

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 42 (1951)

Heft: 4

Artikel: Blei, Kupfer und Zink in Trink- und Brauchwasser. 2. Mitteilung

Autor: Högl, O. / Sulser, H.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982459>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 27.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Blei, Kupfer und Zink in Trink- und Brauchwasser

Von O. Högl und H. Sulser

2. Mitteilung

aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes in Bern

(Erweiterter Kurzvortrag gehalten an der Jahresversammlung
der Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie in Genf 1950)

I. Einleitung

Im Laufe der Untersuchungen, die im Auftrage der eidg. Bleibenzinkommission über die allfällige Anreicherung von Blei in der Atmungsluft und damit im menschlichen Körper infolge der Zulassung von gebleitem Benzin im Automobilverkehr durchgeführt wurden, erschien es von Interesse zu wissen, welche Menge normalerweise, das heisst ohne Mitwirkung des Bleibenzins, das menschliche Individuum sich täglich mit der Nahrung zuführe. *Monier-Williams*¹⁾ ²⁾ stellt auf Grund englischer Untersuchungen folgende Bilanz für die Normalperson auf:

| Zufuhr | Blei | Abgabe und Ausscheidung | Blei |
|--------------------------|---------|-------------------------|---------|
| durch feste Nahrung | 0,22 mg | durch Faeces | 0,30 mg |
| durch Wasser | 0,10 mg | im Urin | 0,05 mg |
| durch eingeatmeten Staub | 0,08 mg | Ablagerung in Knochen | 0,05 mg |
| Total | 0,40 mg | Total | 0,40 mg |

Es ist keineswegs sicher, dass in der Schweiz genau gleiche Verhältnisse herrschen, sind doch die Ernährungsgewohnheiten in den beiden Ländern recht verschiedene. Anderartiges Material bei Geräten und Gefässen und manch andere Bedingung könnten die Zufuhr recht verschieden gestalten.

Sofern in der Schweiz ähnliche Bedingungen Geltung hätten wie in England, wäre zu erwarten, dass auch bei uns etwa $\frac{1}{4}$ der Gesamtzufuhr oder rund $\frac{1}{3}$ des mit der Nahrung zugeführten Bleis durch Vermittlung des Wassers in unsern Körper gelangen würde. Wasser müsste in diesem Falle als einer der wichtigsten Vermittler von Blei betrachtet werden.

Wasser tritt als Komponente in sehr zahlreiche Lebensmittel ein. Die täglich aufgenommene Menge ist beträchtlich. Man rechnet ³⁾ normalerweise mit etwa 1 cm^3 pro aufgenommene Nahrungskalorie, das heisst bei geringer körperlicher Arbeit mit zirka 2,5 l, bei grösseren Anstrengungen mit 3 und mehr Litern. Die Wichtigkeit dieser Komponente wird damit ohne weiteres klar. Blei dürfte in klarem Wasser und klaren Getränken wohl in gelöster, vermutlich ionisierter

Form vorliegen, was dessen Aufnahme in den Körper erleichtern muss, im Gegensatz zu konsistenteren Lebensmitteln, in welchen Schwermetalle wohl vielfach in Verbindung mit Eiweiss als unlösliche Komplexe vorliegen und den Körper unbeeinflusst passieren können.

Als wir uns mit der Untersuchung von Blei in Lebensmitteln zu befassen begannen, war es uns klar, dass die Bestimmung so geringer Quantitäten von Schwermetallen in grossen Mengen organischer Substanz gewisse Schwierigkeiten bereiten musste. Da anzunehmen war, dass die Bleibestimmung in reinem Wasser den einfachsten Fall darstellte, lag es nahe, mit diesem Lebensmittel zu beginnen, um sich in das Gebiet einzuarbeiten. Die weitere Erfahrung hat diese Annahme durchaus bestätigt. Als Methode kam in erster Linie diejenige mit Dithizon in Frage.

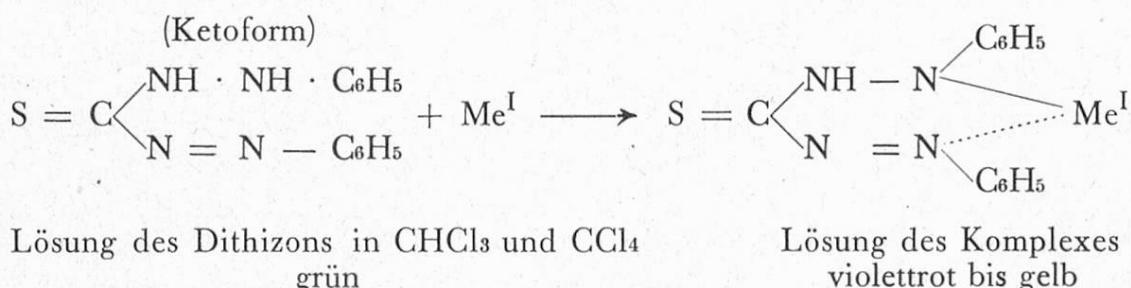
Die Bleibestimmung mit Hilfe von Dithizon setzt eine Reihe von Vorbereitungen, wie Reinigung der Reagenzien und Gefässe, Bereitung der Lösungen usw., voraus, Operationen, die grossenteils bei der Bestimmung anderer Schwermetalle gleich oder ähnlich bleiben. Es schien daher zweckmässig, einige weitere Schwermetalle, die in lebensmittelchemischer Hinsicht Interesse boten, in die Untersuchung miteinzubeziehen. Mit geringer Mehrarbeit konnte ein viel umfassenderes Bild in bezug auf Spurenelemente in Lebensmitteln erhalten werden. Wir wählten als zusätzliche Metalle *Zink* und *Kupfer*, da diese beiden Elemente einerseits zu den lebenswichtigen Spurenelementen der Nahrung gehören, anderseits gewisse Mengen davon ebenfalls toxisch wirken können. In der Schweiz wurde die Nahrung in dieser Hinsicht unseres Wissens noch nicht systematisch überprüft.

II. Die Methoden der Schwermetallbestimmung mit Dithizon

A. Allgemeines

1. Wie bekannt bildet Dithizon (Diphenylthiocarbazone) mit zahlreichen Schwermetallen stark gefärbte, in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff leicht lösliche Komplexe⁴⁾. Nach Sandell⁵⁾ ist dies wie folgt zu formulieren:

Tabelle 2



Die Beständigkeit der Komplexe ist von der Wasserstoffjonen-Konzentration stark abhängig und je nach Metall sehr verschieden. Die Variation des pH gibt daher eine erste Möglichkeit, die Schwermetalle voneinander zu trennen.

Bei den drei Elementen Kupfer, Zink und Blei sind die Unterschiede in der oben erwähnten Beziehung sehr gross. Die Trennung und Bestimmung wird dadurch erleichtert:

Die Bildung des Komplexes in organischer Lösung erfolgt am vollständigsten
für Kupferdithizonat bei pH 1,1 — 1,3
für Zinkdithizonat bei pH um 7
für Bleidithizonat bei pH 8,5 — 11,0.

Eine gegenseitige Beeinflussung ist daher leicht auszuschliessen. Selbstverständlich finden sich in den Lebensmitteln noch viele Metallspuren anderer Art. In zahlreichen Arbeiten sind die Methoden zur Trennung in den letzten Jahren jedoch gründlich durchgearbeitet worden. Bezüglich Details siehe das bereits erwähnte Werk von *Sandell*⁵⁾. Durch bestimmte komplexbildende Agentien, wie Cyankalium, Natriumthiosulfat u. a. gelingt es, verschiedene Metalle am Übergang in das organische Lösungsmittel zu hindern und schliesslich das gewünschte Metall selbst in sehr geringer Menge exakt von allen begleitenden zu trennen. Bei Blei zum Beispiel wird so vorgegangen, dass in einer ersten Extraktion (Vorreinigung) die wässrige Lösung, welche das Blei bereits in Jonenform enthalten muss, auf das günstigste pH 8,5 — 9,5 eingestellt und mit Tarnungsmitteln versetzt wird (siehe oben), worauf durch Schütteln mit einer Dithizonlösung in Chloroform Überführung in den Organo-Metallkomplex erfolgt. Dieser wird seinerseits durch Schütteln mit verdünnter HNO₃ zerlegt und das Blei wiederum in wässrige Lösung gebracht. Nach neuerlicher Einstellung auf das günstigste pH (und Tarnung) wird das Blei wieder in die Dithizon-Chloroformlösung übergeführt. Es ist nun frei von begleitenden Metallen und kann kolorimetrisch bestimmt werden. Bei Zink und Kupfer kann die Vorreinigung vielfach weggelassen werden.

2 a. Die Bestimmung wurde von uns⁶⁾ ⁷⁾ ⁸⁾ zunächst nach dem sogenannten *Grauton-Verfahren* ausgeführt. Dabei wird so vorgegangen, dass die fragliche Metall-Lösung, auf das günstigste pH eingestellt und evtl. getarnt, mit dem oben genannten Lösungsmittel (Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff) unterschichtet wird, worauf Zusatz der intensivgrünen Dithizonlösung in kleinen Portionen unter Schütteln erfolgt. Die sich anfänglich sofort rötende Lösung (Metalldithizonat) verfärbt sich bei weiterem Zusatz und geht schliesslich in ein helles Grau über. Der kleinste Überschuss von Dithizon ist bereits an einem Farbumschlag erkennbar. In ein zweites Gefäss wird nun die gleiche Menge Dithizon plus Pufferlösung abgemessen, wie sie oben gebraucht wurde. Man gibt hierauf eine Lösung mit bekanntem Metallgehalt portionsweise unter Schütteln zu, bis der gleiche graue Ton erreicht ist.

Die absolute Erfassbarkeit beträgt bei einer gesamten Flüssigkeitsmenge von zirka 50—60 cm³ etwa 0,1 γ. Durch Verringerung des Volumens könnte die Methode noch verfeinert werden, was aber meist nicht notwendig ist.

Der Vorteil des Verfahrens liegt vor allem darin, dass keinerlei spezielle Apparate benötigt werden. Von Nachteil ist das häufige Schütteln, welches speziell bei grösseren Serien zeitraubend und lästig ist.

2 b. Später wurde, speziell bei grossen Serien, mit dem *photometrischen Mischfarben-Verfahren* gearbeitet⁹⁾, wobei die Farbe des Dithizonates im Gemisch gemessen wurde. Hier muss jeweilen eine Extinktionskurve am Photometer, z. B. Stufenphotometer nach *Pulfrich*, mit bekannter Metall-Testlösung aufgestellt werden, was natürlich für eine Einzelbestimmung zeitraubend ist. Bei Serien wird aber, wenn einmal die Kurve ermittelt wurde, die weitere Arbeit sehr erleichtert, weil nur einmal, etwa 2 Minuten lang, geschüttelt werden muss. Von der entstehenden Mischfarbe wird die Extinktion gemessen, wobei in den von uns durchgeföhrten Analysen das Grünfilter (S 53) (maximale Durchlässigkeit bei 530 mμ) vorgeschaltet wurde.

Ungefähr bei dieser Wellenlänge liegt die maximale Adsorption der Keto-Dithizonate.

Tabelle 3

nach Sandell⁵⁾

| | |
|--------|--------|
| Blei | 525 mμ |
| Kupfer | 510 mμ |
| Zink | 535 mμ |

Die absolute Erfassbarkeit wurde für die 1-cm-Cuvette und 6-cm³-Dithizolösung auf Grund der Streuung der Ablesung berechnet.

Bei Einzelmessungen ergibt sich:

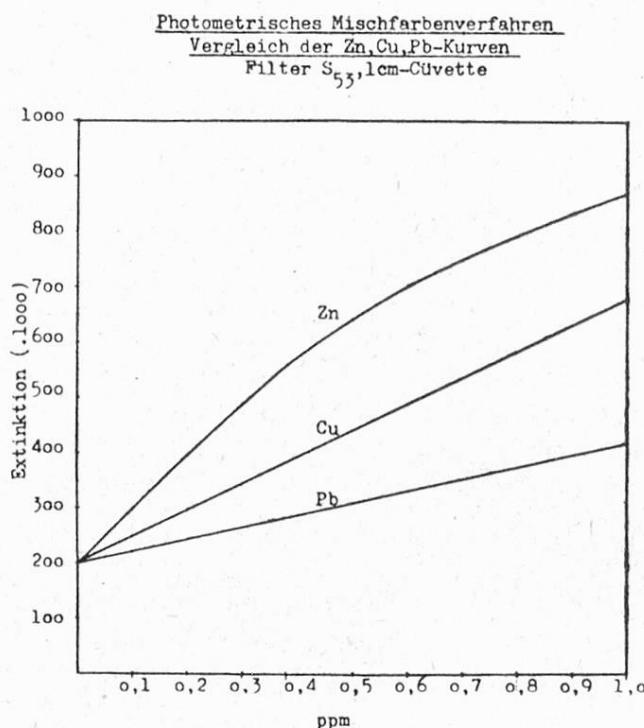
Tabelle 4

| | |
|------------|----------|
| für Zink | ± 0,03 γ |
| für Kupfer | ± 0,06 γ |
| für Blei | ± 0,15 γ |

Durch mehrfache Wiederholung der Messung und Berechnung des Mittelwertes lässt sich die Genauigkeit entsprechend erhöhen.

Die graphische Darstellung zeigt, dass die Extinktionswerte für die Kupfer- und Blei-Dithizonate auf einer Geraden liegen und dem Beer'schen Gesetz demnach folgen. Bei Zink trifft dies nur für geringe Mengen zu. Aus der Ver-

schiedenheit des Neigungswinkels ist abzuleiten, dass beträchtliche Unterschiede in bezug auf die Empfindlichkeit der drei Dithizonat-Reaktionen bestehen (siehe Tabelle 4).



B. Das Verfahren bei der Wasseruntersuchung

1. Proben-Erhebung

Hierzu dienten Jenaer Glasschlifflaschen von 1 und 2 Liter, die nach der üblichen Reinigung mit warmer Salzsäure 1 + 1 behandelt und mit redestilliertem Wasser ausgespült wurden. Wie alle Gefäße, wurden die Flaschen vor der Füllung photometrisch auf Metallspuren mit Dithizonlösung geprüft und die

Tabelle 5

| | | Zink-Verlust | | |
|-------------------------------------|------------------------|----------------------------|--------|-----------------------------|
| Eiselsbergquelle (Mineralwasser) | 16. 6. 50 18. 8. 50 | 26 γ/Liter 8 γ/Liter | 69,2 % | in 2 Monaten |
| Tassiloquelle (Mineralwasser) | 16. 6. 50 18. 8. 50 | 29 γ/Liter 10 γ/Liter | 65,5 % | in 2 Monaten |
| <i>Bei Zusatz von Essigsäure</i> | | | | |
| Boilerwasser (Haus v. F., M.) | 12. 5. 50 18. 8. 50 | 480 γ/Liter 372 γ/Liter | 22,5 % | in 3 Monaten und 6 Tagen |

Ausschüttelung und Reinigung so lange fortgesetzt bis die Extinktionsdifferenz in die Fehlergrenze der Ablesung (siehe oben) fiel.

Nach Eingang der Proben im Laboratorium wurde redestillierter Eisessig ($5 \text{ cm}^3/\text{Liter}$) zugesetzt, um die Ausscheidung von Salzen und eine Adsorption an die Glaswandungen herabzusetzen¹⁰⁾.

Ohne Säurezugabe ergaben sich bei längerer Aufbewahrung sehr beträchtliche Verluste.

Auch ein Säurezusatz verhindert die Verluste demnach nicht ganz, reduziert sie jedoch beträchtlich.

Die Säuremenge darf nicht zu hoch bemessen werden, da sie, trotz Pufferung, sich deutlich auf die Bestimmung auswirkt. In verschiedenen Versuchsreihen wurde dieser Einfluss überprüft. Das Wiederfinden zugesetzter bekannter Metallmengen (100—300 γ) nach der photometrischen Methode durch Ablesen an der Testkurve war ohne Säurezusatz befriedigend (siehe Tabelle 7 a).

Je höher der Säurezusatz gewählt wurde, um so geringer erwies sich die wiedergefundene Menge. So fand man z. B. nach Zusatz von 3 cm^3 Eisessig zu 500 cm^3 Wasser nur noch 90 % der zugesetzten Zinkmenge. Bei Zusatz von 6 cm^3 konz. Salzsäure zu 500 cm^3 Wasser ergab sich bereits ein Ausfall von 30 %.

Die angesäuerten Wasserproben wurden daher vor der Bestimmung auf etwa $1/10$ eingeengt, womit die Essigsäure grösstenteils eliminiert war und nicht mehr störend in Erscheinung trat.

2. Vorbereitung der Lösungen

Bei den meisten Wässern, die zur Untersuchung gelangten, lagen die Metalle bereits in Jonenform vor, so dass sich eine Zerstörung der organischen Substanz erübrigte. Einzig bei einigen Abwässern musste mineralisiert werden. In einer späteren Mitteilung werden wir die Verfahren beschreiben, die anzuwenden sind, wenn grössere Mengen organischen Materials vorliegen (Lebensmittel).

Demgegenüber musste die Anreicherung durch Eindampfen erfolgen, wenn der Gehalt weniger als $50 \gamma/l$ betrug. Da bei der photometrischen Methode nur 10 cm^3 Wasser zur Untersuchung gelangten, die einer Menge von weniger als $0,5 \gamma$ entsprechen, wurden die Fehler der photometrischen Ablesung zu gross. In der Regel mussten daher 500 cm^3 Wasser in einer Platinschale auf etwa 40 cm^3 eingeengt werden. Glasgefässe, auch solche aus Jenaer Glas, erwiesen sich hierfür als weniger günstig. Das eingeengte, noch ganz schwach saure Wasser wurde auf 50 cm^3 aufgefüllt und so weiter verarbeitet.

Da auch beim Eindampfen die Möglichkeit von Verlusten durch Adsorption an den Gefäßwandungen bestand, wurden folgende Kontrollversuche durchgeführt:

Tabelle 6

| Beispiel: Zink | Gefunden in 10 cm ³ | | |
|--|-----------------------------------|---|--------|
| Leitungswasser direkt | 0,59 γ | = 59,0 γ/Liter | |
| Leitungswasser 500 auf 50 konz. | <u>0,56 γ</u> | = 56,0 γ/Liter | |
| Differenz | 0,03 γ | | |
| Beispiel: Blei | Gefunden in 10 cm ³ | Umgerechnet auf 50 cm ³ theoretisch | |
| 27,5 γ Pb gelöst in 50 cm ³ H ₂ O | 5,21 γ | 26,1 γ | 27,5 γ |
| 27,5 γ Pb gelöst in 500 cm ³ H ₂ O und eingeengt auf 50 cm ³ | 5,14 γ | 25,7 γ | 27,5 γ |

3. Reagenzien

a) Dithizon-Lösungen

Als genügend reines Ausgangsmaterial erwies sich das Diphenylthiocarbazon p. Analyse der Firma Merck in Darmstadt.

Zur Vorreinigung bei der Bleibestimmung wurden 50 mg *Dithizon in 1 Liter Chloroform (= 0,005 %)* gelöst. Für die Messung im Photometer wurden 10 mg Dithizon in 1 Liter Chloroform (= 0,001 %) gelöst. Die Dithizon-Lösungen in Chloroform waren auch ohne besondere Zusätze nahezu unbeschränkt haltbar (vor Licht geschützt).

Für die Bestimmung von Zink und Kupfer wird eine *Dithizon-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff* benötigt (10 mg bzw. 30 mg/l = 0,001—0,003 %). Diese erwies sich vielfach als schlecht haltbar. Sie verfärbte sich manchmal schon nach wenigen Stunden in gelb (Oxydation).

Eine Stabilisierung wurde wie folgt erreicht:

1,5 Liter CCl₄ wurden in einem 2-Liter-Scheidetrichter mehrfach mit je zirka 100 cm³ 2n-Natronlauge jeweilen etwa 3 Minuten lang geschüttelt. Die Natronlauge war vorher mit zirka 800 mg (2 Spatelspitzen) Hydroxylaminchlorhydrat (British Drug Houses, B.D.H.) versetzt worden. Bei ungenügender Reinheit des CCl₄ färbte sich die wässrige Phase insbesondere nach den ersten Ausschüttelungen deutlich gelb. Die Behandlung wurde so lange fortgesetzt, bis die wässrige Schicht nur noch kaum bemerkbar gelb gefärbt wurde.

Hierauf wurde der CCl₄ unter Zusatz einer Spatelspitze gebrannten Kalkes (CaO) destilliert und in brauner Glasschlifflasche aufbewahrt.

Aufbewahrung der Lösung unter einer Schicht von H₂SO₃ 1 %ig.

b) Lösungsmittel

Wasser wurde in einer Apparatur aus Pyrex-Glas nochmals destilliert, Aufbewahrung in 2-Liter-Jenaer-Glasschlifflasche.

Chloroform: Frisch destilliert in Pyrex-Apparatur.

Tetrachlorkohlenstoff: Enthält öfters Verunreinigungen, die durch blosse Destillation nicht entfernt werden können. Reinigung siehe unter a).

c) *Konzentrierte Säuren*

Konzentrierte Salzsäure, Salpetersäure und Eisessig wurden durch Destillation in einer Pyrex-Apparatur gereinigt.

d) *Konzentrierte Ammoniaklösung:* Ebenso.

e) *Salzlösungen:*

Ammonzitratlösung und

Kaliumcyanidlösung wurden bleifrei gemacht durch Ausschütteln mit Dithizonlösung in Chloroform.

Natriumacetatlösung: Befreiung von Schwermetallen durch Schütteln mit Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff.

Hydroxylamin-Chlorhydrat-Lösung. 20 g in 100 cm³ Wasser. Wenn nötig, sind Blei und andere Schwermetalle wie folgt zu beseitigen:

Zu 20 g Reagens in zirka 65 cm³ Wasser, das einige Tropfen m-Kresolpurpur enthält, wird Ammoniumhydroxyd bis zum Auftreten der Purpurfarbe zugegeben, hierauf 1 cm³ einer 5%igen Lösung von Na-diäthyldithiocarbamat-Lösung. Hierauf wird mit Chloroform extrahiert, bis alle Metallcarbamate und der Überschuss an Reagens entfernt sind. Der letzte Chloroformauszug kann mit Kupferlösung geprüft werden; eine Purpurfärbung darf nicht mehr auftreten. Hierauf wird Salzsäure zugesetzt, bis die Farbe in gelb umschlägt und auf 100 cm³ aufgefüllt.

4. *Blindwert*

Alle Reagenzien wurden nach der vorstehenden Reinigung in verschiedenen Verhältnissen, im übrigen jedoch genau wie später bei der Bestimmung selber bis zur kolorimetrischen Messung aufgearbeitet und wieder die Extinktion der Mischung als Blindwert bestimmt. Es würde zu weit führen, im Detail auf alle Einflüsse und Änderungen der Extinktion durch Variation der Komponenten einzutreten. Immerhin sei festgehalten, dass auch die Mengen der Tarnungsmittel nicht ohne Einfluss sind. Man muss daher an einem einmal festgelegten Ansatz exakt festhalten. Entsprechend den grösseren Reagenzienmengen gab es bei der Bleibestimmung die relativ höchsten Blindwerte. Sie entsprechen bei normalem Ansatz (10 cm³), in absoluter Menge gerechnet, höchstens 1 γ Blei.

Bei Verwendung frischer Reagenzien ist jeweils der Blindwert neu zu bestimmen.

5. *Wiederfinden zugesetzter Metallmengen*

Prüft man, in welchem Ausmass einem Wasser zugesetzte bekannte Metallspuren wiedergefunden werden, so ergibt sich im allgemeinen eine recht gute

Übereinstimmung zwischen berechnetem und gefundenem Wert. Die Überprüfung erfolgte bei Mengen von 1—300 γ (siehe Tabelle 7 a).

6. Störung durch Zusätze anderer Schwermetalle

Bei genauer Beobachtung der Arbeitsvorschriften war der Einfluss anderer Schwermetalle neben dem zu bestimmenden auf dieses letztere sehr gering. Tabelle 7 b zeigt, dass 10—40fache Überdosierung an Kupfer bei der Zinkbestimmung die Extinktion kaum verändert.

Bei der Bleibestimmung ergab z. B. ein Versuch, dass ein Zusatz von zirka 800 γ Zink die Farbe der Dithizonlösung in keiner Weise veränderte. In bezug auf die Störung der Kupferbestimmung durch Zink und Blei sei wiederum auf Tabelle 7 a verwiesen. Der Einfluss ist überhaupt nicht bemerkbar.

Tabelle 7 gibt an einigen Beispielen einen Begriff der in den Abs. 5 und 6 dargelegten Verhältnisse.

Tabelle 7 a

| | Vorhanden | Zusatz | Zusammen | Gefunden |
|--------|--|--------|----------|----------|
| Zink | 5 γ + 10 γ | | 15 γ | 17,5 γ |
| | 169 γ + 100 γ | | 269 γ | 271,0 γ |
| | 169 γ + 300 γ | | 469 γ | 439,0 γ |
| Kupfer | 0,5 γ + 10 γ (+ je 10 γ Zn u. Pb) | | 10,5 γ | 10,5 γ |
| | 26 γ + 1 γ | | 27,0 γ | 27,0 γ |
| Blei | 2,3 γ + 4 γ (Vorhanden + Blindwert) | | 6,3 γ | 6,15 γ |
| | 3,2 γ + 10 γ | | 13,2 γ | 11,6 γ |

Tabelle 7 b

| Zink γ | Zusatz γ | Kupfer γ | Verhältnis Cu : Zn | Extinktion | Gefunden Zink γ |
|-----------|-------------|-------------|-----------------------|------------|-----------------------|
| 2,00 | — | — | — | 570,8 | 2,00 |
| 2,00 | 20 | — | 10 : 1 | 572,1 | 2,01 |
| 2,00 | 40 | — | 20 : 1 | 575,6 | 2,03 |
| 2,00 | 60 | — | 30 : 1 | 574,4 | 2,02 |
| 2,00 | 80 | — | 40 : 1 | 564,5 | 1,96 |

C. Untersuchungsmethoden

Aus den vorstehenden Beobachtungen konnten nun für die eigentliche Untersuchung folgende Vorschriften abgeleitet werden.

1. Zinkbestimmung in Wasser

a) Grauton-Methode

Reagenzien:

Tetrachlorkohlenstoff redestilliert.

Dithizonlösung 0,003 %. Etwa 30 mg Dithizon werden abgewogen und in 1 Liter Tetrachlorkohlenstoff unter längerem Rühren gelöst. Man filtriert und bewahrt die Lösung in brauner Flasche auf. (Evtl. Reinigung nach II B/3 a). Überdecken mit einer Lösung von 1 % schwefliger Säure.

Natriumacetat-Pufferlösung

120 g chemisch reines Natriumacetat ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) und 7,5 g chemisch reine Essigsäure werden in doppelt destilliertem Wasser gelöst und auf 1 Liter aufgefüllt. Prüfung auf Reinheit siehe II B/3 e.

pH der Lösung = 5,43

pH bei Extraktion = etwa 5,31.

Natriumthiosulfat-Lösung ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) · 25 g in 100 cm³ lösen. Prüfung auf Reinheit notwendig.

Zink-Testlösung. 1 γ pro cm³. Ausgehend von chemisch reinem Zink stellt man sich eine 0,01%ige Stammlösung in n-HCl her (50 mg Zink in 60 cm³ redestillierter HCl [ca. 27 %ig] unter Beigabe eines kleinen Stückchens Platinblech auflösen und auf 500 cm³ mit destilliertem Wasser auffüllen). Durch Verdünnen erhält man daraus die 0,0001 %ige Zinklösung, welche noch ungefähr 0,01 n-salzsauer sein soll.

Apparatur

2 Messzylinder mit Stopfen à 100 cm³. Beide müssen ungefähr gleich gross sein und vor allem gleichen Durchmesser aufweisen. Mit einfachen Mitteln lässt sich eine Art Colorimeter erstellen, bei welchem die Zylinder gegen einen gleichmässig hellen Hintergrund betrachtet werden können.

Ausführung: In den ersten Zylinder verbringt man die Lösung unbekannten Zinkgehaltes, weniger als 10 cm³. Die Lösung soll nicht mehr als 10 γ Zn enthalten. Man ergänzt auf 10 cm³ mit doppelt destilliertem Wasser.

Hierauf gibt man zu: 20 cm³ Na-acetatlösung, pH 5,4
 1 cm³ Na-thiosulfatlösung
 20—30 cm³ Tetrachlorkohlenstoff.

I. Titration: Man gibt portionenweise die Dithizonlösung zu. Die Portionen können am Anfang grösser sein, am Schluss sollte nicht mehr als $0,5 \text{ cm}^3$ pro Portion zugegeben werden. Nach jeder Zugabe muss kräftig und möglichst gleichmässig geschüttelt werden, z. B. 20 mal. Farbe der Dithizonlösung beobachten, sobald sie vollständig klar ist.

Zusatz bis zu möglichst rein grauer Tönung.

II. Titration: In den zweiten Zylinder verbringt man:

10 cm^3 destillierten Wassers,

20 cm^3 Na-acetatlösung, pH 5,4,

1 cm^3 Na-thiosulfatlösung,

20—30 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff (die gleiche Menge wie bei der I. Titration) so viel Dithizonlösung, als bei der I. Titration verbraucht wurde.

Nun setzt man die Zink-Testlösung portionenweise zu, unter Schütteln wie bei I, bis der Farnton der Dithizonlösung in beiden Zylindern genau gleich erscheint.

b) Photometrische Methode

Reagenzien: Wie bei a), ausser der *Dithizonlösung*, die in diesem Falle 0,001 %ig ist (10 mg/l CCl_4), dazu: Natronlauge-Kalumbiphthalat-Puffergemisch.

a) Natronlauge: 0,2 normal

b) Kalumbiphthalat: 0,2 molar (40,836 g pro Liter)

Bromkresolgrün (als Indikator): 0,04 g sind in 0,58 cm^3 NaOH 0,1 n zu lösen und auf 100 cm^3 mit destilliertem Wasser aufzufüllen.

pH 4,75 : 1,6 cm^3 Lösung a) + 5 cm^3 Lösung b) + 13,4 cm^3 Wasser ¹¹⁾

pH 5,40 : 4,0 cm^3 Lösung a) + 5 cm^3 Lösung b) + 11,0 cm^3 Wasser

Apparate: Stufenphotometer nach *Pulfrich* (oder ein ähnlich arbeitendes Gerät).

Cuvette: 1 cm Schichtdicke.

Filter: S 53, maximale Durchlässigkeit bei 530 μm .

Scheidetrichter von 25—30 cm^3 , gereinigt und mit Dithizon geprüft.

Ausführung: Die Lösung (10 cm^3) mit dem unbekannten Zinkgehalt (maximal 6 γ) wird im Scheidetrichter auf ein pH von 4,75 durch Zugabe von 5,0 cm^3 Acetat-Pufferlösung eingestellt. (Kontrolle durch eine Probe der gleichen Lösung unter Zusatz von Bromkresolgrün und Na-acetat. Die Färbung muss gleich ausfallen, wie bei einer Puffer-Vergleichslösung mit NaOH-K-biphthalat [grün]).

Hierauf setzt man zur Lösung im Scheidetrichter zu:

1,0 cm^3 Na-thiosulfatlösung

6,0 cm^3 0,001 % Dithizonlösung in CCl_4 .

2 Minuten kräftig schütteln (Stoppuhr) unter gelegentlichem Lüften des Stopfens. Etwas von der Dithizonlösung ablassen, um das Wasser aus der Hahn-

bohrung zu entfernen. Den Stiel des Trichters mit einem Stück zusammengerolltem Filtrierpapier gut auswischen. CCl_4 -Phase in 1-cm-Cuvette ablassen. Eine evtl. im ersten Augenblick auftretende Trübung verschwindet in kurzer Zeit.

Sofern Ablesung innerhalb 3 Minuten erfolgt, ist ein Bedecken der Cuvette unnötig. Ablesung der Extinktion am Photometer.

Vorher muss eine Testkurve mit Lösungen bekannten Zinkgehaltes und genau gleicher Reagenzien aufgenommen werden.

2. Kupferbestimmung in Wasser

a) Grauton-Methode

Reagenzien:

Tetrachlorkohlenstoff: Wie unter 1 (Zn-Bestimmung)

Dithizonlösung 0,003 % in Tetrachlorkohlenstoff (Zn-Bestimmung)

Kupfer-Standardlösung: 0,1964 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in Wasser auflösen und mit 10 cm³ konz. HCl versetzen, auf 500 cm³ auffüllen. Zum Schluss soll eine zirka 0,1n-HCl-Lösung vorliegen. Kurz vor dem Versuch 100 mal verdünnen mit 0,1n-HCl.

Methylviolett-Indikator: 0,01 % in Wasser.

Pufferlösung-HCl-Glykokoll:

a) Salzsäure 0,1 n

b) Glykokoll: 7,505 g + NaCl 5,85 g in 1 Liter Wasser gelöst.

pH 1,2 : 8,5 cm³ Lösung a) + 1,5 cm³ Lösung b)¹¹.

Geräte: Wie bei Zinkbestimmung.

Ausführung: Weitgehend wie bei Zinkbestimmung, das Volumen soll jedoch so klein als möglich gehalten werden. Bei der II. Titration muss der Zusatz der Cu-Standardlösung ausgeglichen werden, indem man auch zum 1. Zylinder die entsprechende Menge 0,1n-HCl-Lösung zugibt.

b) Photometrische Methode

Reagenzien: Dithizonlösung 0,001 % in Tetrachlorkohlenstoff.

Die Übrigen wie unter a).

Apparate: Wie bei Zink.

Ausführung: 10 cm³ der Kupfer enthaltenden Lösung (maximal 6 γ) werden in den Scheidetrichter verbracht und 5 Tropfen der Methylviolettlösung zugegeben. Einstellung auf pH 1,1—1,3 durch Zugabe von 2n-HCl (meist 3 Tropfen) bis die Indikatorfarbe den gleichen grünlichen Ton aufweist, wie die HCl-Glykokoll-Pufferlösung.

6 cm³ Dithizon- CCl_4 -Lösung (0,001 %ig) zugeben. 2 Minuten kräftig schütteln. Am Photometer ablesen wie bei Zink. Testkurve wie bei Zink

3. Bleibestimmung in Wasser

Reagenzien: Für Grauton- und photometrische Methode grösstenteils dieselben.

Ammonicitratlösung: 50 g in 100 cm³ Wasser.

Hydroxylaminlösung: 20 g in 100 cm³ Wasser (siehe II/B 3 e).

Thymolblaulösung: 0,04 g in 0,86 cm³ 0,1 n-NaOH lösen und mit destilliertem Wasser auf 100 cm³ auffüllen.

Salzsäure-Natriumboratlösung (Puffer)

a) Salzsäure: 0,1 n

b) Natriumborat: 0,2 molar 12,404 g Borsäure in 100 cm³ n-NaOH lösen und auf 1 Liter auffüllen.

pH 8,8 : 2,5 cm³ a) + 7,5 cm³ b)¹¹⁾

pH 9,2 : 0,2 cm³ a) + 9,8 cm³ b)

Ammoniumcyanidlösung: 20 g Kaliumcyanid und 150 cm³ konz. Ammoniumhydroxydlösung (spez. Gewicht 0,09) werden mit doppelt destilliertem Wasser auf 1 Liter verdünnt.

Dithizonlösung in Chloroform: 0,005 % (A)

Dithizonlösung in Chloroform: 0,001 % (B) (siehe II B/3 a).

Salpetersäure: konz. 1 : 100 verdünnt.

Blei-Standardlösung: 0,1 %ig. 0,160 g Pb (NO₃)₂ getrocknet, in zirka 100 cm³ doppelt destilliertem Wasser gelöst plus etwas HNO₃. Auffüllen auf 1 Liter. Kurz vor dem Versuch 1000 mal verdünnen.

Apparate: Wie bei Zn und Cu. Sehr sorgfältige Reinigung und Prüfung aller Geräte notwendig.

Ausführung:

- a) *Grauton-Methode:* 10 cm³ einer Lösung, die 2—10 γ Blei enthalten soll, werden in einen ersten 50 cm³ grossen Scheidetrichter verbracht. Zusatz von:
15 cm³ Ammonicitratlösung
1 cm³ Hydroxylaminlösung (wenn oxydierende Substanzen vorhanden sind)
5 cm³ Ammoniumcyanidlösung.

Man schüttelt kurz durch und versetzt tropfenweise mit starker Salzsäure. In einem Vergleichsgefäß daneben wird genau die gleiche Lösung, die mit 5 Tropfen Thymolblaulösung versetzt worden ist, ebenso behandelt, bis pH 9,2 eingestellt ist. (Vgl. mit HCl-Natriumboratpufferlösung; der gleiche Ton soll erreicht werden.) Zugabe von 3 cm³ Dithizonlösung (A). 1 Minute schütteln, in 2. Scheidetrichter Lösung (A) ablassen. Extraktion mit 3 cm³ Lösung (A) wiederholen. Waschen der 2 × 3 cm³ Lösung (A) mit 10 cm³ Wasser. Lösungen (A) in

3. Scheidetrichter ablassen. Waschwasser mit 3 cm^3 Lösung (A) ausschütteln und die 3 Dithizonfraktionen vereinigen. Das Bleidithizonat wird nun durch 30 Sekunden langes Schütteln mit $20 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$ (1 : 100) zersetzt. Die Chloroformschicht wird fast vollständig in einen 25 cm^3 Scheidetrichter abgelassen und dort nochmals mit $10 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$ (1 : 100) 30 Sekunden lang geschüttelt. Das Chloroform ist nun bleifrei und kann verworfen werden. Die beiden wässrigen salpetersauren Lösungen, die alles Blei enthalten, werden vereinigt (30 cm^3) und mit wenig frisch destilliertem Chloroform durchgeschüttelt ($2 \times 5 \text{ cm}^3$).

Nun wird die wässrige Lösung durch Zugabe von 5 cm^3 Ammoniumcyanid-Puffer und kurzes Schütteln wieder auf pH 9,2 eingestellt. Man gibt nun einige cm^3 Chloroform und portionenweise die Chloroform-Dithizonlösung (A, 0,005 %) zu. Einstellung auf Grauton und Titration mit Bleistandardlösung sinngemäß wie bei Zink *).

b) Photometrische Methode

Man verfährt weitgehend wie unter a), geht jedoch von höchstens 6γ Blei in 10 cm^3 aus (Eichkurve!). Die Thymolblaulösung kann ohne Schaden direkt in die zu bestimmende Lösung verbracht werden. Einstellung des pH jeweilen auf 8,8.

Zum Schluss wird die wässrige salpetersaure Lösung wiederum mit 4 cm^3 Ammoniumcyanid auf pH 8,8 eingestellt, mit 6 cm^3 Dithizon-Chloroformlösung 0,001 % (B) versetzt und 1 Minute lang geschüttelt. Hierauf wird in 1-cm-Cuvette verbracht und die Extinktion im Stufenphotometer (Filter S 53) gemessen. Die Bleimenge ist an der Testkurve abzulesen *).

III. Die Ergebnisse der Untersuchungen

Die in der Folge besprochenen Untersuchungen wurden in der Absicht durchgeführt, den Gehalt an Blei, Kupfer und Zink möglichst verschiedener Wässer kennen zu lernen, da in der Literatur nur sehr wenig Angaben zu finden waren ¹⁾. Über die Herkunft allfälliger Schwermetallspuren war man daher vollkommen im unklaren. Es war dabei aus Gründen des Zeit- und Arbeitsaufwandes nicht möglich, jede der unten aufgeführten Gruppen in sehr vielen Einzeluntersuchungen zu bearbeiten. Wir mussten uns sozusagen mit Stichproben begnügen, die jedoch so gewählt wurden, dass sich möglichst repräsentative Werte gewinnen liessen, die eine Orientierung in verschiedensten Fällen zulassen sollten.

A. Eine erste Serie von Untersuchungen befasste sich in diesem Sinne mit Wässern ungefasster Quellen aus möglichst verschiedenen geologischen For-

*) Von dieser Markierung an ist die photometrische von der Grauton-Methode verschieden.

mationen *). Der Schwermetall-Gehalt verschiedener Gesteine und Böden ist recht verschieden, wie die folgende Tabelle 8 zeigt.

*Tabelle 8
Blei-, Kupfer- und Zinkgehalt von Gesteinen und Böden in mg/kg*

| | Gering | Normal | Hoch |
|--------|--------|--------------------------------------|------------------------|
| Blei | | um 2,5 ¹²⁾ | |
| Kupfer | < 2,5 | 2,5—20 ¹³⁾ ¹⁴⁾ | bis 50 |
| Zink | < 1,0 | 1,0—5 ¹⁵⁾ | bis 600 ¹⁶⁾ |

Wie die nachfolgende Tabelle 9 zeigt, ist die Menge an gelösten Schwermetallen auch im Wasser aus verschiedenen geologischen Formationen deutlich verschieden, so z. B. bei Kupfer:

Min.: 0,5 γ/l, Max.: 5 γ/l, das heisst 1 : 10.

A. Quellen ungefasst, keinerlei Berührung mit Metall usw.

Tabelle 9

| | Zn | Cu | Pb γ/l |
|--|---------|---------|--------|
| 1. Grundwasser, Suhr-Wynental, <i>Niederterrassenschotter</i> | 1,9 | 1,6 | < 1 |
| 2. Quellwasser, <i>marine und Süßwassermolasse</i> , Bleien, Gemeinde Gränichen | 1,2 | 1,4 | < 1 |
| 3. Quelle aus <i>Malmkalk</i> , Geissberg- und Wangenerschiefer, Geissberg-Villigen | 2,4 | 5,0 | < 1 |
| 4. Quelle aus <i>braunem Jura</i> , Hauptrogenstein, Steinbrunnen, Veltheim | 4,3 | 0,5 | < 1 |
| 5. Quelle aus <i>Gipsschichten der Trias</i> , gesättigtes Gipswasser (Mineralwasser!) | 0,5 | 0,9 | < 1 |
| 6. Quelle aus <i>Muschelkalk der Triasformation</i> . Warmbach. Schinznach-Dorf | 1,2 | 3,1 | 1 |
| | 0,5—4,3 | 0,5—5,0 | 0—1 |
| Mittel | 2 | 2 | < 1 |

Auffällig ist immerhin, dass die Menge in allen untersuchten Fällen sehr gering bleibt, im Mittel nur 1—2 γ/l.

*) Wir sind Herrn Prof. Hartmann, Aarau, zu besonderm Danke für die sachgemäße Erhebung der hier aufgeführten Wasserproben verpflichtet.

B. Gefasste Quellen, Reservoirs, Pumpanlagen

a) Süsswasser

Tabelle 10

| | Zn | Cu | Pb γ/l |
|--|------|-------|--------|
| 1. Gemeinde K., Grundwasser-Pumpwerk | 10 | 1 | 3 |
| 2. Gemeinde K., Quellwasser-Reservoir | 4 | 4 | 5 |
| 3. Neuchâtel, Quellwasser-Reservoir-Areuse-Quellen | 3 | 0,9 | 1 |
| | 3—10 | 0,9—4 | 1—5 |
| Mittel | 6 | 2 | 3 |

Obwohl es sich hier nur um eine recht geringe Zahl von Bestimmungen handelt und generelle Schlüsse gewagt sind, fällt doch gegenüber den ungefassten Quellen der grossenteils deutlich erhöhte Schwermetallgehalt auf. In allen Fällen handelt es sich um grosse Wassermassen, die nur kurze Zeit mit Fassungen und Leitungen in Berührung standen. Dennoch genügt offenbar schon diese kurze Einwirkung, um die minimen Mengen deutlich ansteigen zu lassen.

b) Mineralwasser

Zufälligerweise hatten wir in der Zeit unserer Arbeit eine Reihe von stark kochsalzhaltigen Mineralwasserproben in unserem Laboratorium. Von der betr. Badverwaltung, Bad Hall, Oberösterreich, wurden uns Angaben über die Art der Fassungsrohre und Pumpeinrichtungen gemacht. Es handelt sich um ein stark kochsalzhaltiges Wasser mit hohem Jod- und Bromgehalt *).

Tabelle 11

| | Zn | Cu | Pb γ/l |
|---|------|-------|--------|
| 1. Bad Hall, Eiselsbergquelle, Kolbenpumpe, Messing | 26 | 26 | < 1 |
| 2. Bad Hall, Paracelsusquelle, verzinktes Eisenrohr | 7 | < 1 | 7 |
| 3. Bad Hall, Zehrmühlenquelle, Kolbenpumpe alt, Messing | < 1 | 2,4 | < 1 |
| 4. Bad Hall, Furtmühlenquelle, Chromnickelstahlrohr | < 1 | 3,0 | 14 |
| 5. Bad Hall, Tassiloquelle, Kolbenpumpe Messing und kupfernes Steigrohr | 28 | 272 | < 1 |
| | 0—28 | 0—272 | 0—14 |
| Mittel | 12 | 61 | 5 |

*) Wir möchten der Direktion der Landeskuranstalten Bad Hall für die freundliche Auskunfterteilung unsern besten Dank ausdrücken.

Die erhöhte Aggressivität des Mineralwassers wirkt sich im Sinne eines beträchtlich höheren Gehaltes des Wassers an Schwermetallen aus. Zudem sind die Wassermengen zum Teil wesentlich geringer, als bei Süsswasser-Pumpenlagnen. Ohne weiteres erklärlich ist der erhöhte Zink- und Kupfergehalt bei Nr. 1 und 5; sind doch diese beiden Metalle die Hauptbestandteile des Messings der Kolbenpumpe. Der hohe Kupfergehalt bei Nr. 5 ist offenbar auf das Steigrohr aus Kupfer zurückzuführen.

Weniger klar ist der geringe Metallgehalt des Wassers Nr. 3, da auch hier eine Kolbenpumpe mit Messinggehäuse Verwendung findet. Es muss hier wohl an die Bildung einer Schutzschicht gedacht werden.

Die Wässer 2 und 4 steigen frei in Rohren empor, Nr. 2 in einem verzinkten Eisenrohr, Nr. 4 in Chromnickelstahlrohr. Der etwas höhere Bleigehalt bei diesem letzteren mag auf die neue Fassung und die Berührung des Wassers mit frischem Dichtungsmaterial, das hierbei evtl. Verwendung fand, zurückgeführt werden. Auch in anderen Fällen war nach Fassungs- oder Reparaturarbeiten ein Anstieg des Bleigehaltes festzustellen. Grossenteils sind also die Unterschiede in den Metallgehalten dieser Mineralwässer leicht erklärbar. Sie zeigen aufs deutlichste den Einfluss des Materials der Fassung und der weitern Anlagen auf das Wasser. In diesem Sinne haben wir diese Serie auch hier aufgeführt.

C. Wasser aus Leitungen

Tabelle 12

| | Zn | Cu | Pb γ/1 |
|---|---------|------|--------|
| a) Dauernd oder längere Zeit fliessend | | | |
| 1. Bern. Leitungswasser Labor EGA, nach längerem Fliessen (30') | 10 | 3 | 3 |
| 2. Neuchâtel. Leitung Kant. Laboratorium (zirka 10—15' geflossen) | 502 | 8 | 81 |
| 3. do., geflossen 1/2 Tag | 61 | 3,2 | 1 |
| 4. Laufbrunnen Fahy's 91 | 12 | 1,2 | 1 |
| 5. Büro Wasserdienst (10' geflossen) | 50 | 5,3 | 2 |
| 6. Wohnung älteres Haus, Evole, 10' | 1600 | 17 | 3 |
| 7. Wohnung neues Haus, Fbg. du Lac, 10' | 960 | 13 | 6 |
| 8. Lugano, Kant. Laboratorium, 10' | 33 | 3,2 | 1 |
| 9. Zürich, EMPA, Leitungswasser, 10' *) | — | — | 4 |
| | 10—1600 | 1—17 | 1—81 |
| Mittel | 404 | 7 | 11 |

*) Mitt. von Dr. Preis, EMPA, Zürich.

Obwohl bei allen in dieser Serie untersuchten Proben das Wasser vor der Proben-Entnahme kürzere oder längere Zeit fliessen gelassen wurde, zeigt sich der Einfluss des Leitungsmaterials in ganz starkem Masse. Gegenüber einem mittleren Wert von 2 γ Zink/Liter bei ungefassten Quellen ist die Menge hier im Mittel auf 400 γ, das heisst auf den 200fachen Betrag angestiegen. Hier ist aufs deutlichste der Einfluss der galvanisierten Hausleitungen zu erkennen. Interessant sind die Proben 2 und 3. Während bei 2 nach 10—15 Minuten Ausflusszeit offenbar immer noch Wasser aus der ausserordentlich viel Zink abgebenden Hausleitung vorlag, fiel nach Ausfluss von einigen Stunden die Menge auf einen Wert, wie er auch anderswo gefunden wird. Es lag nun offenbar frisches Wasser aus dem Strassennetz vor, welches mit den verzinkten Leitungen nur kurz in Berührung gestanden war. Im Netz selber (siehe Nr. 4 Laufbrunnen Fahy's) ist ja der Zinkgehalt recht gering. Auch bei Kupfer und Blei sind von Entnahmestelle zu Entnahmestelle Unterschiede vorhanden, doch sind sie wesentlich weniger auffällig als bei Zink, allerdings mit Ausnahme von Nr. 2, wo sich auch ein abnorm hoher Bleigehalt ergibt. Auf die Unterschiede zwischen den Netzen der verschiedenen Ortschaften werden wir bei der nächsten Serie eintreten.

D. In Leitungsrohren gestandenes Wasser
Tabelle 13

| | Zn | Cu | Pb γ/1 |
|---|----------|--------|--------|
| 1. Gemeinde K., Privathaus (Klagen über Trübung und grauen Bodensatz) | 3100 | 44 | 11 |
| 2. Bern, Labor EGA, über Nacht gestanden | 550 | 32 | 4 |
| 3. Neuchâtel, Kant. Laboratorium, nach Stehen über Nacht | 3200 | 80 | 183 |
| 4. Neuchâtel, Kant. Laboratorium, nach Stehen über Nacht | 5580 | 340 | 260 |
| 5. Lugano, Kant. Laboratorium | 808 | 15 | 4 |
| | 550—5580 | 15—340 | 4—260 |
| Mittel | 2650 | 102 | 92 |

Es war anzunehmen, dass in Hausleitungen stagnierendes Wasser höhere Metallmengen aufnehmen würde, als wenn es nur rasch die Röhren passierte. Dennoch waren die festgestellten Unterschiede überraschend.

Stellen wir vergleichbare Werte der Fassung sowie gleicher Zapfstellen aus Tabelle 12 und 13 nebeneinander, so ist die Zunahme des Schwermetallgehaltes doch sehr eindrucksvoll.

Tabelle 14

| | Fassung | | Hausleitung |
|--------------------|---------|-----------|-------------|
| | | fliessend | stagnierend |
| <i>Zink: γ/l</i> | | | |
| Gemeinde K. | 4 | — | 3100 |
| Gemeinde Bern | — | 10 | 550 |
| Gemeinde Neuchâtel | 3 | 61 | 5580 |
| Gemeinde Lugano | — | 33 | 808 |
| <i>Kupfer: γ/l</i> | | | |
| Gemeinde K. | 4 | — | 44 |
| Gemeinde Bern | — | 3 | 32 |
| Gemeinde Neuchâtel | 0,9 | 3,2 | 80 |
| Gemeinde Lugano | — | 3,2 | 15 |
| <i>Blei: γ/l</i> | | | |
| Gemeinde K. | 5 | — | 11 |
| Gemeinde Bern | — | 3 | 4 |
| Gemeinde Neuchâtel | 1 | 1 | 260 |
| Gemeinde Lugano | — | 1 | 4 |

Die Vermehrung ist beim Zink zum Teil ganz ungeheuer stark, bei Blei nur in einem der Fälle. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten die Netze nicht systematisch untersucht werden. Es wäre aber zweifellos möglich, durch solche Analysen auf fehlerhafte Stellen der Anlagen aufmerksam zu werden. Nicht klar ist der Einfluss der Beschaffenheit des Wassers. Absichtlich wurden Wässer sehr verschiedener Herkunft und ungleicher Härte geprüft. Dabei erwarteten wir, dass ein weiches Wasser, wie dasjenige von Lugano, relativ mehr Schwermetalle als ein hartes lösen würde. Diese Erwartung hat sich nicht bestätigt. Werden die Werte der Tabellen 11 und 12 gemeindeweise geordnet und mit der Härte in Beziehung gebracht, so ergibt sich folgendes Bild:

Tabelle 15

| | Härte gesamt | Härte temporär | CO ₂ aggressiv | Zn | Cu | Mittelwerte in Pb γ/1 |
|--------------------|-----------------|-------------------|------------------------------|------|----|--------------------------|
| Gemeinde K. | 40 | 29 | 3,0 | 3100 | 44 | 11 |
| Gemeinde Bern | 20 | 17,5 | 2,3 | 280 | 18 | 4 |
| Gemeinde Neuchâtel | 19,9 | 18,5 | 2,2 | 1500 | 58 | 68 |
| Gemeinde Lugano | 3,7 | 1,8 | 6,6 | 420 | 9 | 3 |

Wenn auch die Durchschnittszahlen nicht genau gleich erhalten und darum nicht ohne weiteres vergleichbar sind, ist der Unterschied in den Metallwerten doch so gross und unabhängig von Härte und Menge an aggressiver Kohlensäure, dass diesen Faktoren kaum ein massgebender Einfluss zukommen kann. Für einen Teil der hohen Werte ist das Material der Leitungen sicherlich entscheidend. Eigenartig ist es immerhin, dass nicht nur das eine oder andere Metall in stärkerem Masse gelöst wurde, sondern jeweilen die Mengen an allen dreien mehr oder weniger parallel gehen.

Es wäre von beträchtlichem Interesse, die Verhältnisse an Hand viel umfassenderen Materials zu verfolgen, um evtl. Schlüsse auf die Aggressivität des Wassers gegenüber Schwermetallen und innerhalb derselben Gemeinde mit gleichem Wasser auf die Qualität des Leitungsmaterials von Haus zu Haus zu ziehen.

E. Wasser aus Boilern

Tabelle 16

| | Zn | Cu | Pb γ/1 |
|--|----------|-------|--------|
| 1. Boiler Haus H., Bern | 105 | 70 | 1 |
| 2. do. entnommen aus Kupferrohr, 2 Stock höher | 250 | 90 | 3 |
| 3. do. Wohnung R., Bern | 160 | 30 | 5 |
| 4. do. in Aga-Herd, Haus v. F. Muri, vor Reparatur | 2640 | 30 | 6 |
| 5. do. nach Einbau neuer Heizröhren und Entkalkung | 480 | 180 | 86 |
| 6. do. Kant. Laboratorium Lugano | 211 | 9 | 6 |
| | 105—2640 | 9—180 | 1—86 |
| Mittel | 641 | 68 | 18 |

Auch beim Boilerwasser handelt es sich um ein in einem Gefäß stagnierendes, jedoch im Gegensatz zu den Hausleitungen, um ein erhitztes Wasser. Die mittleren Gehalte sind wesentlich niedriger, als die in Tabelle 13 wiedergegebenen. Es scheint demnach, dass die Kalkabscheidung am Heizkörper einen Teil der Schwermetalle einschliesst und in dieser Weise dem Wasser entzieht.

Zu den einzelnen Bestimmungen sind folgende Kommentare zu machen:

Fälle 1 und 2: Die Entnahme des Wassers nach Stagnieren über Nacht in einem engen Kupferrohr hat den Kupfergehalt merkwürdigerweise nicht wesentlich erhöht. Nicht ohne weiteres erklärlich ist der Anstieg des Zink- und Blei-gehaltes im Fall 2.

Sehr interessant ist Fall 4 und 5: Der Besitzer des betr. Boilers nahm an, dass die Heizschlange, die durch Ofenabgase beheizt wurde, aus Blei bestehe. Der

hohe Zinkgehalt deutete jedoch auf eine Heizschlange aus Zink hin, was sich bei der Reparatur des Boilers und Entfernung der Heizschlange als zutreffend erwies. Nach dem Einbau neuer Heizrohre, die nicht aus Zink bestanden, ging der Gehalt an diesem Metalle stark zurück, wogegen die Menge Kupfer und Blei deutlich anstieg. (Neue Dichtungen.)

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das Wasser aus Boilern zwar höhere Gehalte an Schwermetallen aufweist als dauernd fliessendes, dass es jedoch weniger Metalle enthält als kaltes, in Leitungsrohren stagnierendes. Bei Neuanlagen können beträchtliche Metallmengen in Lösung gehen, so dass bei neuen Boilern ein direkter Genuss des Wassers sich nicht empfiehlt. Uns ist auch ein Fall leichter Intoxikationen in einer Anstalt in Graubünden nach Neuinstallation eines Boilers bekannt.

F. Diverse Wässer Tabelle 17

| | Zn | Cu | Pb γ/1 |
|--|-----|----|--------|
| 1. Zisterne Le Locle (Wasser auf verzinktem Blechdach gesammelt) | 180 | 18 | 9 |
| 2. Wasser aus Aquarium mit Zinkboden und Menningkitt, in welchem Fische zu Grunde gingen | 220 | 20 | 10 |
| 3. Mineralwasser in Flasche Passug-Theophil | 240 | 22 | 14 |
| 4. Mineralwasser in Flasche Eptinger | 129 | 67 | 33 |
| 5. Mineralwasser in Flasche Henniez | 14 | 36 | 14 |

In dieser Tabelle wurden verschiedene Bestimmungen zusammengestellt, die orientierungshalber durchgeführt wurden. Bei Nr. 1 ist der Zinkgehalt, wie erwartet, zwar erhöht, jedoch nicht in dem Masse, wie man dies bei saurem Regenwasser, das relativ intensiv mit dem Dach in Berührung kam, denken könnte. In verzinkten Hausleitungen ergeben sich beim Stagnieren stets wesentlich höhere Werte.

Das Aquariumwasser Nr. 2 konnte nicht als ausserordentlich reich an Schwermetallen bezeichnet werden. Dennoch scheint es toxisch auf Wassertiere (Schnecken, Fische) gewirkt zu haben. Es ist also Vorsicht am Platze, wenn Wasser aus Hausleitungen für solche Zwecke Verwendung finden soll. Wassertiere sollen zum Teil sehr empfindlich gegen Metallspuren sein.

Dass in den in Flaschen abgefüllten Mineralwässern beträchtliche Mengen Zink und Kupfer vorgefunden wurden, braucht nicht zu verwundern, werden doch die Abfüllmaschinen stets Messingteile, Dichtungen und dgl. aus verschiedenen Metallen aufweisen.

G. Flusswasser, Abwasser

Tabelle 18

| | Zn | Cu | Pb γ/l |
|---|-----|----|--------|
| 1. Aare bei Muri oberhalb Bern (Sommer) | 25 | 6 | 3 |
| 2. Aare, rechtes Ufer bei Lorraine, wenig verschmutzt (Herbst) | 22 | 11 | 5 |
| 3. Aare, linkes Ufer vis-à-vis Lorraine (Herbst) unter Auslauf Abwasserkanal von Bern (mit Trübung) | 45 | 19 | 20 |
| 4. Abwasser von Bern, Hauptkanal bei Auslauf (Sommer), (Wasser ohne Bodensatz) | 471 | 7 | 103 |
| 5. Dasselbe (Herbst), (mit Bodensatz) | 252 | 78 | 67 |

Es war nun noch von einigem Interesse, Einblick in die Beladung des Flusswassers mit Schwermetallen, die aus städtischem Abwasser stammten, zu erhalten.

Das Abwasser selber enthält beträchtliche Mengen von Zink und auch relativ viel Blei. Eine Untersuchung mit oder ohne Bodensatz ergab, mit Ausnahme des Wertes für Kupfer, keine aussergewöhnlichen Differenzen.

Das Flusswasser selber ist bei Eintritt in das Stadtgebiet noch relativ rein. Die Schwermetallmengen steigen bei Umfliessen der Halbinsel, auf welcher die Stadt Bern liegt, nicht wesentlich an. Erst der Hauptzufluss des städtischen Abwassers lässt die Mengen aller 3 Metalle annähernd auf das Doppelte ansteigen. Es ist immerhin zu bemerken, dass sich an der Entnahmestelle das Abwasser noch bei weitem nicht gleichmässig im Flusse verteilt hatte.

Schlussfolgerungen

Der Anstieg aller Mittelwerte von den ungefassten Quellen bis zu dem in Leitungen stagnierenden Wasser ist recht eindrucksvoll.

Tabelle 19

| | Mittelwerte in γ/l | | |
|--|--------------------|-----|-----|
| | Zn | Cu | Pb |
| 1. Ungefassste Quellen | 2 | 2 | < 1 |
| 2. Gefasste Quellen, Pumpstationen usw. | 6 | 2 | 3 |
| 3. Aus Leitungen dauernd oder längere Zeit fliessend | 404 | 7 | 11 |
| 4. In Leitungen stagnierend | 2605 | 102 | 92 |

In vielen Fällen werden solche Metallmengen nicht einfach vernachlässigt werden können.

Wie steht es nun in bezug auf eine allfällige Schädlichkeit der hier festgestellten Verhältnisse auf den das Wasser konsumierenden Menschen?

Zink: Als Folge der meist als Hausleitungen in Gebrauch stehenden, innen verzinkten Eisenrohre bildet dieses Metall den Hauptanteil der im Wasser gelösten Schwermetalle an häuslichen Zapfstellen.

Zink gehört einerseits zu den in kleiner Menge lebensnotwendigen Elementen, andererseits wirken grössere Mengen schädlich. Einer von uns hat diese Frage bereits in einer früheren Mitteilung berührt⁶⁾. Tabellarisch zusammengestellt ergeben sich nachfolgende Verhältnisse:

Tabelle 20

| | |
|---|---------------------------------|
| Tägliche Zufuhr durch Nahrung | mg Zink 10—20 ¹⁷⁾ |
| Tagesbedarf: Kind | bis 7 ¹⁾ |
| Tagesbedarf: Erwachsener | um 10 ¹⁾ |
| Tägliche Zufuhr durch Wasser (2½ Liter) (siehe Tabelle 19 ³⁾ | zirka 1 |
| Maximal (auf Grund unserer Bestimmungen, Tabelle 13, Nr. 4) | zirka 15 |
| Akute toxische Wirkung bei spontaner Aufnahme | um 150 ⁶⁾ |

Da Zink nicht kummulativ wirkt, dürfte selbst eine 100 mg etwas übersteigende Menge, die, auf verschiedene Zeiten eines Tages verteilt, aufgenommen würde, kaum gesundheitsschädlich wirken. Wenn nun die gesamte Zufuhr an Zink durch besonders zinkreiches Wasser selbst auf den doppelten Wert des Normalen erhöht wird (das heisst auf zirka 30—40 mg), so wird dennoch die Gefahr einer Intoxikation nicht eintreten, da die Toxizitätsgrenze noch deutlich höher liegt.

In England¹⁾ wird als Maximalgehalt in Wasser die Menge von 5 p. p. m., das heisst 5 mg/l angegeben, was mit den höchsten von uns in stagnierendem Leitungswasser festgestellten Werten übereinstimmt. Ein solches Wasser nimmt beim Stehen an der Luft bereits eine leicht grünliche Opaleszenz an. Das wird bei uns höchst selten beobachtet.

Damit kann angenommen werden, dass eine gesundheitliche Gefahr für den Menschen infolge verzinkter Hausleitungen nicht besteht. Ganz anders sind demgegenüber diejenigen Fälle zu beurteilen, in welchen Zink aus galvanisierten Gefässen in saure Lebensmittel, wie Fruchtsäfte, Konfitüren, Fruchtmuse und dgl. aufgenommen wird. Hier kann die Toxizitätsgrenze sehr wohl erreicht werden, wie dies auch durch immer wieder vorkommende Gesundheitsstörungen solcher Art praktisch bewiesen wird⁶⁾.

Kupfer: Auch dieses Metall ist als in kleinen Mengen lebensnotwendig zu betrachten. Die tägliche Zufuhr durch die Nahrung wird auf 1—3 mg geschätzt¹⁾, wobei jedoch angenommen wird, dass damit erst knapp ein Mangelzustand verhindert wird¹⁸⁾.

Die Toxizität des Kupfers ist etwas grösser, als diejenige des Zinks. Eine adstringierende Wirkung soll bis 16—32 mg¹⁾ hinab bemerkt werden, eigentliche Gesundheitsstörungen treten jedoch erst bei 80—160 mg bei einmaliger Gabe auf¹⁾. Eine kumulative Wirkung ist auch hier nicht bekannt.

Die mittlere, durch Wasser aus Hausleitungen vermittelte Menge ist wesentlich geringer als bei Zink. Sie beträgt, auf die Tagesmenge von 2½ l berechnet, etwa 0,02 mg, maximal (Tabelle 13 und 14) 0,85 mg, was praktisch bedeutungslos ist. Wenn man bedenkt, dass bis vor wenigen Jahren bei uns eine Grünung der Konservengemüse mit 100 mg Cu/kg gestattet war und in zahlreichen Ländern noch heute gestattet ist und offenbar nur ausnahmsweise zu Gesundheitsschäden geführt hat, wird die Ungefährlichkeit der in Wasser beobachteten Kupfermengen klar.

Blei: Im Gegensatz zu den beiden oben betrachteten Metallen besitzt Blei bekanntlich die Eigenschaft, sich im Körper, speziell in den Knochen, anzureichern, so dass selbst relativ kleine zugeführte Mengen schliesslich zu chronischen Intoxikationen führen können. Nach der auf Seite 286 gegebenen Aufstellung¹⁾ soll die täglich normalerweise dem Körper zugeführte Bleimenge 0,40 mg betragen, wovon 0,1 mg durch Vermittlung des Wassers. Eine tägliche Zufuhr von 1 mg soll nach *Monier-Williams* noch ohne Gefahr sein. Die von uns in Wasser gefundenen Bleimengen sind grossenteils sehr niedrig, bei fliesendem Wasser im Mittel nur 0,001 mg/l, bei stagnierendem 0,1 mg/l. Die Unterschiede an den einzelnen Zapfstellen sind jedoch sehr gross. Die höchste festgestellte Menge betrug 0,26 mg/l, was immerhin bei einem Tageskonsum von 2½ l schon 0,65 mg ausmachen würde. Nun ist es ja bei einem Wasserbezugsort so, dass die gleiche Person in der Regel Wasser der gleichen Zapfstelle dauernd geniesst. Während an den meisten von uns geprüften Orten eine gefährliche Bleianreicherung nicht zu befürchten ist, ergibt sich an der erwähnten Stelle folgende Bilanz:

| | |
|--|---------|
| Zufuhr durch Lebensmittel (<i>Monier-Williams</i>) | 0,22 mg |
| Zufuhr durch Wasser | 0,65 mg |
| Zufuhr durch Staub und Luft | 0,08 mg |
| | 0,95 mg |

Damit bleibt die Zufuhr auch an dieser Stelle noch unbedenklich, nähert sich jedoch beträchtlich dem angenommenen Grenzwert von 1 mg. Es ist denkbar, dass da oder dort auch noch höhere Bleiwerte auftreten werden, die dann nicht mehr als harmlos zu betrachten wären.

Nach dem gleichen englischen Autor ist eine Menge bis
0,3 mg/l als normal,
0,5 mg/l als Grenzwert,
0,7 mg/l als deutlich zu hoch anzusehen.

Die höchste von uns festgestellte Bleimenge reicht an den Grenzwert noch nicht heran.

Schwermetalle allgemein

Die Feststellung, dass der Metallgehalt des Wassers an den Quellen und an dauernd laufenden Brunnen ganz minim, nach Stagnieren in Leitungen jedoch recht bemerkenswert ist, lässt daran denken, dass auf Geschmack empfindliche Menschen bei Wasser aus Hausleitungen den Metallgehalt bereits geschmacklich wahrnehmen und ihn als unangenehm empfinden können.

Vielleicht kann dadurch auch der Brauch, der bei uns vielfach beobachtet wird, das Wasser zu Trinkzwecken vom Laufbrunnen auf der Strasse und nicht aus den Hausleitungen zu entnehmen, erklärt werden. Im alten Rom gab es bekanntlich vielfach Hausleitungen aus Blei. Das erscheint uns heute kaum verständlich und gesundheitlich äusserst gefährlich. Dabei ist aber zu beachten, dass es in den Häusern des alten Rom keine Abstellhähne gab; das Wasser wurde jedem Hause als Laufbrunnen zugeteilt, wobei je nach der Weite der Bohrung des Auslaufes der Wasserzins zu entrichten war²⁰⁾). In dieser Weise mag eine allzu grosse Anreicherung an Blei und eine entsprechende Vergiftung verhindert worden sein.

Wir kommen damit zum Schlusse, dass das Wasser unserer Leitungen in bezug auf den Gehalt an den hier behandelten Schwermetallen als unschädlich gelten kann, soweit die relativ wenigen Bestimmungen als repräsentativ anzusehen sind.

Anders können sich die hier festgestellten Metallspuren auswirken, wenn das Wasser zu gewissen technischen oder wissenschaftlichen Zwecken benutzt werden will.

So ist es sehr wohl denkbar, dass ein Zink- oder Kupfergehalt, wie er da und dort festgestellt wurde, auf Kleinlebewesen fördernd oder hemmend wirken kann. Auch fermentative Vorgänge könnten in ihrem Ablauf geändert werden.

Eine Beachtung dieser Eigenschaften des Leitungswassers ist jedenfalls am Platze. Man wird auch gut tun, den ersten Anteil unbenutzt auslaufen zu lassen, sind doch in diesem Wasser die grössten gelösten Metallmengen zu erwarten. Boilerwasser ist meist ärmer an Metallen, könnte jedoch, insbesondere bei neuen Geräten dieser Art, sich auch beträchtlich daran anreichern.

Zusammenfassung

Im I. und II. Teil dieser Arbeit werden die Methoden der Bestimmung von Zink, Kupfer und Blei in Wasser mit Hilfe von Dithizon beschrieben.

Im III. Teil findet diese Bestimmung Anwendung auf Wasser verschiedener Art. Während dieses letztere beim Austritt aus dem Boden und auch noch bei dauerndem Fliessen (Laufbrunnen) nur Spuren von Schwermetallen enthält, reichern sich dieselben in Hausleitungen, Boilern, Abfülleinrichtungen usw. deutlich an. Die höchsten Werte wurden in stagnierendem kaltem Wasser in Hausleitungen gefunden. Es folgen einige weitere Bestimmungen in Mineralwasser, Fluss- und Abwasser.

Résumé

Les méthodes de dosage dans l'eau du zinc, du cuivre et du plomb, avec la dithizone, sont décrites dans les parties I et II de ce travail.

Le partie III traite de l'application de ces dosages à différentes eaux. A sa sortie du sol de même que lorsque son débit reste constant (fontaine), l'eau ne présente que des traces de métaux lourds; la teneur de ces derniers augmente toutefois sensiblement dans les tuyaux, boilers etc. Les teneurs les plus élevées se rencontrent dans l'eau froide stagnante dans des conduites. Pour terminer on donne encore les résultats d'analyse de quelques eaux minérales, de rivières et usées.

Literatur

- 1) *Monier-Williams*, Trace Elements in Food, London, Chapman and Hall 1949, S.64.
- 2) Ingleson, Analyst **63**, 546 (1938).
- 3) «Recomended Dietary Allowances» 1948. Food and Nutrition Board, National Research Council, USA.
- 4) *H. Fischer*, Wissenschaftliche Veröffentlichung des Siemens-Konzerns, **4**, 158 (1925).
- 5) *Sandell*, Colorimetric Determination of Traces of Metals, Interscience Publ., New York 1944. S. 72 ff.
- 6) *M. Potterat* und *O. Högl*, Zinkbestimmung in Lebensmitteln und Gebrauchsgegenständen, 1. Mitt., diese Mitt. **39**, 372 (1948).
- 7) *H. Fischer* und *G. Leopoldi*, Z. anal. Chem. 107, 241 (1936).
- 8) *G. Charlot* und *D. Bézier*, Methodes modernes d'analyse quantitative, 1945, p. 184. 366.
- 9) *Clifford* und *Wichmann*, J. Assoc. Offic. Agric. Chem. **19**, 130 (1936).
- 10) Vgl. Untersuchung des Trink- und Brauchwassers, Handbuch der Lebensmittelchemie Bd. VIII/2 S. 9.
- 11) *Küster-Thiel*, 46.—50. Auflage, 1940, S. 149.
- 12) Keaton, C. M. Soil Science **43**, 401 (1937).
- 13) *Graves* und *Anderson*, J. Nutr. **11**, 111 (1936).
- 14) *Maquenne* und *Demoussy*, C. R. **168**, 489 und **169**, 937 (1919).
- 15) Hibbord P. L. Soil Science **49**, 63 (1940).
- 16) Rao, ALS Current Science **6**, 23 (1937).
(Zitate nach *Monier-Williams*¹⁾.
- 17) *R. E. Rutz*, The Normal Occurrence of Zinc in Biolog. Materials, J. Industr. Hyg. **8**, 177 (1926).
- 18) *Hawksley*, Proc. Roy. Soc. Med. **27**, 1066 (1934).
- 19) Irmes, Proc. Roy. Soc. Med. **29**, 406 (1936).
(Zit. nach ¹⁾, S. 8)
- 20) *H. Kruse*, Wasser, S. 32/33.