

# Annales Agricolturae Fenniae

Maatalouden  
tutkimuskeskuksen  
aikakauskirja

Vol. 7, Suppl. 1

Journal of the  
Agricultural  
Research  
Centre

Helsinki 1968

# ANNALES AGRICULTURAE FENNIAE

Maatalouden tutkimuskeskuksen aikakauskirja  
Journal of the Agricultural Research Centre

## TOIMITUSKUNTA — EDITORIAL STAFF

*E. A. Jamalainen*

Päätoimittaja

Editor-in-chief

*R. Manner*

*V. U. Mustonen*

Toimitussihteeri

Managing editor

*V. Vainikainen*

Ilmestyy 4—6 numeroa vuodessa; ajoittain lisänidoksia  
Issued as 4—6 numbers yearly and occasional supplements

## SARJAT — SERIES

Agrogeologia, -chimica et -physica

— Maaperä, lannoitus ja muokkaus

Agricultura — Kasvinviljely

Horticultura — Puutarhanviljely

Phytopathologia — Kasvitaudit

Animalia domestica — Kotieläimet

Animalia nocentia — Tuhoeläimet

## JAKELU JA VAIHTOTILAUKSET DISTRIBUTION AND EXCHANGE

Maatalouden tutkimuskeskus, kirjasto, Tikkurila  
Agricultural Research Centre, Library, Tikkurila, Finland

## ERÄIDEN ELOHOPEAPEITTAUSAINEIDEN VAIKUTUKSESTA KANOIHIN

The effects on hens of seed disinfectants containing  
alkoxy alkyl mercury derivatives

### SISÄLLYS — CONTENTS

	Sivu
VUORINEN, J. Johdanto .....	3
JAMALAINEN, E. A. Viljan siemenen peittauskysymys Pohjoismaissa .....	5
Summary: The question of seed treatment of cereals in Scandinavia .....	9
RING, O. & KALLIOKOSKI, P. K. Alkoksialkyylimerkuriyhdisteiden vaikutus kanoihin peit-	
tatun viljan syöttökokeessa .....	10
Summary: The effects of alkoxy alkyl mercury derivatives on hens in a feed test with	
disinfected cereal .....	13
TAMMISTO, E. S., KOLJONEN, K. & SANTAOJA, ILTA-MERI. Alkoksialkyylimerkuriyhdisteitä	
sisältävien peittausaineiden vaikutus kananmunien elohopeapitoisuuteen peitatus	
viljan syöttökokeessa .....	15
Summary: The effects of seed disinfectants containing alkoxy alkyl mercury deriva-	
tives on the mercury content of hen's eggs in feed test with disinfected cereals ...	21
RISSANEN, KRISTINA & MIETTINEN, J. K. Alkyyli- ja alkoksimerkurijohdannaisten ohut-	
kerroskromatografiasta ja elohopean esiintymisestä kananmunissa .....	22
Summary: Thin layer chromatography of alkyl and alkoxy mercury derivatives and	
location of mercury in the yolk of hen's eggs .....	23
KARPPANEN, EEVA, HENRIKSSON, K. W. & NURMI, E. V. Alkoksialkyylimerkuriyhdisteiden	
vaikutus kanojen terveyteen ja elohopean esiintyminen niiden elimistössä .....	24
Summary: The effects of alkoxy alkyl mercury compounds on the health of hens and	
the occurrence of mercury in different organs .....	29
SUMARI, P. & LAAMANEN, A. Lääketieteelliset-toksikologiset näkökohdat .....	30
Summary: Medical and toxicological aspects .....	34

## JOHDANTO

Viime vuosina on erityisesti Ruotsissa kiinnitetty huomiota luonnonvaraisen eläimistön, etenkin lintujen ravinnossaan saamiin suuriin elohopeamääriin, jotka aiheuttavat niissä myrkytyksiä ja ehkäisevät niiden lisääntymistä. Myrkytysten alkusyyksi epäiltiin alussa varsinkin elohopeapitoisia peittäusaineita.

Viljan siemenen käsittely kasvitauteja ehkäisevin ainein eli viljan peittäus on maassamme nykyisin normaaliin viljelytekniikkaan kuuluva toimenpide. Suomessa kylvettävistä syysviljoista sekä kevätevehnästä ja ohrasta peitataan vuosittain 40—50 %. Tavallisimpien peittäusaineiden vaikuttavana aineena on jokin elohopeayhdiste.<sup>1)</sup>

Eräät Ruotsissa suoritettut tutkimukset olivat osoittaneet kaupassa olevien kananmunien sisältävän huomattavia määriä elohopeaa. Maassamme tiedettiin kanoja joissakin tapauksissa ruokitun peitatus siemenviljan jäännöserillä. Vaikkakin kasvinsuojeluviranomaiset vuonna 1964 kielsivät peitatus siemenen käytön myös kanojen ruokinnassa, haluttiin joka tapauksessa selvittää, miten voimakasta on elohopean kasaantumisen kanan muniin ja elimistöön, mikä on sen vaikutus kanan terveyteen, mikä on kaupassa olevien kananmunien elohopeapitoisuus ja mikä merkitys sillä on ihmisen terveydelle.

Vuonna 1964 aloitettiin useiden tutkimuslaitosten yhteistyönä kanojen ruokintatutkimus, jossa koe-eläinten rehuannokseen lisättiin eri suuruisia määriä peitattua viljaa. Vilja oli peitattu Suomessa yleisesti käytetyillä kauppavalmisteilla Ceresan ja Täyssato. Tässä julkaisussa selostetaan ruokintatutkimuksen taustaa, suoritusta ja tuloksia.

Viljan peittäusta koskevan yleisen selvityksen on laatinut Maatalouden tutkimuskeskuksen kasvitautilien tutkimuslaitoksen professori E. A. J a m a l a i n e n .

Kanojen ruokintaa koskeva tutkimus on suoritettu Maatalouden tutkimuskeskuksen kotieläinhoidon tutkimuslaitoksessa ja Keskusosuusliike Hankkijan Anttilan koetilalla. Tutkimuksen tämän osan ovat kirjoittaneet professori O. R i n g ja agronomi P. K. K a l l i o k o s k i .

Munien elohopeapitoisuutta on tutkinut ja tuloksista kirjoittanut Maitotaloustuotteiden tarkastuslaitoksen työryhmä: professori E. T a m m i s t o , filosofian maisteri K. K o l j o n e n ja ylioppilas I l t a - M e r i S a n t a o j a .

Helsingin Yliopiston radiokemian laitos on tutkinut professori J. K. M i e t t i s e n johdolla, minä kemiallisena yhdisteenä elohopea oli muualla. Laitos sai tutkimuksen suorittamista varten valtion maatalous-metsätieteelliseltä toimikunnalta 2 000 markan tutkimusrahan.

<sup>1)</sup> Eräitä yleisimmin käytettyjä peittäusaineita:

<i>Kauppanimi</i>	<i>Vaikuttavan aineen ryhmänimi</i>	<i>Vaikuttava aine</i>
Ceresan .....	alkoksialkyylimerkuriyhdiste	metoksietyylimerkurisilikaatti
Täyssato .....	»	metoksietyylimerkurikloridi
Panogen (vanha) .....	alkyylimerkuriyhdiste	metyylimerkuridisyaanidiamiidi
Panogen M(etox) .....	alkoksialkyylimerkuriyhdiste	metoksietyylimerkuriasetaatti
	aryylimerkuriyhdiste	esim. fenyyylimerkuriyhdiste

Valtion eläinlääketieteellinen laitos on tutkinut elohopean kertymistä kanojen elimistöön ja elohopearuokinnan vaikutusta niiden terveyteen. Tutkijaryhmään kuuluivat filosofian kandidaatti Eeva K a r p p a n e n sekä eläinlääketieteen lisen-siaatit K. W. H e n r i k s s o n ja E. V. N u r m i.

Valtion teknillisen tutkimuslaitoksen elintarviketeollisuuslaboratorio on erillisenä tilaustyönä analysoinut kaupassa olevista kananmunista ke-rätyn edustavan näyte-erän munien elohopea-pitoisuuden selvittämiseksi.

Helsingissä 28. päivänä marraskuuta 1967.

Alkuperäiseen tutkimussuunnitelmaan kuulu-nutta koetta elohopeapitoisten munien käytöstä ihmisravinnoksi ei suoritettu munien vähäisen elohopeapitoisuuden vuoksi. Lääketieteen ja kirurgian tohtori P. S u m a r i ja filosofian lisen-siaatti A. L a a m a n e n Työterveyslaitoksesta laativat kuitenkin tähän julkaisuun kirjoituksen asian lääketieteellis-toksikologisista näkökoh-dista.

Työryhmän kokoonkutsujana esitän sen jäse-nille parhaat kiitokseni hyvästä yhteistyöstä.

*Jouko Vuorinen*

# VILJAN SIEMENEN PEITTAUSKYSYMYKSI POHJOISMAISSA

Summary: **The question of seed treatment of cereals in Scandinavia**

E. A. JAMALAINEN

Maatalouden tutkimuskeskus, Kasvitautilien tutkimuslaitos, Tikkurila

Ruotsissa suoritetuissa tutkimuksissa on todettu, että luonnonvaraisissa eläimissä, etupäässä linnuissa on yllättävän runsaasti elohopeaa. Tästä on saatu aihe sellaisiin johtopäätöksiin, että elohopeamyrkytykset ovat syynä lintujen joukkohäviöihin ja että elohopea on peräisin peitatusasta viljasta. Nämä tiedot aiheuttivat Ruotsissa ankaran kritiikin elohopeapeittausaineita ja muitakin siellä »biosideiksi»<sup>1)</sup> nimitettyjä kasvin-suojeluaineita vastaan ja johtivat toimenpiteisiin,

joilla on ryhdytty rajoittamaan elohopeapeittausaineiden käyttöä viljan viljelyssä. Ruotsalaiset tutkimukset herättivät suurta huomiota myös Suomessa, ja elohopeapeittausaineiden käyttö on joutunut täälläkin arvostelun kohteeksi. Vähäisemmässä määrin on asiaan kiinnitetty huomiota Tanskassa ja Norjassa, eikä muistakaan maista ole saatu hälyttäviä tietoja lintujen joukkokuolemista elohopeapeittausaineiden vuoksi.

## Viljan peittauksesta Pohjoismaissa

Ne peittauksella torjuttavat viljakasvien siemen sienitaudit, jotka johtuvat sienistä *Tilletia tritici*, *Ustilago avenae*, *U. hordei* ja *Helminthosporium gramineum*, ovat Pohjoismaissa samat kuin muualla Euroopassa. Sen sijaan *Fusarium*-sienet, joita torjutaan myös peittauksella, ovat näiden maiden lumialueilla oma probleemansa.

Lumihometta (*Fusarium nivale*) esiintyy syysviljoissa koko Skandinaviassa, mutta vahingollisena ja varsinkin syysrukiissa huomattavia sato tappioita aiheuttavana sitä on ollut vain Suomessa sekä Keski- ja Pohjois-Norjassa ja Ruotsissa alueilla, joilla on pitkäaikainen ja runsas lumipeite. Siemenissä kulkeutuvilla *Fusarium*-sienillä on osassa Pohjoismaita huomattava merkitys itävyyttä ja orastumista heikentävänä tekijänä.

*Fusarium*-sienet ovat vahingollisimpia lumialueilla, joissa on samalla sateiset ja koleat loppukesät.

Orgaanisten elohopeapeittausaineiden käyttö on yleisintä Tanskassa ja Ruotsissa. Näissä maissa peitataan n. 80 % kaikesta viljan siemenestä, Norjassa vastaavasti 50 % (vrt. GRANHALL 1965). Suomessa on peitattu arviolta 40—50 % (määrät vaihtelevat vuosittain) syysviljojen sekä kevätvehnän ja ohran siemenestä. Kauran peittaus on vähäistä.

Ruotsissa on peittauksessa käytetty pääasiassa Panogen-nestepeittausainetta, jossa vaikuttavana aineena on alkyylimerkuriyhdiste (metyylimerkuridisyaanidiamidia 1.2 % eli elohopeaa 0.8%). Myös Norjassa on tämä valmiste ollut pääasialli-

<sup>1)</sup> Kaikki kasvinuojelussa käytetyt valmisteet eivät ole biosideja, »elämää tappavia», vaan useat esim. kasvitautilien torjunta-aineet kohdistuvat yksinomaan tuhosiiniin ja monet niistä ovat vaarattomia ihmisille ja eläimille samoin kuin kasveille, joille niitä käytetään. Siksi biosidi-nimitystä ei voida pitää tieteellisesti täsmällisenä.

sesti käytössä viljan peittauksessa. Tanskassa käytetään kuivapeittausaineita, joissa vaikuttavina aineina ovat alkoksialkyylimerkuriyhdisteet. Samoin ovat Suomessa viljan peittauksessa viimeksi mainitut (metoksietyyliimerkuriyhdisteet) vallitsevina, mutta myös Panogen-nestepeittaus-

aine oli alkanut meillä viime vuosina yleistyä. Arviolta 20 % peittauksista suoritettiin tällä ja muilla alkyylielohopeapitoisilla nestepeittausvalmisteilla. Panogenin maahantuonti kiellettiin kuitenkin v:n 1967 alusta.

### Elohopeakysymys Ruotsissa

Ruotsissa suoritetuissa tutkimuksissa on lintujen elohopeapitoisuudet määritetty epänormaalin suuriksi silloin, kun linnuissa on ollut elohopeaa 2 mg/kg. Kokeellisissa tutkimuksissa, joita on suoritettu alkyylimerkuriyhdisteillä, on kuoleman aiheuttanut elohopeamäärä ollut 30 mg/kg tai enemmän. Eräissä kokeissa aiheuttivat lintujen kuoleman huomattavasti pienemmätkin Hg-määrät (3—5 mg/kg). Kuolemaan johtaneita elohopean aiheuttamia myrkytyksiä on todettu sekä siemeniä syövässä linnuissa että siemeniä syöviä lintuja riistana käytävissä petolinnuissa.

Suoritetut analyysit siemeniä syövästä linnuista — aineisto oli normaaliriistaa — osoittivat, että 51 %:ssa tutkittuja eläimiä oli enemmän kuin 2 mg/kg elohopeaa. Analyysit ovat aiheuttaneet epäilyn, että enemmän kuin puolessa ko. lintuja Ruotsissa olisi epänormaalin korkea elohopeapitoisuus ja että se olisi peräisin elohopeapeittausaineilla käsitellyistä viljan siemenistä.

Vuonna 1964 tutkittiin petolintuja. Materiaalina käytetyistä linnuista 67 %:ssa oli elohopeaa yli 2 mg/kg. Niiden arvellaan saaneen myrkyntä riistaeläimistään, varsinkin ravinnokseen siemeniä syövästä linnuista. Tästä on päätelty, että elohopealla olisi ketjuvaikutus: petolintujen joukkohäviämiset aiheutuisivat elohopeamyrkytyksistä ja elohopealähteenä olisi peitattu vilja. Edelleen on todettu, että elohopean kerääntyessä lintuihin niiden fertiilisyyks vähenee.

Todisteena siitä, että peitattu vilja vaikuttaa elohopean esiintymiseen linnuissa, on pidetty mm. sitä, että elohopealähde on niissä orgaanista luonnetta ja että elohopeapeittausainemyrkytyksiä on todettu runsaimmin keväällä ja alkukesällä. Sen, että elohopeapeittausaineista ei ole muissa maissa yleensä todettu aiheutuvan lintu-

jen joukkokuolemisia, arvellaan Ruotsissa johtuvan siitä (vrt. HANSEN 1965), että muissa maissa suoritettujen vastaavien tutkimukset eivät ole olleet yhtä lukuisia eivätkä elohopea-analyysit yhtä systemaattisia kuin Ruotsissa. Toisena syynä siihen, ettei muissa Pohjoismaissa eikä muualla Euroopassa ole todettu elohopeasta johtuvia lintujen joukkokuolemisia, arvellaan olevan sen, että Ruotsissa käytetään peittauksessa, kuten edellä mainittiin, etupäässä valmisteita, joissa vaikuttavina aineina ovat alkyylimerkuriyhdisteet. Nämä yhdisteet poistuvat hitaasti eläinten organismista, ja siksi on päätelty, että ne ovat vaarallisempia kuin muualla käytetyt alkoksimerkuri- ja aryyliimerkuriyhdisteet.

Edellä esitetyt tiedot on selostettu Ruotsin valtion eläinlääketieteellisen laitoksen raportissa (BORG et al. 1965), ja niistä yhteenveto Tukholmassa 1965 pidetyn elohopeakonferenssin selostuksessa (Kvicksilverfrågan i Sverige, 1965).

Mielipiteet elohopeapitoisten peittausaineiden vaarallisuudesta luonnonvaraisille eläimille eivät ole Ruotsissa yhtenäisiä. Ruotsin maatalouskorkeakoulun maaperäopin laitoksella (Institutionen för marklära, Lantbrukshögskolan) ovat ANDERSSON ja WIKLANDER (1965) esittäneet asiasta seuraavia vastakkaisia mielipiteitä:

Jo aikaisemmin (STOCK ja CUCUEL 1934) on osoitettu, että elohopeaa esiintyy kaikkialla maassa. Sadevedessä, vuotuissateen ollessa 600 mm, tulee maahan elohopeaa 1.2 g ha:lle vuodessa. Koska Ruotsin koko maa-alue on 45 milj. ha, saadaan sateen mukana vuodessa n. 54 tonnia elohopeaa. Peittauksella tulee maahan vuosittain n. 4 tonnia elohopeaa, kun viljeltyä peltoa on 3.3 milj. hehtaaria ja viljasta peitataan 80 %. Ruotsin elohopeantuonti oli v. 1962 n. 150 tonnia, josta näin ollen pääosa käytettiin

teollisuuteen ja muihin tarkoituksiin kuin peittäusaineisiin. Andersson ja Wiklander arvioivat, että Ruotsin maaperässä on verraten helposti mobilisoituvaa elohopeaa 0.1—1.2 kg hehtaarin multakerroksessa. Peittäusvalmisteissa tulee maahan elohopeaa n. 3 g hehtaaria kohti, silloin kun kylvössä käytetään peitattua viljaa. Viljelyn ja viljelemättömän maan elohopeamäärissä ei ollut todettavissa eroja. Tämän mukaan pitävät Andersson ja Wiklander outona sitä, että maatalous käyttäessään 4 tonnia elohopeaa olisi yksinomaisena syynä oletetuille, tiettyjä eläinlajeja kohdanneille yleisille myrkytyksille.

GRANHALLIN mukaan (1965) on kaikesta päätellen vain vähäinen osa linnuissa todetusta elohopeasta tullut peitatusta viljasta.

Ruotsissa on valtion varoista äskettäin myönnetty huomattavan suuria rahaeriä käytettäväksi elohopeakysymysten tutkimista varten. On erittäin tärkeää myös muille Pohjoismaille, että kysymys elohopeapeittäusaineiden osuudesta luonnonvaraisten eläinten joukkohäviöihin tulisi nykyistä perusteellisemmin selvitettyksi.

Niiden tutkimusten vuoksi, jotka johtivat päätelmiin, että elohopeapeittäusaineet ovat syynä lintujen joukkohäviöihin, on Ruotsissa ryhdytty toimenpiteisiin näiden aineiden käytön rajoittamiseksi.

Tärkeimpiä näistä rajoituksista on siirtyminen ns. sovellettuun peittaukseen, josta on annettu julistus (kungörelse) lokakuun 15. p:nä 1965. Tämän mukaan ei kevätiljaa saa peitata elo-

hopeapeittäusaineilla ilman valtion siementarkastuslaitoksen lupaa. Tämän laitoksen on maataloushallitus määrännyt suorittamaan siementavaran lyijyttämisen (statsplombering). Lupa ei kuitenkaan koske kevätiljaeriä, joiden määrä käytettynä omaan tarkoitukseen ei ylitä 500 kiloa. Siementarkastuslaitos ilmoittaa tarkastuksen perusteella, milloin peittäus on tautien torjunnan vuoksi tarpeellista (vrt. ESBO 1965).

Ruotsin myrkkyneuvosto (giftnämnden) on määrännyt helmikuun 1966 alusta lähtien kiellettäväksi sellaisten peittäusaineiden käytön, joissa on vaikuttavana aineena alkyylimerkuriyhdisteitä. Sen sijaan ovat alkosiälkyylimerkuri- ja arylimerkuriyhdisteet sallittuja. Peittäusaineita Ruotsissa valmistavat tehtaat ovatkin siirtyneet tuottamaan näitä sallittuja aineita, ja ne tulevat myös Suomessa käyttöön, kun aineiden käyttökelpoisuus on meillä selvitetty.

Kevätviljalle saadaan Ruotsissa peittäuksessa käyttää vain ainemäärää, jossa on elohopeaa puolet aikaisemmin käytetystä määrästä.

Mainittakoon tässä yhteydessä, että Tanskassa on peittäuksessa käytetty pitkät ajat kustannusten säästämiseksi puolia niistä peittäusainemääristä, mitä käytetään useimmissa muissa maissa. STAPELIN olettamuksen (1966) mukaan se, että Tanskassa ei ole todettu lintujen joukkokuolemisia, johtuu tästä peittäusainemäärien pienuudesta ja siitä, että siellä vilja peitataan alkosiälkyylimerkuripitoisilla kuivapeittäusaineilla.

### Peittäuskysymys Suomessa

Kun Ruotsissa todettiin linnuissa runsaasti elohopeaa, on myös Suomessa kiinnitetty asiaan julkisessa sanassa suurta huomiota. Lisäksi kysymys on ollut käsiteltävänä eräissä kokouksissa. Tällöin on mm. väitetty tiettyjen luonnonvaraisten lintujen, kuten keltasirkkujen, vähenemisen ja joukkokadon Suomessa johtuvan elohopeapeittäusaineiden käytöstä. BERGMANIN (1966) mukaan kuitenkin keltasirkku, joka on Ruotsissa

laajoilta alueilta hävinnyt, pesii meillä edelleen, joskin entistä hieman vähälukuisempiana, ja se on säilynyt meillä hyvin.

Suomessa ei ole yksityiskohtaisempia tietoja elohopeapitoisten peittäusaineiden haitallisesta vaikutuksesta luonnonvaraiseen eläimistöön, eikä meillä myöskään ole vielä suoritettu ainakaan laajempia tutkimuksia luonnonvaraisten lintujen elohopeapitoisuudesta.

Suomessa kiinnitettiin julkisessa sanassa paljon huomiota myös siihen, että Ruotsissa on todettu kananmunissa olevan elohopeaa. Tämän on päätelty ja kokeiden mukaan todettu johtuvan siitä, että kanat ovat syöneet peitattua viljaa. Tässä julkaisussa tehdään tuonnempaan selkoa maassamme suoritetuista kokeista, joissa on tutkittu elohopeapeittausaineiden vaikutusta kanoihin ja kananmuniin.

Siitä, onko meillä syötetty runsaita määriä elohopeavalmisteilla peitattua viljaa, puuttuu yksityiskohtaisia tietoja. Joissakin tapauksissa, jos tällaista viljaa on jäänyt kylvöstä yli, sitä on voitu antaa kanoille, koska aikaisempiin ulkomaisiin tutkimuksiin perustuvien tietojen mukaan siipikarjalle voidaan syöttää peitattuja jyviä, jos ne pestään hyvin. On varmaa, että peitattujen jyvien syöttäminen kanoille on jäänyt meillä vain satunnaiseksi, sillä peitattu vilja käytetään kylvöön, ja jos tällaista siementä on jäänyt run-

saasti jäljelle, on se säästetty seuraavaan vuoteen. Näin ollen niillä peitatuilla viljaerillä, joita aikaisemmin on mahdollisesti syötetty kanoille, ei ole voinut olla käytännöllistä vaikutusta kulutuksessa olleiden kananmunien elohopeapitoisuuteen.

Viljelijöille on neuvontatyössä jatkuvasti tähdennetty varovaisuuden tarpeellisuutta peittausaineiden käytössä. On korostettu mm. sitä, että peitattua viljaa ei saa missään tapauksessa käyttää eläinten rehuksi, ja että kylvö on suoritettava huolellisesti, niin ettei peitattuja siemeniä jää peittämättä.

Kun vilja peitataan maassamme pääasiallisesti kotiloissa, meillä tuskin on mahdollisuuksia käyttää ns. sovellettua peittäusta, kuten Ruotsissa, jossa noin puolet kevätiljan ja noin kolmannes syysviljan siemenestä on lyijytettyä kauppasiementä.

### Elohopeapitoisten ja elohopeattomien viljan peittäusaineiden vertailu kasvitautien tutkimuslaitoksessa

Kasvitautien tutkimuslaitoksessa on suoritettu kokeita, joissa on verrattu elohopeattomia peittäusaineita elohopeapeittäusaineisiin. Viljan peittaukseen tarkoitettuja elohopeattomia valmisteita on saatu ulkomailta kokeiltavaksi vasta 1964 lähtien. Yhdelle tällaiselle valmisteelle, länsisaksalaiselle Voronit-nimiselle, jossa vaikuttavana aineena on 2-(2-furyyli)-bentsimidatsoli ja heksaklooribentsoli, on annettu myyntilupa, ja sitä saadaan käyttää syysviljoille lumihomeen sekä vehnälle haisunoen torjumiseksi. Tämä valmiste ei tehoa ohran viirutautiin eikä kauran avonokeen.

Kokeissamme olevista muista ulkomailta saaduista, vielä kokeiluasteella olevista elohopeattomista peittäusvalmisteista ovat eräät olleet sangen lupaavia ja tehonneet myös kauran avonokeen (*Ustilago avenae*), ohran viirutaudin

aiheuttajaan (*Helminthosporium gramineum*) sekä siementen *Fusarium*-sieniin. Näiden valmistaiden kokeilua on kuitenkin vielä edelleen jatkettava ennen kuin saadaan varmuus niiden tehosta eri taudinaiheuttajiin sekä mahdollisesta fyto-toksisesta vaikutuksesta viljaan. Kokeissamme tutkittiin elohopeapeittäusaineita myös normaali- ja puoliannoksina. Tällöin todettiin eräissä kokeissa, etteivät puoliannokset olleet yhtä tehokkaita kuin normaaliannokset kauranokea, ohran viirutautia eivätkä siementen *Fusarium*-sieniä vastaan. Suomessa ei suositella puoliannoksia elohopeapeittäusainetta ottaen huomioon *Fusarium*-sienten vahingollisuuden maassamme.

Viljan tautien torjunnassa eivät elohopeapeittäusaineet ole ainoita mahdollisia, vaan vastaisuudessa tultaneen siirtymään elohopeattomiin valmisteisiin.

## KIRJALLISUUTTA

- ANDERSSON, A. & WIKLANDER, L. 1965. Något om kvicksilvret i naturen. Grundförbättring 18: 171, 177.
- BERGMAN, G. 1966. Kasvinsuojeluaineet ja luonnonvaraiset eläimet. Kasvinsuoj.seur. Julk. 34: 60—62.
- BORG, K., WANNTORP, H., ERNE, K. & HANKO, E. 1965. Kvicksilverförgiftningar bland vilt i Sverige. Stencilerad rapp. från Stat. Veter.med. Anst. 45 p.
- ESBO, H. 1965. Den anpassade betningen i praktiken. Kvicksilverfrågan i Sverige. Kvicksilverkonf. Stockholm, p. 109—131.
- HANSEN, HANS-JÖRGEN 1965. Kvicksilverförgiftningar bland vilt. Kvicksilverfrågan i Sverige. Ibid. p. 11—24.
- Kvicksilverfrågan i Sverige. Kvicksilverkonferensen, Stockholm 1965. Stencilerad, 208 p.
- ROTHES, G. & HAVERMANN, H. 1939. Versuche über Verfütterungsmöglichkeit von mit »Ceresan» gebeiztem Getreide (Gerste und Hafer) bei Hühnern, Schweinen und Pferden. Nachr. Schädlingsbekämpfung 14: 47—51.
- STOCK, A. & CUCUEL, F. 1934. Die Verbreitung des Quecksilbers. Die Naturwissenschaften 22: 390—393.
- STAPEL, CHR. 1966. Saedeskørnets afsvamning til revision. Ugeskrift for Landmaend 14: 223—227.

## SUMMARY

### The question of seed treatment of cereals in Scandinavia

E. A. JAMALAINEN

Agricultural Research Centre, Department of Plant Pathology, Tikkurila, Finland

Studies carried out in Sweden on wild animals, principally birds, have revealed unexpectedly large amounts of mercury in the tissues of the animals. On the basis of these findings it was concluded that mercury poisoning is the cause of mass disappearance of birds and that the mercury originated in treated cereal seed. Such facts have aroused severe criticism in Sweden, and subsequently also in Finland, of the use of mercury-containing seed disinfectants. On the other hand, opinions have been expressed in Sweden that the small quantities of mercury entering the soil as a result of seed treatment cannot be responsible for the supposed poisoning of wild animals.

Important evidence of the toxic effect of mercurial compounds on wildlife is considered to be the fact that alkyl mercurial preparations are chiefly used for cereal seed treatment in Sweden, and such preparations are only slowly degraded in the bodies of the animals. Legislation has been put into effect in Sweden in order to limit the use of mercurial seed disinfectants, and commercial seed cannot be treated with mercury-containing preparations unless the State Seed Testing Station has permitted such action. Furthermore, the use of alkyl mercurial compounds for seed disinfection is prohibited, and the treatment of spring cereal seed must be made

with only one half the normal amount of the chemical. Also in Finland the use of alkyl mercurial compounds for cereal seed disinfection has been stopped.

From Finland, Denmark and Norway there are no reports that mercurial compounds used in treating cereal seed are the cause of any mass deaths of wildlife. In Finland, feeding poultry with disinfected seed can only have occurred sporadically, since treated seed is used for sowing. The lots of treated seed which may possibly have been fed to hens can have had no effect on the mercury content of the eggs produced nor any adverse influence on the health of the consumers, as is shown in another article in this publication.

Preliminary trials carried out by the Department of Plant Pathology in order to compare mercurial and non-mercurial seed disinfectants have indicated that some non-mercurial compounds effectively controlled certain cereal diseases which may be prevented by seed treatment. Half-rate treatment with mercurial preparations did not give adequate control of loose smut of oats, stripe disease of barley and *Fusarium* fungi. It is thus evident that the disinfection of cereal seed does not necessarily require mercury-containing compounds, and that in the future a shift will probably occur toward the use of non-mercurial preparations.

# ALKOKSIALKYYLIMERKURIYHDISTEIDEN VAIKUTUS KANOIHIN PEITATUN VILJAN SYÖTTÖKOKEESSA

Summary: The effects of alkoxy alkyl mercury derivatives on hens in a feed test with disinfected cereal

ORVO RING

Maatalouden tutkimuskeskus, kotieläinhoidon tutkimuslaitos, Tikkurila

P. K. KALLIOKOSKI

Keskusosuusliike Hankkija, Anttilan koetila, Hyrylä

Tutkimuksen tarkoitus oli selvittää, paljonko elohopeaa siirtyy Suomessa eniten käytetyistä peittäusaineista (Ceresan ja Täyssato) kananmuniin sekä kerääntyy kanojen lihastoon ja eri elimiin. Ruokintakokeista toinen tehtiin kotieläinhoidon tutkimuslaitoksessa Tikkurilassa ja toinen Keskusosuusliike Hankkijan Anttilan koetilalla Hyrylässä huhti—heinäkuussa 1964. Kummassakin kokeessa oli rehuina Hankkijan kuivarehuseos Munitus-Tipu ja Hankkijan tähän kokeeseen valmistama jyvaseos (yhtä paljon kauraa, ohraa ja vehnää). Peittaukseen käytettiin Ceresan (metoksietyylimerkurisilikaatti) ja Täyssato (metoksietyylimerkurikloridi) -peittäusaineita 250 g/100 kg viljaa. Kummassakin peittäusaineessa on 1.5 % elohopeaa. Ceresanilla peitattuja jyviä syötettiin Tikkurilassa ja Täyssadolla peitattuja Anttilassa.

Molemmissa koepaikoissa oli kolme ryhmää, Tikkurilassa n:ot 1—3 ja Anttilassa n:ot 4—6, ja jokaisessa ryhmässä oli kokeen alussa vain 20 kanaa. Tikkurilassa oli kanakannan pienuuden vuoksi otettava peittäusaineryhmiin hyvin muni-  
vien kanojen lisäksi vanhempia, huonosti tai ei ollenkaan munivia kanoja. Vertailuryhmän kanat olivat muninnaltaan keskinkertaisia. Anttilassa olivat kaikki ryhmät parempia kuin Tikkurilassa.

## Ruokinta

Valmistuskaudella 23. 4.—29. 4. saivat kaikki kanat saman ruokinnan, 60 g puhdasta jyvaseosta kanaa ja päivää kohti ja kuivarehua halunsa mukaan.

Koekauden alkaessa 30. 4. vaihdettiin puhtaat jyvät peitattuihin ryhmillä 1, 2, 4 ja 5 (koeryhmät) siten, että ryhmien 1 ja 4 kaikki jyvät olivat peitattuja ja ryhmien 2 ja 5 jyvistä oli vain 20 % peitattuja.

Ryhmät 3 ja 6 (vertailuryhmät) saivat jatkuvasti saman ruokinnan kuin valmistuskaudella.

Ruokinnat olivat koekaudella kanaa kohti vrk:ssa seuraavat:

	Ryhmän no	Kanojen n:ot	Peitattuja jyviä g	Puhdasta jyviä g	Kuiva- rehuseosa	Laskettu määrä elohopeaa mg
Ceresan	1	1—20	60	—	vapaasti	2.25
»	2	21—40	12	48	»	0.45
Vertailu	3	41—60	—	60	»	—
Täyssato	4		60	—	»	2.25
»	5		12	48	»	0.45
Vertailu	6		—	60	»	—

Kuivarehuseoksen kulutusta seurattiin päivittäisillä punnituksilla. Munat koottiin joka päivä, Tikkurilassa yksilöittäin ja Anttilassa ryhmittäin.

Taulukko 1. Yhdistelmä Tikkurilan Ceresan-kokeesta

	Muninta-%	Munan paino keskim.	Kuivarehun kulutus p:ssä	Lattiamunia	Kuollut
Ryhmä 1. 23. 4.—29. 4. *)	48	56	32	—	—
30. 4.—13. 5.	54	55	27	—	—
14. 5.—27. 5.	37	54	31	1	—
28. 5.—10. 6.	35	55	28	2	—
11. 6.—24. 6.	33	56	26	—	—
25. 6.— 8. 7.	34	54	23	—	1 teurast.
9. 7.—22. 7.	43	55	27	—	—
Ryhmä 2. 23. 4.—29. 4. *)	42	60	31	1	—
30. 4.—13. 5.	54	59	24	13	2
14. 5.—27. 5.	41	59	19	15	1
28. 5.—10. 6.	35	59	17	12	1
11. 6.—24. 6.	35	60	18	10	—
25. 6.— 8. 7.	41	58	18	12	—
9. 7.—22. 7.	38	58	23	10	—
				73	
Ryhmä 3. 23. 4.—29. 4.	64	59	46	—	—
30. 4.—13. 5.	57	58	53	—	—
14. 5.—27. 5.	55	58	56	1	—
28. 5.—10. 6.	54	58	48	2	—
11. 6.—24. 6.	51	58	44	—	—
25. 6.— 8. 7.	51	58	40	2	—
9. 7.—22. 7.	50	58	37	2	—

\*) Hg-ruokinta alkoi 29. 4.

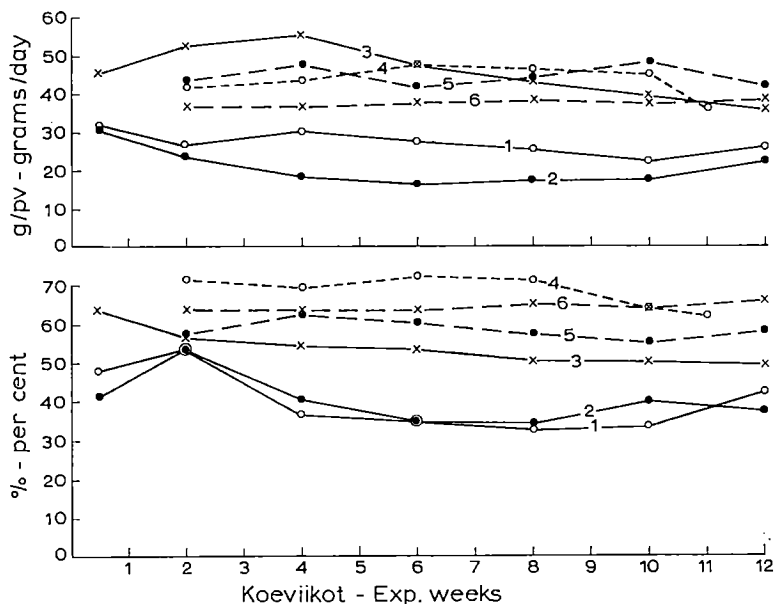
Taulukko 2. Yhdistelmä Anttilan Täyssato-kokeesta

	Muninta-%	Munan paino keskim.	Kuivarehun kulutus p:ssä	Lattiamunia	Rikki	Kuollut
Ryhmä 4. 1. 5.—13. 5.	72	59	42	5	—	—
14. 5.—27. 5.	70	59	44	3	—	1
28. 5.—10. 6.	73	60	48	3	—	—
11. 6.—24. 6.	72	60	47	1	—	—
25. 6.— 8. 7.	65	60	46	2	—	1
9. 7.—15. 7.	63	62	37	2	1	—
				16		
Ryhmä 5. 1. 5.—13. 5.	58	61	44	2	—	—
14. 5.—27. 5.	63	60	48	3	—	—
28. 5.—10. 6.	61	61	42	5	4	1
11. 6.—24. 6.	58	61	45	4	2	—
25. 6.— 8. 7.	56	61	49	1	3	—
9. 7.—21. 7.	59	60	43	3	2	—
				18	11	
Ryhmä 6. 1. 5.—13. 5.	64	59	37	—	—	—
14. 5.—27. 5.	64	58	37	—	—	—
28. 5.—10. 6.	64	59	38	—	—	—
11. 6.—24. 6.	66	59	39	—	—	—
25. 6.— 8. 7.	65	59	38	—	—	1
9. 7.—22. 7.	67	58	39	—	—	2

### Rehunkulutus ja muninta

Kummassakin koepaikassa kanat söivät kaikki jyvät, niin puhtaat kuin peitatutkin, ja lopun ravinnontarpeestaan ne tyydyttivät kuivarehuseoksella.

Ceresan-kokeen vertailuryhmän kanat olivat alunperin hieman suurempia ja jonkin verran paremmin munivia kuin koeryhmien kanat, ja siksi sen ryhmän rehunkulutuskin oli huomattavasti suurempi alusta alkaen (taul. 1 ja kuva 1).



Kuva 1. Kuivarehun kulutus (g/pv) ja munintaprosentti kanaa kohti (1 ja 2 = Ceresanryhmät, 4 ja 5 = Täyssatoryhmät, 3 ja 6 = vertailuryhmät).

Fig. 1. Intake of mixed dry fodder (grams/day) and egg-laying percentage (1 and 2 = Ceresan groups, 4 and 5 = Täyssato groups, 3 and 6 = control groups).

Koeryhmien muninta lisääntyi ensimmäisten kahden viikon aikana ja väheni sitten jyrkemmin kuin vertailuryhmän, mutta kokeen lopussa ryhmien muninta lisääntyi hieman.

Täyssato-kokeessa vertailuryhmän muninta oli hyvin tasaista, kokeen loppupuolella lievästi lisääntyvää (taul. 2 ja kuva 1). Muninta seurasi kuivarehuseoksen kulutuskäyrää. Koeryhmien munintakäyrät olivat suurin piirtein samanlaiset keskenään ja lähtivät laskemaan samoilla kohdilla kuin vertailuryhmässä havaittiin nousua. Koeryhmien ruokahalu oli vaihtelevampaa kuin vertailuryhmän ja ylittikin sen sekä oli huomattavasti parempi kuin Ceresan-kokeessa.

### Elopainon kehitys

Ceresan-kokeessa kanojen keskielopainot olivat kokeen alussa ja lopussa seuraavat:

Ryhmä	Kanoja	Alku-paino g	Loppu-paino g	Painon muutos g	Lihoneita (+) ja laihtuneita (-)	Painon muutosten vaihtelurajat Lisäykset Vähennyks. g
1	19	1870	1780	-90	+6 -13	40-185 25-490
2	16	1870	1735	-135	+6 -10	45-190 85-660
3	19	1950	1955	+5	+8 -11	40-290 5-395

Kaikissa ryhmissä osa kanoista lihoi, mutta suurin osa kuitenkin laihtui, vertailuryhmässäkin. Painon vähennykset olivat suurimmat koeryhmissä.

### Jälkivaikutus munantuotantoon

Ryhmistä 1 ja 2 jätettiin 34 päiväksi 5 parasta munijaa peittausaineen jälkivaikutuksen selville saamiseksi. Munintatulokset olivat seuraavat:

Ryhmä	Kanan n:o	Munintaprosentti koeaudella (83 päivässä)	Munintaprosentti jälkikaudella (34 päivässä)	Munia yhteensä (117 päivässä)
1	1	73	65	83
	7	77	79	91
	15	96	68	103
	16	77	24	72
	18	95	35	91
2	29	83	71	93
	31	63	62	73
	34	87	35	84
	36	81	62	88
	37	94	9	81

(viimeinen muna 28/7)

Kummassakin ryhmässä kahden kanan muninta heikentyi jälkikaudella hyvin paljon, ja yksi kana lopetti muninnan kokonaan.

### Kuolleisuus

- Ryhmä 1. 17/5 sairastui hyvin muninut kana, ja se teurastettiin 26/6.
- » 2. 2/5, 3/5, 16/5 ja 6/6 kuoli yhteensä 4 kanaa, jotka olivat munimattomia tai huonosti munivia.
- » 3. Yksi kana sairastui 2/6 ja kuoli 15/6.
- » 4. 26/5 ja 6/7 kuoli yht. 2 kanaa.
- » 5. 2/6 kuoli yksi kana.
- » 6. 27/6, 13/7 ja 17/7 kuoli yht. 3 kanaa.

Kuolemansyyt esitetään taulukossa 8 sivulla 25.

Yhteen vetona todettakoon, että

- Syöttökokeissa kanat söivät kaikki jyvät.
- Molemmat peittäusaineet vähensivät munintaa ja kuivarehuseoksen kulutusta, Ceresan voimakkaammin kuin Täyssato.
- 2/3 kanoista laihtui Ceresan-kokeessa. Täyssato-kokeessa ei kanoja punnittu yksilöittäin.
- Elohopearyhmissä kanat yleensä munivat runsaasti lattialle. Munimistarve tuli ilmeisesti äkkiä ja voimakkaana.

### SUMMARY

#### The effects of alkoxy alkyl mercury derivatives on hens in a feed test with disinfected cereal

ORVO RING

Agricultural Research Centre  
Department of Animal Husbandry  
Tikkurila, Finland

P. K. KALLIOKOSKI

Experimental Farm Anttila  
of Hankkija  
Hyrylä, Finland

The purpose of the investigation was to ascertain by feed tests how much mercury is transferred from the dry seed disinfectants most used in Finland (Ceresan and Täyssato) into hen's eggs and accumulated in the muscles and the various organs. There is 1.5 % mercury in both these disinfectants, in Ceresan in the form of methoxyethyl mercury silicate and in Täyssato as methoxyethyl mercury chloride, and they are used for disinfection in the ratio 200 g/100 kg cereal.

The test comprised 6 groups (Nos. 1—6), with 20 hens initially in each group. During the preliminary period all the hens were given the same feed, which consisted of 60 g of pure cereal mixture (equal amounts of oats, barley and wheat) and dry feed mixture ad lib. At the beginning of the test period the pure grain of test groups 1, 2 (Ceresan), 4 and 5 (Täyssato) was changed, all grain in groups 1 and 4 being disinfected and only 20 % of the grain in groups 2 and 5 being disinfected. The control groups, 3 and 6, were given the same feed as

during the preliminary period. The grain was given in daily rations, and the consumption of the dry feed mixture was followed every day by weighing. Feeds in the test period were as follows:

	Group No.	Hens Nos.	Disinfected grain g	Pure grain g	Dry feed mix.	Calculated quantity of mercury mg
Ceresan	1	1—20	60	—	ad lib.	2.25
»	2	21—40	12	48	»	0.45
Control	3	41—60	—	60	»	—
Täyssato	4		60	—	»	2.25
»	5		12	48	»	0.45
Control	6		—	60	»	—

The after-effects of mercury upon egg production were investigated by retaining the 5 best layers in both Ceresan groups for 34 days with the same feed as during the preliminary period.

Group	Hen No.	Eggs		Total
		Test period (83 days)	After period (34 days)	
1	1	61	22	83
	7	64	27	91
	15	80	23	103
	16	64	8	72
	18	79	12	91
2	29	69	24	93
	31	52	21	73
	34	72	12	84
	36	67	21	88
	37	78	3	81

In both groups, three hens produced eggs fairly well but the production of two hens decreased sharply.

During the test, hens died as follows:

Group 1	1 hen
» 2	4 hens
» 3	1 hen
» 4	2 hens
» 5	1 hen
» 6	3 hens

The causes of death and the results of analyses of eggs and slaughtered and dead hens are given later (p. 25).

The tests reveal that:

In the feed tests the hens ate all the grain.

Both disinfectants decreased egg laying and consumption of dry feed mixture, Ceresan more than Täyssato.

2/3 of the hens lost weight in the Ceresan test. The hens were not weighed individually in the Täyssato test.

In the mercury groups the hens laid eggs in large numbers on the floor. The urge to lay apparently occurs suddenly and strongly.

# ALKOKSIALKYYLIMERKURIYHDISTEITÄ SISÄLTÄVIEN PEITTAUS- AINEIDEN VAIKUTUS KANANMUNIEN ELOHOPEAPITOISUUTEEN PEITATUN VILJAN SYÖTTÖKOKEESSA

Summary: The effects of seed disinfectants containing alkoxy alkyl mercury derivatives on the mercury content of hen's eggs in feed test with disinfected cereals

E. S. TAMMISTO, K. KOLJONEN ja ILTA-MERI SANTAOJA

Maitotaloustuotteiden tarkastuslaitos, Helsinki

## Läpivalaisutarkastus

Kansainvälisessä kananmunakaupassa tarkastetaan munien kaupallisen arvon toteamiseksi munien sisällön laatu pimeässä huoneessa sopivassa läpivalaisulaitteessa, jolloin tottunut tarkastaja voi havaita sisällössä sellaisia muutoksia normaaliin verrattuna kuin ilmatila suuri, ilmatila liikkuva, keltuainen liian näkyvä, liian lähellä kuorta tai kiinni kuoressa, sisällössä hometta tai mustia täpliä, keltuainen tummunut, valkuaisen väri mustunut tai muuten muuttunut, valkuainen verestävä jne. Tällaisessa läpivalaisussa tarkastettiin kaikki koekanalosta tätä tutkimusta varten maitotaloustuotteiden tarkastuslaitokselle tarkastettaviksi ja tutkittaviksi

lähetetyt kananmunat. Läpivalaisutarkastuksen tarkoituksena oli selvittää, onko elohopea mahdollisesti aiheuttanut tuoreessa munassa joitakin sellaisia muutoksia, joista voitaisiin päätellä munan sisältävän elohopeaa, sekä myönteisessä tapauksessa poistaa tällaiset munat yleisestä kaupasta. Tutkittaviksi saatujen kananmunien määrä koeviikoittain eri ruokintaryhmissä nähdään taulukosta 3.

Usean asiantuntevan henkilön suorittamissa tarkastuksissa ei elohopearyhmien (ryhmät 1, 2, 4 ja 5) kananmunien laadun havaittu millään tavalla poikkeavan vertailuruokintaryhmissä (ryhmät 3 ja 6) tuotettujen kananmunien laadusta

Taulukko 3. Koeviikoittain tutkittavaksi saatujen kananmunien määrät

Ruokinta-ryhmä n:o	Munien lukumäärä koeviikkona n:o																	Yhteensä
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
1	69	82	57	47	47	52	51	41	49	41	55	67	19	11	16	26	19	749
2	63	66	52	46	38	43	48	31	49	44	39	52	21	9	13	19	16	649
3	3	3	3	3	3	3	3	3	5	3	3	3	—	—	—	—	1	39
4	70	99	98	103	101	93	97	100	86	84	76	83	—	—	—	—	—	1 090
5	58	79	91	82	79	79	76	80	67	79	71	79	—	—	—	—	—	920
6	5	5	5	6	5	5	5	5	5	—	10	5	—	—	—	—	—	62

3 508

eikä myöskään vuosikymmenien kuluessa suoritetuissa vientitarkastuksissa olleiden tuoreiden kananmunien laadusta.

Kun voidaan ajatella, että pieninkin elohopeamäärä voisi korkeammassa lämpötilassa aiheuttaa munan sisällössä jonkin läpivalaisuksen havaittavan muutoksen, tarkastettiin joka viikko

muutamia ruokintaryhmissä 1 ja 4 tuotettuja muna uudelleen sitten kun niitä ensin oli pidetty vesihauteessa 65° C:n lämpötilassa 8 min. niin, että koaguloitumista ei vielä tapahtunut, mutta tällöinkään ei läpivalaisu-utarkastuksessa havaittu munien sisällössä mitään muutoksia.

## Munien elohopeapitoisuus

### *Munamateriaali*

Koeviikkojen 3—12 aikana tuotetuista kananmunista on erotettu erikoistutkimuksia varten ruokintaryhmästä 1 Työterveyslaitokselle 194 munaa ja Radiokemian laitokselle 16 munaa eli yhteensä 210 munaa sekä ruokintaryhmästä 4 vastaavasti 822 ja 18 munaa eli yhteensä 840 munaa. Siten on tarkastuslaitoksen tutkittavaksi jäänyt vielä 2 458 munaa, joista yhteensä 2 358 on tuotettu siten, että kanojen rehuun on lisätty elohopeayhdisteellä peitattua viljaa. On ollut mahdotonta määrittää elohopeapitoisuus jokaisesta munasta erikseen, minkä vuoksi määritykset on supistettu seuraaviin tapauksiin:

1) Ruokintaryhmiin 1 ja 2 kuuluvista kanoista valittiin pistokokeena kummastakin aluksi viisi kanaa, joiden tuottamien munien koko sisällön elohopeapitoisuutta oli tarkoituksena seurata kanakohtaisesti tekemällä joka viikko elohopeamääritykset näytteistä, jotka on saatu yhdistämällä viikon aikana saadut kunkin kanan munat. Eräiden häiriöiden johdosta jouduttiin ruokintaryhmässä 1 kanoja osaksi vaihtamaan ja osaksi täydentämään sekä tästä aiheutuneen työn lisääntymisen johdosta rajoittamaan kanakohtaisesti tutkittavien koekanojen lukumäärä ruokintaryhmässä 2 kolmeksi kanaksi.

2) Muut ruokintaryhmistä 1 ja 2 sekä kaikki ruokintaryhmistä 4 ja 5 tutkittaviksi jääneet munat, lukuun ottamatta kohdassa 3 mainittuja, yhdistettiin viikoittain ja ryhmittäin kahdeksi tai useammaksi näytteeksi, jolloin elohopeamääritykset useammasta näytteestä ovat olleet toistensa kontrollina; vertailuruokintaryhmässä 3 tuotetut munat yhdistettiin niin ikään viikoit-

tain omaksi näytteekseen ja samoin ryhmässä 6 tuotetut munat vastaavasti yhteisiksi tämän ryhmän näytteiksi. Munien viikoittaista keskimääräistä elohopeapitoisuutta laskettaessa on myös kohdassa 1 mainittujen munien elohopeapitoisuus otettu huomioon.

3) Pistokokeina määritettiin ajoittain elohopeapitoisuus muutamista yksittäisistä munista erikseen keltuaisesta ja erikseen valkuaisesta.

### *Tutkimusmenetelmä*

TEJNINGIN ja VESTERBERGIN (1964) Suomessa-kin suurta huomiota herättäneessä tutkimuksessa on kananmunien elohopeapitoisuus määritetty VESTERBERGIN ja SJÖHOLMIN (1946) menetelmän mukaan, joka koskee elohopeapitoisuuden määrittämistä virtsassa. Tämä menetelmä ei suuri-työisyytensä ja hitautensa vuoksi sovi käytettäväksi silloin, kun näytteitä on analysoitava hyvin paljon. RAJAMA, HILTUNEN ja HILPI (1964) ovat soveltaneet kananmunatutkimuksiin JONESIN ja SCHWARTZMANIN (1963) menetelmän, joka koskee elohopeapitoisuuden määrittämistä vehnässä polttamalla tutkittava aine happikaasussa. He ovat ensin saattaneet kananmunan sisällön polttamiskelpoiseen muotoon pääasiallisesti kylmäkuivaamalla munan sisällön, mutta osittain myös valmistamalla sisällöstä ja selluloosajauheesta seoksen, josta puristetaan poltettavaksi sopiva tabletti. On kuitenkin huomattava, että tällä menetelmällä ei enää saada tarkkoja tuloksia elohopeapitoisuuden ollessa 0.1 ppm tai sitä alempi, koska virhemahdollisuudet ovat silloin jo melko suuret.

Nyt esillä olevassa tutkimuksessa käytettiin, eri menetelmillä suoritettujen kokeilujen jälkeen ja kylmäkuivauslaitteiden puuttuessa, yksinomaan viimeksi mainittua menetelmää muodostamalla munan sisällöstä yhdessä selluloosajauheen kanssa seos, josta puristettu tabletti poltettiin platinakorissa happikaasussa. Suhteellisen alhaisen elohopeapitoisuuden vuoksi ja tarkempien tulosten saamiseksi muutettiin menetelmää kuitenkin siten, että seosta valmistettaessa käytettiin munan sisällön samaa yksikköä kohden vähemmän selluloosajauhetta ja polttoon enemmän massaa kuin RAJAMAN, HILTUSEN ja HILPIN (1964) menetelmässä.

### Näyttemateriaalin valmistus

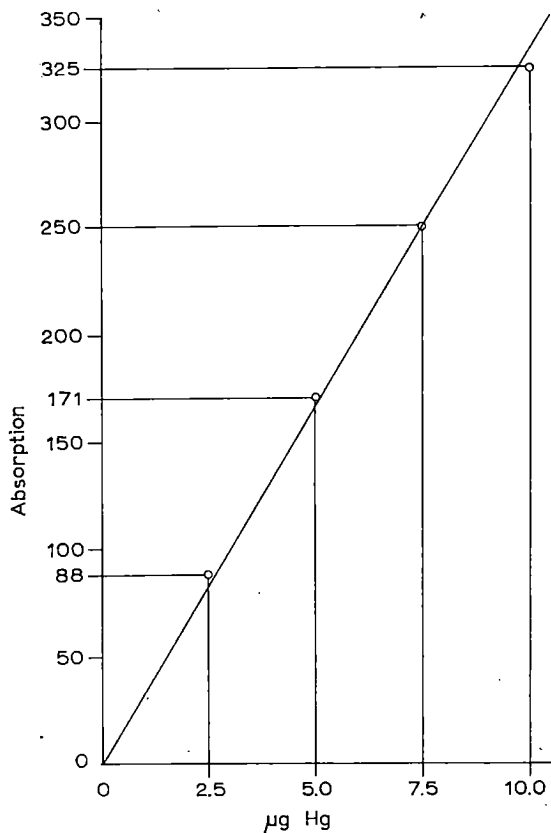
Munista erotettiin kuoret, sisällys punnittiin valkuainen ja keltuainen sekoitettiin tai otettiin eräissä tapauksissa erikseen ja homogenoitiin. Homogenisaatista punnittuun 3 g:n näytteeseen lisättiin 2 g selluloosajauhetta (Whatman) ja nämä sekoitettiin yhtenäiseksi seokseksi. Tästä valmistettiin männän ja lasiputken avulla tabletti (3–4 g), jonka tarkka paino punnittiin ja siinä olevan munan sisällön määrä laskettiin. Tällainen tabletti voitiin polttaa platinakorissa hapella täytetyssä pullossa kuivaamattomana.

### Poltto ja absorptioliuoksen ekstrahointi

Polttopulloon pipetoitiin 15 ml 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ja siihen johdettiin happea. Tabletin sytyttämiseen käytettiin pientä suodatinpaperiliuskaa ja vähäistä määrää selluloosajauhetta. Pulloon pannun teflonpuikon avulla voitiin nestettä sekoittaa polttamisen jälkeen magneettisekoittimella. Sekoittamista jatkettiin, välillä ravistellen, kolmen tunnin ajan, minkä jälkeen liuos siirrettiin erotussuppiloon, ekstrahoitiin ditisoniliuoksella (UCB) ja yleensäkin jatkettiin määrittystä JONESIN ja SCHWARZMANIN (1963) menetelmän mukaan.

### Standardikäyrä

Standardikäyrä, joka nähdään kuvassa 2, tehtiin tunnetuilla elohopeamäärillä (2½, 5, 7½ ja 10 µg Hg).



Kuva 2. Elohopeamäärityksen standardikäyrä.  
Fig. 2. Standard curve of Hg determination.

### Elohopean takaisinsaanti

Määrittymenetelmän tarkistamiseksi tehtiin muutamia elohopean takaisinsaintimäärittäyksiä. Tuloksista, jotka nähdään taulukossa 4, on vähennetty sokean kokeen tulos, joka on saatu normaalista kananmunamateriaalista.

Taulukko 4. Elohopean takaisinsaanti

Koe no	Hg lisätty µg	Hg saatu takaisin µg	Takaisinsaanti %
1	3	2.6	87
2	3	3.1	103
3	3	2.8	93
4	6	5.0	87
5	6	5.8	97
6	6	5.6	94
7	9	8.3	92
8	9	8.3	92
9	12	10.9	91
10	12	11.0	92

Taulukko 5. Elohopeapitoisuus kanayksilöiden munissa koeviikoittain (ppm)

Koeviikko n:o	Ruokintaryhmä n:o 1							Ruokintaryhmä n:o 2			
	Kana n:o										
	1	3	6	7	11	14	18	25	29	31	
1	0.1	—	—	0.2	0.2	0.2	—	0.05	0	0.05	
2	0.8	1.5	—	1.4	1.2	0.8	—	0.1	0.1	0.4	
3	1.8	—	—	1.6	—	—	—	0.05	0	0.05	
4	—	1.8	—	1.6	2.0	1.7	—	0.4	0.2	0.05	
5	—	2.7	—	3.2	2.9	1.7	1.5	0.4	0.1	0.2	
6	—	2.2	—	3.0	2.9	1.7	1.3	0.4	0.4	0.1	
7	—	1.5	1.1	2.5	—	1.3	1.7	0.5	0.2	—	
8	3.1	3.4	1.6	3.1	—	1.6	1.5	0.3	0.2	—	
9	2.8	—	2.2	4.7	—	2.5	2.3	—	0.3	0.8	
10	4.7	—	3.4	5.7	—	3.4	2.8	0.3	0.2	0.2	
11	3.2	—	2.4	4.4	—	3.3	2.6	0.9	0.5	—	
12	2.7	—	1.6	4.0	—	2.6	2.1	0.3	0.3	0.2	
13	2.3	—	—	4.0	—	2.8	2.0	—	0.1	—	
14	1.3	—	—	2.9	—	—	—	—	0.1	—	
15	0.4	—	—	1.1	—	—	0.3	—	0.05	—	
16	0.2	—	—	0.6	—	—	0.1	—	0	—	
17	0.3	—	—	0.2	—	—	0.05	—	0	—	

*Tutkimustulokset*

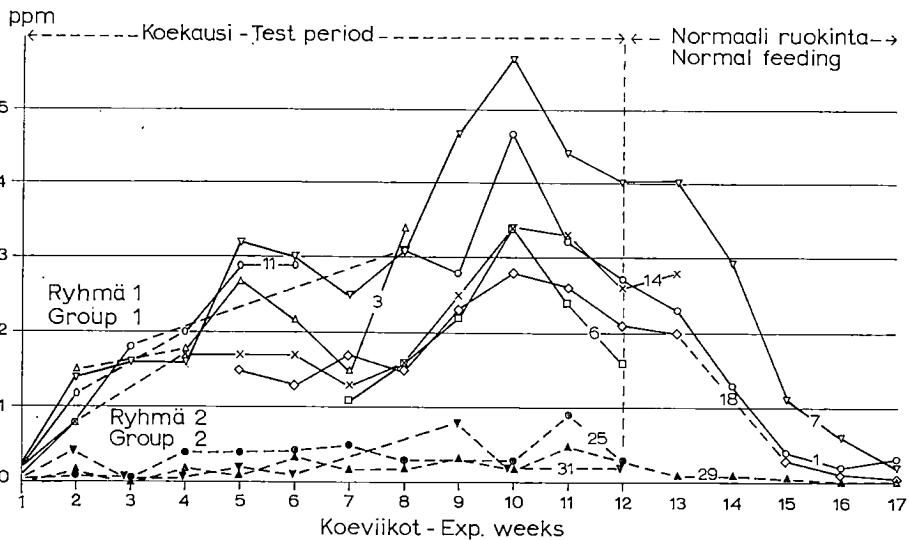
Oheisissa taulukoissa 5—7 ja kuvissa 3—4 on tulokset ilmoitettu miljoonasosina (ppm) elohopeaa yhtä osaa kohden tutkittua näytettä (munan koko sisältö, keltuainen tai valkuainen).

1. Elohopeapitoisuus kanayksilöiden munissa

Edellä esitetyn munamateriaaliselvityksen 1 kohdassa (siv. 16) on selostettu munamateriaalin

saanti ja sen yhdistäminen tähän tutkimukseen. Tulokset nähdään taulukossa 5 ja kuvassa 3.

Munien elohopeapitoisuus on tämän ruokintaryhmän eri kanayksilöillä ollut erilainen. Niinpä kanan n:o 7 munien elohopeapitoisuus on koko koekauden ajan pysytellyt noin kaksi kertaa niin korkeana kuin kanan n:o 18 munissa. Kun elohopeapitoisuus 10. koeviikolla on ollut korkeimmillaan, on se kanalla n:o 7 ollut 5.7 ppm, mutta esim. kanalla n:o 18 vain puolet siitä eli 2.8 ppm.



Kuva 3. Elohopeapitoisuus kanayksilöiden munissa koeviikoittain (ppm).  
Fig. 3. Mercury contents of eggs of individual hens per experimental week (ppm).

Ruokintaryhmässä 2 on munien elohopeapitoisuus ollut niin alhainen, että koevirheiden vaikutus voi olla tuntuvampi kuin ruokintaryhmässä 1. Taulukon 5 mukaan on kuitenkin tässäkin tapauksessa ilmennyt erilaisuutta eri kananysilöiden munien elohopeapitoisuudessa.

## 2. Munien keskimääräinen elohopeapitoisuus

Tähän tutkimukseen käytetyt kananmunat on koottu ja yhdistetty eri näytteiksi niin kuin edellä munamateriaaliselvityksessä (siv. 16) on selostettu.

Ruokintaryhmissä 3 ja 6 tuotetut munat (taul. 6, kuva 4) ovat sisältäneet elohopeaa, edelliset 0.08 ppm, jälkimmäiset 0.06 ppm, vaikka kanoille ei lainkaan ole annettu peitattuja jyviä. Määrittämenetelmän epätarkkuudesta näin pienissä elohopeapitoisuuksissa johtuen nämä tulokset ovat myös epätarkkoja.

Jos rehun sisältämästä jyvämäärästä vain viidesosa on ollut elohopealla peitattua (ruokintaryhmät 2 ja 5), on munien elohopeapitoisuus koeaikana noussut vain hyvin vähän. Se on käytännöllisesti katsoen saman suuruinen siitä riippumatta, onko kanoille syötetty Ceresanilla (ryhmä 2) tai Täyssadolla (ryhmä 5) peitattuja jyviä.

Jos rehuun sisältyneet jyvät ovat kaikki olleet peitattuja, on Ceresan (metoksietyyli-merkuri-sili-

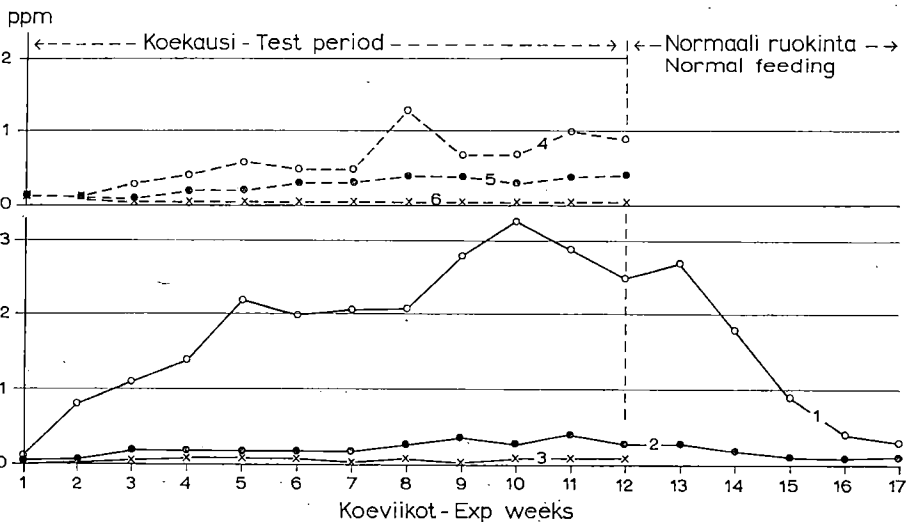
Taulukko 6. Munien keskimääräinen elohopeapitoisuus ruokintaryhmittäin ja koeviikoittain

Koeviikko n:o	Keskim. Hg-pitoisuus (ppm) ruokintaryhmässä n:o					
	1	2	3	4	5	6
1	0.1	0.05	0.05	0.1	0.1	0.1
2	0.8	0.1	0.05	0.1	0.1	0.1
3	1.1	0.2	0.05	0.3	0.1	0.05
4	1.4	0.2	0.1	0.4	0.2	0.05
5	2.2	0.2	0.1	0.6	0.2	0.05
6	2.0	0.2	0.1	0.5	0.3	0.05
7	2.1	0.2	0.05	0.5	0.3	0.05
8	2.1	0.3	0.1	1.3	0.4	0.05
9	2.8	0.4	0.05	0.7	0.4	0.05
10	3.3	0.3	0.1	0.7	0.3	0.05
11	2.9	0.4	0.1	1.0	0.4	0.05
12	2.5	0.3	0.1	0.9	0.4	0.05
13	2.7	0.3	—	—	—	—
14	1.8	0.2	—	—	—	—
15	0.9	0.1	—	—	—	—
16	0.4	0.1	—	—	—	—
17	0.3	0.1	—	—	—	—
Keskimäärin			0.08			0.06

kaatti, ruokintaryhmä 1) aiheuttanut munissa huomattavasti korkeamman elohopeapitoisuuden kuin Täyssato (metoksietyyli-merkuri-kloridi, ruokintaryhmä 4).

## 3. Elohopeapitoisuus munan keltuaisessa ja valkuaisessa

Elohopean jakautumista munan keltuaisen ja valkuaisen kesken on tutkittu määrittämällä



Kuva 4. Munien keskimääräinen elohopeapitoisuus ruokintaryhmittäin ja koeviikoittain (ppm).

Fig. 4. Average mercury content of eggs by feeding group and experimental week (ppm).

Taulukko 7. Elohopeapitoisuus saman munan keltuaisessa ja valkuaisessa

Koeviikko no	Ruokintaryhmä 1.					Ruokintaryhmä 2.					Ruokintaryhmä 4.				
	Kana n:o	Hg-pitoisuus (ppm)			Hg-mää- räästä keltuaisessa %	Kana n:o	Hg-pitoisuus (ppm)			Hg-mää- räästä keltuaisessa %	Hg-pitoisuus (ppm)			Hg-mää- räästä keltuaisessa %	
		keltuai- sessa	valkuai- sessa	koko sisällössä (laskettu)			keltuai- sessa	valkuai- sessa	koko sisällössä		keltuai- sessa	valkuai- sessa	koko sisällössä		
1	3	0.2	0.1	0.15	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
2	7	2.9	0.3	1.6	89	28	0.3	0.1	0.2	69	—	—	—	—	
3	—	—	—	—	—	34	0.5	0.2	0.4	74	1.1	0.1	0.6	88	
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.8	0.2	1.0	89	
5	11	5.6	0.2	2.9	97	36	0.5	0	0.3	100	—	—	—	—	
6	14	2.6	0.05	1.6	98	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
7	7	4.6	0.2	2.4	96	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
8	18	3.5	0.2	1.9	94	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
9	—	—	—	—	—	29	0.6	0.1	0.4	98	—	—	—	—	
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
11	18	5.4	0.1	2.8	97	34	1.4	0.1	0.8	90	—	—	—	—	
12	—	—	—	—	—	29	1.1	0.1	0.6	88	—	—	—	—	

ajoittain niiden Hg-pitoisuus muutamissa yksittäisissä ruokintaryhmien 1 ja 2 munissa sekä kahdessa ruokintaryhmän 4 munassa. Tulokset esitetään taulukossa 7. Siinä ilmaistu Hg-pitoisuus munan koko sisällöstä on laskettu keltuaisen ja valkuaisen Hg-pitoisuudesta ottamalla huomioon munan näiden osien paino.

Taulukosta ilmenee, että elohopea on ollut pääasiallisesti munan keltuaisessa, siis päinvastoin kuin TEJNINGIN ja VESTERBERGIN (1964) tutkimuksessa, joissa elohopea (peittausaineena

metyyliimerkuridisyaanidiamiidi) on löydyntyn lähinnä munan valkuaisosasta. Muutaman koeviikon jälkeen, jolloin elohopeapitoisuus on ollut pieni ja määritykset vastaavasti epätarkkoja, on munan sisältämästä elohopeasta ruokintaryhmässä 1 ollut keltuaisosassa keskimäärin 96 % ja ruokintaryhmässä 2 vastaavasti 94 %. Ruokintaryhmässä 4 elohopean jakautuminen munan keltuaisen ja valkuaisen välillä on ollut samantapainen kuin vastaavana aikana ruokintaryhmissä 1 ja 2.

### Päätelmiä

Käytetyistä peittausaineista koeruokinnan aikana muniin siirtyneen elohopean ei ole havaittu aiheuttavan munan sisällössä väri- tai muita muutoksia, joista läpivalaisutarkastuksessa voitaisiin päätellä, sisältääkö muna elohopeaa normaalia enemmän vai ei.

Munien on todettu sisältävän hyvin pieniä määriä elohopeaa, keskim. 0.07 ppm, vaikka kananohuun ei lainkaan ole sisältynyt elohopeayhdisteellä peitattuja jyyviä. WHO:n ravintoaineille suosittelema elohopealle sallittava enimmäismäärä on vain 0.05 ppm.

Samaa elohopeapitoista rehua saaneiden kananoksilöiden munien elohopeapitoisuus voi olla erilainen. Koeaikana (12 viikkoa) sen on todettu viikoittain olevan erällä kanalla noin kaksi kertaa niin korkean kuin erällä toisella kanalla. Kor-

kein koeviikon keskimääräinen elohopeapitoisuus kananoksilöiden munissa (5.7 ppm.) on todettu 10. koeviikolla. Samalla viikolla on samaa rehua saanut toinen kana tuottanut munia, joiden keskimääräinen elohopeapitoisuus on ollut 2.8 ppm.

Kun kaikki rehuun sisältyvät jyvät ovat olleet peitattuja, on Ceresan (metoksietyyliimerkurisiliikaatti) aiheuttanut viikoittain selvästi korkeamman keskimääräisen elohopeapitoisuuden munissa kuin Täyssato (metoksietyyliimerkurikloridi). Ceresanin aiheuttama munien keskimääräinen elohopeapitoisuus lisääntyy, pysyttelee 5. koeviikolla saavutetussa korkeudessa vielä yhden viikon varsinaisen koekauden jälkeen vieläkin tasaisemmin kuin kanakohtaisesti tutkituissa munissa, ja vähenee tämän jälkeen lopulta neljässä viikossa miltei olemattomaksi. Korkein

Ceresanin aiheuttama keskimääräinen elohopeapitoisuus (3.3 ppm) on todettu 10. koeviikolla. Täyssadon aiheuttama korkein keskimääräinen elohopeapitoisuus (1.3 ppm) on esiintynyt 8. koeviikolla.

Jos 20 % jyvistä on ollut peitattuja, on munielohopeapitoisuus noussut vain hyvin vä-

hän ja ollut korkeimmillaan 0.4 ppm siitä riippumatta, onko peittäusaineena ollut Ceresan vai Täyssato.

Kun elohopeapitoisuus on alkanut selvemmin lisääntyä, on elohopea miltei kokonaan sijoittunut munan keltuaiseen.

## KIRJALLISUUTTA

JONES, L. & SCHWARTZMAN, G. 1963. Determination of mercury in pink wheat. *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists* 46: 879.

RAJAMA, J., HILTUNEN, S. & HILPI, A. 1964. An oxygen-flask combustion method for the determination of mercury in eggs. *The State Inst. for Techn. Res., Finl. Ser. IV- Chemistry* 1.

TEJNING, S. & VESTERBERG, R. 1964. Alkyl mercury-treated seed in food grain. Mercury in tissues and eggs from hens fed with grain containing methyl mercury dicyandiamide. *Poultry Science*, Vol. 43, 6.

VESTERBERG, R. & SJÖHOLM, O. 1946. On the determination of mercury and copper in biological material. *Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi* 22 A 22, 1.

## SUMMARY

### The effects of seed disinfectants containing alkoxy alkyl mercury derivatives on the mercury content of hen's eggs in feed test with disinfected cereals

E. S. TAMMISTO, K. KOLJONEN and ILTA-MERI SANTAOJA

State Control Office of Dairy Products, Helsinki, Finland

This section of the investigation comprises a candling of eggs produced in the feed test and the determination of their mercury contents.

The candling was carried out in the manner customary in the international egg trade, and its purpose was to ascertain whether the mercury had left any particular traces in the eggs which could be observed by this type of examination, in which case it would be possible to have any eggs containing mercury removed from the market. The number of eggs in various test groups and in various test weeks which were examined in this manner appears in Table 5. Nothing was observed in the examination that differed from normal healthy eggs, not even in the case where eggs containing mercury had been kept in a water-bath at 65°C for 8 minutes.

The mercury content of the eggs was determined by the method employed by RAJAMA, HILTUNEN and HILPI in egg studies: a compressed pellet of the egg substance to be examined (3 g) and cellulose powder (Whatman, 2 g; this proportion differs from original) was burned in oxygen and the mercury was extracted from the sulphuric acid solution by means of dithizone solution (UCB). This method does not give accurate results if the mercury content is 0.1 parts per million or less.

Some of the test eggs were sent to other institutes for special examinations, 2 458 eggs remaining for mercury determination at the research institute. Because of the great number of eggs, the mercury determinations were restricted to the following cases.

To ascertain the mercury content of the eggs of an individual hen its eggs were combined in weekly samples from which the mercury content was determined. The eggs of 7 hens in feed group 1 and 3 hens in feed group 2 were examined in this way. The results are presented in Table 5 and Fig. 3.

To ascertain the average mercury content of the eggs, the eggs other than those referred to in the preceding or the following paragraph were combined weekly in one sample separately for each feed group. The mercury determinations were made separately for each of these samples. The mercury content of the eggs referred to in the preceding paragraph was taken into account when the average weekly mercury content of the eggs was worked out. The results are shown in Table 6 and Fig. 4.

From time to time the mercury content of the eggs of a few hens was determined from random samples separately for the yolk and the albumen. The results are shown in Table 7.

# ALKYYLI- JA ALKOKSIMERKURIJOHDANNAISTEN OHUTKERROS- KROMATOGRAFIASTA JA ELOHOPEAN ESIINTYMISESTÄ KANANMUNISSA

Summary: Thin layer chromatography of alkyl and alkoxy mercury derivatives and location of mercury in the yolk of hen's eggs

KRISTINA RISSANEN ja J. K. MIETTINEN

Helsingin Yliopiston radiokemian laitos

Valtion maatalous-metsätieteellisen toimikunnan myöntämällä apurahalla on Helsingin Yliopiston radiokemian laitoksella tehty kesän 1964 aikana preliminäärinen tutkimus peitatuilla jyvillä ruokittujen kanojen munissa esiintyvän elohopean esiintymisestä. Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää, missä osissa kananmunaa ja missä kemiallisessa muodossa elohopea esiintyy. Tutkimussuunnitelma sisälsi seuraavat osat:

1) kehitetään levykromatograafinen metodi, jolla peittäusaineina käytettävät elohopean orgaaniset kompleksiyhdisteet voidaan erottaa toisistaan terävinä täplinä;

2) kehitetään semikvantitatiivinen elohopeamääritys, jolla voidaan osoittaa elohopea kananmunafraktioista;

3) pyritään osoittamaan levykromatografiaa käyttäen, esiintyykö elohopea kananmunissa sinä kompleksiyhdisteenä, jossa se kanoille syötettiin, vai jossakin toisessa kemiallisessa muodossa.

## Elohopeajohdannaisten ohutkerroskromatografia

Puhtaiden peittäusaineiden ohutkerroskromatografiaa tutkittiin käyttäen kymmentä eri liuotinta. Työssä kehitettiin yksinkertainen menetelmä, jossa kaikki kolme käytettyä Hg-

johdannaista kulkevat terävinä täplinä. Kun kantaja-aineena käytetään silikageelia ja liuottimena butanoli-etikkahappo-vesiseosta volyymsuhteissa 730:600:130, saadaan seuraavat Rf-arvot:

metoksietyylimerkurisilikaatti (valmiste Ceresan)	0.46
bismetyylimerkurisulfaatti (Bayerin liukoinen peittäusaine)	0.58
metoksietyylimerkurikloridi (valmiste Täyssato)	0.69

Värireagenssiksi soveltuu 1-prosenttinen difenyylikarbazonin etanoliliuos (STAHL 1962).

## Elohopean sijainti alkoksialkyyli- ja alkoksialkyyli-merkuri-johdannaisilla ruokittujen kanojen munissa

Tutkimuksen perusteella voidaan elohopea osoittaa kananmunissa kvalitatiivisesti ja semikvantitatiivisesti varsin yksinkertaisesti ns. Feiglin tippakokeella (FEIGL 1960). Tässä kokeessa käytetään reagenssina ferrosyanidin ja  $\alpha, \alpha$ -dipyridiyylin seosta. Merkuri vapauttaa syanidikompleksista ferro-iona, joka reagoi dipyridiyylin kanssa antaen punaisen värireaktion. Reaktio on niin herkkä, että luonnollisen tason (n. 0.1 mg/kg) kaksinkertaistuminen voidaan todeta. Kananmuna ei sisällä häiritsevässä määrässä ferrorautaa, hopeaa ja palladiumia, jotka voisivat häiritä. Menetelmällä saatujen tulosten

mukaan elohopea esiintyy sekä Ceresanilla että Täyssato-peittausaineella syötettyjen kanojen munissa etupäässä keltuaisessa vastoin ruotsalaisten julkaisemia tuloksia, joiden mukaan se esiintyy etupäässä valkuaisessa.

Koska Ruotsissa käytetään peittausaineena pääasiassa metyyli-merkuri-disyanidiamidia (BORG et al. 1965), ja muita alkyli-merkuriyhdisteitä, mutta meillä on molemmissa em. peittausaineissa vaikuttavana aineena alkoksialkyli-merkuri-johdannainen, on todettu ero helposti ymmärrettävissä.

### Yrityksiä uutaa elohopea munankeltuaisesta

Tämän jälkeen koetettiin elohopeaa uutaa munankeltuaisesta orgaaniseen liuottimeen, joka mikäli mahdollista samalla saostaisi valkuaisen. Esikokeissa käytettiin sekä lipofilisiä että hydrofilisiä liuottimia. Lipofiliseen kloroformiin elohopea ei uuttunut todettavasti. Hydrofilisena liuottimena käytettiin asetonia, joka on kylmässä hyvä proteiinisaostin ja yleensä aiheuttaa vähän kemiallisia hajoamisreaktioita. Osoittautui kuitenkin, että asetoni häiritsee em. Feiglin tippakoetta siinä määrin, ettei sitä voida käyttää.

On mahdollista, että elohopea tai sen orgaaninen kompleksi on sitoutunut munankeltuaisen proteiiniin ja että sen lohkaaminen proteiinista ja saaminen niin puhtaana liuosfaasiin, että tämä voitaisiin riittävästi konsentroida levykromatografiaa varten, on vaikeata. Vaikeuksia tuottaa myös liuottimen poisto ilman elohopean haihtumistappioita. Käytettävissä olleen ajan puitteissa ei onnistuttu osoittamaan, missä kemiallisessa muodossa elohopea on kananmunan keltuaisessa.

### Päätelmät

Alkoksialkyli-merkuri-johdannaisista elohopea ilmeisesti lokalisoituu pääasiassa kananmunan keltuaiseen, missä se esiintyy ilmeisesti proteiiniin sidottuna, koska se ei ole siitä uutettavissa rasvaliuottimilla.

### KIRJALLISUUTTA

- BORG, K., WANNTORP, H., ERNE, K. & HANKO, E. 1965. Kviksilverförgiftningar bland vilt i Sverige. Stencilrad rapp. från Stat. Veter.med. Anst. 45 p.
- FEIGL, F. 1960. Spot Tests in Organic Analysis. 108 p. Amsterdam.
- STAHL, E. 1962. Dünnsichtchromatographie. 504 p. Berlin.

### SUMMARY

### Thin layer chromatography of alkyl and alkoxy mercury derivatives and location of mercury in the yolk of hen's eggs

KRISTINA RISSANEN and J. K. MIETTINEN

Department of Radiochemistry, University of Helsinki, Finland

Organic mercury derivatives can be resolved by thin layer chromatography on silica gel using the solvent butanol-acetic acid-water (730:600:130), which gave the best resolution of 10 solvents tested. Rf-values obtained were: methoxymercury silicate 0.46, bismethylmercury sulphate 0.58, and methoxy ethyl mercury chloride 0.69. A suitable colour reagent is 1% solution of diphenyl-carbazone in ethanol (STAHL 1962). For the detection of mercury in eggs, Feigl's spot test using a mixture of ferrocyanide and  $\alpha$ ,  $\alpha$ -dipyridyle as reagent (BORG et al. 1965) is suitable. Eggs of hens fed on I or III contain detectable amounts of mercury only in the yolk. Doubling of the natural »background»-level (0.1 mg/kg) can be detected. The yolk of hen's eggs does

not contain disturbing amounts of ferrous iron, silver or palladium — the only ions which would disturb. Although it reacts with ferrocyanide, mercury cannot be extracted from the yolk of hen's eggs with butanol:acetic acid:water or with chloroform. Trials with acetone remained unclear, as acetone disturbs the above spot test with  $\alpha$ ,  $\alpha$ -dipyridyle. It is possible that mercury or its derivative is bound to the yolk protein. Our results differ from the Swedish ones (BORG et al. 1965), in which mercury was located in the albumin fraction after feeding of an alkyl mercury derivative (methyl mercury dicyandiamide) to hens. Evidently, alkoxy derivatives are located in the yolk, alkyl derivatives in the albumen of hen's eggs.

# ALKOKSIALKYYLIMERKURIYHDISTEIDEN VAIKUTUS KANOJEN TERVEYTEEN JA ELOHOPEAN ESIINTYMINEN NIIDEN ELIMISTÖSSÄ

Summary: The effects of alkoxy alkyl mercury compounds on the health of hens and the occurrence of mercury in different organs

EEVA KARPPANEN, K. W. HENRIKSSON ja E. V. NURMI

Valtion eläinlääketieteellinen laitos, Helsinki

## Patologis-anatominen tutkimus

Syöttökokeen aikana kuolleet tai sairastuneet kanat on tutkittu kuoleman tai sairauden syyn selvittämiseksi. Myös kaikille lopetetuille kanoille on suoritettu pat.anat. tutkimus kiinnittämällä huomio erityisesti elohopean mahdollisesti elimistössä aiheuttamiin muutoksiin.

## Kemiallinen tutkimus

Elohopeapitoisuuden määritykset on suoritettu kanojen rintalihaksista ja maksasta sekä osasta aineistoa myös munuaisista. Näytteitä jouduttiin säilyttämään kauan syväjäädetyinä, jolloin osa niistä pilaantui. Jäiset näytteet sulatettiin vain osaksi ja homogenisoitiin puolijäisinä kudosnesteiden eroamisen estämiseksi. Homogenisoidut näytteet kylmäkuivattiin. Näytteiden polttaminen ja elohopean määrittäminen suoritettiin elinnäytteille sopivaksi sovelletulla menetelmällä, joka pohjautuu GUTENMANNIN ja LISKIN (1960) ja RAJAMAN, HILTUSEN ja HILPIN (1964) käyttämiin menetelmiin. Tulokset verrattiin vastaavalla tavalla käsiteltyihin tunnettuihin liuoksiin, jotka sisälsivät elohopeaa 0—30  $\mu\text{g}$ .

## Tulokset

Taulukoissa 8—13 ovat yhdistettyinä pat.anat. ja kemiallisen tutkimuksen tulokset. Taulukossa 14 on yhteenveto eri koeryhmissä todetuista elohopeapitoisuuksista.

## Päätelmät

1) Kanoille suoritettu pat.anat. tutkimus ei antanut mitään viitteitä myrkytyksestä tai elimistön muutoksista, joita voitaisiin pitää elohopean aiheuttamina. Kokeen aikana kuolleilla tai sairaina lopetetuilla kanoilla voitiin todeta olleen kokeesta riippumaton sairaus.

2) Elohopean jakautuminen elimistöön vaihtelee eri yksilöillä. Eri sairaustilojen vaikutuksesta tähän vaihteluun ei voida tehdä johtopäätöksiä tutkitun näytemäärän pienuuden takia.

3) Suurimmat elohopea-arvot todettiin munuaisista, mikä viittaa elohopean runsaaseen erittymiseen munuaisten kautta.

4) Kanojen saama elohopeayhdisteen määrä vaikuttaa selvästi maksassa ja munuaisissa esiintyvään elohopeamäärään, kun taas lihasten elohopeapitoisuuteen se ei näytä suuresti vaikuttavan. Yksilölliset vaihtelut ovat kuitenkin suuret.

5) Täyssato-jyviä syöneillä kanoilla on elimissä pienemmät elohopea-arvot kuin Ceresan-jyviä syöneillä. Varmasti ei voida päätellä, onko peittausaineen laatu vaikuttanut eroon vai onko ko. rehu sisältänyt vähemmän elohopeaa, koska rehuista ei ole suoritettu elohopeamäärityksiä.

6) Elohopean häviäminen elimistöstä on hyvin hidasta, joskin suurimmat määrät katoavat suhteellisen nopeasti. Erityisesti munuaisissa tapahtuu aluksi nopea elohopeapitoisuuden lasku, mutta erittyminen hidastuu silloin, kun elohopeapitoisuus vähenee elimistössä.

Taulukko 8. Kanat, kuolleet tai sairaat. Koe aloitettu 30.4.64

Kuolin- tai lopettamis-päivä (koe-aika vrk.)	Näyte n:o		Koe-ryhmä	Kanan n:o	Pat. anat. tutkimus	Hg-pitoisuus tuoreessa näytteessä mg/kg		
	pat. os.	kem.				Liha	Maksa	Munuainen
2.5.64 (2)	2 007	102	2	26	Virtsahappomyrkytys (uraattinefroosi). Kohtalaisen runsaasti suolinkaisia ( <i>Ascaridia</i> sp.).	1.0	1.4	ei todettu
3.5.64 (3)	2 008	102	2	23	Äkillinen munanjohtimen ja vatsakalvon tulehdus. Sydänlihaksen äkillinen tulehdus. Kohtalaisen runsaasti suolinkaisia ( <i>Ascaridia</i> sp.).	ei todettu	ei todettu	ei todettu
16.5.64 (16)	2 242	111	2	21	Munanjohtimen äkillinen tulehdus sekä kuolio vatsaontelon seinämässä.	ei todettu	3.1	ei todettu
26.5.64 (26)	2 379	119	4	—	Valkoveritauti (viskeraalileukoosi), vatsakalvon krooninen tulehdus, nääntyminen.	ei todettu	1.6	2.1
2.6.64 (33)	2 488	130	5	—	Virtsahappomyrkytys (uraattinefroosi), kohtalaisesti suolinkaisia ( <i>Ascaridia</i> sp.).	ei todettu	ei todettu	*)—
6.6.64 (37)	2 665	133	2	39	Virtsahappomyrkytys (uraattinefroosi), kudosten dehydraatio, nääntyminen.	ei todettu	1.7	*)—
26.6.64 (57)	2 954	156	1	20	Lopetettu. Kanahalvaus (neurolymfomaatoosi). Kuolio suupielessä.	0.3	14.6	1.6
6.7.64 (67)	3 153	169	4	—	Läpimitaltaan 3 cm:n kuolio ohutsuolessa sekä tästä johtuva suolen toimintahäiriö, mm. suolen laajentuma. Myös kupu laajentunut. Ravitsemustila huono.	8.9	ei todettu	*)—

\*) — ei tutkittu.

Taulukko 9. Lopetetut kanat. Koeryhmä n:o 1 (14 kpl), saapunut 24. 7. 64.

Koe aloitettu 30.4.64. Ruokinta: 60 g peittajua jyviä/vrk ja kuivarehuseosta vapaasti. Peittausaine Ceresan (metoksyetyylimerkurisilikaatti)

Näyte n:o kem.	Näyte n:o pat.os.	Kanan n:o	Pat. anat. tutkimus	Hg-pitoisuus tuoreessa näytteessä mg/kg		
				Liha	Maksa	Munuainen
185	3 358	19	Kaikkien ravitsemustila hyvä. 10 kpl muninnassa, 4 kpl ei muninnassa. Erällä lievä munanjohtimen ja vatsakalvon tulehdus sekä muutamilla myös leukoottisia muutoksia (valkoveritauti).	0.9	15.3	31.6
185	3 359	5		3.3	13.9	31.5
185	3 360	8		0.4	13.9	25.8
185	3 361	13		ei todettu	1.7	—
185	3 362	12		0.7	11.9	24.7
185	3 363	3		ei todettu	16.5	31.8
185	3 364	10		ei todettu	9.8	12.5
185	3 365	14		0.3	19.0	19.0
185	3 366	9		*)—	—	—
185	3 367	11		0.4	—	—
185	3 368	17		ei todettu	7.8	16.9
185	3 369	2		1.2	17.1	—
185	3 370	4		0.3	7.0	10.7
185	3 371	6		1.6	7.8	32.1
Keskiarvot				0.7	11.8	23.7
Vaihtelurajat				0—3.3	1.7—19.0	10.7—32.1
Tutkittujen näytteiden luku				13	12	10

\*) — ei tutkittu.

Jos näitä alkoksialkyyliemerkuriyhdisteitä sisältävillä peittäusaineilla suoritettuja kokeita verrataan vastaavanlaisiin Ruotsissa suoritettuihin kokeisiin (BORG et al. 1965), joissa linnuille syötetty vilja oli peitattu alkyyliemerkuriyhdisteitä

sisältävällä peittäusaineella, niin tulokset poikkeavat toisistaan erittäin paljon.

Alkyyliemerkuriyhdisteitä saaneilla kanoilla (BORG et al. 1965) todettiin Ruotsissa 33-49 vrk:n kuluttua kokeen alkamisesta seuraavia muutoksia:

Taulukko 10. Lopetetut kanat. Koeryhmä n:o 2 (11 kpl), saapunut 25.7.64.

Koe aloitettu 30.4.64. Ruokinta: 12-g peitattuja jyviä/vrk, 48 g puhtaita jyviä/vrk ja kuivarehuseosta vapaasti. Peittäusaine Ceresan (metoksietyyliemerkurisilikaatti)

Näyte n:o kem.	Näyte n:o pat.os.	Kanan n:o	Pat. anat. tutkimus	Hg-pitoisuus tuoreessa näytteessä mg/kg		
				Liha	Maksa	Munuainen
186	3 382	27	Krooninen munanjohtimen tulehdus.	0.8	1.7	*)—
186	3 383	22	Yksittäisiä kystoja munanjohtimessa.	ei todettu	2.0	—
186	3 384	35	Epämuodostuma selkärangassa.	0.2	1.8	—
186	3 385	33	Ei muninnassa, kielteinen.	2.1	4.5	—
186	3 386	30	Ravitsemustila heikokko. Muuten kielteinen.	1.4	4.1	—
186	3 387	38	Munatiehytkystä.	1.8	4.0	—
186	3 388	25	Vasemman munuaisen surkastuminen. Kielteinen.	3.2	0.4	—
186	3 389	32	Ei muninnassa. Höyhenpeite heikko vatsapuolella. Kielteinen.	1.9	0.5	—
186	3 390	40	Ei muninnassa. Leukoosi pernassa ja umpisuolen seinämässä (valkoveritauti).	1.6	0.2	—
186	3 391	24	Kielteinen.	0.3	1.4	—
186	3 392	28	Ei muninnassa. Muuten kielteinen.	ei todettu	2.2	—
Keskiarvot				1.2	2.1	—
Vaihtelurajat				0—3.2	0.2—4.5	—
Tutkittujen näytteiden luku				11	11	—

\*)— = ei tutkittu.

Taulukko 11. Lopetetut kanat. Koeryhmä n:o 4 (18 kpl), saapunut 24.7.64.

Koe aloitettu 30.4.64. Ruokinta: 60 g peitattuja jyviä/vrk ja kuivarehuseosta vapaasti. Peittäusaine Täyssato (metoksietyyliemerkurikloridi)

Näyte n:o kem.	Näyte n:o pat.os.	Pat. anat. tutkimus	Hg-pitoisuus tuoreessa näytteessä mg/kg		
			Liha	Maksa	Munuainen
183	3 334	Kaikki muninnassa. Ravitsemustila hyvä. Kaikilla suolinkaisia ( <i>Ascaridia</i> sp.), erällä myös heisimatoja.	0.3	3.4	6.5
183	3 335		*)—	—	—
183	3 336		0.2	3.5	8.4
183	3 337		2.6	4.1	8.5
183	3 338		1.5	4.4	6.9
183	3 339		1.9	1.0	3.1
183	3 340		—	1.5	1.9
183	3 341		ei todettu	ei todettu	—
183	3 342		0.2	4.3	—
183	3 343		0.2	3.3	11.6
183	3 344		ei todettu	4.4	11.5
183	3 345		0.8	2.2	10.0
183	3 346		0.5	2.7	6.0
183	3 347		0.7	3.4	9.6
183	3 348		ei todettu	2.2	10.5
183	3 349		0.2	3.7	9.3
183	3 350		1.3	4.3	—
183	3 351		—	—	—
Keskiarvot			0.7	3.0	8.0
Vaihtelurajat			0—2.6	0—4.4	1.9—11.6
Tutkittujen näytteiden luku			15	16	13

\*)— = ei tutkittu.

- ääreishermostojen hermotupen rappeutuminen;
- kahdessa tapauksessa pikkuaivojen ja aivorungon kudoksissa demyelinaatio;
- kaikilla kanoilla todettiin lisäksi nonpurulentti (ei merkivä) aivotulehdus.

Fasaanit saivat niillä suoritettussa kokeessa (BORG et al. 1965) vaikeita kliinisiä oireita, kuolivat keskimäärin 41 vrk:n (naaraat) ja 50 vrk:n (koiraat) kuluttua kokeen alkamispäivästä ja elimistössä todettiin vastaavanlaisia muutoksia kuin kanoilla. Lihaksista suoritettujen elohopea-analyyseiden tulokset olivat 20—45 mg/kg ja elimistä (maksat + munuainen) saadut tulokset 30—130 mg/kg.

Tässä yhteydessä esille tulleista seikoista ja lukuista kirjallisuudessa esiintyvistä tiedoista käy ilmi, että erilaisten elohopeayhdisteiden myrkyllisyydessä ja eläinten elimistöstä erittymisen ajoissa on erittäin suuria eroja. Näin ollen ei elohopeaa sisältäviä peittäusaineita voida pitää yhtenäisenä primäärisiä elohopeamyrkytyksiä aiheuttavana ryhmänä, vaan peittäusaineen myrkyllisyyttä arvioitaessa on ennen muuta otettava huomioon elohopeayhdisteen laatu. Elohopeayhdisteiden elimistöstä erittymisen nopeus ja samalla

myös niiden myrkyllisyys riippuu todennäköisesti siitä, kuinka tehokkaasti elimistö pystyy muuttamaan kunkin yhdisteen erityskelpoisen, lähinnä vesiliukoisen epäorgaanisen yhdisteen muotoon. Edelleen moniin kirjallisuustietoihin perustuen on otettava huomioon, että elohopeayhdisteillä voi olla paitsi laadusta myös määrästä riippuva täysin erilainen vaikutus eri eläinlajeihin.

Tutkimuksiin perustuvien tämänhetkisten tietojen mukaan alkoksialkyylimerkuriyhdisteitä sisältävät valmisteet näyttävät vähemmän myrkyllisiltä kuin alkyylimerkuriyhdisteet. Elohopealla on kuitenkin kaikissa muodoissaan ominaisuus jäädä joko lyhyiksi tai pitkiksi ajoiksi eläinten elimistöön. Tähän mennessä suoritettut tutkimukset eivät ole täysin selvittäneet, millaisina yhdisteinä elohopea esiintyy lihassa tai elimissä, joiden välityksellä se voi joutua joko ihmisten tai eläinten ravintoon ja aiheuttaa ns. sekundäärisiä myrkytyksiä. Tästä syystä on ravintoaineiden saastumista elohopealla kaikin mahdollisin tavoin varottava. Koekanojen lihassa todetut elohopeamäärät ylittivät huomattavasti WHO:n ravintoaineille suositteleman elohopealle sallitun ylimmäisrajan (0.05 mg/kg).

Taulukko 12. Lopetetut kanat. Koeryhmä n:o 5 (19 kpl), saapunut 22.7.64.

Koe aloitettu 30.4.64. Ruokinta: 12 g peitattuja jyviä/vrk, 48 g puhtaita jyviä/vrk ja kuivarehuseosta vapaasti. Peittäusaine Täyssato (metoksietyylimerkurikloridi)

Näyte n:o kem.	Näyte n:o pat.os.	Pat. anat. tutkimus	Hg-pitoisuus tuoreessa näytteessä mg/kg		
			Liha	Maksa	Munuainen
181	3 305	Koko ryhmän ravitsemustila hyvä.	ei todettu	1.1	—
181	3 306	Kaikki muninnassa.	1.8	1.0	—
181	3 307	Kaikilla suolinkaisia sekä viidellä lisäksi heisimatoja.	0.2	3.1	—
181	3 308	Kolmella munatiehytykystä.	ei todettu	4.1	—
181	3 309		*)—	0.7	—
181	3 310		—	0.6	—
181	3 311		0.9	1.2	—
181	3 312		1.0	1.9	—
181	3 313		—	ei todettu	—
181	3 314		1.4	3.2	—
181	3 315		0.9	—	—
181	3 316		2.0	3.6	—
181	3 317		1.2	—	—
181	3 318		—	3.4	5.4
181	3 319		1.0	3.0	ei todettu
181	3 320		ei todettu	2.0	4.3
181	3 321		1.1	1.9	—
181	3 322		—	3.1	—
181	3 323		ei todettu	0.8	—
Keskiarvot			0.8	2.0	3.2
Vaihtelurajat			0—2.0	0—4.1	0—5.4
Tutkittujen näytteiden luku			14	17	3

\*)— = ei tutkittu.

Taulukko 13. Lopetetut kanat. Jälkikausi ja vertailuryhmä (12 kpl), saapunut 26.8.64.

Ruokinta: 60 g puhtaita jyvää/vrk ja kuivarehuseosta vapaasti. Koeryhmistä 1 ja 2 jätetyt kanat olivat tällä ruokinnalla 34 vrk

Näyte n:o kem.	Näyte n:o pat.os.	Kanan n:o	Pat. anat. tutkimus	Hg-pitoisuus tuoreessa näytteessä mg/kg		
				Liha	Maksa	Munuainen
<i>Koeryhmä n:o 1</i>						
207	3 770	15	Koko ryhmä muninnassa. Ravitsemustila hyvä. Kielteisiä.	ei todettu	1.0	1.4
207	3 771	7		ei todettu	*)—	—
207	3 772	16		1.5	3.8	2.6
207	3 773	18		1.3	2.7	0.8
207	3 774	1		ei todettu	3.5	—
			Keskiarvot Vaihtelurajat Tutkittujen näytteiden luku	0.6 0—1.5 5	2.8 1.0—3.8 4	1.6 0.8—2.6 3
<i>Koeryhmä n:o 2</i>						
207	3 775	29	Koko ryhmä muninnassa. Ravitsemustila hyvä. Kielteisiä.	1.7	0.5	2.3
207	3 776	31		ei todettu	ei todettu	0.7
207	3 777	34		ei todettu	0.2	3.1
207	3 778	37		ei todettu	1.1	1.7
207	3 779	36		ei todettu	2.2	3.8
			Keskiarvot Vaihtelurajat Tutkittujen näytteiden luku	0.3 0—1.7 5	0.8 0—2.2 5	2.3 0.7—3.8 5
<i>Koeryhmä n:o 3 vertailuryhmä</i>						
207	3 780	57	Ravitsemustila hieman heikko, eivät muninnassa.	0.6	1.7	1.1
207	3 781	45		ei todettu	ei todettu	—
			Keskiarvot Vaihtelurajat Tutkittujen näytteiden luku	0.3 0—0.6 2	0.9 0—1.7 2	1.1 — 1

\*)— = ei tutkittu.

Taulukko 14. Kanojen elimistöstä todetut Hg-määrät eri koeryhmissä

	Koeaika, vrk	Saaneet peitattua viljaa, vrk	Nor- maali- ruokinta, vrk	Liha			Maksa			Munuainen		
				Tutkit- tujen näyt- teiden luku	Keski- arvo, mg/kg	Vaihtelu- rajat, mg/kg	Tutkit- tujen näyt- teiden luku	Keski- arvo, mg/kg	Vaihtelurajat, mg/kg	Tutkit- tujen näyt- teiden luku	Keski- arvo, mg/kg	Vaihtelurajat, mg/kg
Koeryhmä n:o 1												
» » 2	85	85	—	13	0.7	0—3.3	12	11.8	1.7—19.0	10	23.7	10.7—32.1
» » 3	86	86	—	11	1.2	0—3.2	11	2.1	0.2—4.5	*)—	—	—
» » 4	119	—	119	2	0.3	0—0.6	2	0.9	0—1.7	1	1.1	1.1
» » 5	85	85	—	15	0.7	0—2.6	16	3.0	0—4.4	13	8.0	1.9—11.6
	83	83	—	14	0.8	0—2.0	17	2.0	0—4.1	3	3.2	0—5.4
Jälkikausi												
Koeryhmä n:o 1	119	85	34	5	0.6	0—1.5	4	2.8	1.0—3.8	3	1.6	0.8—2.6
» » 2	119	85	34	5	0.3	0—1.7	5	0.8	0—2.2	5	2.3	0.7—3.8

\*)— = ei tutkittu.

## KIRJALLISUUTTA

- BORG, K., WANNTORP, H., ERNE, K. & HANKO, E. 1965. Kvicksilverförgiftningar bland vilt i Sverige. Rapp. från Stat. Vet.med. Anst.
- GUTENMANN, W. H. & LISK, D. J. 1960. Rapid determination of mercury in apples by modified Schöniger combustion. *Agric. and Food Chem.* 8: 306-308.
- RAJAMA, J., HILTUNEN, S. & HILPI, A. 1964. An oxygen-flask combustion method for the determination of mercury in eggs. *The State Inst. for Techn. Res., Finland. Rep. Ser. IV-Chemistry.*

## SUMMARY

### The effects of alkoxy alkyl mercury compounds on the health of hens and the occurrence of mercury in different organs

EEVA KARPPANEN, K. W. HENRIKSSON and E. V. NURMI

State Veterinary Medical Institute, Helsinki, Finland

The experimental animals were decapitated and there was carried out a patho-anatomical examination as well as a chemical determination of the mercury content in the pectoral muscles, liver and in a part of the material of kidneys.

Autopsies and histological investigations did not reveal any notable signs of mercury poisoning. The chemical investigation showed the kidneys to have the highest mercury concentration. Large amounts of mercury were also found in the liver but the content of mercury in the muscles remained relatively low even in the test groups receiving the greatest quantities of fungicides in the feed. There was, however, a considerable individual variation in the distribution of mercury in the organs.

When the feeding with disinfectants was interrupted most of the mercury disappeared from the organism relatively soon, but excretion seemed to slow down considerably as the amounts of mercury decreased.

When the results of these tests, which were carried out with two alkoxy alkyl mercury salts, are compared with results obtained in Sweden with a disinfectant containing an alkyl mercury compound (BORG et al. 1965) it can be seen that alkoxy alkyl mercury salts in repeated sublethal doses are less toxic to hens than is an alkyl mercury compound and that the accumulation of mercury originating from alkoxy alkyl mercury compounds in the organism is less marked than if derived from disinfectant containing an alkyl mercury compound.

# LÄÄKETIETEELLIS—TOKSIKOLOGISET NÄKÖKOHDAT

Summary: **Medical and toxicological aspects**

P. SUMARI ja A. LAAMANEN

Työterveyslaitos, Helsinki

## Elohopean ja sen yhdisteiden käyttöalueet

Elohopea eräine yhdisteineen kuuluu aineisiin, joita on jopa yli 2000 vuoden ajan käytetty ja käytetään jatkuvastikin lääkeaineina erilaisissa tautitiloissa sekä ulkonaisesti että sisällisesti suun kautta ja ruiskeina. Suurin näiden lääkkeiden sallittu vuorokausiannos on ollut suuruusluokkaa 0.010—0.050 g. Viime vuosina tämänlaatuisten yhdisteiden esiintyminen lääkemarkkinoilla on huomattavasti vähentynyt uusien, muita vaikuttavia aineita sisältävien ja entistä tehokkaampien valmisteiden käyttöönoton johdosta.

Myös muun kuin lääketuotannon piirissä on elohopeaa ja sen yhdisteitä käytetty varsin pitkän ajan ja mitä moninaisimpiin tarkoituksiin. Mainittakoon tässä yhteydessä peittäusaineteollisuuden lisäksi kullan erottaminen hopeasta ja vaikkapa hattujen valmistus, antibakteriellit saippuat, eräät kiillotusaineet ja lopuksi omana ryhmänään klooriteollisuus.

## Myrkyllisyysnäkökohtia

USA:n teollisuushygienikkojen konferenssi on esittänyt elohopean ja sen epäorgaanisten yhdisteiden suurimmaksi sallituksi, aikapainotuksi keskimääräispitoisuudeksi 0.1 mg/m<sup>3</sup> työhuoneilmaa normaalina työaikana terveelle, työikäiselle henkilölle.

Perusteluna tälle ovat mm.

— havainnot hattuteollisuudesta, joiden mukaan vuosikausien aikana ei henkilöillä,

joiden hengitysilman pitoisuus on ollut 0.1 mg/m<sup>3</sup> tai vähemmän, ole ilmennyt minkäänlaisia merkurialismin oireita. Turvallisuuskerroin on tälle suositukselle verraten pieni, koska jo kolminkertaisista pitoisuuksista on erälle saattanut aiheutua lieviä oireita. On melkoisesti todisteita, että tämän teollisuuden piirissä metallinen elohopea on myrkyllisempää kuin epäorgaaniset Hg-yhdisteet.

— havainnot elektronisen ja lampputeollisuuden piiristä, joitten mukaan 0.1 mg/m<sup>3</sup> näyttää riittävän pieneltä ehkäisemään täysin merkurialismin.

Vastaavasti on enimmäispitoisuussuositukseksi orgaanisten, lähinnä alkyylilyhdisteiden suhteen esitetty 0.01 mg/m<sup>3</sup>. Tämän konferenssi perustelee seuraavasti:

Ahlmark totesi v. 1948, että 0.01 mg/m<sup>3</sup> pohjautuu ruotsalaisten teollisuudesta saamiin kokemuksiin, Dinman kumppaneineen seurasi tutkimuksissaan erittäin huolellisesti lyhytaikaisiakin Hg-pitoisuusvaihteluja ilmassa ja osoitti, ettei 0.01—0.1 mg Hg/m<sup>3</sup> alkyylilyhdisteitä hengitettynä aiheuttanut minkäänlaisia oireita. Näistä (1958) havainnoista huolimatta on suositus säilytetty yo. tasolla, koska on mahdollista, että teollisuus käyttää eräitä muitakin Hg-yhdisteitä kuin Dinman tutkimuksissaan, ja niiden joukossa saattaa olla hieman myrkyllisempiäkin. Goldwaterin mukaan todisteet em. suositusten puolesta eivät ole täysin vakuuttavat.

On huomattava, että ihmisen eri altistumisreiteistä on ilmahygienisesti ylivoimaisesti tärkein

hengityselintie. Normaalisissa rauhallisessa hengityksessä, jossa hengitystiheys on 16 k/min ja hengitysilman määrä n. 0.5 l, keuhkotuuletus (keuhkoihin aikayksikössä otetun ilman määrä) on n. 8 l/min ja siten ihmisten vuorokautinen ilman tarve toistakymmentä kuutiota. Rasituksesta ilman tarve kasvaa seuraavasti:

toiminta	keuhkotuuletus l/min	vuorokausitarve m <sup>3</sup>
kevyttä toimintaa .....	10	14.4
kevyen työn tekoa .....	18	25.9
raskaan » » .....	30	43.2

Työaikaisen (8 h) ilman tarve saattaa olla jopa toistakymmentä kuutiometriä, joten suosituksen yhteydessä on otettu kanta, että työntekijälle on jopa 1.5 mg epäorgaanisia ja jopa 0.15 mg orgaanisia Hg-yhdisteitä hengitettynä täysin vaaraton.

Spectorin käsikirjasta saadaan seuraava LD (kuolettava annos) -taulukko:

yhdiste	koe-eläin	annostustapa	annos	kerta-annos mg/kg
mercuri- kloridi	hiiri	ihoon	LD <sub>50</sub>	23
	hiiri	suoneen	LD <sub>50</sub>	7.6
	rotta	suun kautta	LD <sub>50</sub>	37
	kani	suoneen	LD	10
merkurokromi	kani	suoneen	LD	15—20
alkyyli-mercuri- kloridi	rotta	suun kautta	LD <sub>50</sub>	30
metyyli-mercuri- kloridi	kani	suoneen	LD	15
Na-metyyli- mercuritio- glykolaatti	rotta	vatsakalvoon	MLD	40
	kani	suoneen	MLD	20

A k u u t i s s a m y r k y t y k s e s s ä ilmenivät ruoansulatuselimistössä jo lyhyen ajan kuluttua klassilliset oireet, joita seuraavat kouristukset ja tajuttomuus. Pulssi on nopea, iho nihkeän kylmä. Myöhemmin voidaan ehkä todeta maksa- ja munuaisvaurioita. K r o o n i s e n m y r k y t y k s e n oireet vaihtelevat erittäin paljon Hg-yhdisteen rakenteesta, altistustavasta tms. riippuen. Varhaisimmat oireet ovat yleensä havaittavissa suuontelossa ja psyykkisissä toiminnoissa, myöhemmin havaitaan eri aistimuksien häiriöitä ja hermostollisia, näkyviä poikkeavuuksia. Yleensä oireet ovat hiipiviä ja varsinkin myrkytyksen varhaisvaiheessa erittäin vaikeasti liitet-

tävissä Hg-myrkytyskuvaan (väsymys, päänsärky, jäsenkivut). Toksikologisten tutkimusten mukaan on vahvoja todisteita siitä, että epäorgaanisten Hg-yhdisteiden ja elohopean fennyliyhdisteiden myrkyllisyys on samaa suuruusluokkaa, kun taas elohopean alkyyliyhdisteet ovat huomattavasti niitä myrkyllisempiä.

### Imeytyminen ja erittyminen

Elohopea ja sen yhdisteet imeytyvät ammatillisessa ja ei-ammattillisessa alttiina olossa ruoansulatuskanavasta, limakalvoilta, hengitysteitse ja myös iholta. Epäorgaanisten elohopean yhdisteiden mainitaan yleensä imeytyvän ruoansulatuskanavasta paremmin kuin orgaanisten, mutta epäorgaanisistakin erittyy valtaosa ulosteissa. Resorboitunut elohopea leviää kaikkialle kudoksiin, epäorgaanisten yhdisteiden runsaimmin munuaisiin ja maksaan, kun taas orgaanisten vereen ja aivoihin. Metaboliareitti jatkuu elimistöstä ulosteeseen, virtsaan, sylkeen ja hikeen. On huomautettava tässä yhteydessä, että elohopeaa esiintyy selvästi osoitettavissa määrin varsin usein myös sellaisten ihmisten veressä ja virtsassa, jotka tietoisesti eivät ole olleet minkäänlaisen Hg-altistuksen alaisia. Näitä osoittaa seuraava taulukko:

Normaaliväestön veren ja virtsan Hg-pitoisuus eri maissa

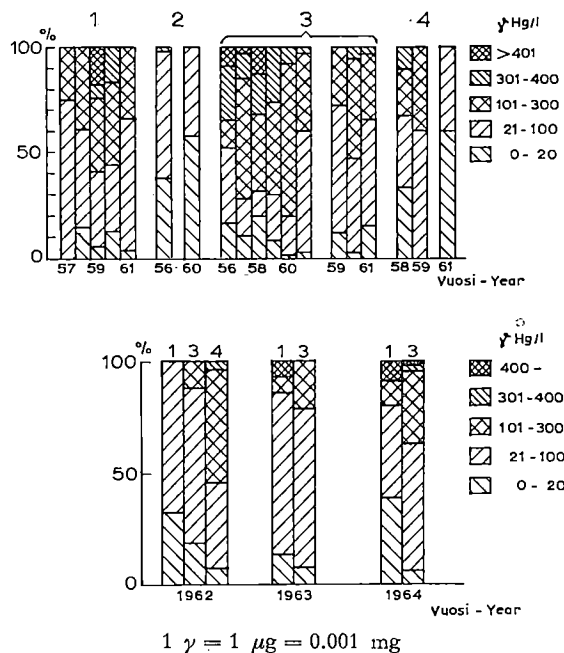
valtio	henkilöluku	veri µg Hg/100 ml		virtsa µg Hg/l	
		maaseutu pit.rajat	kaupunki pit.rajat	maaseutu pit.rajat	kaupunki pit.rajat
Argentiina ...	49	0—2	0—3	0—15	0—21
Chile .....	35	0—0	0—21	0—0	0—21
Egypti .....	28	0—0	0—1	0—12	0—12
Englanti ....	30	—	0—8	—	0—38
Hollanti ....	60	0—0	0—2	0—0	0—15
Israel .....	83	0—4	0—1	0—3	0—95
Italia .....	25	—	0—2	—	0—37
Japani .....	40	0—3	0—3	0—45	0—20
Jugoslavia ...	65	0—3	0—27	0—69	0—15
Peru .....	64	—	0—20	—	0—107
Puola .....	98	0—32	0—40	0—98	0—125
Ruotsi .....	30	0—9	0—0	0—74	0—14
Suomi .....	42	0—5	0—8	0—23	0—30
Tšekko- slovakia ...	20	—	0—2	—	0—11
USA (Kali- fornia) .	28	0—5	0—4	0—15	0—14
» (N.Y.) .	362	—	0—5	—	0—97
» (Ohio) .	40	0—24	0—1	0—0	0—221

Taulukossa esitetty tutkimus oli osa WHO:n rahoittamaa ja prof. L. Goldwaterin (Columbian yliopisto, New York) johtamaa nk. kansainvälistä normaaliarvotutkimusta, jonka Suomen osuuden hoiti Työterveyslaitos.

Tulokset osoittavat selvästi, etteivät Suomessa normaaliväestön (ei-ammattilliset) elohopeapitoisuudet ole missään määrin poikkeuksellisia.

Työterveyslaitoksen Hg-näytteitä koskeva aineisto on koottu vuodesta 1956 alkaen, jolloin siirryttiin henkilökunnan ja analyysimenetelmien suhteen käytäntöön, joka on nykyiseen nähden vertailukelpoista. Aineisto koostuu 1938:sta »ammattillisesta» näytteestä ja sen suhteen on käytetty seuraavaa lähettäjäjakoa:

1. Työterveyslaitoksen poliklinikka ja sairaalaoasasto, sekä muiden sairaaloiden ja yksityisten lääkärin lähettämät potilaiden näytteet.
2. Hammaslääkärit ja hammasklinikoiden työntekijät (opiskelijat, vastaanottoapulaiset ym.)
3. Metallisen elohopean tai epäorgaanisten Hg-yhdisteiden valmistajat ja käsittelijät.
4. Orgaanisten Hg-yhdisteiden valmistajat ja käsittelijät.



Kuva 5. Eri vuosina lähetettyjen virtsanäytteiden elohopeapitoisuuksien jakautuminen ryhmittäin.

Fig. 5. The mercury contents of urine samples received in various years, distribution by groups.

Eri ryhmien osuudet koko suoritetusta tarkkailusta ovat olleet seuraavat:

Ryhmä	1	2	3	4
%-osuus	12.0	8.35	76.3	3.35

Eri vuosina lähetettyjen näytteiden Hg-pitoisuuksien jakaantuminen ryhmittäin on esitetty kuvassa 5.

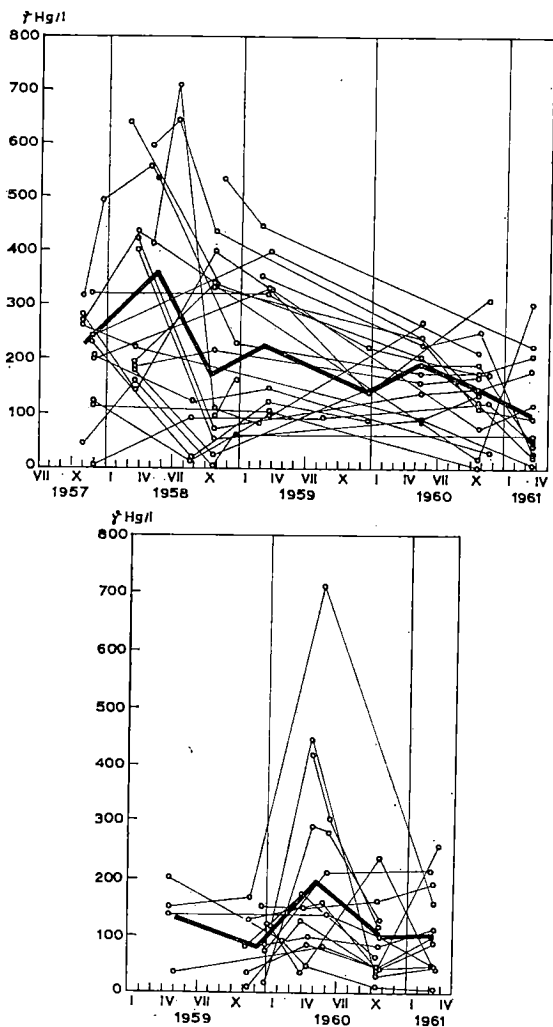
Suositteluna enimmäispitoisuutena pidetään epäorgaanisten elohopeayhdisteiden altistamana 0.3 mg Hg/l ja orgaanisten altistamana 0.1 mg Hg/l. Kuvaa tarkasteltaessa ilmenee, että ym. raja-arvon ylittävien osuus on huolimatta tarkkailun vuosittaisesta lisääntymisestä kaikissa muissa ryhmissä ollut verrattain pieni, ja 2. ryhmässä ei ylittäneitä ole ollut ollenkaan. Eriasteisten ja erilaisten torjuntatoimenpiteiden vaikutus kehityksen kulkuun on esitetty kuvassa 6. Siinä verrataan jatkuvassa tarkkailussa (vähintään 4 tutkimusta) olleista ryhmään 3 kuuluvista henkilöistä tehtyjen kahden eri tehtaan toimeksiantamien analyysien tuloksia. Edellinen käsitti 28 ja jälkimmäinen 16 henkilöä.

Kuvasta 6 ilmenee, kuinka taso on tarkkailun aikana selvästi laskenut. Kuvan toisessa tehtaassa alkoi virtsan Hg-keskipitoisuus kohta toiminnan aloittamisen jälkeen nousta, mutta ehkäisytoimenpiteillä se saatiin laskemaan. Varsin mielenkiintoinen on altistumistason »puolivuoti-rytmi», joka ilmenee kohonneina arvoina kevätpuolella ja laskeneina pitoisuuksina kesäloman jälkeen syyspuolella suoritetuissa mittauksissa. Nykyisin pitoisuudet ovat kummassakin ryhmässä yllättävän samansuuruisia.

## Näkökohtia ja pohdiskelua kananmunatutkimuksen johdosta

Työterveyslaitos suoritti maaliskuussa 1964 Hg-pitoisuusmittauksia, joissa käytettiin vähittäiskaupan eri myyntipisteistä ostettuja munia, ja tulokset osoittivat seuraavaa:

Ryhmä	kpl	pitoisuudet ppm		
		minimi	maksimi	ka (aritm.)
I .....	7	0,045	0,195	0,122
II .....	4	0,006	0,039	0,023
III .....	10	0,015	0,225	0,132
IV .....	57	0,055	0,195	0,088



Kuva 6. Altistustason muutokset metallista elohopeaa ja epäorgaanisia Hg-yhdisteitä valmistavien ja käsittelevien jatkuvasti alttiina olleiden henkilöiden näytteissä. Ympyrät ilmaisevat tuloksia henkilöistä, ympyröiden yhdysviivat saman henkilön pitoisuusmuutoksia. Paksu kuvaaja esittää keskiarvoa laskettuna saman puolivuotiskauden mittaus-tuloksista.

Fig. 6. Changes in exposition niveau in samples of continually exposed persons who prepare and handle metallic mercury and inorganic Hg compounds. The rings give the results on persons, the lines connecting the rings show changes in the same person. The heavy line indicates the arithmetic mean as calculated from the measurements of the same half-year.

Näiden näytemunien alkuperää ei tunneta, mutta tulokset osoittanevat, millä pitoisuusalueilla Helsingin kulutusmunien Hg-määrät olivat hetkellä, jolloin Ruotsin elohopeatutkimus tuli julkisuuteen.

Työhuoneiden ilmasta hengitettyjen ja ruoasta resorboituneiden kananmunissa esiintyvien Hg-

yhdisteiden myrkyllisyyseroja ei tosin tunneta, mutta jos otaksomme, että neljäsosa nautitusta kananmunassa olevasta elohopeasta joutuu vereen, tulisi ilmasta mahdollisesti työntekijän aineenvaihduntaan joutuneen, vielä turvalliseksi katsottua vastaavan elohopeamäärän saamiseen syödä noin neljä kiloa kananmunia vuorokaudessa.

Tarkasteltaessa toisaalta muiden laitosten edellä selvitettyjen tutkimusten antamia tuloksia voidaan todeta, että ruokintaryhmän 2 (peitat-tujen jyvien osuus 20 % jyvistä) munien elohopeapitoisuus oli niin matala, että munien ravinnoiksi käytöillä ei voida katsoa olleen nykytietämyksen mukaan terveyden vaaraa. Myös pelkäästään peitattuja jyviä saaneiden kanojen (ruokintaryhmä 1) munien suurimmatkin mitatut elohopeapitoisuudet olivat niin vähäisiä, että suun kautta lääkkeenä annettavan elohopean suurin sallittu vuorokausiannos voitaisiin saavuttaa vain nauttimalla tällaisia munia useita kg/pv. Tällainen munamäärä on jo sellaisenaan ilman elohopeaakin nauttijalleen kohtalokas. Peitatuilla jyvillä syötettyjen kanojen lihan elohopeapitoisuus todettiin määrittelyssä niin pieneksi (0.0—3.3 mg/kg) että liha ihmisravintona normaalisti käytettäessä on vaaraton. Maksan ja munuaisen Hg-pitoisuudet olivat hieman suuremmat kuin lihan, mutta itsessään niin pienet, että niidenkin käyttö satunnaisesti ihmisravintona on jälleen nykyisen tietämyksen mukaan katsottava vaarattomaksi.

## KIRJALLISUUTTA

- BIDSTRUP, P. L. 1966. Toxicity of Mercury and its Compounds. Lontoo.
- Committee on Threshold Limit Values. 1966. Documentation of Threshold Limit Values. Cincinnati.
- GOLDWATER, L. J., JACOBS, M. B. & LADD, A. C. 1962—67. Absorption and Excretion of Mercury in Man I—XI. Arch. Environm. Health 5—15.
- NORO, L. 1962. Ammattitaudit ja työterveys. Helsinki.
- & LAAMANEN, A. 1962. Z. Präventivmed. 7: 366—379.
- Committee on the Handbook of Biological Data. 1956. Handbook of Toxicology. Philadelphia.

## SUMMARY

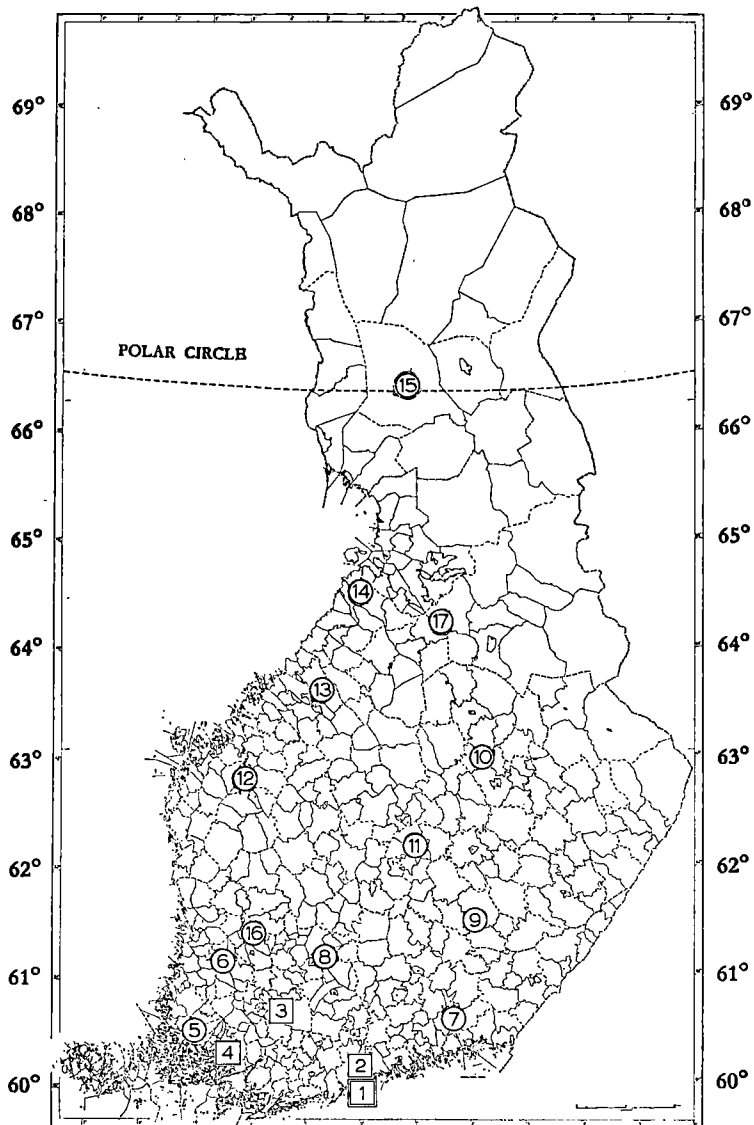
### Medical and toxicological aspects

P. SUMARI and A. LAAMANEN

Institute of Occupational Health, Helsinki, Finland

The authors make a short survey of the use of mercury and its compounds in industry and elucidate the different toxicological aspects. A section of the article dealing with secretion discusses the results of an international normal value research which was led by Dr. Goldwater. These results discussed the total exposure to mercury of a non-industrial group as compared to the industrial group observed by the Institute of Occu-

pational Health for ten years. Along with their explanation of the control of mercury in occupational hygiene, the authors comment on the experimental research on mercury, in which hens were used as test animals. The mercury content accumulated in the eggs, liver, kidneys and meat of hens is normally so low that when it occasionally gets into human food no harmful effects can be expected.



DEPARTMENTS, EXPERIMENT STATIONS AND BUREAUS OF THE  
AGRICULTURAL RESEARCH CENTRE IN FINLAND

1. Administrative Bureau, Bureau for Local Experiments (HELSINKI) — 2. Departments of Soil Science, Agricultural Chemistry and Physics, Plant Husbandry, Plant Pathology, Pest Investigation, Animal Husbandry and Animal Breeding; Isotope Laboratory, Office for Plant Protectants, Pig Husbandry Exp. Sta. (TIKKURILA) — 3. Dept. of Plant Breeding (JOKIOINEN) — 4. Dept. of Horticulture (PIIKKIÖ) — 5. Southwest Finland Agr. Exp. Sta. (HIETAMÄKI) — 6. Satakunta Agr. Exp. Sta. (PEIPOHJA) — 7. Karelia Agr. Exp. Sta. (ANJALA) — 8. Häme Agr. Exp. Sta. (PÄLKÄNE) — 9. South Savo Agr. Exp. Sta. (Karila, MIKKELI) — 10. North Savo Agr. Exp. Sta. (MAANINKA) — 11. Central Finland Agr. Exp. Sta. (VATIA) — 12. South Ostrobothnia Agr. Exp. Sta. (PELMA) — 13. Central Ostrobothnia Agr. Exp. Sta. (LAITALA) — 14. North Ostrobothnia Agr. Exp. Sta. (RUUKKI) — 15. Arctic Circle Agr. Exp. Sta. (ROVANIEMI) — 16. Pasture Exp. Sta. (MOUHIJÄRVI) — 17. Frost Research Sta. (PELSONSUO)

