

Bekæmpelsesmiddel forskning fra Miljøstyrelsen
Nr. 73 2003

Handskers beskyttelsesevne ved arbejde med pesticider i jordbrugene, samt modeller for håndeksponering

Erik Kirknel og Pia Sjelborg
Danmarks JordbrugsForskning,
Forskningscenter Flakkebjerg

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

INDHOLD	3
FORORD OG ERKENDELSER	5
SAMMENDRAG	7
SUMMARY AND CONCLUSION	11
1 INDLEDNING	13
1.1 BAGGRUND	13
1.1.1 Eksponeringsmodeller i Europa og Nordamerika.	13
1.1.2 Beskyttelsesevne for beklædning	15
1.2 PROJEKTETS PROBLEMFORMULERING OG HYPOTESER	16
1.2.1 Problemstilling, bred beskrivelse af problem	16
1.2.2 Formål, hvorfor ?	17
1.2.3 Problem, hvad mangler ?	17
1.2.4 Problemformulering, hvad vil projektet søge svar på ?	17
1.2.5 Hypoteser	17
1.3 METODER	18
1.3.1 Måling af hudeksponering	18
1.3.2 Den praktiske udførelse af forsøgene	19
1.3.3 Kodning, emballering, transport, opbevaring af prøver	25
1.3.4 Kemisk analyse	26
1.3.5 Statistisk behandling af resultater	31
2 RESULTATER	33
2.1 METODEVALG OG METODEKRITIK	33
2.1.1 Måling af hudeksponering	33
2.1.2 Kemisk analyse	36
2.2 BESKYTTELSE VED BRUG AF HANDSKER	38
2.2.1 Landbrug	38
2.2.2 Væksthus	48
2.2.3 Analyse af data fra landbrug og væksthus	63
2.3 EKSPONERINGSMODELLER	68
2.3.1 Landbrug	68
2.3.2 Væksthus	71
3 DISKUSSION	79
3.1 BESKYTTELSE VED BRUG AF HANDSKER	79
3.1.1 Landbrug	79
3.1.2 Væksthus	81
3.2 EKSPONERINGSMODELLER	82
3.2.1 Landbrug	82
3.2.2 Væksthuse	84
4 KONKLUSIONER	87
4.1 BESKYTTELSE VED BRUG AF HANDSKER	87
4.1.1 Nitrilhandsker	87
4.1.2 Latex- og letnitrilhandsker	88

4.2	EKSPONERINGSMODELLER	88
4.2.1	<i>Landbrug</i>	88
4.2.2	<i>Væksthuse</i>	89
5	PERSPEKTIVERING	91
6	LITTERATUR	93
7	BILAG	97

Forord og erkendelser

I 1998 indkaldte Ministeriet for Miljø og Energi ansøgninger til projekter indenfor området pesticiders effekt på miljø og sundhed. Et af områderne der i dette udbud blev peget på var værnemidlers betydning for beskyttelse af arbejdere der håndterede pesticider i jordbrugene. Her underforstås både udsprøjtning af pesticider samt arbejde med sprøjtede kulturer.

Danmarks JordbrugsForskning indsendte en ansøgning som indeholdt forslag om undersøgelse af handskers effekt som personligt værnemiddel. Ansøgningen blev bevilget.

Undersøgelserne er primært foretaget under praktiske forhold. Forsøgsværterne blev af os lovet fuld anonymitet i publikationer og det er desværre af denne grund ikke muligt at takke den enkelte forsøgsvært ved navns nævnelse. Alle bringes en tak for deres medvirken, uden hvilken forsøgene ikke kunne gennemføres.

En særlig tak bringes til laborant Bente Birgitte Laursen som har ydet en uvurderlig indsats i projektet.

Den nedsatte følge/styringsgruppe blev sammensat således:

Jørn Kirkegaard, Miljøstyrelsen (formand)
Marianne Serritslev, Miljøstyrelsen
Thomas Schneider, Arbejdsmiljøinstituttet
Flemming Lander, Direktoratet for Arbejdstilsynet

Projektdeltagere, alle Forskningscenter Flakkebjerg:
Erik Kirknel, (projektansvarlig) udførelse af forsøgene.

Tlf.: +45 58 11 33 00 erik.kirknel@agrsci.dk

Pia Sjelborg, udførelse af de kemiske analyser

Tlf.: +45 58 11 33 00 pia.sjelborg@agrsci.dk

Jørgen Jakobsen,
Niels Henrik Spliid

Sammendrag

I den risikovurdering som Miljøstyrelsen foretager ved registreringsansøgninger for pesticider, anvendes især i de indledende trin modeller for eksponering af sprøjtemandskab og arbejdere som håndterer sprøjtede kulturer især i væksthuse. Der eksisterer ikke sådanne modeller bygget op på baggrund af danske forhold. Meget få eksponeringsdata er til rådighed for en sådan modelopbygning, så udenlandske modeller sammenlignelige med danske forhold må tages i anvendelse. I Europa findes der en Britisk, en Tysk en Hollandsk og forslag til en fælles Europæisk eksponeringsmodel (EUROPOEM).

Det er tilsigtet at lave disse modeller således at de dækker alle pesticider (generic model). Modellerne er delt op efter hvorledes pesticiderne er formuleret (pulver, flydende), forskelligt sprøjteudstyr samt forskellige arbejdsprocesser. Modellerne lider under at de ikke tager hensyn til lokale kulturforhold, klima o.l. Men dette var heller ikke meningen. Kun at foretage en "worst case" vurdering. Senere i risikovurderingen kunne lokale eller andre mere specifikke forhold vurderes.

I modellerne indgår der beskyttelsesfaktorer for hvor godt personlige værnemidler beskytter den pågældende arbejder. Det vigtigste personlige værnemiddel i denne forbindelse er handsker. I landbrugssprøjtninger får sprøjtemandskab langt mere på kroppen, inklusiv hænderne, ved fyldning af sprøjtetank (85-95%), end ved udsprøjtning (5-15%). Ved fyldning af sprøjtetank modtager hænderne ca. 90-95% af eksponeringen. Der er ikke generel enighed i Europa om hvor godt beskytteshandsker beskytter brugeren under praktiske forhold. Derfor har Miljøstyrelsen ønsket dette området belyst.

I de foreliggende undersøgelser er svampemidlet Amistar (aktive stof azoxystrobin) anvendt i næsten alle undersøgelserne. Resultaterne fra undersøgelserne konkluderer at langskafte svære nitrilhandsker gav en handskebeskyttelse på 97% både ved fyldning af traditionel sprøjtetank i landbruget samt ved det kombinerede scenarium i væksthuse, fyldning af tank og efterfølgende udsprøjtning. Denne handskebeskyttelse var dog betinget af en potentiel hudeksponering på fra 1 – 45 mg. Ved en potentiel eksponering fra 0,05 mg til 1 mg beskyttede disse handsker 92%. Den potentielle eksponering i disse to scenarier var i undersøgelserne fra 0 – 45 mg.

Potentiel eksponering er sum af den eksponering som **totalt** kan registreres på forsøgspersonen ved forsøgets ophør. Den aktuelle eksponering er den eksponering **som når den bare hud**. Beskyttelsen er forholdet imellem disse to størrelser.

Ved udsprøjtning i landbruget af den således fyldte tank, var den potentielle eksponering fra 0 – 1 mg og handskebeskyttelsen 80%.

Modelforsøg har vist at når handsker tages af og på, skal der vises påpasselighed. Rør ikke med den bare hånd på handskens yderside. Skyl handsken udvendigt med rent vand inden de tages af.

De angivne beskyttelsesevner for denne type handske gælder kun ifald handskerne kun bruges 1 arbejdsdag. Nye handsker skal tages i brug hver dag.

Det er vigtigt at sørge for at handskernes åbning er dækket af et jakkeærme eller et skjorteærme for at forhindre pesticider i at trænge ind på den bare hånd ad denne vej.

To typer engangshandsker, en latexhandske samt let nitrilhandske blev undersøgt ved arbejde med sprøjtede planter i væksthuse (re-entry). Latexhandsken ydede en beskyttelse på 93%, let nitrilhandsken 97%. Den 4% forskel var grundet gennembrud af azoxystrobin i latexhandsken inden for en periode på 2 timer. Let nitrilhandsken havde ikke gennembrud af azoxystrobin indenfor 2 timer. De resterende 3% for begge handsketyper skyldes eksponering af den bare hånd ved aftagning af handskerne. Ud af 57 par handsker, var der efter forsøgene huller i 17 enkelte latexhandsker, kun 6 enkelte let nitrilhandsker var hullede. Ved anvendelse af handsker i re-entry, er det vigtigt at handskerne er undersøgt for gennembrud af det pågældende pesticid for at undgå eksponering.

Projektet kunne opstille eksponeringsmodeller for hænder i 3 scenarier ved arbejde med pesticider. Modellerne består af beregning af potentiel og aktuel eksponering når det er kendt hvor stor en mængde pesticid som der håndteres:

Fyldning af sprøjtetank med pesticider ved hydraulisk bomsprøjte i landbrug:
5 mg potentiel eksponering/kg aktivt stof håndteret
0.1 mg aktuel eksponering/kg aktivt stof håndteret

Udsprøjtning af sprøjtetank med pesticider ved hydraulisk bomsprøjte i landbrug:
0.15 mg potentiel eksponering/kg aktivt stof håndteret
0.015 mg aktuel eksponering/kg aktivt stof håndteret

Fyldning af sprøjtetank med pesticider og efterfølgende udsprøjtning i væksthuse med håndholdt sprøjteudstyr:
25 mg potentiel eksponering/kg aktivt stof håndteret
0,7 mg aktuel eksponering/kg aktivt stof håndteret

Til vurdering af re-entry arbejderes eksponering, er det vigtigt at kende til den mængde pesticid som ligger løst bundet på bladoverfladen og som kan smitte af på hænderne ved berøring (DFR, Dislodgeable Foliar Residue). For azoxystrobin var denne dosis normaliseret til kg aktivt stof/ha, og målt indenfor 24 timer efter sprøjtning, $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{kg}$ aktivt stof/ha (90% fraktil). Til forståelse af denne dosis afsættes på en vandret flade der sprøjtes med 1 kg aktivt stof/ha, $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Yderligere er det vigtigt at vide hvor mange "cm² bladoverflades-løst-bundne-rester-af-det-udsprøjtede-pesticid" arbejderen får på hænderne pr time ved re-entry. Denne transfer koefficient, TK, har enheden cm²/t. For 15 kulturer hovedsagelig bestående af potteplanter som der blev taget stiklinger af, plantet stiklinger, klargøring af planter til pakning men også agurkplukning, fandt vi som gennemsnit (75% fraktil) TK- værdier på 1,033 cm²/t.

DFR * TK = potentiel eksponering i $\mu\text{g}/\text{t}$ for re-entry. Ved risikovurdering kan vælges andre fraktiler end 75% ved beregning af den potentielle eksponering.

Summary and conclusion

In the risk assessment of pesticide handling in agriculture, carried out by the Danish Environmental Protection Agency, different models are used in estimating the dermal exposure to which spraying crew and people who work with sprayed plants (re-entry) are exposed to pesticides. There are only few Danish data for this area. Instead, one has to use models that are made under conditions aiming to be comparable with Danish conditions. British, German, Dutch, and by now, common European models are available. The models are generic models and do not consider specific local cultivation conditions. The models are regarded as being a starting point in the risk assessments and will ideally result in knowledge as to whether a pesticide, for which there has been an application for registration for a specific purpose, e.g. spraying in grain against fungus diseases, exposes the spraying crew to higher exposure than permitted.

The Danish Environmental Protection Agency has expressed a wish for better knowledge as to the protective ability of the glove types used in Danish agriculture, including greenhouses. Hand protection is important when handling pesticides. There is general agreement that 85-95% of the potential exposure to which a sprayer in agriculture is exposed, occurs at the filling of the spraying tank with pesticides. 5-15% of the potential exposure happens during the spraying of the tank liquid. 90-95% of the exposure that he gets on his whole body at the filling of the tank gets on his hands. Therefore, hand protection is an important factor in this working environment.

In studies performed under practical conditions with the fungicide Amistar (active ingredient azoxystrobin), long-sleeved nitrile gloves have given a hand protection of about 97% at the filling of a tank with a hydraulic boom sprayer in agriculture or at the filling of the spraying tank and subsequent spraying of the spraying liquid in a greenhouse with handheld equipment when the potential exposure was between 1 and 45 mg. In the interval from 50 µg to 1 mg potential exposure, the gloves gave 92% protection. When spraying with hydraulic boom sprayer in agriculture, the protection was 80%. This scenario showed a potential exposure up to 1 mg in the experiments. That is to say that the percentage glove protection depended on the level of potential exposure. The potential exposure is the dose that you totally get on the whole body, bare skin as well as clothes. The actual exposure is the exposure that reaches the skin, either by direct contact or through protective clothing.

Model experiments have shown that special attention must be paid at the change of protective gloves. The actual exposure increases if one touch the outside of an exposed glove with the bare hand.

This protective ability for nitrile gloves only applies if a new pair of gloves is used every day. It has appeared that pesticides probably entered the bare hand even at the opening of this long-sleeved glove round the actual protective glove material.

In the work with sprayed plants (re-entry) in greenhouses, we tested a light nitrile glove and a latex glove. The light nitrile glove gave a protection of 97%

for a 2-hour period. The latex glove gave 93% protection. We could not measure any penetration of the light nitrile glove with azoxystrobin, but a 4% break-through was registered in the latex glove in a 2-hour period. For both glove types, we have explained the remaining 3% by the fact that this exposure was transferred to the bare hand when the gloves were taken off. To a great extent, this dose can be avoided by taking care when the gloves are taken off. The gloves must be regarded as disposable gloves for a period of 2 hours for re-entry work. 2 hours fit a working period when lunch and coffee breaks are to be taken. Furthermore, the latex gloves had inferior physical stability. 17 single gloves out of 57 pairs of latex gloves were damaged compared to 6 single light nitrile gloves after 2 hours.

It is important that information about the penetration of pesticides in protective gloves is available, when recommending gloves.

Hand exposure models for tank filling in agriculture (hydraulic boom sprayer):

5 mg potential exposure/kg a.i. handled
0.1 mg actual exposure/kg a.i. handled

Hand exposure models for spraying in agriculture (hydraulic boom sprayer):

0.15 mg potential exposure/kg a.i. handled
0.015 mg actual exposure/kg a.i. handled

Hand exposure models for tank filling and spraying in greenhouses (handheld spraying equipment):

25 mg potential exposure/kg a.i. handled
0,7 mg actual exposure/kg a.i. handled

For the risk assessment of re-entry in green houses, knowledge is required as to how much pesticide occurring loosely bound to the plant surfaces (DFR, dislodgeable foliar residue) one has to work with. For azoxystrobin this value varies according to culture, but a 90% percentile was found to be about 3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{kg a.i./ha}$ within 24 hours after spraying.

For estimation of the potential hand exposure at re-entry work in greenhouses, transfer coefficients, TC, that are characteristic of the type of work performed are required together with DFR (dislodgeable foliar residue). TC's for 15 cultures of ornamental potted plants (making cuttings, planting cuttings, nursing and prepare for packing and packing) and cucumbers (picking), was found to be 1,033 cm^2/t at the 75% percentile.

1 Indledning

1.1 Baggrund

1.1.1 Eksponeringsmodeller i Europa og Nordamerika.

Litteraturen indeholder utallige kilder der beskriver og kvantificerer eksponeringer af arbejdere der håndterer pesticider så som blanding/fyldning af tank, udsprøjtning og håndtering af den sprøjtede afgrøde. Både i Europa og Nordamerika har disse publikationer dannet grundlag for databaser og eksponeringsmodeller, der anvendes i risikovurderingen. I Europa har der i nogen tid eksisteret tre modeller som grundlæggende er opbygget forskelligt. I Nordamerika var USA og Canada fælles om en model. Tabel 1.1.1-1 viser hovedkarakteristika ved de fire modeller.

Prediktiv eksponeringsmodel	Informationskilde	Region hvor datamaterialet er indsamlet	Kilder
Den Tyske model	Hovedsagelig studier udført af den tyske industri.	Tyskland	Lundejn et al. 1992
Den Hollandske model	Data fra litteraturen. Enkelte udført af hollandske universiteter og myndigheder.	Internationale litteratur samt litteratur fra Holland.	Van Hemmen 1992; van Golstein Brouwers et al. 1996.
Den Engelske model (POEM, Predictive Operator Exposure Model)	Hovedsagelig fra industrien eller igangsat af myndigheder.	Undersøgelser foretaget i England	JMP, 1986; PSD, 1992
Nordamerikansk model (PHED, Pesticide Handlers Exposure Database.	Fra universiteter, myndigheder og industrien.	Undersøgelser foretaget i Nordamerika.	PHED, 1992

Tabel 1.1.1-1 Oversigt over de vigtigste eksponeringsmodeller anvendt i Europa og USA

Med midler fra Nordisk Ministerråd har Kangas og Sihvonen 1996, foretaget en sammenligning af de fire modeller. Modellerne virkede forskelligt ved test med forskellige pesticider. Ved introduktion af Direktiv 91/414/EC opstod behovet for en harmonisering i beregningsgrundlaget for eksponering. For at få udviklet en forbedret og ensartet model, som kunne anvendes af alle medlemsstaterne, nedsatte EU en ekspertgruppe (AIR3 CT93-1370). Resultatet fra denne gruppes arbejde, (Modellen EUROPOEM, European Predictive Operator Exposure Model) er just blevet færdig i en første version. Denne indeholder de mest almindelige scenarier for "mixer/loader" samt "sprayer".

EUROPOEM's ekspertgruppe sørgede især for at de studier som indgik i databasen blev valideret. En for skrap validering ville resultere i at kun meget få publikationer ville blive accepteret. Det anbefales at fremtidige studier bliver udført efter et af EUROPOEM udarbejdet Guidance dokument

(initieret af Graham Chester, Zeneca), nu publiceret som en OECD protokol, (OCDE/GD, 1997) .

Ved en risikovurdering anvendes først konservative eksponeringsværdier (surrogate values) udledt af databasen for det ønskede scenarium. Hvis risikovurderingen på dette trin ender med at yderligere informationer ikke er nødvendige, kan produktet godkendes. I modsat fald kan databasen give mere detaljerede oplysninger om scenariet ved at nærlæse de enkelte rapporter som udgør databasen. Evt. nye markforsøg kan kræves udført.

EUROPOEM tilbyder sådanne første trins vurderinger på basis af enten målt eksponering pr kg aktivt stof (mg/kg a.s.) eller volumen pr tidsenhed (ml sprøjteopløsning /time).

Denne første version af EUROPOEM indeholder 40 validerede undersøgelser som i store træk dækker de mest almindelige scenarier for fyldning af sprøjtetank og udsprøjtning af pesticider i dansk jordbrug. De 40 undersøgelser indeholder i alt 750 datapunkter, ikke inkluderet gentagelser. Datapunkterne består af mere end 200 blander-, 450 sprøjte- og 80 kombinerede blande/sprøjtescenarier.

Ved anvendelse af de ovenfor omtalte "surrogate values", er der i gennemsnit for databasen angivet repræsentative fordelinger af eksponeringer ved forskellige scenarier i tabel 1.1.1-2

Det ses af tabel 1.1.1-2, at for det hyppigst anvendte sprøjteudstyr i dansk jordbrug, er hænderne i gennemsnit eksponeret med 95% af den totale potentielle eksponering.

Formulering	Udstyr	Fordeling af potentiel eksponering i procent				
		Hænder	Arme	Hoved	Bryst	Ben
WP	Traktormont.	40*	60*			
	Håndbåren	Ingen data				
WG	Traktormont.	35*	65*			
	Håndbåren	75*	25*			
EC	Traktormont.	95	5			
	Håndbåren	75	25			

*) lav konfidens værdi
 WP Wettable powder
 WG Wettable granule
 EC Emulsifiable concentrate (emulsioner)

Tabel 1.1.1-2 Oversigt over eksponeringer af kroppen ved anvendelse af forskelligt sprøjteudstyr, sprøjtemåder samt formuleringer. EUROPOEM

Ingen af de fire europæiske modeller indeholder data for re-entry arbejde, d.v.s. arbejde med pesticidbehandlede planter. Dette område vil være genstand for næste fase i udvikling af EUROPOEM II som bliver rapporteret december 2002. Denne nye version af EUROPOEM vil ligeledes indeholde en opdatering af den første version af EUROPOEM. Re-entry undersøgelser er i Europa især blevet foretaget i væksthuse under arbejde med pesticidbehandlede pottplanter, snitblomster, tomater og agurker. van Hemmen et al.1995, har publiceret et udtømmende review om dette emne. Konklusionen er at langt den overvejende del af den potentielle eksponering, er håndeksponering. Re-entry undersøgelser i danske pottplantegartnerier rapporteret af Kirknel et al 1997, konkluderer at "hænderne var generelt den kropsdel som modtog langt den største dosis pesticid på huden (11-100% af

total potentiel eksponering), men i nogle forsøg var den potentielle eksponering på krop-hænder lige så stor som på hænderne". Men ligesom i andre scenarier var håndeksponeringen her, den dominerende. En eksponeringsmodel for danske potteplantedgartnerier blev hovedkonklusionen af dette arbejde. Modellen konkluderer at re-entry-arbejderen er udsat for en potentiel eksponering som svarer til hvad der forefindes af løst bundet pesticid på 7.000 cm² bladareal/ time.

1.1.2 Beskyttelsesevne for beklædning

Et værnemiddels beskyttelsesevne angives ofte i % og defineres som:

$$100\% - \frac{\text{Aktuel eksponering} * 100}{\text{Potentiel eksponering}},$$

se afsnit 1.3.1 for definitioner.

I modellerne anvendes forskellige beskyttelsesevner både for forskellige men også for den samme type beskyttelsesbeklædninger. Beskyttelsesevnen er i nogen grad en blanding af rene materialeafprøvninger og resultater fra forsøg under praktiske forhold. Den tyske model anvender kun testmetoder for materialeegenskaber (EN 374-3 og BBA-/3-3/2), når handskers beskyttelsesevne skal angives. Disse testmetoder undersøger kun gennembruddet for organiske opløsningsmidler og undersøger ikke de aktuelle pesticider. Dette sker ud fra det koncept at de mindre (opløsningsmiddel)molekyler er de første til at gennembryde handsken. Undersøgelser af handskers beskyttelsesevne under praktiske forhold indgår ikke i den tyske model.

I tabel 1.1.2-1 er sammenstillet initialværdier (default) for beklædningers beskyttelsesevne, Brouwer et al. 1993; EUROPOEM, 1997). Værdierne anvendes generelt i EU i risikovurderingen, men er ikke nødvendigvis repræsentative.

Beskyttelsesudstyr og arbejdsproces	Tyskland *	UK **	Californien ***	EUROPOEM ****
	Beskyttelsesevne			
Handsker				
Generelt	99%		90%	90%
Blanding/fyldning af WG		99%		
Blanding/fyldning af SC (susp. Koncentrater)		95%		
Blanding/fyldning af EC		90%		
Ved sprøjtning		90%		
Andet beskyttelsesbekl.				
Skjorte m. l. ærmer, lange benkl.		Var.		95%
Blanding/fyldning/ Sprøjtning			90%	
Alm beklædning, høst			75%	
Overall/coverall med støvler	95%		90%	90%
Coverall type 3	100%			
Regntøj			95%	
Bredskygget hat	50%			
Ansigtbeskyttelse	95%			
Halvmaske med filter	80%			

*) Lunde et al. (1992)

**) JMP (1986)

***) Brodberg and Sandborn (1992); Thongsinthusak et al. (1990)

****) Europoem (1997)

Tabel 1.1.2-1 Beskyttelsesevner for beklædning og beskyttelsesudstyr ved pesticideksponering.

Reduktionen af den potentielle håndeksponering er således fra 90-99% afhængig af land og arbejdssituation.

Gode data for handskers beskyttelsesevne er en mangelvare i både EUROPOEM og PHED. Det var planlagt at sådanne data skulle præsenteres i EUROPOEM II, men man nåede ikke så langt inden projektet afsluttedes december 2002. Ved ekstraktion af datakombinationer skal man sikre sig at de fremkomne ønskede forskelle på datasættene er realistiske. Dette er sjældent tilfældet i de to nævnte databaser, eller i nogen database generelt, når spørgsmålet om handskers beskyttelsesevne ønskes belyst. Oftest tages "potentiell eksponering af handske" fra en undersøgelse, "aktuel eksponering" fra en anden undersøgelse. Fejlen er svær at undgå, da databasen ikke kan tage højde for at der samles data fra forskellige undersøgelser. Her har den specifikke undersøgelse sin styrke, ifald den er beskrivende i sin forsøgsdesign samt har en høj kvalitet.

Der er således behov for mere præcise undersøgelser af handskers beskyttelsesevne under praktiske forhold.

1.2 Projektets problemformulering og hypoteser

1.2.1 Problemstilling, bred beskrivelse af problem

Ved registreringsprocessen af pesticider som foretages af Miljøstyrelsen er det et problem at der mangler gode data for hvor godt beskyttelsesbeklædninger beskytter arbejdere som håndterer pesticider, både ved fyldning af tank, udsprøjtning på kulturerne og ved arbejde med de sprøjtede kulturer. Handskers beskyttelsesevne er særlig vigtige data, da hænderne er den kropsdel som generelt eksponeres mest ved arbejdet med pesticider. Disse

data skal anvendes ved risikovurderingen af pesticidets anvendelse i praksis. Endvidere mangler der gode undersøgelser som angiver eventuelle forskelle på de mest anvendte handsketyper. Er der endvidere adfærdsfaktorer som påvirker handskernes beskyttelsesevne?

1.2.2 Formål, hvorfor ?

I risikovurderingen anvendes **eksponeringsmodeller** til estimering af hvilke pesticiddoser jordbrugere får på kroppen under håndtering af pesticider eller ved arbejde med pesticidbehandlede afgrøder. I de tilfælde hvor de beregnede doser overskrider grænseværdierne for den acceptable dosis (AOEL, Acceptable Operator Exposure Level), er der en mulighed for at reducere eksponeringen, for eksempel ved anvendelse af sikkerhedsudstyr. Kendskab til sikkerhedsudstyrs beskyttelsesevne så som handsker, er faktorer som vil være nødvendige i dette arbejde. Arbejdere som håndterer pesticider har desuden brug for anvisninger i korrekt anvendelse af handsker.

1.2.3 Problem, hvad mangler ?

Der mangler således realistiske data for hvorledes danske jordbrugere herunder væksthushandarbejdere er beskyttet af handsker i arbejdet med pesticider.

1.2.4 Problemformulering, hvad vil projektet søge svar på ?

Projektet vil søge at kvantificere handskers evne til at beskytte imod pesticideksponering i følgende arbejdssituationer:

Landbrug

- Fyldning af tank.
Omfatter afmåling af pesticid, overførsel til sprøjtetank, påfyldning af vand i sprøjtetanken
- Udsprøjtning af den opblandede sprøjtevæske.
Omfatter kørsel til og fra marken samt udsprøjtning. Sprøjteudstyret er almindelig traktormonteret hydraulisk bomsprøjte.

Væksthus

- Fyldning af tank kombineret med udsprøjtning af den opblandede sprøjtevæske med håndholdt sprøjteudstyr.
- Arbejde med sprøjtede planter (re-entry).

I fylde- og udsprøjtningsscenarierne i både landbrug og væksthushandarbejde, undersøges langskafede, halvsvære nitrilhandsker som ved handskefirmaernes materialtest har vist sig bedst egnede til at virke som barriere for pesticidindtrængning samt at besidde fysisk stabilitet.

I re-entry scenarierne undersøges to hyppigt anvendte handsketyper, tynde latex- og let-nitrilhandsker.

- Projektet giver derudover et spin-off, nemlig muligheden for at genere en **model for pesticideksponering på hænderne i de forskellige arbejdsmiljøer.**

1.2.5 Hypoteser

Det er vor hypotese at der er forskel på de afprøvede to typer handsker ved re-entryarbejde med azoxystrobinbehandlede planter, og at mindst en af disse

handsketyper kan anvendes i en 2 timers periode uden gennembrud af pesticider. Metoden som anvendes i forsøgene burde kunne klargøre dette, da handskeskift ikke foretages i de ca. to timer en arbejdsperiode varer imellem påbegyndelse af arbejdet og pause eller fyraften. Adfærd ved aftagning af handskerne efter brug er en del af handskens beskyttelsesevne i praksis.

Det er vor hypotese at svære nitrilhandsker ved opblanding og udsprøjtning med håndholdt sprøjteudstyr af azoxystrobin i væksthuse, i en tidsperiode som viser sig at være karakteristisk for de valgte væksthuse, ikke viser gennembrud. Metoden som anvendes i forsøgene burde kunne klargøre dette, da handskeskift ikke foretages under fyldning af pesticider i tanken og udsprøjtning. Adfærd ved aftagning af handskerne efter brug er en del af handskens praktiske beskyttelsesevne.

Hypotesen gælder ligeledes for de svære nitrilhandsker i landbrugssprøjtninger i en tidsperiode som er karakteristisk for de valgte landbrug. Metoden som anvendes i forsøgene er ikke optimal hvis alene handskens evne til at beskytte betragtes, da der foretages handskeskift imellem fyldning af pesticider i tanken og udsprøjtning på afgrøden. Adfærd ved aftagning af handskerne efter brug er en del af handskens praktiske beskyttelsesevne.

Det tilstræbes at vælge typer af væksthuse og landbrug repræsentative for erhvervet samt den tidsperiode som disse virksomheder anvender til de pågældende arbejdsprocesser på en arbejdsdag. Dette opnås i fyldnings- og udsprøjtningssøgene i landbrug og væksthuse men i re-entryforsøgene er arbejdsperioden valgt at være et skift, f.eks. fra arbejdstids begyndelse til frokost/kaffepause.

1.3 Metoder

1.3.1 Måling af hudeksponering

Det er valgt at anvende en bomuldshandske under en beskyttelsehandske til estimering af den aktuelle eksponering.

Det er valgt at estimere den **potentielle eksponering** som:

- Den dosis som findes på bomuldshandsken (den simulerede hud)
- Plus den dosis som let kan afvaskes indvendig i beskyttelsehandsken med vand tilsat en mild syntetisk sæbe. Denne afvaskede dosis benævnes DIGR (Dislodgeable Inner Glove Residue)
- Plus den dosis som stadig findes efter denne afvaskning af beskyttelsehandsken i og på beskyttelsehandsken

Det er valgt at estimere den **aktuelle eksponering** som:

- Den dosis som findes på bomuldshandsken (den simulerede hud)
- Plus DIGR.

Handskens beskyttelsesevne =

$$100\% - \frac{\text{Aktuel eksponering} * 100}{\text{Potentiel eksponering}}$$

Ved handskens beskyttelsesevne forstås beskyttelsesevnen målt under praktiske forhold og ikke kun ved materialetest.

(Se venligst bemærkninger til disse valg under afsnit 2.1 "Metodevalg og Metodekritik")

1.3.2 Den praktiske udførelse af forsøgene

Amistar anvendes i undersøgelserne der foretages i praksis, samt enkelte modelforsøg. Det aktive stof i Amistar er azoxystrobin.

I enkelte modelforsøg anvendes et fluorescerende sporstof, Brilliant sulfoflavin.

Detaljer vedrørende disse to stoffer findes i bilaget.

Undersøgelserne udføres under praktiske forhold og vil således give et realistisk billede af hvorledes danske landbrugere og væksthusearbejdere beskyttes af handsker. Dog er forsøgspersoner ved indledning af de egentlige forsøg naturligvis blevet instrueret om hvad forsøget går ud på og vil under forsøget muligvis forbedre adfærd i forhold til hvad man normalt gør i disse situationer. Indtrykket har været at forsøgspersonerne har arbejdet som vanligt og at resultaterne reflekterer praksis.

I mange lignende eksponeringsundersøgelser udføres disse efter forskrifter som ikke tillader forsøgspersonen at "foretage sig u hensigtsmæssige handlinger". Dette forhold kan meget nemt medføre urealistiske resultater. I alle forsøg er der en forsøgsassistent til stede igennem hele forsøgsperioden.

1.3.2.1 Markforsøg i landbrug

Fyldning af tank samt udsprøjtning

Forsøgsperson og forsøgsassistenten vasker hænderne grundigt før forsøgets start.

Forsøgsassistenten bærer et par bomuldshandsker under hele forsøget.

Forsøgspersonen sørger for at være iklædt en arbejdsskjorte med lange ærmer som kan lukkes ved håndledet. Bomuldshandsken vil altid være dækket af den langskafede beskyttelseshandske.

Der skal måles separat på to arbejdsprocesser:



Dosering af Amistar i kumme



Skylning af emballage

- Fyldning af tank



Udsprøjtning



Udsprøjtning

- Udsprøjtning af tankindhold på marken

Til hver af disse arbejdsprocesser bæres en bomuldshandske under en beskyttelseshandske. Bomuldshandsken simulerer den bare hud

Når arbejdsprocessen skifter (d.v.s når henholdsvis fyldning af tank eller udsprøjtning er afsluttet) tages begge disse handsketyper af.

Det "gamle" sæt bomuldshandsker og beskyttelseshandsker, (som blev anvendt ved samme tidligere arbejdsprocedure) tages på igen.

- Beskyttelseshandskerne påføres og aftages **af forsøgspersonen** efter instruktion.
- Bomuldshandsker påføres og aftages **af forsøgspersonen**.

Handskerne placeres herefter i hver sin flade transportkasse i alufolie se afsnit 1.3.3.

Under praktiske forhold skal sprøjteføreren jo selv skifte beskyttelseshandske og kan herved komme til at røre beskyttelseshandsken med den bare hud.

Den bare hud må ikke berøre beskyttelseshandsken , men kun berøres af bomuldshandsken!

Forsøgspersonen er dog instrueret om hvorledes man undgår at kontaminere bomuldshandskerne (huden) ved aftagning af handskerne. Denne handling foretages for at fremadrette resultaterne. Til korrekt anvendelse af handsker kræves en instruktion som dog ikke må bære præg af diktat.

For at få et så realistisk billede af den potentielle eksponering som muligt, er det ikke tilladt at vaske handskerne på noget tidspunkt i forsøget. Det er ellers normal praksis at sprøjteføreren skyller handskerne efter fyldning af tank eller hvis der klart forekommer en kontaminering, specielt ved fyldning af tank med den koncentrerede handelsvare.

I forsøget har det dog vist sig at især ved fyldning af tank, kan det ikke undgås at handskerne bliver våde og en del af den potentielle pesticidmængde vil herved afvaskes.

Det har været tilladt at vaske hænder på betingelse af at der skiftes til både nye beskyttelseshandsker og bomuldshandsker.

Føler forsøgspersonen at det er uacceptabelt at arbejde videre med en beskyttelseshandske, udleveres en ny, plus et sæt bomuldshandsker. De gamle handsker inklusive bomuldshandskerne kodemærkes og lagres i transportkasse til analyse.

Hvis forsøgspersonen insisterer på at skylle beskyttelseshandskerne som vanligt, fravælges vedkommende som deltager i forsøget.

Opstår der situationer under udsprøjtningen som kræver at et problem ikke kan klares med beskyttelseshandskerne på, for eksempel rensning af dyser foretages dette af forsøgsassistenten.

Det er ikke tilladt forsøgspersonen at folde sprøjtebommen ud manuelt. Dette foretages af forsøgsassistenten. Om få år er der ingen hydrauliske sprøjter på markerne uden automatisk udfoldning af sprøjtebom.

1.3.2.2 Væksthusforsøg

Fyldning af tank og udsprøjtning

Dette scenarium indeholder test af nitrilhandsker under det **kombinerede arbejde med at fylde tanken og selve sprøjtearbejdet** i væksthuse med håndbåret sprøjte.



Dosering af Amistar i tank



Udsprøjtning med højtryksriffel



Udsprøjtning med højtryksriffel



Udsprøjtning med højtryksriffel

- Fyldning af tank og udsprøjtning af den opblandede sprøjtevæske med lanse i væksthuse

Under beskyttelseshandsken bæres en bomuldshandske til opsamling af aktuell eksponering. Eksponeringen dækker både påfyldning af pesticid på tanken og

udsprøjtning af pesticid på planterne. Der skiftes ikke handsker under forsøget og gøres ingen ophold.

Forsøgspersonen påfører selv handskerne og aftager dem ligeledes på en praksisnær måde. Forsøgspersonen er dog instrueret om hvorledes man undgår at kontaminere bomuldshandskerne (huden) ved aftagning af beskyttelseshandskerne. Denne handling foretages for at fremadrette resultaterne. Til korrekt anvendelse af handsker kræves en instruktion som dog ikke må bære præg af diktat.

For at få så realistisk billede af den potentielle eksponering som muligt er det ikke tilladt at vaske handskerne på noget tidspunkt af forsøget. Det er ellers normal praksis at gartneriarbejderen skyller handskerne efter fyldning af tanken.

I dette scenarium arbejdes der i vådt arbejdsmiljø. Den aktuelle eksponering vil selvfølgelig blive målt korrekt, nemlig den del som havner på bomuldshandsken plus den indvendige side af beskyttelseshandsken. Derimod vil estimatet for den potentielle eksponering blive reduceret, da den våde højtryksslange under hele sprøjtearbejdet væder beskyttelseshandsken og herved fjerner en del af den allerede påførte eksponering på handsken.

Forsøgsassistenten sørger for at de aftagne handsker emballeres til hjemtransport, se afsnit 1.3.3.

1.3.2.3 Re-entry

Inden forsøget er forsøgspersonen blevet instrueret nøje om hvad forsøget går ud på. Det er understreget at det praksisnære islæt er en vigtig del af forsøget.

Forsøgsperson og Forsøgsassistenten vasker hænderne grundigt før forsøgets start. Forsøgsassistenten bærer et par bomuldshandsker under hele forsøget. Forsøgspersonen sørger for at være iklædt en arbejdsskjorte med lange ærmer som kan lukkes ved håndleddet.

I re-entryforsøgene bæres en bomuldshandske under beskyttelseshandsken. Der testes to typer beskyttelseshandsker:

- En let nitrilhandske
- samt en latexhandske.

Disse to typer er almindeligt anvendt i Danske potteplantegartnerier.

Forsøgspersonen tager selv handsker på før arbejdets påbegyndelse. Ifald skjorte anvendes, vil skjortens ærme altid skærme for beskyttelseshandsken. Bæres ikke skjorte, kontrolleres det at bomuldshandsken altid er dækket af beskyttelseshandsken. Ifald dette ikke er tilfældet, afklippes ca. 5 cm af bomuldshandskens kant efter forsøget og inden emballering. Det undgås at foretage toiletbesøg under forsøget. Handskerne beholdes på under hele forsøgsperioden. Forsøget afsluttes efter 2-3 timer hvor der naturligt holdes pause, for eksempel kaffepause eller frokost.



Skæring af stiklinger



Klargøring af planter til pakning

Forsøgspersonen aftager beskyttelseshandsken så praksisnært som muligt. Dette sker ideelt (og i praksis) ved at man med modsat hånds fingerspidser griber om beskyttelseshandskens kant ved håndleddets underside, og med et rask tag fjerner beskyttelseshandsken som kommer til at vende vrangen ud.

Dette er forsøgsmæssigt en ulempe. Vrangen må helst ikke vende ud når beskyttelseshandsken er fjernet, da handsken skal skylles indvendig og analyseres for pesticider. Vendes vrangen ud vil en utilsigtet kontaminering af inderside af beskyttelseshandsken let forekomme.

Derfor løsner forsøgspersonen (stadig med handskerne på) med f.eks. venstre hånd, højre hånds beskyttelseshandske forsigtigt ved fingerspidserne ved at trække i disse. Venstre handske løsnes på samme måde med højre hånd. Begge handsker er nu halvt taget af. **Det normale greb for fjernelse af handsken** (se ovenfor) **foretages langsomt indtil beskyttelseshandskerne er trukket af, først den ene handske, siden den anden handske.** Den første handske fjernes således med den modsatte handske stadig på hånden. Den sidste handske fjernes følgelig med "den bare hånd" (bomuldshandsken). Herved opnås den samme kontaminering som i praksis af indersiden af den ene beskyttelseshandske samt den modsatte bomuldshandske.

Beskyttelseshandskerne anvendt ved re-entry i væksthuse er engangshandsker. Forsøgspersonen placere handskerne i alufolie og transportkasser, se Kodning, emballering, transport og opbevaring af prøver 1.3.3.

1.3.2.4 Let nitril- og latexhandskers evne til opsamling af eksponering

Der blev udført to modelforsøg med disse to handsketyper for at belyse om der var forskel på handsketypernes evne til opsamling af eksponering.

1. En hvedemark som var sprøjtet 1 uge forinden med 50 g azoxystrobin/ha, blev af to forsøgspersoner gået igennem ad sprøjtesporene påført en handske af hver type. Hænderne hang inaktivt ned i afgrøden og det var forsøgt at eksponere handskerne ens. Forsøget blev umiddelbart efter gentaget med et nyt sæt handsker men således at en ny handske type blev påført hånden. Hovedsageligt var det aks som blev berørt med hænderne.
2. 3 frottehåndklæder (521 g/m²) blev mættet til afdrypning (5g akt. stof/m²) med en sprøjtevæske af azoxystrobin. Håndklæderne blev hængt til tørring. Tre separate forsøg blev udført. En forsøgsperson blev påført en handske af hver type på henholdsvis højre og venstre hånd. Handskerne blev nu eksponeret ved at håndtere håndklædet på

forskellig vis. Forsøget blev umiddelbart efter gentaget med et nyt sæt handsker, men således at en ny handske type blev påført hånden.

- Forsøg 1: Håndfladerne vendes imod hinanden med 1. håndklæde imellem håndfladerne. Der foretages en **let** strykning med hænderne fra oven til bunden af håndklædet 200 gange.
- Forsøg 2: Håndfladerne vendes imod hinanden med det 2. håndklæde imellem håndfladerne. Der foretages en **kraftig** strykning med hænderne fra oven til bunden af håndklædet 200 gange.
- Forsøg 3: Hænderne foretager "håndtøringsbevægelser" i 10 minutter i det 3. håndklæde.



Model forsøg 1



Model forsøg 2

Forsøg 1 og forsøg 2

Forsøg 3

1.3.2.5 *Bladanalyser (DFR)*

Til brug for karakterisering af pesticidkontamineringen af arbejdsstedet i **eksponeringsundersøgelser** for re-entry, **analyseres blade for overfladiske, let fjernbare rester af pesticider** (Iwata, 1977). Denne rest kaldes internationalt DFR (dislodgeable foliar residue) og har enheden dosis/bladarealenhed ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

DFR er et spin-off af handskeprojektet. Den potentielle **håndeksponering** med enheden dosis/tidsenhed ($\mu\text{g}/\text{t}$) foreligger fra handskeprojektet. DFR værdierne kombineres med den potentielle håndeksponering for at danne transferkoefficienten, TK, med enheden cm^2/t :

$$TK = \frac{\text{Potentiell eksponering } \mu\text{g/t}}{\text{DFR } \mu\text{g/cm}^2} = \text{cm}^2/\text{t}$$

Det interessante tidsrum for re-entryundersøgelser er 1-2 dage efter udsprøjtningen af pesticider i væksthuse. I denne periode måles DFR på planterne.

Der udtages ideelt prøver før sprøjtning, efter sprøjtning når bladene er tørret op, dagen efter sprøjtning og 1-2 dage efter sprøjtning.

Der udtages bladprøver som svarer til minimum 150 cm², fordelt på minimum 10 blade. Ved meget småbladede kulturer udtages 20 blade. Der indsamles tre gentagelser pr. udtagningstid. Prøverne udtages jævnt fordelt over det sprøjtede areal. Det yderste randområde i kulturen undgås. Bladene klippes af med saks ovenfor bladstilken. Der anvendes bomuldshandsker ved afklipningen.

Arealbestemmelsen foretages ved affotografering med digitalt kamera efter afklipning. Billedfilen behandles efterfølgende med software "Image Tool" © (University of Texas, 1995-99), samt Excel regneark.

Bladene ekstraheres umiddelbart herefter i væksthuse. Pesticidresten overføres in situ til adsorptionsrør som lagres til analyse. Se afsnit 1.3.4 Analysemetode for blade og afsnit 1.3.3 Kodning, emballering, transport og opbevaring af prøver.

Efter måling af DFR og areal, beregnes nedbrydningskurven for pesticidet på den pågældende afgrøde. Tiden for re-entry indsættes i en lineær regressionsligning og DFR med tilhørende standardafvigelse bestemmes. Grunden til at der konsekvent anvendes en lineær regression er det meget korte tidsrum DFR måles over hvor en mere præcis "nedbrydnings" kurve ikke er mulig at etablere.

TK for pågældende arbejdsoperation beregnes, og anvendes i risikovurderingen sammen med DFR værdier for de pågældende pesticider.

1.3.3 Kodning, emballering, transport, opbevaring af prøver

Alle prøver mærkes med en kode, så vi har en entydig identifikation af prøverne fra mark til færdig analyse. Kodningen indeholder oplysninger om forsøgslokalitet, pesticidformulering, arbejdsproces, handsketype samt om det er en højre eller venstre handske.

For bladanalyser indeholder koden oplysninger om forsøgslokalitet, udtagningstid samt et nummer for gentagelsen.

For handskernes vedkommende er transportkasserne, som et ekstra check tillige kodet ved fortløbende nummerering.

For hvert forsøg udfyldes der en håndskrevet markrapport indeholdende de nødvendige oplysninger om selve forsøget f.eks. klimadata, alder, erfaring o.l., desuden suppleret med en subjektiv bedømmelse af forsøget. Markrapporten signeres af forsøgsmedarbejderen og umiddelbart efter hjemkomsten

indskrives indholdet af markrapporten i en elektronisk fil og overføres derefter til databasen.

Markrapporten indgår med alle oplysninger direkte i en af de tre databaser som er frit tilgængelige, databasen for landbrug, databasen for sprøjtning i væksthuse samt databasen for re-entry. Databaserne vil blive udleveret på anmodning.

Handskerne emballeres efter eksponering i aluminiumsfolie og lægges i en flad transportkasse af metal. Hver enkelt handske har sin transportkasse.

Efter eksponering opbevares alle prøver ved max. 10 °C i transportable kølekasser i max. 2 timer. Herefter opbevares prøverne ved -18 °C indtil analyse.

Grundet denne procedure for opbevaring af prøver efter eksponering, foretages ingen "field recovery" (se bemærkninger hertil i afsnit 2.1.2 Kemisk analyse).

1.3.4 Kemisk analyse

1.3.4.1 Analyse af eksponerede handsker og blade

De kemiske analyser opfylder de krav som ISO 17025 stiller i afsnit 5, med den undtagelse at analysemetoderne kun er validerede "in-house". Analyselaboratoriet er GLP-registreret.

Analysemetoder for handsker

Bestemmelse af Azoxystrobin fra eksponerede beskyttelsehandsker (alle tre typer) samt bomuldshandsker

I de fleste eksponeringsforsøg anvendes Amistar som handelsformuleret præparat. Den aktive bestanddel er azoxystrobin:

IUPAC Methyl (E)-2-{2[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl}-3-methoxyacrylate

CA Methyl (E)-2-{2[6-(2-cyanophenoxy)-4-pyrimidinyl]oxy}-alpha-(methoxymethylene)benzeneacetate (9Cl)

CIPAC No 571, CAS No 131860-33-8

Der indledes med den indre ekstraktion. Denne **indre afvask af beskyttelsehandskerne** (DIGR), foretages for nitrilhandskerne ved til den ophængte handske at tilsætte 1.500 ml Milli Q-vand tilsat Triton-X og for let-nitril- og latexhandskerne ved at tilsætte ekstraktionsvæske til 2 cm fra handskekanten. Efter 30 minutters henstand omrøres og væsken suges op. Hele ekstraktet eller en delprøve heraf påsættes en RDX-kolonne, der i forvejen er konditioneret og klargjort for azoxystrobin. Der elueres med 5 ml (metanol+ acetonitril) (1+1). Derefter detekteres azoxystrobin ved LC/MS.

Totalekstraktionen af beskyttelsehandskerne udføres i forlængelse af den indre ekstraktion. Nitrilhandsken klippes i stykker (Let nitril- og latexhandsken klippes ikke i stykker) og sammen med den alufolie som handsken har været emballeret i, placeres alt i et 2-L glas med teflonlåg. Der tilsættes en passende mængde (250-500 ml) etanol. Efter henstand natten over på køl, sættes glasset i en skumgummihætte og der ekstraheres mekanisk i 30 min. Efter tilsætning af Milli Q-vand, (1+1), er ekstraktet klar til detektion på LC/MS.

Ekstraktion af bomuldshandskerne foretages som beskrevet for beskyttelseshandskerne, blot klippes handskerne ikke i stykker før ekstraktion.

I starten af projektet blev al detektion foretaget ved HPLC med nedenstående parametre. I styregruppen blev det vedtaget, at man skulle forsøge at opnå lavere detektionsgrænser. Dette mål blev indfriet ved at skifte til LC/MS detektion. Alle ekstrakter er blevet re-analyseret og i rapporten er alle analyseresultater under 10 mg/handske detekteret ved LC/MS.

Kvantificeringen af azoxystrobin er således foretaget dels ved LC/MS og ved HPLC. Ved HPLC anvendes en DAD-detektor (diode-array-detector) ved 198 nm. Kolonnen er en 25 cm Hypersil C-18, og der analyseres isokratisk med (vand /metanol, 45:55). Ved LC/MS detekteres ved APCI ved SIM m/z 372. Kolonnen er en 25 cm Hypersil C-18 og der analyseres med eluenter af metanol/vand tilsat ammoniumacetat.

Der kvantificeres overfor en certificeret standard fra Dr. Ehrenstorfer nr. C 104130 og med standardkurver i 4 relevante koncentrationer.

Brilliant sulfoflavin

I nogle modelforsøg anvendes fluorescerende sporstof, Brilliant-sulfoflavin (1F-561. C.I. Nr. 56205. kemisk karakterisering: Acid Yellow 7. Chroma Gesellschaft GmbH & Co, Havixbeckerstraße 62, 48161 Münster).

Den **indre afvask af beskyttelseshandskerne** foretages ved at fylde den ophængte handske op med 400 ml Milli Q-vand tilsat 0,1 ml Triton-X /L indtil ca. 2 cm fra handskekant. Handsken ekstraheres ved manuel omrøring med glasspatel et par gange indenfor 30 minutter. Vandet overføres til 1-liters brun glaskrukke med 5 cm åbning og skruelåg, bundfælder i 2 timer, hvorefter 100 ml udtages til analyse.

Beskyttelseshandskerne opdeles i tre stykker og placeres i 1-liters brun glaskrukke med 5 cm åbning og skruelåg. **Bomuldshandskerne** placeres hele i krukken. 400 ml Milli Q-vand hældes over prøverne som henstår 8 timer. Krukkerne rystes kraftigt i 10 sekunder. Dette gentages efter 2 og 4 timer. Efter 2 timers henstand, dekanteres 100 ml fra til analyse. Især for de svære nitrilhandsker i landbrugsforsøgene er henstanden vigtig da fejlsignal fra handskematrix skal bundfældes.

Alle trin sker ved laboratorietemperatur men kun ved kunstig belysning.

Kvantificeringen foretages med Luminescens spectrometer LS-50B, Perkin Elmer, med gennemløbskuvette, 10 mm lysgennemgang. Eksitationsbølgelængde 410 nm, slit 2,5 nm, emissionsbølgelængde 510 nm, slit 7,5 nm. Spektrene udglattes som gennemsnit af 16 datapunkter (1 nm) før måling af respons.

Prøverne kvantificeres ved anvendelse af 10 sæt eksterne standarder som anvendes i mindst 5 sæt i relevante måleområder. Kvantificeringen foretages i overensstemmelse med Miller og Miller (1993).

Handskerne ekstraheres for fluorescerende sporstof senest dagen efter eksponering.

Analysemetode for blade

De indsamlede blade i ekstraheres kort tid efter udtagningen i væksthuse med Milli Q-vand tilsat 0,004 ml/L Triton-X. Efter behandling på et rysteapparat (horisontal rystning 80 slag/min i 30 min.), påsættes ekstraktet på en RDX-kolonne in situ (forbehandlet med acetonitril, metanol og vand). Kolonnen kodes og indpakkes i en polyetylenpose og opbevares ved 10 °C i maksimalt 2 timer og herefter ved -18 °C indtil analyse. Selve ekstraktionen af azoxystrobin fra RDX-kolonnerne udføres efter samme teknik som beskrevet under den indre ekstraktion af beskyttelseshandskerne. (1.3.4.1)

1.3.4.2 Metodevalidering

Azoxystrobin

Samtidig med en ekstraktionsserie gennemføres tilsætningsforsøg.

Tilsætningsforsøgene på både beskyttelseshandsker og bomuldshandsker er gennemført på mindst tre forskellige niveauer for hver handsketype.

Tilsætningen gennemføres med det registrerede produkt Amistar. Efter tilsætning og henstand i 12 timer ekstraheres og kvantificeres som beskrevet i 1.3.4.1.

Matrix	Tilsætningsniveau µg	n	Gennemsnit genfindelse %	s	Gennemsnit genfindelse % for alle niveauer	s
Bomulds handsker	10	17	89	27		
	100	23	85	17		
	1.000	18	93	11		
					89	19
Nitril handsker	10	9	97	25		
	100	7	84	15		
	1.000	14	98	14		
	25.000	4	79	2		
					92	16
Let nitril handsker	10	4	98	16		
	100	8	79	12		
	500	8	91	12		
	1.000	6	93	15		
					88	14
Latex handsker	10	4	97	15		
	100	8	85	16		
	1.000	5	95	8		
	4.000	7	82	19		
					88	15
DFR og DIGR	5	13	88	15		
	10	14	90	15		
	100	14	85	12		
	500	2	99	7		
					88	13

Tabel 1.3.4.2-1 Resultater af tilsætningsforsøg for bomulds-, nitril-, let nitril- og latexhandsker samt DFR og DIGR.

Af tabel 1.3.4.2-1 ses resultaterne af de gennemførte tilsætningsforsøg gennem hele analyseperioden. For hver matrixtype er der beregnet en gennemsnitlig genfindelsesprocent med en tilhørende spredning for hvert niveau. På alle disse værdier er der udregnet et samlet gennemsnit samt en spredning på middeltallene.

Disse værdier er benyttet til korrektion af analyseresultaterne.

Til beregningen af LOD (Limit Of Detection) er anvendt formlen:

$$\text{LOD} = \frac{s * 3 * \text{tilsat mængde}}{\text{gennemsnit af genfundet mængde}}$$

s = standardafvigelse. Standardafvigelsen beregnes på de 8 enkeltbestemmelser i tabel 1.3.4.2-2

Alle analyseresultater korrigeres med den genfindelsesprocent, der er opnået ved metodevalideringen for den pågældende matrix i tabel 1.3.4.2-1. Som det fremgår af ovenstående redegørelse for beregning af LOD, indgår der en korrektion med den aktuelle genfindelsesprocent.

Alle LOD-bestemmelserne er udført som 8 bestemmelser af tilsætninger i et niveau tæt på den forventede detektionsgrænse. Den metode der anvendes både til den indre ekstraktion og ekstraktionen fra blade, valideres ved at gennemfører 8 tilsætningsforsøg på et lavt niveau, hvor azoxystrobin tilsættes vandet lige før påsætningen på RDX-kolonnen.

Matrix	Tilsætningsniveau µg	n	Detektionsgrænse µg/prøve	s
Bomulds handsker	10	8	2	0,8
Nitril handsker	10	8	6	1,3
Let nitril handsker	10	8	2	0,7
Latex handsker	10	8	2	0,8
DFR og DIGR	5	8	1	0,4

Tabel 1.3.4.2-2 Resultater fra detektionsgrænsebestemmelser for bomulds-, nitril-, let nitril-, latexhandsker samt DFR og DIGR.

Den kvantitative detektionsgrænse, LOQ, definerer vi her som den grænse hvor der faktisk er foretaget genfindingsforsøg og genfindelserne er indenfor et acceptabelt niveau (88-98%). LOQ for de enkelte matrix er det laveste tilsætningsniveau i tabel 1.3.4.2-1.

Under gennemførelsen af forsøgene over flere uger, har det af praktiske grundet været nødvendigt at opbevare prøverne ved -18 °C indtil analyse kunne foretages. Inden for hver matrix er der løbende analyseret i analyseserier på ca. 20 prøver. Derfor er der løbende gennemført stabilitetsforsøg med tilsætning af Amistar (handelsnavn for det brugsformulerede azoxystrobin). Stabilitetsforsøgene inkluderer emballering af prøveemnerne som det foretages efter eksponeringen i markforsøgene.

Matrix	Tilsætningsniveau µg	Genfindelse % efter 5-85 dage: Korrigeret for genfindelse	s	Genfindelse % efter 120-330 dage: Korrigeret for genfindelse	s
Bomulds handsker	10-250.000	101	11	102	14
Nitril handsker	10-250.000	101	11	104	22
Let nitril handsker	10-1.000	86	13	100	17
Latex handsker	10-4.000	93	28	120	22
DFR og DIGR	5-100	102	21	93	19

Tabel 1.3.4.2-3 Resultater af stabilitetsforsøg for nitril-, let nitril-, latex- og bomuldshandsker samt DFR og DIGR

Som det fremgår af tabel 1.3.4.2-3 har vi samlet analyseresultaterne fra hver matrix i grupper med opbevaring på frost i 5-85 dage og opbevaring i 120-330 dage. Gennemsnittet og den tilhørende spredning for hver gruppe ses i tabellen. Da resultaterne viser, at der ikke foregår en signifikant nedbrydning af azoxystrobin over 330 dage på frost er der ikke korrigeret herfor på analyseresultaterne.

Brilliant sulfolavin

Spiking af nitrilhandsker anvendt i landbrugsforsøgene og bomuldshandsker er sket ved påføring af fluorescerende sporstof i 5 ml Milli Q-vand. Efter henstand natten over, ekstraheredes prøverne og kvantificeredes.

Afvask af den indvendige side af beskyttelsehandskerne metodevalideredes ikke da der måles direkte på vaskevandet. Analysen går kun ud på at fjerne den let bundne mængde fluorescerende sporstof som kan forekomme på indersiden af handsken, for eksempel ved afsmitning fra bomuldshandsken. Den kvantificerede mængde lægges til mængden fundet på bomuldshandsken.

Stabilitetsforsøg viste at supernatanten efter ekstraheringen kunne opbevares ved laboratorieforhold for nitrilhandskernes vedkommende i en uge før analyseringen. Bomuldshandskerne blev analyseret senest dagen efter eksponeringen.

Matrix	Tilsat µg	LOD µg/handske	1 dag efter tilsætning		6 dage efter tilsætning	
			Genfindelse	s	Genfindelse	s
Bomuldshandsker	489,00		99%	0,8%	97%	1,0%
Bomuldshandsker	24,45		92%	0,6%	89%	0,9%
Bomuldshandsker	1,10	0,8	50%	23,6%	0%	-
Nitrilhandsker	1.222,50		94%	0,5%	97%	0,9%
Nitrilhandsker	244,50		95%	0,7%	105%	0,5%
Nitrilhandsker	9,78	10,0	107%	2,1%	115%	1,8%

Tabel 1.3.4.2-4 Resultater af tilsætningsforsøg og stabilitetsforsøg på bomuldshandsker og nitrilhandsker

Ved beregning af LOD for bomuldshandsker er anvendt samme formel som anvendt for Azoxystrobin.

For Nitrilhandsker hvor vi befinder os langt fra detektionsgrænsen, vil denne beregningsmåde medføre en urealistisk lav detektionsgrænse grundet den lille standardafvigelse og den høje genfindelse. Derfor er LOD for nitrilhandsker beregnet således:

$$\text{LOD} = \frac{s * 2 * \text{tilsat mængde}}{\text{gennemsnit af genfundet mængde}}$$

Det har ikke været nødvendigt at komme længere ned i detektionsgrænse for nitrilhandskerne i modelforsøgene.

1.3.5 Statistisk behandling af resultater

Eksponeringsdata er oftest log-normalt fordelt (v. Hemmen J. 2001, Kirknel E. et. al 1997). Præsentation af data kan foretages på mangfoldige måder, men EUROPOEM databasen har dannet præcedens på dette område ved at vælge at udtrykke datamaterialet i fraktiler (eng.: percentiles). I denne rapport er begrebet fraktiler anvendt. Herved bliver rapportens resultater sammenlignelige med data i EUROPOEM's database.

Fraktiler beskriver hvilken værdi der i et stigende sorteret datasæt forefindes som den højeste, ved en nærmere angivet (%-)del af det totale datasæt. Fraktiler anvendes hvor der ikke er taget ultimativ stilling til den statistiske fordeling af datasættet. Fraktiler anvendes internationalt i eksponeringsmodeller.

Specielt ved lave eksponeringsværdier har brugen af fraktiler en fordel frem for anvendelse af for eksempel normalfordelinger. Hvor detektionsgrænsen (LOD) i et datamateriale sætter den nedre grænse **og denne detektionsgrænse (eller halvdelen heraf) anvendes som data**, vil anvendelsen af detektionsgrænsen som datapunkter ikke ændre ved for eksempel 75 fraktilens værdi, når blot ikke 75% fraktilen består af et datapunkt som = LOD*0,5. Det aritmetiske gennemsnit vil naturligvis blive påvirket her. En angivelse af f.eks. en log-normal fordeling vil naturligvis ikke have nogen mening på data hvor detektionsgrænsen anvendes som datapunkt. Årsagen er indlysende: Hvis f.eks. halvdelen af data udgøres af detektionsgrænsen, **som er det samme tal**, er disse ikke log-normalt fordelt.

Grunden til at anvende 75 fraktilen for store databaser og ikke geometrisk gennemsnit, er baseret på den kendsgerning at skønt eksponeringsdata ofte er log-normalt fordelte, og geometrisk gennemsnit ville være den perfekte indikator på en sådan midtpunktsværdi, er anvendelsen af denne værdi til risikovurdering ikke korrekt. En gennemsnitsværdi vil være mere relevant for hyppig eksponering som fører til kroniske effekter. Aritmetisk gennemsnit ville således være en mere passende gennemsnitsværdi at anvende som udtryk for en midtpunktsværdi. Aritmetisk gennemsnit har imidlertid ingen mening i log-normale fordelinger, og da den nominelle værdi af aritmetisk gennemsnit og 75 fraktilen for log-normale fordelinger **ofte** falder sammen, anvendes 75 fraktilen uden hensyn til hvorledes data er fordelt. Denne måde at præsentere data på, er valgt i EUROPOEM's database (Joop v. Hemmen 2001), og

ligeledes valgt som en foreløbig fremstillingsmåde i vore resultater. Der er blot en betingelse for at det aritmetiske gennemsnit falder sammen med 75% fraktilen i log-normale fordelinger: at den log-normale fordeling har en geometrisk standardafvigelse (GSD, som er dimensionsløs) på ca. 4. GM = geometrisk gennemsnit:

$$\ln(\text{GSD}) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_i^n (\ln(x_i) + \ln(\text{GM}))^2}$$

Er den geometriske standardafvigelse mindre, modsvarer det aritmetiske gennemsnit en lavere fraktil i det akkumulerede datamateriale og vice versa. Hvor det er relevant er således den geometriske standardafvigelse angivet og data er samtidig testet for log-normal fordeling. Dette er foretaget ved Shapiro-Wilk W-test. Testen er ikke en accept af log-normal fordeling eller hvor godt data passer til en sådan fordeling, men en test af hypotesens afvisning. **Hvor det ikke bemærkes i teksten til tabellerne, er hypotesen ikke afvist.**

Den endelige beregning af handskens beskyttelsesevne foretages ved beregning af en midtpunktsværdi, MVUE, som er et "minimum variance unbiased estimate", og det mest foretrukne punkttestimat for det sande gennemsnit ved eksponeringsstudier (Attfield og Hewett, 1992), især ved små datasæt eller hvor den geometriske standardafvigelse er høj. Log Norm2, version 2.9 (Copyright ©2001, InTech Software Corp.), har været anvendt ved beregning af de log-normale fordelinger og MVUE.

(I publikationer som kun angiver enkelte parametre ved en log-normal fordeling så som geometrisk gennemsnit en fraktil eller median findes et udmærket program som tillader beregning af manglende parametre i denne fordeling på 15 måder (Lognorm4, Strom 2000, leveret som freeware af J Strom, Risk Analysis and Health Protection Group, Pacific North West National Laboratory, Battelle Blvd. P.O. Box 999, Richland, Washington 99352)).

Større databaser betyder her databaser > 50 datasæt. Ved meget små databaser, 15-20 datapunkter, anvendes 90 fraktilen for at give en rimelig sikkerhed i risikovurderingen ved hyppige eksponeringer ledende til kroniske effekter. Ved akutte effekter bør anvendes højere fraktiler. (Joop v. Hemmen 2001).

Af disse grunde er resultaterne præsenteret både grafisk, som geometrisk standardafvigelse, geometrisk gennemsnit, MVUE samt med fraktilerne 95, 90, 75, 50, 25 og 10%. Data som præsenteres på denne måde er beregnet til direkte at blive anvendt i risikovurderingen.

Ud fra resultaterne fra DFR ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) til de forskellige udtagningstider beregnes en regressionsligning. Tiden for re-entry indsættes og den DFR værdi som herved fremkommer sammenholdes med den potentielle eksponering på handskerne ($\mu\text{g}/\text{t}$) og TK (cm^2/t) beregnes. Da det interessante tidsrum for DFR-værdierne er meget kort, 1 - 2 dage, kan disse ligninger ikke anvendes til andet formål end at beregne DFR ved re-entry, og vil ikke blive rapporteret.

2 Resultater

2.1 Metodevalg og metodekritik

Metoderne som anvendes kræver en uddybende forklaring da de på visse punkter afviger fra OECD's guideline og i andre tilfælde har vi måtte gøre et valg hvor guideline ikke kræver en bestemt metode.

2.1.1 Måling af hudeksponering

Definitioner af eksponeringer.

- Aktuel eksponering = mængde pesticid på hudoverfladen og lunger.
- Potentiel eksponering = mængde pesticid på hudoverfladen og beskyttelsesbeklædningen.

Et særligt tilfælde er her, hvis der ikke bæres handsker, er den potentielle eksponering det samme som den aktuelle eksponering.

Afhængig af pesticidets art og hudens tilstand, vil den dosis som rammer den bare hud optages i kroppen. Den virkning som dette vil forårsage i kroppen vil igen afhænge af pesticidets iboende egenskaber og kroppens reaktion herpå. Disse forhold vil ikke blive berørt i dette projekt.

Måling af pesticidmængden på huden i forsøg, kan kun foretages under forudsætning af at pesticidet:

- ikke er trængt for langt ned i stratum corneum (lagdelte døde, skællede celler såkaldte flade keratinocytter).
- ikke er nedbrudt på hudoverfladen eller
- ikke er forsvundet på anden vis (fordampning, afrytning etc.).

Hudens overflade er forskellig fra menneske til menneske og hermed vil dens evne til at opfange pesticidrester fra overflader på arbejdsstedet ligeledes være forskellig.

Pesticider kan oftest opløses i organiske opløsningsmidler så som alkoholer. Det er problematisk at anvende afvaskninger af håndfladen for at fjerne og siden måle pesticidrester. Fjernes pesticidet fra huden på denne måde, kan dette i sig selv medføre en sundhedsrisiko. Hudens lag af døde hudceller, stratum corneum, er en uhyre effektiv barriere for fremmedstoffer, så som mange pesticider. Hudens karakteristik ændres ved ekstraktion med ethvert opløsningsmiddel, endog vand. Pesticidets transport til dybere hudlag forøges som funktion af denne ekstraktion. Almindelige sæbeafvaskninger kan medføre ændringer i hudens evne til beskyttelse. For milde ekstraktioner kan efterlade pesticidrester bundet til hudoverfladen, og herved give et forkert billede af eksponeringen. Generelt kan det siges at afvaskninger/ekstraktioner af huden som metode til at måle den potentielle eksponering, kun kan

foretages meget få gange før huden ændrer egenskaber, det vil sige dens beskyttende funktion. Bindinger og transport til dybere hudlag sætter en grænse for tidsrummet imellem afvaskninger/ekstraktion som igen har til følge at forsøgsperioden må begrænses til halve timer. Dette er ofte for kort tid til denne type undersøgelser. Derudover er der etiske problemer forbundet med at validere ekstraktionsmetoder for pesticider på hud, i og med at applikation af pesticiddoser kan medføre sundhedsrisici.

Som opsamlingsmedie i forsøg af denne art kunne anvendes en kunstig hudoverflade, så som en bomuldshandske eller en plasthanske. Men også her kan fås et skævt billede. Bomuldshandsken vil overestimere eksponeringen (en støveklud kan indeholde mere støv end en hånd!). En kraftig plasthanske vil bl.a. optage mere pesticid, fordi overfladen er større. Desuden må det forventes af plasthansken at der er forskel på evnen til at adsorbere, sammenlignet med en hudflade. De finmotoriske bevægelser med en handske er ofte besværede og vil påvirke eksponeringen. En plast vil generelt udvise de samme indtrængningsmekanismer som en hud. Men barrieren i plasthansken er homogen, pesticidet ligger ikke kun på overfladen af handsken men vil i større eller mindre grad være trængt ind i plasten. Dette kan skabe nogle analytiske problemer. Men anvendelse af en plasthanske vil ikke medføre etiske problemer, hvilket er tilfældet ifald eksponeringen ekstraheres med organiske opløsningsmidler fra huden.

Strengt taget burde måling af potentiel eksponering foretages på den bare hånd uden brug af handsker. Her anvendes også hådens fysiske evne, ruhed, størrelse o.l. til at opsamle pesticidet.

Den aktuelle eksponering skal ideelt også måles som eksponeringen man får på den bare hud inde under en handske.

Dette er fysisk umuligt. Man kan ikke arbejde med bare hænder samtidig med at man bærer handsker. Der må findes en tilnærmet løsning. Af ovennævnte grunde er der i dette projekt afstået fra at ekstrahere pesticidet fra den bare hud.

En bomuldshandske er valgt til at simulere den bare hud. Pesticider er nemme at ekstrahere fra en bomuldshandske i modsætning til en plasthanske som kan give analytiske vanskeligheder.

Man kunne så foreslå at måle potentiel eksponering på den ene hånd (med en bomuldshandske), medens man måler aktuel eksponering på den anden hånd (en bomuldshandske inde under beskyttelseshandsken). Dette vil helt klart være en fejl, da man ikke anvender hænderne ens i arbejdet. At anvende ”parallelle” forsøgspersoner, med og uden handsker, kræver et meget stort antal personer, og kan kun anvendes hvor mange personer foretager den samme arbejdsoperation ved nøjagtig den samme arbejdsproces.

Man kunne vælge at bære en bomuldshandske til estimering af potentiel eksponering uden på beskyttelseshandsken. Dette ville medføre to ting, nemlig

- at beskyttelseshandsken ikke ville blive udsat for den potentielle eksponering og forekomsten af målt aktuel eksponering under handsken ville blive fejl
- Beskyttelseshandsken (som nu består af 2 handsker) ville sandsynligvis medføre en unødigt besværet finmotorik i arbejdet førende til forhøjet eksponering, i hvert tilfælde potentiel eksponering

I bilaget ses en oversigt over de valgte handsketyper.

Begrundelsen for at beskyttelseshandsken skylles af (=DIGR) inden total ekstraktion, og medregnes til aktuel eksponering er, at hvis først pesticidet er nået ind på indersiden af beskyttelseshandsken,

- enten ved gennemtrængning af beskyttelseshandsken,
- ved at krybe ned langs håndledet til inderside af beskyttelseshandsken
- eller er en afsmitning fra bomuldshandsken,

bør denne mængde medregnes for at være eksponeret på huden (bomuldshandsken).

Føler forsøgspersonen at det er uacceptabelt at arbejde videre med en beskyttelseshandske, udleveres en ny, plus et sæt bomuldshandsker. De brugte handsker inklusive bomuldshandskerne kodemærkes og lagres i transportkasse til analyse. Årsagen til at forsøgspersonen finder det uacceptabelt at arbejde videre med en handske, kunne være en kraftig kontaminering med koncentreret handelsvare (som han i praksis ville skylle af med rent vand). En fortsættelse af forsøget med en sådan beskyttelseshandske, ville medføre at eksponeringen ville blive overestimeret. Denne procedure er dog ikke taget i anvendelse i forsøgene.

Det er meningen at *forsøgspersonens adfærd* skal ligge tæt op ad det som han plejer at gøre når han fylder tank, udsprøjter pesticider eller arbejder med sprøjtede planter. Dette er gjort tydeligt for forsøgspersonen før forsøget. Der vil være adfærdsmønstre som ikke synes hensigtsmæssige for god hygiejne hvilket i vid udstrækning må accepteres. En karakterisering af hygiejnen af det udførte arbejde er foretaget og indført i markrapporten for at kunne vurdere eventuelle outliers forekomst.

Det er almindeligt ved denne type undersøgelser, som er overvåget af en forsøgsassistent, at man arbejder mere omhyggeligt end normalt. Dette må anses for at være en fejlkilde som vil karakterisere beskyttelseshandsken bedre end hvis forsøgspersonen arbejdede alene. Fejlen er svær at undgå eller kvantificere.

Det vil umiddelbart være naturligt at den samme forsøgsperson kun blev anvendt til et forsøg. OECD's guideline for udførelse af eksponeringsforsøg siger:

"den naturlige variation i (hud) eksponering under markforhold kan bedst håndteres ved at forøge antallet af forsøgspersoner (workers), snarere end gentagen måling af de samme forsøgspersoner, da variationen imellem forsøgspersoner generelt er større end den man møder ved måling på den samme forsøgsperson".

Kromhout og Vermeulen (2001), konkluderer fra databasen DERMDAT hvori der indgår 6400 observationer, at variationen:

"indenfor-arbejdere" var generelt større end "imellem-arbejdere" i hudeksponeringsniveauer. Jordbrugsarbejdere i re-entry arbejde viste meget lille til slet ingen variation imellem-arbejdere. Dette er i nogen modsætning til

industriarbejdere som viste nogen variation i individuel gennemsnitlig eksponering”.

Årsagen hertil angives at være det forholdsvis ens arbejdsmiljø ved håndtering af pesticider i jordbruget, især ved re-entry arbejde. De Cock et al. (1998) viste i forsøg med 126 re-entry arbejdere fra 32 frugtplantager at den største variation i eksponeringen var ”imellem-kropsdele” variationen, efterfulgt af dag-til-dag variationen. ”Imellem-arbejder” variationen var ikke kvantificerbar når denne var rensset for andre variationsårsager. Dokumentationen fra de to sidstnævnte forfattere virker bedre underbygget end OECD’s guideline og af disse grunde indgår der i den foreliggende publikation samme forsøgsperson i flere forsøg.

Slutteligt skal kommenteres en mulighed for at måle beskyttelsesudstyrs beskyttelsesevne, nemlig **biologisk monitorering**.

Biologisk monitorering udføres ved at bestemme hvor stor en dosis pesticid som trænger ind til blodvæskerne under udførelse af et nærmere defineret arbejde, for eksempel udsprøjtning af pesticider. Denne metode har den fordel at man rimeligt sikkert kan sammenholde de opnåede resultater til de før omtalte AOEL-værdier. Man spares for arbejdet med at finde ud af hvor stor en del af den potentielle eksponering som trænger ind i blodvæskerne. AOEL-værdierne ”hører hjemme” i blodvæskerne.

Ulempen ved biologisk monitorering i forbindelse med måling af handskers beskyttelsesevne er at:

- Pesticider som er trængt ind i kroppen andre steder end gennem hænderne, måles ligeledes.
- Resultaterne gælder stort set kun for det testede pesticid eller andre pesticider som har den samme kinetik fra hudoverflade ind til blodvæskerne, nedbrydning, dannelse af metabolitter osv.
- Resultaterne kan således ikke indgå i en database som er generel for eksponering.

Biologisk monitorering er en typisk metode for firmaer som ansøger registrering af et specifikt pesticid, og skal fremvise yderligere dokumentation, når resultatet af en risikovurdering hvor der benyttes de almindelige eksponeringsmodeller, ikke tilfredsstillende de nationale myndigheder.

Metoden er uegnet i dette projekt især af de tre ovennævnte årsager og er derfor fravalgt.

2.1.2 Kemisk analyse

Der foretages ikke egentlige tilsætningsforsøg af analyseemnerne når markforsøgene foretages, såkaldt field-recovery. Denne procedure er ellers nævnt som obligatorisk i OECD’s Guideline for eksponeringsforsøg, men er fravalgt i dette projekt med nedenstående begrundelser:

De hovedsagelige årsager til at der kræves ”field-recovery” er

1. Tab af pesticid under eksponeringsforsøget

2. Tab af pesticid ved afsmitning på emballage af prøveemnet under transport
3. Tab af pesticid under transport som følge af høj temperatur og hermed fordampning eller nedbrydning

Ad 1: Måden at foretage "field-recovery" på, foregår ved tilsætning af en pesticiddosis på f.eks. til en handske, for senere at måle hvor meget der kan findes ved kemisk analyse. Dosis tilsættes ad 1 gang (spot-application), nemlig ved forsøgets start.

Under eksponeringsforsøget, ved pakning af prøver og transport til langtidslagring, kunne det tænkes at pesticidet af forskellige årsager "forsvandt" fra handskerne, nedbrydning, fordampning etc. Det vil naturligvis være en fordel at kende et sådant forløb. Men eksponeringen i praksis foregår ikke som spot-application, men kontinuert ad en tidsakse. Den dosis pesticid som kommer på handsken umiddelbart før forsøget afsluttes, har ikke opholdt sig på handsken i lige så lang tid som den dosis der blev påført handsken ved forsøgets start, og har derfor ikke de samme muligheder for nedbrydning eller fordampning.

Problemet er hvorledes resultater fra spot-application skal anvendes på de endelige analyseresultater af handskerne.

Eksempelvis vil 100 mg spot-application for et pesticid med en halveringstid på 1 dag (eller tid hvor halvdelen af pesticidet "forsvandt" af andre årsager en direkte nedbrydning), medføre at der efter denne ene dag er 50 mg tilbage. Men hvis de samme 100 mg blev kontinuerligt påført over denne dag (som jo er tilfældet ved eksponering i praksis), kunne man ved kemisk analyse finde ca. 72 mg. Altså ca. 30% mere. De to eksempler forløber principielt forskelligt: Ved spot-application vil dosis gradvis blive mindre fra de 100 mg medens dosis gradvis vil forøges ved kontinuerlig eksponering fra 0 mg, altså to vidt forskellige kurvetyper.

Blev field-recovery planlagt således at der kunne udledes faktorer til konstruktion af et nedbrydningsforløb, havde det en mening at foretage field recovery. Men da exponeringstiderne oftest er korte, vil en sådan bestemmelse af nedbrydningsforløbet kræve en urimelig stor indsats og være upræcis grundet det korte tidsforløb.

Ad 2: Stabilitetsforsøgene som vi har foretaget inkluderer indpakning i emballage som anvendes i markforsøgene.

Ad 3: Transporttemperaturen fra markforsøgene umiddelbart efter eksponering har fundet sted, har været $< 10^{\circ} \text{C}$ i maksimalt 2 timer, og oftest lagret direkte på frys ved -18°C efter eksponeringen i et transportabelt fryseskab. Herefter er prøverne opbevaret ved -18°C for langtidsofbevareling. Prøveemnerne har således ikke været udsat for anden temperatur end den temperatur som prøverne udsættes for ved langtidslagringen. Ved langtidslagringen er der udført stabilitetsforsøg.

Desuden har det generelt vist sig ved stabilitetsforsøgene at azoxystrobin er et meget stabilt pesticid.

2.2 Beskyttelse ved brug af handsker

2.2.1 Landbrug

Der er i alt udført 54 forsøg i landbrug med **fyldning af tank**, heraf 5 modelforsøg. Kun forsøg hvor mindst den ene af beskyttelseshandskerne indeholdt mængder \geq LOD blev taget med som positivt resultat. Alle forsøg opfyldte dette kriterium. De 5 modelforsøg er ikke vist i præsentationen af resultater fra de praktiske forsøg da disse forsøg ikke kunne anvendes hertil.

	Alder, år	Erfaring, år	Gårdstørrelse, ha	Fyldning af tank til ialt ha	Tankvolumen, L	g. akt.st. håndteret i alt	L vand/ha	Antal tankblandinger = antal af- og påføringer af handsker	Minutter i alt	Minutter/ha	Minutter/tankblanding	Potentiel eksponering µg
Gennemsnit	39,8	21,3	251	26,6	1.512	1.430	130	2,4	34,7	1,7	14,2	4.659
s	10,1	10,1	399	21,2	998	1.122	48	1,1	22,2	1,5	6,2	8.821
Geom. gns.	38,5	18,0	129	20,1	1.294	1.053	123	2,2	28,2	1,4	12,9	1.259
n	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49
Min	18,0	1,0	16	2,0	400	101	79	1,0	5,0	0,4	4,0	25
Max	62,0	40,0	1.600	85,0	4.000	5.000	343	6,0	105,0	10,0	37,5	43.010
95% fraktil	55,0	40,0	1.500	82,1	3.600	4.020	205	4,0	75,0	3,7	24,0	21.325
90% fraktil	54,0	37,6	420	60,6	3.600	2.895	185	4,0	63,0	3,2	20,2	10.265
75% fraktil	45,0	25,0	200	30,0	1.200	1.800	141	3,0	45,0	2,0	17,5	4.021
50% fraktil	38,0	20,0	98	21,0	1.100	1.125	114	2,0	34,0	1,3	12,5	1.411
25% fraktil	33,0	15,0	60	12,5	1.000	700	100	2,0	20,0	1,0	10,0	399
10% fraktil	30,0	9,8	50	10,0	895	440	93	1,0	10,0	0,7	8,3	139

Tabel 2.2.1-1 Baggrundsoplysninger for forsøgsjendommene hvor der er udført fyldning af tank samt potentiel eksponering.

42 forsøg blev udført i praksis med **udsprøjtning** hvoraf kun 31 forsøg overholdt kriteriet med at mindst den ene beskyttelseshandske indeholdt pesticid \geq LOD. I 1 af de 31 forsøg var knap 99% af den potentielle eksponering at finde på bomuldshandskerne og kun 1 % af kunne findes på beskyttelseshandskerne. Dette forsøg blev derfor fravalgt.

	Alder, år	Erfaring, år	Gårdstørrelse, ha	Udsprøjtet på ialt ha	Tankvolumen, L	g. akt.st. håndteret i alt	L vand/ha	Antal tankblandinger udsprøjtet = antal af- og påføringer af handsker	Minutter i alt	Minutter/ha	Minutter/udsprøjtet tankblanding	Potentiel eksponering µg
Gennemsnit	41,0	21,8	260	23,2	1.385	1.231	133	2,4	220,8	13,6	121,4	153
s	10,6	11,1	430	16,2	940	781	54	1,0	237,8	24,8	242,8	292
Geom. gns.	39,8	18,9	126	18,9	1.200	996	125	2,2	171,6	9,1	76,4	62
n	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Min	25,0	5,0	16	2,0	400	101	80	1,0	48,0	4,3	33,3	15
Max	62,0	40,0	1.500	83,5	4.000	3.750	343	5,0	1.385,0	141,3	1.385,0	1.493
95% fraktil	58,9	40,0	1.500	51,0	3.600	2.481	204	4,0	408,9	26,0	204,5	556
90% fraktil	55,0	40,0	600	36,4	3.600	2.000	200	4,0	319,0	13,7	161,8	319
75% fraktil	49,8	30,0	199	26,7	1.200	1.575	138	3,0	246,3	10,2	74,4	125
50% fraktil	38,0	20,0	99	20,5	1.100	1.125	120	2,0	155,5	7,9	63,5	49
25% fraktil	32,0	13,3	63	12,8	1.000	681	100	2,0	123,8	6,3	57,1	21
10% fraktil	30,0	9,9	49	10,0	873	445	93	1,0	97,0	5,4	46,7	16

Tabel 2.2.1-2 Baggrundsoplysninger for forsøgsjendommene hvor der er udført udsprøjtning af tank samt potentiel eksponering.

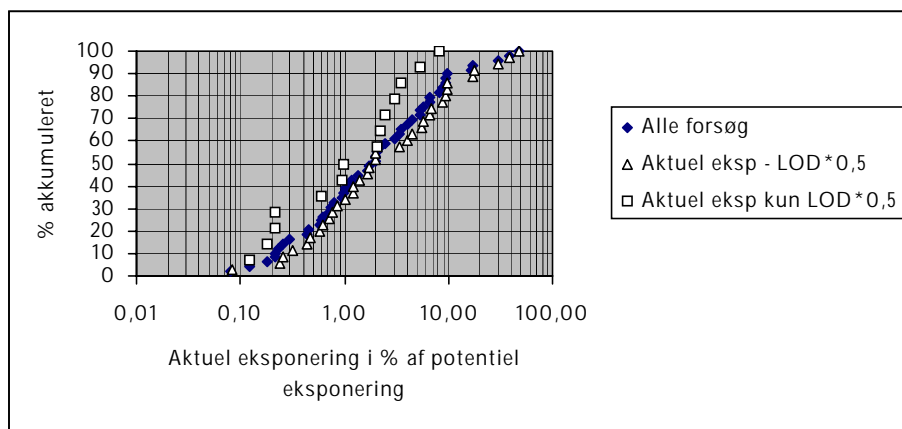
I tiden anvendt til udsprøjtning, indgår kørsel til og fra marken.

Der er for både beskyttelseshandskerne og bomuldshandskerne altid indsat $LOD*0,5$ som resultat (data), hvor der ikke kunne påvises pesticider. Da eksponeringen var lavest ved udsprøjtning er dette forekommet hyppigst i dette scenarium på bomuldshandsker.

Det er vigtigt for forståelse af afsnit 2.2.1.1, 2.2.1.3 og 2.2.2.1 at hvor prøverne ikke kunne kvantificeres er anvendt $LOD*0,5$ både for aktuel eksponering og potentiel eksponering. I disse afsnit beregnes en **foreløbig** beskyttelsesevne for handskerne i specifikke arbejdsituationer. Disse afsnit kan betragtes som en type worst-case beregninger. Senere i afsnit 2.2.3.1 og 2.2.3.2 vil en **endelig** beregning af beskyttelsesevnen for nitrilhandsker blive foretaget.

2.2.1.1 Fyldning af tank

Figur 2.2.1.1-1 illustrerer resultatet fra forsøgene med fyldning af sprøjtetank.



Figur 2.2.1.1-1. Akkumulerede værdier af aktuel i % af potentiel eksponering ved fyldning af tank. 49 datapunkter hvor alle forsøg er vist, 35 datapunkter hvor prøver indeholdende data for aktuel eksponering sat til $LOD*0,5$ er frasorteret samt 14 datapunkter hvor kun prøver indeholdende data for aktuel eksponering sat til $LOD*0,5$ er medtaget.

	Aktuel eksponering i % af potentiel eksponering		
	Alle forsøg	Forsøg hvor data for aktuel eksponering sat til $LOD*0,5$ ikke er medtaget	Forsøg hvor data for aktuel eksponering sat til $LOD*0,5$ kun er medtaget
Geom. s	4,69	4,81	3,92
Geom. gns.	1,90%	2,38%	1,08%
n	49	35	14
Min	0,08%	0,08%	0,12%
Max	48,12%	48,12%	8,24%
95% fraktil	25,23%	32,77%	6,35%
90% fraktil	11,19%	17,33%	4,77%
75% fraktil	5,65%	7,85%	2,88%
50% fraktil	1,98%	1,98%	1,50%
25% fraktil	0,62%	0,74%	0,31%
10% fraktil	0,24%	0,36%	0,19%
Beskyttelsesevne	94,35%	87,41%	95,23%

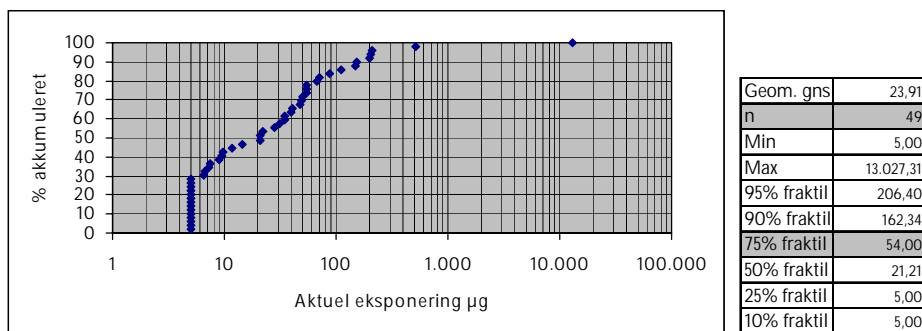
Tabel 2.2.1.1-1 Fraktiler til datasættene i figur 2.2.1.1-1

Handskernes beskyttelsesevne er ifølge tabel 2.2.1.1-1, beregnet til at være 94,35% for de 49 datapunkter.

I prøverne hvor den aktuelle eksponering ikke kunne kvantificeres, dvs. er $< LOD$, er indsat $LOD*0,5$. $LOD*0,5$ er således generelt den maksimale dosis som må anses at forekomme i disse prøver. Man kunne forvente at et sådant grundlag for beregning af handskens beskyttelsesevne, ville øge den aktuelle eksponerings andel af den potentielle eksponering og således formindske den beregnede værdi for handskens beskyttelsesevne. Det sande tal for aktuel eksponering vil i mange tilfælde være meget lavere end $LOD*0,5$, se figur 2.2.1.1-2.

Derfor foretages en opdeling af resultaterne i tabel 2.2.1.1-1.

De fremhævede fraktiler er anvendt i overensstemmelse med "Statistiske metoder".



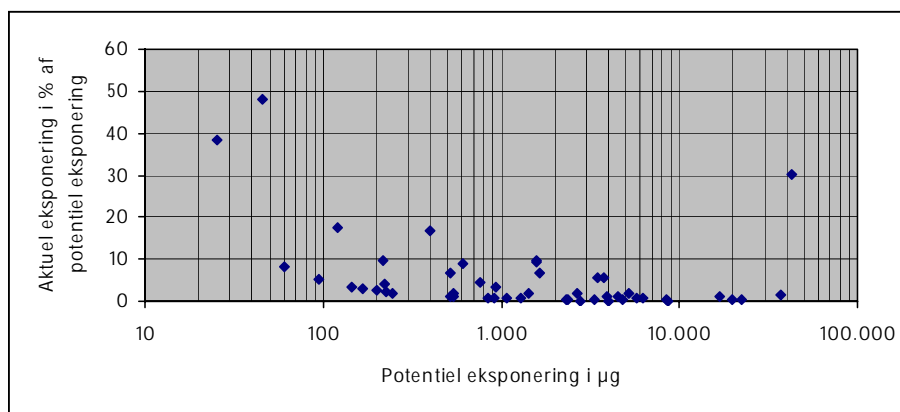
Figur 2.2.1.1-2 Akkumuleret aktuel eksponering på hænderne ved fyldning i landbrug ved anvendelse af beskyttel seshandsker. n=49

Frasorteres datapunkter hvor den aktuelle eksponering anslås til $LOD \cdot 0,5$ (den lodrette del af kurven i figur 2.2.1.1-2), fås 35 datapunkter hvor handskens beskyttelsesevne er beregnet til 87,41%, hvilket var lavere end forventet.

De 14 datapunkter hvor den aktuelle eksponering er sat til $LOD \cdot 0,5$, beskyttede ifølge tabel 2.2.1.1-1 forsøgspersonens hænder 95,23%, som er bedre end det alle 49 datapunkter udviser. Derfor bliver alle 49 datapunkter anvendt ved beregningen. ***MVUE er beregnet til 5,98% hvilket giver en handskebeskyttelse på 94% og falder rimeligt sammen med valg af 75% fraktilen.***

Handskernes beskyttelsesevne vil således ***foreløbig*** være beregnet til ca. 95% ved denne arbejdsproces.

Kan man regne med at en beskyttelsesevne på 95% kan anvende ved alle potentielle eksponeringsniveauer ved fyldning af tank? I figur 2.2.1.1-3 er alle data vist og i tabel 2.2.1.1-2 er datapunkterne delt op og handskebeskyttelsen beregnet.



Figur 2.2.1.1-3 Aktuel i % af potentiel eksponering sammenholdt med potentiel eksponering i µg, n=49

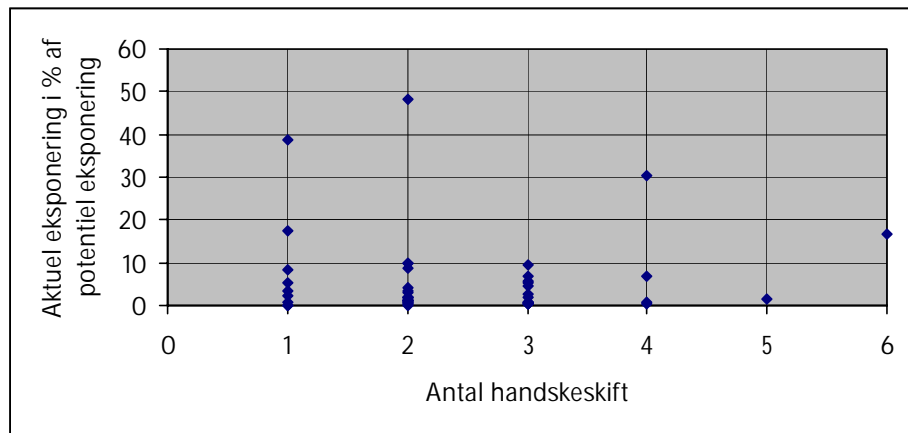
	Aktuel eksponering i % af potentiel eksponering		
	Alle data	< 1.411 µg potentiel eksponering	1.411 - 43.010 µg potentiel eksponering
Geom. s	4,69	3,58	4,71
Geom. gns.	1,90%	3,61%	1,02%
n	49	24	25
Min	0,08%	0,58%	0,08%
Max	48,12%	48,12%	30,29%
95% fraktil	25,23%	35,43%	9,70%
90% fraktil	11,19%	17,41%	8,38%
75% fraktil	5,65%	8,40%	2,01%
50% fraktil	1,98%	3,44%	1,04%
25% fraktil	0,62%	1,56%	0,25%
10% fraktil	0,24%	0,65%	0,19%
Beskyttelsesevne	94,35%	87,10%	94,81%

Tabel 2.2.1.1-2 Aktuel i % af potentiel eksponering ved fydning af tank sammenholdt med tre niveauer af potentiel eksponering.

Der ses i tabel 2.2.1.1-2 en højere procentuel beskyttelse i det høje niveau af potentielle eksponering.

I data for fydning af tank indgår et datapunkt som giver anledning til "en i praksis meget dårlig handskebeskyttelse" (=30%). Forsøgspersonen håndterede handelsproduktet uhensigtsmæssigt (høj potentiel eksponering), og skiftede handsker uhensigtsmæssigt. Datapunktet betragtes ikke som en outlier, da adfærd også er en del af handskerne beskyttelsesevne.

Figur 2.2.1.1-4 viser ingen overbevisende korrelation imellem antal handskeskift og handskens beskyttelsesevne, og yderligere test er ikke foretaget.

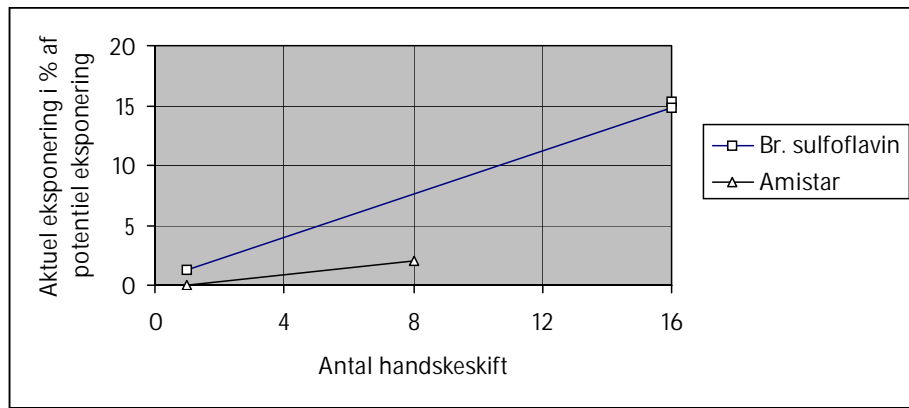


Figur 2.2.1.1-4 Antal handskeskift sammenholdt med Aktuel eksponering i % af potentiel eksponering ved fyldning, n=49

Årsagen hertil er dels at den potentielle eksponering er korreleret til antal handskeskift. Flere handskeskift betyder at der er fyldt flere tanke og hermed en stigende potentiel eksponering. Dels at der er sammenhæng imellem procentuel høj beskyttelsesevne ved handskerne og potentiel eksponering. Betydning af handskeskift vises bedst ved nedennævnte modelforsøg.

2.2.1.2 Fyldning af tank i modelforsøg

Der er udført 5 modelforsøg af den samme forsøgsperson. Adfærd kan antages at være den samme i alle 5 forsøg. 3 af forsøgene er udført med fluorescerende sporstof, 2 med Amistar. Det fluorescerende sporstof Brilliant sulfoflavin er vandopløseligt og er i viskositet som vand i den anvendte opløsning. Amistar er en kremet væske med en høj viskositet. Forsøgene blev primært foretaget for at vise betydningen af handskeskift. Arbejdsoperationen at fylde tank uden at påfylde vand i tanken blev foretaget. Udsprøjtning blev ikke foretaget. Efter endt fyldning, blev handskerne på vanlig vis skiftet **eller** beholdt på. Næste fyldning påbegyndtes. I forsøgene med Brilliant sulfoflavin blev simuleret 16 tankfyldninger. Enten blev handskerne taget af og på imellem hver fyldning **eller** beholdt på igennem alle fyldningerne. I forsøgene med Amistar blev simuleret 8 tankfyldninger. Enten blev handskerne taget af og på imellem hver fyldning **eller** beholdt på igennem alle fyldningerne. Figur 2.2.1.2-1 viser sammenhæng imellem potentiel eksponering og aktuel eksponering i % af potentiel eksponering.

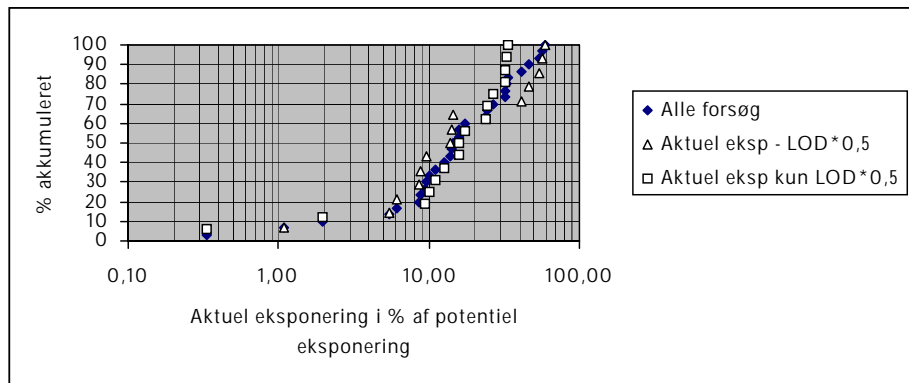


Figur 2.2.1.2-1 Model forsøg med handskeskifts betydning for handskens beskyttelsesevne ved fyldning af tank. Samme forsøgsperson udfører forsøgene. Potentiel eksponering for brilliant sulfoflavin var 2,9 mg ved 1 handskeskift, 3,4 - 3,5 mg ved 16 handskeskift. For azoxystrobin var potentiel eksponering 321 mg ved 1 handskeskift og 828 mg ved 8 handskeskift. 3 forsøg med brilliant sulfoflavin- og 2 med Amistar.

Modelforsøgene viser at handskens procentuelle beskyttelsesevne falder proportionalt med antal handskeskift. Effekten er mest udtalt ved den lavviskøse opløsning af fluorescerende sporstof.

2.2.1.3 Udsprøjtning

Figur 2.2.1.3-1 illustrerer resultatet fra forsøgene med udsprøjtning.



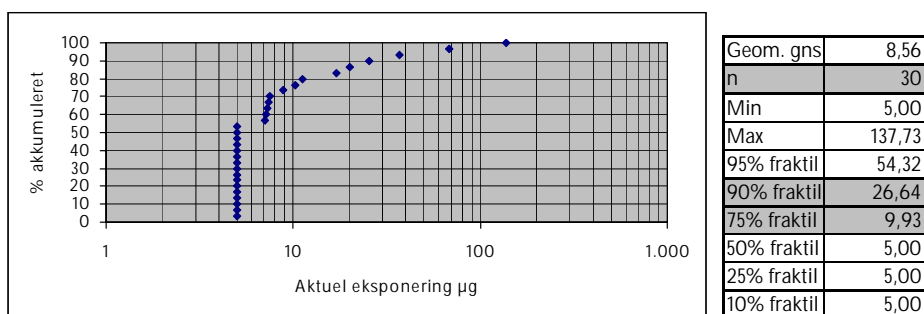
Figur 2.2.1.3-1 Akkumulerede værdier af aktuel i % af potentiel eksponering ved udsprøjtning. 30 datapunkter hvor alle forsøg er vist, 14 datapunkter hvor prøver indeholdende data for aktuel eksponering sat til $LOD \cdot 0,5$ er frasorteret samt 16 datapunkter hvor kun prøver indeholdende data for aktuel eksponering sat til $LOD \cdot 0,5$ er medtaget.

	Aktuel eksponering i % af potentiel eksponering		
	Alle forsøg	Forsøg hvor data for aktuel eksponering sat til $LOD*0,5$ ikke er medtaget	Forsøg hvor data for aktuel eksponering sat til $LOD*0,5$ kun er medtaget
Geom. s.	3,20	3,15	3,36
Geom. gns.	13,87%	14,95%	12,99%
n	30	14	16
Min	33,49%	1,09%	0,33%
Max	59,46%	59,46%	33,43%
95% fraktil	55,51%	57,63%	33,07%
90% fraktil	47,13%	55,89%	32,49%
75% fraktil	32,03%	45,16%	28,30%
50% fraktil	15,20%	14,11%	16,56%
25% fraktil	9,42%	8,64%	10,77%
10% fraktil	5,12%	5,69%	5,63%
Beskyttelsesevne	60,42%	44,11%	67,51%

Tabel 2.2.1.3-1 Fraktiler til datasættene figur 2.2.1.3-1

Tabel 2.2.1.3-1 viser en beskyttelsesevne for nitrilhandskerne på 68-44% ved udsprøjtning. De fremhævede fraktiler er anvendt i overensstemmelse med "Statistiske metoder". Log-normal fordelingen er afvist for alle 30 forsøg samt for de 16 forsøg hvor kun $LOD*0,5$ er medtaget.

Her, som ved fyldning af tank, kunne man forvente at de datapunkter for aktuel eksponering som ikke er kvantificerede, men hvor der er anvendt $LOD*0,5$, ville bidrage til en reduceret beskyttelsesevne af handskerne. Figur 2.2.1.3-2 illustrerer fordelingen af de aktuelle eksponeringer som her ved udsprøjtning viser at der er over 50% af datapunkterne som er sat til $LOD*0,5$.



Figur 2.2.1.3-2 Akkumuleret aktuel eksponering på hænderne ved udsprøjtning i landbrug ved anvendelse af beskyttelsehandsker. n=30

Derfor foretages en opdeling af resultaterne i tabel 2.2.1.3-1. Handskernes beskyttelsesevne er beregnet til at være 60,42% for de 30 datapunkter.

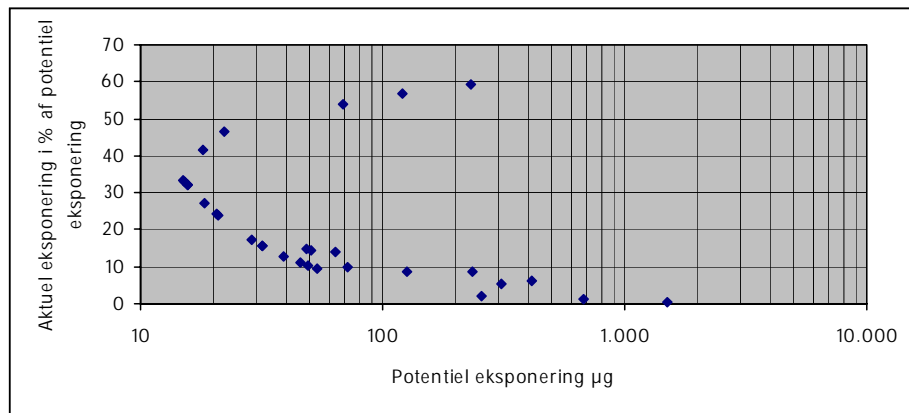
Frasorteres datapunkter hvor den aktuelle eksponering anslås til $LOD*0,5$ (den lodrette del af kurven i figur 2.2.1.3-2), fås 14 datapunkter hvor handskens beskyttelsesevne er beregnet til 44,11%.

Resultatet for de 16 sæt handsker hvor den aktuelle eksponering er sat til $LOD \cdot 0,5$, bliver på lignende måde 67,51%, som er en smule højere end hvor handskerne beskyttelsesevne er beregnet på alle 30 datapunkter. Derfor bliver alle 30 datapunkter anvendt ved beregningen. ***MVUE er beregnet til at være 26,37%, hvilket vil give en handskebeskyttelse på ca. 75%. Dog er en log-normal fordeling afvist i de 30 datasæt.***

Handskernes beskyttelsesevne ved valg af fraktiler afhængig af antal datapunkter ved forsøgene med udsprøjtning vil således **foreløbig** være beregnet til ca. 60%.

Denne procentuelle handskebeskyttelse må antages at repræsentere "worst case" da over 50% af data for aktuell eksponering ikke har været kvantificerbar og således sat til $LOD \cdot 0,5$. De sande værdier af aktuell eksponering ligger sandsynligvis langt lavere ifølge figur 2.2.1.3-2

Kan man regne med at en beskyttelsesevne på 60% kan anvendes ved alle potentielle eksponeringsniveauer ved udsprøjtning? I figur 2.2.1.3-3 er alle data vist og i tabel 2.2.1.3-2 er datapunkterne delt op og handskebeskyttelsen beregnet.



Figur 2.2.1.3-3 Aktuell i % af potentiel eksponering ved udsprøjtning i landbrug sammenholdt med potentiel eksponering i μg , $n=30$

Der ses i figur 2.2.1.3-3 en svag tendens til en stigende procentuel beskyttelse når den potentielle eksponering øges.

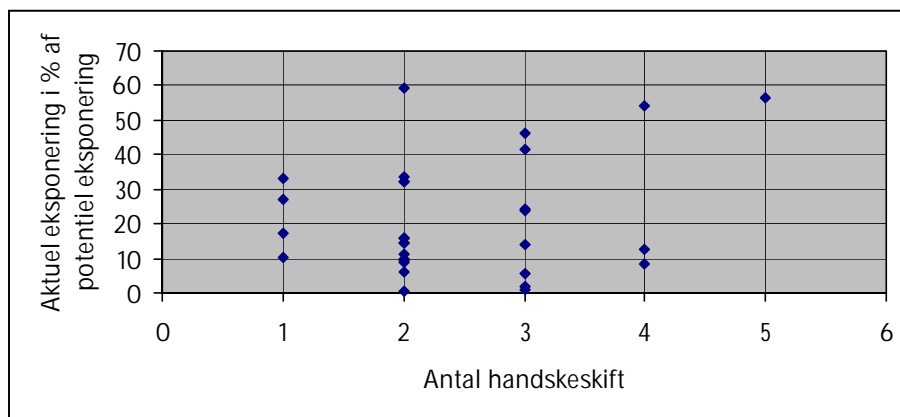
Figur 2.2.1.3-3 udviser et ejendommeligt forløb for prøver som indeholder > 40% aktuell eksponering i % af potentiel eksponering. Årsagen er svær at forklare. De pågældende 5 forsøgspersoner har fået en lidt lavere score med hensyn til "hensigtsmæssig adfærd". Ud af de 30 forsøg indeholdt 8 af forsøgene målelige rester på indersiden af beskyttelsehandsken (DIGR). De 4 af disse 8 forsøg var at finde blandt de 5 forsøg som her har værdier > 40%.

	Aktuel eksponering i % af potentiel eksponering		
	Alle forsøg	< 49 µg potentiel eksponering	49 - 1.493 µg potentiel eksponering
Geom. s	3,20	1,56	4,00
Geom. gns.	13,87%	23,97%	8,60%
n	30	14	16
Min	0,33%	10,98%	0,33%
Max	59,46%	46,35%	59,46%
95% fraktil	55,51%	43,26%	57,35%
90% fraktil	47,13%	39,14%	55,38%
75% fraktil	32,03%	32,72%	14,40%
50% fraktil	15,20%	25,70%	9,52%
25% fraktil	9,42%	16,15%	6,00%
10% fraktil	5,12%	13,65%	1,52%
Beskyttelsesevne	60,42%	60,86%	44,62%

Tabel 2.2.1.3-2 Aktuel i % af potentiel eksponering ved udsprøjtning i landbrug sammenholdt med 3 niveauer af potentiel eksponering i µg.

I tabel 2.2.1.3-2 ses at de foreliggende forsøg med udsprøjtning støtter ikke den fundne sammenhæng imellem høj potentiel eksponering og beskyttelsehandskernes høje procentuelle beskyttelsesevne som er demonstreret ved fyldning af tank, måske tværtimod. Årsagen kunne ligge i de uforklarlige data over 40% i figur 2.2.1.3-3. En log-normal fordeling er afvist i de 30 datasæt.

Figur 2.2.1.3-4 viser ingen overbevisende korrelation imellem antal handskeskift og handskens beskyttelsesevne, og yderligere test er ikke foretaget.



Figur 2.2.1.3-4 Antal handskeskift sammenholdt med Aktuel eksponering i % af potentiel eksponering ved udsprøjtning, n=30

Årsagen hertil er dels at den potentielle eksponering er korreleret til antal handskeskift. Flere handskeskift betyder at der er fyldt flere tanke og dermed en stigende potentiel eksponering. Dels at der er sammenhæng imellem procentuel høj beskyttelsesevne ved handskerne og potentiel eksponering. Betydning af handskeskift vises bedst ved modelforsøg, se afsnit 2.2.1.2 Fyldning af tank i modelforsøg.

2.2.2 Væksthus

2.2.2.1 Fyldning og udsprøjtning

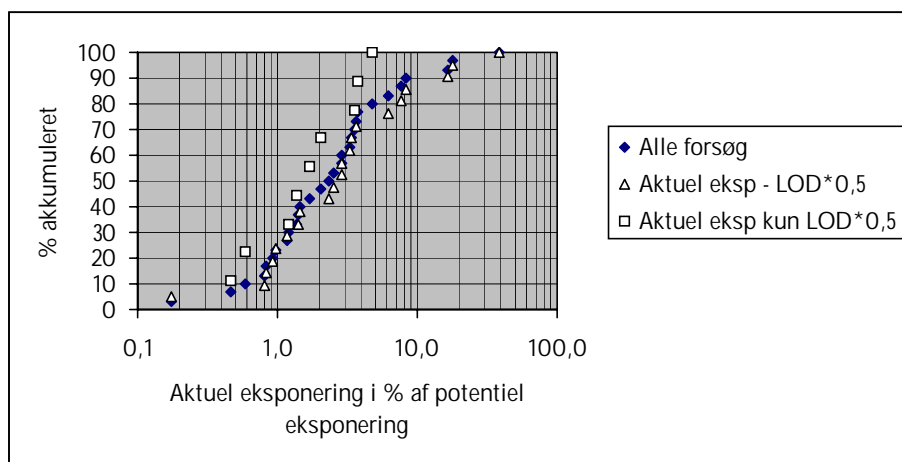
Der er i alt udført 30 forsøg i væksthus med **fyldning af tank og efterfølgende udsprøjtning** som en samlet arbejdsproces. Kun forsøg hvor mindst den ene af beskyttelseshandskerne indeholdt mængder \geq LOD blev taget med som positivt resultat. Alle forsøg opfyldte dette kriterium.

Der er ligeledes her i disse resultater for både beskyttelseshandskerne og bomuldshandskerne altid indsat $LOD * 0,5$ som resultat (data), hvor der ikke kunne påvises azoxystrobin.

Sprøjteudstyret har været håndholdt udstyr (20 højtrykslånse, 4 udvindinger med bruseslange, 2 motordrevne rygspøjtter) inklusiv sprøjtetårne (4 sprøjtetårne) som automatisk blev fremført gennem kulturen, men manuelt betjent ved tilbagekørsel, håndtering af sprøjteslange etc.

	Alder, år	Erfaring, år	Sprøjtet ha	Tankstørrelse, L	g. akt. stof håndteret	L vand/ha	Minutter/1000 m ²	Potentiel eksponering, µg
Gennemsnit	44,5	27,1	0,142	349	123,9	4.657	100	3.573
s	11,2	12,7	0,130	181	142,3	7.840	147	8.022
Geom. gns.	43,0	23,8	0,079	273	75,4	2.212	58	829
n	30	30	30	30	30	30	30	30
Min	23,0	7,0	0,002	10	12,5	400	20	24
Max	62,0	48,0	0,400	1.000	750,0	28.169	750	37.748
95% fraktil	61,0	47,0	0,350	500	268,8	26.871	314	18.122
90% fraktil	61,0	47,0	0,350	500	200,0	9.288	250	8.530
75% fraktil	51,0	35,0	0,253	400	168,8	2.857	86	2.098
50% fraktil	43,5	27,5	0,100	350	75,0	1.847	48	741
25% fraktil	34,8	14,0	0,050	200	37,5	1.000	30	274
10% fraktil	30,0	12,7	0,017	200	12,5	893	24	129

Tabel 2.2.2.1-1 Baggrundsoplysninger for forsøgsveksthuse hvor der er udført fyldning af tank og efterfølgende udsprøjtning samt potentiel eksponering.



Figur 2.2.2.1-1. Akkumulerede værdier af aktuel i % af potentiel eksponering. 30 datapunkter hvor den aktuelle eksponering indeholder prøver bestemt til $LOD*0,5$ er medtaget, 21 datapunkter hvor prøver indeholdende $LOD*0,5$ er frasorteret samt 9 datapunkter hvor kun $LOD*0,5$ er medtaget.

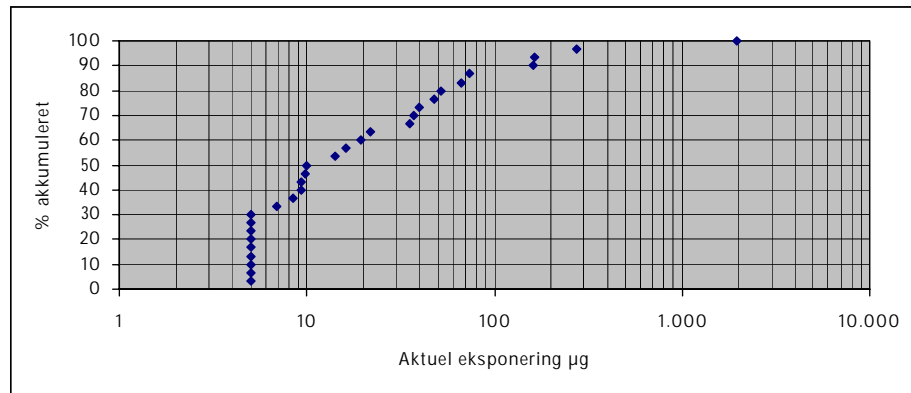
	Aktuel eksponering i % af potentiel eksponering		
	Alle forsøg	Forsøg hvor data for aktuel eksponering sat til $LOD*0,5$ ikke medtaget	Forsøg hvor data for aktuel eksponering sat til $LOD*0,5$ kun medtaget
Geom. s	3,14	3,48	2,25
Geom. gns.	2,39%	2,79%	1,67%
n	30	21	9
Min	0,18%	0,18%	0,46%
Max	38,85%	38,85%	4,73%
95% fraktil	17,22%	17,81%	4,36%
90% fraktil	9,03%	16,49%	3,99%
75% fraktil	3,76%	6,15%	3,58%
50% fraktil	2,44%	2,86%	1,70%
25% fraktil	1,18%	1,16%	1,21%
10% fraktil	0,79%	0,83%	0,56%
Beskyttelsesevne	93,60%	83,51%	96,01%

Tabel 2.2.2.1-2 Fraktiler til datasættene i figur 2.2.2.1-1

Handskernes beskyttelsesevne er ifølge tabel 2.2.2.1-2 beregnet til at være 93,60% for alle 30 datapunkter.

Som ved landbrugsforsøgene kunne man forvente at en anvendelse af $LOD*0,5$ for ikke kvantificerbare prøver ved aktuel eksponering, ville øge den aktuelle eksponerings andel af den potentielle eksponering og således formindske den beregnede værdi for handskens beskyttelsesevne, hvilket ikke er tilfældet. Det reelle tal for aktuel eksponering vil sandsynligvis også her være meget lavere end $LOD*0,5$, se figur 2.2.2.1-2. Derfor foretages en opdeling af resultaterne i tabel 2.2.2.1-2.

De fremhævede valg af fraktiler er foretaget i overensstemmelse med "Statistik og metoder".



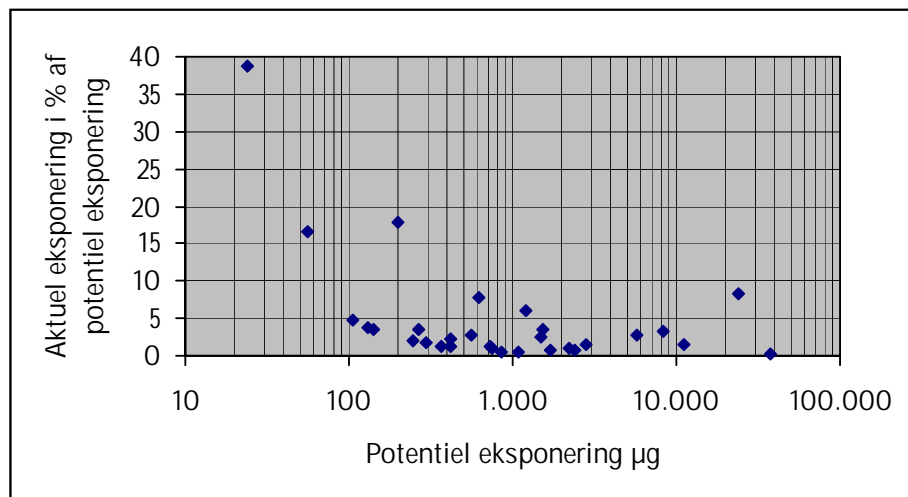
Figur 2.2.2.1-2 Akkumuleret aktuel eksponering på hænderne ved fyldning og efterfølgende udsprøjtning med håndbåret sprøjteudstyr i væksthuse ved anvendelse af beskyttelseshandsker. n=30

Frasorteres datapunkter hvor den aktuelle eksponering sættes til $LOD \cdot 0,5$ (den lodrette del af kurven i figur 2.2.2.1-2), fås 21 datapunkter hvor handskens beskyttelsesevne er beregnet til 83,5%, hvilket var lavere end forventet.

De 9 datapunkter hvor den aktuelle eksponering er sat til $LOD \cdot 0,5$, beskyttede ifølge tabel 2.2.2.1-2 forsøgspersonen 96.01%, som er bedre end de 30 datapunkter udviser. Derfor bliver alle 30 datapunkter anvendt ved beregningen. **Beregning af MVUE på de 30 datasæt resulterer i 4,45% hvilket giver en handskebeskyttelse på 95,55%, hvilket er tæt på 75% fraktilen.**

Handskernes beskyttelsesevne vil for disse kombinerede arbejdsprocesser således **foreløbig** være beregnet til ca. 95%.

Kan man regne med at en beskyttelsesevne på handskerne på 95% kan anvendes ved alle potentielle eksponeringsniveauer ved fyldning af tank og efterfølgende udsprøjtning? I figur 2.2.2.1-3 er alle data vist og i tabel 2.2.2.1-3 er datapunkterne delt op og handskebeskyttelsen beregnet.



Figur 2.2.2.1-3 Aktuel i % af potentiel eksponering sammenholdt med potentiel eksponering i µg, ved fyldning og efterfølgende udsprøjtning med håndbåret sprøjteudstyr i væksthuse n=30

	Aktuel eksponering i % af potentiel eksponering		
	Alle forsøg	< 749 µg potentiel eksponering	750 - 37.748 µg potentiel eksponering
Geom. s	3,14	2,87	2,80
Geom. gns.	2,39%	3,96%	1,44%
n	30	15	15
Min	0,18%	1,16%	0,18%
Max	38,85%	38,85%	8,20%
95% fraktil	17,22%	24,12%	6,77%
90% fraktil	9,03%	17,28%	5,06%
75% fraktil	3,76%	6,21%	3,08%
50% fraktil	2,44%	3,58%	1,42%
25% fraktil	1,18%	1,87%	0,82%
10% fraktil	0,79%	1,27%	0,51%
Beskyttelsesevne	93,60%	82,72%	94,94%

Tabel 2.2.2.1-3 Aktuel i % af potentiel eksponering ved fyldning af tank og efterfølgende udsprøjtning sammenholdt med tre niveauer af potentiel eksponering

Som ved fyldning af tank i landbrug ses en procentuel mindre handskebeskyttelse ved det laveste niveau, nemlig ca. 83%.

2.2.2.2 Re-entry

I alt er udført 114 forsøg i væksthuse med latex- og let nitrilhandsker. Der blev udført 57 forsøg med hver handsketype. Derudover er udført 6 modelforsøg med latex- og let nitrilhandsker.

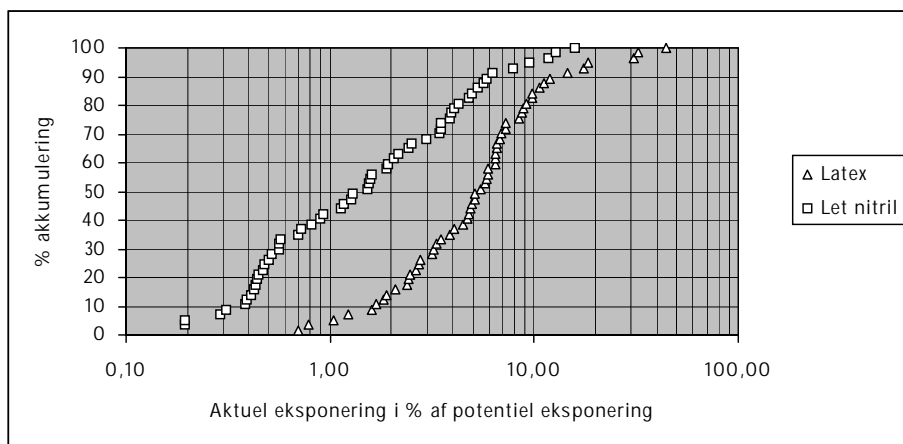
Kun forsøg hvor mindst den ene af beskyttelsehandskerne indeholdt mængder \geq LOD blev taget med som datapunkt. Alle forsøg opfyldte dette kriterium.

	Alder år	Erfaring år	Varighed minutter	Potentiel eksponering µg	Potentiel eksponering µg/t
Gennemsnit	34,5	8,9	122	1.335	671
s	13,8	9,5	32	1.548	825
Geom. gns.	31,9	4,4	117	771	395
n	114	114	114	114	114
Min	18,0	0,1	45	53	29
Max	64,0	40,0	180	8.804	4.600
95% fraktil	58,8	35,0	180	4.361	2.275
90% fraktil	54,0	22,7	150	2.587	1.405
75% fraktil	44,0	11,5	150	1.704	776
50% fraktil	30,0	7,0	120	879	423
25% fraktil	23,3	1,0	100	333	179
10% fraktil	20,0	1,0	80	151	108

Tabel 2.2.2.2-1 Baggrundsoplysninger for forsøgsgartnerier hvor der er udført re-entry forsøg i væksthuse samt potentiel eksponering.

Der er ligeledes her for både beskyttelsehandskerne og bomuldshandskerne altid indsat LOD*0,5 som resultat (data), hvor der ikke kunne påvises azoxystrobin.

Figur 2.2.2.2-1 viser de akkumulerede værdier af den aktuelle eksponering i % af potentiel eksponering.



Figur 2.2.2.2-1. Akkumulerede værdier af aktuell i % af potentiel eksponering ved re-entry i væksthuse

Aktuel eksponering for latexhandskerne var i alle tilfælde \geq LOD. For let nitrilhandskerne derimod var der 13 par handsker hvor den aktuelle eksponering ikke kunne kvantificeres og er derfor sat til LOD*0,5.

	Aktuel eksponering i % af potentiel eksponering			
	Latexhandsker	Let nitrilhandsker		
	Alle forsøg	Alle forsøg	Forsøg hvor data for aktuel eksponering er sat til $LOD*0,5$ ikke er medregnet	Forsøg hvor data for aktuel eksponering er sat til $LOD*0,5$ kun er medregnet
Geom. s	2,36	3,37	2,86	3,08
Geom. gns.	5,06%	1,41%	1,94%	0,47%
n	57	57	44	13
Min	0,70%	0,06%	0,39%	0,06%
Max	44,14%	15,92%	15,92%	5,68%
95% fraktil	20,80%	9,92%	11,40%	3,22%
90% fraktil	12,94%	6,04%	7,43%	1,56%
75% fraktil	8,39%	3,85%	4,10%	0,56%
50% fraktil	5,43%	1,53%	1,99%	0,43%
25% fraktil	2,75%	0,50%	0,78%	0,29%
10% fraktil	1,77%	0,39%	0,48%	0,19%
Beskyttelsesevne	91,61%	96,15%	94,24%	97,61%

Tabel 2.2.2.2-2 værdierne i figur 2.2.2.2-1 opdelt efter aktuel eksponering.

Tabel 2.2.2.2-2 viser en beskyttelsesevne for latexhandsker på 91,16% og for let nitrilhandskerne på 94-98% ved re-entryarbejde i væksthuse.

For let nitrilhandskerne kunne man, som beskrevet for landbrugs- og væksthusscenerierne, forvente at de datapunkter for aktuel eksponering som ikke er kvantificerede, men hvor der er anvendt $LOD*0,5$, ville bidrage til en reduceret beskyttelsesevne af handskerne. Derfor foretages en opdeling af resultaterne i det følgende:

Let nitrilhandskernes beskyttelsesevne er beregnet til at være 96,15% for alle 57 datapunkter.

De fremhævede fraktiler er anvendt i overensstemmelse med "Statistiske metoder".

Frasorteres datapunkter hvor den aktuelle eksponering sættes til $LOD*0,5$, fås 44 datapunkter hvor handskens beskyttelsesevne er beregnet til 94,24%.

Resultatet for de 13 datasæt hvor den aktuelle eksponering er sat til $LOD*0,5$, bliver på lignende måde 97,61%, som også her er en smule højere end beregnet for alle de 57 datasæt. Derfor bliver alle 57 datasæt anvendt ved beregningen.

Men ved beregning af MVUE, fås for latexhandsker 7,26% hvilket giver en handskebeskyttelse på 92,74%. For nitrilhandskerne er tilsvarende MVUE 2,88%, hvilket giver en handskebeskyttelse for denne handsketype på 97,12%

Latexhandskernes beskyttelsesevne ved re-entryforsøgene er da endeligt beregnet til ca. 93%, og let nitrilhandskernes beskyttelsesevne til 97%.

Som gennemsnit er denne handskebeskyttelse sandsynligvis lidt ringere end hvis de sande værdier var kendte i stedet for LOD*0,5.

Er handskebeskyttelsen her som set beskrevet ovenfor ved landbrugs- og væksthusscenerierne, afhængig af den potentielle eksponering?

Latex	Aktuel eksponering i % af potentiel eksponering		
	Alle forsøg	< 1.006 µg potentiel eksponering	1.006-5.445 µg potentiel eksponering
Geom. s	2,36	2,39	1,98
Geom. gns.	5,06%	7,23%	3,50%
n	57	29	28
Min	0,70%	0,70%	0,79%
Max	44,14%	44,14%	10,66%
95% fraktil	20,80%	31,69%	8,96%
90% fraktil	12,94%	20,80%	7,66%
75% fraktil	8,39%	11,19%	5,83%
50% fraktil	5,43%	6,60%	3,69%
25% fraktil	2,75%	4,82%	2,31%
10% fraktil	1,77%	2,69%	1,49%
Beskyttelsesevne	91,61%	84,01%	93,26%

Tabel 2.2.2.2-3 Aktuel i % af potentiel eksponering ved anvendelse af latexhandsker i re-entry i væksthuse sammenholdt med tre niveauer af potentiel eksponering

MVUE er i de 29 og 28 datasæt beregnet til henholdsvis 10,40% og 4,37%, hvilket betyder at en fraktil lidt lavere end 75% fraktilen burde anvendes.

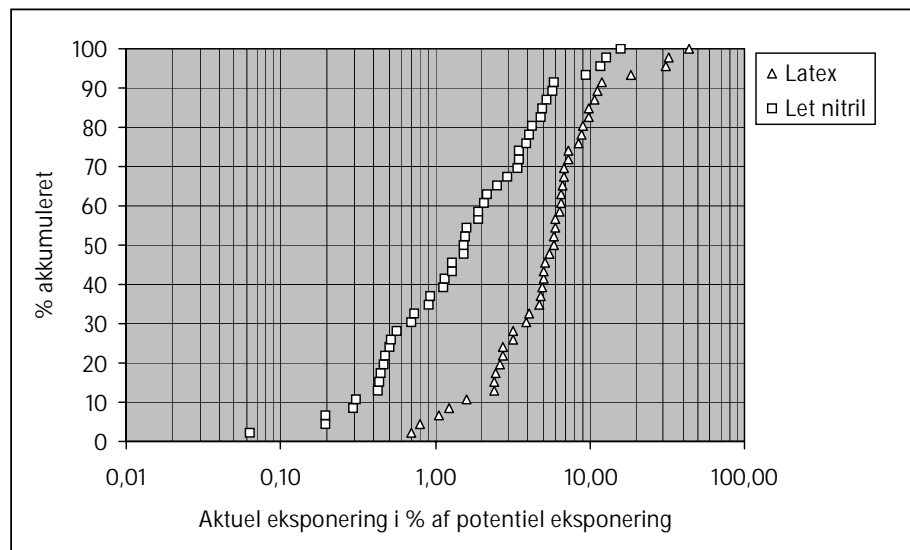
Let nitril	Aktuel eksponering i % af potentiel eksponering		
	Alle forsøg	< 910 µg potentiel eksponering	910-8.804 µg potentiel eksponering
Geom. s	3,37	2,81	3,07
Geom. gns.	1,41%	2,49%	0,78%
n	57	29	28
Min	0,06%	0,38%	0,06%
Max	15,92%	15,92%	9,46%
95% fraktil	9,92%	12,34%	6,37%
90% fraktil	6,04%	7,37%	3,48%
75% fraktil	3,85%	4,94%	1,55%
50% fraktil	1,53%	2,94%	0,64%
25% fraktil	0,50%	1,29%	0,42%
10% fraktil	0,39%	0,47%	0,26%
Beskyttelsesevne	96,15%	93,85%	97,48%

Tabel 2.2.2.2-4 Aktuel i % af potentiel eksponering ved anvendelse af let nitril handsker i re-entry i væksthuse sammenholdt med tre niveauer af potentiel eksponering

Beregning af MVUE for de 29 og 28 datasæt resulterer i henholdsvis 4,12% og 1,41%, som betyder anvendelse af en lidt lavere fraktil end 75%

Det ses af tabellerne 2.2.2.2-3 og -4 at denne sammenhæng kan demonstreres også i disse forsøg. Det vurderes dog at dette ingen praktiske konsekvenser vil have på vurderingen af de to handsketyper beskyttelsesevne.

Den akkumulerede fordeling i figur 2.2.2.2-1 stammer fra forsøg hvor 46 forsøgspersoner testede **både den ene og den anden handsketype i samme type arbejde i samme gartneri**, plus 11 forsøgspersoner som spredt testede en af handsketyperne ved forskellig type arbejde i forskellige gartnerier. Hvorledes ser de akkumulerede værdier og fordelingen ud for de 46 forsøgspersoner? Figur 2.2.2.2-2 viser dette.



Figur 2.2.2.2-2 Akkumulerede værdier af aktuel i % af potentiel eksponering ved re-entry i væksthus.
Parvise data af handsketyper, dvs. samme person tester begge typer handsker, ved ens type arbejde i samme gartneri på samme dag. n=46

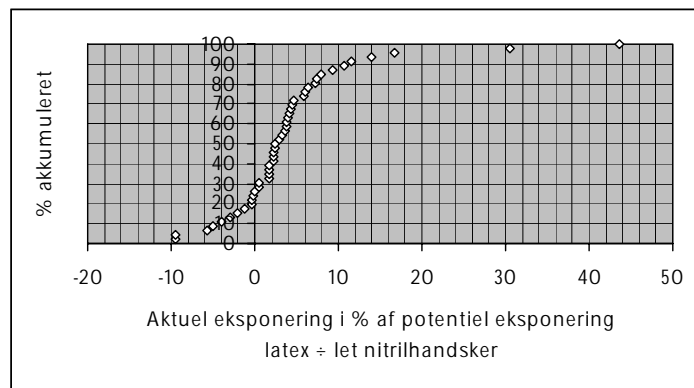
	Aktuel eksponering i % af potentiel eksponering.	
	Latexhandsker	Let nitrilhandsker
Geom. s	2,38	3,41
Geom. gns.	5,27%	1,49%
n	46	46
Min	0,70%	0,06%
Max	44,14%	15,92%
95% fraktil	27,78%	11,17%
90% fraktil	11,56%	5,78%
75% fraktil	8,10%	3,76%
50% fraktil	5,82%	1,55%
25% fraktil	3,18%	0,53%
10% fraktil	1,99%	0,37%
Beskyttelsesevne	91,90%	96,24%

Tabel 2.2.2.2-5 Fraktiler til datasættene i figur 2.2.2.2-2

Det ses af tabellerne at der er overensstemmelse imellem de to akkumulerede datasæt fra de henholdsvis 57 (tabel 2.2.2.2-2) og 46 (tabel 2.2.2.2-5) datapar. De 11 personer som ikke har testet begge typer handsker, forrykker således ikke modellen som består af de 57 personer.

Akkumuleringen af værdier fra de to handsketyper viser ikke de reelle forskelle mellem de parvise latex- og let nitrilhandsken, båret af samme person, der har udført samme arbejde, i samme gartneri.

Disse forskelle er vist i figur 2.2.2.2-3



n	46
Min	-9,5
Max	43,6
95% fraktil	16,0
90% fraktil	11,1
75% fraktil	6,1
50% fraktil	2,7
23,8% fraktil	0,0
10% fraktil	-3,5

Figur 2.2.2.2-3 Akkumulerede forskelle mellem de parvise to handsketyper for aktuel i % af potentiel eksponering. Latex – Let nitrilhandsker.

Parvise data af handsketyper, dvs. samme person tester begge typer handsker, ved ens type arbejde i samme gartneri på samme dag. n=46

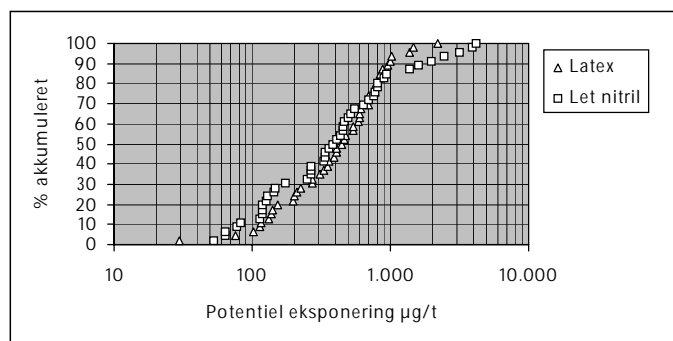
Figuren 2.2.2.2-3 og den indlagte tabel viser at i 23,8% af datasættene, beskytter latexhandskerne bedre end let nitrilhandskerne. Ligeledes ses at i 75% af tilfældene er let nitrilhandskernes beskyttelsesevne ca. 6% bedre end latexhandskernes, hvilket stemmer rimeligt overens med tabel 2.2.2.2-5

Den fysiske holdbarhed af handskerne var forskellig. Ud af 57 par latexhandsker var 17 enkelthandsker (9 højre- og 8 venstrehandsker, heraf 2 i par), med huller ved forsøgets afslutning.

For let nitrilhandskerne var 6 enkelthandsker (3 højre- og 3 venstrehandsker, heraf 1 i par) med huller ved forsøgets afslutning.

En central parameter ved beregning af handskens beskyttelsesevne er den potentielle eksponering. Er den potentielle eksponering på de to handsketyper repræsentativ for hvad man ville få på hænderne hvis man ikke havde handsker på? Dette spørgsmål kan ikke besvares i denne forsøgsserie da vi har forudsat at eksponeringen på handskerne er den samme som på hænder uden handsker.

Men det er vigtigt at undersøge om eksponeringen på de to handsketyper har været ens. Den potentielle eksponering for de parvis ens 46 datasæt er normaliseret til $\mu\text{g}/\text{t}$ i figur 2.2.2.2-4



	Latex	Let nitril
Geom. s	2,40	3,06
Geom. gns.	393	384
n	46	46
Min	29	53
Max	2.178	4.166
95% fraktil	1.290	2.981
90% fraktil	975	1.783
75% fraktil	758	764
50% fraktil	456	398
25% fraktil	216	144
10% fraktil	125	99

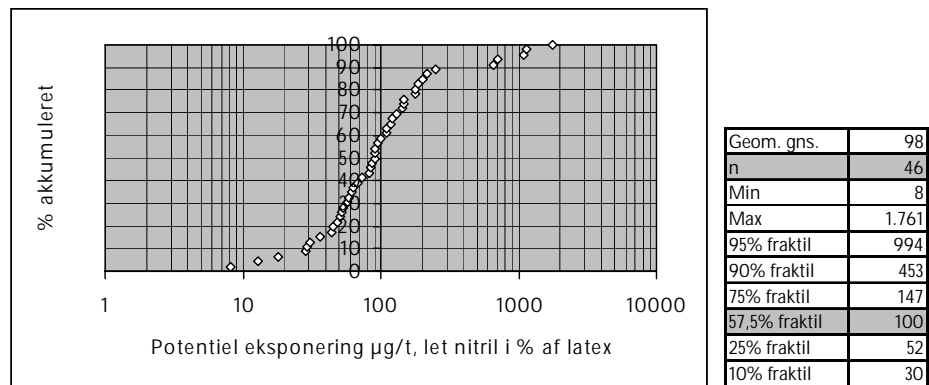
Figur 2.2.2.2-4 Akkumulerede værdier af potentiel eksponering $\mu\text{g}/\text{t}$ for de to parvise handsketyper latex og let nitril handsker.

Parvise data af handsketyper, dvs. samme person tester begge typer handsker, ved ens type arbejde i samme gartneri på samme dag. n=46

Figur 2.2.2.2-4 viser at der ikke umiddelbart er forskel imellem de to handske typers geometriske gennemsnit og 75% fraktilen for potentiel eksponering/t. Derimod tyder det på at let nitril handsken i forhold til latexhandsken har en højere potentiel eksponering ved de høje eksponeringsniveauer og en lavere eksponering ved de lavere eksponeringsniveauer.

Men, de geometriske standardafvigelser afviger noget fra 4 som betinger anvendelsen af 75% fraktilen. Således er beregnet at MVUE ligger på 571 µg og 702 µg potentiel eksponering/t for henholdsvis latex- og let nitrilhandsker. Midtpunktsværdien ligger således noget højere for let nitrilhandskerne end for latexhandskerne. Eksemplet viser hvorledes en streng anvendelse af antal datasæt (som i dette tilfælde er rimeligt højt) for valg af fraktil til bestemmelse af midtpunkt, kan lede til fejlfortolkninger, hvis der ikke tages hensyn til den geometriske standardafvigelse i en log-normal fordeling.

Der er meget store variationer i forskellene imellem de to parvise handske typer:



Figur 2.2.2.2-5. Akkumulerede værdier af potentiel eksponering µg/t, let nitril i % af latex.

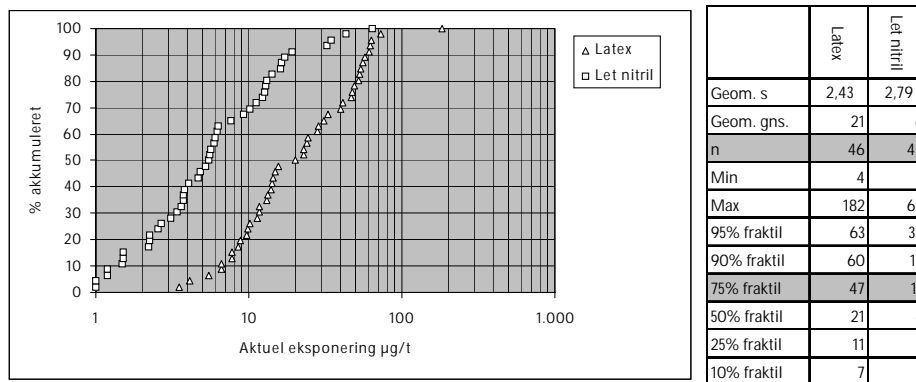
Parvise data af handske typer, dvs. samme person tester begge typer handsker, ved ens type arbejde i samme gartneri på samme dag. n=46

I 57,5% af alle parvise sammenligninger, er den potentielle eksponering mindre ved anvendelse af let nitrilhandsker, figur 2.2.2.2-5. Der er således en lille tendens til at latexhandsker i gennemsnit bliver eksponeret lidt højere end nitrilhandsker.

Denne konklusion er i modstrid med konklusionen nævnt ovenfor i figur 2.2.2.2-4. Årsagen er at modeldannelsen i figur 2.2.2.2-4 ukritisk sammenligner de to handske typer. Eksempelvis er modellens 75% fraktil for de to handske typer ikke *direkte* sammenlignelige. Resultaterne på 75% fraktilen stammer ikke fra samme forsøg, men er et udvalgt punkt (det højeste punkt i de laveste 75% af datasamlingen), i begge fordelinger af data. Endelig er begge fordelinger ikke 100% log-normalt fordelt, hvilket i øvrigt ingen biologiske data er!

Det er svagheden ved modeller af denne art.

Den aktuelle eksponering omfatter dels den dosis som måles på bomuldshandsken dels den dosis som trænger igennem beskyttelsehandsken og kan afskyldes fra indersiden af handsken, DIGR. Figur 2.2.2.2-6 viser den aktuelle eksponering/t for de to handske typer som var parvis afprøvet.

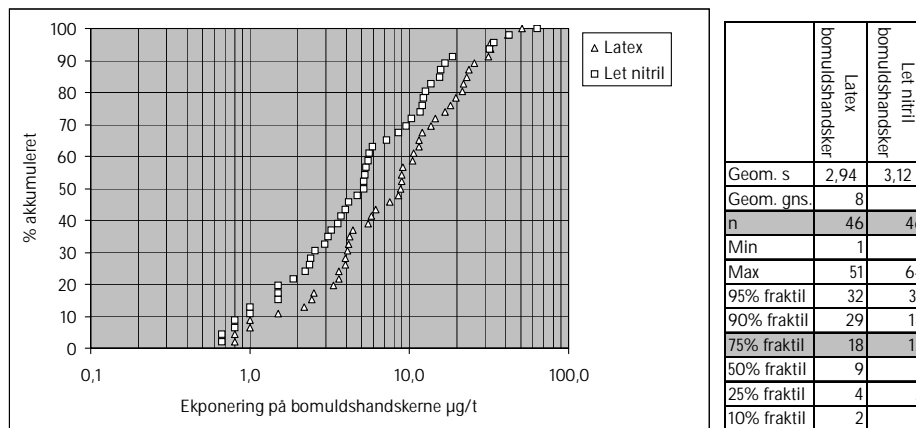


Figur 2.2.2.2-6 Akkumuleret aktuel eksponering på hænderne (=bomuldshandsker + DIGR) ved anvendelse af beskyttelseshandsker
Parvise data af handsketyper, dvs. samme person tester begge typer handsker, ved ens type arbejde i samme gartneri på samme dag

DIGR fra let nitrilhandskerne var i alle 46 tilfælde (på nær 2 enkelthandsker), ikke målelig og blev som følge heraf sat til $LOD \cdot 0,5$. (Beregnes 75% fraktilen af $LOD \cdot 0,5$ er den $0,6 \mu\text{g}$ aktuel eksponering/t). Den sande værdi befinder sig et sted imellem "0" og $LOD \cdot 0,5$.

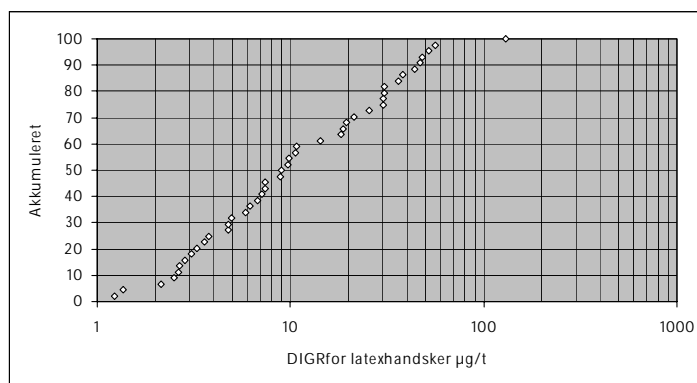
Den dosis som fandtes på bomuldshandskerne under let nitrilhandskerne, er således **ikke** trængt igennem beskyttelseshandsken, men stort set påført bomuldshandsken ved aftagning. Figur 2.2.2.2-6 angiver 75% fraktilen for denne dosis/t til $13 \mu\text{g}$. Man kan betegne denne eksponering som "undgåelig" hvis beskyttelseshandsken tages af under hensyn til at undgå berøring med den bare hånd (=bomuldshandsken)

I figur 2.2.2.2-7 er vist de akkumulerede værdier af fundne eksponeringer på bomuldshandskerne for de to handsketyper.



Figur 2.2.2.2-7 eksponering på bomuldshandskerne ved anvendelse af beskyttelseshandsker, parvise latex og let nitril handsker.
Parvise data af handsketyper, dvs. samme person tester begge typer handsker, ved ens type arbejde i samme gartneri på samme dag. n=46

Tallene er nær identiske. Bomuldshandskerne under latexhandskerne har en generel lidt højere eksponering. Dette kunne hænge sammen med at der ved latexhandskerne kan måles gennembrud i beskyttelseshandsken (DIGR) som eventuelt i mindre grad har smittet af på bomuldshandskerne.

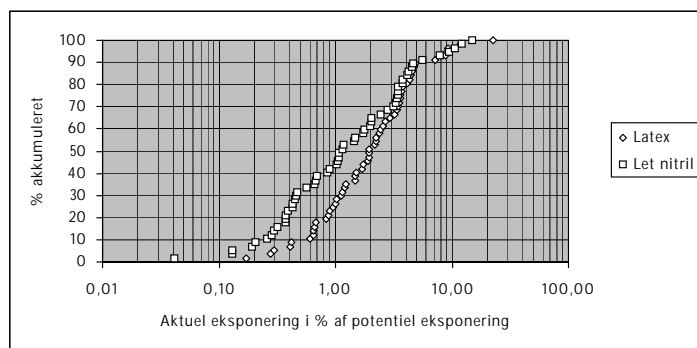


Geom. s	3,11
Geom. gns.	10
n	44
Min	1
Max	131
95% fraktil	51
90% fraktil	46
75% fraktil	30
50% fraktil	9
25% fraktil	5
10% fraktil	3

Figur 2.2.2.2-8 Akkumuleret DIGR/t for latexhandsker

Af figur 2.2.2.2-8 ses at 75% fraktilen for latexhandskernes DIGR/t er 30 µg. Fra figur 2.2.2.2-7 ses 75% fraktilen for bomuldshandsken under latexhandsken at være eksponeret 18 µg/t. Dette stemmer således med den samlede aktuelle eksponering i figur 2.2.2.2-6 som er 47 µg/t. DIGR udgør således for denne fraktil ca. 64% af den aktuelle eksponering. To datapunkter som var LOD*0,5, er udtaget af denne fremstilling.

I de foregående grafer er der regnet med at den indre afvaskning (DIGR) af beskytteshandsken medregnes til den aktuelle eksponering sammen med bomuldshandskerne. Denne beregningsmåde blev valgt ud fra det princip, at hvis eksponeringen "slap igennem" beskytteshandsken, var denne dosis til rådighed for indtrængning i huden og burde således regnes med til den aktuelle eksponering. Ændres denne måde at beregne den aktuelle eksponering på, til kun at omfatte eksponering på bomuldshandskerne fås ved anvendelse af modellen med de 57 datapar, fig. resultater:



	Latex	Let nitril
Geom. s	2,68	3,62
Geom. gns.	1,9%	1,2%
n	57	57
Min	0,2%	0,04%
Max	22,6%	15,1%
95% fraktil	9,1%	9,6%
90% fraktil	5,8%	5,0%
75% fraktil	3,6%	3,4%
50% fraktil	2,0%	1,2%
25% fraktil	1,0%	0,4%
10% fraktil	0,6%	0,3%

Figur 2.2.2.2-9. Akkumulerede værdier af aktuel i % af potentiel eksponering. Til aktuel eksponering medregnes *kun* eksponering på bomuldshandskerne.

De to kurver er i praksis sammenfaldende. MVUE for latexhandsker og nitrilhandsker er beregnet til 3,07% og 2,68%, hvilket ikke ændrer meget ved resultatet. Ved den beskrevne anvendelse af de to typer handsker som engangshandsker i en brugsperiode på et par timer, afsættes stort set procentuelt den samme mængde azoxystrobin på bomuldshandskerne. De konstaterede forskelle imellem handskernes beskyttelsesevne som beskrevet tidligere i dette afsnit, beror udelukkende på gennemtrængning af azoxystrobin i latexhandsken.

Endvidere ses af figur 2.2.2.2-7 at den aktuelle eksponering på bomuldshandskerne/t er næsten ens.

2.2.2.3 Let nitril- og latexhandskers evne til opsamling af eksponering

Som beskrevet under 1.3.2.4, er gennemført 2 modelforsøg med de to handske typeres evne til opsamling af potentiel eksponering, som er anvendt ved re-entry, nemlig latex- og let nitrilhandskerne.

Modelforsøg 1

Resultaterne ses af tabel 2.2.2.3-1

Handsketype	Forsøgsperson	DIGR µg/t	Beskyttelseshandske + DIGR µg/t	Bomuldshandske µg/t	Potentielt eksponering µg/t	DIGR medregnes til aktuel eksponering		DIGR medregnes <i>ikke</i> til aktuel eksponering			
						Aktuel eksponering (DIGR + bomuldshandske) µg/t	DIGR i % af aktuel eksponering	Aktuel eksponering i % af potentielt eksponering	Aktuel eksponering (= bomuldshandske) µg/t	DIGR i % af aktuel eksponering	Aktuel eksponering i % af potentielt eksponering
Latex	1	3,0	48,4	1,2	53	4,3	71,0%	8,1%	1,2	245,0%	2,4%
	2	3,3	46,8	1,2	51	4,5	72,6%	8,8%	1,2	265,0%	2,4%
	Gns.	3,2	47,6	1,2	52	4,4	71,8%	8,5%	1,2	255,0%	2,4%
Let nitril	1	0,6	3,4	1,2	5	1,8	33,3%	34,5%	1,2	50,0%	23,0%
	2	0,6	1,2	1,2	3	1,8	33,3%	60,0%	1,2	50,0%	40,0%
	Gns.	0,6	2,3	1,2	4	1,8	33,3%	47,2%	1,2	50,0%	31,5%

Tabel 2.2.2.3-1 Model forsøg til belysning af de to handske typeres evne til opsamling af eksponering. For DIGR: LOD*0,5 = 0,6 µg/t

Af tabel 2.2.2.3-1 ses at latexhandskerne har opsamlet 13 gange mere azoxystrobin end let nitrilhandskerne. Forsøg med latexhandsker varede 97 minutter, med let nitrilhandsker 100 minutter. Gennembrud ses på latexhandskerne. Der skal ikke lægges for stor vægt på den procentuelle handskebeskyttelse, da bomuldshandskerne i begge handske typer og DIGR i let nitrilhandskerne var <LOD. Variationen imellem forsøgspersoner er lille.

Modelforsøg 2

Resultaterne ses af tabel 2.2.2.3-2

Handsketype	Billæde	Højreføvenstre hånd	DIGR µg	Bestyrelseshandske + DIGR µg	Bomuldshandske µg	Potentielt eksponering µg	DIGR medregnes til aktuel eksponering			DIGR medregnes <i>ikke</i> til aktuel eksponering		
							Aktuel eksponering (DIGR + bomuldshandske) µg	DIGR i % af aktuel eksponering	Aktuel eksponering i % af potentielt eksponering	Aktuel eksponering (= bomuldshandske) µg	DIGR i % af aktuel eksponering	Aktuel eksponering i % af potentielt eksponering
Latex	1.3.2.4 forsøg 1	H	Tabt	3.268	2,2	3.270	---	---	---	2,2	---	0,1%
		V	11,4	747	1,0	759	12,4	91,9%	1,6%	1,0	1140,0%	0,1%
		Gns.	---	2.008	1,6	2.015	---	---	---	1,6	---	0,1%
	1.3.2.4 forsøg 2	H	39,5	4.293	10,7	4.343	50,2	78,7%	1,2%	10,7	369,2%	0,2%
		V	27,2	2.390	33,1	2.450	60,3	45,1%	2,5%	33,1	82,2%	1,4%
		Gns.	33,4	3.341	21,9	3.397	55,3	61,9%	1,8%	21,9	225,7%	0,8%
	1.3.2.4 forsøg 3	H	12,7	2.657	12,0	2.681	24,7	51,4%	0,9%	12,0	105,8%	0,4%
		V	8,2	1.742	12,1	1.762	20,3	40,4%	1,2%	12,1	67,8%	0,7%
		Gns.	10,5	2.199	12,1	2.222	22,5	45,9%	1,0%	12,1	86,8%	0,6%
Let nitril	1.3.2.4 forsøg 1	H	0,5	445	7,1	453	7,6	6,6%	1,7%	7,1	7,0%	1,6%
		V	0,5	415	1,0	416	1,5	33,3%	0,4%	1,0	50,0%	0,2%
		Gns.	0,5	430	4,1	435	4,6	20,0%	1,0%	4,1	28,5%	0,9%
	1.3.2.4 forsøg 2	H	0,5	778	10,1	789	10,6	4,7%	1,3%	10,1	5,0%	1,3%
		V	0,5	374	15,2	390	15,7	3,2%	4,0%	15,2	3,3%	3,9%
		Gns.	0,5	576	12,7	589	13,2	4,0%	2,7%	12,7	4,1%	2,6%
	1.3.2.4 forsøg 3	H	0,5	768	6,0	774	6,5	7,7%	0,8%	6,0	8,3%	0,8%
		V	0,5	1.006	7,5	1.014	8,0	6,3%	0,8%	7,5	6,7%	0,7%
		Gns.	0,5	887	6,8	894	7,3	7,0%	0,8%	6,8	7,5%	0,8%

Tabel 2.2.2.3-2 Model forsøg til belysning af de to handsketyperes evne til opsamling af eksponering. For DIGR: LOD*0,5 = 0,5 µg

Af tabel 2.2.2.3-2 ses at den potentielle eksponering er langt større på latexhandskerne end på let nitrilhandskerne i alle 3 forsøg.

Desuden tyder resultaterne på at der er en vis positiv sammenhæng imellem graden af kontakt til håndklædet og potentiel eksponering.

Latexhandskerne viser ligeledes gennembrud som ikke konstateres på let nitrilhandskerne.

(Der blev anvendt 5g akt. stof/m² håndklæde, = 0,5 mg/cm².)

Eksponeringstiden kan ikke bestemmes korrekt ved forsøg 1 og forsøg 2, da hænderne ikke konstant rørte ved håndklædet. Men alle tre forsøg varede 10 minutter hver. Hvis den potentielle eksponering som gennemsnit anslås til 1.000 µg/10 minutter, =6,0 mg/t, fås en TK på 12 cm²/t. I forhold til de TK'er som der normalt findes ved arbejde med planter, er denne *meget lille*. Årsagen skal formentlig findes i at frottehåndklædet har en forsvindende lille del af det påførte azoxystrobin siddende på overfladen til rådighed for eksponering af hænderne.)

Begge modelforsøgene viser at latexhandskerne opsamler 4-13 gange mere eksponering end let nitrilhandskerne.

Resultaterne i modelforsøg 1 stemmer overens med resultaterne i figur 2.2.2.2-4 hvor latexhandskerne ved de lave eksponeringer opsamlede mere end let nitrilhandskerne. I modelforsøg 2 opsamler latexhandskerne mere end let nitrilhandskerne trods det noget højere eksponeringsniveau som ikke helt stemmer overens med resultaterne i figur 2.2.2.2-4. Modelforsøg 2 blev ikke foretaget på planter men på bomuldsstof.

2.2.3 Analyse af data fra landbrug og væksthuse

2.2.3.1 Beskyttelsesevne, landbrug

Af afsnittene 2.2.1.1, 2.2.1.3 og 2.2.2.1 er beregnet "worst-case" beskyttelsesevner for nitrilhandsker ved forskellige arbejdsprocesser. Desuden er vist at beskyttelsesevnen procentuelt stiger med den potentielle eksponering for de arbejdsprocesser som medfører den højeste eksponering, nemlig fyldning af tank i landbruget samt den kombinerede arbejdsproces fyldning af tank og udsprøjtning i væksthuse.

LOD*0,5 for den aktuelle og potentielle eksponering var for sum af begge hænder henholdsvis 5 og 11 µg. Ifald disse værdier blev anvendt hvor intet kunne måles, er handskebeskyttelsen i denne "worst-case" beregning blevet $100\% - 45\% = 55\%$, hvilket må siges at indebære muligheder for fejlslutninger.

I dette afsnit bibeholdes LOD*0,5 for den aktuelle eksponering, medens den laveste værdi for potentiel eksponering sættes til 50 µg. LOQ for potentiel eksponering for sum af to handsker er 50 µg (= 2 nitrilhandsker + 2 bomuldshandsker + 2 DIGR)

Alle datapunkter ≤ 50 µg potentiel eksponering er således fjernet for at undgå de værste fejl.

Tabel 2.2.3.1-1 viser for de tre scenarier hvorledes handskebeskyttelsen *i gennemsnit af arbejdsprocessen* bliver efter at den potentielle eksponering kun regnes med hvis den overstiger 50 µg.

	Landbrug fyldning		Landbrug udsprøjtning		Væksthuse fyldning + udsprøjtning	
	Potentiel eksponering µg	Aktuel eksponering i % af potentiel eksponering	Potentiel eksponering µg	Aktuel eksponering i % af potentiel eksponering	Potentiel eksponering µg	Aktuel eksponering i % af potentiel eksponering
Geom. s		4,18		4,39		2,65
Geom. gns.	1.469	1,66%	174	8,18%	1.035	2,02%
n	47	47	14	14	28	28
Min	61	0,08%	51	0,33%	106	0,18%
Max	43.010	30,29%	1.493	59,46%	37.748	17,81%
95% fraktil	21.595	14,74%	960	57,63%	19.392	8,02%
90% fraktil	11.942	9,52%	595	55,89%	9.109	6,61%
75% fraktil	4.266	5,38%	296	14,22%	2.272	3,59%
50% fraktil	1.564	1,76%	179	9,07%	802	2,20%
25% fraktil	517	0,61%	69	5,65%	346	1,12%
10% fraktil	187	0,23%	57	1,35%	181	0,74%
Beskyttelsesevne		94,62%		42,37%		94,90%

Tabel 2.2.3.1-1 Nitrilhandskers beskyttelsesevne ved tre forskellige arbejdsprocesser.

Tabel 2.2.3.1-1 viser at ved fyldning af tank i landbrug samt fyldning af tank og udsprøjtning i væksthuse, yder nitrilhandsker en beskyttelsesevne på 95%. **Den beregnede MVUE for fyldning af tank i landbruget bliver 4,45% hvilket giver en handskebeskyttelse på 95,55%.**

Derimod er beskyttelsesevnen for denne handsketype ved at anvende 95% fraktilen på ca. 42% ved udsprøjtning i landbrug. Denne sidste beregning er meget usikker, da der kun er 14 datasæt til rådighed og heraf har 3 datasæt indsat LOD*0,5 for den aktuelle eksponering. Men, den geometriske standardafvigelse på 4,39 for dette scenarium peger på anvendelse af en lavere fraktil end den anvendte 95%. **Den beregnede MVUE er således 21,3%, hvilket resulterer i en handskebeskyttelse på 78,7%.**

I væksthusscenariet fyldning og udsprøjtning bliver handskebeskyttelsen ca. 95% ved anvendelse af antal forsøg i valg af fraktiler. **Men den beregnede MVUE bliver 3,17%, hvilket giver en handskebeskyttelse på 96,83%.**

	Potentiel eksponering < 1.000 µg > 50 µg		Potentiel eksponering >= 1.000 µg < 43.010 µg	
	Potentiel eksponering µg	Aktuel eksponering i % af potentiel eksponering	Potentiel eksponering µg	Aktuel eksponering i % af potentiel eksponering
Geom. s		3,18		3,95
Geom. gns.	261	4,16%	4.212	1,12%
n	48	48	41	41
Min	51	0,59%	1.076	0,08%
Max	926	59,46%	43.010	30,29%
95% fraktil	846	41,42%	36.996	9,40%
90% fraktil	757	17,10%	22.404	6,85%
75% fraktil	534	8,83%	8.241	2,86%
50% fraktil	252	3,72%	3.481	1,04%
25% fraktil	138	1,90%	1.628	0,43%
10% fraktil	71	0,96%	1.411	0,21%
Beskyttelsesevne		91,17%		95,14%

Tabel 2.2.3.1-2 Nitrilhandskers beskyttelsesevne ved 2 niveauer af potentiel eksponering i tre arbejdsprocesser: Fyldning af tank i landbrug, udsprøjtning af tank i landbrug samt fyldning af tank og efterfølgende udsprøjtning i væksthuse.

I tabel 2.2.3.1-2 er alle data fra tabel 2.2.3.1-1 lagt sammen og opdelt i to grupper, potentiel eksponering fra 50 µg – 1 mg og fra 1 mg til ca. 45 mg.

Tabel 2.2.3.1-2 viser således en handskebeskyttelse på 91,17% ved et potentielt eksponeringsniveau under 1 mg. **Den beregnede MVUE bliver 7,93%,**

hvilket resulterer i en handskebeskyttelse på 92,07, som stort set er det samme resultat.

Tabel 2.2.3.1-2 viser at fra 1 mg og op til ca. 45 mg er handskebeskyttelsen ca 95%. Ved **beregning af MVUE** findes 2,76%, hvilket giver en handskebeskyttelse på 97,24%.

Det typiske område for udsprøjtning i landbrug ligger på under 1 mg potentiel eksponering i de foreliggende undersøgelser.

2.2.3.2 Gennembrud i nitrilhandsker

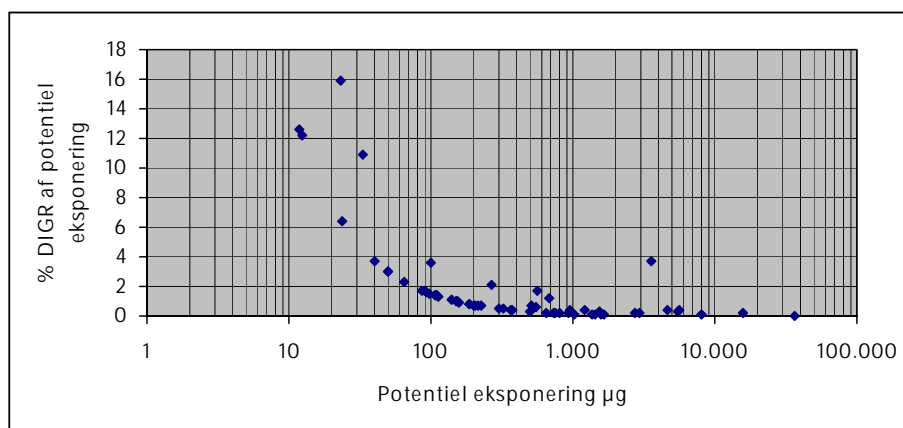
Det har været muligt at kvantificere DIGR i nitrilhandskerne i nogle af prøverne i fyldnings scenariet i landbrugforsøgene. I udsprøjtningforsøgene i landbrug har det dog været i begrænset omfang, sandsynligvis grundet den lave potentielle eksponering som forekommer i dette scenarium.

Ligeledes har det været muligt at kvantificere DIGR i nitrilhandskerne i nogle af prøverne ved det kombinerede scenarium i væksthuse.

Det er ikke muligt i det foreliggende materiale at afgøre om de kvantificerede DIGR stammer fra gennembrud eller har anden årsag.

I fremstillingen som følger, er anvendt enkelt-handsker som forsøg og ikke par.

Ved væksthussprøjtningerne hvor der ikke skiftes handsker under arbejdsprocessen, forekommer kvantificerbare mængder, se figur 2.2.3.2-1



Figur 2.2.3.2-1 % DIGR af potentiel eksponering sammenholdt med potentiel eksponering ved fyldning af tank og efterfølgende udsprøjtning med håndholdt sprøjteudstyr i væksthuse. n=60

19 datapunkter af totalt 60 er over LOD. Hvor DIGR var under LOD, er indsat $LOD \cdot 0,5$ (41 datapunkter). Disse data er de nederste punkter i datasamlingen som danner en "bundkurve". Disse punkter er således worst-case, og ikke kvantificerede. Denne "bundkurve" ses ligeledes i de følgende figurer. Den potentielle eksponerings 75% fraktile var 1.066 µg for alle 60 datapunkter. Tabel 2.2.3.2-1 viser at det geometriske gennemsnit for DIGR ligger på under 1% af den potentielle eksponering i begge datasæt.

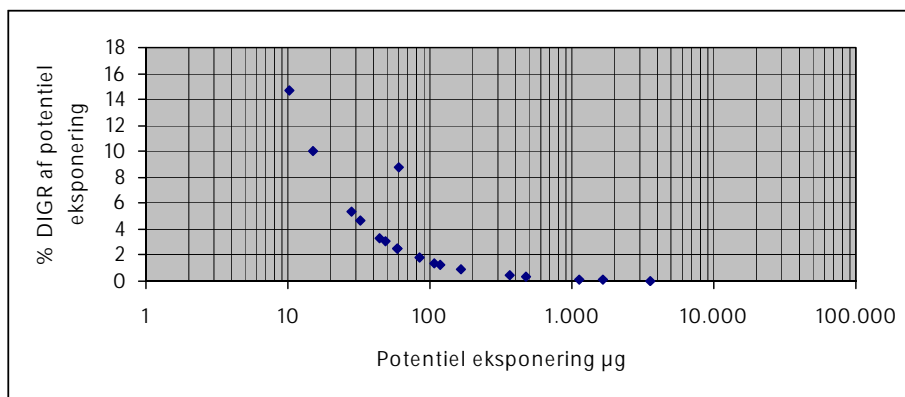
	Alle data, µg				Data >= LOD, µg			
	Beskyttelses handsker	DIGR	Bomulds handsker	Total	Beskyttelses handsker	DIGR	Bomulds handsker	Total
Geom. s	5,97			5,67	6,32		6,58	6,05
Geom. gns.	343	2,5	5,0	365	970	8,0	20,1	1.040
n	60	60	60	60	19	19	19	19
Min	5,0	1,5	1,0	11,9	18,3	3,4	1,0	22,9
Max	36.141	133,6	1835,7	36.190	15.743	133,6	1835,7	15.852
95% fraktil	5.556	18,3	69,0	5.736	7.100	35,1	288,1	8.773
90% fraktil	3.499	9,8	52,2	3.687	5.648	23,5	90,9	6.091
75% fraktil	1.036	3,6	17,3	1.066	3.985	14,3	60,2	4.121
50% fraktil	288	1,5	4,9	311	1.186	4,9	17,8	1.201
25% fraktil	105	1,5	1,0	108	506	3,9	9,8	534
10% fraktil	46	1,5	1,0	49	71	3,6	1,0	87

Tabel 2.2.3.2-1 Statistiske data for alle enkelthandsker, samt handsker \geq LOD i figur. 2.2.3.2-1

Den log-normale fordeling er afvist ved begge DIGR datasæt samt bomuldshandsker i datasættet med alle 60 data.

Da handskerne ikke har været taget af og på under arbejdsprocessen, kan de kvantificerede mængder kun stamme to steder fra: enten ved gennembrud eller en kontaminering af den indre side af beskyttelsehandsken igennem handskeåbningen. De langskafte handsker bæres uden på arbejdstøjet.

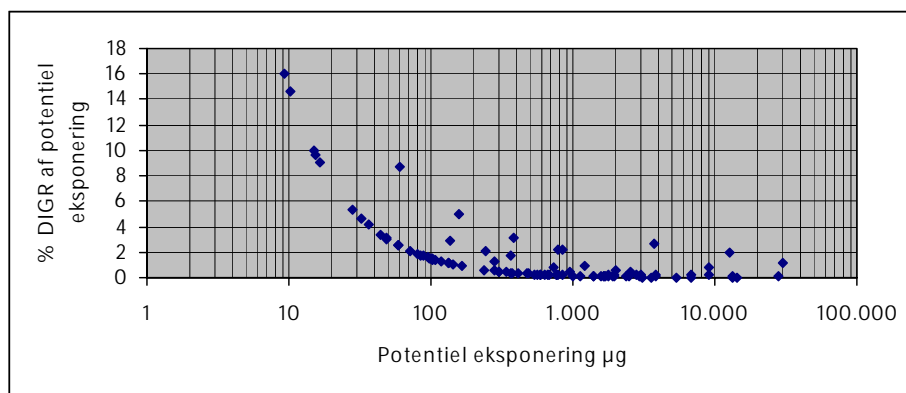
I fyldningsscenarioet i landbrug er der derimod ved 1 handskeskift kun 1 datapunkt ud af 18 som kan kvantificeres og som ligger meget lavt, se figur 2.2.3.2-2



Figur 2.2.3.2-2 % DIGR af potentiel eksponering ved 1 handskeskift sammenholdt med potentiel eksponering ved fyldning i landbrug. n=18

Om denne eksponering kan sammenlignes med det potentielle eksponeringsniveau for væksthuseforsøgenes som ligger noget højere kan ikke siges.

I figur 2.2.3.2-3 er vist alle datapunkter for fyldning i landbrug. Der har været fra 1 til 6 handskeskift.



Figur 2.2.3.2-3 % DIGR af potentiel eksponering ved 1-6 handskeskift sammenholdt med potentiel eksponering ved fyldning i landbrug. n=98

30 af datapunkter ud af 98 indeholdt data \geq LOD.

Det tyder på at afsmitning fra bomuldshandsken til indersiden af beskyttelseshandsken kan udelukkes hvor der kun er skiftet handsker 1 gang.

I modelforsøgene med fyldning af tank med azoxystrobin, fandt vi ca. 15% (= 20 µg) af den aktuelle eksponering som DIGR. Den aktuelle eksponering udgjorde ca. 0,05% af den potentielle eksponering som var meget høj, nemlig 321 mg. Forsøget varede 49 minutter. Disse resultater tyder ikke på gennembrud af nitrilhandsken som forklaring

Nitrilhandsken, i modsætning til handskerne anvendt ved re-entry i væksthuse, er åben ved håndleddet og giver herved mulighed for kontaminering af den indre side af beskyttelseshandsken. Selv om de potentielle eksponeringsniveauer er forskellige ved 1 gang handskeskift i væksthuse og landbrug, er flere og højere fund af DIGR i væksthusscenarioet i overensstemmelse hermed. I dette scenarium som forløber over længere tid, udsprøjtes den opblandede sprøjtevæske med mulighed for at kontaminere jakkeærme over handsken og hermed en risiko for at kontaminere beskyttelseshandskens inderside gennem åbningen.

Det kan ikke siges hvor på indersiden de fundne DIGR har siddet, da der kun er foretaget en ekstraktion af hele indersiden af handsken. Forekommer kontamineringen blot få cm inde fra åbningen, måles denne med som DIGR. En kontaminering på dette sted vil ikke være til rådighed for eksponering på den bare hånd da der altid bæres arbejdsbeklædning under denne langskafede handske.

Gennembrud kan ikke udelukkes, men der er ikke fundet DIGR ved let nitrilhandskerne undtagen i ganske få tilfælde, som sandsynligvis er kontaminering ved aftagning af handsken. Nitrilhandsken er langt sværere end let nitrilhandsken og burde hindre gennembrud langt bedre.

2.3 Eksponeringsmodeller

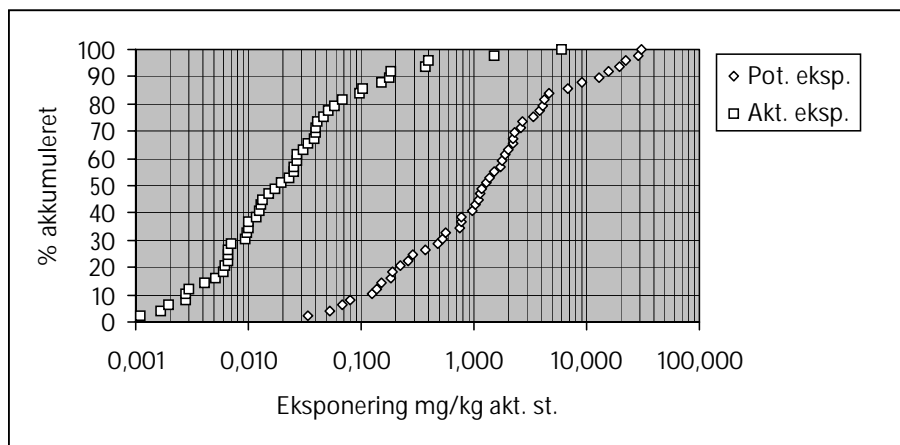
2.3.1 Landbrug

2.3.1.1 Fyldning af tank og udsprøjtning

I risikovurderingen for pesticider anvendes eksponeringsmodeller til en indledende estimering af eksponeringen ved de scenarier som det pågældende pesticid skal anvendes til. Overskrides den tilladte daglige dosis som arbejderen udsættes for (AOEL = Acceptable Operator Exposure Level), vil risikovurderingen blive mere specifik, modellen forlades og der indledes den såkaldte "tiered approach".

Som et spin-off fra dette projekt, kan en arbejdshygiejnisk model udtrykt ved "potentiel eksponering i mg/kg aktivt stof håndteret" beregnes for det undersøgte landbrugsscenario: fyldning og udsprøjtning af flydende stoffer med hydraulisk bomsprøjte.

Modellen angiver hvor stor en dosis i mg der havner på kroppen (=potentiel eksponering, her hænderne) for hvert kg aktivt stof der håndteres i en given arbejdssituation. (Modellen er en parallel til tranferkoefficienten ved re-entry). Resultaterne fra 49 forsøg med fyldning af sprøjtetank med azoxystrobin, som alle havde målelige doser på mindst den ene beskyttelseshandske, ses i figur 2.3.1.1-1. Af de i alt 42 forsøg med udsprøjtning, havde 30 forsøg målelige doser på mindst den ene beskyttelseshandske som indeholdt doser \geq LOD, tabel 2.3.1.1-1. I modellerne er anvendt $LOD \cdot 0,5$ hvor eksponeringen ikke kunne kvantificeres.



Figur 2.3.1.1-1 Akkumuleret fordeling af potentiel og aktuel eksponering i mg/kg akt. st. håndteret pesticid ved fyldning af tank i landbrug. n=49

	Potentiel eksponering	Aktuel eksponering
Geom. s	5,43	5,52
Geom. gns.	1,20	0,023
n	49	49
Min	0,03	0,001
Max	30,18	5,955
95% fraktil	21,28	0,387
90% fraktil	13,36	0,180
75% fraktil	3,32	0,046
50% fraktil	1,28	0,020
25% fraktil	0,37	0,007
10% fraktil	0,13	0,003

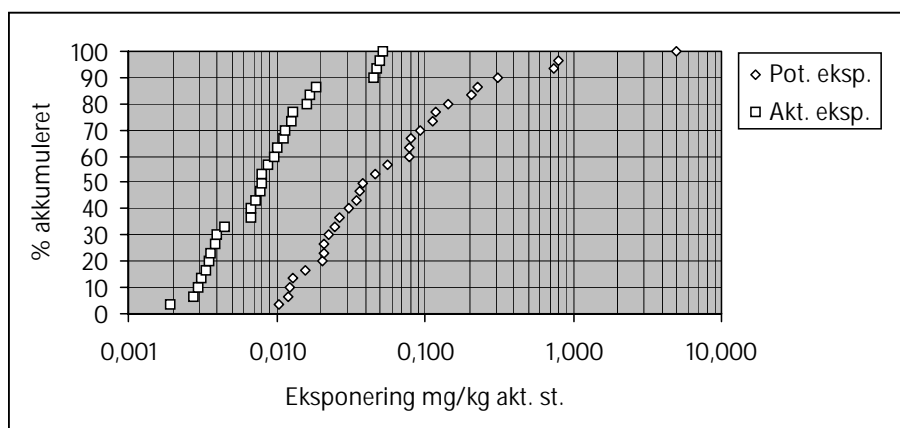
Tabel 2.3.1.1-1 Fraktiler til figur 2.3.1.1-1

For fyldning af tank viser modellen at for hvert kg aktivt stof som håndteres, får forsøgspersonen 3,32 mg aktivt stof på hænderne uden brug af handsker, og 0,046 mg aktivt stof på hænderne med brug af handsker tabel 2.3.1.1-1.

Beregning af MVUE resulterer i at der for potentiel og aktuel eksponering skal anvendes værdierne henholdsvis 4,69 mg/kg og 0,09 mg/kg. **For fyldning af tank sættes disse værdier til 5 mg/kg akt. st. for potentiel eksponering 0,1 mg/kg akt. st. for aktuel eksponering.**

Forholdet imellem disse to værdier er 50:1, som svarer rimeligt til en handskebeskyttelse på 92-97% for fyldningsscenarioet (50:1 = 2%. 100% - 2% = 98%).

Modellen for aktuel eksponering er mere præcis, da en model angivet med potentiel eksponering som beregningsgrundlag ofte lider af den ulempe at den potentielle eksponering er fundet ved eksponering på handsker (som oftest i areal er langt større end den bare hånd), eller ved afvaskning af hænderne og hermed rige muligheder for metodefejl, se afsnit 2.1.1 Måling af hudeksponering.



Figur 2.3.1.1-2 Akkumuleret fordeling af potentiel og aktuel eksponering i mg/kg akt. st. håndteret pesticid ved udsprøjtning i landbrug. n=30

	Potentiel eksponering	Aktuel eksponering
Geom. s	4,22	2,48
Geom. gns.	0,06	0,009
n	30	30
Min	0,01	0,002
Max	4,98	0,053
95% fraktil	0,77	0,049
90% fraktil	0,36	0,046
75% fraktil	0,12	0,013
50% fraktil	0,04	0,008
25% fraktil	0,02	0,004
10% fraktil	0,01	0,003

Tabel 2.3.1.1-2 Fraktiler til figur 2.3.1.1-2

Log-normal fordelingen er afvist for data i modellen for potentiel eksponering i udsprøjtningsscenariet i landbrug.

Ved udsprøjtning af 1 kg aktivt stof får forsøgspersonen ca. 0,25 mg på hænderne uden brug af handsker, tabel 2.3.1.1-2. Ligeledes her, vil denne dosis blive reduceret ved anvendelse af beskyttelseshandsker, nemlig til ca. 0,03 mg.

Ved beregning af MVUE er **værdierne for udsprøjtning af tank** 0,16 mg/kg for potentiel eksponering og 0,013 for aktuel eksponering, hvilket **er afrundet til 0,15 og 0,015 mg/kg**

Forholdet imellem disse to værdier er 10:1, som svarer rimeligt til en handskebeskyttelse på 80% for udsprøjtningsscenariet i landbrug (10:1 = 10%. 100% - 10% = 90%).

2.3.1.2 TK ved "inspektion i marken"

Modelforsøgene beskrevet i punkt 1.3.2.4 og 2.2.2.3 modelforsøg 1, kan anvendes til at beregne en TK for "inspektion i marken". Ofte foretages der inspektion af kornafgrøder for sygdomme og skadedyr som grundlag for beslutning om eventuelle sprøjtninger, og lige så ofte er afgrøderne sprøjtet i kortere eller længere tid forinden.

Modelforsøg 1 blev i marken sprøjtet med 50 g azoxystrobin/ha. 8 dage senere blev eksponeringsforsøget med to forsøgspersoner foretaget. Samtidig blev udtaget blad- og aksprøver til DFR analyser. I mellemtiden var der faldet kraftige byger, som ikke er blevet kvantificeret.

Resultatet ses i tabel 2.3.1.2-1

	DFR µg/cm ²	% af udsprøjtet	Transferkoefficient cm ² /t
Udsprøjtet 50 g akt. st./ha:	0,500		
8 dage efter sprøjtning:			
Aks 1-sidet:	0,124	25%	419
Aks 4-sidet	0,031	6%	1.677
Blade	0,012	2%	4.333
Potentiel eksponering (fra latexhandsker) µg/t:		52	

Tabel 2.3.1.2-1 Beregning af TK'er ved inspektion i kornafgrøder. n=2

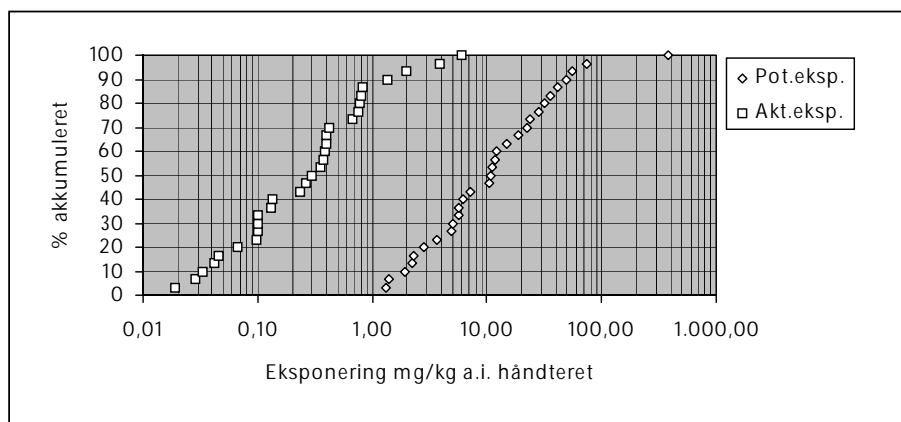
Potentiel eksponering for latexhandsker fra tabel 2.2.2.3-1 er anvendt ved beregningen. Hovedsageligt blev aksene berørt ved eksponeringen, bladene sad på dette tidspunkt (26-07-02) et godt stykke under aksene. Aksenes areal er beregnet ved projicering som 1-sidig og et estimeret 4-sidet areal. Akssiderne er lodrette og det er ikke muligt at afgøre hvor stort et areal som skal anvendes ved beregning af aksene i denne forbindelse, men det mest naturlige vil være at regne med aksets 4 sider. At aksoverfladen ikke er glat, forsimpler ikke sagen!

En TK på ca. 1.500 cm²/t vil harmonere med lignende arbejde foretaget under væksthushold. Se tabel 2.3.2.3-1.

2.3.2 Væksthus

2.3.2.1 Fyldning og udsprøjtning

Fyldning og udsprøjtning af azoxystrobin i væksthus med håndholdt sprøjteudstyr, er målt som en samlet arbejdsgang. Der skiftes ikke handsker imellem de to arbejdsprocesser. "Den mængde pesticid som forekommer i arbejdsmiljøet" (se pkt. 2.3.1.1) i modellen er den mængde azoxystrobin målt i kg som er blevet håndteret ved det totale arbejdsforløb. Eksponeringen er den potentielle eksponering på handskerne. Figur 2.3.2.1-1 viser resultatet af de 30 sprøjteforsøg.



Figur 2.3.2.1-1 Akkumuleret fordeling af potentiel og aktuel eksponering i mg/kg akt. st. håndteret pesticid ved fyldning og udsprøjtning i væksthus.

	Potentiel eksponering	Aktuel eksponering
Geom. s	3,72	4,18
Geom. gns.	10,99	0,26
n	30	30
Min	1,33	0,02
Max	377,48	6,02
95% fraktil	65,39	2,99
90% fraktil	50,41	1,42
75% fraktil	27,17	0,73
50% fraktil	10,87	0,32
25% fraktil	4,94	0,10
10% fraktil	2,22	0,04

Tabel 2.3.2.1-1 Fraktiler til figur 2.3.2.1-1

Ved fyldning af sprøjtetank og efterfølgende udbringning af azoxystrobin med håndholdt udstyr i væksthuse, viser modellen i tabel 2.3.2.1-1 at forsøgspersonen modtager ca. 40 mg aktivt stof på hænderne uden brug af beskyttelseshandsker når der udsprøjtes 1 kg aktivt stof. Ved anvendelse af beskyttelseshandsker reduceres denne dosis til ca 1 mg/kg.

Beregning af MVUE resulterer i at værdierne for henholdsvis potentiel eksponering og aktuel eksponering er 24,83 og 0,69 mg/kg akt. st. håndteret. ***For fyldning af tank og efterfølgende udsprøjtning i væksthuse afrundes disse værdier til 25 mg/kg og 0,7 mg/kg aktivt st. håndteret.***

Forholdet imellem disse to værdier er 35:1, som svarer rimeligt til en handskebeskyttelse på 92-97% for fyldnings- og udsprøjtningsscenariet ($35:1 = 3\%$. $100\% - 3\% = 97\%$).

2.3.2.2 DFR

DFR-værdier er beregnet efter sprøjtning i væksthuse. DFR-værdierne er nødvendige ved risikovurderingen i re-entry arbejde. Tabel 2.3.2.2-1 angiver DFR-værdier efter at kulturen er tør efter sprøjtning samt ved re-entry. De efterfølgende billeder giver et indtryk af bladform og tæthed.

Forsøg #	Kultur og billede	Kg akt. st. udsprøjtet/ha	Sprøjtedyr	L/ha	Timer efter sprøjtning	DFR µg/(cm ² *kg) akt. st. gennemsnit	s
305	400-409/32	0,75	Ht, 2 d	1.500	3	2,76	22,2%
Re-entry:					19	2,51	14,3%
306	410-417/42	0,94	Ht, 2 d	1.875	3	0,59	11,5%
Re-entry:					17	0,56	7,1%
307	418-429/26	0,57	St 24 d	2.857	3	1,06	12,1%
Re-entry:					72	0,59	9,0%
310	430-437/17	0,47	Ht 1 d	1.515	11	3,35	11,9%
Re-entry:					14	3,12	9,9%
					36	1,71	25,7%
312	450-457/19	1,50	Ht 2 d	4.000	9	1,58	8,4%
Re-entry:					11	1,70	6,3%
313	458-473/25	0,66	Ht 2 d	2.368	---	---	---
Re-entry:					17	1,95	12,3%
					42	2,15	10,2%
318	474-481/21	12,69	Brus	25.381	19	0,27	8,8%
Re-entry:					66	0,22	5,0%
319	482-489/21	12,50	Ht 2 d	7.500	8	0,17	15,3%
Re-entry:					25	0,21	11,3%
320	498-503/9	0,83	Sb aut	1.667	---	---	---
Re-entry:					25	1,77	10,2%
329	506-513/2	7,02	Brus	28.090	2	0,26	13,8%
Re-entry:					85	0,14	7,7%

Tabel 2.3.2.2-1 DFR værdier efter sprøjtning og ved re-entry i 10 væksthuse.

Ht: Højtrykslånse ; d: dyser ; St: sprøjtetårn ; Sb: Sprøjtetbom, automatisk ; Brus: Slange med brusere.



305; 400-409/32



306; 410-417/42



307; 418-429/26



310; 430-437/17



312; 450-457/19



313; 458-473/25



318; 474-481/21



319; 482-489/21



320; 498-503/9

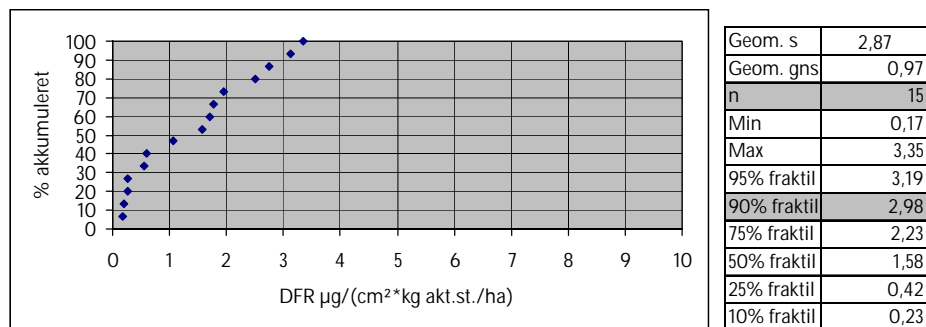


329; 506-513/2

Re-entry blev i langt de fleste tilfælde foretaget 1 – 2 døgn efter sprøjtning af kulturen, se tabel 2.3.2.2-1. Det ses af tabel 2.3.2.2-1 at der var stor forskel på DFR-værdierne på de forskellige kulturer indenfor et døgn, nemlig fra 0,17 – 3,35 $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{kg akt. st.})$. Hvis 1 kg akt. st./ha blev udsprøjtet på en vandret (blad) flade, ville DFR blive 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Bladene sidder sjældent vandret og

skygger ligeledes i stor udstrækning for hinanden. Derfor bliver DFR-værdierne selv tæt på sprøjetidspunktet, sjældent de $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Derudover bindes en del af sprøjtevæsken så fast til planternes vokslag at afvaskning med vand (som anvendes i analysemetoden ved DFR analysen) ikke frigør al deponeret sprøjtevæske.

Tabel 2.3.2.2-1 illustrerer at det er umuligt at angive kun en DFR-værdi selv lige efter sprøjtning for et enkelt sprøjtemiddel. I disse forsøg er kun anvendt Amistar (aktivt stof er azoxystrobin).



Figur 2.3.2.2-1 DFR-værdier indenfor et døgn efter sprøjtning med azoxystrobin i væksthuse

2.3.2.3 Re-entry, TK

Til udregning af modellen for re-entry eksponering, $\text{TK cm}^2/\text{t}$, kræves dels en DFR-værdi ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$ bladareal) samt en potentiel eksponering, som oftest er en håndeksponering ($\mu\text{g}/\text{t}$).

Arbejdsproces	Kultur	Antal forsøg	Transferkoefficienter cm^2/t				Billede
			Geom. Gns.	90% fraktil	75% fraktil	25% fraktil	
Plante stiklinger	Hebe	4	74	150	135	46	482-489/18
Plante stiklinger	Hebe	2	103	138	127	91	450-457/27
Skære stiklinger	Hebe	4	106	161	147	95	482-489/23
Plante stiklinger	Hebe	8	113	411	269	36	430-437/38
Skære stiklinger, siddende	Hebe	6	124	213	204	81	450-457/15
Fjerne topkud	Chrysanthemum	8	174	498	284	101	506-513/3
Skære stiklinger	Hebe	10	201	258	245	173	400-409/31
Fjerne topkud	Chrysanthemum	4	293	1.221	991	107	474-481/21
Sætte på afstand	Chrysanthemum	4	460	633	538	431	474-481/22
Binde op	Senecio macroglossus	16	492	710	672	405	458-473/17
Trimme planter, pakke	Dracaena	4	793	1.394	1.279	634	410-417/54
Fjerne topkud	Chrysanthemum	6	1.603	2.979	2.686	1.282	498-503/18 + 9
Trimme, transportere, pakke	Dracaena	2	1.710	2.409	2.199	1.498	410-417/57
Plukke agurker	Agurk	12	2.600	4.482	2.933	2.088	418-429/34
Kulturpleje, fjerne visne blade	Dracaena	2	2.862	2.974	2.934	2.797	410-417/60

Tabel 2.3.2.3-1 $\text{TK cm}^2/\text{t}$, for forskellige arbejdsprocesser i pottaplantegartnerier samt for plukning af agurker

De fundne TK er i god sammenhæng med den forventede kontakt med kulturerne ved de pågældende arbejdsrutiner. Det overraskende er vel de små

TK'er ved plantning af småplanter og skæring af stiklinger hvor man kunne forestille sig en høj grad af kontakt med planterne. En høj grad af kontakt kunne være tilfældet, men det er relativt små arealer på hånden som kontakter planterne ved stiklingearbejde. I modsætning hertil er der langt mere kontakt med planterne ved plukning af agurker og for eksempel opbinding af Senecio på ståltrådsbøjle.



482-489/18



450-457/27



482-489/23



430-437/38



450-457/15



506-513/3



400-409/31



474-481/21



474-481/22



458-473/17



410-417/54



498-503/19 (se 498-503/9 foroven)



410-417/57

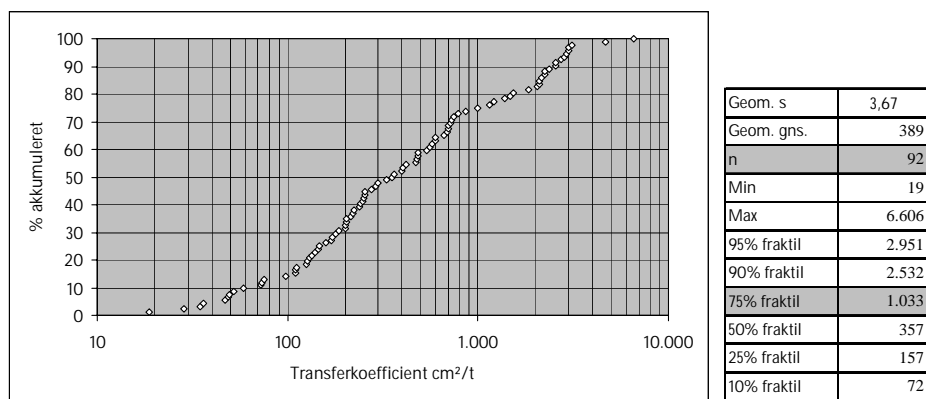


418-429/34



410-417/60

Fordelingen af alle TK'er er vist i figur 2.3.2.3-1



Figur 2.3.2.3-1 Akkumulerede TK'er cm²/t for arbejdsprocesser i væksthuse, fortrinsvis stiklingearbejde, trimning af småplanter samt agurkplukning.

Den geometriske standardafvigelse for denne fordeling af 92 TK'er er beregnet til 3,67, hvilket indebærer at det aritmetiske gennemsnit ligger ved ca. 75% fraktilen som er 1.033 cm²/t. ***MVUE er beregnet til at være 924 cm²/t.***

3 Diskussion

3.1 Beskyttelse ved brug af handsker

3.1.1 Landbrug

En beregning af nitrilhandskens beskyttelsesevne kræver som forudsætning at de tre størrelser er beregnet efter eksponeringsforsøget: eksponering på bomuldshandsken, DIGR samt den ekstraherede beskyttelseshandske. I de foreliggende fremstillinger er anvendt $LOD*0,5$ som datapunkt ifald prøven ikke kunne kvantificeres. Forudsættes den potentielle eksponering at være kvantificerbar, opstår problemet med beregning af handskens beskyttelsesevne når den aktuelle eksponering ikke kan kvantificeres længere. $LOD*0,5$ må da anvendes og vil give en underestimeret handskebeskyttelse.

Disse erstatningsværdier har *i første omgang* dannet grundlag for en vurdering af resultaterne:

Ved fyldning af tank er handskebeskyttelsen beregnet til ca. 95% for nitrilhandsker.

I praksis vil denne beskyttelsesevne være større af flere grunde: I 14 ud af 49 datasæt er anvendt $LOD*0,5$ da den aktuelle eksponering ikke kunne kvantificeres. Man kunne forvente at anvendelse af disse 14 datasæt forringede handskernes beskyttelsesevne, fordi $LOD*0,5$ er en statisk størrelse i beregning af beskyttelsesevnen. Tværtimod er beskyttelsesevnen beregnet for disse 14 bedre end gennemsnittet for alle 49 datasæt. De sande værdier som ligger bag $LOD*0,5$, vil forbedre handskernes beskyttelsesevne. Af større betydning er nok at sprøjtemandskab i praksis har fået indarbejdet den vane at skylle handskerne af efter fyldning af tank, hvilket ikke har været tilladt i disse forsøg.

Det har ikke kunnet demonstreres i de praktiske forsøg at handskeskift påvirkede handskernes beskyttelsesevne, eller med andre ord: påvirkede den aktuelle eksponering. Årsagen har været at antal handskeskift også medfører en øget potentiel eksponering. Men i modelforsøg har der været en klar sammenhæng imellem antal handskeskift og handskens beskyttelsesevne. Denne sammenhæng var tydeligst for den lavviskøse væske med fluorescerende vandopløst sporstof og mindre udtalt for en cremet konsistens som handelsproduktet Amistar. Resultatet understreger betydningen af adfærd som et led i arbejdshygiejnen. Skylning af handsker inden aftagning vil reducere muligheden for aktuel eksponering.

Ved udsprøjtning er handskebeskyttelsen beregnet til ca. 60%.

I 16 af de 30 datasæt anvendes $LOD*0,5$ hvor den aktuelle eksponering ikke kunne kvantificeres. Også her fandt vi for disse 16 datasæt at handskens beskyttelsesevne var bedre end gennemsnittet.

Landbrugsforsøgene viser at jo større potentiel eksponering des bedre er den procentuelle handskebeskyttelse. Resultaterne viser at man ikke burde anvende en fast faktor for handskebeskyttelse ved risikovurderingen.

Efter den første analyse af data, blev frasorteret datapunkter hvor den potentielle eksponering var $\leq 50 \mu\text{g}$ for at undgå urealistiske høje værdier af aktuel eksponering i forhold til potentiel eksponering. $\text{LOD} \cdot 0,5$ blev stadig anvendt for ikke kvantificerbare aktuelle eksponeringer.

Det reducerede udsprøjtningsscenariet i landbrug til 14 datasæt, som gav en usikker handskebeskyttelse på ca. 42%.

For de to resterende scenarier fyldning i landbrug samt fyldning og udsprøjtning i væksthuse var handskebeskyttelsen stadig ca. 95%.

Da beskyttelseshandsken i landbrug og væksthuse var den samme type nitrilhandske, blev det undersøgt om en sammenlægning af alle datapunkter var i overensstemmelse med den separate vurdering for landbrug og væksthuse. En forøgelse af datamængden ville sandsynligvis tydeliggøre nogle af de konklusioner som var foretaget, måske styrke datamængden i udsprøjtningsscenariet i landbrug. Det som taler imod at foretage en sådan sammenlægning af data er at der er tale om tre forskellige arbejds-scenarier.

For at styrke datamængden i det laveeksponerede udsprøjtningsscenario, blev valgt at dele alle data op efter den potentielle eksponering i to grupper: den ene gruppe fra $50 \mu\text{g} - 1 \text{mg}$ og en anden gruppe fra 1mg op til ca. 45mg potentiel eksponering.

I gruppen med den lave potentielle eksponering blev handskebeskyttelsen beregnet til ca. 90%, i gruppen med den høje potentielle eksponering til 95-97%.

Handskebeskyttelsen blev endelig beregnet ved anvendelse af MVUE. Disse resultater afveg ikke meget fra resultaterne som blev beregnet ved anvendelse af fraktilerne og antal data som beskrevet i afsnit 1.3.5., undtagen for udsprøjtning i landbruget.

Indvendig på nitrilhandskerne er der påvist rester, DIGR, uden at handskerne har været genanvendt. Dette var uventet, da der indvendig på de langt tyndere let nitrilhandsker som er anvendt ved re-entry ingen rester kunne påvises. Det kan ikke udelukkes at azoxystrobin har gennemtrængt nitrilhandsken, men mere sandsynligt er at der er sket eksponering til indersiden af handsken via handskeåbningen. Denne antagelse støttes yderligere af modellforsøget med handskeskift hvor meget store doser potentiel eksponering af azoxystrobin blev målt samtidig med DIGR 10 gange detektionsgrænsen.

Det kan ikke siges om denne DIGR sidder lige inden for handskeåbningen, og således ikke umiddelbart er tilgængelig som aktuel eksponering eller sidder længere inde ved den egentlige hånd. Observationen giver anledning til at ændre praksis på dette område: Handskeskiftet skal dækkes/lukkes for at hindre denne kontamineringsmulighed. Vi har gjort den erfaring at sprøjtmandskab for nemheds skyld anvender store, stive og således åbne handsker for nemmere at foretage på- og aftagning af handskerne. Er forklaringen på fund af DIGR i disse forsøg som foreslået, vil handskens

beskyttelsesevne ved udelukkelse af denne kontaminering øges med 25% både i landbrug og væksthuse.

I tabel 1.1.2-1 er vist en oversigt over handskers beskyttelsesevne vurderet i forskellige lande samt den europæiske database EUROPOEM. Den danske Miljøstyrelse anvender en handskebeskyttelse på 50%.

De foreliggende resultater i denne undersøgelse må siges at komme ud med en lidt bedre handskebeskyttelse end i EUROPOEM og Californien. Tyskland vurderer handskebeskyttelsen ud fra materialetest og anvender organiske opløsningsmidler som testsubstans. Forsøgsdesign i den foreliggende undersøgelse må karakteriseres som værende tæt på de praktiske forhold, da forsøgene er udført med meget begrænset assistance til forsøgspersonerne ved handskeskift. Sprøjtescenarierne i landbruget som vist i tabellerne 2.2.1-1 og – 2, samt tabel 2.2.2.1-1 for væksthuse, er tæt på at være realistiske scenarier for gennemsnittet af disse jordbrug på en sprøjtedag. Desuden har skylning af handsker efter fyldning været udelukket, en adfærd som givet ville reducere eksponeringen. En tættere handskeindgang vil sandsynligvis reducere den aktuelle eksponering med 25%, så den samlede handskebeskyttelse måske vil komme til at ligge over 95%.

3.1.2 Væksthus

3.1.2.1 Fyldning og udsprøjtning af pesticider

Niveauet for potentiel eksponering af dette kombinerede scenarium, er sammenligneligt med fyldningsscenariet for landbrug, en smule lavere. Men her holder ligheden også op. Arbejdsprocesserne er en kombination af fyldning af tank med langt mindre doser end i landbruget samt udsprøjtning med håndholdt sprøjteudstyr. Udsprøjtningen foregår i et meget vådt arbejdsmiljø hvor sprøjtemandskab har håndkontakt med vådt sprøjteudstyr så som lanse og udsprøjtningsslange. Slangen er ofte 50 meter lang som trækkes efter sprøjtemandskab. Nitrilhandskerne havde i det indledende worst-case scenarium en beskyttelsesevne som var på linie med det som blev fundet ved fyldning i landbrug, nemlig 95% ved det høje potentielle eksponeringsniveau og 83% ved det lavere niveau. Ligeledes her var der 9 ud af 30 datapunkter for aktuel eksponering ikke kunne kvantificeres og hvor beskyttelsesevnen var lidt højere end gennemsnittet. Resultaterne fra væksthuse er desuden vurderet sammen med resultaterne fra landbrug.

3.1.2.2 Re-entry

Der blev ikke målt gennembrud på let nitrilhandsken, men derimod på latexhandsken. Let nitrilhandskens procentuelle beskyttelse er ca. 4% bedre end latexhandskens indenfor den tid forsøgene varede. Vi har valgt at DIGR skal regnes med til den aktuelle eksponering. Men sammenstilles data således at DIGR ikke indregnes til den aktuelle eksponering, men til beskyttelsehandskens eksponering, er der stort set ingen forskel på den procentuelle beskyttelsesevne imellem de to handsketyper. Derfor er materialeundersøgelser af handsker vigtige som supplement til den foreliggende model.

En svaghed ved den anvendte metode for bestemmelse af DIGR har været, at de målte værdier for DIGR ikke nødvendigvis har været de samme ved afslutning af forsøget. Gennemtrængning af azoxystrobin i handskematerialet stopper måske ikke selv ved placering ved lagertemperatur. –18 °C. DIGR burde have været bestemt umiddelbart ved ophør af forsøget.

Der er god overensstemmelse imellem datasæt som er akkumuleret ukritisk og i parvis sammensatte data.

Der er forskel på de to handsketyper evne til potentiel eksponering. I forhold til latexhandskerne, opsamler let nitrilhandskerne mere ved de høje eksponeringer og mindre ved de lave eksponeringer.

Ligeledes ses ved re-entryforsøgene en øget procentuel beskyttelsesevne ved høje eksponeringer. Dette er mest udtalt ved latexhandsker. Grundet det generelle lavere eksponeringsniveau ved denne arbejdsproces er forskellen imellem høj og lav ikke så udtalt som set ved landbrugsforsøgene samt fyldning og udsprøjtning i væksthuse.

Den fysiske stabilitet ved latexhandsker har været ringere end for let nitrilhandskerne.

Vi har ikke i litteraturen mødt undersøgelser som er foretaget i praksis med disse 3 handsketyper.

3.2 Eksponeringsmodeller

3.2.1 Landbrug

3.2.1.1 Fyldning og udsprøjtning af pesticider

Der er flere eksponeringsmodeller til rådighed. En nyere model baseret på Europæiske forhold, EUROPOEM, ses i sammenligning med data fra foreliggende forsøgsserie. De foreliggende resultater tyder på at disse TK'er ligger noget lavere end de gør i EUROPOEM's database. Værdierne er udregnet som fraktiler og en fordelingsmodel for EUROPOEM's data er ikke beregnet.

De danske data er fra år 2000 til 2001, EUROPOEM's data er for de fleste 10 år gamle. Måske er de antydede forskelle, resultatet af en øget bevidsthed som også er set i Danmark de seneste 10 år på området arbejdsmiljø i landbruget. Men den tyske model for potentiel håndeksponering ligger på 50% af værdien i foreliggende rapport, nemlig 2,4 mg/kg aktivt stof for 75% fraktilen (Lundehn 1992). De tyske undersøgelser er foretaget med håndvask eller specielle bomuldshandsker som kun har haft til formål at opsamle potentiel eksponering. De danske forsøg er foretaget med svære nitrilhandsker som man kunne gætte på gav en overestimeret potentiel eksponering grundet størrelsen og mangel på finmotorik i hånden. En anden forklaring kunne være at de danske undersøgelser er foretaget under lidt mere praksisnære betingelser end de tyske.

	Mg håndeksponering/kg akt. st. håndteret								
	Foreliggende forsøg						Europoem		
	Potentiel eksponering			Aktuel eksponering			Potentiel eksponering		
	Fylde tank	Udsprøjtning	Forhold	Fylde tank	Udsprøjtning	Forhold	Fylde tank	Udsprøjtning	Forhold
Geom. s	5,43	4,22		5,52	2,48				
Geom. gns.	1,20	0,06	19,3	0,023	0,009	2,6			
n	49	30		49	30				
Min	0,03	0,01	3,3	0,001	0,002	0,6			
Max	30,18	4,98	6,1	5,955	0,053	113,1			
95% fraktil	21,28	0,77	27,7	0,387	0,049	7,9			
90% fraktil	13,36	0,36	37,5	0,180	0,046	4,0			
75% fraktil	3,320	0,116	29	0,046	0,013	3,6	20	2	10,0
50% fraktil	1,28	0,04	30,4	0,020	0,008	2,5			
25% fraktil	0,37	0,02	17,5	0,007	0,004	1,7			
10% fraktil	0,13	0,01	10,4	0,003	0,003	0,9			
MVUE	4,690	0,164	29	0,092	0,013	7,2			

Tabel 3.2.1.1-1 mg potentiel eksponering /kg aktivt stof i landbrugsscenarierne fyldning af tank og udsprøjtning af den opblandede mængde. Sprøjtetype: hydraulisk bomsprøjte. Desuden Sammenligning med EUROPOEM's data (75-percentil)

Data for eksponering er i fremstillingen angivet som eksponering i det beskrevne scenarium i tabellerne 2.2.1-1 og -2

Vurderes MVUE i forhold til 75% fraktilen og den geometriske standardafvigelse, kan ses demonstreret at en geometrisk standardafvigelse over 4, vil rykke MVUE (svarer næsten til aritmetisk gennemsnit) op i en højere fraktil, se afsnit 1.3.5 Statistisk behandling af resultater. Dette gælder dog ikke for den aktuelle eksponering i udsprøjtningsscenariet.

Det er overraskende at betragte den aktuelle dosis som forsøgspersonerne har modtaget på hænderne i denne serie af forsøg. Under forudsætning af at der bæres handsker, har fyldning medført en aktuel eksponering på 54 µg (figur 2.2.1.1-2) og udsprøjtning (figur 2.2.1.3-2) en aktuel eksponering på ca. 18 µg, i alt en aktuel eksponering på 72 µg/sprøjtet dag.

Den daglige dosis indtaget med frugt og grønt (Büchert 1999) er i gennemsnit 165 µg/dag. Denne gennemsnitlige indtagelse af de enkelte pesticidrester fra korn og kornprodukter er som for frugt og grønt typisk mindre end 1% af ADI-værdierne (Acceptable Daily Intake).

Der skal ikke forsøges at foretage en egentlig risikovurdering her, men blot en konstatering af at en "gennemsnitsjordbruger" (som tilnærmelsesvis er det samme som den forsøgsgruppe som har deltaget i landbrugsforsøgene) ved brug af handsker er udsat for en håndeksponering (håndeksponeringen udgør ca. 80-90% af den samlede eksponering ved fyldning af tank og udsprøjtning) som udgør 44% af den dosis som vi daglig gennemsnitlig indtager med frugt og grønt. Sprøjtet arbejdet udgør kun en meget begrænset andel af jordbrugerens hverdag, hvorimod indtagelse af pesticider med frugt og grønt sker hver dag.

Sammenligningen er kun anført for at understrege betydningen af brug af handsker!

I praksis vil jordbrugere sandsynligvis modtage en langt mindre eksponering, da det som nævnt ovenfor er konservative estimater disse modeller bygger på.

Som et spin-off fra modelforsøgene med handsker anvendt ved re-entry i væksthuse, er der beregnet en TK ved "re-entry" i kornafgrøder på 1.500 cm²/t. Forsøget omfatter kun 2 personer og skal ses som et orienterende forsøg.

Re-entry i kornmarker foretages ved inspektion af en kornafgrøde for sygdomme og skadedyr. Ofte er afgrøden sprøjtet nogen tid i forvejen. Metoden som her er anvendt må siges at være "best case", da en inspektion af afgrøden i hænderne sandsynligvis vil medføre en højere transferkoefficient. Modsat vil DFR værdierne ofte være lave, da inspektion sjældent foregår indenfor en uge efter sprøjtning.

3.2.2 Væksthuse

3.2.2.1 Fyldning og udsprøjtning af pesticider

Figur 2.3.2.1-1 og tabel 2.3.2.1-1 viser at den gennemsnitlige værdi for mg potentiel- og aktuel håndeksponering/kg aktivt stof håndteret er henholdsvis ca. 40 og 1 . MVUE er henholdsvis 25 og 0,7 mg/kg aktivt stof håndteret.

De tilsvarende værdier for at fylde pesticider i sprøjtetank i landbruget er langt lavere, se tabel 3.2.1.1-1. Scenarierne i landbrug og væksthuse kan ikke direkte sammenlignes. Det er langt større mængder som håndteres ad gangen i landbruget, men det er den samme emballage som åbnes og lukkes. Litermålet er ofte byttet om med et 500 ml mål i gartnerierne.

EUROPOEMS's data for udsprøjtningsscenarioet estimerer at potentiel håndeksponering for hænderne ligger på 1.370 mg/kg aktivt stof håndteret. Denne høje værdi er dog i databasen ikke sikker men kun som indikativt maksimum. Datamaterialet for denne arbejdsproces er spinkelt i denne base. Den nye EUROPOEM II's data for dette scenarium er ikke mindre: fyldning af rygsprøjte (dvs. håndholdt udstyr) er 517, for udsprøjtning 2.048 mg/kg akt. stof håndteret.

Hvad der er årsag til denne store forskel imellem de her frembragte resultater og EUROPOEM's kan ikke siges med sikkerhed. Men de danske undersøgelser er foretaget i meget vådt håndmiljø, hvor forsøgspersonen slæber højtryksslangen efter sig igennem væksthuset under sprøjtningen. Det er vurderet at der sker en meget kraftig afskylning af handskerne herved. Er de europæiske undersøgelser udført med tørre hænder for at sikre et maksimalt mål for den potentielle eksponering, kan dette være en årsag.

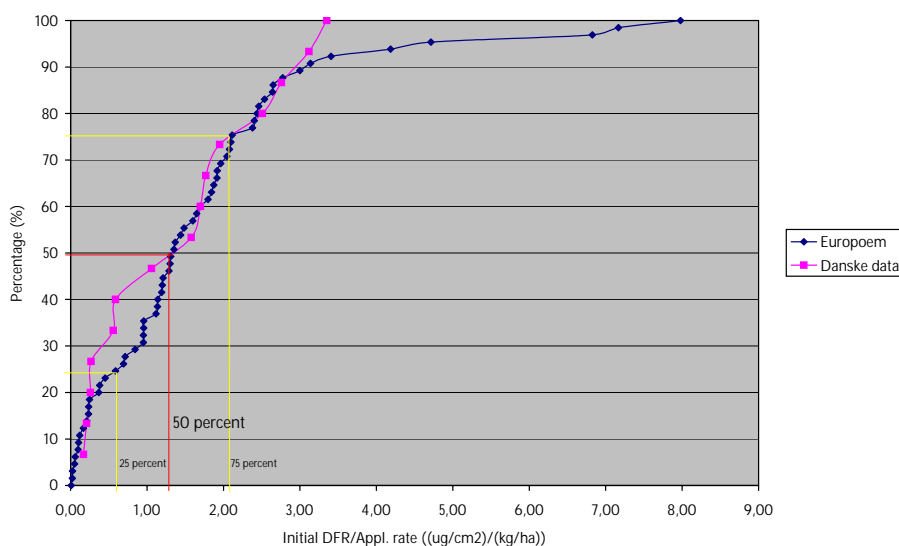
I to af de danske forsøg har forsøgspersonen haft tørre hænder, nemlig i forsøg med en benzindrevet knap-sack sprayer. Her kunne dog ikke måles mere end 65-70 mg/kg håndteret aktivt stof. Der er foretaget enkelte forsøg med højtryksslange hvor fødeslangen ikke har været våd. Disse tal adskiller sig ikke fra modellen.

3.2.2.2 DFR

EUROPOEM's working group for re-entry modeller, har samlet data for DFR fra en række publikationer (Rapport forventes at udkomme december 2002). DFR som er interessante i væksthussammenhænge er værdier som ligger indenfor 1 døgn efter udsprøjtning, såkaldte 'initial DFR values'. Den

teoretiske værdi for 1 kg aktivt stof udsprøjtet på en vandret flade/ha er $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

De danske DFR værdier i figur 2.3.2.2-1 viser en 75% fraktil på 2,23 og en 90% fraktil på $2,98 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. EUROPOEM's data viser ved 75% fraktilen $2,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2 * 1 \text{ kg akt. st. /ha}$, se figur 3.2.2.2-1 Det er værd at notere sig den store spredning der generelt er i begge de to modeller, men især at spredningen forekommer i de danske data hvor kun et pesticid har været undersøgt. Noget kunne tyde på at kulturen er en variabel som har stor indflydelse på DFR i langt højere grad en pesticidet.



Figur 3.2.2.2-1 DFR værdier inden for 1 døgn efter sprøjtning. (Europoem II. Re-entry sub group report, draft March 2002)

Både i EUROPOEM's data og i tabel 2.3.2.2-1 ses meget store variationer i DFR fra de forskellige kulturer. DFR værdier ved risikovurderinger er af central karakter. 90% fraktilens $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ angives som et konservativt estimat hvis der ikke foreligger DFR data (i de danske data $2,98 \mu\text{g}/\text{cm}^2$). Denne værdi udgør 30% af den teoretisk mulige ved udsprøjtning af 1 kg akt. stof/ha på en vandret flade.

3.2.2.3 Re-entry

TK'er i tabel 2.3.2.3-1 og figur 2.3.2.3-1 er angivet i området 19 – 6.606 cm^2/t . 75% fraktilen var ca. $1.000 \text{ cm}^2/\text{t}$. Arbejdsproceduren at klippe stiklinger som foregår ved at have megen kontakt med de yderste fingerled til de sprøjtede planter, har været mistænkt for netop at medføre en kraftig eksponering. Vore resultater tyder på det modsatte. En default TK for hele kroppen for potteplantegartnerier er tidligere blevet foreslået at ligge i området 5.000-7.000 cm^2/t (Kirknel et al. 1997). Nærværende data, som kun omhandler håndeksponering, er i god overensstemmelse med dette estimat. Vægten i den foreliggende forsøgsserie er lagt på arbejdsprocesser som primært er stiklingearbejde, ligger i den nedre ende af eksponeringen. Enkelte forsøg med plukning af agurker og mere kontakt med den sprøjtede kultur, har vist sig at indebære de højere TK'er. Arbejdsprocessernes karakter og TK'er stemmer godt overens med Krieger's (1990, 1992) fremstilling af eksponeringsklasser.

EUROPOEM II's re-entry gruppe (draft march 2002) har foreslået flg. TK'er for hænder anvendt nationalt i EU (indikative):

Grøntsager:	5.000 cm ² /t
Træfrugter:	12.000 cm ² /t
Bær:	10.000 cm ² /t
Prydplanter:	5.000 cm ² /t

hvor TK for pryddplanter er i god overensstemmelse med de danske resultater, dels Kirknel et al. 1997 samt resultater i den foreliggende rapport.

4 Konklusioner

Problemformuleringens spørgsmål kan således besvares som følgende:

4.1 Beskyttelse ved brug af handsker

4.1.1 Nitrilhandsker

4.1.1.1 Ved potentiel eksponering $\geq 50 \mu\text{g} < 1 \text{ mg}$

For fyldning af tank i landbrug samt fyldning af tank og efterfølgende udsprøjtning i væksthuse er beskyttelsesevnen 92%

4.1.1.2 Ved potentiel eksponering $\geq 1 \text{ mg} < 45 \text{ mg}$

For fyldning af tank i landbrug samt fyldning af tank og efterfølgende udsprøjtning i væksthuse er beskyttelsesevnen 97%

4.1.1.3 For udsprøjtning i landbrug

Datamaterialet er usikkert her, men ved potentiel eksponering op til 1 mg kan anvendes en beskyttelsesevne på 80%. (Den højeste potentielle eksponering i dette scenarium, 1.493 μg , anses i denne forbindelse at være en outlier grundet en høj beskyttelsesevne, > 99%, for dette datapunkt)

4.1.1.4 Bemærkninger til konklusionerne

Handskeskift nedsætter den funktionelle beskyttelse af handsken, da den bare hånd ved handskeskiftet berører handskens yderside.

De forskellige beskyttelsesevner angivet for de forskellige arbejdsprocesser, har især årsag i at der her forekommer forskellige niveauer for potentiel eksponering.

De angivne beskyttelsesevner er "worst case" da afskylning af handskerne i landbrugsscenarierne ikke var tilladt i forsøgene. Desuden forekom prøver hvor den aktuelle eksponering ikke kunne kvantificeres og blev ansat til detektionsgrænsen. Endelig vurderes at gennembrud ikke er forekommet i handskerne, men at en lukning af handskeindgang for eksempel ved at bære handsken under arbejdsbeklædning, vil forbedre beskyttelsesevnen.

Nitrilhandskens beskyttelsesevner for de pågældende arbejdsprocesser er fundet under forsøgsbetingelser som er angivet i tabellerne 2.2.1-1 og -2 samt tabel 2.2.2.1-1. Ved en risikovurdering skal det sikres at den potentielle eksponering ligger inden for det angivne område, når de angivne beskyttelsesevner anvendes. Sandsynligvis er den procentuelle beskyttelsesevne bedre ved potentielle eksponeringer >45 mg, men dette er ikke dokumenteret i denne rapport.

Denne rapport giver ikke grundlag for at anbefale anvendelse af bomuldshandsker under beskyttelsehandsken, men forfatterne vil anbefale en sådan anvendelse alligevel. Det er vores vurdering at dette vil medvirke til at forøge beskyttelsen af sprøjtemandskabet. Bomuldshandskerne anbefales at blive udskiftet efter en halv arbejdsdag.

Det er vores anbefaling at vane med at skylle handskerne med rent vand efter fyldning af tank, bliver almindelig udbredt.

Det er en begrænsning for konklusionerne at der anvendes et par nye beskytteshandsker ved påbegyndelse af det daglige sprøjtearbejde. De målte kontamineringer på indersiden af beskytteshandskerne vil sandsynligvis akkumuleres med tiden, og give en falsk tryghed.

Det er en begrænsning for konklusionerne at kun Amistar har været i forsøg. Materialetest for disse handsker, eller tilsvarende handsker, burde følge enhver ansøgning om registrering af pesticider hvor brug af handsker bliver nødvendigt.

4.1.2 Latex- og letnitrilhandsker

Let nitrilhandsker beskyttede forsøgspersonerne ved re-entryarbejde med azoxystrobinbehandlede planter ca. 4% bedre end latexhandsker.

Denne forskel forklares udelukkende ved gennembrud af azoxystrobin i latexhandskerne.

Let nitrilhandsken havde en beskyttelsesevne på 97%
Latexhandsken havde en beskyttelsesevne på 93%

De anførte beskyttelsesevner er målt efter en arbejdsperiode på 2 timer.

Der kunne kun måles gennembrud af azoxystrobin i latexhandsken. Alene gennembruddet var årsag til latexhandskens dårligere beskyttelsesevne.

Latexhandsken havde en ringere fysisk stabilitet end let nitrilhandsken.

Resultaterne tyder på at den eneste kontaminering af hænderne som foregår ved brug af let nitrilhandsker som engangshandsker indenfor en periode på 2 timer, sker ved aftagning. Derfor anbefales omhyggelighed ved aftagning.

Anbefales handsker til anvendelse i re-entryarbejde, burde disse være undersøgt for gennembrud af det aktuelle pesticid.

4.2 Eksponeringsmodel I er

4.2.1 Landbrug

4.2.1.1 Fyldning af tank

Eksponeringsmodel for håndeksponering ved fyldning af tank med hydraulisk bomsprøjte i landbruget er beregnet for både potentiel eksponering og aktuel eksponering:

Potentiel eksponering: 5 mg/kg akt. st. håndteret
Aktuel eksponering: 0,1 mg/kg akt. st. håndteret

4.2.1.2 Udsprøjtning

Eksponeringsmodel for håndeksponering ved udsprøjtning med hydraulisk bomsprøjte i landbruget er beregnet for både potentiel eksponering og aktuel eksponering:

Potentiel eksponering: 0,15 mg/kg akt. st. håndteret
Aktuel eksponering: 0,015 mg/kg akt. st. håndteret

Den potentielle eksponering er beregnet på grundlag af eksponering på nitrilhandsker båret uden på bomuldshandsker. Nitrilhandsker har en større overflade end den bare hånd.

Det har ikke været tilladt at skylle beskyttelseshandskerne under forsøget, men våde beskyttelseshandsker er forekommet under fyldning af tanken med vand. Herved er eksponeringen sandsynligvis reduceret, hvilket på den anden side også ville være tilfældet hvis handsker ikke blev båret.

Den aktuelle eksponering er den faktiske eksponering som anses for at have nået håndoverfladen under beskyttelseshandsken. Eksponeringsmodellen som anvender den aktuelle eksponering som grundlag, må således betragtes som den mindst fejlbehæftede.

TK for "inspektion i marken" er beregnet for en kornafgrøde til 1.500 cm²/t.

4.2.2 Væksthuse

4.2.2.1 Fyldning og udsprøjtning af pesticider

Eksponeringsmodel for håndeksponering ved fyldning af tank og udsprøjtning med håndholdt sprøjte i væksthuse, er beregnet for både potentiel eksponering og aktuel eksponering:

Potentiel eksponering: 25 mg/kg akt. st. håndteret
Aktuel eksponering: 0,7 mg/kg akt. st. håndteret

Den potentielle eksponering er beregnet på grundlag af eksponering på nitrilhandsker båret uden på bomuldshandsker. Nitrilhandsker har en større overflade end den bare hånd.

Våde beskyttelseshandsker er almindeligt ved dette scenarium hvor sprøjtemandskabet ofte slæber op til 50 meter våd fødeslange efter sig i væksthuset. Herved er eksponeringen sandsynligvis reduceret, hvilket på den anden side også ville være tilfældet hvis handsker ikke blev båret.

Den aktuelle eksponering er den faktiske eksponering som anses for at have nået håndoverfladen under beskyttelseshandsken. Eksponeringsmodellen som anvender den aktuelle eksponering som grundlag og må således betragtes som den mindst fejlbehæftede.

4.2.2.2 Re-entry

DFR

1-døgns DFR-værdier efter sprøjtning med azoxystrobin på potteplanter og agurker er fundet at være i overensstemmelse med samme værdier i EUROPOEM II's DFR-model.

1-døgns værdierne varierede fra 0,17 – 3,35 µg/cm²*kg akt. st./ha og med en 90% fraktil på 2,98 µg/cm²*kg akt. st./ha.

TK

TK'er for arbejdsprocesser i 15 potteplante- og agurkgartnerier er fundet for håndsekponering. Arbejdsprocesserne har især været stiklingearbejde, kulturpleje og pakning samt plukning af agurker.

TK var fra 19 – 6.606 cm²/t og med en 75% fraktil på 1.003 cm²/t, samt en MVUE på 924 cm²/t.

5 Perspektivering

Konklusionerne kan anvendes som redskab i risikovurderingen ved arbejde med pesticider i dansk jordbrug og jordbrug som kan sammenlignes hermed. Resultaterne reflekterer praksis i dansk jordbrug i forhold til de eksponeringsmodeller og værdier for handskebeskyttelse som i øvrigt er til rådighed, og ikke er frembragt under danske forhold.

Den foreliggende rapport belyser kun handskers beskyttelsesevne som værnemiddel. Håndeksponering er langt den vigtigste indgang til eksponering af sprøjtemandskab og re-entryarbejdere, men beskyttelsesevnen for almindeligt arbejdsbeklædning og sikkerhedsbeklædning under praktiske forhold er stadig efterlyst. Dette område er ved at blive undersøgt af Danmarks JordbrugsForskning i Flakkebjerg.

Mulighederne for at vurdere handskers beskyttelsesevne er i høj grad betinget af at der foreligger undersøgelser over de enkelte pesticiders indtrængning i handskematerialet. Disse oplysningers forekomst er tilfældig og ikke et krav ved registreringsprocessen, hvilket ville være til stor hjælp i valg af handsketyper. Uden disse oplysninger er anbefaling om brug af handsker af begrænset værdi.

Rapporten indeholder i forhold til Miljøstyrelsens nuværende praksis nye oplysninger vedrørende beskyttelsehandskers effektivitet. Miljøstyrelsen anvender en handskebeskyttelse på 50%. Ved at anvende eksempelvis en 95% beskyttelse, øges beskyttelsesfaktoren $(0,5/0,05) = 10$ gange i forhold til den anvendte faktor på 50%

Desuden viser eksponeringsmodellen for især fyldning af tank i landbrug, at eksponeringen af sprøjtemandskab er ca. 4 gange lavere end den eksponeringsmodel (EUROPOEM) som sandsynligvis vil blive anvendt i trin 1 af risikovurderingen for medlemsstater i EU i fremtiden. Dette burde få indflydelse på dansk praksis på dette område.

6 Litteratur

Attfield MD and Hewett P. (1992). Exact expressions for the bias and variance of estimators of the mean and lognormal distribution. *Am Ind Hyg Assoc J.* 53: 423-435

BBA 3-3/2, (1993). Kennzeichnung von Pflanzenschutzmitteln-Beschreibung und Eignungsprüfung des Universal-Schutzhandschuhs (Pflanzenschutz) und des Standardschutzanzuges (Pflanzenschutz)

Brodberg, R.K. and Sanborn, J.R. (1992) Compilation of clothing penetration values: Harvesters, HS-1652, Cal-EPA, Sacramento, CA, USA.

Brouwer, R., Van Maarleveld, K., Ravensberg, L., Meuling, W., De Kort, W. and Van Hemmen, J.J. (1993) Skin contamination, airborne concentrations and urinary metabolite excretion of propoxur during harvesting of flowers in greenhouses, *Am. J. Ind. Med.*, 24: 593-603.

Büchert, A. (1998). Indtagelse af pesticider gennem kosten. Konsulentrapport fra Veterinær- & Fødevaredirektoratet, Institutet for Fødevareundersøgelser og Ernæring. 56 s.

Council Directive 91/414/EEC of 15 July 1991 concerning the placing of plant protection products on the market

De Cock J., Heederik D., Kromhout H., Boleij JS., Hoek F., Wegh H., Ny ET. (1998) Exposure to Captan in fruit growing. *Am Ind Hyg Assoc J*; 158-65

EN 374-3 Protective glove against chemicals and micro-organisms. Determination of resistance to permeation by chemicals.

EUROPOEM (1997) The development, Maintenance and dissemination of a European Predictive Operator Exposure Model (EUROPOEM) Database, Final report, AIR3 CT93-1370, BIBRA, International, Carlshalton, UK

EUROPOEM II PROJECT. FAIR3-CT96-1406. (March 2002) Draft report of the re-entry working group Joop J. van Hemmen, Graham Chester, Paul Hamey, Juhani Kangas, Erik Kirknel, Wolfgang Maasfeld, John Perkins, John Phillips, Corina Schulze-Rosario. Post application exposure of workers to pesticides in agriculture.

Hans Kromhout and Vermeulen R. (2001). Temporal, Personal and Spatial Variability in Dermal Exposure. *Ann. Occup.Hyg.* Vol. 45, no. 4, pp. 277-273

Iwata, Y., Knaak, J.B., Spear, R.C. and Foster, R.J., (1977) Worker re-entry into pesticide-treated crops I. Procedure for the determination of Dislodgeable pesticide residues on foliage, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 18:649-655.

JMP, Joint Medical Panel of scientific subcommittee on pesticides (MAFF) and British Agrochemical Association (1986) Estimation of exposure and absorption of pesticides by spray operators, SC 8001, Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Harpenden, Herts. UK.

Joop van Hemmen, (2001) EUROPOEM, a predictive occupational exposure database for registration purposes of pesticides. Applied Occupational and Environmental Hygiene. Volume 16(2): 246-250.

Kangas, Juhani and Sari Sihvonen (1996) Comparison of Predictive Models for Pesticide Operator Exposure. TemaNord 1996:560. Nordic Council of Ministers.

Kirknel, E., A. Nøhr Rasmussen and G. Emde. (1997) Exposure of workers in Danish green-houses with ornamentals after spraying with pesticides. Report from The Danish EPA, Pesticides Research no 31 1997. ISBN 87-7810-822-5

Krieger, R., Blewett, C., Edmiston, C., Fong, H., Gibbons, D., Meinders, D., O'Connell, L., Ross, J., Schneider, F., Spencer, J. and Thongsintusak, T., (1990) Gauging pesticide exposure of handlers (mixer/loader/applicators) and harvesters in California agriculture, Med. Lav. 81:474-479.

Krieger, R.I., Ross, J.H. and Thongsintusak, T., (1992) Assessing human exposure to pesticides, Rev. Environ. Contam. Toxicol. 129:1-15.

Lundehn, J. -R., Westphal, D., Kieczka, H., Krebs, B., Löcher-Bolz, S., Maasfeld, W. and Pick, E. D. (1992). Einheitliche Grundsätze zur Sicherung des Gesundheitsschutzes für den Anwender von Pflanzenschutzmitteln, Mitteilungen aus der Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Heft 277, Berlin, Germany.

Miller, J. C. and Miller, J. N. (1988), Statistics for analytical chemistry. Chapter 5, 3rd ed. Ellis Horwood, Chichester p. 227.

OCDE/GD(97)148. (1997) Guidance Document for the Conduct of Studies of Occupational Exposure to Pesticides During Agricultural Application. Series on Testing and Assessment No. 9. OECD, Paris 1997.

PHED, (1992). Pesticide Handlers Exposure Database. Reference Manual, Versar Inc., Springfield, Virginia, USA.

PSD, Pesticide Safety Directorate (1992) UK Predictive Operator Exposure model (POEM): A Users Guide, Ministry of Agriculture Fisheries and Food, York, UK.

Strom, Daniel J. and Paul S. Stansbury (2000). Determining Parameters of Log-normal Distributions Minimal Information. PNNL-SA_32215. American Industrial Hygiene Association Journal 61 (Nov-Dec): 877-880

Thongsintusak, T., Brodberg, R.K., Ross, J.H. Gibbons, D. and Krieger, R.I. (1990) Reduction of pesticide exposure by using protective clothing and enclosed cabs, HS-1616, Cal-EPA, Sacramento, CA, USA.

Van Golstein Brouwers, Y. G. C., Marquart, J., van Hemmen, J. J. (1996) Assessment of occupational exposure to pesticides in agriculture. Part IV Protocol for the use of generic exposure data, TNO report V96.120, Zeist, The Netherlands.

Van Hemmen, J. J. (1992) Pesticide exposure extrapolation for registration, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 128, 1-85.

Van Hemmen, J.J, Yvette, G.C., Van Golstein Brouwers and Derk, H. Brouwer, (1995) Pesticide exposure and re-entry in agriculture. In *Methods of Pesticide Exposure Assessment*. Edited by P.B. Curry et al. Plenum Press. New York.

7 Bilag

Forsøgscenarie		Beskyttelseshandske	Type	Leverandør	Underhandske	Type	Leverandør
Landbrug	Fylde tank	Nitrilhandske	KCL Camatril® Velours art. 732	Sikkerhedsudstyr A/S Menstrup	Bomuld	Hvid Trico interlock Art. 13-25	Sikkerhedsudstyr A/S Menstrup
Landbrug	Udsprøjte	Nitrilhandske	KCL Camatril® Velours art. 732	Sikkerhedsudstyr A/S Menstrup	Bomuld	Hvid Trico interlock Art. 13-25	Sikkerhedsudstyr A/S Menstrup
Væksthus	Udsprøjte	Nitrilhandske	KCL Camatril® Velours art. 732	Sikkerhedsudstyr A/S Menstrup	Bomuld	Hvid Trico interlock Art. 13-25	Sikkerhedsudstyr A/S Menstrup
Væksthus	Re-entry	Let nitrilhandske	KCL Dermatril® Art. 740 No powder	Sikkerhedsudstyr A/S Menstrup	Bomuld	Hvid Trico interlock Art. 13-25	Sikkerhedsudstyr A/S Menstrup
Væksthus	Re-entry	Let Latexhandske	Ansell Conform+TM Art 69-150 No powder	Sikkerhedsudstyr A/S Menstrup	Bomuld	Hvid Trico interlock Art. 13-25	Sikkerhedsudstyr A/S Menstrup
		Emne	Type	Producent			Leverandør
Analyse		Handskeholder		Jens Kristensen, Ringsted			Jens Kristensen, Ringsted
Analyse		Rysteapparat		Jens Kristensen, Ringsted			Jens Kristensen, Ringsted
Analyse		Transportkasse					Labflex AS, Tranbjerg
			C.I. / CAS RN	Producent			Leverandør
Analyselstandarder	Brillant-sulfoflavin	56205	CHROMA GmbH, D				CHROMA GmbH, D
Analyselstandarder	Azoxystrobin	131860-33-8	Dr. Ehrenstorfer, D				Mikrolab Aarhus A/S, DK
Formuleret pesticid	Amistar	250 g Azoxystrobin/L	Zeneca, UK				Zeneca DK