

Undersøgelser over den erhvervsmæssige afsvampning

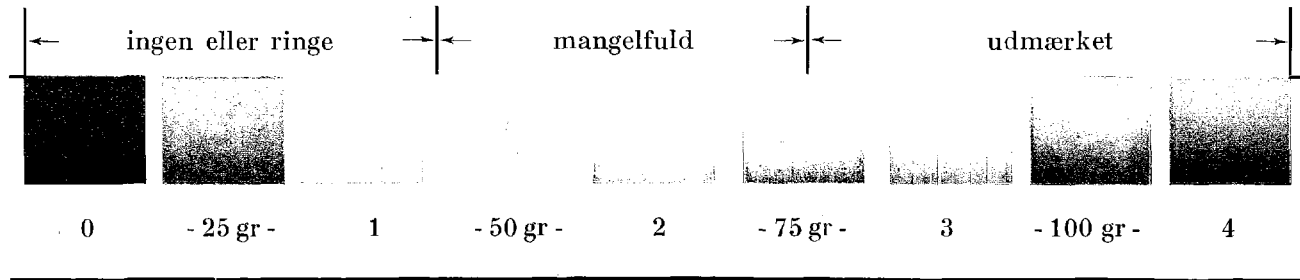
AF CHR. STAPEL, J. P. SKOU OG O. A. MARTINS


OVERSIGT OVER INDHOLDET	Side
1. Indledning	64
2. Afsvampningens formål og betydning	65
3. Afsvampningens udførelse	67
4. Undersøgelser over afsvampningsarbejdets kva- litet	69
5. Afsvampningsmaskinerne og deres betjening ..	75
6. Nogle metoder til påvisning af afsvampning med kviksølvholdige midler	81
a. Farvestofmetoder	81
b. Biologisk påvisning af afsvampningsmidler	83
c. Kemisk påvisning af kviksølvmidler	88
7. Dithizonanalysen	91
8. Særskilte undersøgelser over dithizonmetoden ..	93
9. Konklusion og oversigt	107
10. Summary	109
11. Litteratur	111

1. Indledning

Ved Statens plantepatologiske Forsøg påbegyndtes i efteråret 1954 en undersøgelse over den erhvervsmæssige afsvampning, og resultaterne herfra blev i december 1955 forelagt på Planteavl-Årsmødet. Der blev herved nedsat et udvalg til at arbejde videre med sagen. Udvalget bestod af konsulenterne H. K. OLSEN, Odense, og NIELS PEDERSEN, Århus, forstander KNUD HANSEN, Statens Redskabsprøver, Bygholm, apoteker O. A. MARTINS, Kemikaliekontrollen, Springforbi, og afdelingsbestyrer CHR. STAPEL, Statens plantepatologiske Forsøg, Lyngby, med sidstnævnte som formand. Efter konsulent H. K. Olsens død tiltrådte konsulent J. LINDEGAARD, Odense. Lic. agro. J. P. SKOU har uofficielt fungeret som sekretær for udvalget.

Farveskala til bedømmelse af afsvampningsgrad



Tavlen er udarbejdet på grundlag af tøringsmidler med  1,5 % Hg.

Udvalget har ledet arbejdet, der i hovedsagen er foretaget på Statens plantepatologiske Forsøg og Kemikaliekontrollen med velvillig støtte af forstander E. GRAM og forstander J. L. SCHNICKER, og udvalget har afsluttet arbejdet ved overfor Planteavlslårmødet i december 1958 at redegøre for arbejdet og indstille til årsmødet, at det søger en kontrol med den erhvervsmæssige afsvampning fremmet.

Ved Statens Redskabsprøver udførtes i årene 1944-49 en række undersøgelser (ikke publicerede) over afsvampningsmaskiner, og dette arbejde har været af værdi for udvalget til belysning af maskinernes arbejdssevne.

Ved Statens plantepatologiske Forsøg har cand. agro. ARNE JENSEN og stud. polyt. F. HØY HANSEN og ved Kemikaliekontrollen laboratorieassistent LISE MILVANG JENSEN, bistået ved undersøgelserne. Til undersøgelse over biologisk kontrol har Centraalbureau voor Schimmelcultures i Baarn, Holland, velvilligst overladt os renkulturer af svampe, og lic. agro. HENRIK ALBERT JØRGENSEN har bistået ved rendyrkningen og forsøgene med disse svampe. Landbrugsministeriet har af »Bekæmpelsesmiddelfonden« bevilget 4.000 kr. til de særlige undersøgelser, som blev foretaget ved Kemikaliekontrollen.

Udvalget, forfatterne og de implicerede institutioner takker Landbrugsministeriet for bevillingen, og medarbejderne, herunder også planteavlskonsulenter over hele landet, for bistand ved arbejdet.

På udvalgets og institutionernes vegne aflægger forfatterne den efterfølgende beretning.

2. Afsvampningens formål og betydning

Der dyrkes i Danmark korn på et areal af 1,4 millioner hektar, svarende til ca. 50 pct. af det sædskiftemæssige landbrugsareal. Til støtte for det bedst mulige resultat af denne omfangsrige korndyrkning foreligger der en lang række dyrkningsanvisninger, der stadig holdes à jour af den samlede forsøgs- og oplysningsvirksomhed, og et betydningsfuldt led i disse dyrkningsanvisninger er afsvampning af sædekornet.

Hærgende angreb af sædekornssygdomme som stinkbrand, stængelbrand, sribesygge o. lign., der tidligere kunne reducere avlen til det halve eller endnu mindre, er et forlængst overstået stadium, ja, i de sidste 25-30 år har det hørt til sjældenhederne, at man har kunnet påvise nævneværdigt af disse ellers let synlige sygdomme i kornmarkerne. Dette gode resultat skyldes bl.a. de organiske, kviksølvholdige afsvampningsmidler, der siden 1920'erne fik indpas i stedet for blåsten, formalin o.lign. ældre midler (E. GRAM 1925, 1929 og 1931). De kviksølvholdige midler var ikke blot alsidige og særdeles effektive, men også relativt billige og lette at anvende, så brugen i praksis voldte ikke større besvær.

Afsvampning af sædekornet fik i løbet af forbavsende kort tid et meget stort omfang, og det medførte som nævnt, at de alvorlige, synlige sædekornssygdomme hurtigt blev en sjældenhed. Det var ikke mærkeligt, at mangan landmand måske tænkte, at nu kunne fortsat afsvampning da undværes, men erfaringen viste hurtigt, hvad man måtte vente, at undladt afsvampning gennem flere år ofte medførte stærk opformering af de farlige sygdomme.

I årene 1931-49 foretog landbo- og husmandsforeningernes kemikalieudvalg under konsulent H. K. OLSENS ledelse en række udbytteforsøg i korn for at belyse afsvampningens økonomi. Udgangsmaterialet i disse forsøg var almindeligt, tilsyneladende sundt sædekorn, som det foreligger i almindelig praksis. Resultatet af forsøgene (H. K. OLSEN 1949), som er opført i tabel 1, viser, at det gennemsnitlige merudbytte for afsvampning var 90 kg hvede og rug, 100 kg byg og 60 kg havre, alt pr. ha. Det er resultaterne fra disse forsøg, der danner grundlaget for den vejledning, som siger, at al kornudsæd bør afsvampes hvert år.

Tabel 1. Forsøg med afsvampningens økonomi 1931—1949

Kornart	Antal forsøg	Gens. merudbytte for afsvampning kg kærne pr. ha
Hvede.....	56	90
Rug.....	131	90
Byg.....	129	100
Havre.....	118	60
I alt og gennemsnit.....	434	80

En undersøgelse, foretaget af Det statistiske Departement i 1944 viste, at der dengang blev afsvampet 94 pct. af hveden, 51 pct. af rugen, 83 pct. af byggen, 62 pct. af havren og 50 pct. af blandsæden eller i gennemsnit for samtlige kornarter 66 pct., d.v.s. to trediedele af alt sædekornet (H. INGVAR D PETERSEN, 1945). Siden da er der utvivlsomt sket en fremgang i afsvampningen, og regnes der nu med, at ca. 80 pct. af sædekornet afsvampes, og det gennemsnitlige merudbytte for alle kornarter er 80 kg kærne pr. ha, betyder det for Danmarks kornareal på 1,4 millioner hektar et samlet årligt merudbytte på ca. 900.000 hkg korn repræsenterende en værdi af ca. 40 millioner kroner.

3. Afsvampningens udførelse

De kviksølvholdige afsvampningsmidler betød ikke blot en mere effektiv sygdomsbekæmpelse, men det betød også lettelse af afsvampningsarbejdet. Blåsten og formalin kunne kun anvendes ved overbrusning af sædekornet med ret store væskemængder og gentagne omskovlinger for at få en ensartet fordeling. Herved blev kornet meget vådt, så det måtte sås snarest efter behandlingen, og det betød, at afsvampningen i praksis måtte udføres ude på gårdene umiddelbart før såningen. Under de forhold blev det faktisk kun hvede, som blev afsvampet nogenlunde regelmæssigt, og det var frykten for stinkbrand, der drev landmændene til at udføre denne ret besværlige behandling. Stængelbrand i rug og sribesyge i byg kunne dengang optræde lige så alvorligt og tabgivende som stinkbrand i hveden og altså begrunde en afsvampning også af rugen og byggen, men disse sygdomme var ikke så iøjnefaldende og direkte generende som stinkbranden og medførte derfor, at landmændene sjældent påtog sig besværet med at afsvampe disse kornarter.

Med kviksølvmidlerne ændredes det tekniske ved afsvampningen. Det blev nu muligt at nøjes med ganske små væskemængder, den såkaldte fugtbejdsning eller endog at bruge midlerne tørt ved tørbejdsning. Hermed skabtes der mulighed for at forlægge bejds-

ningen fra gårdene til sædekornsleverandører og fremavlsvirksomheder, og det blev snart almindeligt, at de egentlige sædekornsfirmaer leverede udsæden i afsvampet tilstand. Kontinuerligt arbejdende afsvampningsmaskiner blev sat ind i tilslutning til rense- og sorteremaskinerne, således at der ikke krævedes en ny arbejdsgang ved afsvampningen. Snart blev det også almindeligt, at kornhandlere, købmænd og møllere kunne foretage afsvampning i tilslutning til oprensning af kornet, således at landmændene kunne lade deres eget sædekorn oprense og afsvampe disse steder. Ofte er det vist sådan, at det frarensede, der ville være af tvivlsom værdi som bestanddel af sædekornet, repræsenterer en foderværdi, der stort set betaler afsvampningen, således at finansieringen af denne næppe føles som noget problem.

Følgen af denne lette og naturlige arbejdsgang er da også blevet, at næsten alt det sædekorn, der afsvampes her i landet, afsvampes på de såkaldte »afsvampningsanstalter«, altså hos sædekornsfirmaer, kornhandlere, købmænd, møllere o.lign., som landmændene alligevel er i kontakt med.

Ved den af Statistisk Departement i 1944 foretagne undersøgelse over afsvampningens omfang i Danmark fandtes det, at godt tre fjerdedele af sædekornet blev afsvampet på afsvampningsanstalterne, medens kun en fjerdedel blev afsvampet hjemme på ejendommene. Siden da er der utvivlsomt sket en forøgelse af den erhvervsmæssige afsvampning, således at det skønnes, at næsten alt sædekornet efterhånden afsvampes på afsvampningsanstalterne. Udviklingen er da også gået i retning af oprettelse af flere og flere afsvampningsanstalter. I 1944 fandtes der ca. 800, medens der i 1958 fandtes omkring 1100, d.v.s. een afsvampningsanstalt for hver 180-200 landbrug. På fig. 1 ses, hvor tæt og jævnt de er fordelt over landet.

Når udviklingen i retning af erhvervsmæssig afsvampning på afsvampningsanstalter har været så hurtig og gennemgribende, skyldes det dog ikke blot, at det teknisk har været muligt med henblik på afsvampningsmidler, afsvampningsmaskiner og transport, men også, at landbruget i langt højere grad nu end tidligere anskaffer nyt sædekorn, det sidste understøttet af en levende forædlings- og forsøgsvirksomhed og af et omfattende fremavlsarbejde.

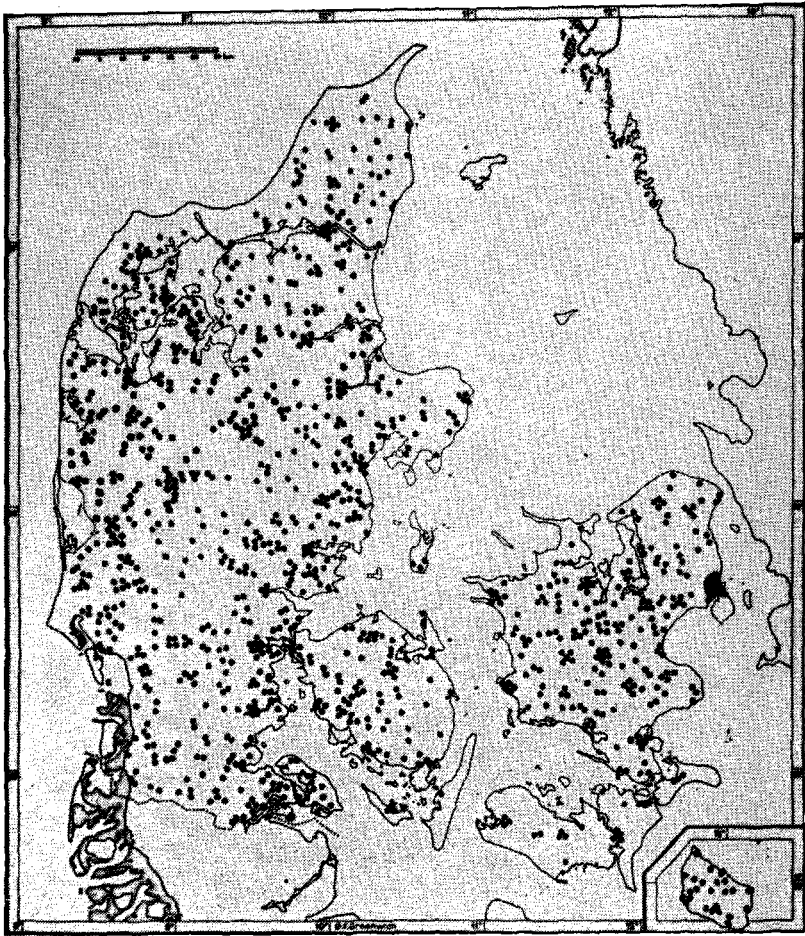


Fig. 1. Afsvampningsanstalter i Danmark, i alt ca. 1100

4. Undersøgelser over afsvampningsarbejdets kvalitet

Ved Statens plantepatologiske Forsøg har man jævnligt været vidne til dårlig spiring i kornmarker, hvor en nærmere undersøgelse har vist, at skaden skyldes mangelfuld afsvampning. Det har oftest drejet sig om et sygdomsbillede med mangelfuld spiring som følge af spiringsfusariose, hvor spirene er svage og stærkt krøllede uden evne til at vokse op over jordoverfladen (fig. 2). I disse tilfælde har det drejet sig om underdosering af af-



Fig. 2. Spiringsfusariose på spirende korn

svampningsmidlet, ofte så stærk underdosering, at afsvampningsmidlet slet ikke har kunnet påvises. Sjældnere har den mangelfulde spiring været forårsaget af overdosering, der ytrer sig ved, at spirerne bliver korte og stærkt opsvulmede (fig. 3 og 4). Undertiden har skaden i marken været fordelt på en sådan måde, at det tydeligt kunne ses, at den har været knyttet til de enkelte sække i partiet, altså med tydelige tegn på, at afsvampningsmaskinerne har arbejdet uregelmæssigt.

Sådanne tilfælde fra praksis har gjort det ønskeligt at få en mere systematisk undersøgelse over afsvampningens tilstand ud over landet. Det har for så vidt været et ønske lige så længe, som afsvampning har været udført erhvervsmæssigt, men man har manglet en let anvendelig og sikker kontrolmetode til formålet. I afsnit 6 gøres der rede for forskellige metoder, blandt hvilke dithizonmetoden efter vort skøn har vist sig egnet til en sådan undersøgelse.

I foråret 1955 påbegyndtes da en systematisk undersøgelse ved

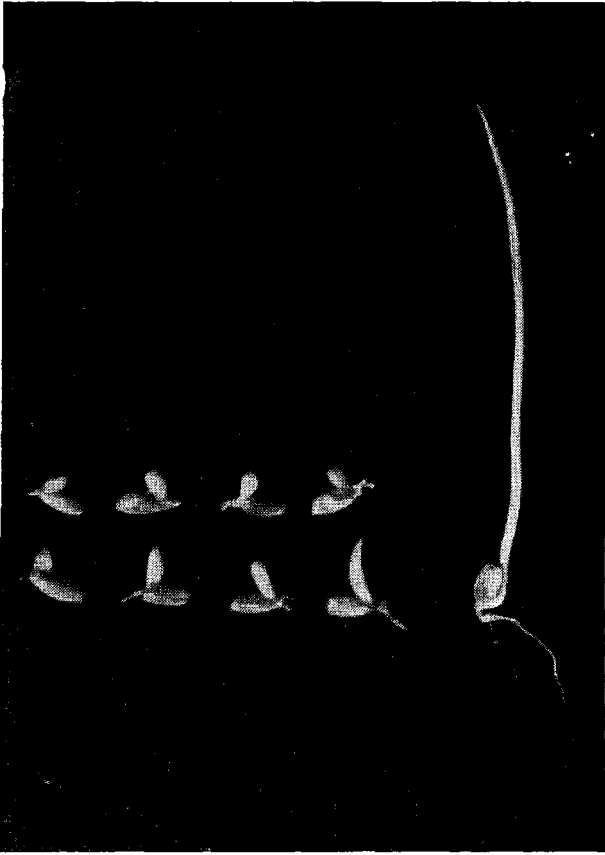


Fig. 3. Skade efter overdosering af kviksølvmiddel

Statens plantepatologiske Forsøg, idet der ved planteavlskon-sulenternes hjælp indsamledes kornprøver (byg og havre) over hele landet til nærmere kontrol. Prøverne blev taget på landbrugsejen-domme af sædekornspartier, som var købt som afsvampede, og hvor det af etiketten på sækkene tydeligt fremgik, at indholdet skulle være afsvampet. Der blev ved denne første undersøgelse i reglen kun taget een prøve stammende fra een sæk i partiet, således at de 411 prøver, der blev indsamlet, stort set repræsen-terede lige så mange partier.

I tabel 2 ses det, at af de 411 prøver fra foråret 1955 viste 70,3

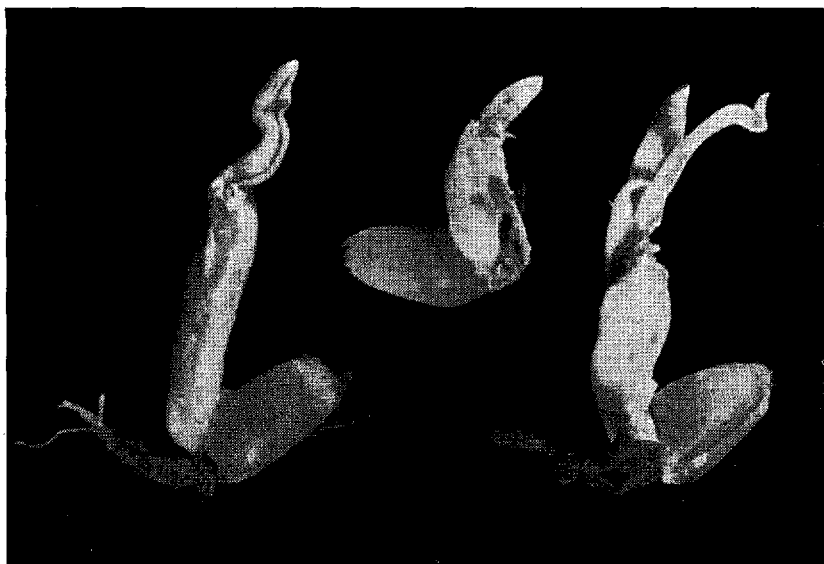


Fig. 4. Skade efter overdosering af kviksølvmiddel

Tabel 2. Undersøgelser over den erhvervsmæssige afsvampning 1955—1958

År og sæson	Antal prøver	God afsvampning %	Mangelfuld afsvampning %	Ingen eller ringe afsv. %
1955, forår.....	411	70.3	20.0	9.7
» efterår.....	114	72.0	14.0	14.0
1956, forår.....	355	69.6	15.8	14.6
» efterår.....	117	65.0	21.3	13.7
1957, forår.....	402	75.6	15.0	9.4
1958, forår.....	638	80.0	7.9	12.1
I alt og procent	2037	72.1	15.7	12.2

pct. god afsvampning, 20,0 pct. viste mangelfuld afsvampning og 9,7 pct. viste ingen eller meget ringe afsvampning. En fornyet undersøgelse ved efterårssåningen i 1955, hvor der på samme måde som ovenfor blev indsamlet 114 prøver af rug og hvede, gav stort set samme resultat, idet 72 pct. af prøverne viste god afsvampning, 14 pct. mangelfuld og 14 pct. viste ingen eller meget ringe afsvampning.

I månedsoversigt nr. 347 fra Statens plantepatologiske Forsøg for juli 1955 blev resultaterne fra foråret 1955 offentliggjort (STAPEL & SKOU 1955), og særtryk af meddelelsen sendtes til samtlige os bekendte (i alt godt 1000) afsvampningsanstalter, således at de herved blev underrettet om, at en undersøgelse var i gang. Samtidig fik de firmaer, som var repræsenteret med prøver ved undersøgelserne, i anbefalet brev meddelelse om, hvorledes deres egne prøver lå. I marts 1956 fik samtlige afsvampningsanstalter meddelelse om resultaterne af undersøgelsen fra efteråret 1955, og man forventede efter disse to varskoer, at der skulle være indtrådt en væsentlig forbedring til foråret 1956.

Dette blev imidlertid ikke tilfældet. I tabel 2 ses, at af de 355 prøver fra foråret 1956 viste kun 69,6 pct. god afsvampning, 15,8 pct. mangelfuld og 14,6 pct. ingen eller meget ringe afsvampning. Resultaterne offentliggjordes i månedsoversigt nr. 354 for juli 1956 (STAPEL & SKOU, 1956), og de sendtes i august samme år til samtlige afsvampningsanstalter, ligesom de repræsenterede firmaer igen i anbefalet brev fik meddelelse om deres egne prøver.

Atter forventedes det, at denne vejledning skulle sætte sig spor i en forbedring, men resultaterne fra undersøgelsen i efteråret 1956 blev ikke desto mindre de hidtil ringeste, idet de 117 prøver viste, at kun 65,0 pct. var godt afsvampet, medens 21,3 pct. viste mangelfuld og 13,7 pct. ringe eller slet ingen afsvampning.

Herefter skønnedes det ikke muligt at nå videre ad vejledningens vej, og man koncentrerede fra foråret 1957 arbejdet om at finde årsagen til de dårlige resultater, og om en mere indgående undersøgelse af analysemetoden (dithizonprøven) med henblik på muligheden af en offentlig kontrol med afsvampningen.

Med hensyn til årsagen til de dårlige resultater lå det nær at antage, at mange af de forhåndenværende afsvampningsmaskiner simpelthen var for dårlige til at kunne præstere en god afsvampning. I afsnit 5 side 75, gøres der nærmere rede for undersøgelser og betragtninger herover. Der skal her blot bemærkes, at selv om mange maskiner ikke er alt for gode, så skønnes det, at det ofte mere er den menneskelige faktor, der har svigtet end den rent maskinelle.

I 1957 og 1958 blev prøver til undersøgelse udtaget på en anden måde end i de foregående år. Medens der oprindeligt blev taget

Tabel 3. Undersøgelser over afsvampningen hos 18 firmaer
(afsvampningsanstalter), 1957 og 1958

Firma (afsvampnings- anstalt) og parti-nummer	1957 Antal sække (prøver)				1958 Antal sække (prøver)			
	i alt	afsvampningsgrad			i alt	afsvampningsgrad		
		god	man- gel- fuld	ingen eller ringe		god	man- gel- fuld	ingen eller ringe
Firma A parti 1.....	14	6	6	2	13	13	0	0
» 2.....	3	3	0	0	7	7	0	0
» 3.....	7	4	1	2	22	22	0	0
» 4.....	—	—	—	—	3	3	0	0
Firma B parti 1.....	24	13	7	4	32	28	3	1
» 2.....	3	3	0	0	13	11	2	0
» 3.....	11	5	6	0	23	23	0	0
» 4.....	6	6	0	0	—	—	—	—
Firma C parti 1.....	8	8	0	0	4	4	0	0
» 2.....	—	—	—	—	3	3	0	0
Firma D parti 1.....	58	48	10	0	81	81	0	0
» 2.....	75	75	0	0	90	90	0	0
Firma E parti 1.....	18	18	0	0	4	0	3	1
» 2.....	5	3	2	0	29	27	2	0
» 3.....	1	0	1	0	—	—	—	—
Firma F parti 1.....	6	6	0	0	20	20	0	0
» 2.....	9	9	0	0	6	3	3	0
» 3.....	13	13	0	0	19	19	0	0
» 4.....	20	18	2	0	8	7	1	0
Firma G parti 1.....	6	0	0	6	20	0	4	16
» 2.....	12	0	2	10	—	—	—	—
» 3.....	6	0	0	6	—	—	—	—
» 4.....	2	0	0	2	—	—	—	—
Firma H parti 1.....	2	0	2	0	—	—	—	—
Firma I parti 1.....	3	3	0	0	—	—	—	—
Firma J parti 1.....	2	0	1	1	5	0	3	2
» 2.....	4	3	1	0	3	3	0	0
Firma K parti 1.....	2	2	0	0	—	—	—	—
Firma L parti 1.....	2	0	2	0	14	7	7	0
» 2.....	8	0	8	0	16	15	1	0
» 3.....	7	6	1	0	8	5	3	0
» 4.....	—	—	—	—	2	1	1	0
Firma M parti 1.....	16	16	0	0	4	4	0	0
Firma N parti 1.....	5	2	3	0	3	3	0	0
Firma O parti 1.....	34	34	0	0	27	27	0	0
Firma P parti 1.....	5	0	0	5	1	0	0	1
» 2.....	5	0	5	0	—	—	—	—
Firma Q parti 1.....	—	—	—	—	21	21	0	0
Firma R parti 1.....	—	—	—	—	40	31	9	0
» 2.....	—	—	—	—	12	9	3	0
I alt.....	402	304	60	38	553	487	45	21
pct.....		75.6	15.0	9.4		88.1	8.1	3.8

prøve fra en enkelt sæk i talrige partier ud over landet, ønskedes det nu at se prøver af samtlige sække – een prøve fra hver sæk – i et begrænset antal partier. Herved blev det muligt at se, med hvilken regelmæssighed maskinerne arbejder. Til dette formål blev der på statens forsøgsstationer taget prøver af samtlige sække af de som afsvampet indkøbte sædekornspartier. Der blev i 1957 undersøgt prøver af 402 sække fordelt på 34 partier og i 1958 prøver af 553 sække fra 31 partier, og resultaterne fremgår af tabel 3. Da det overvejende er de samme firmaer, der har leveret udsæden, er resultaterne fra de to år stillet op udfor hinanden, så man let kan sammenligne de to år. I 1957 har firma A leveret 3 partier, hvoraf de 2 er uensartet og delvis meget dårligt afsvampet, men efter at være foreholdt dette af køberen selv, er afsvampningen bragt fuldstændig i orden i 1958. Det ses i øvrigt, at flere firmaer konstant møder med en god afsvampning, f. eks. C, M og O. Firma D har i alle år (også i 1955 og 1956) foretaget en overvejende god afsvampning, man bemærker således i tabel 3, at 3 partier på henholdsvis 75, 81 og 90 sække er afsvampet helt igennem godt, medens der i et parti på 58 sække har været nogen svigten for 10 af sækkene. Andre firmaer ligger ujævnt, og et par (G og P) ligger helt igennem dårligt. Taget under eet er der en tydelig forbedring i afsvampningen fra 1957 til 1958, hvor de mangelfuldt afsvampede prøver faldt fra 15,0 pct. til 8,1 pct., og de slet ikke afsvampede fra 9,4 til 3,8 pct. Men det skal her bemærkes, at ved denne begrænsede undersøgelse fik køberne selv lejlighed til at gøre indsigelse over for leverandørerne, og det er nok mere virkningsfuldt end en vejledning fra en neutral institution, som ikke kan lade mangler få de fornødne konsekvenser.

5. Afsvampningsmaskinerne og deres betjening

De afsvampningsmaskiner, der har interesse i forbindelse med den erhvervsmæssige afsvampning, er kontinuerligt arbejdende maskiner bestående af et føde- eller doseringsapparat til udmåling af afsvampningsmidlet og et blandeapparat (blandetromle eller blandesnegl) til blanding af midlet og kornet. I nutiden bruges der til korn næsten udelukkende tørbejdning, og det

ømme punkt i bejdseprocessen er fødeapparatet og dets evne til at dosere rigtigt og ensartet i forhold til kornets strøm. Reguleringen af kornmængden og blandingen af korn og afsvampningsmiddel bereder i reglen ikke vanskeligheder.

Der er i hovedsagen 3 fabrikater af afsvampningsmaskiner repræsenteret på afsvampningsanstalterne herhjemme, nemlig to danske, »Vester Åby« fra Jens Nielsens Maskinfabrik i V. Åby og »Damas« fra Københavns Møllestensfabrik og et udenlandsk, »Röbers Original tørbejdseautomater« af tysk oprindelse og forhandlet af Brdr. Bendix, København. Derudover findes der et fåtal af forskellige andre fabrikater. Ved et rundspørge til godt 1000 afsvampningsanstalter i 1956 fik man oplysning om fabrikatet af 259 maskiner, nemlig:

78 stk. Vester Åby	=	30 %
65 » Damas	=	25 %
91 » Röbers	=	35 %
25 » forsk. andre	=	10 %
259 stk. i alt		100 %

Der blev ved samme lejlighed også spurgt om maskinernes alder (indkøbsår), og der kom besvarelse for 237 maskiner som følger:

Indkøbsår	Antal afsvampningsmaskiner				i alt
	V. Åby	Damas	Röbers	andre	
1925—29	—	1	1	1	3
1930—34	2	—	1	3	6
1935—39	13	10	24	4	51
1940—44	18	13	25	3	59
1945—49	23	23	15	4	65
1950—54	14	10	15	4	43
1955—56	4	1	5	—	10
I alt.....	74	58	86	19	237

Det ses heraf, at der er mange ældre maskiner, men utvivlsomt har mange af disse undergået fornyelser, navnlig ved udskiftning af fødeapparatet med forbedrede udgaver eller andre fabrikater.

Fødeapparatet i de danske »Vester Åby« – og »Damas«-maskiner er af enkel type, hvor der i beholderens bund er en indstillelig fødespalte, og afsvampningspulveret føres gennem denne af et røreapparat og en børsteanordning i beholderen. I »Röber«-maski-

nen er der derimod et fuldautomatisk fødeapparat, hvor mængden af korn og afsvampningsmiddel afvejes og afmåles i forhold til hinanden.

I de undersøgelser, der er foretaget ved Statens Redskabsprøver, har foruden disse deltaget andre fabrikater med hel- eller halv-automatisk fødeapparat. Ved de indledende orienterende undersøgelser har det fuldautomatiske fødeapparat vist sig mest sikkert, hvorimod flere af de øvrige prøvede viste sig meget ufuldkomne.

Prøverne fortsattes, efter at der havde været lejlighed til at foretage konstruktionsforbedringer, og disse syntes i nogen måde at have forbedret apparaterne, som dog for flertallets vedkommende stadig stillede krav til omhyggelig betjening for at virke tilfredsstillende.

Når erfaringerne fra de i afsnit 4 beskrevne afsvampningsundersøgelser (tabel 2 side 72.) viste, at tre fjederdele af alle afsvampninger er udført tilfredsstillende, kan dette ikke alene skyldes de fuldautomatiske maskiner, som kun udgør 35-40 pct. af de forhåndenværende maskiner og da slet ikke, når det i praksis viser sig, at også disse maskiner kan svigte. Dette fremgår af en undersøgelse, hvor man med kendskab til kornprøvernes oprindelse kunne stille afsvampningsarbejdet i relation til maskinernes fabrikat:

I. Anlæg med ikke-automatisk fødeapparat, i alt 281 kornprøver,

hvoraf 177 godt afsvampet	=	63.0 %
59 mangelfuldt afsv.	=	21.0 %
45 ikke afsvampet	=	16.0 %
i alt 281 prøver		100.0 %

II. Anlæg med automatisk fødeapparat, i alt 84 kornprøver,

hvoraf 69 godt afsvampet	=	82.1 %
12 mangelfuldt afsv.	=	14.3 %
3 ikke afsvampet	=	3.6 %
i alt 84 prøver		100.0 %

Det fremgår heraf, at maskiner med fuldautomatisk dosering har givet en bedre afsvampning, men de har dog svigtet i næsten 18 pct. af tilfældene. Hvis maskinerne faktisk er så gode, at de

kan arbejde praktisk talt uden at svigte, tyder det på, at det er den menneskelige faktor, der har svigtet, det være sig ved indstilling af maskinen eller ved mangel på pasning under arbejdet, således at de ikke-automatiske maskiners svigten i 37 pct. af tilfældene også for en stor del kan skyldes menneskelige faktorer i højere grad end maskinelle. Et rundspørge til afsvampningsanstalterne i 1956 viste da også, at næsten ingen klagede over maskinerne som sådan, medens mange fremhævede som alt afgørende, at maskinerne blev betjent på den rette måde.

I praksis synes der således ikke at være så stor forskel på kvaliteten af det arbejde, maskinerne udfører, som forannævnte undersøgelser ved Statens Redskabsprøver lod formode. Forskellen synes i det væsentlige at bestå i, at de ikke-automatiske kræver større omhyggelighed ved betjeningen. Et fortsat arbejde for at forbedre maskinkonstruktionerne synes derfor velmotiveret, og indtil dette er sket, må man opfordre brugerne til at ofre større opmærksomhed ved maskinernes betjening.

Det drejer sig her først og fremmest om, at betjeningen foretages af en mand, som har forståelse af afsvampningens betydning og evne til at indstille maskinen og derefter sørge for, at den fungerer efter sin hensigt i alle afsvampningsprocessens led. Et jævnligt blik på kemikalieudløbet på fødeapparatet eller på svinde i kemikaliebeholderen giver hurtigt et fingerpeg for den indsigtsfulde iagttagelse, og suppleres dette med en kontrol over svinde i afsvampningsmidlet for hver 5. eller 10. sæk, der tages fra maskinen, er der god mulighed for at afsløre grove fejl.

Det skal her bemærkes, at selv om der ikke lovmæssigt er påbudt nogen bestemt dosering for afsvampning, er det givet, at landmanden ved afsvampning forstår brug af den dosering, som anbefales af Statens plantepatologiske Forsøg, og som er brugt bl.a. ved de i afsnit 2 nævnte forsøg over afsvampningens økonomi. Det drejer sig for kviksvølvholdige tørsvampningsmidler om 100 g til 100 kg korn. Det vil sige, at der for hver 5. sæk à 100 kg skal være forbrugt 500 g af afsvampningsmidlet. Gør man det til en regel at afveje og påfylde 500 eller 1000 g ad gangen frem for at slumpe en tilfældig portion i fødebeholderen, kontrolleres det let for hver 5. eller 10. sæk, om standen i beholderen er, hvor den skal være.

Er der afvigelser fra den tilstræbte dosering, gælder det naturligvis om hurtigst muligt at finde fejlen og få den rettet. Det kan være indstillingen, der er gal; men ofte sker der efter en rigtig indstilling af doseringen ændringer i denne som følge af »brodannelse«, tilstopning o.lign. Mange af de adspurgte afsvampningsanstalter fremhæver, at der er forskel på afsvampningsmidlerne. Nogle er af fedtet-fugtig karakter, andre er mere levende, pulveragtige, og denne forskel i konsistens influerer på fødeapparaternes ydeevne, ja, visse midler kan dårligt bruges i visse fødeapparater. Hertil kan siges, at så forskelligt, som fødeapparaterne er bygget, er det let forståeligt, at de ikke arbejder lige godt med alle midler. Det er vel nok blandt andet en af fordelene ved de fuldautomatiske fødeapparater, at de bedre lader sig indstille til midler af forskellig type; men har man nu en gang en maskine med et mere enkelt fødeapparat, gælder det om at blive klar over, hvilken type af middel, det apparat arbejder bedst med og så holde sig til denne type. Det er meningsløst at indkøbe en større portion af et nyt middel uden at have sikret sig ved en forprøve, om den maskine, som man har, kan arbejde med det nye middel.

Så længe samme middel er konstant, ikke blot i sammensætning, men også i konsistens, kan sådanne forholdsregler tages; men hvis midlet varierer fra charge til charge eller endog indenfor samme charge, kan der blive uoverstigelige vanskeligheder. Adskillige afsvampningsanstalter har fremhævet, at midlerne netop kan variere i konsistens. Sådant variation kan vel stamme fra fabrikationen, så partiet ved modtagelsen er anderledes end ellers – i så fald bør der reklameres straks, og partiet ombyttes, hvis maskinen ikke kan bringes til at arbejde ordentligt med det. Men variationen kan også opstå hos modtageren. Mange afsvampningsanstalter fremhæver netop, at skødesløs opbevaring, navnlig i et fugtigt og uopvarmet, ofte også støvfyldt rum og uden ordentlig tillukning af beholderen, kan medføre, at midlet bliver fugtigt, fedtet og klumpet eller befængt med urenheder, så det ikke lader sig anvende uden besvær.

Midlerne bør altså opbevares i et særskilt, let opvarmet og tørt rum (et aflåset »giftrum«), og der bør herfra ikke tages mere end til een dags forbrug ad gangen. Udvejningen bør ske i giftrummet og som nævnt for kontrollens skyld helst i portioner på

f.eks. 500 eller 1000 g svarende til hver påfyldning i fødeapparatet. Røreanordningen er ikke lige effektiv i alle maskiner, så det er ikke alle fødeapparater, der kan arbejde lige godt ved alle fyldningsgrader af beholderen. Her må den enkelte gøre sin erfaring og nøjes med en fyldningsgrad, som maskinen erfaringsmæssigt kan tage uden at give brodannelse eller anden uregelmæssighed i kemikalietilførslen.

Påfaldende mange af afsvampningsanstalterne har fremhævet, at der kan være urenheder som stumper af jute, papir eller lignende i afsvampningsmidlerne, og at disse fremmedlegemer bliver fanget i fødespalten, så udløbet stoppes. Alt i alt er det vel nok sjældent, at sådanne generende urenheder forekommer, men da de uvægerligt giver vanskeligheder i apparater med snæver fødespalte, påkalder de sig opmærksomhed, og fabrikanter af afsvampningsmidler bør bemærke sig dette og passe på, at sådan forurening ikke kan ske.

Til slut skal det fra enquetes til afsvampningsanstalterne fremhæves, at mange peger på betydningen af, at maskinerne holdes i orden, ikke blot under arbejdet i sæsonerne, men også i de lange stilstandsperioder. Navnlig de fintfølede fødeapparater må passes med jævnlig rensning og udskiftning af slidte dele og af børster, der er blevet stive o.lign. Det er meningsløst, som man kan se det, at fødeapparater i længere pauser eller endog i hele perioden mellem to sæsoner kan stå uden at være tømt eller rensset for afsvampningsmidlet. Midlet selv bliver fugtigt og fedtet og sintrer ofte sammen til kager, metaldelene angribes, og børsterne klistres sammen og bliver stive. Det er ikke mærkeligt, at det ved en ny sæson kan vare længe – om overhovedet muligt – før sådan en maskine fungerer, som den skal.

Der er her givet en ret udførlig skildring af forhold vedrørende maskinernes betjening i håb om, at det kan bidrage som vejledning for afsvampningsanstalterne. Vi har fra undersøgelserne erfaring for, at talrige afsvampningsanstalter hele tiden har afsvampningen i orden, og det skyldes ikke mindst, at man disse steder har føling og kontrol med afsvampningsprocessen i alle led, sådan som det kan udledes af beskrivelserne i det foregående. Andre steder er der ofte eller endog bestandig en dårlig afsvampning, og det skyldes efter vore erfaringer i reglen ikke maskinerne

som sådan – de er stort set af samme fabrikat eller type hos de to parter – men det skyldes hyppigere mangel på ansvarsfølelse, indsigt og intern kontrol. Det skal her fremhæves, at ansvaret for dette ingenlunde altid ligger hos manden ved maskinen, men ofte hos den højere ledelse, som ikke har gjort sig klart eller måske endog bevidst overser, at landmændene har et naturligt krav på at få en afsvampning, som er i overensstemmelse med den berettigede forventning, de stiller til afsvampningen.

I det fremførte ligger der som nævnt også en opfordring til fabrikanterne af afsvampningsmaskiner om at forbedre konstruktionerne, og afsvampningsanstalterne gør vel i at følge arbejdet hermed og at foretage hel eller delvis udskiftning af ældre, dårligt arbejdende materiel i overensstemmelse med fremgangen i fabrikanternes bestræbelser.

6. Nogle metoder til påvisning af afsvampning med kviksølvholdige midler

Der findes adskillige metoder til påvisning og kvantitativ bestemmelse af selv de små mængder kviksølv, som der findes på afsvampet korn; men det drejer sig overvejende om omstændelige og dyre analysemetoder, der ikke uden videre kan anvendes i større stil til en kontrol med afsvampningen. Der er i flere lande (bl.a. England, Holland, Tyskland) arbejdet på at finde en hurtig og billig metode til kontrol med den erhvervsmæssige afsvampning, og man har herunder ikke blot beskæftiget sig med det mest nærliggende, en bestemmelse af kviksølvet i kornprøven, men også forsøgt andre metoder.

a. FARVESTOFMETODER

Tilsættes bejdsemidlerne et farvestof, kan dette ved udtræk af den afsvampede kornprøve med et opløsningsmiddel være vejledende med hensyn til afsvampning. Det forudsætter naturligvis, at farvestoffet og dets opløselighed er kendt for hvert middel, og at det altid er tilsat i samme mængde og ensartet indblandet.

Ved en bekendtgørelse af 9. december 1941 blev det påbudt, at alle afsvampningsmidler skulle indeholde 1 pct. af et stærkt rødt

eller blåt farvestof, som for tørafsvampningsmidlernes vedkommende skulle være opløseligt i alkohol, for vådafsvampningsmidlernes vedkommende opløseligt i vand.

Denne farvestoftilsætning var først og fremmest tænkt som et middel til at afskrække fra uforvarende at anvende afsvampet korn som foder- eller brødkorn, men det blev også i sin tid, da bekendtgørelsen kom frem, tænkt som hjælp til en simpel bestemmelse af, om en prøve var afsvampet eller ikke.

Metoden går ud på, at en bestemt vægtmængde korn rystet med henholdsvis alkohol eller vand, hvorefter den fradekanterede, farvede væske sammenlignes med kendte opløsninger. Metoden blev gennemprøvet ved Statens plantepatologiske Forsøg, men blev fundet for usikker til andet end en grov vejledning. Årsagen til usikkerheden er bl.a., at forskellige kornprøver giver forskellig farvefylde, men navnlig, at farvereaktionerne kan variere stærkt fra charge til charge af afsvampningsmidlet eller endog indenfor samme charge. Disse årsager har medført, at man i Holland har opgivet metoden, efter at man i nogle år før sidste verdenskrig brugte den som grundlag for en kontrol (velvilligst meddelt os af Plantenziektenkundige Dienst i Wageningen).

I Tyskland har man trods ulemperne baseret en obligatorisk kontrol på denne farvestofmetode, men vel at mærke på grundlag af en særlig prøveudtagning, som skønnes at udelukke grove fejl. Alle prøver udtages af et særligt personale, som indfinder sig uanmeldt på afsvampningsanstalterne og tager en afsvampet prøve direkte fra den arbejdende maskine. Samtidig tages en prøve af afsvampningsmidlet, som just passerer fødeapparatet, og en prøve af det uafsvampede korn. De 3 prøver sendes til kontrollaboratoriet, hvor der med afsvampningsmidlet og den uafsvampede kornprøve foretages en kontrolafsvampning med normaldosering, og alkoholudtræk af denne sammenlignes med udtræk af den afsvampede prøve. Falder farven i de to udtræk sammen, er prøven fra maskinen afsvampet, som den skal. Falder farven i de to udtræk ikke sammen, er det muligt ved kontrolafsvampninger med andre doseringer at finde frem til den omtrentlige dosering af den afsvampede prøve. Metoden er brugbar, men omstændelig, både i laboratoriet og ved prøveudtagningen. Det skal også bemærkes, at det kun er til tørafsvampningsmidler, den

er fundet brugbar. Til vådafsvampningsmidler bruger tyskerne en kontrolmetode, der grunder sig på den vægtforøgelse, der opstår ved afsvampning som følge af væsketilsætningen, en metode, som skønnes endnu mere omstændelig (STAPEL, 1944).

Farvestofmetoden skal ifølge DU PONT kunne forbedres for tørnafsvampningsmidlernes vedkommende ved at sætte 10 pct. petroleum til alkoholen. Ved efter behandlingen af kornet at tilsætte vand og ryste blandingen deles væskeerne i 2 faser. Den øverste, petroleumsfasen, indeholder det tilsatte farvestof i en tiendedel af det oprindelige væskerumfang. Undersøgelser ved Statens plantepatologiske Forsøg har dog vist, at forbedringen ikke er stor nok til at overvinde de ulemper, der er nævnt ovenfor.

b. BIOLOGISK PÅVISNING AF AFSVAMPNINGSMIDLER

Ved Statens plantepatologiske Forsøg har vi prøvet en biologisk metode til påvisning af svampedræbende midler på korn. Metoden er angivet af H. W. MEAD (1945), og den går ud på, at en kraftig, vandig suspension af konidier af svampen *Helminthosporium sativum* PAMM., KING & BAKKE inokuleres på afkølede agarflader i petriskåle. Efter at væskeoverskuddet er hældt fra, anbringes de kærner (5-10 stykker), der ønskes undersøgt, med passende indbyrdes afstand. Petriskålene stilles til inkubation ved 24° C i 48 timer, hvorefter forsøget gøres op. Der brugtes en havregrynsagar fremstillet af 30 g havregryn, 15 g agar og 1 liter vand.

Svampe-sporene vil spire og fremkalde mycelievækst på agaren. Er der et kviksølvmiddel på de kærner, som lægges på agaren, vil midlet hindre svampevækst i en større eller mindre zone omkring kærnerne, og det er denne egenskab, man benytter ved bedømmelsen.

Resultater af en undersøgelse over metoden fremgår af tabel 4. 13 kornprøver, der ikke var afsvampet (eller med meget svag afsvampningsreaktion) viste, at 647 af de 650 undersøgte kærner ikke var i stand til at hæmme svampens spiring og vækst.

Af 640 kærner fra 13 stærkt afsvampede partier viste 273 af kærnerne (42,7 pct.) evne til at hæmme svampevæksten i en zone

Tabel 4. Biologisk undersøgelse af afsvampet korn med svampen
Helminthosporium sativum

Prøvens mærke	Afsvampningsgrad (efter dihi-zonmetoden)	Antal undersøgte kærner					
		i alt	heraf med svampefri zoner				
			over 6 mm	under 6 mm	ingen	bakterievækst	
C 1	Ingen eller meget svag afsvampn.	50	0	0	50	0	
C 2		50	0	0	50	0	
Mp 4		50	0	0	50	0	
K 1		50	3	0	47	0	
K 2		50	0	0	50	0	
L 1		50	0	0	50	0	
L 2		50	0	0	50	0	
P 1		50	0	0	50	0	
P 2		50	0	0	50	0	
Q 1		50	0	0	50	0	
Q 2		50	0	0	50	0	
R 1		50	0	0	50	0	
R 2		50	0	0	50	0	
I alt			650	3	0	647	0
Procent				0.5	0	99.5	0
Mp 1		Stærk afsvampning	50	49	1	0	0
Mp 2			50	37	6	7	0
Mp 3	50		35	4	4	7	
B 1	50		34	7	9	0	
B 2	50		7	9	19	15	
D 1	50		20	9	21	0	
D 2	40		23	11	5	1	
E 1	50		15	0	14	21	
E 2	50		30	2	5	13	
J 1	50		6	1	43	0	
J 2	50		0	0	50	0	
O 1	50		6	0	44	0	
O 2	50		11	1	38	0	
I alt			640	273	51	259	57
Procent			42.7	8.0	40.4	8.9	
A 1	Svag afsvampning	50	14	24	12	0	
A 2		50	9	8	23	10	
F 1		50	16	8	18	8	
F 2		40	4	7	19	10	
M 1		50	6	1	43	0	
M 2		50	0	0	50	0	
N 1		50	0	0	50	0	
N 2		50	0	0	50	0	
I alt			390	49	48	265	28
Procent				12.5	12.3	68.0	7.3

omkring kærnerne på over 6 millimeters tværmål og 51 af kærnerne (8,0 pct.) gav zoner under 6 mm. Det vil sige, at kun godt halvdelen af kærnerne viste tydeligt svampedræbende egenskaber, hvad der skønnes for lidt, når partierne notorisk har været godt afsvampet. Værre er dog den meget store variation i resultaterne fra prøve til prøve, der tyder på, at det er vanskeligt at få reproducerbare resultater med det antal kærner og det antal gentagelser, det var praktisk gennemførligt at arbejde med under de herskende laboratorieforhold.

En undersøgelse af årsagerne til de varierende resultater viste, at de var af mangeartetet natur:

Man kan således ikke vente, at der sidder lige meget afsvampningsmiddel på de enkelte kærner, og en udligning af dette forhold ved prøver med mange kærner er vanskelig at gennemføre. De ca. 50 pct. af kærnerne, der efter stærk afsvampning ikke har formået at standse væksten af *Helminthosporium sativum* eller af bakterier, har dog utvivlsomt været belagt med afsvampningsmiddel, blot ikke med nok til at give den ønskede effekt mod disse organismer, medens mangeårige erfaringer fra forsøg på Statens plantepatologiske Forsøg giver os anledning til at formode, at der har været afsvampningsmiddel nok på praktisk taget alle kærner til at dræbe stinkbrand (*Tilletia caries*). Metoden kan således ikke uden videre regnes for fintfølede nok. Der var, som det fremgår af tabellen, også ofte kedelige ulemper med bakterievækst omkring kærnerne, hvilket besværede dannelsen af svampefrie zoner.

Ved undersøgelserne fremkom der ofte resultater, som forekom forvirrende, indtil årsagerne fandtes. Således viste det sig, at en lille ændring af fugtighedsgraden på agaren havde en stor virkning. Det fremgår af følgende eksempel fra et forsøg med 5 petriskåle, hvor der forekom en tydelig sideskævhed med tiltagen af svampefrie zoner fra kærne 1 til kærne 10:

Petriskål nr.	Antal afsvampede kærner i rækkefølge (tallene angiver zone- diameter i mm). B = bakterievækst									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1.....	0	0	0	0	0	0	0	0	7	6
2.....	0	0	0	0	0	0	0	0	6	8
3.....	0	0	0	0	0	0	19	7	8	9
4.....	0	0	0	0	0	0	6	B	9	12
5.....	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7

I dette forsøg var petriskålene ved en tilfældighed blevet stillet en smule skråt, medens agaren stivnede, således at der fremkom en skrå flade. Dette resulterede efter tilførsel af konidiesuspensionen i, at substratet havde størst overfladefugtighed i den lave del af agaren. Ved forsøgets opførelse blev de svampefrie zoner i alle petriskåle og for alle kærner målt i rækkefølge fra den »tørre« til den »fugtige« agar. Årsagen til den tiltagende virkning i denne rækkefølge må tilskrives, at kviksølvforbindelserne lettere diffunderer ud i agaren, når der er en vis overfladefugtighed til stede. Ved en videre undersøgelse af dette problem viste det sig, at der var forskel på de forskellige afsvampningsmidler.

Da det således havde vist sig, at en konstant, ensartet overfladefugtighed i inkubationstiden var nødvendig, blev alle petriskålene vendt med låget nedad. Ved forsøgenes opførelse viste det sig, at svampevækst i en del af skålene helt var udeblevet. Dette stod vi uforstående overfor, indtil det opdagedes, at der i alle de skåle, hvor der ikke var svampevækst, var dannet så meget kondensvand og overskydende vand fra konidiesuspensionen, at det kunne nå hele skålens kant rundt og derved fremkalde et lufttæt rum.

Forsøgene blev gentaget med agar med helt tør overflade. En del af petriskålene lukkedes lufttæt med vaselin. Der kom ingen svampevækst i de lufttæt lukkede skåle. Selv midler med meget svag dampvirkning kunne holde svampene borte i de lufttætte rum.

Den omtalte dampvirkning illustreres af fig. 5, hvor der af 2 forskellige afsvampningsmidler i hver sin skål er anbragt 5 portioner à 2 mg på hver sit lille dækglas på en sådan måde, at der ikke er direkte kontakt mellem den tørre, med svampesporer

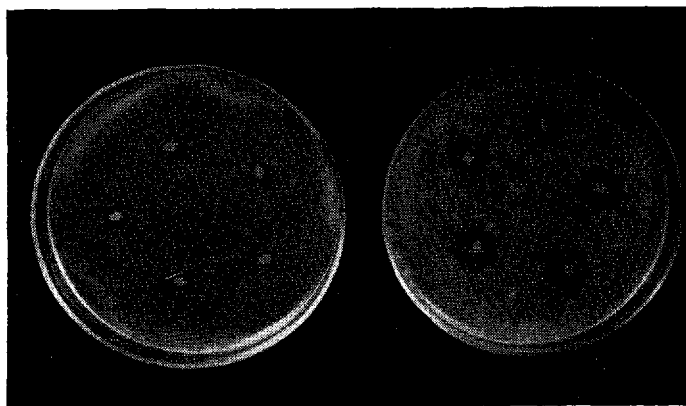


Fig. 5. Kviksølvvirkning på agarkultur af *Helminthosporium sativum*, t.v. en meget flygtig og t.h. en lidet flygtig forbindelse (se teksten)

podede agaroverflade og afsvampningsmidlet. Billedet er taget efter 48 timers inkubation med fri luftpassage mellem låg og skål. Forskellen må herop på de to midlers forskellige dampvirkning. De to midler er anerkendt på linie med hinanden.

De hyppige ompodninger af svampen, som forsøgene gav anledning til, gjorde den mere og mere tolerant, så den svampefri zone efterhånden blev mindre og mindre. Vi prøvede derfor i stedet at anvende *Penicillium purpurogenum* STOLL, som ifølge J. E. MACHACEK (1950) skulle være velegnet til sådanne forsøg. Der opstod straks vanskeligheder med at få svampen til at sporulere tilstrækkeligt, ligesom der var vanskeligheder med at få en ensartet spredning af de fine konidier (»støvsporter«). Svampen dyrkedes på kartoffel-sucrose-agar (200 g kartoffel, 20 g rørsukker, 2 ml 85 pct. mælkesyre, 30 g agar og 1 liter vand).

Endelig kan det nævnes, at vi foretog nogle få forsøg med en metode beskrevet af HANS ZOGG (1954), hvor der udsås sporer af brandsvampen *Tilletia caries* (DC) TUL. på passende behandlet jord i urtepotter. Forsøgene viste, at metoden var velegnet til at afgøre, om spireevnen hos svampesporerne var intakt; men det var os ikke muligt at få tydelige svampefri zoner frem omkring de behandlede kærner.

En del af de vanskeligheder, som vi fandt ved arbejdet med biologiske metoder, vil sikkert kunne overvindes ved fortsat

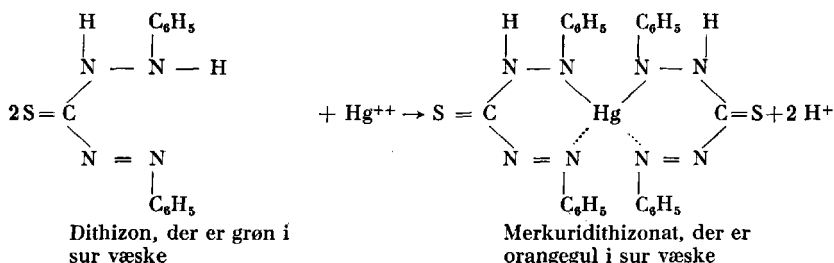
arbejde med problemerne; men da vi samtidig havde fået fat i en kemisk metode, som var meget hurtigere og som syntes at give biologiske undersøgelser har gavnet ved at bidrage til større lovende resultater, blev de biologiske metoder stillet i bero. De kendskab til kviksølvmidlernes egenskaber, bl.a. deres dampvirkning og diffusionsevne.

c. KEMISK PÅVISNING AF KVIKSØLV MIDLER

Ved Kemikaliekontrollen har man gennem nogle år til påvisning af kviksølvmidler på korn anvendt en metode, som oprindeligt blev udarbejdet til påvisning af kviksølvudskillelse i urin (MILTON & HOSKINS, 1947).

Metoden går ud på at ilte den organiske kviksølvforbindelse med kaliumpermanganat, så man får al kviksølv i opløsning som kviksølvioner, og derefter påvise disse ved hjælp af farvestoffet difenylthiocarbazon (dithizon) (BARNES 1947; IRVING, ANDREW & RISON, 1949).

Ifølge E. B. SANDELL (1944) dannes under passende betingelser et merkurichelat ved følgende reaktion:



For at få et indtryk af metodens egnethed undersøgte vi den ved kontrolanalyse på 645 kornprøver, der blev afsvampet med 27 forskellige kviksølvmidler, som på daværende tidspunkt (1954-55) var anerkendt af Statens plantepatologiske Forsøg. Med hvert middel afsvampedes i 5 doseringer, nemlig normaldosering (for tørafsvampningsmidler 100 g pr. 100 kg korn), 3 underdoseringer (75, 50 og 25 g) og en overdosering (125 g). Desuden holdtes en sjette prøve ubehandlet. Hver dosering prøvedes ved 4 gentagelser, nemlig på henholdsvis hvede, rug, byg og havre.

Tabel 5. Kontrolanalyse med dithizonmetoden på 453 kornprøver afsvampet med 19 forskellige tørbejdsemidler, opstillet i 5 grupper efter kviksølvindhold.

Grupper af tørbejdsemidler efter kviksølvindhold	Dosis pr. 100 kg korn g	Antal undersøgte prøver			
		i alt	heraf fandtes med		
			fuld reaktion	mangelfuld reaktion	ingen reaktion
Gruppe 1. Et tørbejdsemiddel med 5.0 % Hg	125	4	4		
	100	4	4		
	75	4	4		
	50	4	4		
	25	4	4		
	0	4			4
Gruppe 2. Tre tørbejdsemidler med 1.9—2.0 % Hg	125	12	12		
	100	12	12		
	75	12	12		
	50	12	11	1	
	25	12	4	8	
	0	12			12
Gruppe 3. Tre tørbejdsemidler med 1.65—1.75 % Hg	125	12	12		
	100	12	12		
	75	12	12		
	50	12	10	2	
	25	12	5	7	
	0	12			12
Gruppe 4. Otte tørbejdsemidler med 1.5 % Hg	125	32	32		
	100	32	31	1	
	75	32	30	2	
	50	32	14	18	
	25	31	1	30	
	0	31			31
Gruppe 5. Fire tørbejdsemidler med 1.0—1.2 % Hg	125	16	15	1	
	100	16	16		
	75	16	11	5	
	50	16	3	13	
	25	16	0	16	
	0	15			15

I tabel 5 ses resultatet af kontrolanalyserne for tørafsvampningsmidlerne, idet disse er delt op i 5 grupper efter deres kviksølvindhold i aftagende rækkefølge. I første gruppe er der 1 tørbejdsemiddel med et meget stort kviksølvindhold, nemlig 5 pct., og det ses her, at dithizonanalysen har vist, at alle prøver, selv dem, der kun har fået $\frac{1}{4}$ normal dosis, viste fuld reaktion. Med faldende kviksølvindhold skiller prøverne med de lave doseringer

sig ud, så en større og større procentdel viser mangelfuld reaktion, hvad der også måtte ventes. Mange af de underdoserede prøver viser imidlertid god reaktion, navnlig for midlerne med højt kviksølvindhold, og dette opfordrer til, at metodiken tilpasses midlernes kviksølvindhold i højere grad, end tilfældet har været ved denne undersøgelse. Hvad vi imidlertid indtil videre har hæftet os mere ved, er metodens sikkerhed ved normaldosering, og her ses det, at taget under ét fra alle grupper af midler har 75 af de 76 prøver med normaldosering vist fuld reaktion, og kun 1 prøve viste mangelfuld reaktion. Metoden har også med sikkerhed udpeget de 74 prøver, som slet ikke var afsvampede, idet ingen af disse viste reaktion ved dithizonprøven.

Metoden er på tilsvarende måde prøvet på 4 vådbejdsere og 4 oliebejdsere (tabel 6). Her er gangen i resultaterne stort set som

Tabel 6. Kontrolanalyser på 192 kornprøver afsvampet med vådbejdsere eller oliebejdsere, inddelt i 3 grupper efter kviksølvindhold.

Grupper efter kviksølvindhold	Dosis pr. 100 kg korn g	Antal af undersøgte prøver			
		i alt	heraf fandtes med		
			fuld reaktion	mangelfuld reaktion	ingen ell. ringe reaktion
Gruppe 1. Fire vådbejdsere m. 2.4—2.5 % Hg	Overdoseret	16	16		
	Normaldosering	16	16		
	³ / ₄ »	16	16		
	¹ / ₂ »	16	11	5	
	¹ / ₄ »	16		16	
	0 »	16			16
Gruppe 2. Et oliebejdsmiddel med 2 % Hg	125	4	4		
	100	4	4		
	75	4	4		
	50	4	4		
	25	4	2	1	1
	0	4			4
Gruppe 3. Tre oliebejdsere m. 0.6—1.1 % Hg	125	12	7	5	
	100	12	6	6	
	75	12	1	11	
	50	12	2	10	
	25	12		11	1
	0	12			12

ved tørbejdserne, men der er anledning til at fremhæve, at de 3 lavprocentige oliebejdser ved normaldosering har fået halvdelen af prøverne i gruppen mangelfuld reaktion. Dette sammen med det foranførte opfordrer til at kræve oplysning om afsvampningsmiddel og dosering fra afsvampningsanstalterne, således at undersøgelsesmetoden kan tilpasses de enkelte midler. Disse oplysninger bør være påtrykt etiketten på hver afsvampet sæk.

De uensartede resultater for de lavprocentige oliebejdser skyldes utvivlsomt for en del vanskeligheden ved tilstrækkelig nøjagtig dosering uden det specielle apparatur, som er fremstillet til afsvampning med disse midler.

Ved analyse af rugkærner fremkom der oftest en smule emulsion i dithizonopløsningen. Det samme er også tilfældet for andre kornarters vedkommende, når der i analysen forekommer kærner, der har begyndt at spire. Den egentlige årsag hertil er ikke nærmere undersøgt. Ulempen har ingen større betydning, når man er vant til analyserne.

En nærmere beskrivelse af analysemetoden, som vi har anvendt den, anføres i følgende afsnit.

7. Dithizonanalysen (metode A)

Til analysen anvendes 50 hvede-, byg- eller havrekærner eller 100 rugkærner, der kommes i et 100 ml bægerglas og tilsættes 10 ml væske I. Blandingen rystes, så alle kærner kommer under væskeoverfladen, hvorefter den henstår i 10 minutter. Ved analyse af havre kan det være nødvendigt at ryste flere gange. Man tilsætter nu 10 ml væske II, omryster og lader blandingen henstå, til den er farveløs, plus yderligere 30 minutter.

Den færdigreagerede væske dekanteres over i et reagensglas og tilsættes 1,0 ml væske III, hvorefter der rystes kraftigt i et minut. Af hensyn til rystningens effektivitet må reagensglasset ikke være mere end halvt fyldt.

Efter rystningen bør glasset henstå i 2 minutter, inden farveaflæsningen (ved svag reaktion kan der rystes ekstra 1 minut efter 5 minutters forløb).

Det er vigtigt, at de angivne tider overholdes.

Reaktionens vurdering: Ved tilstedeværelse af kviksølv vil væske III's intensive grønne farve ændre sig i retning af orange-gul. Selv ved minimale mængder kviksølv vil der ske en ændring i farven. Hovedparten af de anerkendte kviksølvholdige afsvampningsmidler giver orange-gul farve ved anvendelse i de anbefalede »normale« mængder. De øvrige midler befinder sig »længere nede« på den grønne til orange-gule farveskala ved anvendelse i de anbefalede mængder. Afsvampningsgraden kan vurderes ved sammenligning mellem den forhåndenværende analyse og en standardfarveskala (Se farvetavlen side 96). En sådan farvetavle fremstilles forholdsvis let ved at lave en række analyser med kendt kviksølvindhold og sammenligne resultaterne med f. eks. Wanschers farvekort for blomster. (J. H. WANSCHER, 1953). De pågældende partier af kortet kan oplæbes på karton til senere brug.

Ved analyse af kærner, der har været udsat for begyndende spiring, og ved analyse af rug, kan der danne sig et hvidt emulsionsagtigt lag, der ved nogen træning i analysemetoden kun har ringe betydning, men som ved udførelsen af få analyser kan være ret generende.

Reagenser:

Væske I: 40 ml 0,1 n kaliumpermanganat + 10 ml 4 n svovlsyre.

Væske II: 0,1 n oxalsyre.

Væske III:

Dithizonopløsning (difenylthiocarbazon), 2 mg dithizon til 100 ml kulstoffetraklorid (analysevare). (Det anbefales at lave denne opløsning ud fra en stamopløsning bestående af 20 mg dithizon til 100 ml kulstoffetraklorid. Denne stamopløsning holder sig i længere tid end den tynde analyseopløsning). Væske III skal frisk fremstilles af stamopløsningen hver dag. Stamopløsningen laves lettest ved dråbevis tilsætning af kulstoffetrakloridet i begyndelsen. Ved tilsætning af hele den beregnede mængde af kulstoffetraklorid ad én gang er en fuldstændig opløsning af dithizonen meget vanskelig. Fuldstændig opløsning er særdeles vigtig, da man ellers let får ganske forvirrende resultater. Dithizonopløsningen tåler ikke lys (opbevares i mørke).

8. Særskilte undersøgelser over dithizonmetoden

Efter den rutinemæssige undersøgelse af dithizonmetoden, der er redegjort for i de foregående afsnit, fandt vi den egnet til på vejledningsbasis at undersøge indsamlede kornprøver fra den erhvervsmæssige afsvampning, således som det er beskrevet i afsnit 4. Skulle metoden imidlertid bruges som grundlag for kontrol med konsekvenser for mangelfuld afsvampning, fandt vi det nødvendigt med supplerende undersøgelser.

Interferens med andre grundstoffer

Man stiller således spørgsmålet, om metoden er specifik for kviksølv, eller om der er andre stoffer, der øver indflydelse på reaktionen. SANDELL (1944), MELLES & DE BREE (1953) og IWANTSCHIEFF (1958) angiver en lang række grundstoffer, som under passende betingelser giver reaktion med dithizon, hvoraf hovedparten dog kan udelukkes ved lav pH. Ved pH omkring 1 (*loc. cit.*) har kun kobber, palladium og sølv mulighed for at interferere ved kviksølvanalysen. Af disse kan palladium og sølv lades ude af betragtning. Sølv giver ikke reaktion ved tilstedeværelse af den ækvivalente mængde klorion.

BARNES (1947) og IRVING, ANDREW & RISDON (1949) angiver metoder, hvorved man er i stand til at adskille kobber og kviksølv i analysen. Kobberioner reagerer meget langsommere med dithizon end kviksølvioner, således at man ved rystning i et minut praktisk talt kun får kviksølvreaktion, medens der skal rystes i ca. 10 minutter for at få fuld kobberreaktion. Endvidere må der være ca. 100 gange så mange kobberioner som kviksølvioner tilstede i analysen, hvis det ved rystning i 1 minut skal have nogen afgørende indflydelse på kviksølvreaktionen. IWANTSCHIEFF (1958) angiver, at hvis pH i analysevæsken er mindre end 1, vil kobber ikke genere analysen.

Egne undersøgelser over dette spørgsmål tyder ikke på, at der vil opstå vanskeligheder i de få tilfælde, hvor der vil fremkomme kobber i analysen.

IRVING *et al* (1949) omtaler halogenernes hæmmede indflydelse på analysen. Indflydelsen stiger fra klor over brom til jod. Klorets virkning er ganske lille, og de to sidstnævnte stoffer vil meget sjældent eller aldrig forekomme i analyserne.

Dithiocarbamater kan også ifølge ikke publicerede undersøgelser ved Statens plantepatologiske Forsøg (J. P. SKOU) genere analysen, men da nærværende undersøgelser alene angår afsvampet korn, hvor afsvampningsmidlerne ikke indeholder dithiokarbamat, således som det kan være tilfældet i afsvampningsmidler til bederoefrø, er dette stof ladet ude af betragtning.

Destruktion af kornprøver

Ved Kemikaliekontrollen har man foretaget en række undersøgelser over dithizonmetoden og har bl.a. haft opmærksomheden henvendt på, i hvilken grad man ved ekstraktion får alt kviksølvet i opløsning.

TARNOW (1932) angiver, at det ikke lykkes at fjerne bejdsemidlet ved intensiv afvaskning med vand, og dette gælder både efter vådbejdsning og efter tørbejdsning. Han angiver ligeledes, at det er langt lettere at påvise kviksølv i friskbejdset korn end i bejdset korn, der har været opbevaret i længere tid. Formentlig sker der en diffusion af kviksølvforbindelsen til det indre af kærnerne. STOCK & ZIMMERMANN (1928) angiver, at der efter afvaskning af afsvampet korn bliver ca. 20 pct. af afsvampningsmidlet tilbage. Undersøgelser ved Statens plantepatologiske Forsøg har vist, at der ofte efter afvaskning tilbageholdes indtil halvdelen af det tilførte, hvilket bl.a. skyldes de klæbemidler, der er tilsat afsvampningsmidlerne.

BEIDAS & HIGGONS (1957) har i tomater, sprøjtet med et kviksølvholdigt middel, påvist kviksølv både i vaskevand fra afvaskning af tomaterne, i skallen af tomaterne samt i tomatmosen.

Vil man derfor have et udtryk for, hvor meget kviksølv der findes i afsvampet korn, må der anvendes en metode, der med sikkerhed angiver den mængde kviksølv, der findes i den foreliggende kornprøve; det vil sige, at kornprøven må destrueres.

Der findes forskellige metoder til destruktion af organiske stoffer, såsom korn, grøntsager o.lign., således angives som eksempler:

Conc. svovlsyre + brintoverilte (30 % H_2O_2) (MELLES & DE BREE, 1953).

Conc. svovlsyre + perklorisyre (CARLSON & BETGE, 1954).

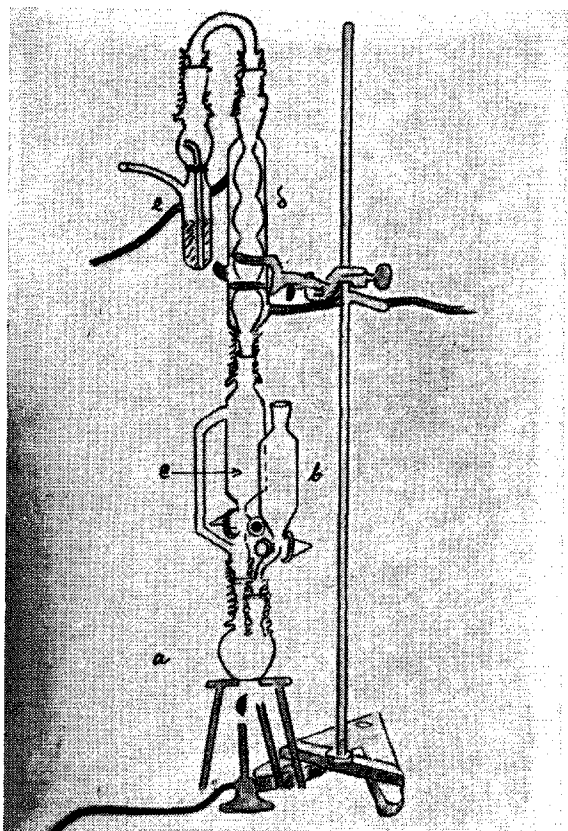


Fig. 6. Apparat til destruktion af bejdset korn (se teksten)

Conc. svovlsyre + conc. salpetersyre + selenium (ABBOTT & JOHNSON, 1957).

Conc. salpetersyre + kaliumpermanganat (HVIDBERG & BONDRUP-NIELSEN, 1957).

Conc. svovlsyre + conc. salpetersyre (LAUG & NELSON, 1942; Official Methods of Analysis, 1955).

Efter forskellige forsøg valgte vi en destruktion med svovlsyre og salpetersyre.

Destruktionen må foretages under hensyntagen til kviksølvforbindelsens flygtighed. I Svensk Papperstidning (CARLSON & BETGE, 1954) samt i Official Methods of Analysis (1955) omtales et apparat, som med en lille ændring anvendtes til forsøgene (se

fig. 6). Hvis der i apparatets øverste del (på tegningen mærket e) ikke kan påvises kviksølv, har intet tab af kviksølv fundet sted. Af undersøgelsen fremgik, at der ved forsigtighed og langsom destruktion ikke kunne påvises tab af kviksølv.

Destruktionen foretages på følgende måde:

2 gram korn afvejes i den runde kolbe, overhældes med 10 ml koncentreret svovlsyre og hensættes en halv time; efter tilslutning til svaleren tildryppes fra skilletragten dråbevis conc. salpetersyre, idet der omrystes efter hver tilsætning. Efter den første kraftige reaktion opvarmes forsigtigt med spareflamme, og salpetersyren tilsættes dråbevis til fuldstændig destruktion. Der bruges i alt ca. 7 ml salpetersyre. Efter sidste tilsætning varmes til kogning og koges i ca. 30 minutter med åben hane til kondensskammeret. Efter afkøling skilles apparatet, de forskellige dele afskylles, og skyllevandet blandes med destruktionsvæsken og væsken koges igennem i ca. 10 minutter.

Der tilsættes kaliumpermanganat til blivende rødfarvning, og overskud af permanganat fjernes ved tilsætning af fortyndet brintoverilte. Der tilsættes 10 ml hydroxylaminopløsning, og væsken er nu, efter hensætning natten over, færdig til udrystning og videre kvantitativ bestemmelse. Denne destruktionsmetode danner grundlag for analysemetode C, som er beskrevet under analysemetoder s. 105.

Dithizonmetoden

Til den kvantitative påvisning af kviksølv i små mængder angives forskellige metoder beroende på dannelse af en farvet forbindelse af dithizon (difenylthiocarbazon) med kviksølv, se ligningen side 88.

Det kan nævnes, at bl.a. MELLES & DE BREE (1953), BOLLMANN & BASSLER (1956) og BEIDAS & HIGGONS (1957) anvender en titrering med en standard-dithizonopløsning, medens LAUG & NELSON (1942), SANDELL (1944) samt HVIDBERG & BONDRUP-NIELSEN (1957) foretrækker måling af absorptionen af den farvede forbindelse i et fotometer.

RALFE, RUSSEL & WILKINSON (1955) og Official Methods of Analysis har angivet en metode til bestemmelse af små kviksølv-mængder. Denne danner grundlaget for analysemetode C, som er beskrevet i detaillier side 105. Den metode (i det efterfølgende for kortheds skyld benævnt metode A), som Kemikaliekontrollen havde anvendt i adskillige år, når man fik forespørgsler om, hvorvidt de indsendte kornprøver var afsvampet eller ikke, er baseret

på en ekstraktion af en vis mængde korn og påvisning af kviksølv ved udrystning med en dithizonopløsning. Man skønnede på eksperimentelt grundlag (jvf. kontrolanalyserne i afsnit 6, c, side 88), over mængden af det tilstedeværende kviksølv ved bedømmelse af den opståede farve, idet denne går fra ren grøn ved negativ reaktion (uafsvampet korn) til stærk orangegul ved udpræget positiv reaktion (tilfredsstillende afsvampet korn). Ved varierende mængder af afsvampningsmidlet vil man se en række farveovergange, som ved hjælp af et farvekort inddeltes i forskellige grupper (0 = ingen afsvampning til 4 = fuld dosis), og ved hjælp af dette farvekort (se side 96) bedømtes afsvampningsgraden på indsendte prøver.

Som tidligere nævnt anvendtes til analysen 50 hvede-, byg- eller havrekærner eller 100 rugkærner. Da der er stor variation i de forskellige kornarters og kornsorters kornvægt (f.eks. havre 1,6-2,0 g pr. 50 kærner, og byg' 1,7-2,3 g), fandtes det ved de specielle undersøgelser, som der redegøres for i det følgende, mere i overensstemmelse med praksis (hvor dosis afpasses efter kornets vægt) at anvende en bestemt vægtmængde afsvampet korn til analyseringen, og denne vægtmængde udgjorde 2 gram.

Der er i det foregående i hovedtræk omtalt to analysemetoder, nemlig metode A (dithizonmetoden), som grunder sig på en ekstraktion af det kviksølv, der findes på kærnernes overflade, og en relativ kviksølvbestemmelse i ekstrakten ved en farvereaktion med dithizon, og

Metode C, der grunder sig på en ekstraktion efter destruktion af hele prøven og en absolut kviksølvbestemmelse i ekstrakten ved brug af fotometer.

Hertil føjes:

Metode B, der er en mellemting mellem A og C, idet den for ekstraktionens vedkommende er identisk med A og for kviksølvbestemmelsens vedkommende identisk med C.

Betingelsen for en sikker bedømmelse efter metode A er bl.a.:

1. at man i opløsning får hele den kviksølvsmængde, som findes i den kornprøve, der skal analyseres, eller
2. at man ved hver undersøgelse får den samme procentvise mængde kviksølv opløst, således at den med dithizonopløsningen fremkomne farve angiver et bestemt forhold af den

Tabel 7: Bestemmelse af kviksølv i kornprøver med ukendt kviksølvindhold

Prøve nr.	Metode A	Metode B	Metode C
		µg	µg
89.....	1 +	3	12
91.....	2 ÷	7	15
93.....	1 ÷	4	36
129.....	0	spor	9
135.....	0	0	0
253.....	0 +	spor	14
259.....	1 ÷	spor	10

fundne mængde kviksølv til den anvendte mængde af afsvampningsmidlet.

- at man ved en positiv reaktion må have sikkerhed for, at farvereaktionen ikke skyldes andre metalioner end kviksølv, idet det som tidligere nævnt er bekendt, at en række metalioner giver en – omend noget afvigende – farvereaktion,
- at man ved en negativ reaktion må have sikkerhed for, at der *ikke* findes kviksølv i prøven.

ad 1. Ved undersøgelsen viste det sig, at dette ikke altid var tilfældet, som det fremgår af eksempler i tabel 7, hvor der for metode A er angivet afsvampningsgrad efter karakterskalaen 0–4, medens der for metoderne B og C er angivet den fundne kviksølv-mængde i mikrogram. Der er en ret nøje overensstemmelse mellem A og B, medens der efter metode C, hvor prøven er destrueret, er fundet væsentligt mere kviksølv. Hertil skal bemærkes, at det drejer sig om kornprøver, der har været opbevaret fra foråret 1957 til hen på sommeren, således at der kan være sket en diffusion af kviksølvforbindelsen til det indre af kærnerne eller en fordampning af en del af kviksølvet eller kviksølvforbindelsen. Dette forhold opfordrer til et påbud om, at datoen for afsvampning skal oplyses og være anført på sækkenes etiketter, således at der ved undersøgelser over afsvampningen kan tages hensyn hertil.

ad 2. Af tabel 8, I, ses det, at der med metode B er fundet 38-83 pct. af det kviksølv, der fandtes med metode C. Det drejer sig her om nylig afsvampede prøver, og de gav alle en tydelig reaktion for kviksølv med dithizonprøven (metode A).

I tabel 8, II, er der en tilsvarende undersøgelse for afsvampede

Tabel 8. Analyse med A-, B- og C-metoderne på

I: nylig afsvampet korn og

II: Afsvampet korn, som har været opbevaret mere end et år

Midlets mærke og kornart	Reaktion med metode A	Hg-mængde fundet med metode		Forholds- tal B: C %
		B μ g	C μ g	
<i>I. Nylig afsvampet korn:</i>				
D Byg.....	+	15	23	65
» Havre.....	+	29	35	83
» Rug.....	+	14	27	52
E Byg.....	+	16	34	47
» Havre.....	+	20	30	67
» Rug.....	+	17	35	49
A Byg.....	+	11	29	38
» Havre.....	+	14	29	48
» Rug.....	+	10	26	38
<i>II. Opbevaret korn:</i>				
A Byg.....		3	12	25
» Byg.....	÷	3	18	17
» Havre.....		3	21—22	14
» Havre.....		3—4	22	16
» Byg.....		6	32	19
» Havre.....		4—6	27	19
F Rug.....	÷	3	31	10
G Byg.....	÷	2	7—8	27
» Byg.....	÷	5	19	26
H Hvede.....	÷	5	16	31

kornprøver, som har været opbevaret i mere end et år. Her fandtes med metode B 10-31 pct. af det kviksølv, som fandtes med metode C, og ingen af prøverne viste reaktion ved dithizonprøven (metode A). Det skal bemærkes, at reaktionerne efter metode A i tabel 8 kun er angivet ved positiv eller negativ reaktion og derfor ikke direkte kan sammenlignes med farveskalaens forskellige talværdier, da der ikke i nærværende tilfælde blev foretaget sammenligning til vurdering af de forskellige nuancer i gul-gulorange og i grønt. Det ses i øvrigt af tabel 8, at der er fundet forholdsvis mere kviksølv ved B-metoden i havreprøverne end i byg- og rugprøverne, et forhold der utvivlsomt skyldes afgørende forskel mellem havrekærnernes overflade og overfladen hos de øvrige kornarter.

Den betydelige forskel på kviksølv-mængden efter metode B og metode C tyder på, at vandring af kviksølvet til det indre af kærnerne har fundet sted, således som tidligere anført. Med

Tabel 9. Bestemmelse af kviksølv på afsvampet korn (hvede) efter forskellig opbevaringstid

	Dato for analyse	Indhold af kviksølv
Prøve I	24/1 1958	18 μ g
	29/1 »	10 »
	30/1 »	9 »
	31/1 »	8 »
	11/2 »	5 »
	25/2 »	4 »
Prøve II	18/3 1958	13 μ g
	21/3 »	11 »
	24/3 »	11 »
	1/4 »	9 »

hensyn til det stillede spørgsmål skønner vi, at hvis ovennævnte forhold tages i betragtning og sammenligning foretages aldersklasse for aldersklasse og kornart for kornart, så er variationen i B : C-forholdet ikke større, end at vi finder metoden egnet til det ovenomhandlede formål. Spørgsmålet bør dog tages op til videre undersøgelse i et sådant omfang, at en statistisk bearbejdelse af materialet bliver mulig.

Ovenstående viser, at opbevaringstiden influerer på resultatet, og dette fremgår også tydeligt af tabel 9, hvor det ses, at kviksølvindholdet i een prøve, analyseret efter metode B fra 24. januar til 25. februar gradvis falder fra 18 mikrogram til 4 og i en anden prøve fra 18. marts til 1. april fra 13 mikrogram til 9. Der kan her både være tale om en diffusion af kviksølv til det indre af kærnerne og om en fordampning af kviksølv, og begge muligheder bestyrker ønsket om en datoangivelse for afsvampningen, så der ved en bedømmelse af resultaterne kan tages hensyn til prøvernes alder.

Da nogle af kviksølvforbindelserne er mere flygtige end andre, et forhold der ikke blot påvirker fordampningen, men formentlig også diffusionen ind i kærnerne, er det ligeledes nødvendigt, at der på sækkene med det afsvampede korn oplyses, hvilket afsvampningsmiddel der er anvendt.

ad 3: IWANTSCHOFF (1958) angiver som tidligere nævnt, at reaktionen ved pH mindre end 1 ikke generes af selv store mængder Cu, som er den metalion, der er størst sandsynlighed for at

Tabel 10. Undersøgelse af nogle prøver afsvampet korn efter metode A og C

	Metode A	Metode C
Prøve 1.....	÷	16 µg
» 2.....	÷	8 »
» 3.....	÷	7 »
» 4.....	÷	31 »
» 5.....	÷	7 »
» 6.....	÷	22 »
» 7.....	÷	3 »
» 8.....	÷	9 »

antræffe, og heller ikke af andre metalioner. Den ekstraktionsvæske, som bruges ved dithizonmetoden (metode A) opfylder dette krav (se i øvrigt også bemærkningen om kobber og andre metalioner i indledningen til dette afsnit).

ad 4: Det viste sig, at man i nogle tilfælde, hvor der efter metode A var negativ reaktion, kunne påvise kviksølv efter metode C (se tabel 10); også her drejede det sig om prøver, som er opbevaret i flere måneder, for prøve 4 endog i 3 år.

Disse undersøgelser viser, at dithizonmetoden (metode A) svigter i en del tilfælde, så den ikke uden videre er brugbar til sikker påvisning af afsvampningsgraden hos en kornprøve. Men disse undersøgelser, såvel som de i tabel 5 og 6 (side 89 og 90) anførte med midler med forskelligt kviksølvindhold har vist to særlige forhold, der giver vanskeligheder, nemlig prøver, der er opbevaret gennem længere tid, og prøver som er afsvampet med lavprocentige kviksølvmidler. Hvis der på sækkenes etiketter er angivet dato for afsvampning, midlets art og doseringen, vil man – stillet over for særlig afvigende forhold – kunne verificere ved en kontrolafsvampning og ved brug af en mere fintfølede metode.

Som følge af ovenstående blev der derefter foretaget en række undersøgelser for at fastslå, om den foreslåede metode C var brugbar til dette formål.

Følgende spørgsmål blev i forbindelse hermed undersøgt:

1. Giver uafsvampet korn (byg, havre, hvede, rug) en positiv reaktion ved metoden? Undersøgelser herover viste, at ingen af kornarterne gav reaktion som på kviksølv.

I forbindelse hermed kan omtales, at der ved destruktionsprocessen dannedes en hvid belægning i svalerøret og i kondensskammeret (på fig. 6 mærkede henholdsvis d og e). Det er sandsynligvis nogle flygtige fedtsyrer, som dannes ved den stærkt sure destruktionsproces af fedtstoffet i kornprøverne (LAUG & NELSON, 1942). Det hvide »beslag«, som var uopløseligt i vand, blev affiltreret, udvasket og tørret. Hverken vaskevand eller opløsning af »beslaget« i toluol gav positiv reaktion som kviksølv.

2. Finder man efter tilsætning af en bekendt mængde kviksølv til destruktionsvæsken fra det destruerede korn samme kviksølv-mængde igen? Spørgsmålet må besvares bekræftende, som det fremgår af følgende 6 resultater, hvor der til destruktionsvæsken fra 2 g korn (hvede) blev sat 50 mikrogram kviksølv:

	Tilsat Hg μg	Genfundet Hg	
		i alt	i pct.
		μg	
Prøve 1.....	50	50	100
» 2.....	50	47	94
» 3.....	50	52	104
» 4.....	50	52	104
» 5.....	50	52	104
» 6.....	50	53	106

Finder man efter tilsætning af en bestemt mængde kviksølv til korn, som derefter destrueres, samme kviksølv-mængde igen? Også dette spørgsmål må besvares bekræftende, som det fremgår af nedenstående, hvor der til hver prøve á 2 g blev sat 50 mikrogram kviksølv:

	Tilsat Hg μg	Genfundet Hg	
		i alt	i pct.
		μg	
Prøve 1.....	50	47	94
» 2.....	50	48	96
» 3.....	50	51	102
» 4.....	50	51	102

3. Finder man ved laboratiemæssig afsvampning hele den anvendte mængde kviksølv igen, og i forbindelse hermed, opstår der tab under selve afsvampningen?

Tabel 11. Tab ved laboratorieafsvampning som følge af rest i afsvampningskolben

Prøve nr. og middel	Anvendt Hg-mængde	Hg tilbage i kolben	Hg-tab
1. Middel A	1500 μg	67 μg	4.5 %
2. » B	1375 »	17 »	1.2 »
3. » »	1875 »	28 »	1.5 »
4. » »	1875 »	15 »	0.8 »
5. » C	1645 »	22 »	1.3 »
6. » »	1900 »	38 »	2.0 »
Gennemsnit.			1.9 %

Tabel 12: Analyse med C-metoden på I: Nylig afsvampet korn, og II: Afsvampet korn, som har været opbevaret mere end et år

Midlets mærke og kornart	Teoretisk mængde Hg	Genfundet Hg-mængde m. metode C, μg	Genfundet Hg-mængde %	Tab af Hg %
	μg			
I. Nylig afsvampet korn:				
D Byg.	35	23	66	34
» Havre.	49	35	72	28
» Rug	37	27	73	27
E Byg.	37.5	34	91	9
» Havre.	37.5	30	80	20
» Rug	37.5	35	93	7
A Byg.	30	29	97	3
» Havre.	39.5	29	73	27
» Rug.	30	26	87	13
II. Opbevaret korn:				
A Byg.	7.5	7	93	7
» Havre.	15.0	11	73	27
» Byg.	15.0	12	80	20
» Byg.	22.5	18	80	20
» Havre.	22.5	21—22	96	4
» Havre.	30	22	73	27
» Byg.	37.5	32	85	15
» Havre.	37.5	27	72	28
F Rug	7.5	7	93	7
» Rug.	30	31	103	3
G Byg.	12	7—8	63	37
» Byg.	30	19	63	37
H Hvede	31	16	52	48

Afsvampningen foretoges på den måde, at man i en Erlenmeyer-kolbe med glasprop afsvampede 100 g korn med afsvampningsmidlet i den angivne dosering. Efter tømning af kolben for det

afsvampede korn, blev kolben skyllet ud med 10 ml koncentreret svovlsyre, dette destrueredes og undersøgtes på sædvanlig vis. Af tabel 11 fremgår det, at der ved den pågældende afsvampning opstod et tab på gennemsnitligt 1,9 pct. (varierende fra 0,8 til 4,5 pct.) som følge af rest i afsvampningskolben. Det er et beskedent tab, som må anses for at være uden nævneværdig betydning for resultatet.

Med hensyn til hovedspørgsmålet må dette besvares benægtende, idet der i nylig afsvampet korn (tabel 12, I) påvist et tab af kviksølv, der varierede fra 3 til 34 pct., og på korn som havde været opbevaret mere end et år (tabel 12, II) påvist et tab, der varierede fra + 3 til 48 pct. Da man i korn ved tilsætning af en bestemt mængde kviksølv i opløsning og derpå videre undersøgelse fandt 100 pct. af den tilsatte mængde igen, slutter vi, at tabet ikke er sket ved analysen. Der kan være tale om tab ved fordampning i forbindelse med de anvendte midlers forskellige dampspænding. Da korn består af levende celler, er det også muligt, at der dannes en flygtig forbindelse mellem et stof i kærnerne, eller at kviksølvet reduceres til (flygtigt) metallisk kviksølv. Desværre var der, bl.a. på grund af manglende bevilling, ikke lejlighed til at foretage en videregående undersøgelse herover.

Resultatet af disse undersøgelser viser, at

1. Dithizonmetoden (metode A) svigter i visse tilfælde, og den er derfor ikke brugbar, hvor det drejer sig om tvivlstilfælde, og

2. Der er angivet en metode (metode C) til kvantitativ bestemmelse af kviksølv i destruerede kornprøver, og den anses for egnet, hvor der foreligger tvivlstilfælde.

Af de udførte analyser kan det ikke lade sig gøre at uddrage en »faktor«, som muligvis vil kunne anvendes for at finde frem til mængden af kviksølv (afsvampningsmidlet), som anvendtes ved afsvampningen. Hertil vil en mere udførlig undersøgelse af de forskellige afsvampningsmidlers forhold i det afsvampede korn (bestemmelse af kviksølv mængden) ved længere tids opbevaring være påkrævet.

Indtil en sådan undersøgelse er foretaget, må man i tvivlstilfælde – ved bedømmelse af, hvorvidt en kornprøve er tilstrække-

lig afsvampet – foretage en med undersøgelsen sideløbende laboriemæssig afsvampning med den mængde og art af afsvampningsmidlet, som angives anvendt.

ANALYSEMETODER

For oversigtens skyld beskrives de 3 foran anførte analysemetoder i sammenhæng nedenfor:

Metode A (dithizonmetoden, et kort resumé af denne, idet en fuldstændig beskrivelse findes i afsnit 7, side 91.). I et 100 ml bægerglas afmåles 10 ml væske I, og der tilsættes 50 (eller af rug 100) afsvampede kærner. Blandingen hensættes 10 minutter, hvorefter der tilsættes 10 ml opløsning II. Man lader blandingen stå, til væsken er farveløs, hvorefter den henstår yderligere i 30 minutter. Derefter hældes væsken fra, til denne sættes 1 ml opløsning III og omrystes. Orange farve viser Hg.

Væske I: 40 ml 0,1 n kaliumpermanganat + 10 ml 4 n svovlsyre

Væske II: 0,1 n oxalsyre

Væske III: 2 mg dithizon:

100 ml kulstoffetraklorid

Metode B. Som metode A, idet der efter: »opløsning III og omrystes« føjes: Væsken bringes kvantitativt over i en 250 ml pæreformet skilletragt ved hjælp af så meget dest. vand, at væskemængden udgør ca. 100 ml. Derefter går man frem som i metode C, idet man begynder ved: Der tilsættes 3 ml dithizonopløsning o.s.v.

Metode C. Den efter destruktoren og afskylningen fremkomne væskemængde på ca. 100 ml (se side 97) bringes over i en 250 ml pæreformet skilletragt. Der tilsættes 3 ml dithizonopløsning og 7 ml toluol p.a. og rystes kraftigt i 30 sek. (80 slag).

Når opløsningerne er adskilt, iagttages dithizonopløsningens farve. Denne skal være grøn eller brungrøn, idet der skal være overskud af dithizon. Hvis opløsningen er gyldenbrun, er der underskud af dithizon, og der tilsættes da mere dithizonopløsning – i portioner på 0,5 ml – indtil den rette farve fremkommer. Efter hver tilsætning af dithizon rystes kraftigt i 30 sek. (80 slag). Når væskerne er adskilte, aftappes den underste vandige fase, som bortkastes.

Nu tilsættes 10 ml 5 n HCl og rystes kraftigt 30 sek. (ca. 80 slag). Efter adskillelse af væskelagene bringes den underste fase over i en anden 250 ml skilletragt, og dithizon-toluol-opløsningen vaskes (uden rystning) med 2 portioner à 50 ml H₂O, som blandes med den saltsure ekstrakt i den anden skilletragt. Toluol-dithizonen bortkastes.

Til ekstrakt + vaskevand sættes nu 5 ml ammoniakalsk hydroxylaminopløsning, et lige så stort rumfang dithizonopløsning, som oprindeligt blev brugt, samt 7 ml toluol p.a., hvorefter der rystes kraftigt i

30 sek. (ca. 80 slag). Når væskelagene er adskilte, aftappes og bortkastes det underste lag. Derpå vaskes toluol-dithizonlaget (uden rystning) med 10 ml H₂O, hvorpå vaskevandet bortkastes.

Overskud af dithizon fjernes ved tilsætning af 10 ml 0,2 n NaOH, der rystes i 20 sek., hensættes til væskelagene er adskilte, og det underste lag aftappes og bortkastes. Dette gentages 2 gange, hver gang med 10 ml 0,2 n NaOH*

Ved tilstedeværelse af Hg vil toluollaget nu have en gylden farve. Den vandige fase fjernes så meget som muligt, og skilletragtens stilk tørres med en »rulle« filterpapir. Derpå filtreres toluol-Hg-dithizon gennem et tørt filter (Whatman 41-541) 9 cm diameter indeholdende 0,5 gram vandfrit Na₂SO₄ p.a.

Filtratet opsamles i en 25 ml målekolbe. Skilletragt og filter vaskes nogle gange med små mængder toluol, som blandes med målekolbens indhold. Der fyldes op til mærket lige førend målingen.

Farven er ret holdbar i spredt lys, selv i 24 timer. I direkte dagslys svækkes farven ret hurtigt.

Der måles på Beckman U.V.Cuvetten 1 cm. Spaltevidden 0,045. Der måles ved 490 m μ . Som maximum angives i litteraturen forskellige bølgelængder: 450m μ (HVIDBERG & BONDRUP-NIELSEN, 1957, med toluol-som udrystningsmiddel), 490 m μ (LAUG & NELSON, 1942; ABBOT & JOHNSON, 1957 og Official Methods of Analysis, 1955, med kloroform som udrystningsmiddel) samt 500 m μ (SANDELL, 1944, med tetraklorokulstof som udrystningsmiddel). Ved egne undersøgelser med toluol som udrystningsmiddel fandtes maximum 490 m μ (se fig. 7 og 8).

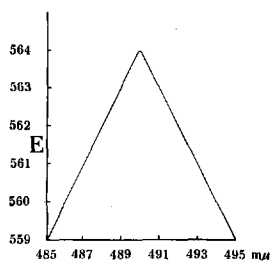
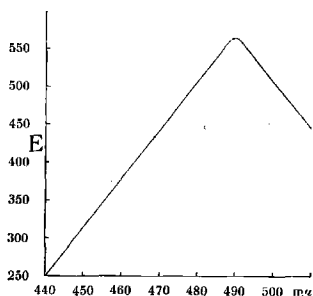


Fig. 7 og 8. Absorptionskurver for kviksølv-dithizonat med toluol som udrystningsmiddel.

* Efter at undersøgelserne var afsluttet i 1958, blev vi bekendt med en anden metode til fjernelse af overskud af dithizon, som synes enklere end den her angivne metode, nemlig ved brug af aluminiumilte i kolonne. Metoden er angivet af *Isaacs et al.* (se litteraturlisten). Den vil, så snart lejlighed gives, blive gennemprøvet.

Der anvendes toluol i blindværdien.

Der foretages blindværdier på samtlige reagenser ved at udføre en blanko ved siden af duplo analyserne. Dette gøres ved hver enkelt analyse.

Dithizonopløsning til kvantitativ kviksølvbestemmelse:

2 mg dithizon p.a. Merck opløst i 25 ml toluol p.a.

Opløsningen skal fremstilles frisk hver dag af en stamopløsning, som indeholder 1 mg pr. ml. Stamopløsningen skal opbevares udelukket fra lyset, og er brugbar i ca. 1 uge. Den fremstilles ved at opløse 10 mg dithizon p.a. i 10 ml toluol p.a. (rystemaskine).

Hvis man ikke kan få dithizon p.a. (som kan bruges uden rensning), kan dithizonen renses på følgende måde:

1 gram opløses i 75 ml kloroform p.a. (evt. i rystemaskine).

Opløsningen filtreres og udrystes (i en 250 ml skilletragt) 4 gange med 100 ml 1 % ammoniakvand (v/v). De orange-farvede opløsninger blandes og filtreres ned i et bægerglas, og opløsningen gøres svag saltsur med 5 n HCl, hvorved dithizonen udfældes. Når krystallerne har »sat sig«, filtreres de fra væsken gennem 3 G 3 og vaskes syrefrit med H₂O.

Vandet suges mest muligt fra, hvorefter krystallerne – beskyttet mod lyset – tørres i vacuum over svovlsyre i 3–4 dage.

Således fremstillet og opbevaret i mørke er præparatet holdbart i mindst 6 mdr. Smeltepunktet skal være 169°C (destr.).

Ammoniakalsk hydroxylaminopløsning:

25 gram saltsur hydroxylamin opløses i ca. 60 ml H₂O, tilsættes 0,2 ml fenolrødtindikator og gøres ammoniakalsk med ammoniakvand (vgf. 0,88, ca. 25 %) til tydelig rød farve. Der afkøles og ekstraheres med en 0,01 % dithizonopløsning i kloroform i små portioner à 5 ml, indtil den sidste portion vedbliver at være grøn efter udrystning.

Overskud af dithizon fjernes ved gentagne omrystninger med kloroform, som bortkastes. Ved forsigtig opvarmning fjernes kloroformen, – væsken afkøles og fortyndes til 250 ml.

9. KONKLUSION OG OVERSICHT

Landmændene køber i stor stil sædekorn i afsvampet tilstand fra sædekornsfirmaer og fremavlsvirksomheder, eller de lader deres eget sædekorn afsvampe hos købmænd, møllere og andre korn-handlere. Der betales for denne afsvampning omkring 3–4 kroner pr. hkg korn, og i henhold til mangeårige forsøg ved landbo- og

husmandsforeningernes kemikalieudvalg regnes der med et merudbytte for afsvampning på 60–100 kg kærne pr. ha alt efter kornarten, eller i gennemsnit for alle kornarter ca. 80 kg kærne pr. ha (tabel 1, side 66).

Såfremt det forsøgsmæssigt fundne merudbytte på 80 kg korn pr. ha vil gælde under den forudsætning, at alt sædekornet afsvampes, vil det på Danmarks nuværende kornareal på 1,4 millioner hektar betyde et årligt merudbytte for afsvampning på 1,12 millioner hkg korn eller med en gennemsnitlig kornpris på 45 kr. pr. hkg en samlet værdi på 50 millioner kroner.

Af forskellige grunde bliver nu ikke alt sædekornet afsvampet; en undersøgelse foretaget af Det statistiske Departement i 1944 viste, at 66 pct. af sædekornet blev afsvampet. Der er utvivlsomt sket en betydelig fremgang siden da, således at der i dag sikkert kan regnes med, at landmændene lader mindst 80 pct. af sædekornet afsvampe. Dette skulle da medføre, at det virkelige merudbytte som følge af afsvampning i dag beløber sig til en værdi af ca. 40 millioner kroner pr. år.

Dette dog naturligvis kun under den forudsætning, at det korn, som landmanden lader afsvampe eller køber som afsvampet, virkelig også er afsvampet på samme måde, som forsøgene og dermed anvisningerne fra Statens plantepatologiske Forsøg eller fra konsulentvirksomheden forudsætter det (100 g tørafsvampningsmiddel til 100 kg korn). I samme grad som denne forudsætning ikke holder stik, berøves landmændene det merudbytte, som de med rette måtte påregne.

I årene 1955-58 foretoges en undersøgelse over den erhvervs-mæssige afsvampning af sædekorn. På landejendomme blev der indsamlet 2037 kornprøver af sædekornspartier, som landmændene havde købt som afsvampet, eller som de havde ladet afsvampe på de såkaldte afsvampningsanstalter, hvoraf der findes ca. 1100 over hele landet (fig. 1, side 69). Undersøgelserne viste, at 72,1 pct. af prøverne kunne karakteriseres som tilfredsstillende afsvampede, medens 15,7 pct. måtte karakteriseres som mangelfuldt afsvampede og 12,2 pct. som slet ikke eller i meget ringe grad afsvampede (tabel 2, side 72). En beregning efter disse tal giver til resultat, at landbruget berøves et udbytte til en værdi af

5-8 millioner kroner som følge af den manglende eller mangelfulde afsvampning.

Dette er den økonomiske baggrund for, at udvalget i december 1958 foreslog Planteavls-Årsmødet at søge en eller anden form for kontrol gennemført, idet en vejledning, som udvalget havde foresøgt ved at give afsvampningsanstalterne oplysninger om de foreliggende resultater, ikke syntes at medføre en forbedring af tilstanden.

Undersøgelserne er foretaget med dithizonmetoden. Det er en relativ hurtig analysemetode, der er beskrevet og diskuteret nærmere i afsnittene 6, 7 og 8. Den er fundet egnet som grundlag for egentlige kontrolundersøgelser under forudsætning af, at der påbydes oplysning om det anvendte kviksølvmiddels navn og dosering samt dato for afsvampningen. Med disse oplysninger er der mulighed for at tilpasse analysemetoden efter indholdet af kviksølv og kviksølvmidlets art, karakteriseret ved dets flygtighed og diffusionsevne. Ved ældre prøver kan der tages hensyn til, at en del af kviksølvet kan være forsvundet ved fordampning, eller det kan være utilgængeligt for dithizonmetoden, fordi kviksølvet kan være trængt ind i kærnerne. I tvivlstilfælde kan det være nødvendigt at efterkontrollere med en mere fintfølelse analysemetode, og en sådan, der grunder sig på destruktion af kornprøverne og bestemmelse af kviksølvindholdet i fotometer, er beskrevet i afsnit 8.

De nævnte oplysninger bør kunne gives på den etikette, som følger sækken og hvoraf det i forvejen skal fremgå, at kornet er afsvampet med et giftigt middel.

10. SUMMARY

Investigations on the commercial seed-dressing in Denmark

In Denmark cereals (wheat, rye, barley and oat) are grown on 1.4 million hectares, i.e. on about 50 per cent. of the agricultural acreage in rotation. Annually about 80 per cent. of the seed for sowing is treated with organo mercury fungicides in order to control seed borne diseases. 434 field experiments have shown that an organo mercury treatment of seed apparently free from seed borne diseases have on an average

yielded 80 kg grain more per hectare than untreated seed of the same stocks (table 1, page 66). By far the greater part of the seed is treated on a commercial basis by seed dealers or as a routine measure in seed cleaning companies, and the treatment is done by machines of the continuous action type. There are approximately 1100 of these contract seed dressing factories in Denmark, i.e. on an average one for every 180-200 farms (fig. 1, page 69).

In the years 1955-58 investigations have been made with the intention to decide by laboratory examination of collected seed samples, whether the actual application of seed dressing has been in accordance with the expected treatment (100 g of the dry seed dressings per 100 kg of seed). 2037 samples have been collected from bags representing seed stocks purchased from seed dealers or from contract-treaters. The investigations showed that 72.1 per cent. of the samples had received proper application, 15,7 per cent. had received improper application and 12.2 per cent. had received no or quite unsatisfactory application (table 2, page 72).

The laboratory examination has been made by the dithizone method, which is described beneath. It is a rapid routine method based upon the fact that green dithizone (diphenylthiocarbazone) gives an orange-yellow colour with mercury-ions when the pH is below 1. We find the method to be suitable for testing samples from seed stocks treated with organo mercury dressings provided that the below information follows the sample (taken from the label of the bag):

1. Trade name of the fungicide
2. Time of application
3. Dose of application

Such information involves the possibility to adjust the method or the result of analysis to factors as content of mercury, nature of the mercury compound (volatile and penetrating properties), loss of mercury by storing etc. and in some unfavourable cases it will be necessary to verify by using more exact analytic methods.

The dithizone method in our routine elaboration is briefly as follows:

For an analysis use 50 grains of wheat, barley or oat, or

100 grains of rye. Place the grains in a 100 ml beaker and add

10 ml liquid I (see below). Agitate for a moment to bring all the grains under the surface of the liquid. After 10 minutes (when oat-grains are analysed it will however sometimes be necessary to agitate once or twice more) is 10 ml of liquid II added and the mixture left until it is colourless and further 30 minutes.

When the reaction is finished the liquid should be decanted to a 40-50 ml test-tube. Add now 1,0 ml liquid III to the test-tube and agitate vigorously for one minute. After two minutes the coloured phase at the bottom can be compared with the standard scale (from green to orange-yellow, see page 96), or from a photometer.

The three reagents:

Liquid I: 40 ml 0.1 n potassium permanganate (KMnO_4) + 10 ml 4 n sulphuric acid (H_2SO_4).

Liquid II: 0.1 n oxalic acid ($-\text{COOH}$)₂.

Liquid III: 2 mg dithizone (diphenylthiocarbazone) in 100 ml carbontetrachloride (CCl_4).

All the chemicals must be absolutely pure (pro analyse). Liquid III is sensible to light and must be kept at a dark place and every day prepared freshly.

For the exact determination of mercury in dressed seed the following method (method C) has been prepared.

2 grammes of dressed seed is weighed in the digestion flask (design no. a.), mixed with 10 ml sulfuric acid and set aside for 30 minutes. The flask is connected with the apparatus and a few drops of nitric acid from the separatory funnel are added. After the first violent reaction the flask is gently heated over a microburner, and about 7 ml nitric acid is added drop by drop, until the liquid in the flask is colourless.

The liquid is then boiled with open stopcock for about 30 minutes. When the apparatus has cooled down the different parts are washed with water and the washwater mixed with the destructions liquid. After boiling for about ten minutes and afterwards cooling, potassium permanganate is added until a faint pink colour. Diluted hydrogeniumperoxide is added until colourless and finally 10 ml hydroxylaminhydrochloride solution. The liquid is left until the next day.

The mercury is extracted with dithizon solution (in toluene) and the solution measured in Beckman U.V. spectrophometer by 490 $\text{m}\mu$ (Cuvette 1 cm). A blank must be made to check the chemicals; the absorbancy difference, obtained in a blank run, is subtracted from the difference, obtained in test runs.

The mercury-dithizone-toluene is sensitive to light; the reading therefore has to be done in diffuse light.

The method B is a combination of the methods A and C. The extraction from the dressed seed is, as the extraction by method A, and the extraction from the liquid and the determination of mercury is as method C.

11. LITTERATUR

Abbott, D. C. & E. J. Johnson (1957): The Determination of Traces of Mercury in Apples. (*Analyst* 82:206-208).

Barnes, H. (1947): Determination of Mercury by means of Dithizon. (*Analyst* 72: 469-472).

Beidas, A. S. & D. J. Higgons (1957): Mercury Residues in sprayed Crops. I: Tomatoes. (*Journ.Sci.Food Agric.* 8:597-599).

- Bekendtgørelse af 9. dec. 1941 om ændring i bekendtgørelse nr. 45 af 28. februar 1931 om gifte, der anvendes til bekæmpelse af plantesygdomme og insekter samt andre dyr, der er skadelige for have- og landbrug.
- British Drug Houses: The B.D.H.Spot-Test outfit Handbook. 62 pp. Poole, England 1954.
- Bollmann, A & R. Bassler* (1956): Betrachtungen über die Aluminiumdraht- und Dithizon-Methode zum Nachweis von Spuren Quecksilber in Futtermitteln. (Landwirtschaftliche Forschung, Band 9, Heft 1).
- Carlson, O. T. & P. O. Betge* (1954). Determination of Mercury in Pulp and Paper (Svensk Papperstidning 57:405-408).
- du Pont*: Testing for Aresan or Ceresan desinfected seeds. How to treat. A Handbook for commercial treaters, seedsmen and seed processors, 29 pp. (årstal ikke angivet).
- Gram, Ernst* (1925): Afsvampningsundersøgelser. I. Forsøg med prøver af af byg 1917-24 (T.f.Planteavl 31:27-76).
- Gram, Ernst* (1929): Afsvampningsundersøgelser. III. Korn og græsfrø. (Ibid. 35:141-268).
- Gram, Ernst* (1931): Afsvampningsundersøgelser. IV. Udbytteforsøg med kornarterne (Ibid. 37:659-674).
- Hoppe, P.* (1956): How Well is Sweet Corn Seedtreated with Fungicides by Commercial Seed Companies? (Agron.Journ.48(2):90-91).
- Hvidberg, E. & K. Bondrup-Nielsen* (1957): On Urinary Excretion of Mercury following oral administration of Oradon and other Diuretics. (Scand. Journ. clin. lab. Investig. Vol. 9, No. 1).
- Irving, H. G. Andrew & E. J. Risdon* (1949): Studies with Dithizon. Part I: The Determination of Traces of Mercury (Journ. Chem. Soc. 1:541-547).
- Isaacs, D. J., P. Monnies & R. E. Stuckey* (1957): Use of Alumina Columns in the Determination of Mercury as Dithizonate (Analyst 82:203-206).
- Iwantscheff, G.* (1958): Das Dithizon und seine Anwendung in der Micro- und Spurenanalyse. 272 pp. Berlin 1958.
- Laug, E. P. & K. W. Nelson* (1942): The Determination of Mercury in Foods and Biological Materials (Journ. Assoc.off.Agric. Chem. 25(2):399-403).
- Machacek, J. E.* (1950): An Agar-sheet Method of Testing the Efficiency of Seed Treating Machines (Canad.Journ.Res.Sect.C., 28:739-744).
- Mead, H. W.* (1945): A Biological Method of Detecting the Presence of Fungicides on Seeds (Sci.Agric. 25(7):458-460).
- Melles, J. L. & W. de Bree* (1953): The Determination of Microgram Quantities of Mercury (Recuei/Trav.chim.Pays-Bas 72:6).
- Milton, R. F. & J. L. Hoskins* (1947): The Estimation of Traces of Mercury in Urine (Analyst 72:6-10).
- Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists. Washington D.C. 8.Ed.1955.
- Olsen, H. K.* (1949): Forsøg og Undersøgelser over Afsvampningens Økonomi (Beretn. om Fællesforsøg i Landbo- og Husmandsforeningerne 1949:3-6).
- Petersen, H. Ingvard* (1945): Afsvampningens omfang i Danmark (Lolland-Falsters Landbrugstidende nr. 34).

- Ralfe, A. C., F. R. Russel & N. F. Wilkinson* (1955): The Absorptiometric Determination of Mercury in Urine (*Analyst* 80:523-530).
- Sandell, E. B.* (1944): *Colorimetric Determination of Traces of Metals*. 487 pp., New York 1944.
- Stapel, Chr.* (1944): Kontrol med den erhvervsmæssige afsvampning (*Tidsskr. f. Landøkonomi*: 229-240).
- Stapel, Chr. & J. P. Skou* (1955): En undersøgelse over afsvampning af korn (Månedsoversigt nr. 347 fra Statens plantepatologiske Forsøg).
- Stapel, Chr. & J. P. Skou* (1956): Fortsatte undersøgelser over afsvampning af korn (*Ibid.* nr. 354, 1956).
- Stock, A. & W. Zimmermann* (1928): Geht Quecksilber aus Saatgut-Beizmitteln in das geerntete Korn und in das Mehl über? (*Zeitschr. f. Angew. Chemie* 41:1336-1337).
- Tarnow, E.* (1932): Einwirkung und Nachweis des Quecksilbers bei der Beizung des Saatguts (*Phytopath. Zeitschr.* 4:631-637).
- Wanscher, J. H.* (1953): A Single Way of Describing Flower Colours and a Flower Colourchart (*Den kgl. Veter.- og Landbohøjskoles årsskrift 1953*: 91-104).
- Zogg, Hans* (1954): Methode zur laboratoriumsmässigen Bestimmung der Fernwirkung von Getreidebeizmitteln (*Phytopat. Zeitschr.* 22: 71-75).