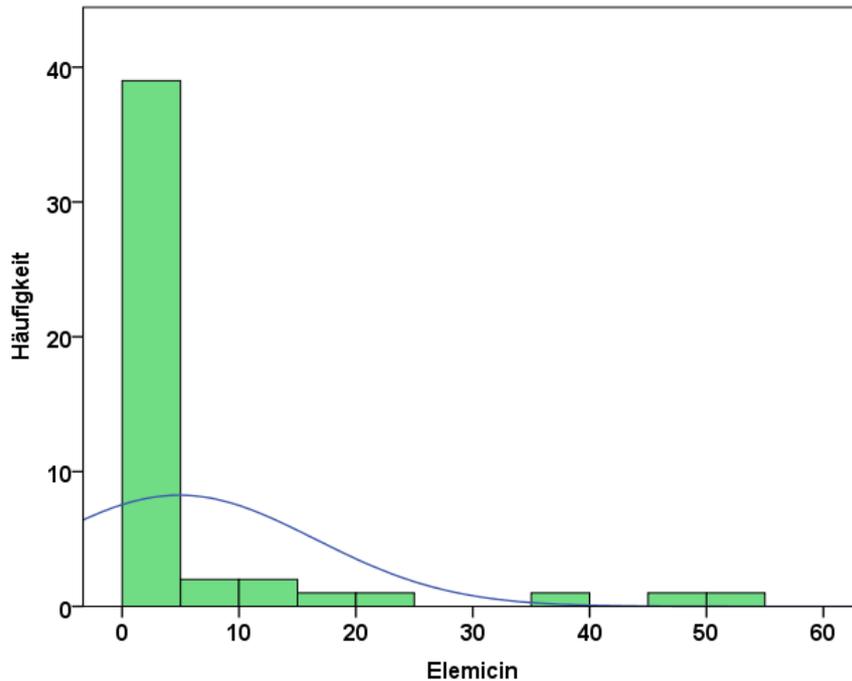


Abb. 17: Die Häufigkeitsverteilung und Normalverteilung von Elemicin in  $\mu\text{g/g}$  von allen Schierlingswurzeln

In Abb. 17 wird die Häufigkeit von Elemicin dargestellt. Auf der x-Achse wird die Menge von Elemicin in  $\mu\text{g/g}$  angegeben, auf der y-Achse wird angegeben wie häufig eine Wurzel eine bestimmte Menge Elemicin enthält. Man sieht in dieser Graphik eine deutliche Linksverschiebung. Die meisten Wurzeln enthalten unter 10  $\mu\text{g/g}$ . Einzelne Wurzeln enthalten mehr als 40  $\mu\text{g/g}$ .

#### 4.1.1 Zusammenfassung der Häufigkeitsverteilung

Insgesamt kommt es zu einer linksschiefen Verteilung bei allen untersuchten Komponenten. Kleinere Werte wurden häufiger detektiert, aber es gab auch einzelne Proben mit sehr hohen Werten, insbesondere bei Elemicin.

Um graphisch zu zeigen, welcher Inhaltsstoff am meisten vorkommt, wurde der Median der einzelnen Inhaltstoffe berechnet und nachfolgenden graphisch dargestellt.

#### 4.2 Graphische Darstellung des Medians der einzelnen Inhaltsstoffe in den jeweiligen Populationen

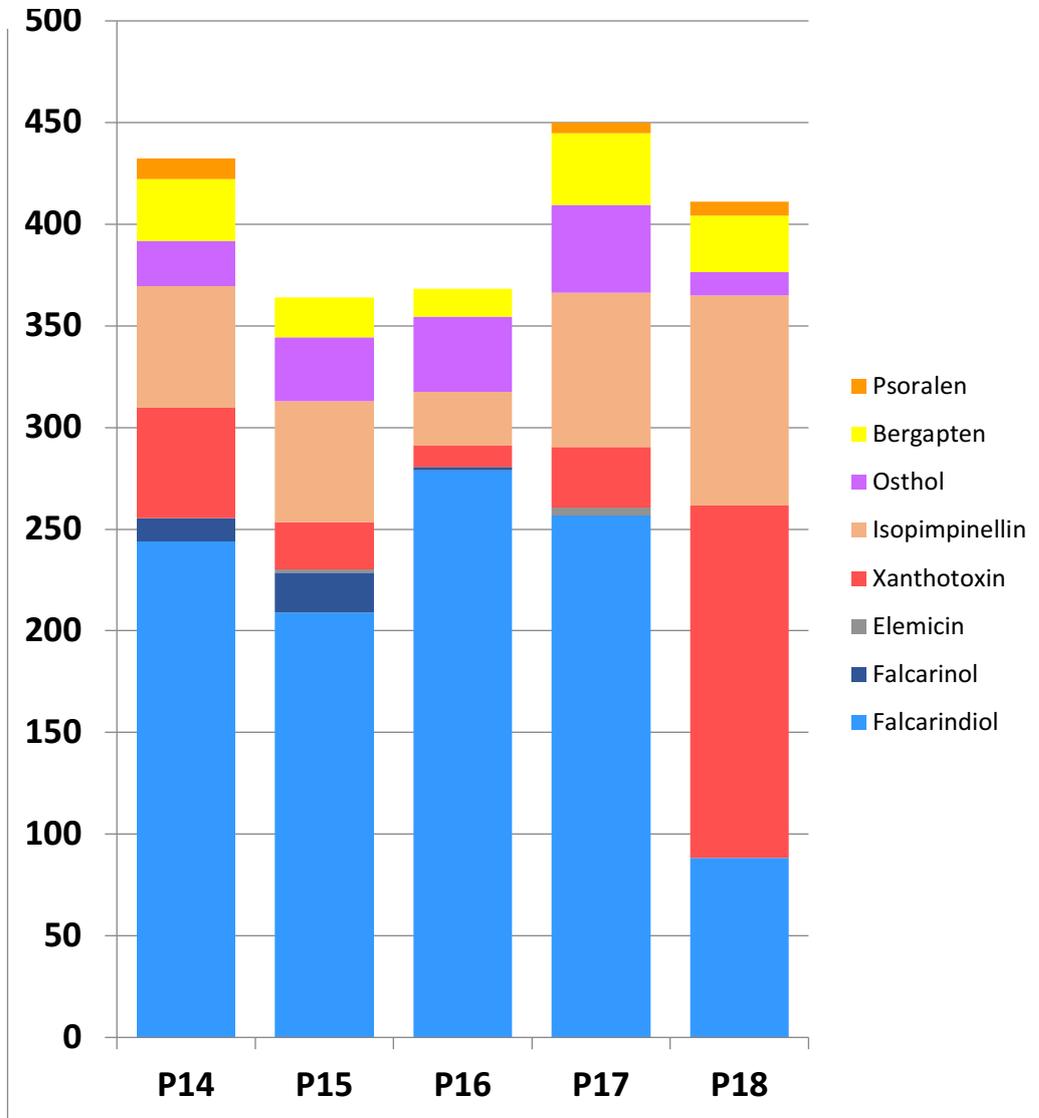


Abb. 18: Mengenvergleich mittels Median der einzelnen Inhaltsstoffe in den einzelnen Populationen

In Abb. 18 wird mittels Medians der einzelnen Komponenten die Verteilung in den jeweiligen Populationen graphisch dargestellt. Dabei gibt die Y- Achse die Menge der Substanz in  $\mu\text{g/g}$  TGW der Schierlingswurzel an und die X-Achse die jeweilige Population. Jedem Stoff wurde eine entsprechende Farbe zugeteilt. In Population 14 war Falcarindiol mit einem Median von

243,8 µg/g TGW am häufigsten vertreten. Hingegen war Elemicin in Population 14 im Median nicht vertreten. In Population 15 war auch Falcarindiol der meist vertretende Inhaltsstoff mit einem Median von 208,9 µg/g TGW. Der niedrigste Wert in Population 15 war Elemicin mit einem Median von 1,4 µg/g TGW. Psoralen war in Population 15 mittels Medians nicht vertreten. In Population 16 kam auch Falcarindiol am meisten vor, mit einem Median von 278,9 µg/g TGW. Hingegen sind Elemicin und Psoralen als Median nicht vertreten. Der niedrigste messbare Wert war in Population 16, Falcarinol mit einem Median von 1,6 µg/g TGW. In Population 17 war ebenso Falcarindiol mit einem Median von 256,9 µg/g TGW am meisten vertreten. Nicht mittels Median messbar war Falcarinol. Der in Population 17 niedrigste Medianwert wurde bei Elemicin mit 3,6 µg/g TGW ermittelt. In Population 18 hingegen wurde bei Xanthotoxin der höchste Median mit 173,1 µg/g TGW ermittelt. Psoralen war mit 6,8 µg/g TGW der kleinste ermittelte Median in Population 18. Nicht als Median in Population 18 vertreten waren Falcarinol und Elemicin.

Insgesamt, als Median betrachtet, waren in fast allen Populationen Falcarindiol am meisten vertreten. Danach folgen absteigend: Isopimpinellin, Xanthotoxin, Osthol, Bergapten, Falcarinol, Psoralen und Elemicin.

Wie sich die einzelnen Populationen voneinander unterscheiden, wird nachfolgend mittels Box-Plot dargestellt.

### 4.3 Menge der verschiedenen Furocoumarine, Polyacetylene und Phenylpropane in ausgewählten Schierlingswurzeln als Box Plot dargestellt

#### 4.3.1 Verteilung der Furocoumarine

Im Folgenden wird gezeigt, wie viel der einzelnen Furocoumarine in den einzelnen Populationen enthalten sind. Die jeweilige Population wird auf der x- Achse angegeben und die y- Achse zeigt den Gehalt des betreffenden Furocoumarins in  $\mu\text{g/g}$  Trockensubstanz der Schierlingswurzel an.

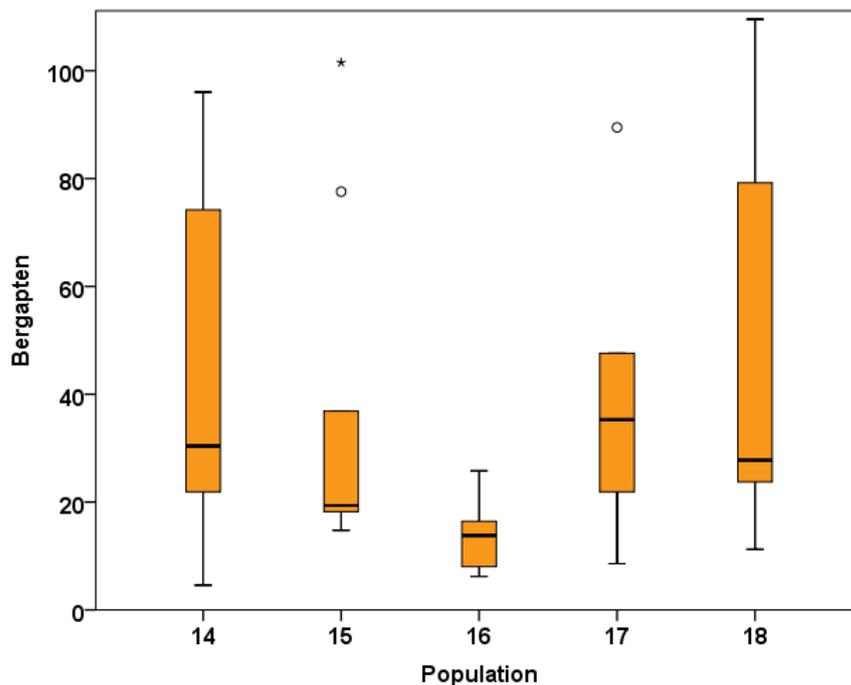


Abb. 19: Gehalt an Bergapten in  $\mu\text{g/g}$  in den Populationen von 14-18

Die Abb. 19 zeigt, dass die Populationen 14 und 18 den größten Interquartilsabstand innerhalb der 5 ausgewählten Populationen besitzen. Den kleinsten Interquartilsabstand zeigt Population 16, wobei auch diese Population die einzige ist, deren Median unter  $20 \mu\text{g/g}$  Trockensubstanz der Wurzel liegt. Die höchste Konzentration von Bergapten wurde dabei in Population 18 gemessen. In den Populationen 15 und 17 gab es einzelne Ausreißer. Bei der Population 14 wurde die niedrigste Konzentration von Bergapten gemessen. Population 15 und 17 zeigen

einzelne Ausreißer, welche durch Kreise dargestellt werden. Extreme Ausreißer werden als Stern dargestellt wie in Population 15.

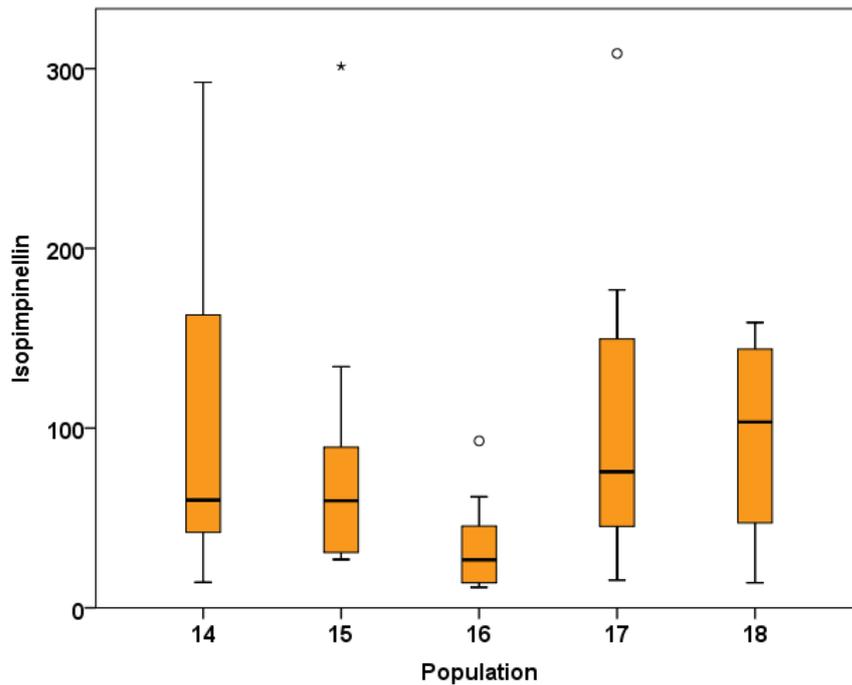


Abb. 20: Gehalt an Isopimpinellin in  $\mu\text{g/g}$  in den Populationen von 14-18

Abb. 20 zeigt den Gehalt von Isopimpinellin in den Populationen 14- 18. Die x-Achse gibt die jeweilige Population an, die y-Achse zeigt die Menge an Isopimpinellin in  $\mu\text{g/g}$  TS der Conium Wurzel an. Der höchste Gehalt an Isopimpinellin wurde in Population 17 gemessen, der niedrigste in Population 16. Der größte Interquartilsabstand befindet sich in Population 14. In den Populationen 16 und 17 zeigen Kreise einzelne Ausreißer an. In der Population 15 zeigt ein Stern einen extremen Ausreißer an.

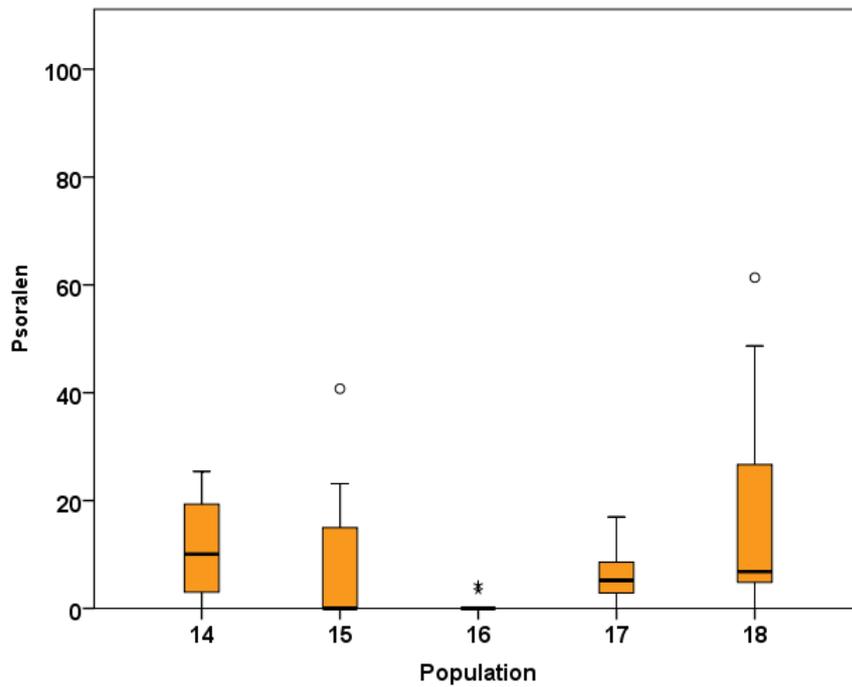


Abb. 21: Gehalt an Psoralen in  $\mu\text{g/g}$  in den Populationen von 14-18

In Abb. 21 wurde auf der x-Achse die jeweilige Population und auf der y-Achse die Menge an Psoralen in  $\mu\text{g/g}$  angegeben. In der Population 18 wurde die höchste Menge an Psoralen gemessen, die niedrigste in Population 16. Der Median liegt bei allen Populationen unter 20  $\mu\text{g/g}$ . Die Kreise in Population 15 und 18 zeigen dabei einzelne Ausreißer an. Sterne stellen in der Population 16 extreme Ausreißer dar.

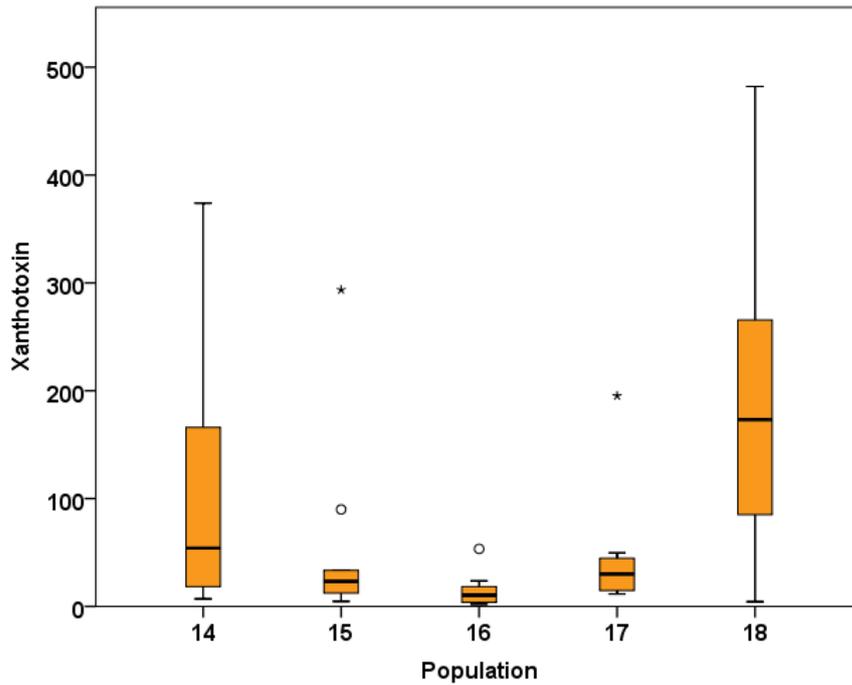


Abb. 22: Gehalt an Xanthotoxin in  $\mu\text{g/g}$  in den Populationen von 14- 18

Xanthotoxin wurde in Abb. 22 graphisch dargestellt. Die x-Achse zeigt dabei die betreffenden Populationen und die y-Achse zeigt den Gehalt an Xanthotoxin in  $\mu\text{g/g}$  an.

In Population 18 wurde die größte Menge an Xanthotoxin gemessen und in Population 16 die niedrigste. Die Kreise zeigen dabei einzelne Ausreißer in den Populationen 15 und 16. In den Populationen 15 und 17 zeigen Sterne extreme Ausreißer an.

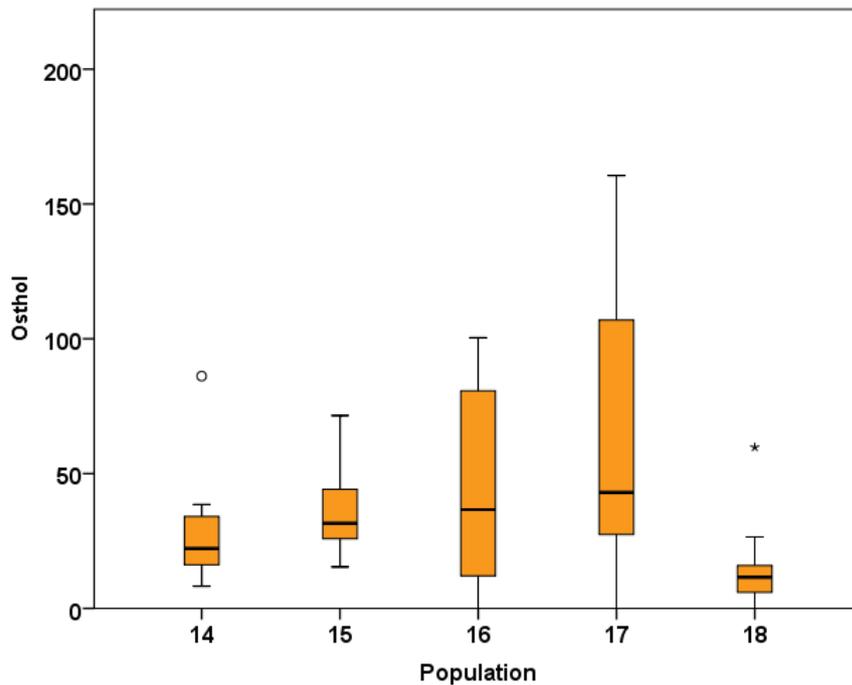


Abb. 23: Gehalt an Osthol in  $\mu\text{g/g}$  in den Populationen von 14-18

Die Menge an Osthol in den Populationen 14- 18 wird in Abb. 23 dargestellt. Dabei stellt die x-Achse die einzelnen Populationen und die y-Achse den Gehalt an Osthol in  $\mu\text{g/g}$  dar. Am meisten Osthol wurde in Population 17 gemessen und am wenigsten in Population 18. Der Median befindet sich bei allen Populationen unter  $50 \mu\text{g/g}$  TS der Wurzel. Ein einzelner Ausreißer, als Kreis dargestellt, befindet sich in Population 14. Als Stern wird ein extremer Ausreißer in Population 18 angezeigt.

### 4.3.2 Verteilung der Polyacetylene

Nachfolgend wird gezeigt wie viel der einzelnen Polyacetylene, in den einzelnen Populationen der Schierlingswurzeln enthalten sind. Auf der X-Achse werden die jeweiligen Populationen dargestellt und auf der Y-Achse die entsprechende Menge in  $\mu\text{g/g}$ .

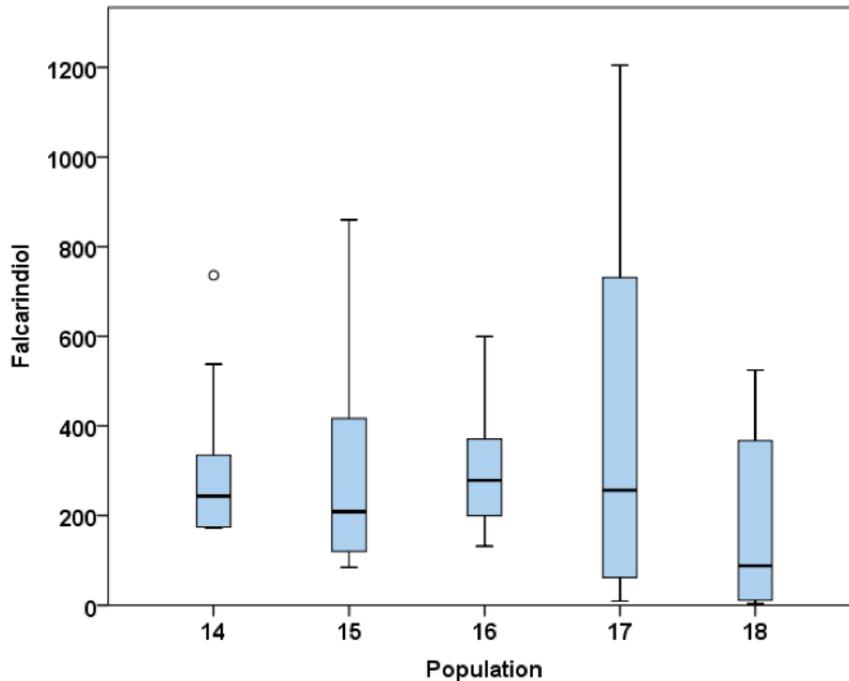


Abb. 24: Gehalt an Falcarindiol in  $\mu\text{g/g}$  in den Populationen von 14-18

Die enthaltenen Mengen an Falcarindiol in den Populationen 14-18 wird in Abb. 24 dargestellt. Die x- Achse zeigt die einzelnen Populationen an, die y- Achse zeigt die Menge an Falcarindiol in  $\mu\text{g/g}$  TS an. Die geringste Menge an Falcarindiol wurde in Population 18 gemessen, die höchste Menge in Population 17. Der Median befindet sich in allen Populationen unter 300  $\mu\text{g/g}$  TS der Schierlingswurzel. In Population 14 wurde ein einzelner Ausreißer gemessen, der als Kreis dargestellt wurde. Die kleinste Spannweite an Falcarindiol wurde in Population 16 gemessen, die größte in Population 17.

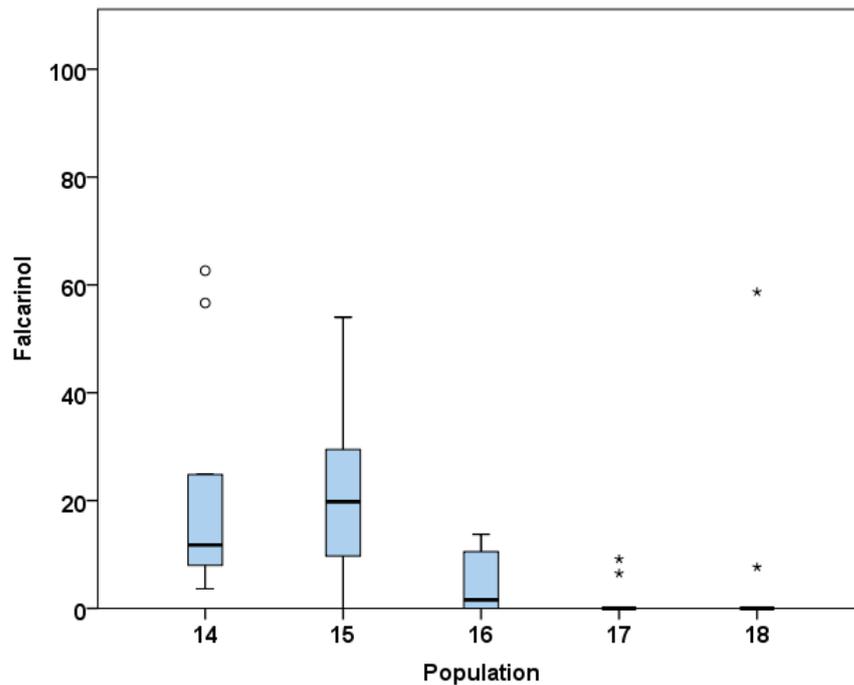


Abb. 25: Gehalt an Falcarinol in  $\mu\text{g/g}$  in den Populationen 14-18

In Abb. 25 wird der Gehalt an Falcarinol graphisch dargestellt. Dabei zeigt die x- Achse die einzelnen Populationen und die y- Achse die Menge an Falcarinol in  $\mu\text{g/g}$  TS der Schierlingswurzel. Der niedrigste Wert wurde in Population 18 gemessen, der höchste in Population 14. Der Median liegt bei allen Populationen unter 20  $\mu\text{g/g}$  TS. Einzelne Ausreißer werden als Kreise angezeigt. Sterne zeigen extreme Ausreißer an.

### 4.3.3 Verteilung des Phenylpropans

Die graphische Darstellung der Menge an Elemicin in  $\mu\text{g/g}$  Trockensubstanz der Wurzel (y-Achse) der jeweiligen Population (x-Achse).

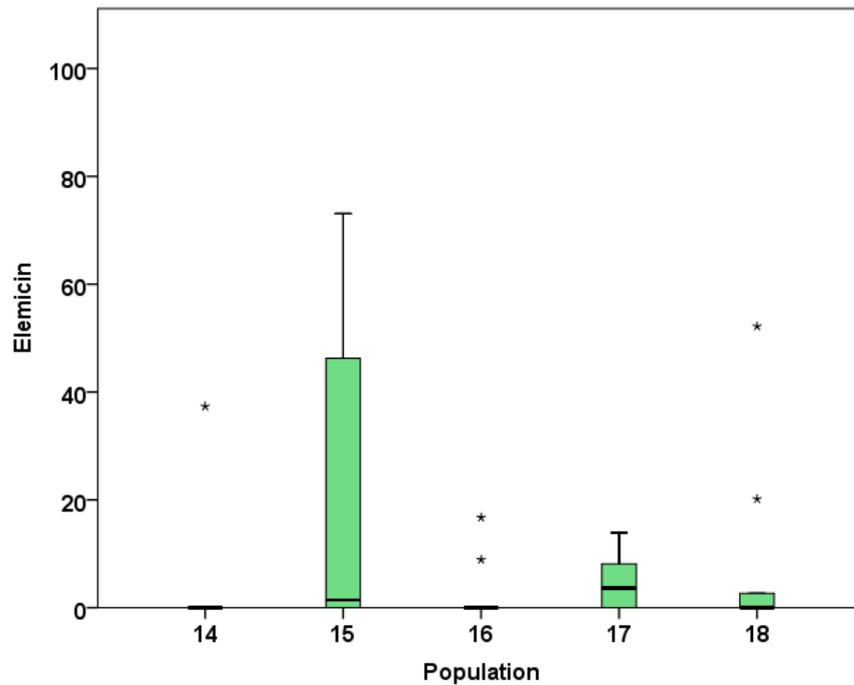


Abb. 26: Gehalt an Elemicin in  $\mu\text{g/g}$  in den Populationen von 14-18

Der Gehalt an Elemicin in den einzelnen Populationen wird in Abb. 26 dargestellt. Die x- Achse zeigt die einzelnen Populationen an, die y- Achse die Menge an Elemicin in  $\mu\text{g/g}$  TS. Am meisten Elemicin ist in Population 15 enthalten. Der Median liegt bei allen Populationen unter 20  $\mu\text{g/g}$  TS der Wurzel. Sterne zeigen dabei extreme Ausreißer an.

#### 4.4 Varianz Analyse, Bonferroni Test und Mittelwert der Inhaltstoffe

##### 4.4.1 Varianz Analyse

Ob bei den Gehalten der verschiedenen Inhaltstoffe zwischen den Populationen statistisch gesicherte Unterschiede auftreten, wurde mit einer einfaktoriellem Varianzanalyse geprüft. Vor der Analyse wurden die Daten transformiert, um eine bessere Übereinstimmung mit der Normalverteilung zu erreichen. Dafür wurde folgende Formel verwendet:

$y = \log(x + 1)$  mit

y: transformierter Wert und x: Ausgangswert.

Tab. 1: Varianz Analyse (ANOVA):

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Elemicin	Between Groups	1,977	4	0,494	1,271	0,295
	Within Groups	17,494	45	0,389		
	Total	19,470	49			
Psoralen	Between Groups	5,299	4	1,325	3,756	0,010
	Within Groups	15,870	45	0,353		
	Total	21,169	49			
Falcarinol	Between Groups	8,638	4	2,159	8,060	0,000
	Within Groups	12,056	45	0,268		
	Total	20,693	49			
Xanthotoxin	Between Groups	6,908	4	1,727	6,678	0,000
	Within Groups	11,638	45	0,259		
	Total	18,546	49			
Bergapten	Between Groups	1,422	4	0,356	3,187	0,022
	Within Groups	5,022	45	0,112		
	Total	6,444	49			
Osthol	Between Groups	1,463	4	0,366	1,366	0,261
	Within Groups	12,048	45	0,268		
	Total	13,511	49			
Falcarindiol	Between Groups	1,963	4	0,491	1,723	0,161
	Within Groups	12,814	45	0,285		
	Total	14,777	49			
Isopimpinellin	Between Groups	1,296	4	0,324	2,606	0,048
	Within Groups	5,594	45	0,124		
	Total	6,890	49			

Wie anhand der Auswertung der Varianzanalyse sichtbar wird, kommt es zu großen Schwankungen innerhalb der einzelnen Gruppen der jeweiligen Stoffe. Für Elemicin, Osthol und Falcarindiol wurde eine Signifikanz von  $> 0,05$  ermittelt. Somit unterscheiden sich die Gruppen von Elemicin, Osthol und Falcarindiol nicht signifikant.

Für Psoralen, Falcarinol, Xanthotoxin, Bergapten und Isopimpinelin wurde eine Signifikanz von  $< 0,05$  ermittelt, das bedeutet, dass sich zu mindestens einige Populationen in diesen Inhaltsstoffen signifikant voneinander unterscheiden.

#### 4.4.2 Bonferroni -Test

Um Unterschiede zwischen den einzelnen Populationen ermitteln zu können, wurde nach der Varianzanalyse der Bonferroni-Test durchgeführt, der auf signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Populationen prüft. Tabelle 2 zeigt, welche Populationen innerhalb eines Inhaltsstoffes, signifikante Unterschiede aufweisen (5 % Signifikanzniveau).

Tab. 2: Populationen, bei denen für einzelne Inhaltsstoffe signifikante Unterschiede auftraten.

Inhaltstoff	Population	Population
Psoralen	14	16
	16	18
	18	18
Falcarinol	14	16
	14	17
	14	18
	15	17
	15	18
Xanthotoxin	14	16
	15	18
	16	18
Bergapten	16	17

Anhand der Daten wurde sichtbar, dass sich Population 16 am häufigsten in einem der Merkmale (Inhaltstoffe) signifikant von einer anderen Population unterscheidet. In Bezug auf Xanthotoxin unterscheidet sich auch Population 18 mit dem höchsten Median von Population 15 und 16 mit den niedrigsten Median für diese Komponente (siehe Abb. 18).

#### 4.4.3 Mittelwert der einzelnen Sekundärstoffe

Nachfolgende Tabelle zeigt den Mittelwert in  $\mu\text{g/g}$  TGW der einzelnen Sekundärstoffe, die in den Schierlingswurzeln ermittelt wurden.

Tab. 3: Mittelwert der Konzentration der einzelnen Sekundärstoffe in  $\mu\text{g/g}$  TGW (Mittel von fünf Populationen)

Bergapten	40,3 $\mu\text{g/g}$
Isopimpinellin	83,4 $\mu\text{g/g}$
Psoralen	20,6 $\mu\text{g/g}$
Xanthotoxin	94,8 $\mu\text{g/g}$
Osthol	37,4 $\mu\text{g/g}$
Falcarinol	10,9 $\mu\text{g/g}$
Falcarindiol	327,6 $\mu\text{g/g}$
Elemicin	10,1 $\mu\text{g/g}$

## 5 Mengenvergleich von ausgewählten Furocoumarinen und Polyacetylenen in pflanzlichen Lebensmitteln mit der Schierlingswurzel

### 5.1 Furocoumarin Vergleich

Nachfolgende Tabelle soll verdeutlichen, wie viel Furocoumarine natürlicherweise in pflanzlichen Lebensmitteln im Vergleich zur Schierlingswurzel enthalten sind.

Tab.4: Furocoumarin Vergleich verschiedener pflanzlicher Lebensmittel mit der Schierlingswurzel in  $\mu\text{g/g}$  (Ebermann und Elmadfa 2011).

	Bergapten	Xanthotoxin	Isopimpinellin	Psoralen
Mittlere Konzentration in $\mu\text{g/g}$ TGW Schierlingswurzel (vorliegende Untersuchung)	40,3 $\mu\text{g/g}$	94,8 $\mu\text{g/g}$	83,4 $\mu\text{g/g}$	20,6 $\mu\text{g/g}$
Pastinaken Frucht	403 $\mu\text{g/g}$	682 $\mu\text{g/g}$	205 $\mu\text{g/g}$	-
Pastinaken Rübe	3,2-3800 $\mu\text{g/g}$	26- 1000 $\mu\text{g/g}$	-	7-10 $\mu\text{g/g}$
Petersilie Frucht	9 $\mu\text{g/g}$	5 $\mu\text{g/g}$	-	10 $\mu\text{g/g}$
Petersilie Pflanze	21-2000 $\mu\text{g/g}$	3-289 $\mu\text{g/g}$	0,3-79 $\mu\text{g/g}$	-
Karotte	0,3 $\mu\text{g/g}$	0,3 $\mu\text{g/g}$	-	0,8 $\mu\text{g/g}$

Tab.4 zeigt, dass viele Lebensmittel im Vergleich zur Schierlingswurzel sehr ähnliche Werte an Furocoumarine enthält. Allerdings ist zu beachten, dass der Gehalt von Furocoumarinen in der Schierlingswurzel vom Trockengewicht (TGW) ausgeht. Bei den pflanzlichen Lebensmitteln handelt es sich aber um Frischgewicht.

## 5.2 Polyacetylenvergleich mit der Karotte

Es ist bekannt, dass der Polyacetylengehalt in Karotten je nach Genotyp variiert. Die nachfolgende Tabelle zeigt den Polyacetylengehalt von kultivierten Karotten im Vergleich zur Schierlingswurzel.

Tab. 5: Vergleich des Polyacetylengehalts der Schierlingswurzel mit der Karotte

	Falcarinol	Falcarindiol
Mittlere Konzentration in $\mu\text{g/g}$ <b>TGW</b> Schierlingswurzel	10,9 $\mu\text{g/g}$	327,6 $\mu\text{g/g}$
Kultivierte Karotte <b>FGW</b>	0,8-281 $\mu\text{g/g}$	8-424 $\mu\text{g/g}$

Tab. 5 zeigt, dass die Karotte im Vergleich zur Schierlingswurzel sogar mehr Polyacetylene enthält. Im Vergleich zur kultivierten Karotte, kann der Polyacetylengehalt in wilden Karotten 10-20-mal höher sein (Kobaek et al. 2017).

Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die Werte bei der Karotte vom Frischgewicht ausgehen.

## 6 Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurde der Frage nachgegangen, in welchem Ausmaß Schierlingswurzeln für Doldenblüter typische Sekundärstoffe, wie Furocoumarine und Polyacetylene enthalten.

Mittels Extraktion der Wurzeln und anschließender Gaschromatographie/Massenspektrometrie wurden verschiedene Inhaltsstoffe ermittelt. Die detektierten Inhaltsstoffe konnten in vier Gruppen eingeteilt werden. Zu jenen gehören Furocoumarine, prenylierte Coumarine, Polyacetylene und Phenylpropane.

Hingegen konnten mit in dieser Arbeit verwendeten Methoden keine Alkaloide in den *Conium maculatum* Wurzeln nachgewiesen werden. Alkaloide sind für die Toxizität in den Blättern, Blüten und Stängeln von *Conium maculatum* verantwortlich.

Allerdings konnten Radulovic und Dordevic (2011) aus serbischen Schierlingswurzeln, verschiedene Steroide nachweisen. Diese Inhaltsstoffe wurden, mit der in dieser Arbeit verwendeten Methode, nur unvollständig erfasst und deshalb nicht weiter berücksichtigt.

Somit stellt sich die Frage, inwieweit die Wurzeln wirklich giftig sind.

Es gibt viele Aufzeichnungen und Studien von Furocoumarinen und Polyacetylenen.

So weiß man, dass Furocoumarine viele bioaktive Eigenschaften besitzen. Sie wirken antioxidativ, antiinflammatorisch und antiproliferativ. Die Effekte von Furocoumarinen am lebenden Organismus sind komplex und es bleiben noch immer viele Fragen offen. Insbesondere was ihre Sicherheit in der Verwendung in der Medizin und als Nahrungsmittel anbelangt (Bruni et al. 2019, Autore et al. 2015).

Vor allem lineare Furocoumarine wurden in der Vergangenheit für die Behandlung von Hauterkrankungen, wie zur Stimulation der Hautpigmentierung bei Vitiligo, Psoriasis, Leukoderma, Ekzemen und Mykosen, eingesetzt.

Bekannt ist auch, dass die enthaltenen Furocoumarine in Früchten und Säften, wie bei der Grapefruit, für Wechselwirkungen mit Arzneimitteln verantwortlich sein können. Sie interagieren dabei mit der Cytochrom Isoform P450, Multi Drug Resistance 1 (MDR1) und p-Glykoproteinen (Bruni et al. 2019).

Lineare Furocoumarine besitzen eine photosensibilisierende Wirkung gegenüber UV- Licht, was bei Lichtexposition zu starken Sonnenbränden und Blasenbildung führen kann.

Bergapten kommt zum Beispiel in Bräunungsmitteln vor, es regt dabei die Melaninproduktion an.

Zu den linearen Furocoumarinen zählen: Psoralen, Bergapten, Xanthotoxin und Isopimpinellin. Psoralen zeigt photosensibilisierende, antiproliferative und antihyperglykämische Wirkung. Bergapten kann photosensibilisierend wirken, ist auch ein Induktor für Zellautophagie, wirkt antioxidativ, antiinflammatorisch, antiproliferativ, analgetisch und antikoagulierend (Bruni et al. 2019, Autore et al. 2015).

Dem Furocoumarin Xanthotoxin wird eine potentiell antikonvulsive Wirkung zugeschrieben. Dafür wurden in einem Experiment Mäuse, mittels Elektroschocks, zum Krampfen gebracht. Das zuvor verabreichte Xanthotoxin soll dabei bewirkt haben, dass die Mäuse während der Elektroschocks weniger krampften (Skalicka et al. 2013).

Ein weiterer sekundärer Pflanzenstoff aus der Gruppe der prenylierten Coumarine ist Osthol. Osthol kommt häufig in den Pflanzen der Familie der Apiaceae vor und wird auch aus diesen gewonnen. Es gilt als potentielles Therapeutikum gegen Epilepsie und andere neurodegenerativen Erkrankungen. Doch wie genau der biochemische Vorgang dabei ist, wurde noch nicht gänzlich geklärt (Du et al. 2019, Autore et al. 2015).

Aus der Gruppe der Polyacetylene sind Falcarinol und Falcarindiol sehr häufig in der Familie der Apiaceae anzutreffen. Dabei stellt die Karotte (*Daucus carota*) eine wichtige Aufnahmequelle in der menschlichen Ernährung dar (Kobaek et al. 2017, Kobaek et al. 2019). Andere natürliche Nahrungsmittel, von denen bekannt ist, dass sie Falcarinol und Falcarindiol enthalten, sind Pastinaken, Sellerie und Petersilie. Falcarinol zeigt dabei wichtige bioaktive Eigenschaften. Es wirkt antimycobakteriell, antimykotisch, antiinflammatorisch, aggregationshemmend auf Blutplättchen, neuritogen und besitzt eine hemmende Wirkung gegen Krebszellen. Dadurch sind Polyacetylene vom Falcarinol Typ gute Anwärter für die Entwicklung von neuen Antibiotika und potentielle Therapeutika zur Behandlung von kardiovaskulären Erkrankungen. Einen weiteren Einsatz können Polyacetylene in der Krebstherapie sowie in der Neurologie als mögliches Therapeutikum gegen Alzheimer finden (Christensen et al. 2010).

In einem Experiment an Ratten wurde gezeigt, dass gereinigtes Falcarinol und Falcarindiol die neoplastische Aktivität von Dickdarmkrebs hemmt. Dafür wurden Ratten Dickdarmkrebszellen injiziert und mit 7 µg/g Falcarinol und 7 µg/g Falcarindiol zugefüttert. Gezeigt wurde dabei,

dass sich bei Ratten, die Falcarinol und Falcarindiol erhielten, das Wachstum der Neoplasien im Dickdarm verringert bzw. diese sich auch verkleinerten. Die Mengen an Falcarinol und Falcarindiol, die dabei verfüttert wurden, könnten durch eine normale tägliche Menge von Karotten erreicht werden (Kobaek et al. 2017, Purup et al. 2009).

Viele Nahrungsmittel, in denen natürlicherweise Polyacetylene vom Falcarinol Typ vorkommen, beinhalten eine Dosis von 0,5 mg/kg Frischgewicht.

Ein neurotoxischer Effekt von Falcarinol wurde bei Mäusen mit  $LD_{50} = 100$  mg/kg gezeigt. Bei Ratten trat derselbe Effekt bei einer Dosis von  $LD_{50} = 200$  mg/kg auf (Christensen et al. 2010). In der menschlichen Ernährung stellen Karotten die Hauptaufnahmekquellen von Falcarinol und Falcarindiol dar.

Eine *in vitro* Studie hat dabei gezeigt, dass Säugetierzellen mit einer Dosis von 0,001 und 0,1  $\mu\text{g/ml}$  Falcarinol stimuliert werden können. Ein toxischer Effekt wurde bei einer Menge von  $>0,5$   $\mu\text{g/ml}$  Falcarinol gezeigt (Christensen et al. 2010).

Viele Studien haben schon bewiesen, dass Karotten über viele positive bioaktive Eigenschaften verfügen. So ist auch bekannt, dass Karotten über eine antiinflammatorische und antikanzerogene Wirkung verfügen. Dies ist wiederum den bioaktiven Pflanzenstoffen Falcarinol und Falcarindiol zu verdanken (Christensen et al. 2010).

Zusammenfassend beurteilt, scheint die Schierlingswurzel ähnlich hohe Werte an Furocoumarinen und Polyacetylenen zu erreichen wie andere Umbelliferae Pflanzen, wie die Karotte, die Petersilie und die Pastinake (Ebermann und Elmadfa 2011). Die schwankende Konzentration von Polyacetylenen und Furocoumarinen in Umbelliferae hängt dabei mit dem Stress, dem die Pflanze ausgesetzt ist, zusammen. So bewirkt ein Pilz- Befall zum Beispiel, dass der Furocoumarin Gehalt in der Pflanze steigt. Von der in dieser Arbeit ausgehenden Konzentration an Furocoumarinen und Polyacetylenen wäre die Schierlingswurzel nicht „giftiger“ als andere genießbare Umbelliferae Pflanzen. Allerdings ist zu beachten, dass die gemessenen Konzentrationen vom TGW der Schierlingswurzel ausgehen und weiters ist zu bedenken, dass die Schierlingswurzel auch bioaktive Steroide beinhalten kann (Radulovic und Dordevic 2011).

## 7 Zusammenfassung

Der gefleckte Schierling ist eine sehr geschichtsreiche Pflanze. Sie wurde schon häufig untersucht, allerdings gibt es kaum Aufzeichnungen über Inhaltsstoffe der Wurzel dieser Pflanze.

In dieser Arbeit wurde untersucht, in welchem Ausmaß Schierlingswurzeln, unterschiedlicher Herkunft, für Doldenblütler typische Sekundärstoffe, wie Furocoumarine und Polyacetylene enthalten.

Dazu wurden 50 Wurzeln, von Einzelpflanzen, aus fünf verschiedenen Populationen untersucht. Von den tiefgefrorenen Schierlingswurzeln wurde je 1 g eingewogen und anschließend getrocknet. Die getrocknete Wurzel wurde zu feinem Pulver vermahlen und mit Dichlormethan und Hexadecan als internen Standard extrahiert. Anschließend wurde die Lösung eingeeengt bevor sie mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie analysiert wurde.

Die Analyse ergab, dass die Schierlingswurzel Furocoumarine, Polyacetylene und Phenylpropane enthält. Es wurden fünf Furocoumarine, zwei Polyacetylene und ein Phenylpropan detektiert. Die höchsten Konzentrationen wurden beim Polyacetylen Falcarindiol mit einem Mittelwert von 327,6 µg/g TGW gemessen, die niedrigsten beim Phenylpropan Elemicin mit einem Mittelwert von 10,1 µg/g TGW.

Alkaloide konnten in der Schierlingswurzel, mit der in dieser Arbeit verwendeten Methode, nicht nachgewiesen werden. Wodurch sich die Frage stellt, inwieweit Schierlingswurzeln in Bezug auf die untersuchten Substanzen giftig sind? Die Literaturrecherche hat ergeben, dass Furocoumarine und Polyacetylene in vielen Lebensmitteln natürlicherweise enthalten sind. Dabei hat sich gezeigt, dass die Schierlingswurzel ähnlich hohe Werte an Furocoumarinen und Polyacetylenen enthält, wie andere genießbare Pflanzen aus der Familie der Umbelliferae. Furocoumarinen und Polyacetylenen werden viele positive Eigenschaften nachgesagt. So werden immer wieder Experimente mit diesen sekundären Pflanzenstoffen durchgeführt und ihr mögliches Potential in der Onkologie, Neurologie und Dermatologie getestet. Allerdings gibt es derzeit noch keine *in vivo* Studien, die zeigen, ab welcher Menge diese bioaktiven Pflanzenstoffe gefahrlos verwendet werden können.

## 8 Summary

The spotted hemlock has a long research history. It has been studied many times, but there are hardly any records on phytochemicals in the root of the plant.

This work investigates to what extent hemlock roots, of various origins, contain secondary compounds typical of umbelliferae, such as furocoumarins and polyacetylenes.

To this end, 50 roots of individual plants from five different populations were examined. 1 g each of the frozen hemlock roots was weighed in and then dried. The dried root was ground into fine powder and extracted with dichloromethane and hexadecane as the internal standard. The solution was then concentrated before it was analyzed by gas chromatography-mass spectrometry.

The analysis showed that hemlock roots contain furocoumarins, polyacetylenes and phenylpropanes. Five furocoumarins, two polyacetylenes and one phenylpropane were detected. The highest concentrations were measured for the polyacetylene falcarindiol with a mean content of 327.6  $\mu\text{g/g}$  dry weight (DW), the lowest for the phenylpropane elemicin, with a mean of 10.1  $\mu\text{g/g}$  DW it was hardly present in the hemlock.

Alkaloids could not be detected in the hemlock root with the applied method in this work. This raises the question to which extent hemlock roots are poisonous in concern of the analysed substances. The literature search has shown that furocoumarins and polyacetylenes are naturally contained in many foods. It has been shown that hemlock root contains similar high levels of furocoumarins and polyacetylenes as other edible plants of the Umbelliferae family.

Furocoumarins and polyacetylenes are said to have many positive properties. Experiments with these phytochemicals have been carried out repeatedly and their potential in oncology, neurology and dermatology has been tested. However, there are currently no *in vivo* studies available showing the amount with which these bioactive plant substances can be used safely.

## 9 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ANOVA	analysis of variance
DW	dry weight
GC-MS	Gaschromatographie- Massenspektrometrie
IPK	Institut für Pflanzengenetik und Kulturpflanzenforschung, Gatersleben
MDR1	Multi Drug Resistance1
Tab.	Tabelle
TGW	Trockengewicht
TIC	total ion current
TMA	3,4,5- Trimethoxiamphetamin
TS	Trockensubstanz

## 10 Literaturverzeichnis

Adams R, Hrsg. 2007. Identification of Essential Oil Components by Gas chromatography / Mass Spectrometry. Vierte Aufl. Illinois: allured Publishing Corporation.

Al-Barwani F, Eltayeb E. 2004. Antifungal compounds from induced *Conium maculatum* L.plants. Biochemical Systematics and Ecology, 32:1097- 1108.

Al-Snafi AE. 2016. Pharmacology and Toxicology of *Conium maculatum*- A Review. The Pharmaceutical and Chemical Journal, 3 (2):136–142.

Autore G, Marzocco S, Formisano C, Bruno M, Rosselli S, Jemia M, Senatore F. 2015. Cytotoxic activity and composition of petroleum ether extract from *Magydaris tomentosa* (Desf.) W. D. J. Koch (Apiaceae). Molecules, 20 (1):1571–1578.

Bruni R, Barreca D, Protti M, Brighenti V, Righetti L, Anceschi L, Mercolini L, Benvenuti S, Gattuso G, Pellati F. 2019. Botanical Sources, Chemistry, Analysis, and Biological Activity of Furanocoumarins of Pharmaceutical Interest. Molecules, 24(2163):2-25.

Christensen L. 2011. Aliphatic C17-Polyacetylenes of the Falcarinol Type as Potential Health Promoting Compounds in Food Plants of the Apiaceae Family. Recent Patents on Food, Nutrition & Agriculture, 3:64–77.

Du M, Sun Z, Lu Y, Li Y, Xu H, Zeng C. 2019. Osthole inhibits proliferation and induces apoptosis in BV-2 microglia cells in kainic acidinduced epilepsy via modulating PI3K/Akt/mTOR signalling way. Pharmaceutical Biology, 57(1):238–244.

Ebermann R, Elmadfa I, Hrsg. 2011. Lehrbuch Lebensmittelchemie und Ernährung. Zweite Aufl. Wien: Springer- Verlag.

Kayser O, Aversch N, Hrsg. 2015. Technische Biochemie. Wiesbaden: Springer- Spektrum

Kobaek-Larsen M, Baatrup G, KhataeiNotabi M, El-Houri R, Pipó-Ollé E, Arnspang E, Christensen L. 2019. Dietary Polyacetylenic Oxylipins Falcarinol and Falcarindiol Prevent Inflammation and Colorectal Neoplastic Transformation. A Mechanistic and Dose-Response Study in A Rat Model. *Nutrients*, 11(2223):1-14.

Kobaek-Larsen M, El-Houri R, Christensen L, Al-Najami I, Fretté X, Baatrup G. 2017. Dietary polyacetylenes, falcarinol and falcarindiol, isolated from carrots prevents the formation of neoplastic lesions in the colon of azoxymethane-induced rats. *Food Funct*, 8 (3):964–974.

Meier P, Hotti H, Rischer H. 2015. Elicitation of furanocoumarins in poison hemlock (*Conium maculatum* L.) cell culture. *Plant Cell Tiss Organ Cult*, 123: 443-453.

Melough M, Cho E, Chun O. 2017. Furocoumarins. A review of biochemical activities, dietary sources and intake, and potential health risks. *Food and chemical toxicology*, 113:99–107.

Puidokait M, Graefe J, Sehl A, Steinke K, Siehl H, Zeller K, Sicker D, Berger S. 2016. Zwei Pseudoalkaloide töten Sokrates:  $\gamma$ -Conicein und Coniin aus Geflecktem Schierling. *Chemie in unserer Zeit*, 50:382-391.

Purup S, Larsen E, Christensen L. 2009. Differential effects of falcarinol and related aliphatic C(17)-polyacetylenes on intestinal cell proliferation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(18):8290–8296.

Radulovic N, Dordevic N, Denic M, Pinheiro M, Fernandes P, Boylan F. 2012. A novel toxic alkaloid from poison hemlock (*Conium maculatum* L.) Apiaceae: identification, synthesis and antinociceptive activity. *Food and Chemical Toxicology*, 50:274-279.

Radulovic N, Dordevic N. 2011. Steroids from poison hemlock (*Conium maculatum* L.). A GC-MS-analysis. *Journal of Serbian Chemical Society*, 76 (11):1471–1483.

Reynolds T. 2005. Hemlock alkaloids from Socrates to poison aloe. *Phytochemistry*, 66 (12):1399–1406.

Skalicka-Woźniak K, Zagaja M, Głowniak K, Łuszczki J. 2014. Purification and anticonvulsant activity of xanthotoxin (8-methoxypsoralen). *Open Life Sciences*, 9(4):431–436.

Teuscher E, Lindequist U, Hrsg. 2010. *Biogene Gifte*. Dritte Aufl. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart.

## 11 Anhang

### Anhang A

#### Typische Chromatogramme

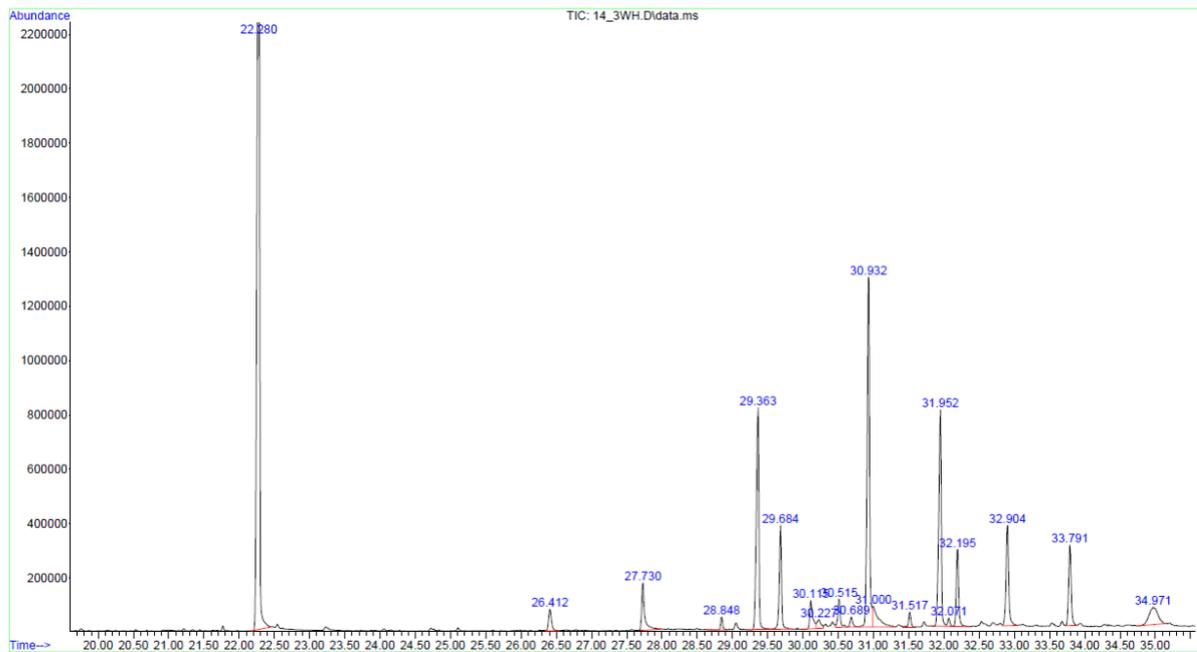


Abb. 27: Chromatogramm Population 14, Pflanze 3

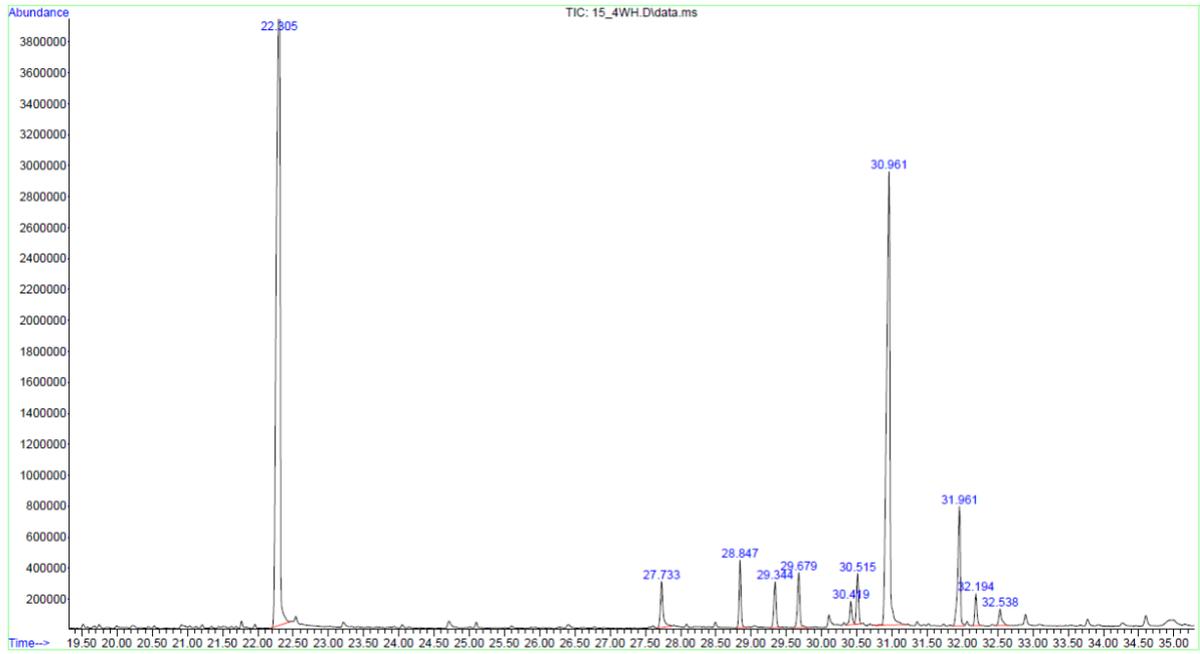


Abb. 28: Chromatogramm Population 15, Pflanze 4

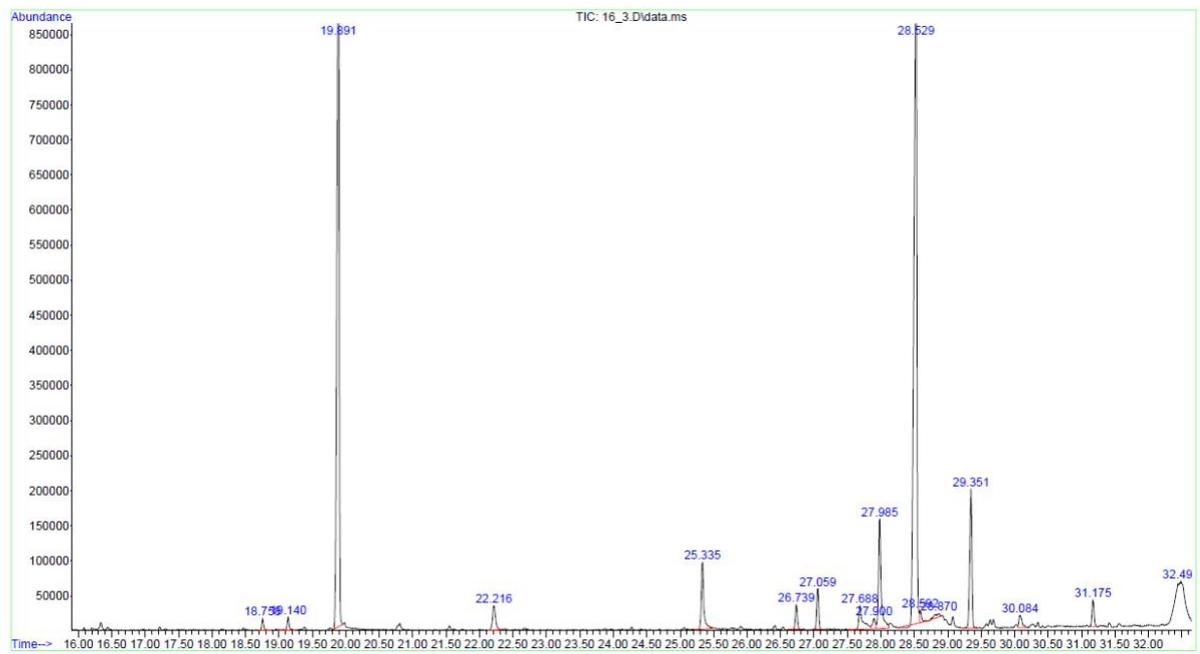


Abb. 29: Chromatogramm Population 16, Pflanze 3

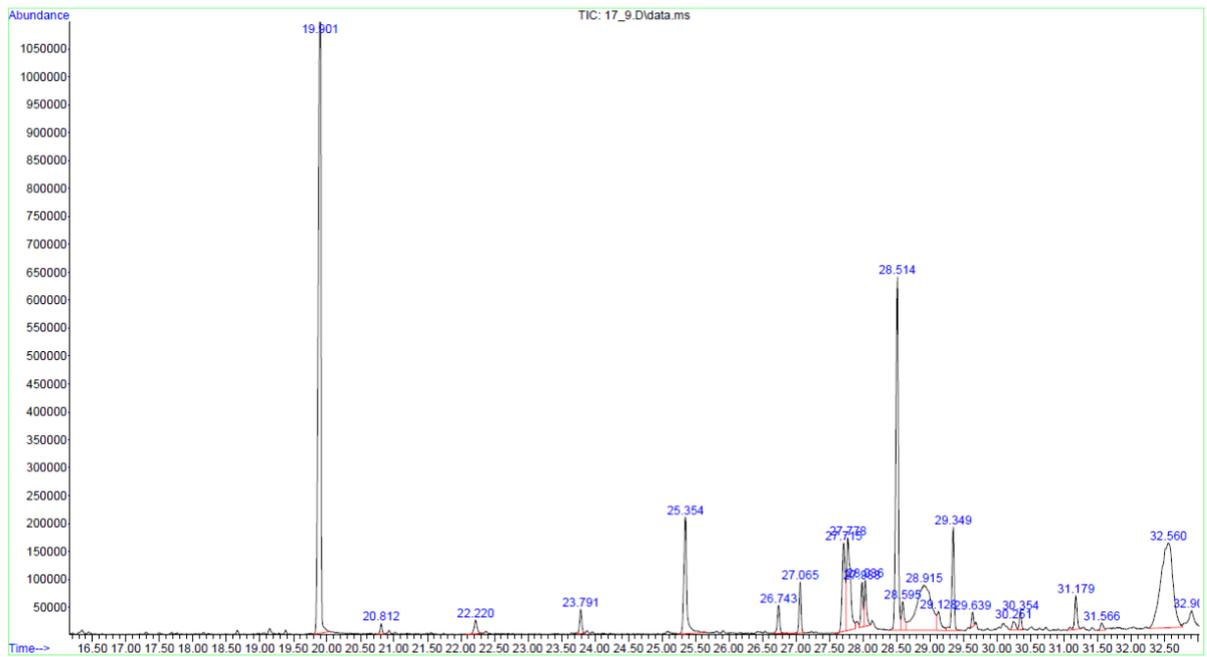


Abb. 30: Chromatogramm 17, Pflanze 9

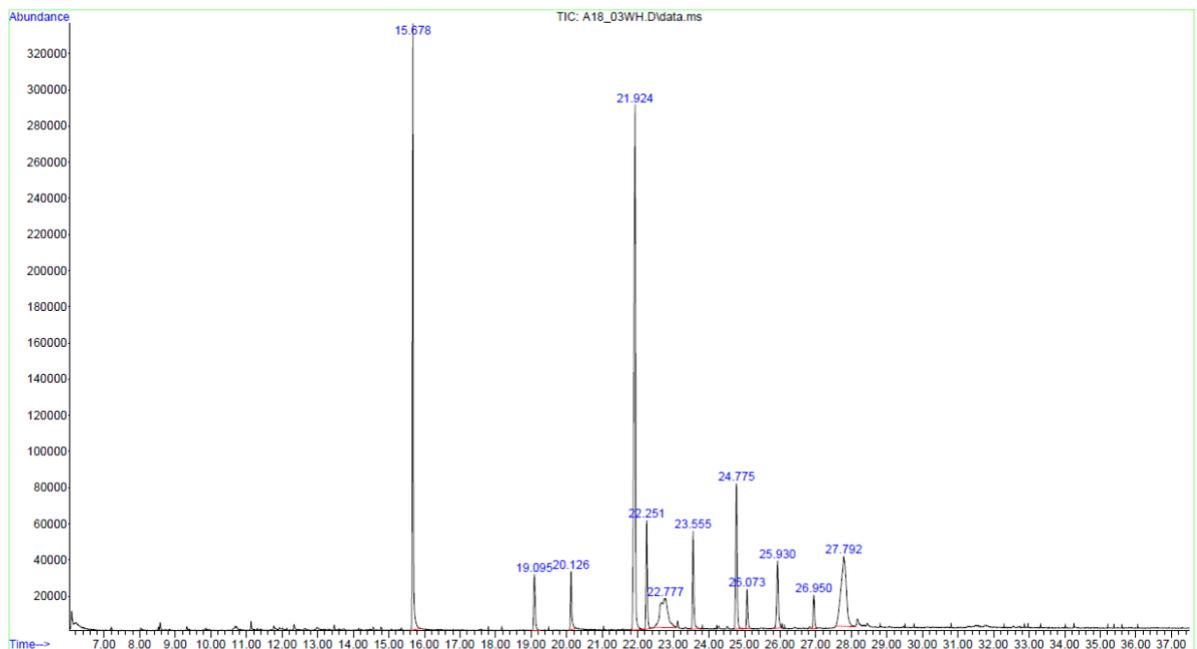


Abb. 31: Chromatogramm 18, Pflanze 3

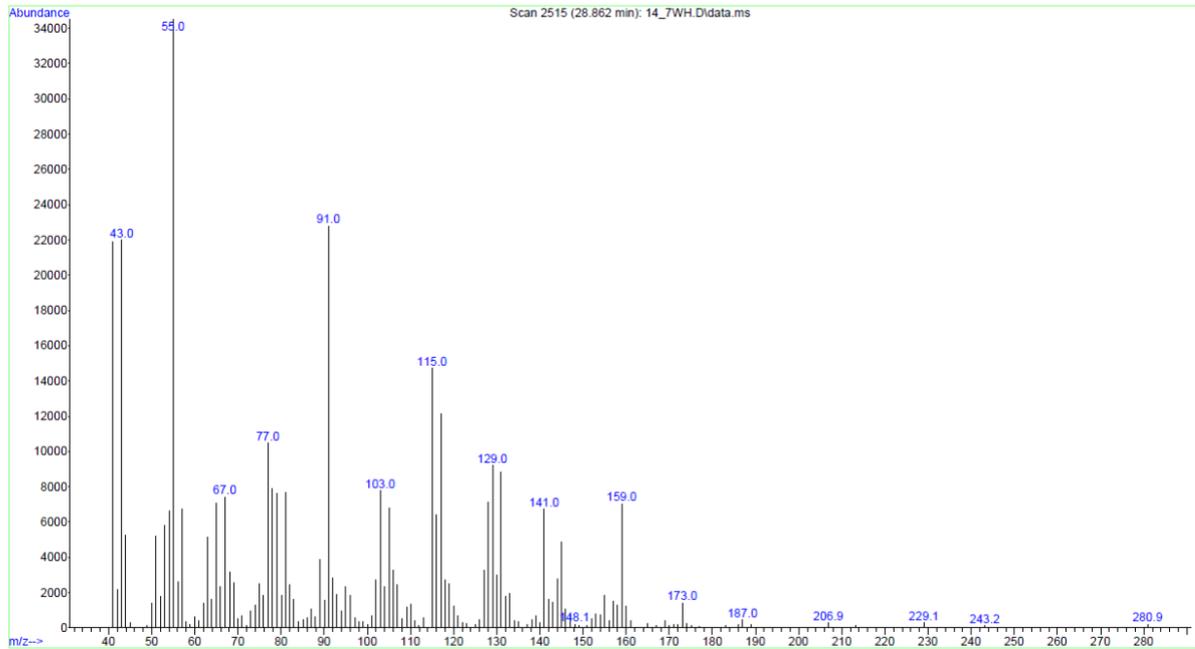
**Anhang B**

Abb. 32: Massenspektrum Falcarinol Population 14, Pflanze 7

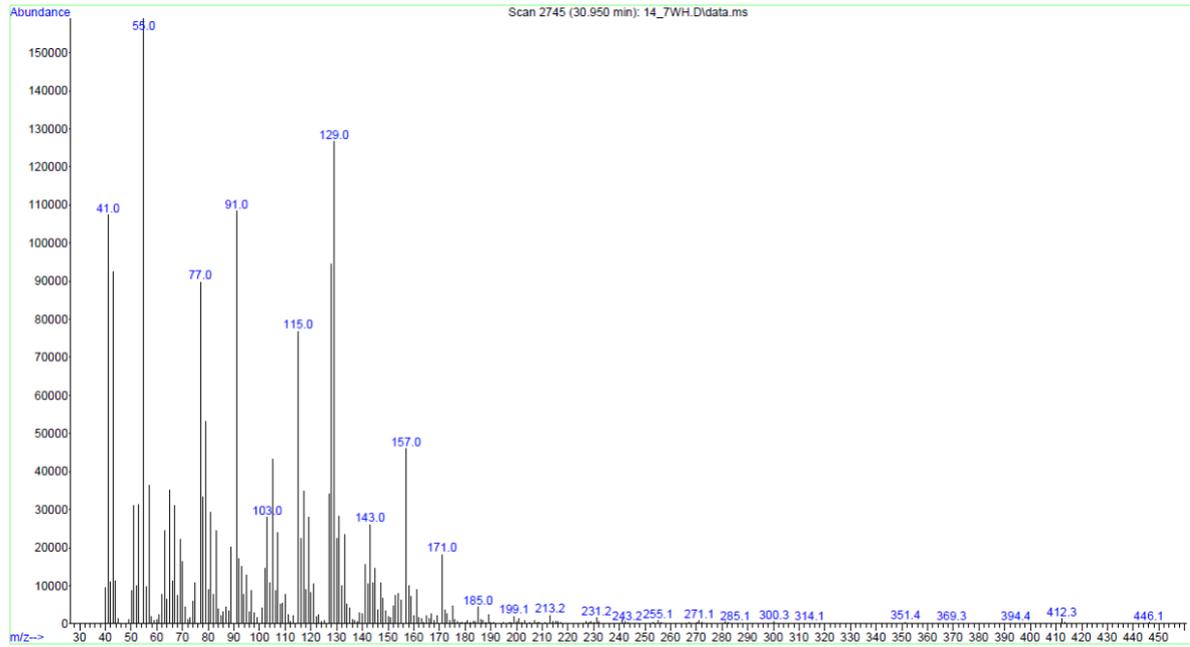


Abb. 33: Massenspektrum Falcarindiol Population 14, Pflanze 7

## 12 Abbildungs-/ Tabellenverzeichnis

Abb. 1: Illustration <i>C. maculatum</i> Quelle: Kurt Stueber, 2012; <a href="https://de.wikibooks.org/wiki/Datei:Conium_maculatum_Sturm12038.jpg">https://de.wikibooks.org/wiki/Datei:Conium_maculatum_Sturm12038.jpg</a>	1
Abb. 2: Strukturformel von Bergapten	7
Abb. 3: Strukturformel von Isopimpinellin	7
Abb. 4: Strukturformel von Psoralen	7
Abb. 5: Strukturformel von Xanthotoxin	7
Abb. 6: Strukturformel von Osthol	8
Abb. 7: Strukturformel von Falcarindiol	9
Abb. 8: Strukturformel von Falcarinol	9
Abb. 9: Strukturformel Elemicin	10
Abb. 10: Die Häufigkeitsverteilung und Normalverteilung von Bergapten in $\mu\text{g/g}$ von allen Schierlingswurzeln	11
Abb. 11: Die Häufigkeitsverteilung und Normalverteilung von Isopimpinellin in $\mu\text{g/g}$ von allen Schierlingswurzeln	12
Abb. 12: Die Häufigkeitsverteilung und Normalverteilung von Psoralen in $\mu\text{g/g}$ von allen Schierlingswurzeln	13
Abb. 13: Die Häufigkeitsverteilung und Normalverteilung von Xanthotoxin in $\mu\text{g/g}$ von allen Schierlingswurzeln	14
Abb. 14: Die Häufigkeitsverteilung und Normalverteilung von Osthol in $\mu\text{g/g}$ von allen Schierlingswurzeln	15
Abb. 15: Die Häufigkeitsverteilung und Normalverteilung von Falcarindiol in $\mu\text{g/g}$ von allen Schierlingswurzeln	16
Abb. 16: Die Häufigkeitsverteilung und Normalverteilung von Falcarinol in $\mu\text{g/g}$ von allen Schierlingswurzeln	17
Abb. 17: Die Häufigkeitsverteilung und Normalverteilung von Elemicin in $\mu\text{g/g}$ von allen Schierlingswurzeln	18
Abb. 18: Mengenvergleich mittels Median der einzelnen Inhaltsstoffe in den einzelnen Populationen	19
Abb. 19: Gehalt an Bergapten in $\mu\text{g/g}$ in den Populationen von 14-18	21

Abb. 20: Gehalt an Isopimpinellin in $\mu\text{g/g}$ in den Populationen von 14-18	22
Abb. 21: Gehalt an Psoralen in $\mu\text{g/g}$ in den Populationen von 14-18	23
Abb. 22: Gehalt an Xanthotoxin in $\mu\text{g/g}$ in den Populationen von 14- 18	24
Abb. 23: Gehalt an Osthol in $\mu\text{g/g}$ in den Populationen von 14-18	25
Abb. 24: Gehalt an Falcarindiol in $\mu\text{g/g}$ in den Populationen von 14- 18	26
Abb. 25: Gehalt an Falcarinol in $\mu\text{g/g}$ in den Populationen 14-18	27
Abb. 26: Gehalt an Elemicin in $\mu\text{g/g}$ in den Populationen von 14-18	28
Abb. 27: Chromatogramm Population 14, Pflanze 3	43
Abb. 28: Chromatogramm Population 15, Pflanze 4	44
Abb. 29: Chromatogramm Population 16, Pflanze 3	44
Abb. 30: Chromatogramm 17, Pflanze 9	45
Abb. 31: Chromatogramm 18, Pflanze 3	45
Abb. 32: Massenspektrum Falcarinol Population 14, Pflanze 7	46
Abb. 33: Massenspektrum Falcarindiol Population 14, Pflanze 7	47
Tab. 1: Varianz Analyse (ANOVA):	29
Tab. 2: Populationen, bei denen für einzelne Inhaltstoffe signifikante Unterschiede auftraten.	30
Tab.3: Furocoumarin Vergleich verschiedener pflanzlicher Lebensmittel mit der Schierlingswurzel in $\mu\text{g/g}$ (Ebermann und Elmadfa 2011).	32
Tab. 4: Vergleich des Polyacetylengehalts der Schierlingswurzel mit der Karotte	33
Tab. 5: Mittelwert der Konzentration der einzelnen Sekundärstoffe in $\mu\text{g/g}$ TGW (Mittel von fünf Populationen)	31