

199. Ed. Schaer: Zur Frage der hygienischen Bedeutung der Nitrite im Trinkwasser.

(Eingegangen am 12. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

Im Anschlusse an die bemerkenswerthen Ausführungen des Hrn. L. Spiegel: »Die Bedeutung des Nitrit-Nachweises im Trinkwasser« (diese Berichte 33, 639), möchte ich mir gestatten, auf einen kürzeren Aufsatz zurückzuverweisen, den ich vor längerer Zeit ¹⁾, an eine Mittheilung von E. Griessmayer ²⁾ anknüpfend, in diesen Berichten veröffentlicht habe. Es wurde darin der Thatsache Erwähnung gethan, dass in den Zellen und Zellgeweben zahlreichster pflanzlicher und thierischer Organismen, wie dies durch systematische Versuche und Beobachtungen wohl zuerst von C. F. Schönbein ermittelt worden ist, eiweissartige, als Fermente wirkende Stoffe enthalten sind, denen neben anderweitigen Fermentwirkungen auch das Vermögen der Zerlegung des Wasserstoffsperoxyds sowie der energischen Reduction der Nitate zukommt. Diese verschiedenen, fermentartigen, chemischen Wirkungen, zu welchen in manchen Fällen auch noch die Fähigkeit der Ozonisation des Luftsauerstoffs hinzutritt, erscheinen nach Schönbein's späteren Untersuchungen namentlich dadurch als unter sich verknüpft, d. h. von einer gemeinsamen Grundursache abhängig, dass ein und derselbe Einfluss, wie z. B. die einmalige Erhitzung oder die temporäre Gegenwart auch nur kleiner Mengen von Cyanwasserstoff die verschiedenen Fähigkeiten gleichzeitig aufhebt oder sehr erheblich abschwächt, was in auffallender Weise gerade bei der reducirenden Wirkung jener fermentartigen Materien auf Nitate zutrifft.

In neuerer Zeit sind durch sehr zahlreiche Beobachtungen sowohl in pflanzlichen, wie in thierischen Zellen und Zellcomplexen weitere Fermentmaterien aufgefunden und theilweise isolirt worden, denen die s. Z. von Schönbein für die fermentartige Beschaffenheit von organischen Materien bezw. von Eiweissstoffen als mehr oder weniger charakteristisch bezeichneten Eigenschaften zukommen. Dahin gehören nicht allein die verschiedenen, den Sauerstoff activirenden Fermentsubstanzen, die in neuerer Zeit unter dem Namen »Oxydasen« zusammengefasst worden sind, sondern auch manche andere Fermente, welche hydrolytische oder sonstige Spaltungen bewirken und gleichzeitig Wasserstoffsperoxyd katalysiren, ja selbst gewisse »Toxalbumine«, welche wie Abrin oder Ricin oder ähnliche Materien in

¹⁾ Bemerkungen über die Reduction der Nitate durch pflanzliche und thierische Organismen. Diese Berichte 9, 1068.

²⁾ Die Reduction der Nitate durch Bacterien. Diese Berichte 9, 835.

Robinia Pseudacacia ¹⁾ und Samen der *Anoua squamosa* ²⁾ ebenfalls Fermentwirkungen äussern. Ob und in wie weit allen diesen Substanzen auch die Fähigkeit der starken Reduction salpetersaurer Salze innewohnt, wird durch weitere sorgfältige Prüfungen zu eruiren sein. Soviel lässt sich aber jetzt schon mit Sicherheit annehmen, dass nämlich fermentartige Stoffe verschiedener Categorien, mit der Fähigkeit der Reduction von Nitraten begabt, in der Natur sehr verbreitet sind und demnach sehr leicht, sei es auf directem, sei es auf indirectem Wege in den Bereich von Trinkwasser gelangen und ihre spezifische Wirkung äussern können. Und da schon zur Zeit der Beobachtungen Schönbein's solche nitratreducirende organische Materien fermentartiger Natur nicht allein in phanerogamischen und cryptogamischen Pflanzengeweben sowie in thierischen Organen, sondern auch für einfachste, einzellige, pflanzliche und thierische Organismen nachgewiesen oder zum Mindesten sehr wahrscheinlich gemacht wurden, so liegt die Annahme nahe, dass dieselben speciell auch in der so grossen und hygienisch bedeutsamen Abtheilung der Schimmelpilze, Spaltpilze und Coccen nebst einzelligen Algen eine nicht geringe Verbreitung aufweisen, gleichgültig, ob es sich in den einzelnen Fällen um unschädliche oder pathologisch wirkende Bacterien u. s. w. handelt.

Andererseits darf, mit Rücksicht auf die so wichtigen Fragen der Nitrification, daran erinnert werden, dass die schon von früheren Forschern, nicht zum Wenigsten von Schönbein selbst, geäusserte und theilweise durch chemische Erfahrungen erwiesene Vermuthung, nach welcher die unter Mitwirkung von Mikroorganismen erfolgende Nitrification des Ammoniaks in zwei Stadien, Bildung von Nitrit und spätere Ueberführung in Nitrat, erfolgt, u. A. namentlich durch die in das letzte Decennium fallenden Untersuchungen und Entdeckungen von Winogradsky vollauf bestätigt worden ist, nachdem diesem Forscher die Auffindung und Isolirung specieller, jene beiden Vorgänge einleitender und bewirkender Bacillen geglückt war. Wenn nunmehr, unter Miterwägung der Schlüsse, welche früher aus dem Vorkommen nachweisbarer, wenn auch nicht immer erheblicher Nitritmengen in einem Trinkwasser gezogen zu werden pflegten, nach den Deutungen gefragt wird, welche die Auffindung von Nitrat bei Wasseruntersuchungen nach dem neueren Stand unserer chemisch-botanischen Kenntnisse zulässt, so dürfte sich ergeben, dass die Zahl der Möglichkeiten, d. h. der Vorgänge, welche sich entweder im Wasser selbst oder in verschiedenen, mit dem Trinkwasser eventuell in Contact tretenden Regionen des Bodens (wie z. B. Zersetzungsherden

¹⁾ Power und Cambier, Amerik. Pharm. Rundschau 1890, 8 und 29.

²⁾ Nach L. Weil in einer im hies. Pharm. Inst. eben abgeschlossenen Diss. Arbeit.

organischer Substanzen) abspielen und einen Nitritgehalt des Wassers bewirken können, keine ganz geringe ist. Fassen wir hier auch nur die wichtigsten der denkbaren Fälle in's Auge, so kann in Frage kommen: 1. Eindringen der in den meteorologischen Niederschlägen enthaltenen Nitrate in Trinkwasser; 2. Reduction der allgemein verbreiteten Nitrate durch stark reducirende organische Verbindungen verschiedener Categorien, welche bei Fäulniss, bezw. Zersetzung thierischer oder pflanzlicher Materien, namentlich aus Eiweissstoffen, zu entstehen pflegen; 3. Reduction von Nitraten durch fermentartige Materien, welche in den Zellen namentlich pflanzlicher Organismen und Mikroorganismen vorkommen, gleichgültig, ob es sich dabei um pathogene oder nicht pathogene Organismen handelt; 4. Bildung von Nitriten aus Ammoniak durch die mit ihren Lebensvorgängen verknüpfte, sauerstoff-activirende Wirkung verschiedener, theils pathogener, theils nicht pathogener, Mikroorganismen.

Was den ersten Punkt betrifft, nämlich den Nitritgehalt atmosphärischer Niederschläge, auf welchen bereits Schönbein bei seinen Untersuchungen hingeführt worden ist, so ist derselbe schon von Spiegel erwähnt worden, der mit Recht bei diesem Anlasse auch auf den relativ hohen Nitritgehalt des Wasserdampfes bezw. Wassers hinweist, welches mit der Luft eines Raumes in Berührung steht, in welchem rasche Verbrennungen vor sich gehen, d. h. Feuer oder kleinere Flammen brennen, in deren Umgebung z. B. durch einen feuchten Schwamm leicht und rasch nachweisbare Mengen Ammonnitrit aufgesogen werden.

Bezüglich der zweiten Frage der Entstehung von Nitriten aus Nitraten durch die reducirenden Wirkungen diverser Zersetzungsproducte organischer Materien möge hier an die zwar längst bekannte, aber meines Erachtens bei Beurtheilung chemischer Beobachtungen und Untersuchungsergebnisse nicht immer genügend berücksichtigte Thatsache erinnert werden, dass sowohl bei zahlreichen Reductionserscheinungen, wie bei manchen Oxydationsprocessen das Verhalten vieler, verschiedenen Gruppen angehöriger Stoffe oft sehr entschieden von dem abweicht, was nach dem allgemeinen chemischen Charakter der betreffenden Substanzen erwartet werden sollte. Zahlreiche oxydable Materien zeigen hinsichtlich ihrer reducirenden Wirkungen gewissermaßen ein electives Verhalten, welches aus ihren sonstigen Eigenschaften nicht mit Sicherheit vorauszusehen ist, ebenso wie bekanntlich gewisse Oxydationsmittel manchen Substanzen gegenüber sich nahezu indifferent verhalten, während a priori eine ausgesprochene oxydirende Wirkung wahrscheinlich wäre. So wirken verschiedene Reductionsmittel nur auf freie Salpetersäure reducirend, andere auch auf die in den Nitraten gebundene; und in letzterer Beziehung ist sicherlich das ziemlich kräftige Reductionsvermögen der schon oben

erwähnten, Fermentcharakter tragenden, eiweissartigen Substanzen in pflanzlichen und thierischen Geweben bemerkenswerth. Schon aus den eben angeführten Gründen dürfen somit Schlüsse, die aus einem Nitritgehalt des Wassers auf das Vorhandensein reducirender Fäulnisproducte gezogen werden wollen, nur auf Grund sorgfältiger experimenteller Erfahrungen wirklichen Werth beanspruchen, während Reductionen nach blossen chemischen »Wahrscheinlichkeiten« gelegentlich zu bedenklichen Irrthümern führen können.

Ueber die zuerst von Schönbein beobachtete Reduction von Nitraten durch den Zellinhalt sowohl von Mikroorganismen als von Makroorganismen pflanzlicher Natur soll hier weiter nichts bemerkt werden, als dass die reducirende Wirkung solcher fermentartiger Materien sich von der Reducionswirkung beliebiger gewöhnlicher Reducionsmittel, wie etwa Schwefelwasserstoff, Eisenoxydul, aromatische Amine, Pyrogallol, Aldehyde u. s. w. dadurch unterscheidet, dass dieselbe durch Erwärmung auf 90—100° bleibend, dagegen durch Blausäurezusatz für die Dauer des Contacts aufgehoben oder, im letztgenannten Falle, in sehr auffälligem Grade gehemmt wird, eine Erscheinung, für welche schon früher der Ausdruck »Blausäurestarre« gebraucht worden ist. Diese temporäre, d. h. an die Berührung der sonst chemisch nicht veränderten reducirenden Substanz mit dem Gifte gebundene Hemmungswirkung, die sich ja auch hinsichtlich des katalytischen Vermögens solcher Stoffe (Zerlegung des Wasserstoffsperoxyds) geltend macht, ist für diese fermentartigen Eiweissstoffe in lebenden Pflanzenzellen (Albumosen?) sehr bezeichnend und verdient wohl eingehenderes weiteres Studium¹⁾. Im Uebrigen muss auch noch darauf hingewiesen werden, dass nach Schönbein's früheren Beobachtungen das reducirende Vermögen jener in pflanzlichen Organismen enthaltenen Materien sich nicht auf die Ueberführung von Nitraten in Nitrite beschränkt, sondern bei längerem Contact auch die weitere Reduction der salpetrigsauren Salze bedingt. Es ist ersichtlich und für die Trinkwasseruntersuchung nicht ohne Bedeutung, dass auf diese Weise kleinere Nitritmengen unter Umständen in relativ kurzer Zeit zum Verschwinden gebracht werden können. Nach den Erfahrungen, die mit dem in den Hefezellen als Protoplasmabestandtheil enthaltenen Enzym (Zymase) gemacht worden sind und die eine Wandlung verschiedener, früherer, dogmatischer Ansichten herbeiführen müssen, wird es für die Wasser-

¹⁾ Siehe weitere Angaben über diese Erscheinungen in meiner Abhandlung: »Ueber Einwirkungen des Cyanwasserstoffs, des Chloralhydrats und des Chloralcyanhydrins auf Enzyme, auf keimfähige Pflanzensamen und auf niedere Pilze in »Festschrift zum 50-jährigen Doctorjubiläum der Prof. A. von Koelliker und K. von Naegeli, von der Universität u. s. w. in Zürich« 1891, 125.

hygiene gleichgültig sein, ob wir die mehrfach erwähnten, sei es in einzelligen, sei es in vielzelligen, pflanzlichen oder thierischen Organismen vorhandenen, die Nitrate reducirenden und das Wasserstoffsperoxyd zerlegenden, fermentartigen Stoffe als sog. lösliche Fermente oder Enzyme (nach Art des Malzfermentes der keimenden Cerealien oder des Speichelfermentes), oder aber als Fermentmaterien betrachten, welche, wie bisher für die Hefe und viele andere »Fermentorganismen« angenommen, als Protoplasmatheile »organisirt« sind und somit ihre Fermentwirkungen (z. B. die Zuckerspaltung oder die Nitratreduction) als directe Lebensäusserungen und Stoffwechselforgänge erscheinen lassen. Es bilden diese vom Zellinhalt lebender Organismen ausgehenden Reductionswirkungen (von der Stufe der Nitrate bis zu der des Ammoniaks), welche vermuthlich bei den Fäulnisbacterien eine nicht unwichtige Rolle spielen, gewissermaassen ein Gegenstück zu den oben an vierter Stelle genannten Oxydationsvorgängen, d. h. der stufenweisen Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure, welche bei anderen Categorien von ein- oder mehr-zelligen Organismen durch Vermittelung der ihrem Protoplasma zugehörigen Oxydationsfermente bewirkt werden. Von diesem Gesichtspunkte aus wird zwar nicht geläugnet werden können, dass ein Nitritgehalt des Wassers in zahlreichen Fällen, besonders da, wo er nicht aus den atmosphärischen Niederschlägen stammt, auf vorhandene Organismen, namentlich Mikroorganismen hinweist, jedoch ohne dass eine solche Beziehung jeweilen zugleich Aufschluss über die sanitärisch gefährliche oder ungefährliche Natur der betreffenden kleinsten Lebewesen zu geben vermöchte.

So lange uns einerseits über die nitrificirende, andererseits über die »denitrirende« bzw. desoxydirende Wirkung zahlreicher Gruppen von niederen und niedersten Organismen nicht noch weit eingehendere Kenntnisse und Erfahrungen zur Verfügung stehen, werden wir mit dem anfangs genannten Autor (L. Spiegel, l. c.) zugeben müssen, »dass dem Nachweis von Nitriten weder im positiven, noch im negativen Sinne ausschlaggebende Bedeutung für die Wasserprüfung zukommt«. Selbstverständlich verfolgen die vorstehenden Ausführungen, welche im Wesentlichen nur bekannte Thatsachen berühren, nicht zum Wenigsten den Zweck, jüngere Kräfte zur Anhandnahme von Untersuchungen anzuregen, welche, ob auch theilweise mühevoll und zeitraubend, geeignet sind, die Bedeutung der chemischen Wasseruntersuchung für die praktische Hygiene zu klären und damit die Letztere zu fördern.

Strassburg, im April 1900.