© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Oxalsaures Ammon als pilzliches Stoffwechselprodukt bei Ernährung durch Eiweiss.

Von
Dr. C. Wehmer.

Es ist bekannt, dass im Stoffwechsel von Pilzen und Bakterien — analog wie in dem der höheren Pflanzen — Substanzen gebildet werden können, denen unter Umständen eine besondere Bedeutung insofern zukommt, als sie auf die Lebensvorgänge von Organismen anderer Qualität von stark schädigender Wirkung sind. Im allgemeinen ist aber unsere Kenntnis dieser Prozesse und insbesondere der für sie massgebenden Bedingungen, noch eine lückenhafte, und Untersuchungen, die sich einen näheren Einblick in diese zum Ziel setzen, aus mehreren Gründen erwünscht.

Ein Zwang, dass solchen Nebenprodukten des Stoffwechsels allgemein eine spezifische Giftwirkung zukommt, besteht natürlich nicht, und wir würden unsere Kenntnis physiologischer Vorgänge wenig vertiefen, wenn wir — allgemeinere Gesichtspunkte aus dem Auge lassend — dem Verfolg von Stoffwechselfragen Aufmerksamkeit nur mit Rücksicht auf jene schenken wollten; es werden im Gegenteil auch hier zunächst nur von praktischen Interessen sich fernhaltende Studien fördernd sein.

Während die Hauptprodukte des pflanzlichen Umsatzes im wesentlichen die gleichen sind, sodass der in die Zelle eingeführte Zucker bei Kryptogamen wie Phanerogamen das Material für die Baustoffe (Cellulose, Eiweiss) und die produzierte Kohlensäure liefert, wird die Qualität der Nebenprodukte[1]) von der Natur der Species, den obwaltenden

[1]) Hierher gehören auch die Produkte der Gährungserscheinungen (Alkohol, organische Säuren), obschon solche nicht Endprodukte darstellen, sondern weiterhin im Stoffwechsel wieder verarbeitet werden können.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Bedingungen, und insbesondere von der Art der Nahrung, d. h. der chemischen Zusammensetzung des verarbeiteten Materials, in nicht seltenen Fällen erheblich beeinflusst. Dieser letztere Fall, als bisher wenig beachtet, soll an diesem Orte nähere Erörterung finden, und legen wir derselben mit einer Reihe von Pilzen (insbesondere Aspergillus niger) angestellte Untersuchungen zu grunde.[1])

Obschon naturgemäss ein verschiedener Effekt erzielt wird, wenn einem Organismus als Stickstoffquelle einmal salpetersaures Kali, ein ander mal Salmiak oder schwefelsaures Ammoniak geboten wird, so ist in den bisherigen zahlreichen ernährungsphysiologischen Arbeiten doch diesem Moment nur ein untergeordnetes Gewicht beigelegt, indem eine Betonung desselben durchweg vermisst wird. Da für die Pflanze nur der Stickstoff dieser Verbindungen zunächst in Frage kommt, so muss bei Verarbeitung der Salpetersäure eine gewisse Menge einer Basis (Kali), bei der von Ammoniak aus dem Chlorammon etc. jedoch eine Säure disponibel werden, und wir haben hier demnach bereits einen sehr durchsichtigen Fall der Entstehung qualitativ verschiedener Nebenprodukte, welche überdies — worauf nur nebenbei hingewiesen sein mag — den Stoffwechsel in ganz verschiedener Weise beeinflussen können.

Ähnlich stellt sich die Sachlage nun bei Betrachtung der organischen Nährstoffe, die in weit ergiebigerer Weise in der Zelle umgesetzt werden. Wählen wir das eine Mal Zucker, ein ander Mal Weinsäure, ein drittes Mal weinsaures Kali oder -Ammoniak, so werden die zwei ersten glatt in Pilzsubstanz und Kohlensäure übergeführt, gleiches kann aber mit den zwei letzten nicht stattfinden, da das mit der Weinsäure verbundene Kali oder Ammoniak nicht in gleichem Maasse

[1]) Dieselben wurden in dem unter Leitung des Herrn Geheimrat Professor Dr. W. Pfeffer stehenden Botanischen Institut zu Leipzig. ausgeführt. Der Liberalität, mit der die Hilfsmittel des Instituts dem Verfasser zur Verfügung gestellt, insbesondere aber des wohlwollenden Interesses und der wertvollen Unterstützung, die demselben von Seiten des Leiters überall zu teil wurden, wird derselbe dauernd in Dankbarkeit gedenken.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

wie diese verbraucht wird, und deshalb als Nebenprodukt abgeschieden werden muss. Conform liegt der Fall nun bei der Verarbeitung von Eiweiss. Bei dem hohen Stickstoffgehalt desselben ist eine glatte Umformung in Körpersubstanz ausgeschlossen, denn zunächst ist die Cellulose der Pilzzelle stickstofffrei und weiterhin ergiebt der Atmungsprozess ein ebensolches Produkt, sodass es sich frägt, in welcher Form der bei der Zerspaltung des Eiweissmoleküls disponibel werdende Stickstoff aus dem Stoffwechsel ausscheidet. Das ist im übrigen ja eine ähnliche Sachlage, wie sie uns bei der Ernährung des tierischen resp. menschlichen Körpers entgegentritt, und die Frage hat bereits in Hinblick hierauf einiges Interesse.

Der Möglichkeiten sind a priori mehrere gegeben.

Zunächst könnte es sich um die Abspaltung elementaren Stickstoffs handeln, dann könnte es zur Bildung von Ammoniak bez. eines Salzes desselben kommen, und endlich wäre es denkbar, dass irgend welche kompliziertere Verbindungen — Harnstoff, Harnsäure, sowie anderweitige Derivate des Ammoniaks — resultieren. Sichere Beispiele für den ersten Fall sind bisher kaum bekannt geworden oder doch sehr selten, dagegen wissen wir, dass Ammoniak als Eiweisszerspaltungsprodukt im Stoffwechsel von Bakterien mehrfach auftritt[1]), während bei tierischen Organismen der Stickstoff des Eiweiss den Körper vorzugsweise in der Form von Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, einiger Ammoniaksalze etc. wieder verlässt, und es bliebe immerhin fraglich, welcher dieser Fälle für unsere Pilze zutrifft. Hierüber konnten nur geeignete Versuche entscheiden.

Diese wurden in der Weise angestellt, dass auf Peptonlösungen verschiedener Konzentration mit den üblichen Nährsalzen, Reinkulturen der Pilze gezogen, und zu verschiedenen Zeitpunkten die in der Kulturflüssigkeit gebildeten Produkte bestimmt wurden. Vorsichtiges Einengen zur

[1]) Qualitativer Nachweis durch Auftreten von Kristallen der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia in Kulturen, doch wurden auch Derivate verschiedener Art isolirt.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Kristallisation und Reinigen der Masse durch Umkristallisiren event. unter Zuhilfenahme entfärbender Mittel reicht im allgemeinen zu deren Isolirung aus.

Ein- und Austritt von Stoffen findet bei der Pilzzelle natürlich grade so wie in andern Fällen statt; Nutzbares wird aufgenommen und verarbeitet, Verbrauchtes wieder abgegeben, sodass sich dieses bei gleichzeitigem allmählichen Verschwinden des Peptons in der Kulturflüssigkeit ansammelt.

Die Untersuchung dieser ergab nun, dass ein beträchtlicher Teil des Peptons in oxalsaures Ammoniak übergeführt wird, indem aus Kulturen mit 5 gr desselben ca. 1 — 2 gr kristallisirtes Ammonoxalat [1]) gewonnen wurde. Es verdient dieser Punkt aber eine etwas eingehendere Erörterung, da nicht alle Pilzspecies sich hier übereinstimmend verhalten. Allgemein vermag man festzustellen, dass als Zerspaltungsprodukt zunächst Ammoniak auftritt, während Oxalsäure unter Umständen fehlen kann. Die Existenz desselben in freiem Zustande oder als kohlensaures Salz — gegen welche beiden Möglichkeiten übrigens schon die noch häufig beobachtete lakmusrötende Eigenschaft der Nährlösung spricht — ist aber so gut wie ausgeschlossen, da beide Verbindungen als relativ starke Gifte schon die Pilzentwicklung nicht ermöglichen würden. Es muss in diesen Fällen also eine andere Säure die Bindung jenes übernehmen, und als solche kann auch thatsächlich die Phosphorsäure des primären Kaliumphosphats (als Bestandteil der Mineralnährlösung) in betracht kommen. Nun lassen sich aber die Bedingungen durch Ausschluss dieses modifizieren, und wir sehen nunmehr das Auftreten von Oxalsäure genau in der dem disponibel werdenden Ammoniak entsprechenden Menge. Die Abspaltung dieses ist demnach das Primäre, und sie hat ein gleichzeitiges Auftreten von Oxalsäure zur Folge — es reguliert also die Basis die Entstehung einer Säure, ein Vorgang, auf dessen event. Bedeutung für pflanz-

[1]) Identifizierung der Säure durch Überführen in das Kalksalz mit folgender Analyse desselben, der Basis durch Austreiben mit Kalk (in der Kälte) und Darstellung des Platindoppelsalzes. Ausführliche Angaben a. a. O.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

liche Verhältnisse bereits vor längerer Zeit von Pfeffer[1]) aufmerksam gemacht wurde. Dementsprechend können wir auch durch geeignete Eingriffe die Oxalsäurebildung wieder ganz unterdrücken, indem wir beispielsweise der Kultur eine gewisse Quantität Salzsäure oder Phosphorsäure zusetzen.

Nicht immer freilich hat eine derartige Regulation beim Eiweisskonsum statt, denn die potentiell gegebene Oxalsäure wird im Stoffwechsel gewisser Pilze (Peziza-Arten, Penicillium etc.) mehr oder weniger leicht weiter zersetzt; damit ist natürlich auch der Entwickelung ein Ziel gesetzt, und es ist eine eiweissartige Verbindung in solchen Fällen ein minderwertiges Substrat. Hiermit ergiebt sich ein nicht unwesentlicher Gesichtspunkt für Beurteilung der ernährungsphysiologischen Bedeutung einer organischen Verbindung.

Den Beweis, dass das gebildete Ammoniak ausschliesslich dem Eiweiss, und nicht etwa dem Stickstoffsalz der Mineralsalzlösung, entstammt, können wir weiterhin direkt durch Ausschalten dieses führen, da das Wachstum des Pilzes damit in keiner Weise beeinträchtigt wird.

An einigen Zahlen sei die Menge der in den Nährlösungen sich ansammelnden Oxalsäure demonstrirt. So wurden aus ca. 5 Wochen alten Kulturen in verschiedenen Versuchen mit 1,5 gr Pepton, an oxalsaurem Kalk gefallt:

0,418 gr
0,525 „
0,530 „
0,514 „
0,532 „

Aus solchen mit 5 gr Pepton dagegen:

2,020 gr
2,120 „

Die gute Übereinstimmung der Zahlen zeigt die Regelmässigkeit des Prozesses. Jüngere Kulturen sind entsprechend ärmer, da naturgemäss bei der andauernden Zertrümmerung von Eiweiss im Atmungsprozess (auch bei suspendirtem Wachstum) das Maximum von Ammonoxalat auf die ältesten

[1]) Lehrbuch der Pflanzenphysiologie B. I. p. 304.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

entfallen muss. Dass die Festlegung einer so erheblichen Kohlenstoffmenge als Oxalsäure die Kohlensäureproduktion im Atmungsprozess nicht unwesentlich beeinflussen muss, sei hier nur nebenbei erwähnt, da ich mich darüber a. a. o.[1]) ausführlicher ausgesprochen.

Eine Berechnung, welche die Stickstoffmengen des Ammonoxalats und des angewandten Peptons vergleicht, ergiebt dass bis über die Hälfte des Pepton-Stickstoffs in jenes umgesetzt wurde;[2]) dabei ist aber zu berücksichtigen, dass ein völliger Konsum desselben in den angezogenen Kulturen noch nicht stattgefunden hatte.

Es ist das oxalsaure Ammon — welches unter andern Verhältnissen wiederum als Stickstoffquelle dienen kann — unter den vorliegenden Umständen als Endprodukt des Stoffwechsels zu betrachten, und damit nimmt es für unseren Fall denselben Rang ein, wie er sonst dem kohlensauren Ammon, dem Harnstoff etc. zukommt, wenn Bakterien oder tierische Organismen bei reiner Eiweissnahrung gehalten werden. Thatsächlich stehen diese drei Verbindungen, welche die Form darstellen, in welcher der Stickstoff sehr verbreitet wieder aus dem Stoffwechsel ausscheidet, ja auch in einer nahen inneren Beziehung zu einander, denn der Harnstoff steht als Diamid der Kohlensäure dem kohlensauren Ammon[3]) nahe, während wir zu der Formel dieses durch

[1]) C. Wehmer „Entstehung und physiologische Bedeutung der Oxalsäure im Stoffwechsel einiger Pilze". Botan. Ztg. 1891. Desgl. i. Ber. d. D. botan. Gesellsch. 1891. Heft VI. p 169. Heft VII. p. 218. Weitere Beiträge zu d. Frage gab ich in: Landw. Versuchsstat. B. 40, p. 109.

[2]) Der Stickstoffgehalt des Peptons und oxals. Ammons (neutrales S.) stellt sich ungefähr zu 15 und 22%. — Auf die quantitativen Verhältnisse ist a. a. O näher einzugehen.

[3]) Harnstoff wird von gewissen Bakterien wieder in Kohlensäure und Ammon umgesetzt, und die grünen Pflanzen verarbeiten diese bekanntlich zu Kohlenhydrat und Eiweiss, dessen Stickstoff dann den Tierkörper wiederum als Harnstoff etc. verlässt, im übrigen auch bei seinem direkten Zerfall unter Mitwirkung von Bakterien Kohlensäure und Ammoniak liefert. Neuerdings kennen wir freilich auch chlorophyllfreie Pflanzen (Bakterien), welche die Synthese dieser beiden zu Eiweiss ausführen.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Abspaltung einer Carboxylgruppe aus dem Molekül des Ammonoxalats gelangen. Durch das Mittelglied des Oxamids ist ein direkter Übergang vom Harnstoff zum oxalsauren Ammon gegeben und die Beziehungen kommen unmittelbar in folgenden Formeln zum Ausdruck:

$COONH_4$	$CO\begin{matrix}ONH_4\\ONH_4\end{matrix}$	$CONH_2$	$CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$
$COONH_4$		$CONH_2$	
Ammonoxalat.	Ammoncarbonat.	Oxamid.	Harnstoff.

Wie im tierischen Stoffwechsel insbesondere die Quantität des entleerten Harnstoffs unter dem bestimmenden Einflusse der Nahrung steht, und reichlichere Eiweisszufuhr jene begünstigt, so können wir gleiches in einigen Fällen auch für unsere Pilze zeigen, wo z. B. bei Mucor stolonifer Ehrb. die Beigabe von Zucker den Peptonkonsum herabsetzt, und ganz allgemein von den untersuchten Pilzen bei reiner Zuckernahrung Ammonoxalat überall nicht, oder doch in nicht sicher nachweisbarer Menge abgespalten wird. Andererseits sehen wir auch dort Besonderheiten des Stoffwechsels sich insofern geltend machen, als bald Harnstoff, bald vorwiegend Harnsäure (in der Form des Kalksalzes etc.) auftritt,[1]) und im ganzen stehen auch diese beiden wieder in einem ähnlichen Verhältnis zu einander wie das Ammoncarbonat zum Ammonoxalat, indem ersterer das Produkt einer weiteren Oxydation der Harnsäure ist. Es muss im übrigen der Stoffwechsel die Produkte jeweilig in einer für ihn selbst nicht nachteiligen Form ergeben, sodass wir dementsprechend bei unserem Pilz oxalsaures, und nicht kohlensaures Ammon auftreten sehen, während andererseits die reichliche Ansammlung oxalsaurer Salze in Organen des

[1]) Letzteres bekanntlich bei Reptilien, Vogeln etc während bei carnivoren Säugetieren vorwiegend Harnstoff, bei herbivoren Hippursäure erscheint. Nahrung und andere Umstände spielen jedoch mit, und mehrfach sind auch andere stickstoffhaltige Substanzen, wenn auch in geringerer Menge nachgewiesen, so Kreatinin, Xanthin, Sarkosin, Ammoniak frei und in Salzen (darunter oxalursaures A.) etc. — Leucin, Tyrosin etc. treten auch als Stoffwechselprodukte - obschon wohl nur intermediär — von Bakterien auf, und auch bei höheren Pflanzen finden wir komplizirtere Ammoniakderivate sehr verbreitet.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Tierkörpers auf grund deren Wirkung ausgeschlossen sein dürfte, im übrigen auch wohl bereits unter den obwaltenden Verhältnissen nicht annehmbar ist. Dass sie nichtsdestoweniger unter pathologischen Umständen sich realisieren kann, ist ja bekannt, und dies findet wieder ein entsprechendes Seitenstück in der Thatsache, dass auch der pilzliche Stoffwechsel an Stelle von Oxalaten, Carbonate ergeben kann, die aber nunmehr durch ihre nachteilige Wirkung seinen Fortbestand in Frage stellen. Der normale Ablauf der Lebensvorgänge ist überall an ganz bestimmte Bedingungen gebunden, und eine Änderung in diesen hat nicht selten den Erfolg, dass der Organismus durch seine Thätigkeit sich selbst zu Grunde richtet, indem nunmehr der Chemismus das Auftreten von Stoffen ergiebt, die ihn selbst aufheben.

Aus der Thatsache des reichlichen Ammoniak-Auftretens beim Eiweissumsatz kann natürlich nicht die Berechtigung der Annahme seiner Beteiligung an der Konstitution desselben hergeleitet werden,[1]) obschon es immerhin sehr wahrscheinlich, dass Amido- oder Imidogruppen am Aufbau des Moleküls beteiligt sind. Der Vorgang seiner Verarbeitung stellt sich in seinem Effekt so dar, dass eine Zerspaltung in stickstoffhaltige und -freie Gruppen, von denen die letzteren dem Konsum unterliegen, stattfindet. Analog der Verarbeitung des weinsauren Ammons erleiden diese teilweise eine Umformung in Pilzsubstanz, zum überwiegenden Teil jedoch eine Zertrümmerung im Atmungsprozess, und die einzelnen Phasen dieses[2]) sind demnach kaum wesentlich verschieden von denen, wie sie bei Verarbeitung stickstofffreien Materials sich abspielen.

[1]) So findet Ammoniakbildung auch bei der Gährung von Harnstoff und Harnsäure statt. In betreff der letzteren vergl. Fausto u. Sestini, Landw. Versuchsst. 1890, p 157. Sein Auftreten bei Oxydation oder Zerspaltung von Eiweiss durch chemische Agentien ist seit lange bekannt.

[2]) Näheres bei Pfeffer, l. c. p. 300 u. 351 und Hermann „Lehrbuch der Physiologie“ p 110 (9. Aufl.) Ersterer weist darauf hin, dass die Verarbeitung von Proteïnstoffen im Atmungsprozess wohl allgemeiner für Pflanzen zutrifft. l. c. p. 355. Vergl. auch Voit „Gesammt-Stoffwechsel“ I., p. 282.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Jahresbericht der Naturhistorischen Gesellschaft zu Hannover

Jahr/Year: 1889-1891

Band/Volume: 40-41

Autor(en)/Author(s): Wehmer Carl Friedrich Wilhelm

Artikel/Article: Oxalsaures Ammon als pilzliches Stoffwechselprodukt bei Ernährung durch Eiweiss 99-106