

**SVERIGES
LANTBRUKSUNIVERSITET**

Kemiska hälsorisker i växthus - en kartläggning

Ulla Nilsson



**Institutionen för lantbruksteknik
Avd för park- och trädgårdsteknik**

**Swedish University of Agricultural Sciences
Department of Agricultural Engineering**

**Rapport 162
Report**

**Alnarp 1993
ISSN 0283-0086
ISRN SLU-LT-R-162-SE**

DOKUMENTDATABLAD för rapportering till SLU:s lantbruksdatabas LANTDOK,
Svensk lantbruksbibliografi och AGRIS (FAO:s lantbruksdatabas)

Institution/motsvarande Lantbruksteknik		Dokumenttyp Rapport	
		Utgivningsår 1993	Målgrupp F, R, P
Författare/upphov Nilsson, U.			
Dokumentets titel Kemiska hälsorisker i växthus - en kartläggning			
Amnesord (svenska och /eller engelska) Hälsorisker, exponering, fungicider, vinklozolin, triadimeton, gurka, tomat, sprutning, sprutor, pesticider, resthalter, bekämpningsmedel. Pesticide residue, persistence, pesticides, exposure, spraying, occupational exposure, occupational hazards, fungicides, workers, chemical degradation, nontarget - effects, LV (low volume) spraying, vinclozolin, triadimefon, cucumber, tomatoes.			
Projektnamn (endast SLU-projekt)			
Serie-/tidskriftstitel och volym/nr Sveriges lantbruksuniversitetet Institutionen för lantbruksteknik		ISSN/ISRN ISSN SLU-LT-R--162--SE ISSN 0283-0086	
Språk svenska	Smf-språk svenska, engelska	Omfång 48 s. + bilagor	Antal ref. 32

Postadress

SVERIGES LANTBRUKSUNIVERSITET
Ultunabiblioteket, Förförsvavsavdelningen/LANTDOK
Box 7071
S- 750 07 UPPSALA
Sweden

Besöksadress

Centrals Ultuna 22
Uppsala

Telefonnummer

018-67 10 00 vx
018-671103

Telefax

018-3010 06

Innehåll

1 FÖRORD	1
2 SAMMANFATTNING	2
3 BAKGRUND OCH MÅLSÄTTNING	3
4 UNDERSÖKNINGENS UPPLÄGGNING OCH BESKRIVNING AV PROJEKTARBETET	4
4.1 Litteraturstudie	4
4.1.1 Allmänt om exponeringsmätningar	4
4.1.2 Mätning av resthalter i arbetsmiljön och exponering av arbe- tare efter fungicidbehandling	6
4.1.3 Beräkning av återinträdesperioder och gränsvärden med hjälp av LD ₅₀ -värden	8
4.1.4 Beräkning av gränsvärden	9
4.1.5 Mätning av exponering på kroppen enligt WHO	10
4.1.6 Undersökningar av skyddskläder	12
4.1.7 Inverkan av olika faktorer på nedbrytning och mätresultat	13
4.1.8 Dokumentation om preparat	15
4.1.9 Provtagningsmetodik	16
4.1.10 Diskussion	18
4.1.11 Sammanfattning av litteraturstudie	18
4.2 Analysmetodik	19
4.2.1 Bayleton	19
4.2.2 Ronilan	22
4.3 Provtagningsmetodik	24
4.3.1 Luftprovtagning	24
4.3.2 Provtagning på blad, mjuk polyeten- och akrylplast	25
4.3.3 Valideringsförsök för Bayleton	29
4.3.4 Valideringsförsök för Ronilan	31
4.4 Droppstorlekar på använda sprutor	33
4.4.1 Beskrivning av sprutorna	33
4.4.2 Beskrivning av mätutrustning för droppstorleksmätning	34
4.4.3 Resultat av droppstorleksmätningar på använda sprutor	34
5 FÖRSÖKSUPPLÄGGNING	35
5.1 Försöksplan	35
5.2 Försökens utförande	36
5.2.1 Utförande av ytprovtagning	36
5.2.2 Utförande av luftprovtagning	37
5.2.3 Tider för luftprovtagning	37
5.3 Klimatmätningar	38
5.3.1 Beskrivning av växthusmiljön	38
5.3.2 Klimatmätningar	38
5.3.3 Klimatmätningpunkter	39
6 REDOVISNING OCH DISKUSSION AV RESULTAT	40
6.1 Provtagning av triadimefon (Bayleton)	40
6.2 Provtagning av vinklozolin (Ronilan)	40
6.3 Beläggning på ytor, uppskattning vid känd utsprutad mängd	40
6.4 Luftprovtagning av triadimefon (Bayleton)	41
6.5 Luftprovtagning av vinklozolin (Ronilan)	41
6.6 Lufthaltsmätningar	41
6.7 Personburen luftprovtagning	42
6.8 Ytprovtagning	42

6.9 Skillnader mellan sprutresultat beträffande spridning i huset	43
6.10 Slutsatser och diskussion	43
7 SUMMARY	44
8 LITTERATUR	45
9 FÖRTECKNING ÖVER BILAGOR	48

1 FÖRORD

Studien vänder sig forskare, konsulenter inom trädgårdsområdet liksom alla personer intresserade av kemiska hälsorisker i arbetslivet.

Projektet är en första del i kartläggningen av kemiska hälsorisker efter behandling med fungicider, svampbekämpningsmedel i växthus. En ny projektdel har påbörjats med ytterligare kartläggning.

Projektet har finansierats av Arbetsmiljöfonden (projekt nr 90-169) och SLO-fonden förvaltd av Kungliga Skogs- och Lantbruksakademien (KSLA). Projektet har bedrivits som ett samarbetsprojekt mellan institutionen för Analytisk kemi vid Lunds universitet och Institutionen för Lantbruksteknik, Sveriges lantbruksuniversitet.

Ett stort tack till alla som hjälpt till med mitt arbete i projektet, speciellt Dan Elisson, Fredrik Fogelberg, Berit Mattsson, Magnus Nilsson, inst för lantbruksteknik och Lennart Mathiasson, Margareta Papantoni, institutionen för analytisk kemi, Lunds universitet, Birgitta Kolmodin, Yrkesmedicinska kliniken Huddinge sjukhus, Malin Åkerblom, Statens lantbrukskemiska laboratorium och Lars-Göran Lillvik med flera på Alnarps trädgårdar.

2 SAMMANFATTNING

I projektet undersöks hur stora resthalterna är efter bekämpning i växthus med två olika fungicider, Ronilan FL och Bayleton Special. Undersökningen är en första del i att kartlägga hälsoriskerna för de arbetare som befinner sig i växthuset efter bekämpning med olika slags arbeten. De flesta arbeten, som skörd och putsning, innebär direkt kontakt med preparatet som sprutats ut.

Ronilan FL, innehållande den aktiva substansen vinklozolin, och Bayleton Special, innehållande triadimefon som aktiv substans, sprutades ut i tomat- respektive gurkodling. Dels applicerades preparaten med manuellt förd högvolymspruta vanligen kallad högtryckspruta och dels med automatisk lågvolymspruta s k kalldimningsaggregat.

Prover togs dels på blad- och plasttytor och dels på luft. Ny provtagningsmetodik och analysmetodik utvecklades av institutionen för analytisk kemi vid Lunds universitet.

Analyserna visade att lufthalterna dygnet efter sprutning av triadimefon ej var mätbara efter Bayleton-behandling. Lufthalterna efter Ronilan-behandling låg på 0-24.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ luft med högvolymsprutning och med lågvolymsprutning på 8.5-74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dygnet efter sprutning. På blad låg de uppmätta halterna triadimefon efter Bayleton-behandling på omkring 0.1 mg/m² bladyta med högvolymsprutning och på 0.01-0.04 mg/m² med lågvolymsprutning veckan efter sprutning. Efter Ronilan-behandling låg bladhalterna på 1.80-9.6 mg/m² efter högvolymsprutning och på 0.1-5.3 mg/m² efter lågvolymsprutning veckan efter sprutning. Halterna av preparatet är i samma storleksordning på väggytorna. Efter Ronilan-behandling med högvolymspruta var halterna på golv flera gånger högre än på blad, 29-35 mg/m². Resthaltsnivåerna minskade något under provtagningsveckan, men fler försök under längre tid krävs för att kunna kartlägga nedgången av halterna. Sådana försök genomförs i nästa projektdel.

Planerade försök med Benlate (benomyl) har skjutits upp till en senare tidpunkt.

3 BAKGRUND OCH MÅLSÄTTNING

I växthus förekommer en kemisk behandling för att minska angreppen av insekter och svamp på de odlade växterna. Ofta kan det vara nödvändigt att gå in i växthuset ganska snart efter en bekämpning för att t. ex. skörda tomat eller gurka. Den personal som arbetar i växthuset utsätts då för kontakt med de preparat som spridits ut i lokalen. Andra arbeten i köksväxtodling är avbladning, avlägsnande av sidoskott och nedläggning av plantor. Det senare görs när plantorna blir så stora att de måste läggas ned för att få plats. Plantorna snurras upp på ett stödsnöre som de växer kring. Hudkontakten innebär den största risken vid exponering men även genom inandning kan exponering ske eftersom största upptaget av bekämpningsmedel sker genom huden (GIFAP, 1982).

Projektet är en förstudie till vidare projekt. Avsikten med projektet är att ligga till grund för rekommendationer beträffande återinträdesperioder och arbetsmetodik för att undvika exponering för kemiska växtskyddsbehandlingar. Syftet med studien var i första hand att utreda behovet av fler undersökningar för att kunna ge dessa rekommendationer. Projektet finansieras av Arbetsmiljöfonden och Kungliga Skogs- och Lantbruksakademien (KSLA). En första kartläggning av exponeringsriskerna har gjorts för svampbekämpningsmedlen Ronilan (vinklozolin, aktiv substans) och Bayleton (triadimefon, aktiv substans).

I början av projekttiden sammankallades en referensgrupp med olika kompetens inom området. Vid diskussioner med främst odlingskonsulenter i referensgruppen, framkom att de ansåg att i krukväxtodling undvek odlaren att låta personal arbeta i huset efter bekämpning, vilket är svårt i grönsaksodling eftersom man skördar med ett mellanrum på 2-3 dagar. Det ansågs också att svampbekämpning var vanligare i köksväxtodling. Vi valde därför att inrikta oss på fungicid-användningen i gurk- och tomatodling.

I blomsterlökodling exponeras arbetarna för svampbekämpningsmedel, som lökarna behandlats med före drivningen. Även i krukväxtodlingar händer det att arbete måste utföras en kort tid efter bekämpning.

Efter diskussion med medlemmarna i referensgruppen beslöts att Ronilan FL, Bayleton Special och Benlate var lämpliga som modellpreparat i de kommande försöken. Med modellpreparat menas att vi efter försök med dessa preparat kan ha viss generell uppfattning om nedbrytning av fungicider i växthus. Försöksperioden för Ronilan FL och Bayleton Special försöken förlades i september, 910913-910927.

Benlate-försöken skulle genomföras under våren 1992 men vi har tvingats senarelägga dessa på grund av tids- och kostnadsskäl. Vissa förundersökningar har däremot gjorts genom besök i en växthusanläggning med tulpanlökar för att studera hanteringen av preparatet. Närmare undersökningar skjuts fram till senare projekt. Benlate är inte längre tillåtet som användning i blomsterlökodling så eventuella studier kommer att göras på ersättande preparat.

De försök som utförts är gjorda med preparaten Bayleton Special och Ronilan FL dels med lågvolymsprutning (kalldimning) och en för högvolymsprutning.

4 UNDERSÖKNINGENS UPPLÄGGNING OCH BESKRIVNING AV PROJEKTARBETET

4.1 Litteraturstudie

Inom projektet gjordes en kartläggning av vad som tidigare gjorts inom området exponering för kemiska preparat i trädgårdsnäringen och angränsande näringar. Nedan redovisas en del av de referenser som studerats.

4.1.1 Allmänt om exponeringsmätningar

Upprinnelsen till de första exponeringsstudierna var förgiftningsfall som kopplades till resthalter på blad av bekämpningsmedel baserade på organiska fosforföreningar. (Kahn, 1976a och 1976b)

Yrkeshygieniska gränsvärden för nästan alla bekämpningsmedel saknas i Sverige (Littorin, opubl). För medel som formaldehyd och glutaraldehyd som används vid sanering, finns gränsvärden i Arbetarskyddsstyrelsens författningssamling AFS 1990:13, Hygieniska gränsvärden.

Gränsvärden i frukter grundar sig på hälsoaspekten när det gäller förtäring som livsmedel. Vid arbete i odlingen är exponeringen annorlunda. De som arbetar i odlingen utsätts under en längre tid och för fler av frukterna än de som äter av dem. Svamppreparat är ofta kontaktverkande och ligger på ytan av frukter dvs den del av frukten som arbetaren berör vid arbetet. Gränsvärden för arbete med frukter bör därför ligga lägre än de som gäller för livsmedel. Bladverket hos ett fruktträd eller t. ex. tomater kan hålla en högre resthalt än frukterna och deras yta är också större.

I USA finns återinträdesperioder bestämda för de flesta preparat (pers medd. Ken Giles, 1992).

Återinträdesperiod för ett antal fosforföreningar fastställdes i en tobaksodling i Bulgarien. Följande återinträdesperioder grundat på resthalter på blad redovisas av Kaloyanova et al (1982):

Tabell 2. Återinträdesperiod för organiska fosforföreningar i tobaksodling i Bulgarien efter Kaloyanova et al 1982

Preparat	återinträdesperiod i dagar, växthus	återinträdesperiod i dagar fält
dimethoat	3	7
tiometon		15
sayfos		13
pirimiphos	1	-
pirimicarb	5	5
propuxure	3	-

Knaak (1980) redovisade återinträdesperioder för olika organiska fosforföreningar fastställda av California Department of Agriculture, däribland för mevinfos (Phosdrin) med 4 dagars återinträdesperiod i citron-, persiko- nektarin- och grapefruktodling. Efter fyra dagar gav preparatresterna inga symptom, dvs påverkan på kolinesterashalten på plockare. Bestämmelserna grundades alltså på NOEL (no effect limit).

I Sverige har en undersökning gjorts av resthalter efter behandling med Orthene (aktiv substans acefat, en organisk fosforförening) av Lantbrukshälsan (Adolphsson et al, 1989). Lufthalter togs på 1,5 m höjd över mark. Lufthalterna sjönk snabbt. Prover med 30 l luft tagna under 30 min strax efter behandling innehöll 1,6 μg .

Prover i krukjord visade 6,7 $\mu\text{g/g}$ jord strax efter bekämpning och sjönk till hälften efter två dygn. Jorden togs ytligt (sammanlagt 2 dl jord ur 10 olika krukor). Bladprover strax efter behandling gav rester av aktiv substans på 4,3 $\mu\text{g/blad}$. Halterna sjönk sedan för att åter vara lika stora igen efter 72 timmar. (Adolphsson et al, 1989)

För organiska fosforföreningar används ofta påverkan av kolinesterashalten i blodet som mått på biologisk påverkan. Organiska fosforföreningar inaktiverar kolinesterasenzymerna genom att de binds till nedbrytningsenzymet själva istället, ofta i en fast bindning. Följden blir muskelkramper och förgiftningen kan bli kroniskt eftersom återhämtningen blir långsam på grund av den fasta bindningen. (Adolphsson et al, 1989)

I Lantbrukshälsans studie (Adolphsson et al, 1989), var påverkan på kolinesterashalterna hos sprutare och icke sprutare i samma nivå. Av detta slöt man sig att skördearbetare får på sig preparatrester vid skördearbetet. Av de personer som ingick i studien hade 30% lägre värden än normalt. Samma personer som sprutar ägnar sig även åt skördearbete, varför man kan sluta sig till att det är detta och

inte sprutarbetet som ger påverkan på kolinesterashalten i blodet. Vid sprutarbetet skyddar sig sprutaren med både andningsskydd och skyddskläder för huden. (Adolphson, 1989)

Kolmodin et al (1990) undersökte exponeringsförhållanden och effekter på människan vid arbete efter malathionbehandling i växthus (rosodling). Malathion är en organisk fosforförening som används för insektsbekämpning. Vid undersökning av kolinesterashalter i blodet kunde inte påvisas några effekter på sprutare eller paketerare av rosor. Handsköljning gav halter på 2.5-20.6 μg malathion per hand och timme. Högsta halterna förekom på högerhanden.

4.1.2 Mätning av resthalter i arbetsmiljön och exponering av arbetare efter fungicidbehandling

4.1.2.1 Allmänt

Inga studier är gjorda beträffande resthalter på ytor och i luft efter behandling med vinklozolin eller triadimefon i växthus.

Exponeringsstudier för tolylfluamid (Euparen M) vid upptagning av granplantor på skogsplantskola genomfördes av Yrkesmedicinska kliniken vid Regionsjukhuset och Medicinska Enheten vid Arbetsmiljöinstitutet, båda i Umeå i samarbete med Statshälsan i Karlstad (Eriksson et al, 1988). Halter på bomullshandskar, som bars under ordinarie plasthandskar, uppmättes och genomsnittlig halt per handske var 1.7 μg efter en arbetsdag med upptagningsarbete, höger och vänster handske sammanslagna. Lufthalterna i andningszonen låg under detektionsgränsen ($< 100 \text{ ng/m}^3$) WHO:s beräkningsätt tillämpades, där exponering genom inandning och hud extrapoleras till en LD₅₀ dermal dos för rätta omräknat till aktuella kroppsvikter. Den beräknade toxiska dosen var $< 1 \text{ pg}$, vilket inte gav någon toxisk effekt på personerna. Inga skillnader i symptomfrekvens, urinmutagenicitet eller mikrokärnefrekvens i blodet kunde påvisas hos 20 plantskolearbetare. Använd provtagningsmetodik anges under avsnittet om provtagning. (Eriksson et al, 1988)

En exponeringsstudie beträffande Benlate redovisas av Everhart & Holt (1982). De studerade exponering för Benlate genom hudkontakt hos jordgubbsplockare. Tre kvinnliga anställda började efter 24 timmar efter behandling med Benlate att plocka jordgubbar. Plockningen pågick i två timmar. Följande rester uppmättes på plockerskorna:

Tabell 1. Resthalter av Benlate på pads placerade på olika delar av kroppen från Everhart & Holt, 1982

Plockare	1	2	3
underarm	8.6	21	13
ansikte	1	<1	<1
skuldra	<1	<1	1.2
lår	<1	2.6	<1
vador	<1	2.3	<1
händer	6885	14.688	11.016
hud, totalt	6.895	14.714	11.030
respirabelt	4.4	4.6	<1
totalt, mg/kroppsyta	7.3	16.42	11.62

Dessa värden ligger långt under LD₅₀-värdena; 5000 mg/kg kroppsvikt för Benlate. Något om långtidseffekter diskuteras ej av författarna.

I Finland genomförde Liesivuori et al (1988) mätningar av resthalter av bl a benomyl i växthus efter sprutning. Bladprov togs 0, 2, 4, 16, 24 och 48 timmar efter bekämpning. 5 cm² stora bladprover samlades in från 40 blad, lades i en behållare med 50 ml vatten. Resthalterna på bladen sjönk först snabbt men lägre halter låg sedan kvar under en längre tid (några veckor). Halveringstiden för benomyl var 44 timmar och för karbendazim (nedbrytningsprodukt till benomyl) 53 timmar. Nedbrytningsprodukten ligger kvar längre än själva modersubstansen.

Författarna rekommenderar behandling på kvällen, två timmars luftning på morgonen och därefter inträde. Detta grundar de på mätningen av lufthalter som också genomfördes för pirimicarb, nicotin och svavel-behandlingarna. Luftprover togs 2, 4 och 8 timmar efter behandling och dessutom före och efter luftning morgonen efter behandling. Efter luftning var halterna låga. (Liesivuori et al, 1988)

4.1.2.2 Mätning av exponering och resthalter för de preparat som ingår i våra försök

Exponering för vinklozolin

Nedbrytning av vinklozolin studerades av Holland et al (1984) i kiwifrukt. Halveringstiden för vinklozolin i skalen var 30 dagar. Efter 1-3 halveringar minskade nedbrytningshastigheten. Dagslängd, temperatur och bladverkets täthet inverkar på nedbrytningshastigheten.

Vid upprepade appliceringar med vinklozolin ökade nedbrytningshastigheten i jord för varje behandling. Efter applicering på tidigare behandlad jord var 50 % kvar efter 22 dagar medan det efter applicering på jord som behandlats tidigare 1 och två gånger var 50 % kvar efter 6 respektive 5 dagar. I jordar med lågt pH (pH = 5) gick nedbrytningen långsammare. Liknande gällde för iprodion (preparat Rovral). (Walker et al, 1986). Beträffande skillnader i nedbrytningshastighet se under Mikrobiell påverkan.

Exponering för triadimefon

Exponering för halter i luften av triadimefon studerades i bärodling av Garå (1984) vilket redovisas i Arbetarskyddsstyrelsens undersökningsrapportserie. De arbetsmoment som studerades var fyllning av preparat och sprutning från traktor. Lufthalterna låg för triadimefon på i medeltal $8.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ vid fyllning och $1.18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ vid sprutning men spridningen i värdena var stor. Några halter på blad eller andra ytor togs inte, det som studerades var sprutarens arbetsmiljö.

Fler studier av exponering för triadimefon finns ej. Däremot finns t. ex. en studie gjord med avseende att bestämma halter i tomatfrukter inför förtäring. Cabras (1985) redovisar denna studie på tomaters innehåll av olika preparat, däribland triadimefon (aktiv substans i Bayleton). I Italien har man satt en haltgräns för livsmedel på 1,00 ppm i tomatfrukter. Undersökningen visade låga halter av triadimefon och en snabb nedbrytning. Resthalterna låg under 0.1 ppm och efter 7 dagar var halten ej detektbar. Undersökningen gjordes av växthusodlad tomat.

4.1.3 Beräkning av återinträdesperioder och gränsvärden med hjälp av LD₅₀-värden

Med återinträdesperioder menas den tid som bör förflyta mellan appliceringen av preparatet och att man börjar arbeta i odlingen. Längden på perioden kan grundas på den exponering för preparat i luft eller på ytor som arbetarna utsätts för.

För andra bekämpningsmedel än organiska fosforföreningar finns inte några biologiska mätmetoder som ger direkt besked om påverkan på människan. Halter av preparat i blod och urin kan mätas, även om det inte går att säga något om hur de påverkar människan.

Mestres (1985) redovisar ett sätt att beräkna återinträdesgränsvärden för andra ämnen än organiska fosforföreningar genom att utgå från värden för dessa och LD₅₀-värden:

$$\text{ADR}(\text{X}) = \text{K} * \text{ADR}(\text{OP})$$

$$\text{K} = \text{X} * \text{LD}_{50}(\text{dermal}) / \text{OP} * \text{LD}_{50}(\text{dermal})$$

ADR(X) = gränsvärde för blad för annan förening

ADR(OP) = gränsvärde för blad för organisk fosforförening

Genom denna beräkning kom författaren fram till att ingen begränsning i inträdesperiod krävdes för deltametrin och dicofol. Luftens innehåll av preparaten sjönk snabbt inom en halvtimme (vid vanlig högvolymsprutning). Bladhalterna var störst efter 2-3 dagar vid deltametrin behandling. För dicofol var resthalterna på blad störst efter ett dygn. De fosforföreningar som användes i jämförelsen var azinphometyl, parathion och fosphamidon med återinträdesperioder 30, 30 respektive 14 dagar.

Det är viktigt att metabolism och nedbrytning under fältförhållanden studeras tidigt inför registrering av ett preparat. Genom att göra resthaltsförsök fås information om de studerade ämnenas egenskaper och en fullständigare säkerhetsvärdering blir möjlig. (FAO, 1981)

Ett sätt att avgöra om det är säkert att gå in i en odling är att odlaren eller övervakande myndighet tar resthaltsprov på t. ex. blad i odlingen, som analyseras innan personal får gå in och arbeta i odlingen. Detta kräver att restmängder av preparat på blad kopplas till biologisk påverkan på människan. (Knaak et al, 1980)

4.1.4 Beräkning av gränsvärden

Yrkeshygieniska gränsvärden för nästan alla bekämpningsmedel saknas i Sverige. För medel som används vid sanering, som formaldehyd och glutaraldehyd, finns gränsvärden i Arbetarskyddsstyrelsens författningssamling AFS 1990:13, Hygieniska gränsvärden.

Beträffande förtäring finns det s k ADI-värden som anger "acceptabelt dagligt intag" i mg substans/kg kroppsvikt. ADI-värden för några preparat anges i tabell 3 nedan.

Tabell 3. Exempel på ADI-värden enligt WHO för olika substanser, mg/kg kroppsvikt. (WHO, 1991)

Substans	ADI
vinklozolin	0.07
triadimefon	0.03
triadimenol	0.05
benomyl	0.02
carbendazim	0.01
tiofanatmetyl	0.08

Gränsvärden i frukter grundar sig på hälsoaspekten när det gäller förtäring. Vid arbete i odlingen är exponeringen annorlunda. De som arbetar i odlingen utsätts under en längre tid och för fler av frukterna än de som äter av dem. Svamppreparat är ofta kontaktverkande och ligger på ytan av frukter dvs den del av frukten som arbetaren berör vid arbetet. Gränsvärden för arbete med frukter bör därför ligga lägre än de som gäller för livsmedel. Bladverket hos ett fruktträd eller t. ex. tomater kan hålla en högre resthalt än frukterna och deras yta är också större. (Iwata, 1982)

Gränsvärden för de olika substanserna anges i ppm och/eller $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ bladyta. Gränsvärden bör enligt Iwata (1982) grunda sig på den halt som inte ger någon effekt, nolleffektnivå eller "no effect exposure level" (NOEL). Tillåten nivå (AEL = allowable exposure level) utgår från detta värde och en säkerhetsfaktor. Angivet värde gäller för en arbetsdag på åtta timmar för en person som väger 70 kg. De nivåer som beräknats för chlorthiophos (organisk fosforförening) i Iwatas undersökning gäller bara i områden med samma klimat som Kalifornien, eftersom nedbrytningen påverkas av t. ex. temperatur och fuktighet. Det är med andra ord svårt att översätta resultatet t. ex. till vårt klimatområde. Den återinträdesperiod som beräknats för chlorthiophos är i Kalifornien 70 dagar (Iwata, 1982).

4.1.5 Mätning av exponering på kroppen enligt WHO

Resthalter uppmäts på aktuella ytor som blad, i jord och i luft (GIFAP, 1982). Dessutom kan exponeringen oralt och dermalt mätas genom att analysera luftvolymmer i arbetsmiljön och genom att analysera från kläder eller tvättvätska från hud.

4.1.5.1 Mätning av hudexponering

Vid arbete med växterna i ett växthus utsätts olika delar av kroppen olika mycket för preparatexponering. Främst exponeras händer och armar.

Även upptagsförmågan varierar över kroppen. Maibach (1971) redovisar följande upptagsfördelning för parathion:

Tabell 4. Relativ fördelning av upptag på olika delar av kroppen enligt Maibach 1971.

Kroppsdel	Upptag
underarm	1,0
handflata	1,3
buk	2,1
panna	4,2
pung	11,8
armhåla	7,4

WHO har utarbetat rekommendationer för hur hudexponering ska undersökas. Tygbitar i bomull s k pads placeras ut på olika punkter på kroppen enligt bestämt mönster. För oljebaserade formuleringar används istället pads av vitt absorberande papper. Padsen ska ha en storlek av 10x10 cm, för att man sedan ska kunna klippa ut en 5x5 cm:s ruta för provtagning. De ska enligt WHO placeras som följande (GIFAP, 1982) :

För en högerhänt person:

Arm: Övre sidan av vänster underarm, när armen böjs åt höger framför kroppen, placerad mittemellan armbåge och handled

Ben: Framsidan av vänster ben, ovanför ankel
Framsidan av vänster ben, mitt på låret

Bål: Över bröstbenet
På ryggen mellan skulderbladen

Huvud: I pannan så högt den går att fästa. Om huvudet är täckt så nära pannfästet som möjligt

Under skyddsutrustningen placeras också ett pads, hudpads, på huden på övre buken ungefär på samma höjd som armpadsen och under den som är placerad på bröstbenet så att den ej skuggas.

Det finns invändningar mot pads-tekniken. Provtagningspunkterna täcker bara en mindre del av kroppen varför exponeringen kan vara både större och mindre än den uppmätta eftersom man beräknar exponeringen av kroppen efter padsen vilket förutsätter att exponeringen är jämn (se under Provtagning på hud). Eftersom exponeringen är ojämn kan pads-tekniken ge missvisande resultat.

4.1.5.2 Inandning

Enligt WHO:s rekommendationer görs mätning av inandningsluft genom att andningspads placeras på utsidan av den filterkassett som sitter på en halvmask. Padsen tas sedan av vid dagens slut och läggs i en plastficka efter glasflaska. Det finns även särskilda andningsluftprovare som t. ex. kan vara lämpliga då annat arbete än sprutarbete utförs. (GIFAP, 1982)

4.1.5.3 Bestämning av analysmetodens effektivitet och transportförluster

För att få ett mått på den använda analysmetodens effektivitet görs testanalyser på kända mängder preparat som appliceras på den typ av yta som är aktuell. (GIFAP, 1982)

Den nedbrytning som kan förekomma mellan appliceringstid och analystillfälle bör också bestämmas. Om möjligt bör nedbrytningen minimeras med hjälp av lämpliga transport- och förvaringsmetoder. (GIFAP, 1982)

I standardprotokollet föreslås att lappar, s k pads, prepareras och analyseras efter olika tidpunkter; direkt efter, efter en, två eller tre veckor. En återvinning av minst 75 % av preparatet efter lagring av prover krävs. (GIFAP, 1982)

4.1.6 Undersökningar av skyddskläder

Stamper et al (1989) redovisar i en studie av organiska fosforföreningarna fluvalinate, chlorpyrifos och ethazol. Tyvek-overallen släppte igenom mest av ethazolen. Inträngningen observerades m h a pads, tyglappar, som placerades under overallen samtidigt som andra pads placerades utanpå overallen. Padsen placerades mitt på ryggen, på skuldran, på axlarna, på utsidan av underarmarna, frampå låren mittemellan höfter och knän på framsidan, på varje smalben strax nedanför knäna. På detta sätt erhöles en kvot mellan utsida och insida av overallen. Även förkläden ingick i försöket. Handtvätt med 95 % etanol i 30 sekunder gjordes för de som sprutade.

Även i Sverige används handtvätt i etanol för att studera exponeringen av händer. (Kolmodin, pers medd, 1992)

En svensk rapport om handskars förmåga att motstå olika preparat är under bearbetning, men ej publicerad (Åkerblom, pers medd, 1992)

4.1.7 Inverkan av olika faktorer på nedbrytning och mätresultat

4.1.7.1 Klimatets påverkan på sprutdimman

Vid sprutning kommer torr luft att göra att droppstorlekarna minskar genom evaporation. När dropparna nått en yta, t. ex. bladytan, förlorar de vätska tills deras potential är lika stor som omgivningens. Hur snabbt det sker beror på bl a preparatets formulering, kontaktvinkel, målytans storlek och vattenbalansen i bladet.

Efter sprutning gör torr luft att preparatet snabbare torkar till en vattenfast beläggning på bladen. Gasfasen minskar vilket ökar effektiviteten för t. ex. fungicider. Vid varierande fuktighet under dagen kan intorkad sprutvätska rehydratiseras.

Regn och bevattning kan ge minskad effekt av preparatet. Speciellt nära efter behandling kan effekten bli dålig p. g. a. att preparatet sköljs bort. Hur lätt preparatet löses upp beror på formuleringen och hur stort vatteninnehållet är i täckningen. Låg vattenhalt ger större motstånd mot avtvättning. För kontaktverkande fungicider kan effektiviteten istället öka genom den återdistribution som orsakas av regn och regnstänk (eller bevattning). (Caseley, 1989)

4.1.7.2 Klimatets påverkan på nedbrytningen

En hög temperatur ger snabbare nedbrytning än en låg temperatur.

Torra fält och regnfattiga somrar ger upphov till ett lager av damm på bladen som ökar persistensen hos organiska fosforföreningar och deras nedbrytningsprodukter (oxoner). Damm som rörs upp kontaminerar huden hos arbetarna och kan även andas in. I växthus är fuktigheten så hög att detta inte är något större problem. Torka ger också upphov till tjockare vaxskikt på växterna, när växterna försöker skydda sig mot uttorkning. Detta gör t. ex. inträngande av preparat svårare.

Hög fuktighet håller kutikulan helt hydratiserad. Preparatet hålls i lösning längre vilket gör att herbicider verkar effektivare. Återdistribution av preparatet till bladbas och bladens inre ytor ökar penetrationen och transporten av preparatet i växten. (Caseley, 1989)

4.1.7.3 Mikrobiell påverkan på nedbrytningen

Mikrobiell aktivitet kan orsaka snabbare nedbrytning av preparat genom att mikroorganismerna använder den energi och de produkter som bildas vid nedbrytningen av preparaten. Som exempel använder de jordlevande mikroorganismerna *Bacillus cereus* 625\1 och *Pseudomonas fluorescens* 8/28 det kol och den

energi som bildas vid nedbrytningen av vinklozolin. Det dikloranilin som bildas finns kvar länge i jorden och kan bindas till jordpartiklarna. (Golovleva et al, 1991)

4.1.7.4 Partikelstorlekens betydelse

Droppar större än $300 \mu\text{m}$ faller med tyngdkraftens hjälp ned till marken. Mindre droppar däremot styrs, alltmer ju mindre de är, av turbulenta strömmar i rummet (Hagenvall, 1990). Lufthalterna av ett applicerat preparat sjunker med en snabbare om t. ex. en högvolymspruta använts, än om ett kalldimningsaggregat använts (gäller vid måttligt höga tryck).

4.1.7.5 Uppfångningsobjektens inverkan

Uppfångningsobjektens storlek, riktning i förhållande till droppens färdriktning, ytbeskaffenhet och form inverkar på hur stor uppfångningen på ett visst objekt blir. Ett smalt objekt träffas lättare av dropparna än ett brett. (Matthews, 1984)

Uppsamlingen på objektet ökar enligt Matthews (1984) med

minskad egenyta (vinkelrätt mot luftrörelsen)
 ökad dropphastighet
 ökad droppstorlek

Egner & Campbell (1960) redovisar följande relativa effektivitet för cylindriska objekt vid sprutning med vindhastigheten 4.5 m/s.

Tabell 5. Relativ uppsamlingseffektivitet (1%) för cylinderobjekt vid sprutning i vindhastighet 4.5 m/s, Egner & Campbell 1960, Hagenvall, 1990

Uppsamlingseffektivitet, %			
Objektdiameter, mm	Droppdiameter, μm		
	20	50	80
25	10	54	78
20	18	64	82
13.5	28	76	88
2.5	74	94	96

För andra objektsformer är det svårare att beräkna effektiviteten, som för t. ex. band- och skivformade objekt som växtbladen liknar mer.

4.1.8 Dokumentation om preparat

För de preparat som ingår i vår studie har vi gjort eftersökningar angående toxiska effekter, kemiska och fysikaliska egenskaper.

4.1.8.1 Vinklozolin

Följande uppgifter är tagna ur Fransson, 1990.

Kemisk beteckning: 3-(3,5-diklorfenyl)-5-metyl- 5-vinyloxazolodin-2,4-dion

Ångtryck: 0.13 mPa

Smältpunkt: 108°C

Löslighet:	Vatten	0.0026 g/l
	cyklohexan	9 g/l

Vinklozolin upptagen i magtarmkanalen utsöndras förhållandevis snabbt. Vinklozolinet metaboliseras till N-(3,5-diklorfenyl)-metyl-2,3,4-trihydroxybutyramid. Metaboliterna utsöndras i urin och galla som konjugat, glukuronid. I magtarmkanalen sker en dekonjugering. Vinklozolin har kort halveringstid i kroppen. Försöken var gjorda på råttor. Vinklozolin har måttlig akut toxicitet. Förgiftningssymptom är darrningar, slöhet, andningsproblem m. m. Inga cancerogena effekter på mus och råttor har konstaterats i de försök som gjorts, där doserna varit under 900 mg/kg och dag för mus och under 260 mg/kg och dag (Fransson, 1990)

I studier på råttor visade ökad feminisering hos hanfoster från doser på 50 mg/kg och dag. Högre doser gav fördröjd förbening av bröstkotorna (200 mg/kg) och svag inverkan på njurar (400 mg/kg och dag).

Vinklozolin har låg hud och ögonirriterande potential (kanin) och svag men tydligt hudsensibiliserande potential (marsvin).

Fransson säger som kommentar till de genotoxiska studierna att dessa tyder på att vinklozolin saknar eller har en låg genotoxisk effekt.

Det finns inga studier gjorda på vinklozolinens effekt på människa.

Mer om vinklozolin under avsnittet Analysmetodik.

4.1.8.2 Triadimefon

Kemisk beteckning:

1-(4-chlorophenoxy)-3,3-dimetyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)butan-2-one.

Smältpunkt: 82.3°C

Ångtryck: $<10^{-5}$ mbar (20°C)

Löslighet:	i vatten:	0.007 gram/l vätska vid 20°C
	i isopropanol	20-40 gram/100 vätska vid 20°C
Fettlöslighet		10.81 g/100 gram fett (Autio, 1991)

Stabilitet i sterila lösningar i många veckor konstaterades av Obrist & Thornton 1976. Studierna utfördes i temperaturer mellan 25 och 45°C och vid pH-värdena 3, 6 och 9.

Triadimefon bryts ned relativt snabbt i jord och vatten. Nedbrytningen sker dels biologiskt och dels med hjälp av UV-ljus. I solljus var halveringstiden 1-33 dagar i vatten enligt Bayers tekniska informationsblad. Nedbrytningen av metaboliten triadimenol går långsammare och kan ta flera månader eller år. Halveringstiden för triadimefon i jord under aeroba förhållanden vid 20°C var 1-2 månader. Triadimefon bryts ned på några dagar till några veckor. (Autio, 1991)

En svag hydrolysis sker vid olika pH-nivåer och temperaturer.

Studier av triadimefon saknas från det klimat som råder i de nordiska länderna. Även effekterna av triadimenol bör beaktas, miljörisken gäller främst jord där substansen är mycket beständig. Störningar i reproduktionen har konstaterats för fåglar, vattenloppor och fiskar vid exponering för triadimefon. (Autio, 1991)

Uppskattad dos som accepteras under tillfällig exponering vid förtäring av triadimefon är 0-0.01 mg enligt FAO:s plant production paper 61, Evaluations 1983, Pesticide residues in food.

Vidare om triadimefon under avsnittet Analysmetodik.

4.1.9 Provtagningsmetodik

4.1.9.1 Provtagning på ytor

Används tänger för bladprov bör de vara konkava för att undvika att bristningar i ytmaterialet uppstår. (Gunther et al, 1973)

Vissa undersökningar utgår från att arbetarna utsätts för det preparat som finns i dammet på bladytan eftersom detta är rörligt. Blad med vax och andra lager under ytan tar upp damm och andra fasta partiklar genom starkt aktivt upptag. På denna typ av ytor kan preparatresten stanna kvar länge. Dessa preparatresten är överflyttningsbara och rörs upp vid arbete med växten. Upprörda rester kan orsaka både oralt och dermalt upptag. (Gunther & Blinn, 1955). Popendorf et al (1975) konstaterade att det fanns ett samband mellan uppmätta dammhalter på blad och luftburen dammkoncentration. Genom att mäta damm som kan röras upp från blad fås ett mått på den fraktion som arbetarna kan exponeras för dels genom hudkontakt eller genom inandning. Damm sögs upp med vacuumsug från avplockade blad och viktbestämde. Andelen preparat angavs sedan som ppm av

dammet eller ng/cm² bladyta. Det förekommer skillnader mellan olika kulturer beträffande kvoten mellan lösa preparatresten och totalmängd preparat på bladen konstaterade Maddy et al (1989). Även preparatens fysikaliska och kemiska egenskaper påverkar kvoten.

Som jämförelse till vacuumsug tog man utstansade bladprov och tvättade dessa från ytsmuts vilket samlades på Whatman GF/C glasfiberfilter. Kvoten mellan vacuumsugna/tvättade blad låg på 0.11-0.24. (Maddy et al, 1989)

4.1.9.2 Provtagning på hud

Provtagning på hud kan ske genom att tvätta eller skölja av substans som finns på huden. Ett alternativ är att provta på kläder, tygmaterial, som arbetarna bär under arbetet. Preparatet tvättas då ur tyget för analys.

I WHO:s standard protokoll rekommenderas att hudexponering mäts genom att analysera resthalter som tvättats av från pads eller skyddskläder (helkroppsmätning). Pads-tekniken innebär att cellulosalappar (kompresser) placeras ut på kroppen efter särskild anvisning av WHO. Enligt Chester & Ward (1983) ger pads-tekniken en bra bild av exponeringen endast om exponeringen är jämn, i annat fall blir värdena för höga eller för låga jämfört med den verkliga exponeringen. WHO:s exponeringsmätningar är i första hand tänkta för sprutande personal.

Eriksson et al (1988) använde sig av WHO:s rekommendationer i sin tolylfluoridstudie vid granplantsupptagning. Kompresserna på lår och underben revs snabbt av, dessa mätpunkter kom därmed inte med i resultatet. För att mäta exponeringen fick arbetstagarna dessutom bära handskar av bomull under sina vanliga PVC- handskar.

Kolmodin studerade arbete vid plantering av barrträd som behandlats med permetrin. Vid provtagning av permetrinrester på huden togs prover genom att etanolfuktad bomull ströks över 1 dm² stor yta av hud som exponerades för preparatet. I detta fall var det underarm som rörde vid planteringskorgen under planteringen av barrträd. Prov togs även på ett lika stort område i pannan. Förutom avstrykningen fick planterarna skölja den hand de använde till plantering i en behållare med 40% etanol. (Kolmodin et al, 1991)

4.1.9.3 Provtagning på luft

För provtagning på luft finns olika tekniker. Upptagningstekniken är beroende av preparatets kemiska uppbyggnad och egenskaper (t. ex. flyktighet). Luft sugas in genom ett filter eller en vätska. Är det ett flyktigt preparat som ska analyseras räcker det inte med ett filter. Glasfiberfilter har bäst förmåga att ta upp kemikalier (Garå, 1984). Lämplig vätska att använda är t ex etanol. Garå (1984) använde två gastvättflaskor med olika lösningsmedel för att fånga upp fler kemikalier i sin undersökning av kemikalier i bärodling. De preparat han fann i sin undersökning var acefat, endosulfan, fenotrotion, tolylfluorid, triadimefon och triklorfon.

I en svensk studie (Gudehn & Kolmodin, 1986) gav provtagning med glasfiberfilter höga utbyten för fenitroton (94-105%), dimetoat (94-105%), linuron (94-105%), metoxuron (83-93%) och trifluralin (95-106%). Provtagning av mevinfos bör enligt författarna göras med XAD-4 adsorptionsrör (utbyte 92-100%).

Provtagning av tolylfluoridrester vid upptagning av granplanter gjordes med Millipore-filter (0.8 μm) med luftflödet 2 l/min i en undersökning redovisad av Eriksson et al (1988). Våtkemisk provtagning med gastvättflaska gav bra resultat för linuron men inte för övriga nämnda bekämpningsmedel.

Beträffande analysmetodik av triadimefon, triadimenol och p-klorfenol, se avsnitt Analysmetodik.

4.1.10 Diskussion

Beträffande fungicider som inte innehåller organiska fosforföreningar finns inga bra metoder för att mäta påverkan på människan framförallt när det gäller långtidseffekter.

Att arbetshygieniska gränsvärden (AHG) saknas för kemiska bekämpningsmedel är en brist som måste avhjälpas. Osäkerhet beträffande farligheten skapar oro hos de exponerade arbetarna. Den oron kunde stillas genom bättre kartläggning av hälsoriskerna vid exponeringen. Främst hudkontakten innebär exponering varför det är viktigt att undvika kontakt den vägen. LD₅₀-värden ger information om akut giftighet. Den dåliga kunskapen långtidseffekter vid exponering bör förbättras.

Vid mätning av hudexponering är analys av overaller och tyghandskar ett bra hjälpmedel för att bedöma exponeringsriskerna vid arbete med behandlat material. Vid användning av WHO:s standard med pads riskeras att den uppmätta exponeringen är betydligt lägre än den verkliga eftersom man bara mäter resthalterna på begränsade ytor.

4.1.11 Sammanfattning av litteraturstudie

Många preparat tas lätt upp genom huden, därför innebär hudkontakt med kemiska bekämpningsmedel den största exponeringsrisken. Förgiftningsfall kopplade till exponering för organiska fosforföreningar var början till studier av bekämpningsmedlens påverkan på människans hälsa. Organiska fosforföreningars hälsopåverkan bedöms genom att mäta påverkan på kolinesterashalten i blodet hos exponerade arbetare.

För de flesta pesticider finns det dock inte några lika bra mått på hälsopåverkan utarbetade. Vissa undersökningar utgår från LD-50-värdet för preparatet vid beräkning av gränshalter och gränsvärden för exponering, t. ex. Iwata (1982).

Vid bedömning av exponering av människa finns rekommendation från WHO. Dessa föreskriver användning av s. k. pads, tyglappar, som placeras på ett bestämt sätt på olika kroppsdelar för att mäta exponeringen. Helkroppsmätning med hjälp av t. ex. overall ger en mer korrekt bild av exponeringen.

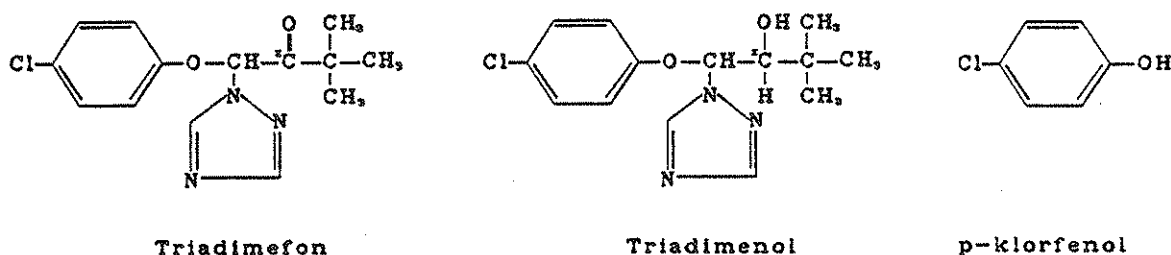
För provtagning på t. ex. blodtytor som de arbetande kommer i kontakt med kan dels totalhalten bestämmas eller den del som lätt rörs upp vid kontakt med blodverket. För att bestämma den senare sugs dammet upp med t. ex. en vacuumsug.

4.2 Analyismetodik

Efter val av preparat utvecklades analyismetodik och provtagningsmetodik. Analyismetodiken utvecklades av institutionen för Analytisk kemi i Lund och provtagningsmetodiken av institutionen för Analytisk kemi i samarbete med institutionen för Lantbruksteknik. De verksamma beståndsdelarna kunde tänkas brytas ned under provtagningsperioden. Därför utvecklades provtagnings- och analyismetodik som även bestämde dessa nedbrytningsprodukter. En noggrann litteraturgenomgång visade att någon utprovad och standardiserad provtagnings- och analyismetod för dessa substanser inte fanns tillgänglig. De båda preparaten är ur fysikalisk synvinkel relativt lika. De sprutas som vattenemulsioner på växterna, den verksamma beståndsdelens ligger som ett skikt på ytan när den torkat. Den provtagningsmetodik som utvecklades med Bayleton som modells substans användes även för Ronilan.

4.2.1 Bayleton

Den verksamma beståndsdelens i Bayleton är triadimefon, som vid hydrolys vid den kolatom märkt med \times (se bild 1 nedan) övergår till triadimenol, som finns i två diastereomera former. Ytterligare hydrolys kan sedan leda till bildandet av p-klorfenol.



Figur 1. Strukturformler för triadimefon, triadimenol och p-klorfenol.

Triadimefon bryts ned relativt snabbt i jord och vatten. Nedbrytningen sker biologiskt eller med UV-ljus, halveringstiden är 1-33 dagar i vatten under solbelysning (Lundbergh, 1991). Nedbrytningen av triadimenol sker långsammare och kan ta flera månader (Lundbergh, 1991).

Litteraturen visar inga metoder för bestämning av triadimefon, triadimenol och paraklorfenol samtidigt. Triadimefon och de båda diastereomera formerna av triadimenol bestämdes gaskromatografiskt av J. E. Garcia (1991) på packad kolonn och G. Nickless et al (1981) på kapillärkolonn. C Slahck (1985) analyserade triadimefon och p-klorfenol med ett silicabaserat normal phase system (10 μ , 25 cm x 4.6 mm i. d.) Med 1-klorbutan-etanol (100 + 1) som mobilfas.

Det senare systemet valdes för analys av en blandning av triadimefon, triadimenol och p-klorfenol. Genom små variationer av etanolhalten i den mobila fasen kunde alla fyra provkomponenterna analyseras. Stora förändringar i retentionstiderna noterades vid små förändringar av etanolhalten, vilket framgår av tabell 6.

Tabell 6. Retentionstiden (t_R) och upplösningen (R_S) för triadimefon, triadimenol-isomererna och p-klorfenol vid olika halter av etanol i klorbutan. Kolonn: Si = 10 μ , ID = 4 mm, L = 25 cm, Flöde 0.5 ml/min

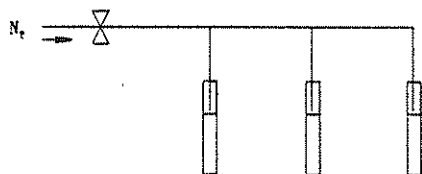
Etanol (%)	Retentionstider t_R (min)				Upplösning (R_S)	
	p-klorfenol (pkf)	tria-dimefon (tfn)	tria-dimenol B (tnl B)	tria-dimenol B (tnl B)	tfn / pkf	tnl A / tnl B
1	9.2	10.4	-	-	1.2	-
2	7.0	7.4	30.4	42.4	1.0	6.3
3	6.4	6.6	16.7	22.0	0.8	5.1
4	-	-	10.8	13.2	-	3.4
5	5.6	5.6	10.	12.	-	3.3
10	-	-	6.8	8.0	-	2.7

Baslinjeseparationen kan erhållas mellan triadimenoldiastereomererna. 3 % etanol i mobilfasen separerar alla tre analyterna samtidigt i standardlösningar med en acceptabel analystid (bilaga 4) och upplösning på 0.8 mellan sämst separerade analytpar, p-klorfenol och triadimefon. Om endast triadimefon förekommer i mätbara halter används en etanolhalt på 1 % i mobilfasen (bilaga 4).

I samband med utveckling av provtagning på blad och akrylatplast (se nedan) bedömdes etanol vara ett lämpligare och miljövänligare lösningsmedel än klorbu-

tan. Vid injektion av substanserna lösta i etanol upptäcktes stora effekter på kromatografin vid injektionsvolymerna på 10-20 μ l injiceras utan att större förändringar av kromatografin inträffar.

Med anledning av ovanstående resultat indunstades etanolproverna till torrhet genom att låta kvävgas vid normalt tryck och temperatur strömma över provets yta. Efter indunstningen löstes återstoden upp i 0.5 ml klorbutan.



Figur 2. Försöksuppställning av luftprovtagningsutrustning.

Tabell 7. Indunstning av 5 standardlösningar innehållande triadimefon, triadimenol och p-klorfenol.

Ämne	utbyte	r.s.d.
p-klorfenol	79	10.2
triadimefon	103	4.9
triadimenol	100	2.2

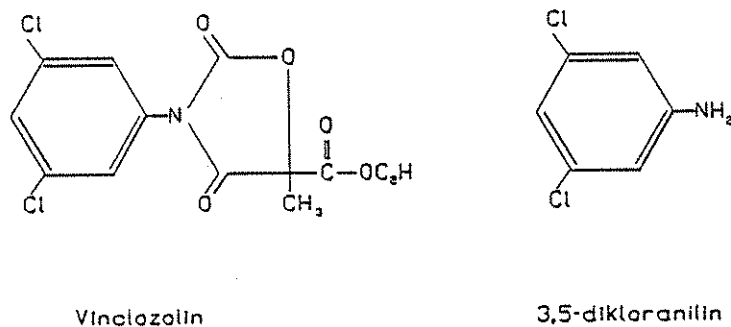
Av tabell 7 framgår att indunstningen inte gav förluster för triadimefon och triadimenol. Men för p-klorfenol, som är relativt flyktig, är det viktigt att indunstningen avbrytes strax efter att torrhet uppnåtts, vilket kräver ständig tillsyn. Detta behövs inte för de övriga substanserna där indunstningens längd (inom en timme) efter uppnådd torrhet inte påverkade resultatet.

Detektionsgränsen för standardlösningen beror på valet av mobilfassammansättningen. En starkare fas ger smalare toppar och därmed bättre signal/brus förhållande. Vid användning av 1% etanol i klorbutan för triadimefon och p-klorfenol och 5% etanol i klorbutan för de diastereomera triadimenolerna är detektionsgränsen ca 1 ppm för triadimefon, 0.3 ppm för triadimenol A och B.

Standardkurvor upptagna för substanserna inom området 1-75 ppm, gav korrelationskoefficienter som är större än 0.999 och i alla fallen innehåller konfidensintervallen för intercepten origo.

4.2.2 Ronilan

Den verksamma beståndsdel i Ronilan är vinklozolin och dess hydrolysisprodukt är 3,5-dikloranilin. Strukturen för vinklozolin och 3,5-dikloranilin framgår av figuren nedan (bild 3).



Figur 3. Strukturformler för vinklozolin och 3,5-dikloranilin

Vinklozolin kan bestämmas gaskromatografiskt på samma sätt som triadimefon med kapillär GC (G. Nickless et al, 1981) eller med packade kolonner (A. Walker et al, 1986).

Vid analys av vinklozolin och 3,5-dikloranilin användes samma system som för triadimefon och dess nedbrytningsprodukter, men med ren klorbutan som mobilfas.

Av tabellen nedan framgår retentionstider (t_R) samt upplösningen (R_s) mellan vinklozolin och 3,5-dikloranilin.

Tabell 8. Retentionstiden (t_R) och upplösningen (R_s) mellan vinklozolin och 3,5-dikloranilin vid olika halter av etanol.

Kolonn: Si 10 μ m, ID 4 mm, L=25 cm, Flöde: 0,5 ml/min

Etanol (%) **	Retentionstider t_R (min)		Upplösning (R_s)
	3,5-diklor- anilin	vinklozolin	vinklozolin/ 3,5-dikloranilin
0 *	10.0	11.2	1.7
1	6.2	4.8	2.8
3	5.8	4.6	2.4

* ren klorbutan

** andel etanol i 1-klorbutan

Även om upplösningen är bättre för en halt av 1% etanol i mobilfasen, så är ren klorbutan att föredra eftersom fronten inte interfererar med analyterna (bilaga 4).

Då vinklozolin sprids ut i halter som är 50 gånger större än vid spridning av triadimefon blir problemen med detektering och interferenser mycket mindre här. Detektionsgränserna för vinklozolin och 3,5-dikloranilin med UV-detektering vid 240 nm är ca 1 ppm respektive 0.3 ppm med en flödes hastighet av 0.5 ml/min.

Även i detta fall måste efter provtagning med etanol ett evaporiseringssteg läggas in, eftersom små halter av etanol i provlösningen påverkar kromatografin. Utbytet vid evaporiseringsförfarandet framgår av tabell 9.

Tabell 9. Indunstning av standardlösningar (antal 5 st) innehållande vinklozolin och 3,5-dikloranilin (3,5-dka) i etanol.

Ämne	utbyte	r.s.d.
vinklozolin	100	13.5
3,5-dka	75	12.0

Maximalt utbyte av vinklozolin erhöles efter indunstning. För 3,5-dikloranilin gäller det samma som för p-klorfenol, att indunstningen måste avbryts direkt efter att torrhet uppnåtts på grund av dess flyktighet.

Linjära kalibreringskurvor i området 1 ppm till 200 ppm som passerade genom origo erhöles för båda substanserna med korrelationskoefficienten 0,999 för vinklozolin och 3,5 för 3,5-dikloranilin.

4.3 Provtagningsmetodik

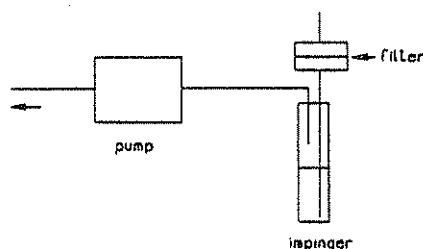
4.3.1 Luftprovtagning

På Bayleton har tidigare (Garå, 1984) tagits prov med glasfiberfilter eller med impingerteknik med olika organiska lösningsmedel, N,N dimetylformamid och etanol, som absorptionsmedel. Membranpumpar har använts som givit ett luftflöde genom provtagaren på 1-2 l/min. Bayleton och Ronilan, de två preparat som hittills undersökts, är mycket likartade vid utspridning. De sprids som fasta partiklar i en vätskesuspension. Samma provtagningsfilosofi har därför använts för båda preparaten.

Impingertekniken har visat sig vara effektiv för uppsamling av gasformiga substanser. Metoden går ut på att gasformiga eller små partiklar fångas upp av ett lösningsmedel t ex etanol i en behållare, se figur 4.

Ett exempel utgör aminer av varierande kedjelängd och polaritet (Andersson et al, 1983). Tekniken anses också vara effektiv för uppsamling av aerosoler. K. Andersson et al (1983) har diskuterat skillnader i provtagnings effektivitet för 4,4-difenylmetandiisocyanat (MDI) dels med kemisorption på fasta adsorbenter på filter eller i adsorptionsrör del med reagenset löst i en absorptionslösning och användning av impingerprovtagning. Man fann då impingertekniken vara helt överlägsen vid fältprovtagningar.

Vid våra mätningar har både filterprovtagning och impingerprovtagning kombinerats så att ett poröst teflonfilter (pordiameter $0,8 \mu\text{m}$) i sin anslutits direkt till impingerflaskan, som innehöll 10 ml etanol som lösningsmedel. Försökssupställning enligt figur nedan (bild 4).



Figur 4. Försökssupställning för filter- och impingerprovtagning

Genom denna kombination blir det möjligt att dels fånga upp små partiklar, som passerar genom filtret och om kan innehålla den verksamma beståndsdelen dels

att absorbera provkomponenter som förångats från filtret under provtagningen. Båda de undersökta substanserna triadimefon och vinklozolin har ett visst ångtryck varför den använda metodiken ger en säkrare provtagning.

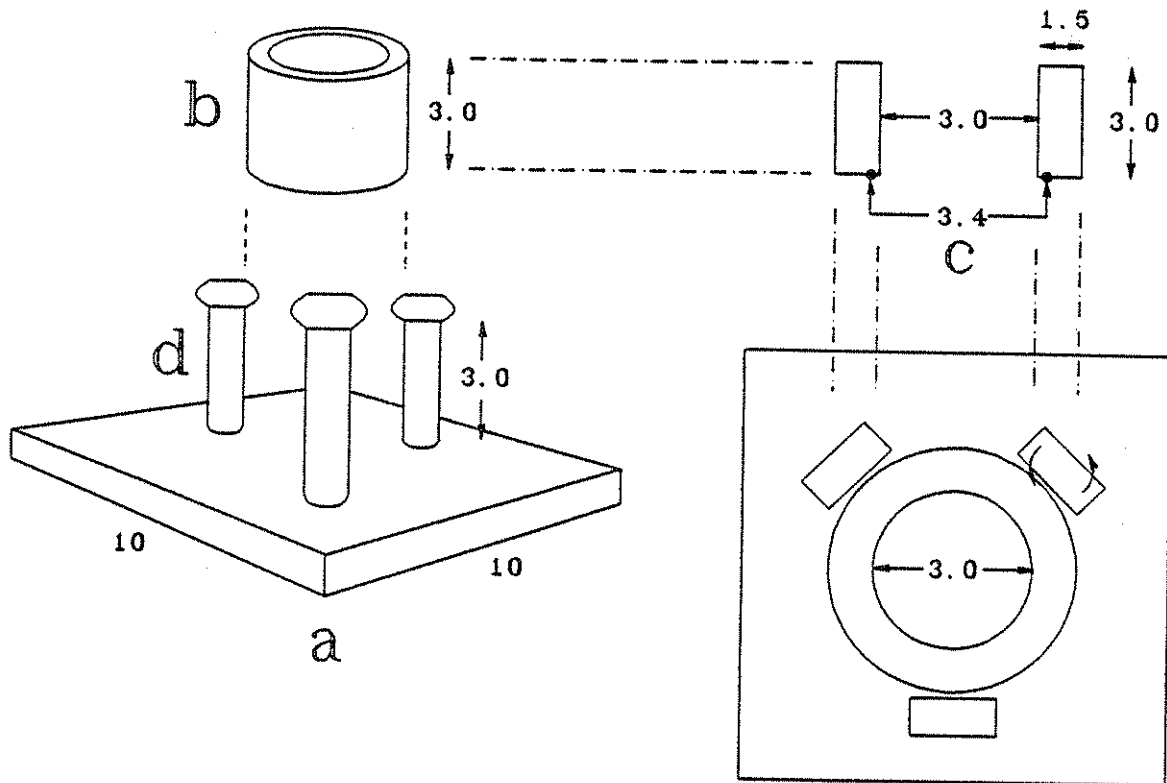
Normala provtagningsperioder varade 2 timmar med flöden på ca 1,5 l/min. Efter provtagningen extraherades filtret med 0.5 ml klorbutan. Etanolen i impingerflaskan indunstades till torrhet och återstoden löstes upp i 0.5 ml klorbutan. Klorbutanproverna analyserades sedan på tidigare nämnda LC-system.

4.3.2 Provtagning på blad, mjuk polyeten- och akrylplast

Provtagning på blad erbjuder särskilda problem. Man vill bestämma den verkliga beståndsdelen i ytskiktet, som man kan komma i kontakt med i samband med skörd av gurka eller tomat. Substans som av någon anledning trängt längre in i bladen är ur dessa synpunkter ointressant och bör inte komma med vid provtagningen.

Ett sätt att ta bladprover som beskrivs närmare av Iwata et al (1977) bygger på att en antal bladytor stansas ut och den verkliga substansen därefter tvättas bort från bladen under omskakning med hjälp av en vattenlösning till vilken satts en tensid, en 70%-ig lösning av natriumsaltet av dioktylsuccinat. Metoden är omständlig, den innehåller upprepade extraktioner med hälsovådlig metylklorid och har även andra nackdelar. Dessa är t. ex. risk att blad kan gå sönder under hanteringen och färska snittytor som kommer i direkt kontakt med tvättilösningen med risk för att bladinnehållet tvättas ut i provlösningen. Vi har därför utprovat ett annat förfarande.

Den utrustning som används vid provtagning på blad visas i figuren nedan (figur 5).

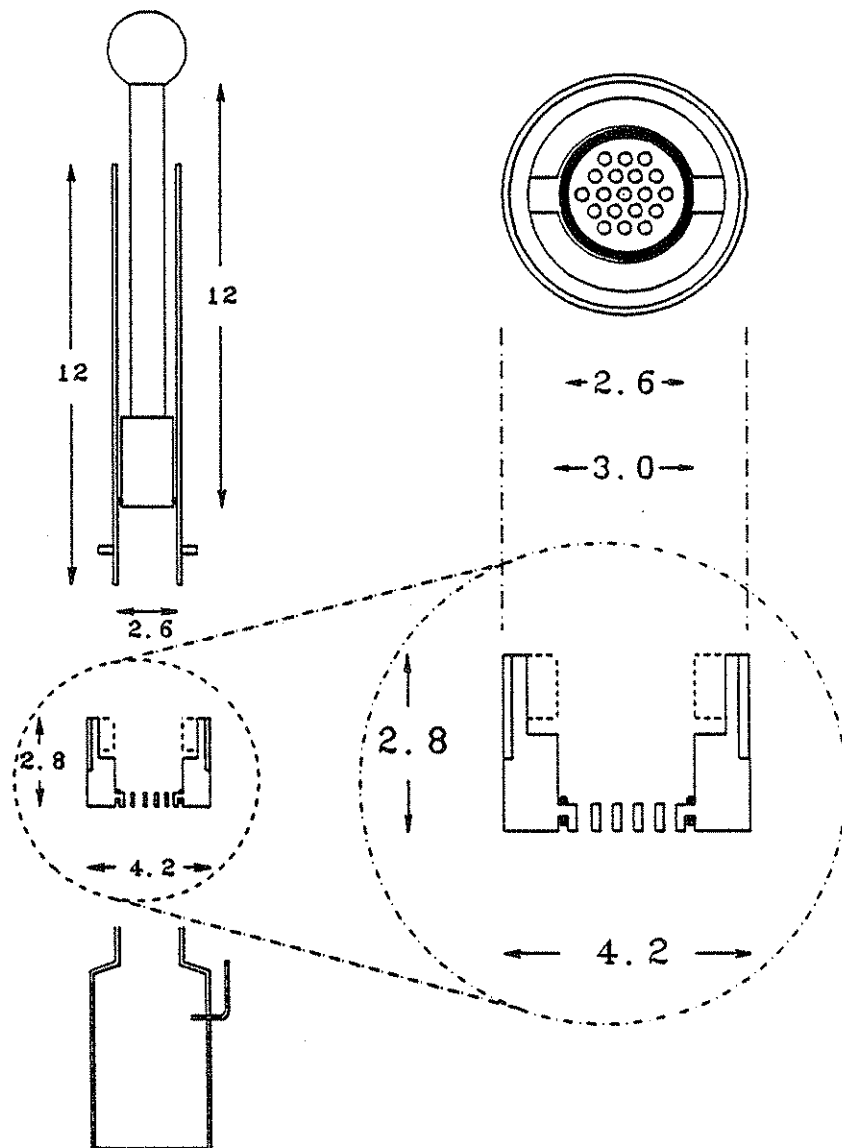


Figur 5. Provtagningsutrustningen för blad bestående av bottenplatta av PVDF (a), cylindrisk ring (b) med o-ring (c) samt fjäderbelastad låsanordning (d).

Det plockade bladet läggs på bottenplattan, den cylindriska ringen läggs på och spänns ihop med låsanordningen (se figur 5). Den yta av bladet som kommer i kontakt med etanolen bestäms av diametern på o-ringen (c) som av tekniska skäl måste vara något större än den cylindriska ringens innerdiameter. Etanol sätts till en bladyta av känd storlek varvid den verksamma beståndsdel och eventuella hydrolysisprodukter löser sig. Etanollösningen innehållande dessa komponenter suggs upp med en utstansad cellulosaduk förstärkt med bomull (wettex, 27 mm i. d. och 2 mm tjock). Vid varje provtagningspunkt togs ett lämpligt antal blad och för varje blad används en ny duk. Alla dukar samlas i ett rostfritt metallrör, vilket sitter tätt anslutet till en plasthållare av PVDF (polyvinylidenfluorid) vars botten fungerar som ett filter med hål av storleken 1.5 mm (se figur 6). Plasthållaren är i sin tur fäst på en liten plastflaska.

Dukarna extraheras med etanol (normalt 4 x 5 ml) som tillsätts uppifrån i metallröret. Mellan varje tillsats pressas etanolen ut med en pistong. Den i flaskan uppsamlade etanollösningen överförs till ett provrör och indunstas till torrhet. Återstoden löses upp i 0.5 ml klorbutan och analysen sker med respektive LC system ovan.

För den hårda 3 mm akrylatplasten och polyetenplasten används en tung metallcylinder av samma mått som cylindern ovan (b) försedd med o-ring. Metallcylindern placeras över den yta som provtas. Etanol tillsätts och resten av provtagningen utförs som ovan. Extraktionsutrustning visas i figuren nedan. Denna utrustning användes för alla tre provtyperna beskrivna i detta avsnitt.



Figur 6. Extraktionsutrustning med plasthållare och uppsamlingskärl

4.3.3 Valideringsförsök för Bayleton

Validering av provtagningsmetodiken för triadimefon och dess hydrolysisprodukter har gjorts. Följande förhållanden har studerats:

1. Extraktion av de wettexdukarna som använts, för att studera eventuella interferenser. (Wettexduk är cellulosafiber förstärkt med bomull)
2. Undersökning av extraktionsutbytet från wettexduk till uppsamlingskärl.
3. Totalt utbyte för hela provtagningsproceduren för verksam substans från blad/plastmaterial vid olika kontakttider.
4. Studie av kvarliggningstiden för triadimefon på akrylatplast.

Följande resultat har erhållits för triadimefon och dess hydrolysisprodukter:

4.3.3.1 Extraktion av duk

30 dukar extraherades med 4 x 5 ml etanol enligt tidigare beskrivning.

Inga störningar erhöles vid slutanalysen för triadimefon eller triadimenol medan en liten topp förekom i kromatogrammet med samma retentionstid som p-klorfenol. En förnyad extraktion av samma dukar visade att toppen höjd sjunkit till en tiondel. Höjden av toppen motsvarar en koncentration i ett bladprov av 1 ppm. Detta kan jämföras med de halter på ca 2 ppm som uppmätts för triadimefon i autentiska prover efter sprutning. Eftersom nedbrytningen till p-klorfenol är mycket långsam (Lundbergh, 1991) är det troligt att den förekommer i mycket små halter.

4.3.3.2 Extraktion från duk

Till duken sattes 0.1 ml etanollösning, innehållande 5 ppm triadimefon, 1 ppm p-klorfenol samt 10 ppm triadimenol, per duk. 30 dukar behandlades på detta sätt och extraherades enligt avsnitt Ytprovtagning. Den använda extraktionsvolymen var 3 x 5 ml istället för 4 x 5 ml som anges i avsnitt 2.2.

Tabell 10. Utbytet från extraktion och indunstning från 5 prover med p-klorfenol, triadimefon och triadimenol.

Ämne	Utbyte	r.s.d.
p-klorfenol	83	6.7
triadimefon	97	8.4
triadimenol	60	5.0

Vid indunstningsmomentet var utbytet av p-klorfenol, triadimefon och triadimenol ca 80 % resp 100% (se tabell 7). Resultaten från tabell 10 ovan visar att extraktion från duk därmed blir följande: 100 % p-klorfenol, 100 % triadimefon och 60 % triadimenol extraheras från duken. Experiment med större extraktionsvolymmer kan göras för studie om triadimenolutbytet kan ökas ytterligare.

4.3.3.3 Totalt utbyte för hela provtagningen

Akrylatplast

För att studera hur effektivt duken suger upp en etanollösning innehållande triadimefon gjordes 5 försök då en vattenemulsion av Bayleton (0.1 ml innehållande triadimefon) applicerades på en platta av akrylatplast.

Emulsionen fick därefter lufttorka. Substansen som blev kvar löstes upp med 0.5 ml etanol och sögs upp med stansad duk genom användning av metallcylindern (b) på bilden på sidan 9. Ett prov bestod av 30 dukar, vilka extraherades enligt avsnitt Ytprovtagning. Även ett blankprov togs där provtagningen utfördes enligt samma avsnitt.

Det totala utbytet för hela provtagningen blev 80 % (r.s.d. 1.4 %) med avseende på triadimefon. Blankprovet från akrylatplasten innehöll inga toppar som kan störa den kromatografiska analysen för triadimefon. En stor topp som elueras med lösningsmedelsfronten stör däremot analysen för p-klorfenol. Eftersom nedbrytningen av triadimenol till p-klorfenol sker långsamt (Lundbergh, 1991) är det inte troligt att p-klorfenol förekommit under provtagningen. Ingen triadimenol detekterades.

Polyetenplast

Provtagningen för polyetenplasten gjordes på samma sätt som för akrylatplasten ovan. Proverna har ännu ej analyserats.

Blad

Gurkbladen plockades och en vattenemulsion av Bayleton (0.1 ml innehållande 5 ppm triadimefon) sattes på bladen. Emulsionen fick sedan lufttorka. Lufttorkningen av emulsionen tog ca 7 timmar vilket innebar att gurkbladen också torkade. Provtagningen gjordes därför direkt i växthuset. Bladen stöttades upp för att hindra emulsionen applicerade på bladen. Efter lufttorkningen plockades

bladen och provtagningen, 30 dukar per prov, fortsatte enligt avsnitt Ytprovtagning. Blankprov togs på blad utan emulsionstilläts. Proverna från detta försök är ännu inte klara.

Enstaka försök visade att utbyten på 50 % kan erhållas med avseende på triadimefon.

4.3.3.4 Studie av kvarliggningstiden

Försök gjordes på laboratoriet för att se hur lång kvarliggningstiden är för triadimefon. 0.1 ml 30 ppm vattenemulsion av Bayleton sattes på en akrylatplatta. Proverna (dubbelprov) togs efter 4, 8, 14 och 21 dagar, extraherades och behandlades på samma sätt som i avsnitt Ytprovtagning. 1 prov motsvarade 6 dukar, vilka extraherades med 3 x 5 ml etanol.

Tabell 11. Utbyte av triadimefon vid provtagning 4, 8, 14 och 21 dagars kvarliggning efter provapplicering (dubbelprover).

Provdag	Utbyte %	Utbyte %
4	78	76
8	68	66
14	39	50
21	48	40

En liten nedgång av triadimefonhalterna kan noteras (se tabell 11). Proverna har ännu inte analyserats med avseende på triadimenol. Ett annat försök som också ska göras är ett försök med längre kvarliggningstider på t ex glas, varvid eventuella adsorptioner av analyten undviks.

4.3.4 Valideringsförsök för Ronilan

Validering av provtagningen har även gjorts för vinklozolin och dess hydralysprodukt. Följande förhållanden har studerats:

- Extraktion av dukarna som används, för att studera eventuella interferenser.
- Undersökning av extraktionsutbytet från duk till uppsamlingskärl.
- Totalt utbyte för hela provtagningen för verksam substans från blad/plast.
- Studie av kvarliggningstiden för vinklozolin på akrylatplast.

4.3.4.1 Extraktion av duk

30 dukar extraherades enligt beskrivning i avsnitt Ytprovtagning. Vid extraktionen noterades inga störningar vid den vätskekromatografiska slutanalysen för vinklozolin och 3,5-dikloranilin.

4.3.4.2 Extraktionsutbyte från duk

Till duken tillsattes 0.1 ml innehållande 1 ppm 3,5-dikloranilin och 5 ppm lösta i etanol. 30 dukar behandlades på detta sätt och extraherades på det sätt som beskrivits i avsnitt Ytprovtagning.

Tabell 12. Extraktionsutbyte från 5 dukar innehållande 3,5-dikloranilin och vinklozolin.

Ämne	Utbyte	r.s.d.
3,5-dikloranilin	70	15
vinklozolin	91	2.1

Vid indunstningsmomentet var utbytet 75 % av 3,5-dikloranilin och för vinklozolin 100 % (se tabell 9). Resultaten i för extraktion från duk blir därmed följande: 95 % 3,5-dikloranilin och 91 % vinklozolin extraheras från duken.

4.3.4.3 Totalt utbyte för hela provtagningen

Akrylatplast

För att studera hur effektivt duken suger upp en etanollösning innehållande vinklozolin gjordes 5 försök då en vattenemulsion av Ronilan (0.1 ml innehållande 5 ppm vinklozolin) applicerades på en platta av akrylatplast.

Emulsionen fick sedan lufttorka. Substansen som blev kvar löstes upp i 0.5 ml etanol och sögs upp med stansad duk genom användning av metalleylindern (b) (se figur 6). Ett prov bestod av 30 dukar, vika extraherades som tidigare. Blankprovet på akrylatplasten togs och utfördes som tidigare angivet i Ytprovtagningsavsnittet, analyserades under de kromatografiska betingelser som användes vid analys av vinklozolin och 3,5-dikloranilin.

Blankprovet innehöll en topp motsvarande 6 % i utbyte med avseende på vinklozolin. Det totala utbytet för hela provtagningen (minus blankprovet) var 90 % (r.s.d. 11 %) med avseende på vinklozolin. Ingen 3,5-dikloranilin detekterades. Blanken från polyetenplasten innehöll inga störande toppar för den kromatografiska analysen. Det låga extraktionsutbytet kan förklaras med att adsorption av analyten sker.

Polyetenplast

Provtagning för polyetenplasten gjordes på samma sätt som för akrylatplasten ovan.

Blad

Tomatblad plockades från växthus och en vattenemulsion av Ronilan (0.1 ml innehållande 5 ppm vinklozolin) sattes på bladen. Emulsionen fick sedan lufttorka. Tomatbladen är kraftigare än gurkbladen vilket möjliggör provtagning på laboratoriet. När emulsionen hade torkat utfördes provtagningen enligt tidigare avsnitt. Ett blankprov (30 blad) utfördes också på blad utan emulsionstillägg. Proverna från detta försök har ännu inte klara.

4.3.4.4 Studie av kvarliggningstiden

Försök gjordes på laboratoriet även för vinklozolin för att studera kvarliggningstiden för sprutmedlet. 0.1 ml 30 ppm vattenemulsion av Ronilan sattes på en akrylatplatta. Proverna (dubbelprov) togs därefter på samma sätt som beskrivs i motsvarande avsnitt för Bayleton, efter 4, 8, 14 och 21 dagar. Ett prov motsvarade 6 dukar, vilka extraherades med 3 x 5 ml etanol.

Tabell 13. Utbytet av triadimefon vid provtagning efter 4, 8, 14 och 21 dagars kvarliggning efter provappliceringen (dubbelprover).

Provdag	Utbyte %	Utbyte %
4	57	60
8	22	21
14	8.8	6.1
21	2.2	1.0

Tabell 13 visar att efter 21 dagar har vinklozolinhalterna sjunkit till 1-2 % och ingen 3,5-dikloranilin detekterades, vilket kan bero på 3,5-dikloranilins flyktighet. För att försäkra sig om att vinklozolin eller 3,5-dikloranilin inte adsorberas av akrylatplasten kan försök göras på t ex glas.

4.4 Droppstorlekar på använda sprutor

4.4.1 Beskrivning av sprutorna

I försöken användes dels ett kalldimningsaggregat, Wanjet ULV, och dels en högvolymspruta, Wanjet HP 110, med specifikationer enligt tabell A i bilaga 1.

Kalldimningsaggregatet är en lågvolymspruta dvs ger en liten mängd vätska per arealsenhet, bara några liter per 1000 m². Munstycket är av typ virvel vilken ger en turbulent ström. Sprutvätskan för ut i en luftström där den slits sönder och förs ut i luften med hjälp av en fläkt placerad bakom munstycket. Droppstorlekarna är små. Koncentrationen av använt preparat är betydligt högre hos sprutvätskan än vid högvolymsprutning; 10-20 gånger högre. Kalldimningsaggregaten

är automatiska, ingen behöver befinna sig i växthuset under behandlingen efter det att aggregatet startats. Vissa aggregat har även tidur som gör att man kan lämna sprutan och den stänger själv av sig efter förinställd tid.

Högvolymsprutan ger en stor volym vätska per arealsenhet och kallas följdriktigt högvolymspruta. Den ger en vätskevolym över 50 l/1000 m². Dropparna alstras hydrauliskt med hjälp av ett högt tryck. Sprutvätskan slits sönder i droppar när den passerar ut genom munstycket. Droppspektrat är brett med både stora och små droppar. Storlekarna ändras med trycket; ett högt tryck ger mindre droppar medan ett lågt ger betydligt större droppar. Högvolymsprutning görs manuellt. Sprutaren går runt i huset och sprutar medan sprutan står placerad i huvudgången.

4.4.2 Beskrivning av mätutrustning för droppstorleksmätning

Mätningarna utfördes med ett Malvern 2600 laserinstrument. På institutionen för Lantbruksteknik, Ultuna, Uppsala. Mätningarna utfördes i ett för ändamålet iordningsställt rum utan fönster.

Instrumentet arbetar med Fourier optik, där ljus från helium-neon laserljus bildar en ljusstråle av parallellt och monokromatiskt ljus. Alla partiklar som passerar strålen orsakar en spridning av ljuset. Små partiklar sprider vid stora vinklar och stora partiklar vid små vinklar. Vinkelstorlekarna delas upp på 31 separata storleksintervall. Mottagarlinsen ger en elektrisk signal proportionell mot ljusenergin som mätts upp över de olika storleksintervallen. Vid mätning av sprutdimma sprutas dimman genom laserstrålen och registreras. Mätningar (svep) görs under viss tid och med hjälp av medelvärdet över dessa kan en spridningsintegral byggas upp baserad på ett stort antal partiklar. Datorn läser signalen och utförs medelvärdesberäkningen.

För mätning av partiklar mellan 0.5 och 2.0 μm används spridningsmodeller för att kompensera för ökad spridning p. g. a. brytande strålar. Teorin om avvikande brytning och Fraunhofer-teori används för denna compensation. Andra fördelningar än volymfördelning beräknas med hjälp av transformationer där partiklarna antas vara sfäriska.

Till instrumentet finns olika linsstorlekar. Vid droppstorleksbestämning för sprutorna i försöket användes de tre minsta linserna med 63, 100 och 300 mm:s fokallängd. Mätningar av droppstorlekarna för kalldimningsprutan och högvolymsprutan redovisas i bilaga 5. Diagrammen visar dels volymfördelning på olika droppstorlekar (diagram 5.A, 5.B) och dels antal droppar i varje storleksklass (diagram 5.C, 5.D) för de båda sprutorna.

4.4.3 Resultat av droppstorleksmätningar på använda sprutor

Vid användning av 63 mm linsen uppstod problem med beläggning på linsen av sprutdimman. Dessa mätningar är därför mycket osäkra. Konstateras kan dock

att de flesta dropparna för båda sprutorna låg under 100 μm i diameter. Volymmediandiametern för kalldimning med 100 mm linsen låg kring 26 μm och för högvolumsprutan kring 43 μm vid 80 bars tryck. Vid kalldimningsmätningen var luftfuktigheten 45% och temperaturen 22.6°C. Vid mätning av högvolumsprutan var luftfuktigheten 47% och temperaturen 23.2 °C. Sprutvätskan bestod av enbart vatten. Båda dessa sprutor ger m a o små droppar varav en del ligger i det respirabla området. Droppstorleksförändringen vid tillsats av tensider bör vara marginell vid dessa små storlekar enligt Per Lagerfelt, institutionen för Lantbruksteknik, som har stor erfarenhet av droppstorleksmätning.

5 FÖRSÖKSUPPLÄGGNING

5.1 Försöksplan

- Försöksomgång 1. a. Ronilan applicerat i tomatodling med kalldimningsaggregat
b. Bayleton applicerat i gurkodling med högvolumspruta
- Försöksomgång 2 a. Ronilan applicerat i tomatodling med högvolumspruta
b. Bayleton applicerat i gurkodling med kalldimningsaggregat

Doseringar:

- försöksomgång 1. a. 104 ml Ronilan i 2.5 l vatten/520 m² växthusyta
(dosering per ha: 2 l)
13/9 b. 17 g Bayleton i 200 l vatten /520 m² växthusyta¹
(dosering per ha: 0.327 kg)
- försöksomgång 2. a. 104 ml/520 m² växthusyta
(dosering per ha: 2 l)
20/9 b. 24.7 g Bayleton/520 m² växthusyta
(dosering per ha: 0.475 kg)

Försöken påbörjades fredagen 13/9 1991. Behandling med Ronilan och Bayleton gjordes med ett par timmars förskjutning för att kunna köra försöken parallellt. Ronilan sprutades ut i tomatväxthuset med kalldimningsaggregat och Bayleton parallellt i gurkväxthuset med högvolumspruta. Ronilan doserades enligt rekommendationer. Högvolumsprutningen beräknades av odlaren kräva 300 l vatten men det visade sig att endast 200 l gick åt. Detta resulterade i att Bayleton doserades till 2/3 av rekommenderad dos i denna omgång.

¹ tänkt dos 26 g, men eftersom bara 200 av 300 l åtgick vid sprutningen, blev doseringen mindre

Andra försöksomgången startade när den första slutade den 20/9. Ronilan applicerades med högvolymspruta och Bayleton med kalldimningsaggregat. Klimatet under försöket uppmättes, se avsnitt 7.

5.2 Försökens utförande

5.2.1 Utförande av ytprovtagning

För att få upp preparatet från blad- och plastytor förfor vi på följande sätt:

Blad klipptes av från plantorna och samlades provvis (40 blad) i lådor. Bladen klipptes i den höjd där frukterna satt eftersom det bör vara de blad som arbetande personal kommer i kontakt med vid skörd. Plastytor placerades ut på vägar och golv före behandling. Ytorna plockades sedan in för provtagning och lades tillbaka efter provtagning.

Ytprovtagaren placerades över ytan och trycktes mot denna så att o-ringen slöt till kring ytan innanför denna, se bild 5. Arean innanför var 7 cm^2 . Till provytan tillsattes $500 \mu\text{l}$ etanol med MLA-pipett och fick sedan ligga på i 20 sekunder. Därefter sögs vätskan upp med hjälp av Wettex-dukbitar ($d = 2.6 \text{ cm}$). För att lättare få upp vätskan vid kanten trycktes duken mot denna. På bladen förekom problem med att få upp all vätska. Det hände att vätskan flöt ut ur provtagaren p. g. a. bladens ojämnheter t. ex. mittnerven på bladen och att bladen inte var hela. Vissa blad släppte igenom en del av vätskan p. g. a. att de var tunna och i dålig kondition. Detta första gällde främst tomatbladen, det senare främst gurkbladen. Svårigheterna med provtagning på tomatbladen förekom på uppskattningsvis ett par blad per prov om 40 blad. De dagar då provtagningen pågick sent märktes att bladen blev styvare och därmed svårare att få plana; vätskan försvann oftare ut ur o-ringen. Gurkbladen blev under provtagningsperioden i allt sämre kondition och mot slutet av försöksperioden var det många blad som släppte igenom etanolen. Med provtagaren i plast, som hade en platta med fjäderbelastade hållare var det lättare att inte skada bladen och därmed förekom problemen i mindre utsträckning. Med metallprovtagaren var det svårt att hålla ett jämnt tryck. Ett varierande tryck i tiden frestar mer på bladet och kan även orsaka sug effekter kring o-ringen.

På plastytorna var det inga problem med att suga upp vätskan från ytan. Både på blad och plastytor fanns det organiska partiklar och insekter.

Wettexdukarna samlades till ett prov i en metallhållare (bild 6 i provtagningsmetodikavsnitt). För att få ut vätskan och preparatet ur dukarna tillsattes och pressades etanol, 5 ml, genom dukarna ett antal gånger beroende på hur många dukar som skulle pressas samtidigt. De utpressade proven samlades upp i provrör som ställdes in i kyl tills de levererades till Analytisk kemi, Lund.

5.2.1.1 Placering av provytor

Prov togs på blad- och plastytor. Golvplast (polyeten) placerades horisontellt på marken i gurkhuset och horisontellt på stammarna i tomatraderna. Vägplast (akryl) placerades mot väggen vertikalt mot markplanet. Placering framgår av skiss i bilaga 3.

5.2.1.2 Tider för provtagning på ytor

Följande schema för provtagning gällde:

Tabell 14. Provtagningschema för ytprovtagning under försöksperioden

Dag efter provtagning	Typ av provtagning
1	blad, golv, vägg
2	blad
3	blad, golv, vägg
4	blad
5	-
6	golv, vägg
7	blad

5.2.2 Utförande av luftprovtagning

Luftpumpar placerades ut på olika punkter i växthusen, i andningshöjd, 1,5 m. Efter bekämpning försågs dessa med filter och impinger och startades. Vid den omgång som startades den 13/9 försenades luftprovtagningen. Pumparna kördes mellan två och tre timmar per mätomgång. Placering i hus, se bilaga 3

5.2.3 Tider för luftprovtagning

Tabell 15. Sprutningstidpunkter i försök

Datum	Behandling	Tidpunkt, kl	Applicerat preparat
13/9	högvolymsprutning	16.30-17.15	triadimefon
20/9	högvolymsprutning	16.30-17.15	vinklozolin
13/9	lågvolymsprutning	20.30-21.30*	vinklozolin
20/9	lågvolymsprutning	19.00-20.00*	triadimefon

* fläktar fick gå ytterligare en timme innan provtagning utfördes

Provtagning utfördes enligt tabell A, B, C, och D i bilaga 2.

5.2.3.1 Personburen luftprovtagning av vinklozolin i tomathus

Personburen luftprovtagning bars av tomatskördande kvinnlig arbetare tisdag efter bekämpning. Den 17/9 bars provtagningsutrustningen 317 minuter, raster borträknade. Fast provtagning gick hela tiden; 452 minuter. Den 24/9 bars luftprovtagningen under skörden som tog 138 minuter. Ingen fast provtagning skedde denna gång.

5.3 Klimatmätningar

5.3.1 Beskrivning av växthusmiljön

De växthus som försöken utfördes i har måtten 16*33 m, cirka 550 m². Väggmaterialet består av akrylplast, dubbel med luftkanaler emellan, taket av enkelt glas. Gurk- och tomatplantorna odlas i stenußmattor placerade på plast på jordgolv. Gångarna i huset är under kulturtiden täckta med polyetenplast.

I köksväxtodling som gurka och tomat påbörjas kulturen i februari månad och avslutas i allmänhet i oktober-november samma år. Det är också vanligt att man byter gurkkulturen till midsommar, så att det är två gurkkulturer per år. Under de första månaderna av kulturen är svampförekomsten mindre besvärande. Klimatet i huset är då ganska torrt. Växtmassan är mindre och den uteluft som tas in innehåller lite fukt. Stor temperaturdifferens ute-inne gör att en stor del av fukten kondenserar på det kalla täckmaterialet (glas eller plast).

När uteklimatet blir fuktigare och varmare och växtmassan i huset ökar blir förhållandena gynnsammare för svamparna. Liten del av fukten kondenserar eftersom temperaturdifferensen är liten. Fuktigheten i huset blir högre och framemot hösten dyker oftast större svampproblem upp som kräver behandling om kulturen ska kunna fortsätta drivas.

5.3.2 Klimatmätningar

Under försöket uppmättes temperatur, luftfuktighet och instrålning både i och utanför växthusen. I bilaga 3 finns principskiss över växthus med provtagningspunkter. Temperaturen mättes med hjälp av 3 st termoelement typ T, luftfuktigheten med 1 st Rotronic MP 100 fuktgivare och instrålningen med 1 st pyrometer i varje hus. Temperaturen i tomatväxthuset varierade mellan 10 och 25 grader, i gurkhuset mellan 20 och 35 grader. Den relativa fuktigheten låg på 50-90 % i tomatväxthuset och på 58-100% i gurkväxthuset. Observera att klimatet skiljer sig från det som var aktuellt under droppstorleksmätningarna under avsnitt 4. Droppstorlekarna kan därför antas vara större i försöken än vid droppmätningarna.

Instrålningen dagtid varierade mellan 125 (mulet) och 800 W/m². I bilaga 8 visas exempel på klimat under ett dygn, här 14/9 1991.

5.3.3 Klimatmätningpunkter

Mätpunkternas placering framgår av skisser i bilaga 3. Placering i mitten motive-ras av att temperaturen där bör vara jämnast; randeffekterna är minst.

6 REDOVISNING OCH DISKUSSION AV RESULTAT

6.1 Provtagning av triadimefon (Bayleton)

Efter att ha studerat ett antal prover, luftprover och extrakt från blad, mjuk plast och hårdplast (akryl) med den provtagningsteknik som diskuterats ovan och funnit att endast grundsubstansen triadimefon förekommit i mätbara halter valde vi att normalt analysera proverna från fältprovtagning endast med avseende på triadimefon. För detta användes ett förfarande med indunstning, upplösning av provet i 0.5 ml klorbutan, injektion av 20 μ l, en rörlig fas innehållande 1% etanol och ett flöde på 0.5 ml/min. Under dessa betingelser är triadimefon väl avskild från fronten, vilket är viktigt framför allt vid bladproverna. För bladprover kommer alltid en del klorofyllsubstanser att extraheras, vilka elueras nära fronten. Detta illustreras i bilaga 4.A som visar ett kromatogram upptaget efter anrikning av ett bladprov.

Detektiongränsen i den indunstade lösningen är för bladprover ca 1.0 ppm vilket svarar mot 0,014 mg/m² belagd yta.

6.2 Provtagning av vinklozolin (Ronilan)

Efter att ha studerat ett antal prover, luftprover och extrakt från blad, mjukplast och hårdplast (akryl), har även här endast grundsubstanten vinklozolin förekommit i mätbara halter.

Proverna indunstades till torrhet och löste upp i 0.5 ml BCl. En injektion av 20 μ l gjordes och en rörlig fas av ren klorbutan användes med ett flöde på 0,5 ml/min. Vinklozolin och 3,5-dikloranilin om den finns är väl skilda från fronten. Detta illustreras i bilaga 4 som visar kromatogram upptaget efter anrikning av ett bladprov. Detektionsgränsen i den indunstade lösningen är för bladprover ca 1 ppm vilket svarar mot 0.014 mg/m².

6.3 Beläggning på ytor, uppskattning vid känd utsprutad mängd

Det föreligger stor spridning i de analyserade värdena. Detta beror delvis på ojämn applicering när det gäller högvolymssprutningen. Denna utförs manuellt och är helt beroende på hur sprutaren utför sprutningen. Utförs sprutningen så att appliceringen blir ojämn är det svårt att få rättvisande värden utan att ha många mätpunkter. Ytterligare undersökningar av halter på ytor krävs därför p. g. a. stor varians i analysvärdena trots att 40 blad togs från olika plantor till varje prov.

Det är svårt att uttala sig om nedbrytningstiden för preparaten i den gjorda undersökningen. Det finns en tendens till att värdena minskar under försökets gång, men detta är ej säkerställt. För att säkrare kunna uttala sig om nedbrytningshastigheten hos preparaten krävs fler provtagningsomgångar, liksom fler prov per omgång eftersom spridningen av resthaltsnivåerna över ytan är stor.

Vid kalldimning förväntades högre halter på golv och väggar jämfört med vid högvolymssprutning. Detta är svårt att uttala sig om efter denna första undersökning p. g. a. den stora spridningen av värdena.

6.4 Luftprovtagning av triadimefon (Bayleton)

Då halterna vid de första proven (en timme efter besprutning) både på filter och i impinger låg under detektionsgränsen (3 μ g/m³) samlades fler filter respektive impingerlösningar samman till ett större prov. Även då låg värdena under detektionsgränsen. Detta innebär att risken för personal att gå in i lokalen med tanke på rester i luften redan en timme efter besprutning måste anses ringa.

6.5 Luftprovtagning av vinklozolin (Ronilan)

De första proven efter behandling innehöll mindre mängder vinklozolin, 6,5 - 66 μ g/m³ luft. Det mesta samlades analyserades från filterpappren endast, 20% hamnade i impingervätskan.

Halterna vinklozolin vid luftprovtagningen gav följande resultat (tabell 16):

Tabell 16. Mängd vinklozolin per m³ luft ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) efter behandling med Ronilan applicerat med kalldimningsaggregat respektive högvolymspruta.

Tid	Kalldimning	Högvolymsprutning
17.30 - 20.30	-	6.5
23.00 - 01.20	8.5	-
00.00 - 03.00	-	ingen halt
06.00 - 09.00	74	-
06.50 - 09.50	-	24.6
13.00 - 16.00	37	-

6.6 Lufthaltsmätningar

Luftprovtagningen efter behandling med Ronilan visade att lufthalterna snabbt sjunker från förmodad utgångshalt på 20 mg/m³ till 1 promille av denna halt under första timmarna efter applicering av preparatet. Vid luftprovtagning efter Bayleton-behandling kunde inga mätbara halter noteras.

En närmare undersökning av lufthalter efter behandling med Bayleton torde inte vara aktuell eftersom halterna efter några timmar är obetydliga. En rekommendation om att vänta 12 timmar innan huset beträds utan skyddskläder efter behandling är förnuftig med tanke på lufthalterna.

Beträffande Ronilan kan det vara befogat att mäta lufthalter strax efter behandling i en andra försöksomgång för att försäkra sig om trovärdigheten i resultaten. Försöksvärdena var i denna undersökning för få för utgöra underlag eftersom variansen i försöksvärdena var så stor.

6.7 Personburen luftprovtagning

Tisdag efter fredagsbehandling bar den skördande arbetaren i tomathuset, där vinklozolin spridits, luftprovtagningsutrustning. Analysresultaten visar att halterna ligger under detektionsgränsen.

6.8 Ytprovtagning

Inom dessa värden varierade resthalterna (för redovisning av alla analysvärden se tabell A, B, C och D i bilaga 6):

Triadimefonhalterna efter kalldimning var:

på blad	0,035 - 0,009 mg/m ²
på väggar	0,09 - 0,009 mg/m ²
på golv	0,09 - 0,009 mg/m ²

Triadimefonhalterna efter högvolymsprutning var:

på blad	0 - 0,14 mg/m ²
på väggar	0,5 - 0,10 mg/m ²
på golv	0,042 - 0,12 mg/m ²

vinklozolinhalterna efter kalldimning var:

på blad	0,13 - 5,30 mg/m ²
på väggar	0,35 - 3,20 mg/m ²
på golv	1,10 - 9,20 mg/m ²

Vinklozolinhalterna efter högvolymsprutning var :

på blad	1.80-9.60 mg/m ² (medelvärde 5.66)
på väggar	1.80-3.50 mg/m ² (medelvärde 2.6)
på golv	29.00-35.00 mg/m ² (medelvärde 32.33)

Vid högvolymsprutning är halterna vinklozolin högre på blad. Skillnaden på väggar är ej säkerställd mellan de olika appliceringsteknikerna. Blad- och vägghalterna ligger i nivå med varandra. Vid kalldimning ligger resthalterna av vinklozolin på golv högre (4-7 gånger) än för blad och vägg.

Värdena minskade över tiden, men minskningen är ej signifikant p. g. a. stor varians i värdena.

6.9 Skillnader mellan sprutresultat beträffande spridning i huset

Beläggningen på ytorna var högre efter sprutning med högvolymspruta trots att samma mängder sprutades ut med både kalldimningsaggregat och högvolym-spruta. Även beträffande lufthalter visade högvolymsprutning på högre halter av preparatet i luften efter behandling med Ronilan (vinklozolin).

6.10 Slutsatser och diskussion

Efter behandling med Bayleton är halterna av triadimefon låg på blad och plastytor. Lufthalterna efter behandling låg under detektionsgränsen. Det krävs dock göra ytterligare mätomgångar för att säkerställa de uppmätta halterna.

Vinklozolinhalter på flera mg/m² på bladen motiverar en närmare undersökning av restmängderna efter behandling med Ronilan. Halterna är fortfarande höga efter en vecka; större delen av applicerad mängd kvarliggier. För att göra en modell över nedbrytningsförloppet behövs provtagning under en period på flera veckor.

Eftersom det står klart att preparat finns kvar lång tid efter behandling är det sannolikt att även arbetare i prydnadsväxtodlingar utsätter sig för preparatrester främst genom hudexponering. Det räcker inte att undvika arbete i växthuset veckan efter svampbekämpningen. Insekticidbehandlingar är och andra sidan vanligast i prydnadsväxtodlingar varför det är intressantare att studera den sortens preparat i denna typ av odling. Sådana studier finns också gjorda (Adolphsson, 1989).

Stora variationer i värdena vid resthaltsmätningarna i försöken gör det nödvändigt med ytterligare undersökningar. I kommande undersökningar bör fler provtas per provtagningstillfälle för att säkerställa resultaten.

Rekommendationer om återinträdesperiodens längd för de preparat som vi undersökt är svåra att komma med, eftersom vi inte har några uppgifter om biologisk påverkan på människan och det inte finns några yrkesmedicinska gränsvärden fastställda. Lufthalterna är dock så låga att en rekommendation att vänta till dagen efter behandling och lufta huset innan arbete utförs i huset bör räcka med hänsyn till dessa. Halterna av triadimefon på blad- och plastytor efter behandling med Bayleton är låga men det kan inte uteslutas att hälsorisker skulle kunna föreligga. Vinklozolinhalterna, särskilt på golvplasten är betydligt högre. Här är det svårt att utesluta att hälsorisker föreligger.

En allmänt god hygien, t. ex. tvättning av händer före måltid, och byte av kläder efter arbetsdagens slut bör minska risken för upptag genom huden och även genom förtäring.

7 SUMMARY

Working environment after treatment with fungicides were studied. Ronilan FL (active ingredient vinclozolin) and Bayleton Special (active ingredient triadimefon) was sprayed in greenhouse where tomatoes and cucumber were grown. Samples were taken on air up to 24 hours after application and on leaves and plastic surfaces up to one week after application. Application techniques used were high volume spraying (Wanjet HP) and low volume spraying (Wanjet ULV 30). Analysis were performed with HPLC, high performance liquid chromatography.

The results from the analysis showed that the concentration of vinclozolin in the air was very low, 0-74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, after spraying with Ronilan FL. After spraying with Bayleton Special no residues of triadimefon could be detected.

After spraying with high volume sprayer the residues of vinclozolin on leaves the week after spraying were 1,80 - 8,50 mg/m^2 leaf surface. On wall plastics (acrylate) residues were between 1,80 and 3,50 mg/m^2 and on floor plastics (polyethylene) the residues were 29,00-35,00 mg/m^2 .

Residues after low volume spraying with Ronilan (vinclozolin) were on leaves 0,13 - 5,30 mg/m^2 .

The residue levels decreased during the sampling week but sampling during a longer period of time is needed to study the degradation of this kind of substances. Such studies will be performed in next part of following research activities.

8 LITTERATUR

- Adolphsson, M., Skördare, R. & Wettermark, K G. 1989. Organiskt fosfor i växt-
hus - en pilotstudie gällande personalens exponering för bekämpningsmedel.
Lantbrukshälsans rapport 31/89.
- Andersson, K., Gudehn, A., Levin, J. O. & Nilsson C. A. 1983. A comparative study
of solvent and solvent-free sampling. Methods for airborne 4,4-diphenylmethane
diisocyanate (MDI) generated in polyurethane production. Amer. Ind. Hyg. Assoc.
J. 44 (1983), 802-808
- Audunsson, G., Jönsson, J. Å. & Mathiasson, L. 1989. The efficiency of air pollu-
tant sampling by midget impingers with amines as model compounds. American
Industrial Hygiene Association Journal v 50(10):535-543
- Cabras, P., Cabitza, F., Meloni, M. & Pirisi, F. M. 1985. Behavior of some pesticide
residues on greenhouse tomatoes. 2. Fungicides, acaricides and insecticides. Jour-
nal of Agriculture, Food & Chemistry, 33, 935-937
- Caseley, J C. 1989. Variations in foliar performance attributable to humidity, dew
and rain effects. Aspects of Applied Biology, 21, 215-225
- Chester, G & Ward, R J. 1983. An accurate method for measuring potential der-
mal exposure to pesticides. Human technology, 2, 555-556
- Egner, D. O. & Campbell, D. 1960. Aerosol impaction on small diameter collec-
tors. U S Army Chemical Warfare Laboratories Technical Report 2352, 24
- Eriksson, K. Grip, L. Kolmodin-Hedman, B. & Törnqvist, A. 1988. Exponering och
symptom för tolylfluorid vid upptagning av granplantor. Arbetsmiljöinstitutet.
Undersökningsrapport 1988:5
- Everhart, L P & Holt, R F. 1982. Potential benlate fungicide exposure during
mixer/loader operations, crop harvest and home use. Journal of Agricultural
Food Chemistry, 222-227
- FAO. 1981. Guidelines on pesticide residue trials to provide data for the registra-
tion of pesticides and the establishment of maximum residue limits. Plant protec-
tion bulletin - a publication of the Codex committee on pesticide residues
contamination. vol 29, 1-2, 12-27
- FAO, 1990. Guidelines on producing pesticide residues data from supervised
trials. WHO, Rom
- Garå, A: 1984. Bekämpningsmedelsexponering i samband med bärödling. Under-
sökningrapport 1984:18, Arbetarskyddsstyrelsen, Medicinska enheten, Umeå
- Golovleva, L.A., Finkelstein, Z.I., Polyakova, A.V., Baskunov, B.P. & Nefedova,
M.Yu. 1991. Microbial conversion of fungicide vinclozolin. Journal of environmen-
tal science & health, B26(3), 293-307
- Gunther F A. Westlake, W E. & Barkley, J H. 1973. Establishing dislodgeable pes-
ticide residues on leaf surfaces. Bulletin of environmental contamination and
toxicology, 9, 243-249

- Holland, P. T. Mc Ghie, T. K. & Malcolm, C. P. 1984. Residual life of pesticides on kiwifruit. New Zealand weed and pest control conference, Proceedings of the ... New Zealand weed and pest control conf. 136-141
- Iwata, Y. Knaak, J. B. Spear, R. C. & Foster, R. J. 1977. Procedure for the determination of dislodgeable pesticide residues on foliage. Bulletin of environmental contamination & toxicology. 1977
- Iwata, Y. Knaak, J. B. Carman, G. E. Dusch, M. E. & Gunther, F. A. 1982. Fruit residue data and worker reentry research for chlorthiophos applied to California citrus trees. Journal of Agricultural Food and Chemistry, 30 no 2, 215-222
- Kaloyanova-Simenova, F. & Ismirova Mosheva N. 1982. Determination of minimum periods for safe work following spraying with organophosphate pesticides. International congress of pesticide chemistry 5 Kyoto. Pesticide chemistry: Human welfare and the environment, Japan, 29 August - 4 september
- Knaak, J B, Schlocker, P, Ackerman C R & Seiber, J N. 1980. Reentry Research: Establishment of safe pesticide levels on foliage. Bulletin of Environmental contamination and Toxicology, 24, 796-804
- Knaak, J B. 1980. Minimizing occupational exposure to pesticides: Techniques for establishing safe levels of foliar residues. Residue Revue 75, 81-96
- Kolmodin-Hedman, B. Löfvenius, G. Thomasson, L. Wenngren, A. & Wettermark, K-G. 1990. Exponering och effektbedömning för organisk fosfosförening, malathion, i växthus. Arbetsmiljöinstitutet. Umeå. Undersökningsrapport 1990:13,
- Kolmodin-Hedman, B. Åkerblom, M. Hagberg, J. Bystedt, M. Flato, S. Malmström, G. Persson, L-E. & Gundel-Johansson, L-B. 1991. Dubbelblindstudie av permetrinbehandlade och obehandlade barrträdplantors effekt på plantörer. Undersökningsrapport 1991:2. Yrkesmedicinska institutet
- Liesivuori et al. 1988. Reentry intervals after pesticide application in greenhouses. Scandinavian Journal of Environmental Health 14, 1988, suppl 1, 35-36
- Maddy, K T, Krieger, R I, O'Connell, L, Bisbiglia, M & Margetich, S. 1989. Use of Biological Monitoring Data from pesticide users in making pesticide regulatory decisions in California. ACS symposium series, American Chemical Society, 338-353
- Maibach, H. I. Feldmann, R. J. Milby, T. H. & Serat, W. F. 1971. Regional variation in percutaneous penetration in man. Archives of Environmental Health, 23, 208-211
- Mestres, R. Francois, F. Causse, C. Vian, L. & Winnett. 1985. Survey of Exposure to pesticides in greenhouses. Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology, 35, 750-756
- Popendorf W J. Spear R C. Selvin S. 1975. Collecting foliar pesticide residues related to potential airborne exposure of workers. Environmental science & technology, 9, 583-585

Slahck, S. C. 1985. Liquid chromatographic determination of triadimefon in technical and formulated products: Collaboratory study, *J. Assoc. off Anal. Chem.* 60 (1985), 589-589

Stamper, J. H. Nigg, H. N. Mahon, W. P. Nielsen, A. P. & Royer, M. D. 1989. Pesticide exposure to a greenhouse drencher. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 42, 209-217

Walker, A. Brown, P. A. & Entwistle, A. R. 1986. Enhanced degradation of iprodione and vinklozolin in soil. *Pesticide Science*, 17, 183-193

WHO. 1982. (World Health Organization) Standard protocol - Field surveys of exposure to pesticides, *GIFAP bulletin*, 8(1982):9 (Technical monograph no 7)

WHO. 1991. International Programme on Chemical Safety. Summary of toxicological evaluation performed by The Joint FAO/WHO meeting on pesticide residues

Personliga meddelanden:

Ken Giles, University of Davies, California 1992

Per Lagerfelt, inst för Lantbruksteknik, SLU, 1991

Birgitta Kolmodin, Karolinska institutet, Huddinge sjukhus, 1992

Malin Åkerblom, Statens lantbrukskemiska laboratorium, SLU, 1992

9 FÖRTECKNING ÖVER BILAGOR

Bilaga 1. Sprutornas tekniska prestanda enligt tillverkaren

Bilaga 2. Redovisning över provtagningstider för luftprover (tabell C - F) och ytprover (tabell A - B).

Bilaga 3. Skiss över växthus med provpunkter (för klimatmätning och provtagning på ytor och i luft)

Bilaga 4. Kromatogram vid analys av triadimefon med nedbrytningsprodukter (kromatogram 4.A - 4.C) och vinklozolin med nedbrytningsprodukter (kromatogram 4.D - 4.F)

Bilaga 5. Volymfördelning (5.A och 5.B) och antalsfördelning (5.C och 5.D) av droppar från högvolymspruta och kalldimningsaggregat mätt med Malvern laserinstrument.

Bilaga 6. Halter av vinklozolin och triadimefon från ytor vid analys av prover (mängder triadimefon och vinklozolin mg/m^2) tabell A - D.

Bilaga 7. Diagram över resthalter av vinklozolin (mg/m^2)

Bilaga 8. Klimatkurvor för 14/9 1992 under försöksperiod

Bilaga 1

Sprutornas tekniska data

Tabell A. Tekniska data från tillverkaren av sprutorna

tillverkare	Wanjet, Staffanstorp	Wanjet, Staffanstorp
Tekniska data	HP 110	ULV
motoreffekt	4 kW	
pumpkapacitet	15 l/min	6 l/h
arbetsstryck	0-150 * 10 ⁵ Pa	
droppgenerering	hydrauliskt tryck	luftström som sliter sönder vätskan (air jet)
tankomrörning	ja	ja, luftströms*
tankvolym	110 l	12 l
kompressoreffekt		1 kW
fläkteffekt		370 W
övrigt		automatisk rensning av preparatmunstycke

* luft förs ned i tankens botten och på detta sätt rörs vätskan om

Bilaga 2

Redovisning över provtagningstider

Tabell A. Ytprovtagning under försöksomgång 13-20/9

provdatum, sept	bladprov, st/hus	plastprov
14	3	1 vägg, 1 golv
15	3	
16	3	1 vägg, 1 golv
17	3	
18		
19	3	1 vägg, 1 golv
20	3	

Tabell B. Ytprovtagning under försöksomgång 20-27/9

provdatum, sept	bladprov	plastprov
20		
21	3	1 vägg, 1 golv
22	3	
23	3	1 vägg, 1 golv
24	3	
25		
26		1 vägg, 1 golv
27	3	

Tabell C. Luftprovtagning under försöksomgång 13-20/9 i gurka. Natt mellan 13 och 14:e september. Sprutning med Bayleton kl 16.30-17.15

Provtagning nr	Starttidpunkt, kl	Gångtider,	
		plac	min
1	19.00	1	228
		2	231
		3	120
		4	120
2	02.20	1	120
		2	120
		3	120
		4	180
3	09.30	1	183
		2	180
		3	180
		4	180

Tabell D. Luftprovtagning under försöksomgång 13-20/9 i tomat. Natt 13-14/9. Sprutning av vinklozolin med kalldimningsteknik, kl 20.30-21.30, fläktar till 22.40.

Provtagning nr	Starttidpunkt, kl	Gångtider,	
		plac	min
1	2320	1	120
		2	118
		3	115
		4	127
2	06.00	1	158
		2	164
		3	161
		4	161
3	13.00	1	199
		2	180
		3	189
		4	180

Tabell E. Luftprovtagning efter kalldimning i gurka med Bayleton 20/9. Natt mellan 20 och 21 september. Applicerat kl 19.00-20.00, fläktar igång till kl 21.00

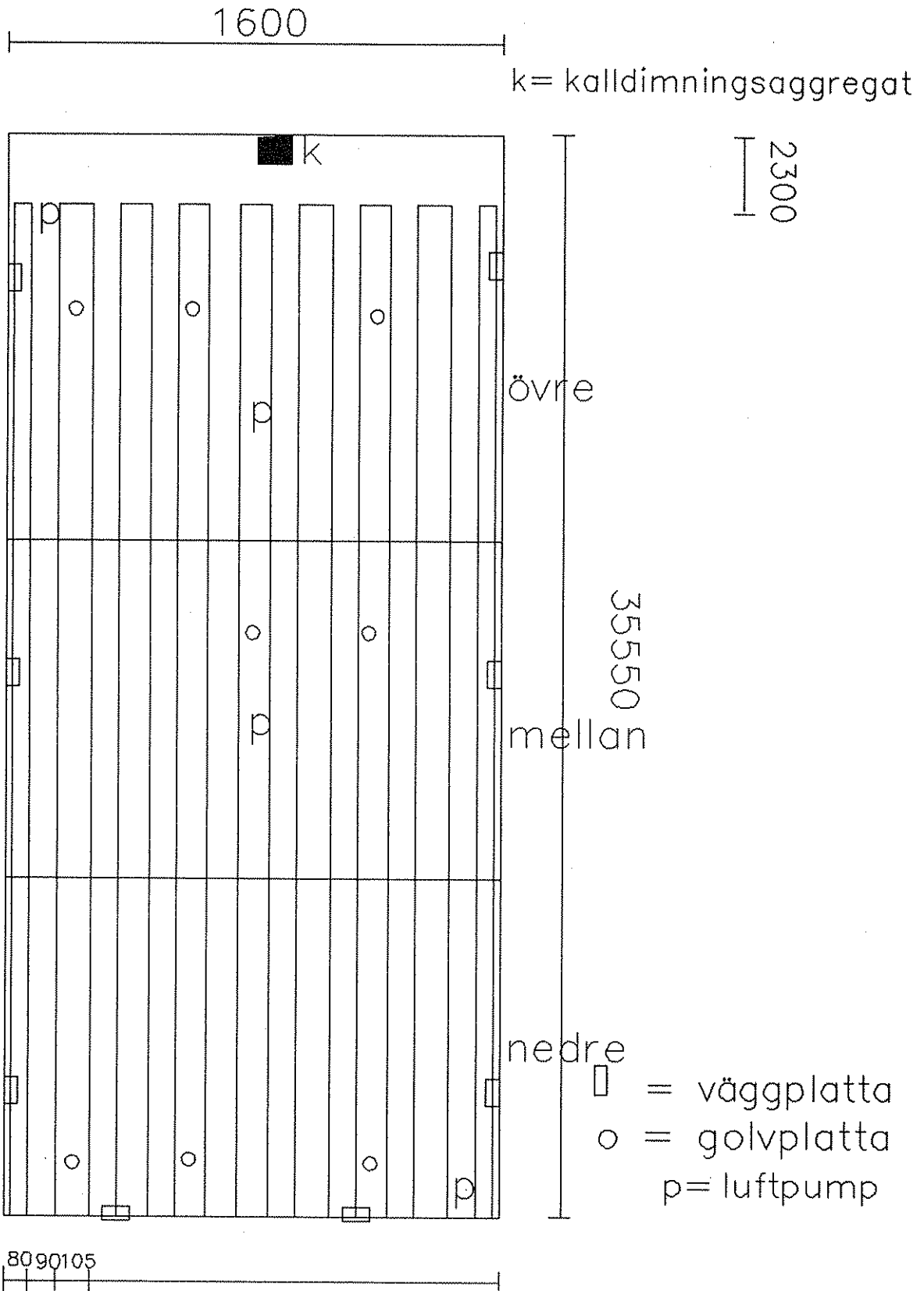
Provtagning, nr	starttidpunkt, kl	Gångtider, min	
		plac	tid
32	21.00	3	177
33		2	178
34		1	184
35		4	176
40	03.30		176
41			175
42			175
43			178
48	11.00	4	180
49		3	180
50		2	180
51		1	180

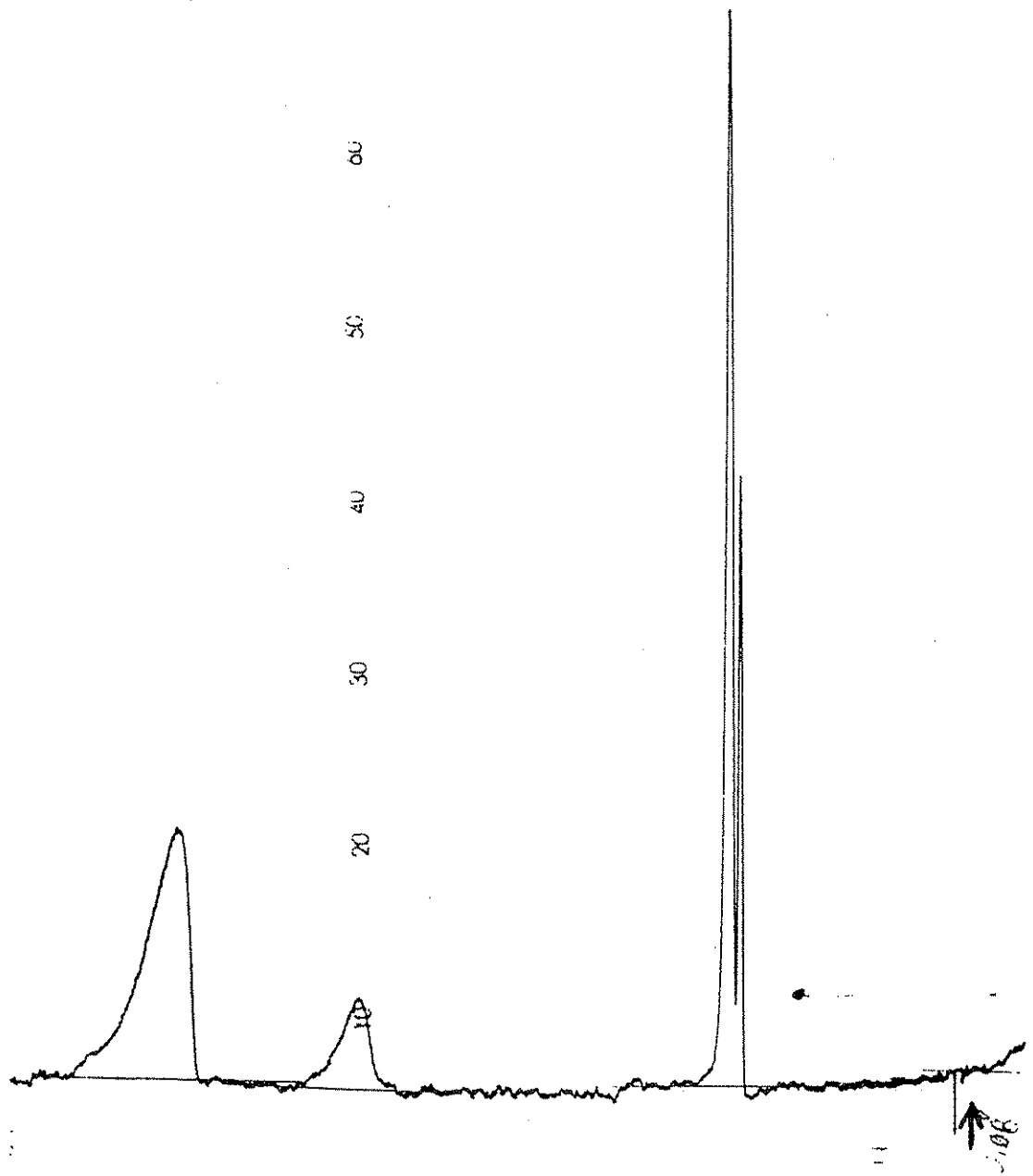
Tabell F. Luftprovtagning efter sprutning med Ronilan (vinklozolin) 20/9. Natt mellan 20-21/9. Appliceringstid kl 16.30-17.15

Provtagning, nr	Starttidpunkt, kl	Gångtid, min	
28	17.30	1	173
29		2	157
30		3	174
31		4	120
36	00.00	3	180
37		4	180
38		2	180
39		1	180
44	06.50		180
45			180
46			180
47			181

Skiss över växthus med provpunkter utmärkta.

tomatväxthus

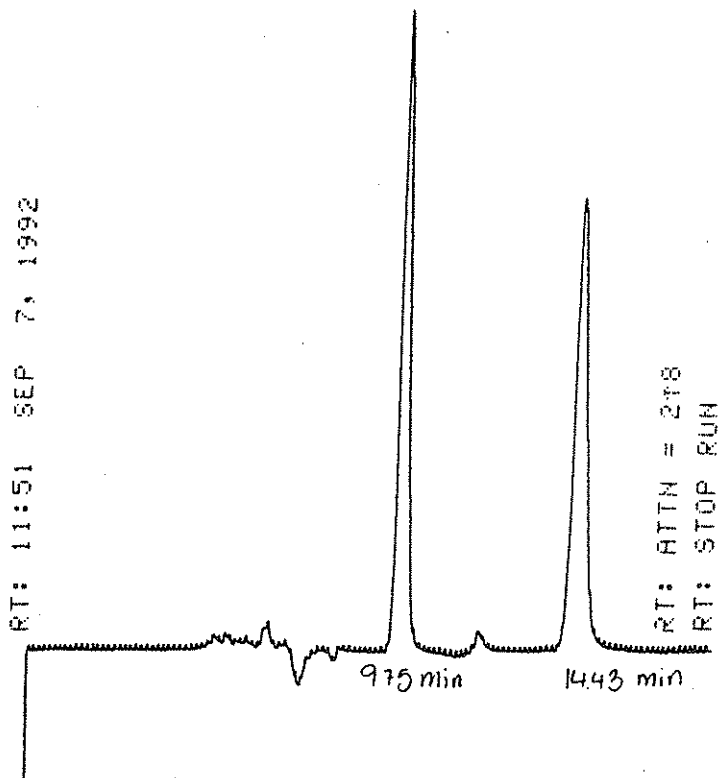




Kolonn: Si 10 μ ,
ID = 4 mm,
L = 25 cm
Flöde: 0.5 ml/min,
Skrivhastighet: 0.5 cm/min

Mobil fas: 1-klorbutan-etanol (100 + 3)
Injiceringsvolym: 20 μ l

Kromatogram av: 5 ppm paraklorfenol
 50 ppm triadimefon
 100 ppm triadimenol



Kromatogram av 32 ppm triadimefon och 11 ppm p-klorfenol
(Ny kolonn jämfört med kolonn använd vid försök redovisade i tabell 1)

Kolonn: Si 10 μ , ID = 4 mm, L = 25 cm

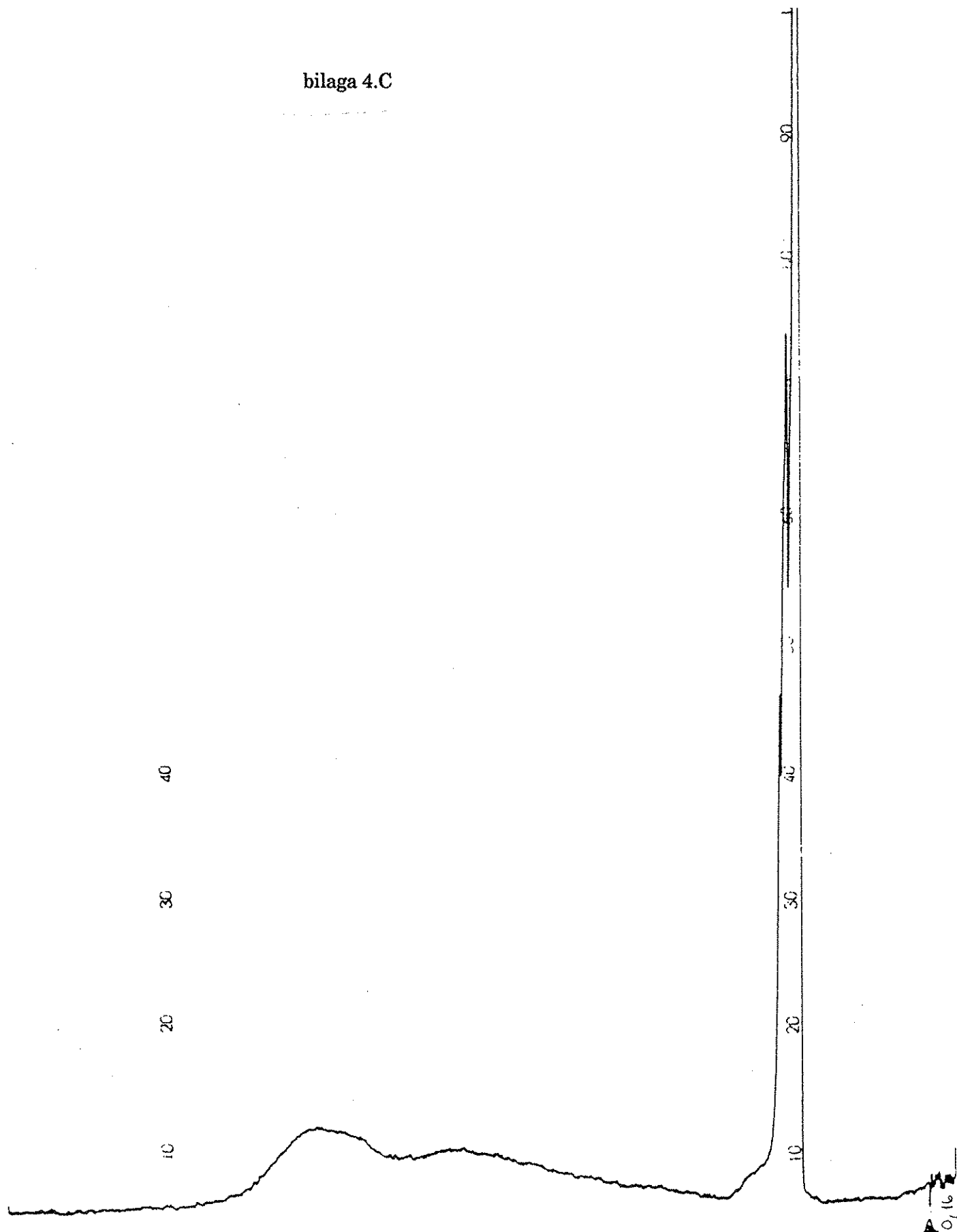
Flöde: 0.5 ml/min

Skrivhastighet: 0.5 cm/min

Injiceringsvolym: 20 μ l

Mobilfas: 1-klorbutan-etanol (100 + 1)

bilaga 4.C



Kromatogram av 25 ppm p-klorfenol, 100 ppm triadimefon och 200 ppm triadimenol

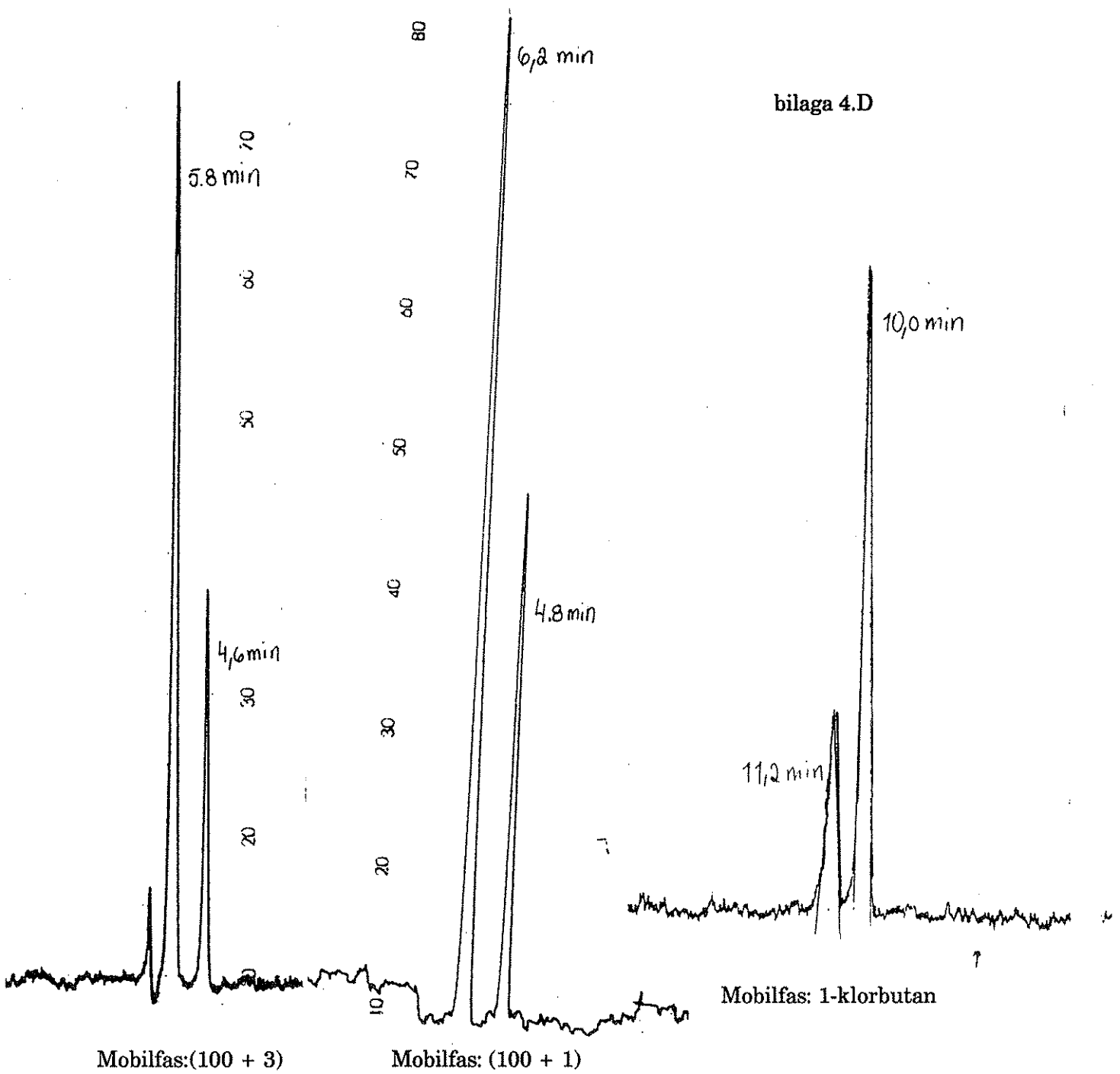
Kolonn: Si 10 μ , ID = 4 mm, L = 25 cm

Mobilfas: 1-klorbutan-etanol (100 + 3)

Flöde: 0.5 ml/min

Skrivhastighet: 0.5 cm/min

Injicerad volym: 20 μ l



Kromatogram med 8 ppm 3,5-dikloranilin och 20 ppm vinklozolin i olika mobilfaser

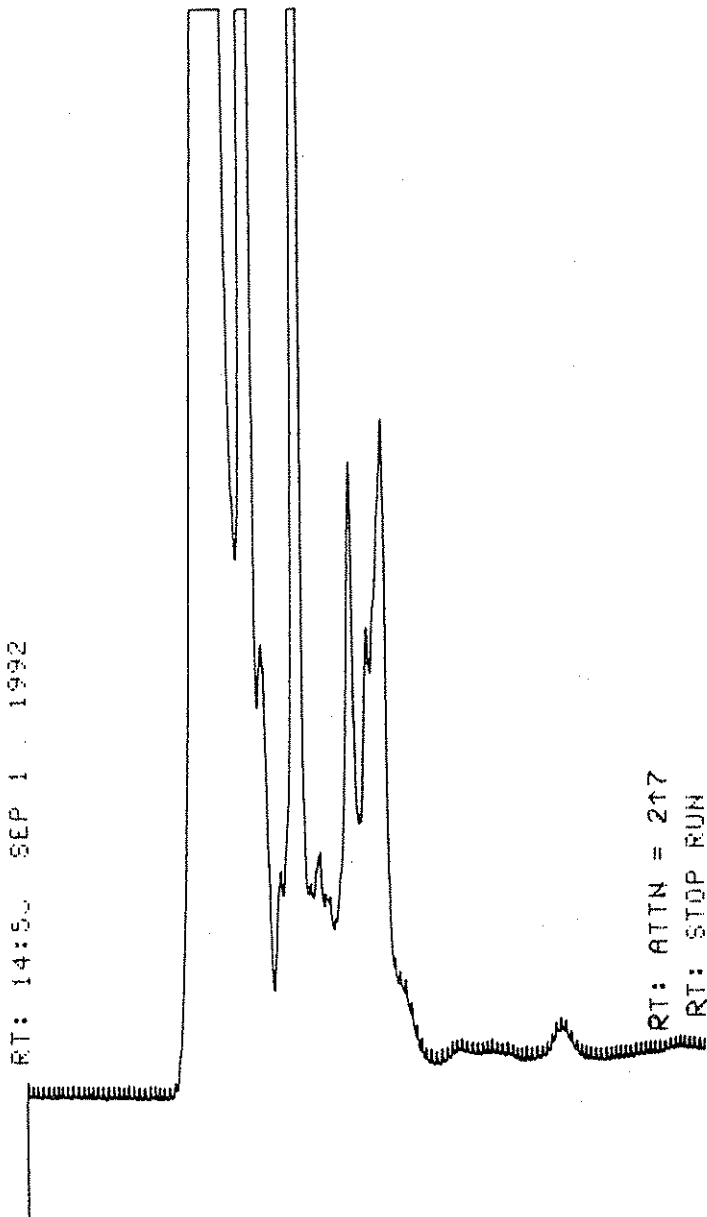
Kolonn: Si 10 μ , ID = 4 mm, L = 25 cm

Mobilfas: 1-klorbutan-etanol

Flöde: 0.5 ml/min

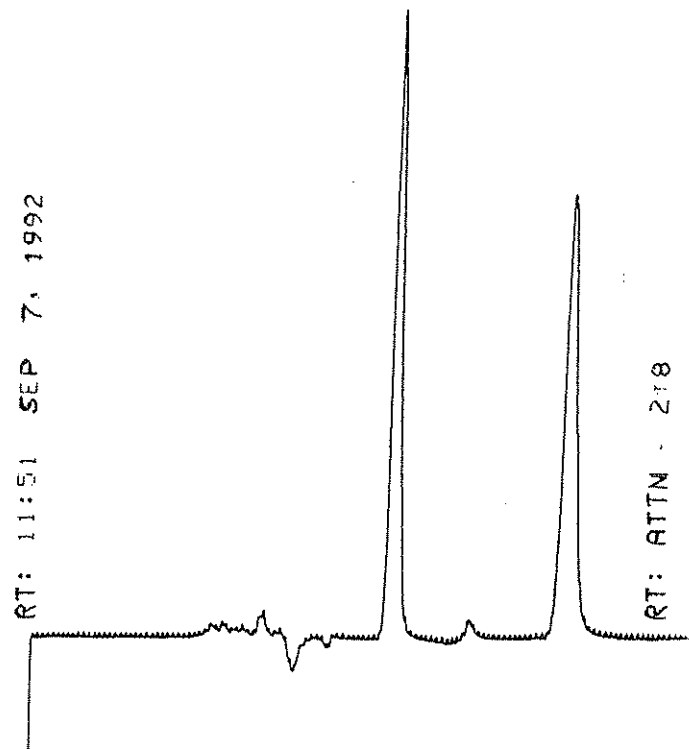
Skrivhastighet: 0.5 cm/min

Injiceringshastighet: 20 μ l

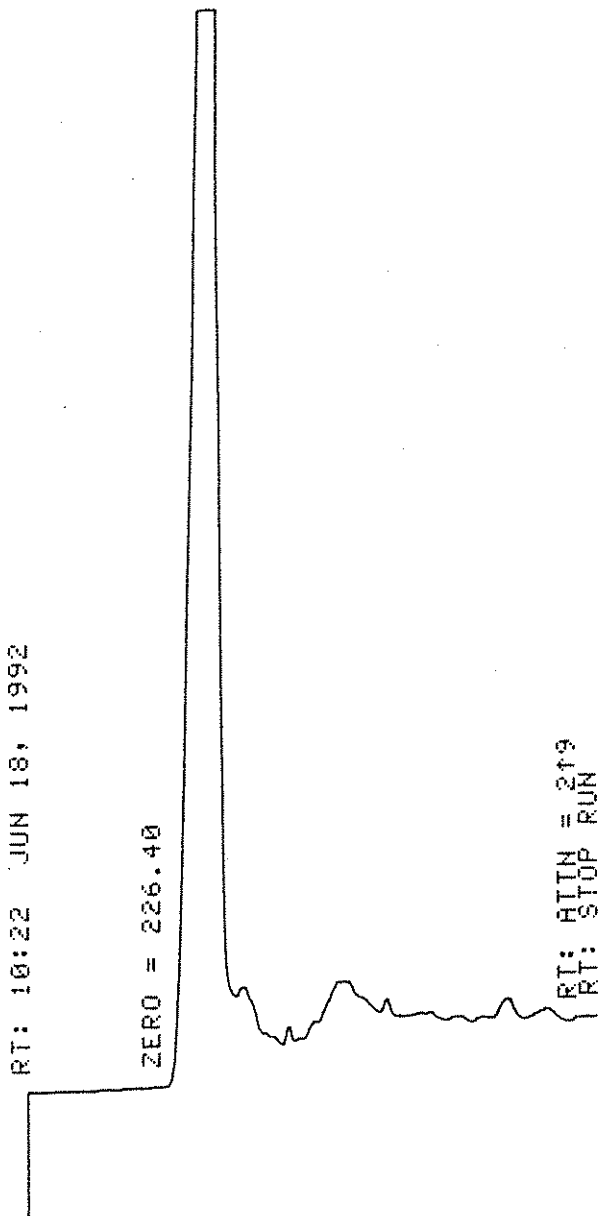


Kromatogram av en bladblank, 257 nm

Kolonn: Si 10 μ , ID = 4 mm, L = 25 cm
Mobilfas: 1-klorbutan-etanol (100 + 1)
Flöde: 0.5 ml/min
Skrivhastighet: 0.5 cm/min
Injiceringsvolym 20 μ l

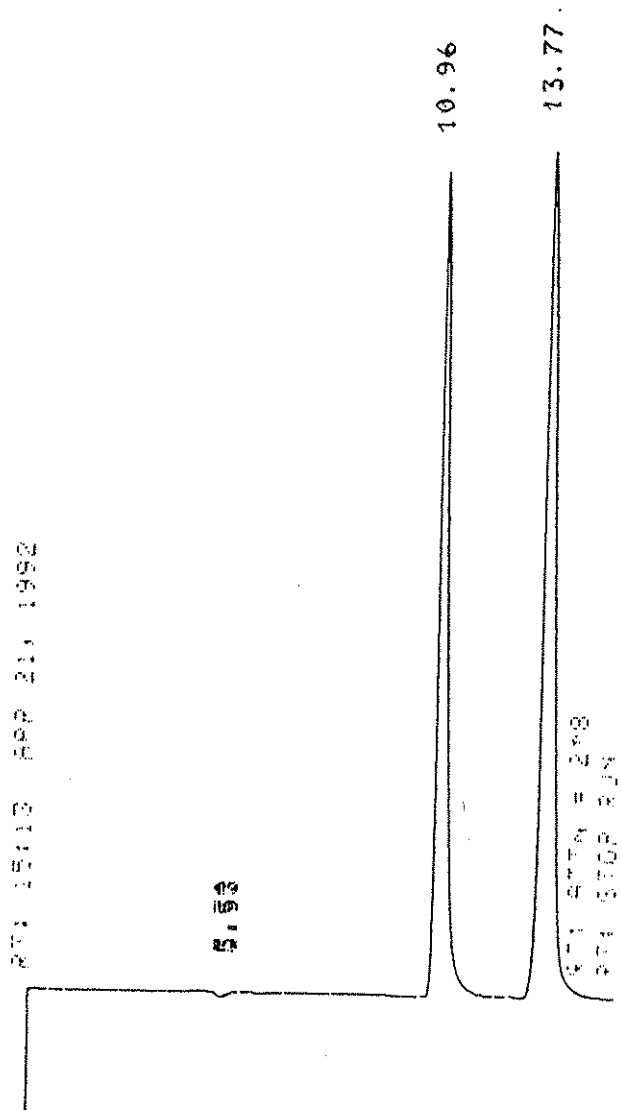


Kromatogram av 32 ppm triadimefon och 11 ppm p-klorfenol



Kromatogram av en bladblank, 240 nm

Kolonn: Si 10 μ , ID = 4 mm, L = 25 cm
Mobilfas: 1-klorbutan
Flöde: 0.5 ml/min
Skrivhastighet: 0.5 cm/min
Injiceringsvolym 20 μ l



Kromatogram av 3 ppm 3,5-dikloranilin och 25 ppm vinklozolin

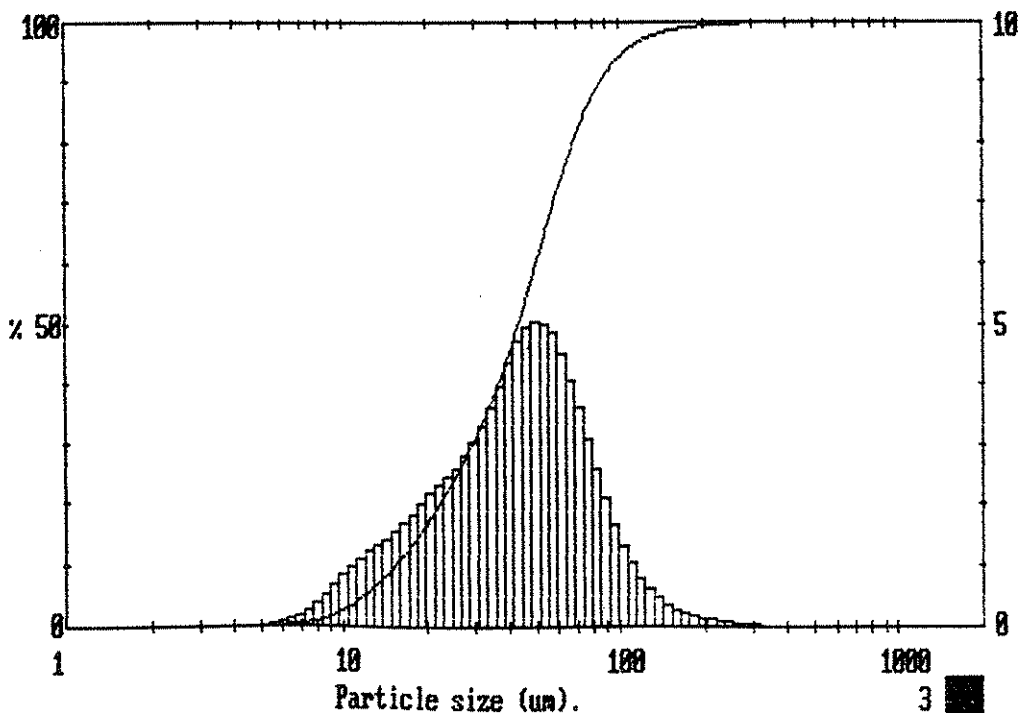
Bilaga 5.A. Volymfördelning av dropparna för högvolumspruta
 Droppstorleksmätning med Malvern laserinstrument

MALVERN Instruments SB.88

högtryck, munstycke 0,8 mm, 80 bar

1715 lds 15008bm

High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	Span
564	100	254	99.8	114	96.4	51.3	62.4	23.1	21.3	10.4	3.3	D[4,3] 48.17µm
524	100	236	99.8	106	95.4	47.7	57.4	21.4	19.0	9.64	2.4	
488	100	219	99.7	98.6	94.1	44.4	52.4	19.9	16.8	8.97	1.7	D[3,2] 30.97µm
454	100	204	99.6	91.7	92.4	41.2	47.7	18.5	14.7	8.34	1.2	
422	100	190	99.4	85.3	90.2	38.4	43.3	17.2	12.9	7.76	0.8	D[V,0.9] 84.69µm
392	100	176	99.2	79.3	87.6	35.7	39.3	16.0	11.1	7.21	0.5	
365	100	164	99.0	73.8	84.5	33.2	35.7	14.9	9.5	6.71	0.3	D[V,0.1] 15.24µm
339	100	153	98.7	68.6	80.9	30.8	32.3	13.9	8.1	6.24	0.2	
315	100	142	98.4	63.8	76.8	28.7	29.3	12.9	6.7	5.80	0.1	D[V,0.1] 42.75µm
293	99.9	132	97.9	59.3	72.3	26.7	26.5	12.0	5.4			
273	99.9	123	97.3	55.2	67.4	24.8	23.8	11.2	4.3			
Source = :Sample		Beam length = 60.0 mm		Model indp		Log. Diff. = 3.314		Volume Conc. = 0.0259%		D[V,0.5] 42.75µm		
Focal length = 300 mm		Obscuration = 0.7778		Volume distribution		Sp.S.A 0.1937 m ² /cc.						
Presentation = lds												



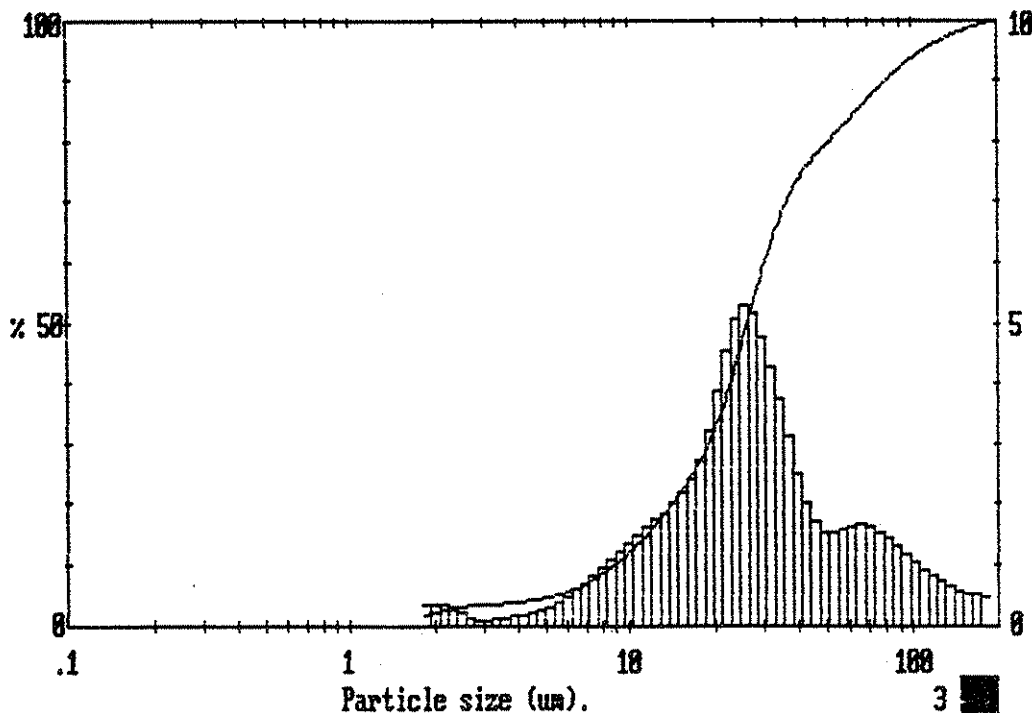
Bilaga 5.B. Volymfördelning av dropparna för lågvolymsspruta
 Droppstorleksmätning med Malvern laserinstrument

MALVERN Instruments SB.8B

kalldimning, 2,0 munstycke för kärningen

1715 lds 15008bm

High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	Span
												2.72
188	100	84.5	91.1	38.0	72.2	17.1	26.1	7.69	8.1	3.46	3.7	D[4,3]
175	99.5	78.6	89.7	35.4	69.0	15.9	23.7	7.15	7.3	3.21	3.6	36.10µm
163	99.0	73.1	88.1	32.9	65.3	14.8	21.5	6.65	6.5	2.99	3.5	
151	98.4	68.0	86.5	30.6	61.0	13.7	19.5	6.18	5.9	2.78	3.4	D[3,2]
141	97.8	63.2	84.8	28.4	56.2	12.8	17.6	5.75	5.4	2.59	3.3	13.59µm
131	97.2	58.8	83.1	26.4	51.0	11.9	15.8	5.35	5.0	2.40	3.1	
122	96.4	54.7	81.6	24.6	45.7	11.1	14.2	4.97	4.7	2.24	2.8	D[v, 0.9]
113	95.6	50.8	80.0	22.9	40.6	10.3	12.7	4.62	4.4	2.08	2.5	79.87µm
105	94.7	47.3	78.4	21.3	36.0	9.56	11.4	4.30	4.2	1.93	2.1	
97.8	93.6	44.0	76.7	19.8	32.1	8.89	10.1	4.00	4.0			D[v, 0.1]
90.9	92.5	40.9	74.7	18.4	28.9	8.27	9.1	3.72	3.9			8.81µm
Source = :Sample		Beam length = 40.0 mm		Model indep								D[v, 0.5]
Focal length = 100 mm		Log. Diff. = 3.577		Obscuration = 0.2272		Volume Conc. = 0.0029%						26.08µm
Presentation = lds		Volume distribution		Sp.S.A 0.4417 µ²/cc.								



Bilaga 5.C. Antalsfördelning av dropparna för högvolymspruta
 Droppstorleksmätning med Malvern laserinstrument

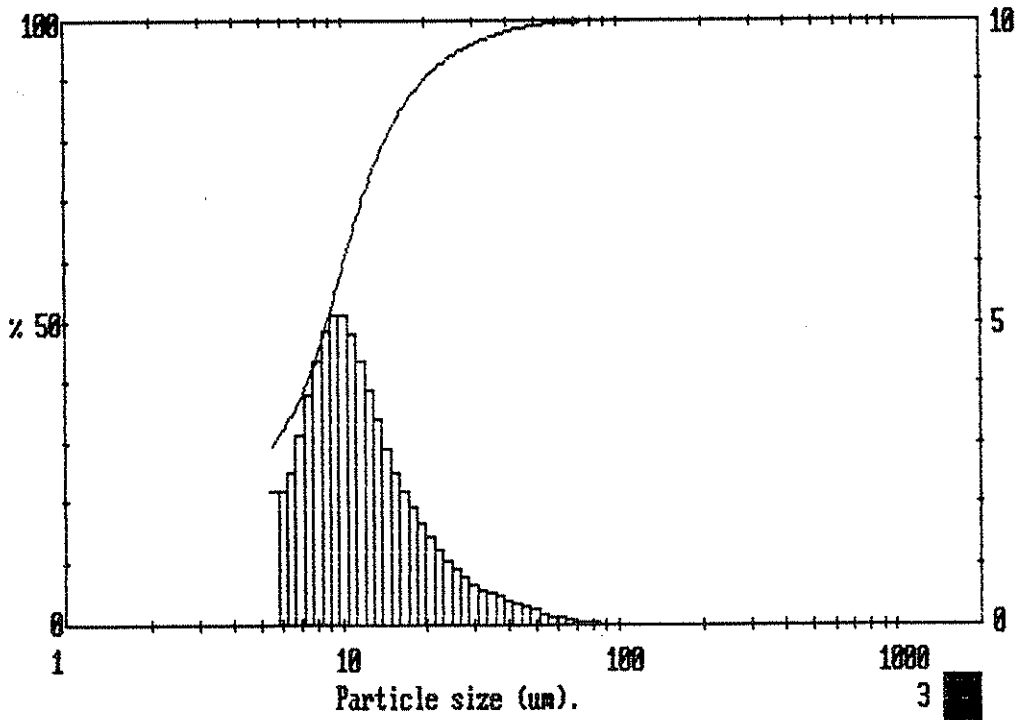
MALVERN Instruments SB.08

högtryck, munstycke 0,8 mm, 80 bar

1715 lds 15008bm

High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	Span
564	100	254	100	114	100	51.3	99.3	23.1	92.9	10.4	62.5	D[4,3]
524	100	236	100	106	100	47.7	99.0	21.4	91.7	9.64	57.3	48.17µm
488	100	219	100	98.6	100	44.4	98.7	19.9	90.2	8.97	52.2	
454	100	204	100	91.7	100	41.2	98.4	18.5	88.5	8.34	47.3	D[3,2]
422	100	190	100	85.3	100	38.4	98.0	17.2	86.6	7.76	42.9	30.97µm
392	100	176	100	79.3	99.9	35.7	97.5	16.0	84.4	7.21	39.1	
365	100	164	100	73.8	99.9	33.2	97.0	14.9	81.9	6.71	36.0	D[V,0.9]
339	100	153	100	68.6	99.8	30.8	96.4	13.9	79.0	6.24	33.5	84.69µm
315	100	142	100	63.8	99.7	28.7	95.7	12.9	75.6	5.80	31.3	
293	100	132	100	59.3	99.6	26.7	94.9	12.0	71.7			D[V,0.1]
273	100	123	100	55.2	99.5	24.8	94.0	11.2	67.3			15.24µm

Source =	:Sample	Beam length =	60.0 mm	Model	indp
Focal length =	300 mm	Log. Diff. =	3.314	Volume Conc. =	0.0259%
Presentation =	lds	Obscuration =	0.7778	Sp.S.A	0.1937 µ²/cc.
		Number distribution			



Bilaga 5.D. Antalsfördelning av dropparna lågvolymspruta
 Droppstorleksmätning med Malvern laserinstrument

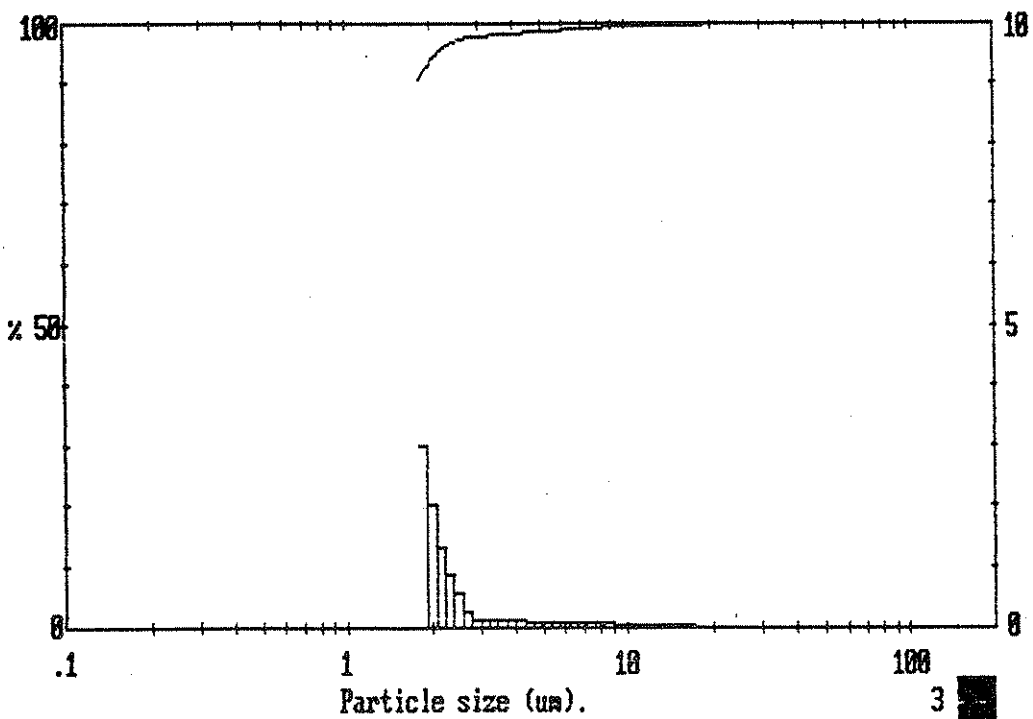
MALVERN Instruments SB.88

kalldosning, 2,0 μnstycke 1:2-körningen

1715 lds 15008ba

High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	High Size	Under %	Span
188	100	84.5	100	38.0	100	17.1	99.9	7.69	99.3	3.46	98.2	DI[4,31
175	100	78.6	100	35.4	100	15.9	99.8	7.15	99.2	3.21	98.0	36.10μm
153	100	73.1	100	32.9	100	14.8	99.8	6.65	99.2	2.99	97.9	DI[3,21
151	100	68.0	100	30.6	100	13.7	99.8	6.18	99.1	2.78	97.8	13.59μm
141	100	63.2	100	28.4	100	12.8	99.7	5.75	99.0	2.59	97.5	DI[2,0.91
131	100	58.8	100	26.4	100	11.9	99.7	5.33	98.9	2.40	96.9	79.87μm
122	100	54.7	100	24.6	99.9	11.1	99.7	4.97	98.8	2.24	96.0	DI[2,0.11
113	100	50.8	100	22.9	99.9	10.3	99.6	4.62	98.7	2.08	94.7	8.81μm
105	100	47.3	100	21.3	99.9	9.56	99.5	4.30	98.5	1.93	92.7	DI[2,0.51
97.8	100	44.0	100	19.8	99.9	8.89	99.5	4.00	98.4			26.08μm
90.9	100	40.9	100	18.4	99.9	8.27	99.4	3.72	98.3			

Source =	:Sample	Beam length = 40.0 mm	Model indp
Focal length = 100 mm	Obscuration = 0.2272	Log. Diff. = 3.577	Volume Conc. = 0.0029%
Presentation = lds	Number distribution	Sp.S.A 0.4417 #2/cc.	



Tabell A. Vinklozolinhalter (mg/m²) efter sprutning med lågvolyms-spruta (kalldimningsaggregat)

dag efter sprutning (sprutdag = 0)	blad	golv	vägg
1	3.90		
1	3.50	9.20	3.20
1	0.13		
2	5.30		
2	3.00		
2	0.88		
3	3.20		
3	2.50	1.10	2.60
3	2.60		
4	4.20		
4	3.10		
4	1.80		
6		3.90	0.35
7	2.60		
7	2.00		
7	0.42		

Tabell B. Vinklozolinhalter efter sprutning med högvolyms-spruta (mg/m²)

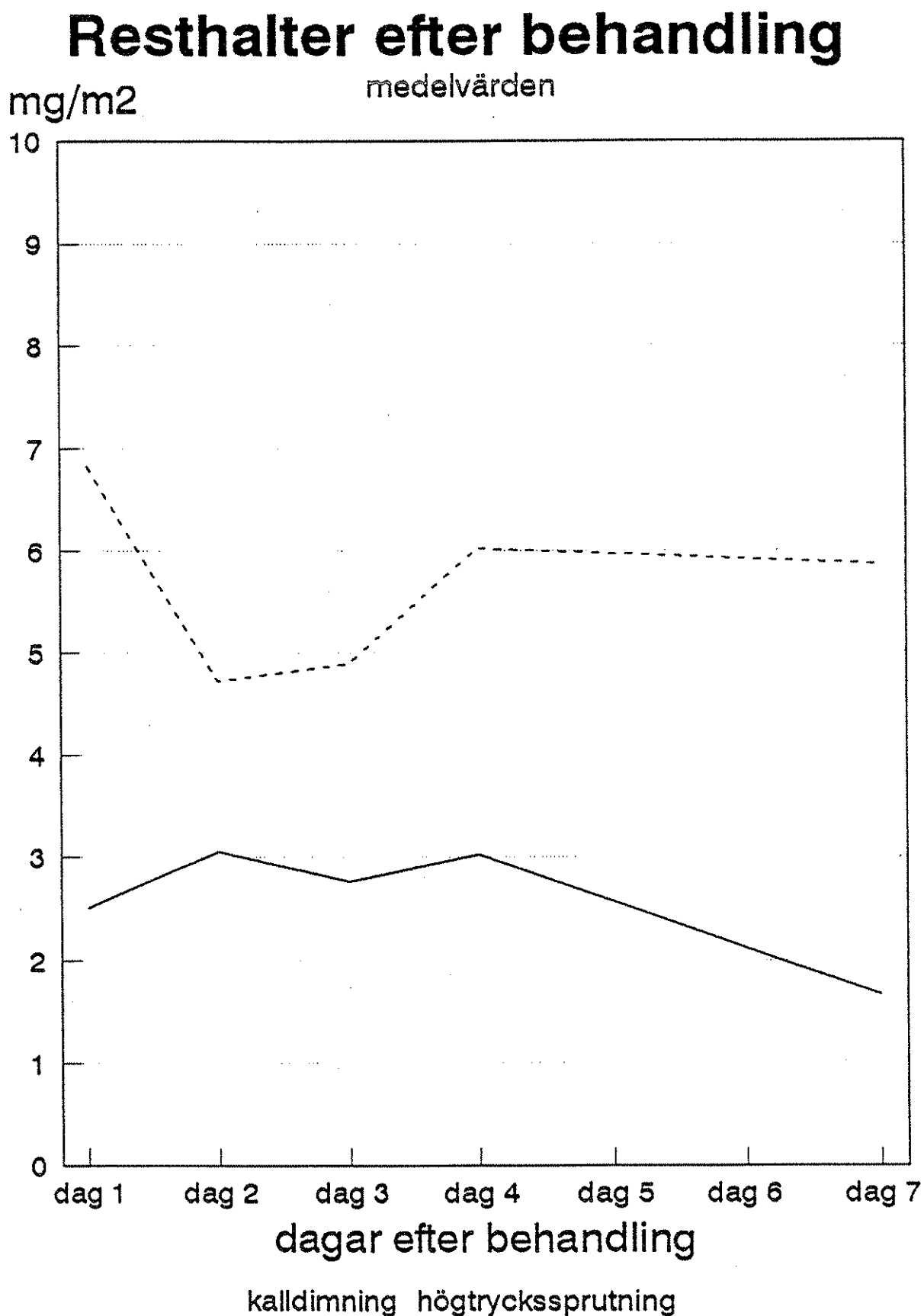
dag efter sprutning (sprutdag = 0)	blad	golv	vägg
1	8.10		
1	8.50	29.00	1.80
1	3.90		
2	7.80		
2	1.80		
2	4.60		
3	6.40		
3	6.00	35.00	3.50
3	2.30		
4	9.60		
4	5.00		
4	3.50		
6		33.00	2.50
7	8.10		
7	6.00		
7	3.50		

Tabell C. Triadimefonhalter (mg/m²) efter sprutning med lågvolyms-spruta.

dag efter sprutning (sprutdag = 0)	blad	golv	vägg
1 1 1	ej mätbart ej mätbart ej mätbart	0.09	0.09
2 2 2	ej mätbart 0.026 0.018		
3 3 3	0.035 0.026 ej mätbart	0.044	0.039
4 4 4	0.018 ej mätbart ej mätbart		
6	-	0.009	0.009
7 7 7	0.009 ej mätbart ej mätbart		

Tabell D. Triadimefonhalter (mg/m²) efter sprutning med högvolyms-sprutning

dag efter sprutning (sprutdag = 0)	blad	golv	vägg
1 1 1	0.14 0.074 0.039	0.12	0.10
2 2 2	0.074 0.004		
3 3 3	ej mätbart ej mätbart ej mätbart	0.09	0.05
4 4 4	0.032 0.075 ej mätbart		
6		0.042	0.02
7 7 7	(0.098) (0.10) (0.22)		

Resthalter av vinklozolin på blad efter behandling mg/m²

Klimatkurvor för den 14/9 1991 under försöksperiod

