

Ser. 4
S 131-3

SZW

Ministerie van Sociale Zaken
en Werkgelegenheid

Het verdwijnen van bestrijdingsmiddelen uit kaslucht na toepassing met een laag-volume techniek

S 131-3

Nederlands Instituut voor Arbeidsomstandigheden



NIA0049468

Het verdwijnen van bestrijdingsmiddelen uit kaslucht na toepassing met een laag-volume techniek

**D.H. Brouwer
J.A.F. de Vreede
J.J. van Hemmen**

**Nederlands Instituut voor
Arbeidsomstandigheden NIA**
bibliotheek-documentatie-informatie
De Boelelaan 32, Amsterdam-Buitenveldert

ISN-nr.
plaats
datum

7194
Ser. 4, S131-3

20 NOV. 1991

**Onderzoek uitgevoerd in opdracht van het
Directoraat-Generaal van de Arbeid door het
Medisch Biologisch Laboratorium TNO**

UDC 613.632:632.9.02

november 1991

CIP-gegevens Koninklijke Bibliotheek, Den Haag

Brouwer, D.H.

Het verdwijnen van bestrijdingsmiddelen uit kaslucht na toepassing met een laag-volume techniek / D.H. Brouwer, J.A.F. de Vreede en J.J. van Hemmen; met medew. van: R. Engel, J.C. Ravensberg, M.J. Wijnans. - Den Haag: Arbeidsinspectie, Ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid. - Ill. - ([Studie / Arbeidsinspectie], ISSN 0921-9218; S 131-3)

Uitg. van het Medisch Biologisch Laboratorium TNO, Rijswijk, in opdracht van de Stichting Gezondheidszorg Agrarische Sectoren en het Directoraat-Generaal van de Arbeid van het Ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid. - Met lit. opg. ISBN 90-5307-226-8

Trefw.: arbeidsomstandigheden; glastuinbouw / bestrijdingsmiddelen en gezondheid.

VOORWOORD

In 1990 ontving het Medisch Biologisch Laboratorium TNO (MBL) van de Stichting Gezondheidszorg Agrarische Sectoren en het Directoraat-Generaal van de Arbeid van het Ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid de opdracht tot het uitvoeren van onderzoek gericht op de gezondheidsrisico's bij herbetreding van kassen na het toepassen van bestrijdingsmiddelen met neveltechnieken waarbij zeer kleine druppeltjes in de kasruimte worden verspreid.

Ten behoeve van dit onderzoek is -in opdracht van het MBL- vooronderzoek uitgevoerd door het Instituut Mechanisatie, Arbeid en Gebouwen (IMAG) te Wageningen gericht op druppelgrootteverdelingen van apparatuur die in de volksmond wordt aangeduid als LVM (low volume mister) -apparatuur. De apparaten worden door diverse firma's onder verschillende namen op de markt gebracht.

Dit rapport bevat een verantwoording van de onderzoeksopzet, de gebruikte meetmethoden en chemische analysetechnieken, alsmede de resultaten en daarop gebaseerde conclusies en aanbevelingen. Een samenvatting van dit onderzoek is weergegeven in een gebruikersrapport¹ dat zich beperkt tot de essentie van de vraagstelling: welke wachttermijnen (re-entry tijden) en welke vorm van luchtverversing (luchten door ramen te openen) zijn minimaal nodig om er redelijkerwijs van verzekerd te kunnen zijn dat geen gezondheidsrisico's tengevolge van het inademen van bestrijdingsmiddelen zullen optreden bij werkzaamheden in kassen na het toepassen van bestrijdingsmiddelen.

De onderzoekers hechten eraan om op deze plaats de firma's te bedanken die hun medewerking hebben verleend aan het vooronderzoek bij LVM(achtige) apparatuur : B-E De Lier BV te Sevenum; Brinkman BV te 's Gravenzande; Cebeco Handelsraad te Rotterdam; CLTV Maasmond te De Lier; Nic. Sosef BV te Honselersdijk; Terlouw Tuinbouwtechnieken BV te Aalsmeer en Tuinbouw West Nederland te Heiloo.

In het bijzonder wordt de medewerking vermeld van de heer P.W. Lock te Hoek van Holland voor het "bij nacht en ontij" ter beschikking stellen van zijn kassen. De in dit onderzoek gebruikte apparatuur en de daarbij benodigde expertise werden ingebracht

¹ D.H. Brouwer, J.A.F. de Vreede, J.C. Ravensberg, R. Engel en J.J. van Hemmen Herbetreding van kassen na toepassing van bestrijdingsmiddelen met een neveltechniek. MBL 1991-8, Rijswijk.

door de heer A. van Erkel van Comtu BV te Naaldwijk in goed overleg met de heer T. van de Ree, Cebeco Horti-products te Rotterdam, waarvoor eveneens onze hartelijke dank. Het waardevolle commentaar van ir. J. Marquart tijdens het samenstellen van dit rapport wordt graag vermeld.

De onderzoekers

SAMENVATTING

In opdracht van de Stichting Gezondheidszorg Agrarische Sectoren en het Directoraat-Generaal van de Arbeid van het Ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid is door het Medisch Biologisch Laboratorium TNO onderzoek gedaan naar het mogelijke gezondheidsrisico bij het herbetreden van kassen na toepassing van bestrijdingsmiddelen met een neveltechniek, de zogenaamde Low Volume Mister (LVM)-techniek.

Voor twee bestrijdingsmiddelen (het vluchtige dichloorvos en het niet-vluchtige thiofanaat-methyl) werd het verloop van de concentratie in kaslucht na de toepassing bepaald. Daarnaast werden enige oriënterende metingen verricht naar het verloop van de depositie om meer inzicht te krijgen in de processen die een rol spelen bij het verdwijnen van in de kaslucht gebrachte aerosolen. De experimenten werden uitgevoerd onder omstandigheden waarbij werd verondersteld dat de aerosolen en damp van de bestrijdingsmiddelen lang in de kasruimte aanwezig zouden blijven. Hiertoe werd een keuze gemaakt voor toepassing op een laag en open gestructureerd gewas in een lekdichte kas bij rustig weer. De gebruikte toepassingsapparatuur was representatief voor in Nederland gebruikelijke LVM(achtige) modellen. Hiertoe werden de initiële druppelgrootteverdelingen van zeven verschillende merken bepaald door het Instituut Mechanisatie, Arbeid en Gebouwen (IMAG) te Wageningen.

Uit het onderzoek is gebleken dat het concentratieverloop als een log-lineaire functie valt te beschrijven. Met name na toepassing van vluchtige middelen kan de concentratie in de kaslucht na een periode van drie uur nog ongeveer 10 % van de oorspronkelijke concentratie zijn. In deze periode vindt ook het grootste deel van de depositie plaats.

Hoewel veilige wachttijden na toepassing met LVM-apparatuur niet exact zijn aan te geven, valt uit het onderzoek af te leiden dat zorgvuldig luchten (luchtramen volledig open) gedurende een periode van twee uur, zelfs bij rustig weer, een voldoende mate van luchtverversing teweegbrengt om in het algemeen zonder risico's de kas te kunnen betreden. Omdat verdamping van reeds gedeponiseerd middel kan optreden wordt aanbevolen om na het gebruik van vluchtige bestrijdingsmiddelen in ieder geval gedurende de eerste twee dagen na de toepassing tijdens gewaswerkzaamheden te ventileren.

INHOUDSOPGAVE

1 Inleiding	1
Achtergrond, doel- en vraagstellingen	1
Verdwijningsprocessen en beïnvloedende factoren	3
2 Materiaal en Methoden	7
2.1 Opzet van het onderzoek	7
2.2 Kas en gewas	9
2.3 Vooronderzoek luchtbeweging	9
2.4 Modelstoffen en toepassing	9
2.5 Monsterneming	10
2.5.1 Concentratiemetingen van modelstoffen in de kaslucht	10
2.5.2 Sedimentatie, verdamping en impactie	12
2.5.3 Registratie klimaatomstandigheden	13
2.6 Chemische analyse en validatie meetmethode	13
2.6.1 Thiofanaat-methyl	13
2.6.2 Dichloorvos	13
2.7 Berekeningen en statistische analyse	14
3 Resultaten	16
3.1 Vooronderzoek	16
3.1.1 Druppelgrootteverdeling	16
3.1.2 Luchtstroming	17
3.2 Veldonderzoek	18
3.2.1 Thiofanaat-methyl	18
3.2.2 Dichloorvos	23
3.2.3 Samenvatting van de belangrijkste resultaten	28
4 Discussie	30
4.1 'Worst case' voorwaarden	30
4.2 Het verdwijnen van bestrijdingsmiddelen uit kaslucht	30
4.2.1 Hoogte en verloop van de concentratie in de tijd	30
4.2.2 Beschrijving van de afname van de concentratie	33
4.2.3 Sedimentatie en verdamping	36
4.3 Gezondheidskundige interpretatie	38

5 Conclusies en aanbevelingen	40
5.1 Algemeen	40
5.2 Herbetreding	40
5.3 Aanbevelingen	41
6 Referenties	42

Bijlage 1	Enige gegevens van -voor LVM-toepassing relevante- in de glastuinbouw toegelaten bestrijdingsmiddelen
Bijlage 2	Overzicht van de resultaten van enige proeven als onderdeel van de validatie van meetmethoden
Bijlage 3	Overzicht van de proefomstandigheden
Bijlage 4	Berekeningen met behulp van het verdunningsmodel
Bijlage 5	Globale schatting van de verspreiding van -door middel van LVM toegepaste- middelen ten behoeve van een massabalans

Achtergrond, doel -en vraagstellingen

In de glastuinbouw worden ter bestrijding van ziekten en plagen frequent bestrijdingsmiddelen gebruikt. In het recente verleden zijn wijzigingen aangebracht in de technieken waarmee deze middelen op het gewas worden gebracht, gericht op arbeidsbesparing, op verbetering van de effectiviteit en op vermindering van het verbruik. Onder anderen werden laag-volume (LV) technieken, waarbij het bestrijdingsmiddel met slechts zeer weinig water wordt opgebracht (< 50 l/ha of in het geval van 'ultra-laag-volume' (ULV) zelfs < 5 l/ha), verder ontwikkeld. Een belangrijk aspect bij deze technieken, waarbij het middel in de vorm van fijne druppels in de ruimte wordt gebracht, is een goede verdeling over het gewas.

De toepassing door middel van een laag-volume techniek, gebaseerd op vacuüminjectie van geconcentreerde spuitvloeistof met luchtondersteuning (in het navolgende aangeduid als LVM) neemt, mede als gevolg van bovenstaande ontwikkelingen en overwegingen, in de praktijk van de Nederlandse glastuinbouw een grote vlucht. De toepassing kan op deze wijze vrijwel geheel worden geautomatiseerd en vraagt derhalve weinig arbeidstijd. In de praktijk worden aan deze techniek ook goede resultaten toegedicht met betrekking tot de effectiviteit van de bestrijding. Aangezien toepassing dient te geschieden in een gesloten kasruimte wordt, in verband met mogelijk optredende ongewenste temperatuurstijging door zoninstraling, een behandeling meestal tegen zonsondergang uitgevoerd. Vaak worden, mede afhankelijk van gewas, middel en kasklimaatregeling na ca. drie uur de luchtramen weer geopend; er bestaat echter geen vaste regel. In de zomer komen situaties voor, waarbij binnen zes uur na het beëindigen van de toepassing (gewas)werkzaamheden in de behandelde kasruimte worden verricht, zonder een daaraan voorafgaande periode van ventileren.

Vanuit het oogpunt van arbeidshygiëne, gewasbescherming en uitstoot naar het milieu bestond de behoefte om de invloed op respectievelijk het gezondheidsrisico van de (gewas)werker, de effectiviteit van de bestrijding en de emissie naar bodem, buitenlucht en oppervlaktewater, van dergelijke (U)LV-technieken te bestuderen. Het Medisch Biologisch Laboratorium TNO heeft in samenwerking met het Proefstation voor de Tuinbouw onder Glas (PTG) te Naaldwijk en het Staring Centrum te Wageningen enkele oriënterende experimenten uitgevoerd om althans enig inzicht te kunnen krijgen

in deze invloeden. Gezien het verloop in de tijd van de concentratie bestrijdingsmiddel in de kaslucht werd geconcludeerd dat de toepassing met de "LVM"-techniek nader onderzoek behoeft. Met name was inzicht gewenst in het gezondheidsrisico voor de (gewas)werker ten gevolge van de herbetreding van een behandelde kasruimte.

Het doel van het, in onderhavig rapport beschreven, nader onderzoek was het verkrijgen van inzicht in het verdwijnen van bestrijdingsmiddelen uit de kaslucht na toepassing onder praktijkomstandigheden met een LVM(achtig) apparaat. Het verkregen inzicht moest leiden tot beantwoording van de volgende vragen.

- Brengt herbetreding van een kasruimte na toepassing van bestrijdingsmiddelen door middel van deze techniek in de dagelijkse praktijk van de glastuinbouw een gezondheidsrisico met zich mee?
- Indien herbetreding onder genoemde condities een gezondheidsrisico met zich meebrengt, is er dan een, voor de dagelijkse praktijk hanteerbare, veilige wachttijd aan te geven die in acht moet worden genomen om dit gezondheidsrisico tot aanvaardbare grenzen terug te brengen?
- Indien een dergelijke wachttijd niet valt aan te geven, zijn er dan -in de praktijk uitvoerbare- maatregelen te treffen die een veilige herbetreding mogelijk maken?

Enige met het verkrijgen van inzicht samenhangende onderzoeksvragen die in oriënterende zin aan de orde kwamen waren:

- in welke mate wordt dit verdwijningsproces beïnvloed door de dampspanning als stofspecifieke eigenschap?
- dragen impactie en sedimentatie tijdens verschillende fasen in meerdere of mindere mate bij aan het verdwijningsproces?
- in welke mate draagt verdamping van het op grond en gewas gesedimenteerde middel bij aan de concentratie in de kaslucht?
- is een afname van de concentratie berekend op basis van het ventilatievoud bij geopende luchtramen in overeenstemming met de gemeten afname onder die omstandigheden?

Het navolgende rapport bevat een beschrijving van de opzet en resultaten van het uitgevoerde onderzoek en de aanbevelingen voor de praktijk. In hoofdstuk 2 wordt de opzet van het onderzoek beschreven als mede een overzicht van de in het onderzoek gebruikte materialen en van de methoden om zowel bestrijdingsmiddelen in de kaslucht

als, uit kaslucht neergeslagen, bestrijdingsmiddelen te bepalen. Hoofdstuk 3 bevat de resultaten van het vooronderzoek verricht naar de voorkomende druppelgrootteverdelingen van diverse fabrikaten LVM-apparaten. Verder worden de resultaten weergegeven van de experimenten in een praktijkkas met de gebruikte modelstoffen. In hoofdstuk 4 worden deze resultaten bediscussieerd en in hoofdstuk 5 zijn de conclusies en de aanbevelingen opgenomen.

Verdwijningsprocessen en beïnvloedende factoren

Bij het verdwijnen van aerosolen uit de kaslucht zijn een aantal mechanismen te onderscheiden :

- impactie ten gevolge van de traagheid van de deeltjes (afvangst door botsing met kaswand, opstanden, gewas of grond);
- sedimentatie tengevolge van de werking van de zwaartekracht;
- verdamping van aerosolen en/of van reeds neergeslagen deeltjes (vanaf kasbestanddelen, gewas en grond);
- ventilatie ten gevolge van lek of door natuurlijke ventilatie bij geopende ramen in de kasruimte.

Behalve door deze fysische processen kan ook onder invloed van (foto) chemische processen het middel uit de kaslucht verdwijnen.

Tijdens de toepassing zullen met name impactie en sedimentatie een belangrijke rol spelen, terwijl na het beëindigen van de toepassing voornamelijk sedimentatie en ventilatie van invloed zijn op het verdwijnen van de aerosolen. De mate waarin deze mechanismen werkzaam zijn hangt samen met de in tabel 1 genoemde factoren.

Tijdens de toepassing met behulp van een 'Low Volume Mister'-techniek (LVM) wordt de spuitvloeistof, in de vorm van een emulsie of suspensie van formulering in water, door middel van vacuüminjectie via een mondstuk in een luchtstroom gebracht ("plain-jet airblast" type), waarbij een fijne nevel ontstaat. De initiële druppelgrootteverdeling is onder meer afhankelijk van de grootte van zowel de doseer- als de mondstukopening, de luchtdruk, en de fysische eigenschappen van de vloeistof [Lefebvre, 1989]. Onder invloed van zowel de luchtstroom die noodzakelijk is voor het genereren van de druppels, als van de door een ventilator opgewekte luchtondersteuning, krijgen deze druppels een snelheid. Mede onder invloed van de luchtbeweging zal de diameter van de druppels afnemen.

Tabel 1

Factoren die van invloed zijn op het ontstaan en verdwijnen van aerosolen

Aspect	Factor	Beïnvloeding
apparatuur	luchtsnelheid	initiële druppelgrootte
	doseersnelheid	"
middel	dichtheid	"
	viscositeit	"
	oppervlaktespanning	"
	dampspanning	(verandering) druppelgrootte
klimaatomstandigheden	temperatuur	" "
	luchtvochtigheid	" "
	windsnelheid	ventilatie
kascondities	beplantingsdichtheid	impactie
	lucht-dichtheid	ventilatie

Naast het watergedeelte van het aerosol, kan ook een gedeelte van het bestrijdingsmiddel verdampen. De mate van verdamping en de daarmee samenhangende afname van de diameter van het aerosol is afhankelijk van onder meer de dampspanning van het middel en klimaatcondities in de (gesloten) kasruimte, zoals de luchttemperatuur en de relatieve luchtvochtigheid.

Uitgaande van een bekende of veronderstelde initiële druppelgrootteverdeling kan met behulp van modellen voor sedimentatie het verloop van de massa van de vloeistof deeltjes worden berekend bij overigens 'stilstaande' lucht. Met het afnemen van de diameter, wordt de verblijftijd van de druppels in de ruimte langer en neemt de sedimentatiesnelheid af. Dit laatste wordt meestal uitgedrukt als neerwaartse flux d.w.z. de gewichtshoeveelheid die per eenheid van tijd en oppervlak ($\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{min.}$) neerslaat [Vawda e.a.,1989].

Door de traagheid van de aerosolen in combinatie met de geometrie van de kas en de aanwezigheid van obstakels (zoals gewas en kasopstanden) kan impactie optreden. De schaarse literatuur hieromtrent geeft een indicatie dat impactie een belangrijke rol kan

spelen [Lindquist en Powell, 1982].

Een ander aspect dat de verdwijning van vloeistofdeeltjes beïnvloedt is de ventilatie van de kas. Bij een gesloten kas (raamopening 0%) zal onder invloed van de windsnelheid en de lucht-dichtheid van de kas, ventilatie via kieren plaats vinden. Werkzame stof die in dampvorm is overgegaan, dan wel aerosolen die zich als damp gedragen zullen met de ventilatielucht worden afgevoerd. Het vermogen van de stof om in dampvorm over te gaan is derhalve een belangrijke factor. Seiber en Woodrow (1984) hebben een klasse-indeling naar dampspanning en een maat voor de water/lucht verdeling en de daarmee samenhangende kans op dampvorming van bestrijdingsmiddelen voorgesteld. De bestrijdingsmiddelen worden hierbij op basis van dampspanning bij kamertemperatuur ingedeeld in drie klassen: een klasse met hoge dampspanning (≥ 100 mPa); een klasse met een middelmatige dampspanning ($0,001 < P_{\text{damp}} \text{ (mPa)} < 100$), waarbij de kans op dampvorming gering maar niet verwaarloosbaar is en een derde klasse met een geringe dampspanning ($\leq 0,01$ mPa), waarbij dampvorming verwaarloosbaar wordt geacht. Van een groot aantal bestrijdingsmiddelen kan op basis van deze indeling dampvorming worden verwacht (zie bijlage 1). Van belang is eveneens de hoeveelheid materiaal van op gewas of grond gedeponiseerd middel dat in dampvorm overgaat, uit te drukken als de zogenaamde opwaartse flux [Majewski e.a., 1989].

Een allesomvattende modelmatige beschrijving van enerzijds het genereren van aerosolen en anderzijds sedimentatie en gelijktijdige verdamping is uiterst complex en in de literatuur niet als zodanig beschreven. De vorming van druppels opgewekt met behulp van diverse soorten verstuivers onder invloed van verschillende drukken, type spuitdoppen en fysische eigenschappen als dichtheid, oppervlaktespanning e.d. is als fysisch proces meestal goed beschreven [Lefebvre, 1989]. De druppelvorming bij conventionele agrarische hoog-volume technieken (> 600 l/ha) toegepaste drukverstuivers is o.a. beschreven door Schmidt (1980). Hoewel de basisprincipes van de druppelvorming van het plain-jet airblast type verstuiver beschreven zijn [Lorenzetto en Lefebvre, 1977], is het proces van druppelvorming bij agrarische toepassing in een laag-volume techniek niet als zodanig beschreven. De hoge concentratie formulering in de toepassingsvloeistof impliceert relatief grote verschillen in fysische eigenschappen van deze vloeistoffen met de door Lorenzetto en Lefebvre (1977) gebruikte testvloeistoffen en beperkt daarmee mogelijk de geldigheid van de fysische beschrijving van druppelvorming van spuitvloeistoffen. In het algemeen geldt dat bij een toenemende viscositeit de gemiddelde druppelgrootte ook toeneemt. Hetzelfde geldt

voor de toename van de oppervlaktespanning; echter bij een toenemende dichtheid geldt het omgekeerde.

Sundaram e.a. (1987) komen op basis van hun onderzoek naar de invloed van aan formuleringen toegevoegde hulpstoffen en oppervlakte actieve stoffen op druppelgrootteverdelingen bij depositie tot overeenkomstige conclusies: een lage concentratie oppervlakte actieve stof resulteert in lagere viscositeit en oppervlaktespanning wat leidt tot een kleinere gemiddelde druppelgrootte, terwijl een formulering met een hoge concentratie niet-ionogene oppervlakte actieve stof of een polymeerachtige hulpstof juist een grotere gemiddelde druppelgrootte geeft.

Kukkonen e.a. (1989) hebben een modelmatige beschrijving gegeven van vrij vallende druppels en de verdamping daarvan, echter niet voor samengestelde aerosolen, zoals emulsies of suspensies. Flemming en Sundaram (1989) toonden aan dat de verdamping van water uit druppels gevormd uit spuitvloeistoffen, die minder dan 3 % an- of niet-ionogene oppervlakte actieve stoffen bevatten en minder dan 40 % formulering in water (w/w), nagenoeg overeenkomt met de verdamping van zuiver water. Verdamping van bestrijdingsmiddelen na depositie op gewas of grond is beschreven door o.a. Nash (1989), met behulp van vereenvoudigde één-compartiment modellen en Hill en Schaalje (1985), die een twee-compartimentenmodel hanteren.

2 MATERIAAL EN METHODEN

2.1 Opzet van het onderzoek

Om op basis van dit onderzoek algemene uitspraken te kunnen doen over het gezondheidsrisico in de praktijk zijn de experimenten uitgevoerd onder zogenaamde 'worst case' omstandigheden die als volgt waren gedefinieerd:

ten aanzien van de kas en het gewas:

- een relatief lucht-dichte kas, d.w.z. een kas waarbij, met gesloten luchtramen, een ventilatievoud van $\leq 0,25$ wisselingen van de kasinhoud per uur bij een windsnelheid van 1 m/s kan optreden;
- een kasafdeling met een oppervlak van 2500 à 3500 m², waarbij naast de LVM-apparatuur geen aanvullende luchtondersteuning nodig is voor het effectief behandelen van het gewas;
- een relatief laag ($\leq 0,75$ m) gewas met een open structuur, gezien de verwachte invloed van het gewas op zowel impactie als de luchtbeweging;

ten aanzien van de omgevingsomstandigheden:

- een windsnelheid ≤ 2 m/s en een temperatuur in de kas ≥ 18 °C;

Ten aanzien van de LVM-apparatuur gold de randvoorwaarde dat de spreiding in initiële druppelgrootte relatief gering is en het druppelgroottespectrum representatief kan worden geacht voor de op de Nederlandse markt verkrijgbare apparatuur.

Het onderzoek is opgebouwd uit een vooronderzoek en veldonderzoek en schematisch weergegeven in tabel 2. Het eerste onderdeel van het vooronderzoek was gericht op het verkrijgen van gegevens m.b.t. druppelgrootteverdelingen van de op de Nederlandse markt aanwezige LVM-apparatuur. Van zeven verschillende typen LVM-apparaten, die samen het belangrijkste deel van de markt vormen, werd door het Instituut voor Mechanisatie, Arbeid en Gebouwen (IMAG) te Wageningen de initiële druppelgrootteverdeling bepaald. Op basis van dit onderzoek kon voor de experimenten in de praktijkkas een apparaat worden gekozen dat voldeed aan de gestelde criteria. Een tweede deel van het vooronderzoek was gericht op het vaststellen van (het) luchtstromingsprofiel(en) tijdens en na de toepassing met dit apparaat in een praktijkkas.

Tabel 2 Schematisch overzicht onderzoeksopzet

VOORONDERZOEK			
- Druppelgrootteverdeling LVM-apparatuur - Patroon luchtbeweging bij toepassing LVM in kas			
VELDONDERZOEK			
Deelonderzoek 1 (modelstof 1; niet vluchtig)		Deelonderzoek 2 (modelstof 2; vluchtig)	
Experiment 1	Experiment 2 invloed luchten	Experiment 3	Experiment 4 invloed temperatuur

Het veldonderzoek was primair gericht op het in praktijksituaties vaststellen van het verloop in de tijd van het bestrijdingsmiddel in de kaslucht. Hiertoe werd de gemiddelde concentratie over een serie aaneensluitende tijdsintervallen bepaald. Het eerste deelonderzoek bestond uit een tweetal experimenten. Voor deze experimenten werd een modelstof gekozen uit de klasse stoffen met een zeer geringe dampspanning ($\leq 0,01$ mPa). Mede gezien het feit dat binnen het MBL-TNO reeds een belangrijk deel van de benodigde validatie van meetmethoden was uitgevoerd werd hiervoor thiofanaat-methyl gekozen [Engel, 1989].

Tevens werden oriënterende metingen verricht, die gericht waren op de verdwijningsprocessen sedimentatie en impactie, door het bepalen van depositie in respectievelijk het horizontale en het verticale vlak. Om de invloed van ventilatie op het verloop van de concentratie na te gaan werden in één experiment ook ná het openen van de luchtramen de metingen nog een uur vervolgd.

Het tweede deelonderzoek, eveneens bestaande uit een tweetal experimenten, werd verricht met een vluchtige modelstof. Dit deelonderzoek was met name gericht op het verloop van de concentratie onder invloed van de na de nacht oplopende kastemperatuur ten gevolge van zoninstraling. In één experiment is eveneens het verloop van de

concentratie van het middel in de kaslucht gedurende een uur na het openen van de luchtramen bepaald. Ter oriëntatie werden in beide experimenten zowel de sedimentatie (neerwaartse flux) als de verdamping vanaf het horizontale vlak (opwaartse flux) bepaald. Op basis van de relatief hoge dampspanning (ca 1600 mPa bij 20 °C) en het wijd verspreide gebruik werd dichloorvos als modelstof voor dit deelonderzoek gekozen.

2.2 Kas en gewas

De experimenten werden uitgevoerd in een kas van het type Venlo met een poothoogte van 2,30 m en een afstand tussen tralieleggers van 6,40 m. De afstand tussen de poten bedroeg 3 m. Het oppervlak van de kasafdeling was ca. 2800 m² (ca. 70 x 40 m) en de inhoud ca. 7000 m³. De korte zijde van de kasafdeling was NW-ZO georiënteerd. De luchtdichtheid, een intrinsieke eigenschap van de kas, werd geschat op 2 %, d.w.z. dat wordt aangenomen dat bij gesloten kasluchtramen er nog een lek is van 2 % raamopening. N.B. Als totale raamopening (kasluchtramen wijd open) wordt 200 % (100 % benedenwinds + 100 % bovenwinds) genomen!

De kasafdeling was beplant met freesia's (plantmaand maart '90) en de gewashoogte bedroeg tijdens de experimenten met thiofanaat-methyl ca. 20 cm en tijdens de experimenten met dichloorvos ca. 60 cm.

2.3 Vooronderzoek luchtbeweging

De luchtsnelheid werd geregistreerd met een thermische anemometer (Alnor, GGA 65, Turku, Finland) en voor de visualisering van de luchtbeweging werd rookpoeder (De Kat, Leiden) gebruikt. De luchtbeweging werd met behulp van een videocamera (VHS C-Movie, Panasonic) vastgelegd.

2.4 Modelstoffen en toepassing

Als modelstof voor deelonderzoek 1 werd thiofanaat-methyl [*1,2-bis(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)benzeen*], in de formulering Topsin M® vloeibaar (Duphar, Amsterdam), 500 g werkzame stof (w.s.)/l gebruikt. De toegepaste dosering was 200 ml/1000 m², conform het advies van het Consulentenschap in Algemene Dienst voor de Gewasbescherming [CAD, 1989]. Na aanvulling met water werd een totale hoeveelheid

spuitvloeistof van 1 l per 1000 m² gebruikt. De totale hoeveelheid werkzame stof die werd toegepast bedroeg ca. 280 g in beide experimenten.

Als modelstof voor deelonderzoek 2 werd dichloorvos [2,2-dichloorvinyl dimethylfosfaat] in de formulering Denkafepon® 50, (Denka Chemie, Voorthuizen) 550 g/l w.s.) gebruikt. De toegepaste dosering was 150 ml/1000 m², als compromis tussen de door het CAD voor ruimtebehandeling geadviseerde dosering (200 - 400 ml/1000 m²) [CAD, 1989] en de door de fabrikant van het LVM-apparaat gegeven advieswaarde (100 - 125 ml/1000 m², COMTU, 1989). Na aanvulling met water werd in beide experimenten 2,8 l spuitvloeistof met ca. 231 g w.s. toegepast.

In de experimenten met dichloorvos werd zowel uit de geconcentreerde spuitvloeistof voor toepassing als uit het restant in de tank na toepassing een monster getrokken, waarvan het gehalte werkzame stof werd bepaald.

Het gebruikte LVM-apparaat was een Turbofog® ULV, mobiele installatie (CEBECO/COMTU BV, Naaldwijk) ingesteld op een doseersnelheid van ca. 3,0 l/min (sproeier no. 62) met een worplengte van ca. 60 m en een maximale luchtverplaatsing van 4850 m³/h. De totale toepassingsduur voor een oppervlak van 2800 m² bedroeg ca. 56 min. Voor het begin van de toepassing werden de luchtramen gesloten en werd gedurende ca. 20 min de ventilator aangezet (vóór-ventileren), om zodoende de gewenste luchtbeweging in de kasruimte te initiëren.

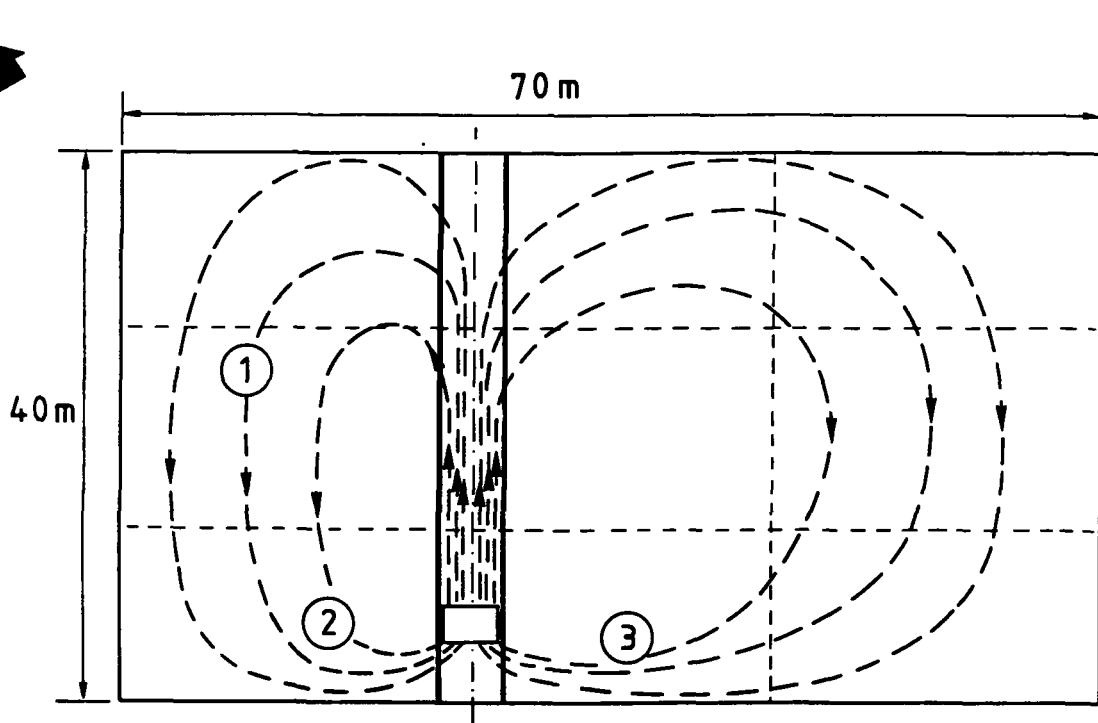
2.5 Monsterneming

2.5.1 Bepaling van de modelstoffen in kaslucht

Op drie, voor aanvang van de experimenten willekeurig gekozen, plaatsen in de kas, die gedurende alle experimenten werden aangehouden (zie figuur 1), werden tijdens en na het beëindigen van de toepassing, over aaneensluitende tijdintervallen, variërend van 12 minuten direct na de toepassing tot maximaal 90 minuten, concentraties modelstof in de kaslucht gemeten. De meethoogte bedroeg 1,50 m.

Met behulp van een hoog-volume pomp (Bravo H, TCR Tecora, Milaan, Italië), debiet 20 l/min, werd lucht aangezogen door een 47 mm aluminium filterhouder (MBL-TNO, Rijswijk). In deelonderzoek 1 (thiofanaat-methyl) bevatte de filterhouder 47 mm mixed cellulose-ester (MCE) filters (MF SCWP 004700, Millipore, Bradford, MA, USA) en in deelonderzoek 2 (dichloorvos) 47 mm glasvezel filters (type A/E, Gelman Sciences, MI, USA). In deelonderzoek 2 werd de filterkop gedurende de eerste drie uren van

de bemonsteringsperiode, door middel van een fluor-polyetheen slang (inwendige diameter 8 mm, Polyfluor Benelux, Oosterhout) verbonden met twee in serie geplaatste impingers (300 ml Euroglas, Delft/Louwers, Hapert) gevuld met 100 ml demiwater. De verschillende tijdsintervallen waarover werd bemonsterd, werden van te voren ingesteld op een relais-gestuurd kleppensysteem (monsternemingscarroussel volgens Euroglas, modificatie MBL-TNO, Rijswijk).



Figuur 1 Overzicht opstelling LVM- apparaat (□) en meetplaatsen (⊙). De stippellijnen (- - -) geven de luchtbeweging weer.

Tijdens de toepassing waren de filterhouders (met uitzondering van de in bedrijf zijnde filterkop) afgedekt met aluminium-folie; direct na het beëindigen van de toepassing werd het folie verwijderd. Tijdens alle experimenten werden 'veld' blanco's genomen, waarbij de filters uit niet doorgezogen filterkoppen werden geanalyseerd.

Na de periode van bemonstering werden de betreffende filterhouders uit de kasruimte verwijderd, waarna de filters met behulp van een pincet in polypropyleen puntbuizen (Greiner BV, Alphen a/d Rijn) werden overgebracht. Bij de bemonstering van dichloorvos werd vervolgens 25 ml demiwater toegevoegd m.b.v. een dispenser, zodat

het filter onder vloeistof kon worden bewaard. De impingers werden na verwijdering met aluminium-folie afgedekt en in een koelcel (5°C) bewaard.

2.5.2 *Sedimentatie, verdamping en impactie*

Ten behoeve van de oriënterende bepaling van de sedimentatie (depositie) werden op de genoemde meetplaatsen op 1,50 m hoogte, polystyreen petri-schalen met een inwendige diameter van 14 cm en een oppervlakte van 153,1 cm² (Tamson, Zoetermeer) geplaatst. Bij de depositiemetingen van dichloorvos werden eveneens schalen opgesteld gevuld met 75 ml demi-water, waaraan het dichloorvos vrijwel direct wordt gebonden (opgelost). De resultaten van deze metingen zijn beschouwd als de depositiemetingen, terwijl het verschil tussen de gevonden hoeveelheid dichloorvos in deze 'natte' schaal en de hoeveelheid dichloorvos gevonden in de in die periode overeenkomende 'droge' schaal, als maat voor de verdamping is genomen. Uitsluitend in het eerste experiment met thiofanaat-methyl werden ook op een hoogte van 50 cm schalen geplaatst om een indicatie te krijgen van een eventueel verschil in depositiesnelheid tussen twee meethoogten.

In de experimenten met thiofanaat-methyl (deelonderzoek 1) werd zowel tijdens als na de toepassing cumulatief gemeten, hetgeen inhield dat tijdens de toepassing slechts twee en direct na beëindiging van de toepassing alle schalen geopend waren. Bij de experimenten met dichloorvos werden metingen per interval verricht i.v.m. verdamping van de actieve stof. De schalen stonden reeds opgesteld in de kasruimte en waren tot aan gebruik met het bijbehorende deksel afgedekt. Direct na afloop van de bemonsteringsperiode werden de petri-schalen uit de kasruimte verwijderd, waarna 75 ml demiwater aan de 'droge' schalen werd toegevoegd. Gezien het feit dat de teruggevonden hoeveelheden dichloorvos van de 'droge' schalen in experiment 1 rond het niveau van de veldblanco's lagen (ca. 2 µg/schaal) werd tijdens experiment 2 het demiwater reeds in de kasruimte aan de schalen toegevoegd, alvorens deze te verwijderen. Daarna werd de inhoud van de schalen in puntbuizen uitgeschonken.

In beide deelonderzoeken werden 'veld'blanco's bepaald, waarbij schalen met gesloten deksel tijdens de periode van bemonstering werden opgesteld en vervolgens geanalyseerd. Bij de experimenten met dichloorvos omvatte dit ook schalen gevuld met demiwater.

Tijdens het tweede experiment met thiofanaat-methyl werden ten behoeve van de bepaling van de impactie tijdens de toepassing op de kaswand tegenover de LVM-

opstelling (open) petri-schalen met behulp van klitteband op een hoogte van 1,50 m bevestigd (in duplo). De meetplaatsen waren gelegen op een afstand van 0, 1, 3, 5, 10, 20, 35 en 40 m aan weerszijden van de middellijn van het "middenpad". Ter verdere indicatie werden op het meetpunt op 1 m rechts van de middellijn eveneens schalen bevestigd op een hoogte van 0,5 en 2,50 m.

2.5.3 Registratie klimaatomstandigheden

In de kas werden tijdens de experimenten zowel temperatuur als luchtvochtigheid continu geregistreerd met behulp van een HMP 31 UT probe (Vaisala, Helsinki, Finland) in combinatie met een data-logger (1200 serie, Grant Instruments Ltd, Barrington, Cambridge, England). Weergegevens werden verkregen via het weerstation van het PTG, Naaldwijk.

2.6 Chemische analyse

2.6.1 Thiofanaat-methyl

Na extractie van de MCE-filters met acetonitril respectievelijk het toevoegen van methanol aan de petrischalen werd het extract c.q. de oplossing vervolgens met behulp van reversed phase HPLC en UV detectie (254 nm) geanalyseerd [Engel,1989b]. De recovery van deze bepalingen was > 99 % en de inter-dag variatiecoëfficiënt was < 5 %. De resultaten van enige proeven die werden verricht ter validatie van de meetmethoden zijn vermeld in bijlage 2.

Door het nemen van duplo's tijdens de veldproeven (beide experimenten) kon de variatiecoëfficiënt van de meetmethoden (monsterneming + analyse) worden bepaald (CV_{totaal}). Voor de bemonstering met filters en met petri-schalen bedroeg de CV_{totaal} 13 % (n=6), respectievelijk 10 % (n=11).

2.6.2 Dichloorvos

Van de water-extracten van de glasvezelfilters, de absorptievloeistof uit de impingers en het water van de petrischalen, werd een gedeelte geëxtraheerd met hexaan. Een fractie van deze oplossing werd vervolgens met behulp van een gaschromatograaf voorzien van vlamionisatie- (FID) of stikstof/fosfor detector (NPD), geanalyseerd. De

recovery van deze bepalingen was 97 %. De inter-dag variatiecoëfficiënt van de bepalingen bedroeg 6 % [Ravensberg, 1990]. De resultaten van enige proeven die werden verricht ter validatie van de meetmethoden zijn vermeld in bijlage 2.

Door het nemen van duplo's tijdens de veldproeven (beide experimenten) kon de variatiecoëfficiënt van de meetmethoden (monsterneming + analyse) worden bepaald. Voor de bemonstering met filters in combinatie met impingers en met petri-schalen bedroeg de CV_{totaal} 14 % (n=6), respectievelijk 15 % (n=7).

2.7 Berekeningen en statistische analyse

Het ventilatievoud van de kas werd berekend met behulp van een empirisch afgeleide formule² geldend voor kassen van het type Venlo:

$$\text{Ventilatievoud (VV)} = 0.07 \times \text{windsnelheid (V}_{\text{wind}}) \times (\text{raamopening} + \text{lekgetal})$$

waarin:

VV = het aantal malen dat de kasinhoud per uur wordt ververst (1/uur),

V_{wind} = de windsnelheid (m/s),

raamopening = de procentuele raamopening (0 % bij gesloten raamstand en 200 % bij aan weerszijden geopende ramen),

lekgetal = de 'lucht'dichtheid van de kas (%) (voor deze kas geschat op 2%).

De theoretische afname van de concentratie in de kaslucht ten gevolge van het ventilatievoud is berekend met behulp van een verdunningsmodel [Pfeiffer, 1982]

$$C_t = C_0 \times e^{-VV(\Delta t)}$$

waarin:

C_t = Concentratie op tijdstip t (mg/m³),

C₀ = Concentratie op tijdstip t=0 (mg/m³),

VV = Ventilatievoud (1/uur),

Δt = tijdsinterval (uur).

De neerwaartse flux wordt berekend uit de depositie (de in een bepaald tijdsinterval

² Proefstation voor de Tuinbouw onder Glas te Naaldwijk (PTG) afdeling Kasklimaat (1989).
Persoonlijke mededeling A. Bakker

op de petrischaal gevonden hoeveelheid werkzame stof, omgerekend naar 1 m^2) als de depositie per eenheid van tijd.

De opwaartste flux van dichloorvos wordt berekend door het in een bepaald tijdsinterval optredende verschil in gevonden hoeveelheid tussen de 'natte' en 'droge' schalen om te rekenen naar afname per eenheid van oppervlak per eenheid van tijd. De berekende depositiesnelheid (cm/s) is $1,66 \times$ het quotiënt van de neerwaartse flux ($\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$) en concentratie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) [Vawda e.a., 1989].

Verschillen in concentraties van de te onderzoeken stof in de kaslucht tussen de meetplaatsen binnen eenzelfde experiment zijn bepaald door, na log-transformatie van de gevonden concentraties, lineaire regressie bij verwante waarnemingsreeksen toe te passen [de Jonge, 1964]. Allereerst werd getoetst of de regressiecoëfficiënten gelijk waren. Bij overeenkomende hellingen werd getoetst of de intercepten gelijk waren.

Verschillen in concentratie tussen de experimenten onderling zijn bepaald door vergelijking van de regressievergelijkingen volgens Kleinbaum en Kupper (1978).

Verschillen in de cumulatieve depositie van thiofanaat-methyl tussen de meetplaatsen zijn bepaald met de parametervrije rangordetoets van Friedman (Hollander en Wolfe, 1973). De verschillen in de depositie per tijdsinterval in het deelonderzoek met dichloorvos zijn met overeenkomstige methoden bepaald als bij de vergelijking van de luchtconcentraties.

De invloed van variabelen zoals luchtsnelheid en temperatuur op het verloop van de concentratie is bepaald met behulp van multiple lineaire regressie.

3 RESULTATEN

3.1 Vooronderzoek

3.1.1 Druppelgrootteverdeling

De resultaten van het onderzoek naar druppelgrootteverdelingen van een zevental LVM-apparaten zijn weergegeven in tabel 3. Hieruit valt af te leiden dat de verdelingen van de druppels op basis van volumefracties voor de apparaten (uitgedrukt in de percentielen D_{10} , D_{50} , D_{90}) redelijk overeenstemmen. Tien procent van het volume bestond bij de meeste apparaten uit druppels $\leq 8 \mu\text{m}$, terwijl de mediaan, op één uitzondering na, varieerde tussen 12 - 21 μm . Binnen deze groep komen ook de 'Volume Mean Diameters' (VMD's) d.w.z. de theoretische bij het gemiddelde volume behorende diameters, in redelijke mate overeen (14 - 25 μm).

Tabel 3 Overzicht initiële druppelgrootte-verdelingen

Apparaat no.	Druk [bar]	Doseer- snelheid [l/h]	$D_{10}^{\dagger}$ [μm]	$D_{50}^{\dagger}$ [μm]	$D_{90}^{\dagger}$ [μm]	VMD [‡] [μm]	Span [§]
1	4	3,1	8	21	47	25	1,9
2	6	2,7	5	12	26	14	1,7
3	3,2	3,5	5	14	29	17	1,7
4	4,5	2,6	6	15	29	17	1,5
5	*	3,5	12	30	50	32	1,3
6	*	3,1	7	18	40	22	1,8
7	*	3,1	8	21	40	25	1,5

* Gegevens door leverancier niet verstrekt.

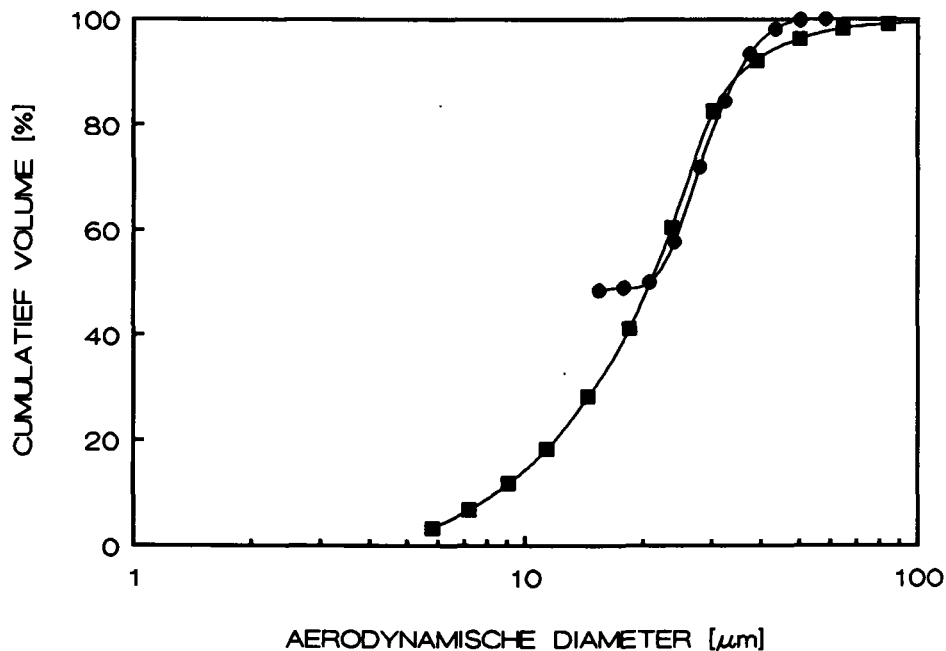
† Druppeldiameter, waarbij 10%, respectievelijk 50% en 90% van het totale vloeistof volume wordt gevormd door druppels met een geringere diameter.

‡ Volume mean diameter, de (theoretische) bij het gemiddelde volume behorende diameter.

§ Relatieve 'span' factor $(D_{90} - D_{10})/D_{50}$; een maat voor de spreiding in de druppelgrootte van een nevel.

Het apparaat dat werd uitgekozen voor de experimenten (no. 4) past redelijk in dit beeld en geeft binnen de groep van apparaten, waarvan zowel de doseersnelheid als de druk regelbaar is, de geringste spreiding of afwijking van symmetrie in de verdeling

(uitgedrukt in de relatieve span factor) te zien. De cumulatieve druppelgrootteverdeling van dit apparaat is weergegeven in figuur 2.



Figuur 2

De cumulatieve (aerodynamische) druppelgrootteverdeling direct na vorming in de spuitkop, gebaseerd op verneveling met water, voor het gebruikte type LVM (Turbofog). Gegevens van de leverancier (●) en van het IMAG (■)

3.1.2 Luchtstroming

De luchtsnelheid werd op verschillende plaatsen en meethoogten in de kas tijdens de gesimuleerde toepassing gemeten bij een lage windsnelheid (ca. 0,3 m/s). De luchtsnelheid op de meetpunten gelegen op respectievelijk ca. 2, 5, 10 en 30 m van de uitblaasmond van de ventilator liep af van 10 tot 0,5 m/s. Verder kwam alleen op de meetplaatsen tegenover de LVM-opstelling de luchtsnelheid boven de detectiegrens van het instrument (0,1 m/s). Op betreffende meetplaatsen was de luchtbeweging in de richting loodrecht op het middenpad het grootst. Na het stopzetten van de ventilator was de luchtsnelheid niet meer detecteerbaar.

De met het oog waargenomen luchtbeweging van de rook is weergegeven in figuur 1. Omdat het "middenpad" iets naast het midden van de kas is gelegen, was de luchtbeweging asymmetrisch, d.w.z. de rook was in het linkergedeelte iets eerder (na ca. 20 - 25 min) op het uitgangspunt terug dan in het rechtergedeelte (na ca. 30 - 35

min.). Het eerste was het geval. Na het stopzetten van de ventilatoren was met het oog geen luchtbeweging meer waar te nemen. Slechts door het afluchten (ramen open) trad een geleidelijke verdunning van de rook op.

Op grond van bovenstaande waarnemingen werd geconcludeerd dat de meetplaatsen voor de reeks van experimenten betrekkelijk willekeurig konden worden gekozen.

3.2 Veldonderzoek

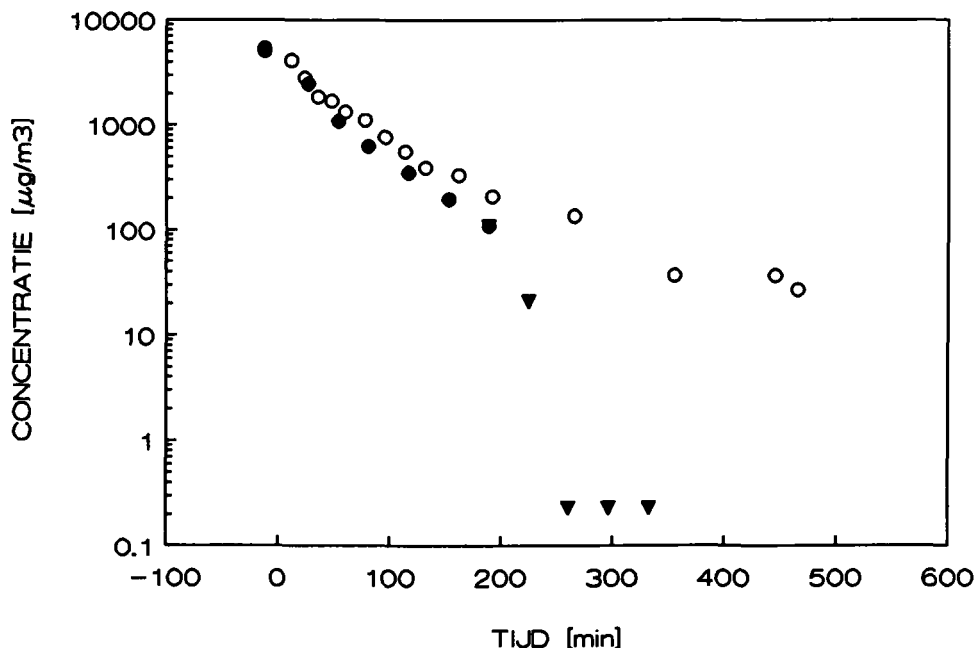
3.2.1 Thiofanaat-methyl

Beide experimenten in dit deel van het onderzoek zijn verricht in de zomer, zodat in verband met zoninstraling en daarmee gepaard gaande verhoging van de luchttemperatuur in de gesloten kas het vóór-ventileren pas na 19.00 uur kon plaats vinden. In beide experimenten bedroeg de periode waarover gemonsterd werd ruim 8 uur. Meer gedetailleerde gegevens zijn weergegeven in tabel 1 van bijlage 3, terwijl in figuur 1 van die bijlage het verloop van de temperatuur en het berekende ventilatievoud over de relevante delen van de meetperiode zijn weergegeven. De temperatuur daalde over de meetperiode van 18,7 °C tot 15,2 °C in experiment 1 en 14,4 °C in experiment 2. Het ventilatievoud onder invloed van de windsnelheid in experiment 1 was $\leq 0,2$ (1/h), met windsnelheden tussen 0,3 en 1,3 m/s. In experiment 2 varieerde het ventilatievoud rond 0,6 (windsnelheid 2,6 - 4,5 m/s) en verschilde significant tussen beide experimenten. Direct na het sluiten van de kasluchtramen vóór de toepassing, liep de relatieve vochtigheid op tot ca. 100 % en na het openen van de ramen daalde deze tot het niveau buiten de kas.

Luchtconcentratie

De gemiddelde concentratie thiofanaat-methyl in de kaslucht gedurende de tweede helft van de toepassingsperiode (ca. 30 min) bedroeg in beide experimenten ca. 5 mg/m³. Na het beëindigen van de toepassing verliep de concentratie in de kaslucht met de tijd, zoals weergegeven in figuur 3 voor de gemiddelde waarde voor alle meetplaatsen. Binnen experiment 1 waren geen significante verschillen waarneembaar tussen de meetplaatsen. Dit was echter wel het geval in experiment 2, waarbij de concentratie op meetplaats 3 steeds lager was dan die op de andere meetplaatsen. Ook tussen de experimenten 1 en 2 werden significante verschillen gevonden. De concentraties gemeten in experiment 2 waren lager en daalden sneller dan in

experiment 1.



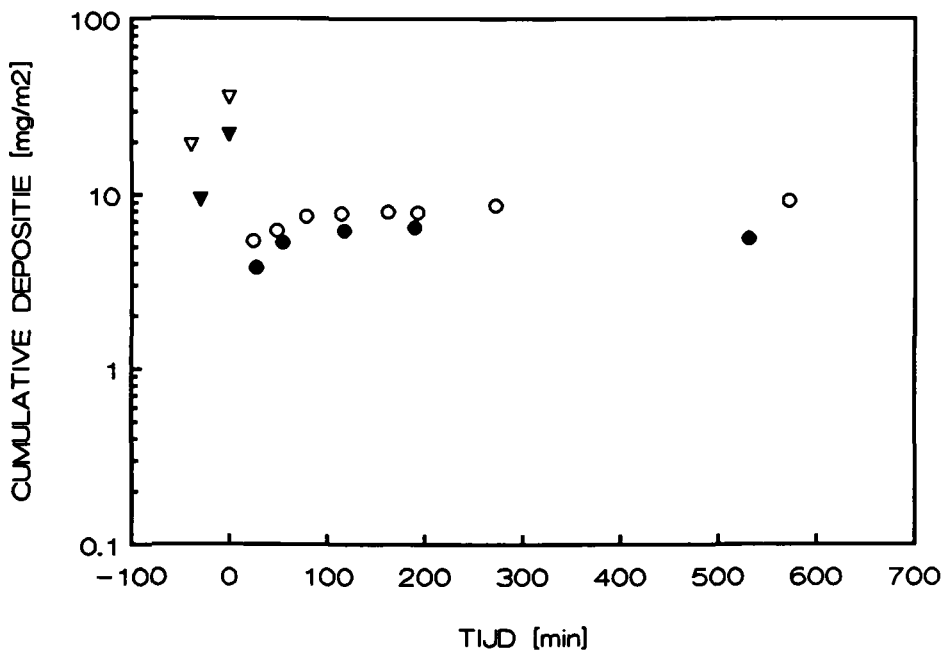
Figuur 3

Overzicht van het verloop van de concentratie thiofanaat-methyl in de tijd. Aangegeven is de gemiddelde concentratie over de drie meetplaatsen voor experiment 1 (○) en experiment 2 (●). Het concentratieverloop na het openen van de luchtramen in experiment 2 is eveneens aangegeven (▼). De detectiegrens ligt bij $0,23 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tijdens experiment 2 werden na 189 min de luchtramen geopend, waarna binnen 70 min de concentratie thiofanaat-methyl van ca. $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ tot onder de detectiegrens daalde ($\leq 230 \text{ ng}/\text{m}^3$). Het gemiddelde ventilatievoud over deze periode bedroeg 25.

Sedimentatie

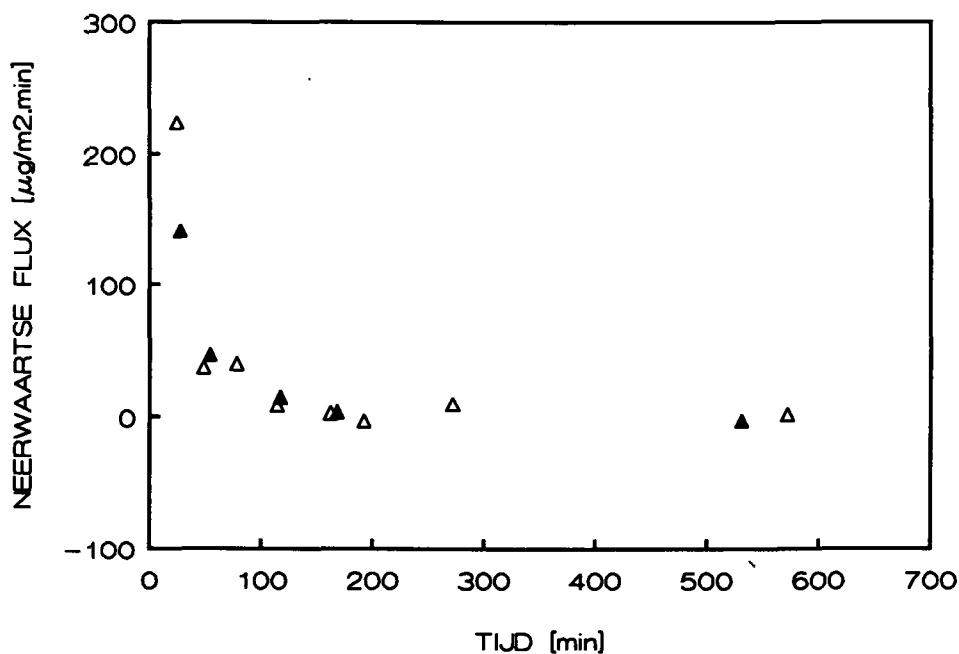
De gemiddelde totale gedeponeerde hoeveelheid tijdens de toepassing was in de twee experimenten verschillend (ca. 19 en $26 \text{ mg}/\text{m}^2$). Ook na het beëindigen van de toepassing verschilde de totale hoeveelheid gedeponiseerd materiaal (ca. $9 \text{ mg}/\text{m}^2$ in experiment 1 en $7 \text{ mg}/\text{m}^2$ in experiment 2; niet significant). Het verloop van de depositie met de tijd is weergegeven in figuur 4.



Figuur 4

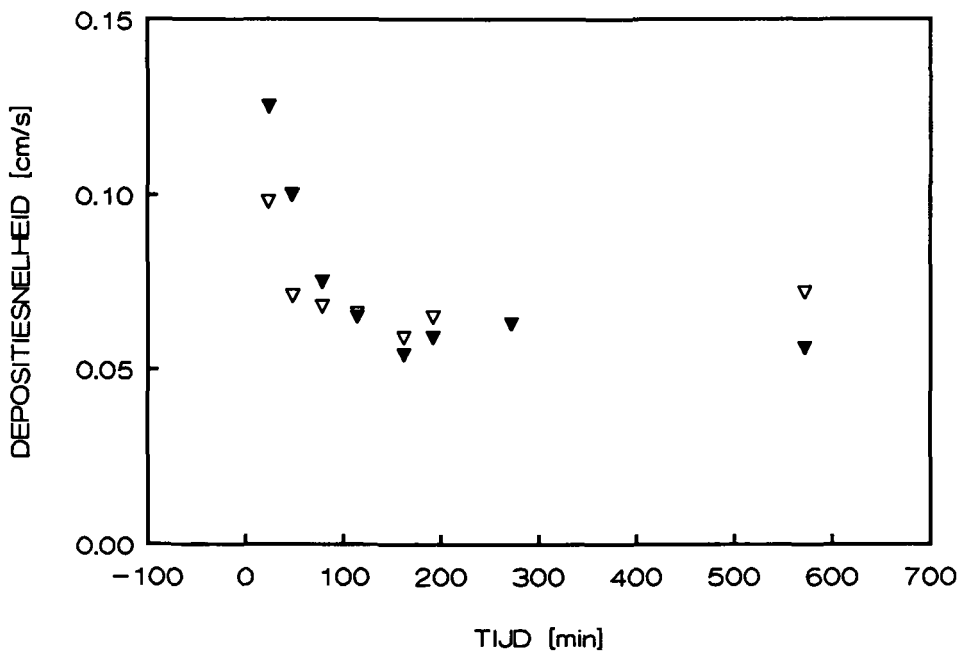
Cumulatieve depositie van thiofanaat-methyl. Zowel de depositie tijdens de toepassing (experiment 1 (∇) en experiment 2 (▼)), als de depositie na het beëindigen van de toepassing (vanaf $t=0$) zijn weergegeven (experiment 1 (○) en experiment 2 (●)) als gemiddelden van drie meetplaatsen (meethoogte 1,50 m).

Uit dit verloop kan worden opgemaakt dat na circa 3 uur de gedeponeerde hoeveelheid nauwelijks meer toeneemt. De totale hoeveelheid die na beëindiging van de toepassing sedimenteerde was in beide gevallen gering t.o.v. de hoeveelheid werkzame stof die reeds tijdens de toepassing op het horizontale vlak werd gedeponeerd. In experiment 1 was dit ca. 20 % en in experiment 2 ca. 30 %. Binnen experiment 1 kon er geen verschil worden aangetoond in depositie tussen de twee verschillende meethoogten per werkplek. In dit experiment was de depositie op plaats 1 wel steeds hoger, terwijl in experiment 2 de depositie op meetplaats 3 steeds significant lager was dan op de beide andere meetplaatsen.



Figuur 5 Overzicht van het verloop in de tijd van de neerwaartse flux voor thiofanaat-methyl op een hoogte van 1,5 m. Van zowel experiment 1 (Δ) als experiment 2 (▲) zijn de gemiddelden voor drie meetplaatsen weergegeven.

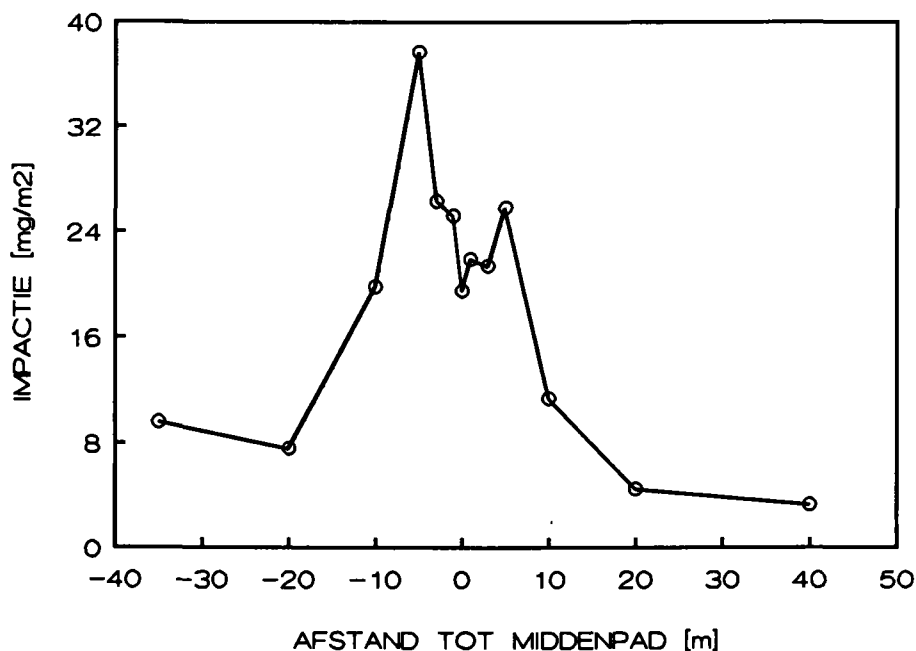
Het in figuur 5 weergegeven verloop van de neerwaartse flux gemiddeld voor de drie meetpunten (meethoogte 1,50 m) illustreert de zeer geringe hoeveelheid werkzame stof die na ca. 3 uur nog sedimenteert. De depositiesnelheid bleef vanaf dit tijdstip constant maar zeer laag (ca. 0,06 cm/s) zoals uit het verloop van de concentratie en de neerwaartse flux voor twee meetplaatsen in experiment 1 werd berekend. Dit is weergegeven in figuur 6.



Figuur 6 Overzicht van het verloop in de tijd van de depositiesnelheid van aerosolen van thiofanaat-methyl in experiment 1 op meetplaats 2 (▽) en meetplaats 3 (▼).

Impactie

De impactie van thiofanaat-methyl op de meetplaatsen op de achterwand, zoals die in experiment 2 is bepaald, is weergegeven in figuur 7. De meeste impactie vond plaats op die plaatsen aan de wand, waar tijdens de toepassing de hoogste luchtsnelheid wordt bereikt en de luchtstroom van richting moet veranderen. De hoeveelheid die binnen 5 m aan weerszijden van de middellijn terecht kwam (ca. 25 mg/m^2) ligt in de grootte-orde van de gemiddelde depositie door sedimentatie in dit experiment (ca. 26 mg/m^2). De geïmpacteerdde hoeveelheid nam snel af met de afstand tot het middenpad. Hoewel het aantal waarnemingen gering is, lijkt er op het meetpunt gelegen op + 1 m van het middenpad een verticale gradiënt waarneembaar te zijn: de impactie nam toe met de meethoogte (impactie op 2,5, 1,5 en 0,5 m, respectievelijk 26, 22 en 16 mg/m^2 (gemiddelden van duplo's)).



Figuur 7

Weergave van de impactie van thiofanaat-methyl op de achterwand van de kas in experiment 2 op een hoogte van 1,5 m. Weergegeven is de gemiddelde waarde van de duplo's. De X-as geeft de afstand aan van het meetpunt tot de projectie van de plaats van de LVM op de achterwand (meetplaats 0 m).

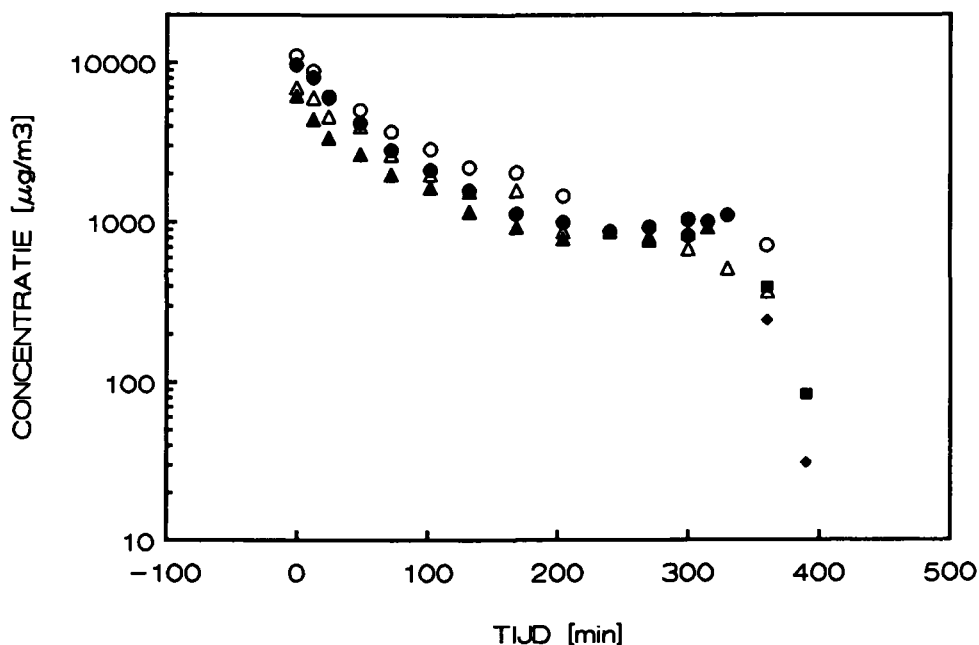
3.2.2 Dichloorvos

Dit deelonderzoek werd verricht in het najaar. Om enerzijds toch een temperatuurverhoging onder invloed van de opkomende zon te krijgen en anderzijds geen buitensporig lange periode te krijgen waarin de kas gesloten moet blijven, heeft de toepassing 's nachts plaats gevonden. Tijdens beide experimenten bleef de kas na beëindiging van de toepassing nog minimaal 5,5 uur gesloten, waarbij in het tweede experiment ook na het openen van de luchtramen nog gedurende 60 min de metingen zijn voortgezet. Bijlage 3 tabel 2 bevat meer gedetailleerde gegevens m.b.t. dit deelonderzoek. Figuur 2 van deze bijlage geeft een overzicht van de omgevingsomstandigheden tijdens de experimenten. De aanvangstemperatuur tussen de experimenten verschilde iets (12,1 °C in experiment 3 en 12,5 °C in experiment 4) en daalde gedurende de overnachtse periode minder dan 0,5 °C. Onder invloed van invallend zonlicht steeg de temperatuur

in beide experiment: in experiment 3 tot ca. 15 °C en in experiment 4 tot ca. 25 °C. Het ventilatievoud was in de experimenten significant verschillend (experiment 3: rond 0,4 wisselingen per uur; experiment 4: ca. 0,2). Tijdens de overnachtse periode bedroeg de relatieve luchtvochtigheid (R.V.) $\geq 99\%$. Bij het toenemen van de temperatuur nam de R.V. geleidelijk af tot ca. 75%

Luchtconcentratie

De gemiddelde concentratie dichloorvos gedurende de tweede helft van de toepassing-verschilde tussen beide experimenten. In het eerste experiment waarbij, berekend uit de gemeten concentratie dichloorvos in het tankmonster, 238 g w.s. in de kasruimte werd gebracht, was de over beide meetplaatsen gemiddelde concentratie ca. 9 mg/m^3 , terwijl de hoeveelheid van 253 g w.s. in het tweede experiment resulteerde in een aanvangsconcentratie van ca. 8 mg/m^3 .



Figuur 8

Overzicht van het concentratieverloop van dichloorvos op twee meetplaatsen in beide experimenten. De gemiddelde concentratie over het tijdsinterval voor meetplaats 1 in respectievelijk experiment 3 (○) en 4 (●) en voor meetplaats 3 in experiment 3 (△) en 4 (▲). De gemiddelde concentratie op de meetplaatsen 1 en 3 tijdens de intervallen met geopende luchtramen (experiment 4) zijn weergegeven als (■) respectievelijk (◆).

Het verloop van de concentraties op de meetpunten 1 en 3 in beide experimenten is weergegeven in figuur 8.

Uit overeenkomende regressiecoëfficiënten van de logaritmisches getransformeerde waarden van de concentratie blijkt dat binnen beide experimenten het concentratieverloop (hellingshoek) op alle meetplaatsen overeenkomstig was, waarbij echter steeds de concentratie op meetpunt 1 (significant) hoger was dan op de overige meetplaatsen. Na ca. 3 uur bedroeg de gemiddelde concentratie over alle meetplaatsen in experiment 3 ca. $1500 \mu\text{g}/\text{m}^3$, terwijl in experiment 4 de gemiddelde concentratie $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bedroeg³.

Wanneer beide experimenten met elkaar worden vergeleken geldt voor meetplaats 3 dat het verloop van de concentratie in beide experimenten overeenkwam. De concentraties in experiment 3 waren echter significant hoger. Voor meetpunt 1 kan een significant verschil in daling tussen beide experimenten worden geconstateerd, waarbij in experiment 4 de snelste daling plaats vindt.

In experiment 4 was een duidelijk ander verloop van de concentratie te zien na $t=240$ min, dat in de tijd samenviel met een verhoging van de luchttemperatuur. De gemiddelde concentratie bedroeg op $t=330$ min, ca. $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Eén uur na het openen van de ramen (raamstand 200 %, met een berekend gemiddeld ventilatievoud van 21 luchtwisselingen per uur) was de concentratie nog circa 6 % van die op tijdstip $t=330$ (gemiddelde concentratie ca. $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

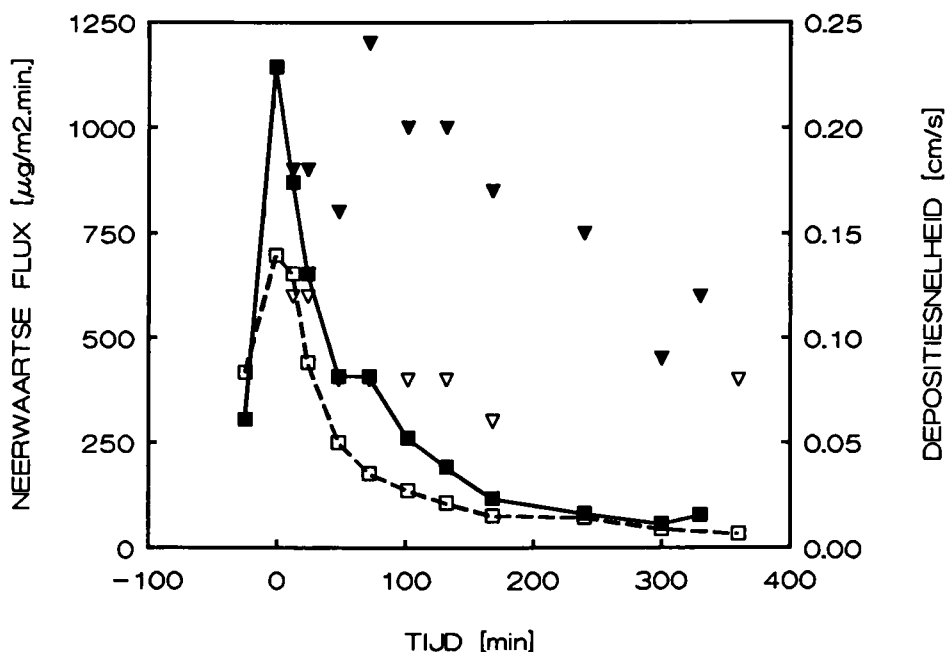
Sedimentatie

De gemiddelde totale hoeveelheid dichloorvos die tijdens de toepassing sedimenteerde liep tussen beide experimenten nogal sterk uiteen. In experiment 3 werd tijdens de toepassing gemiddeld $16 \text{ mg}/\text{m}^2$ gedeponneerd, terwijl dat in experiment 4 gemiddeld $34 \text{ mg}/\text{m}^2$ bedroeg. Binnen de beide experimenten waren tussen de meetplaatsen onderling geen significante verschillen in het verloop van de neerwaartse flux ná het beëindigen van de toepassing te constateren. Wel was in beide experimenten de flux (en de totale hoeveelheid gesedimenteerde werkzame stof) op meetplaats 1 significant hoger dan op de overige meetplaatsen. Wanneer de experimenten met elkaar worden vergeleken

³

De hoeveelheid dichloorvos die op het filter werd aangetroffen liep uiteen van 1,3 tot 4,7 % van de hoeveelheid die in beide impingers werd aangetroffen, waarbij de tweede impinger ca. 10 % van de totale hoeveelheid bevatte. In één geval in experiment 3 en tweemaal in experiment 4 bevatte de tweede impinger een groter percentage (vermoedelijk door lekke aansluitingen). De resultaten van deze metingen zijn buiten beschouwing gelaten.

blijkt dat het verloop van de flux met de tijd na het beëindigen van de toepassing in de experimenten gelijk is. Voor meetplaats 3 geldt bovendien dat de waarde van de flux in beide experimenten overeenkomt, terwijl de flux op meetplaats 2 in experiment 4 significant hoger is dan in experiment 3. Figuur 9 geeft een overzicht van het verloop van de flux op een hoogte van 1,5 m op meetplaats 1 in beide experimenten, terwijl tevens de depositiesnelheid op dit meetpunt is weergegeven. Uit de figuur valt op te maken dat de depositiesnelheid over alle intervallen in experiment 4 hoger is.

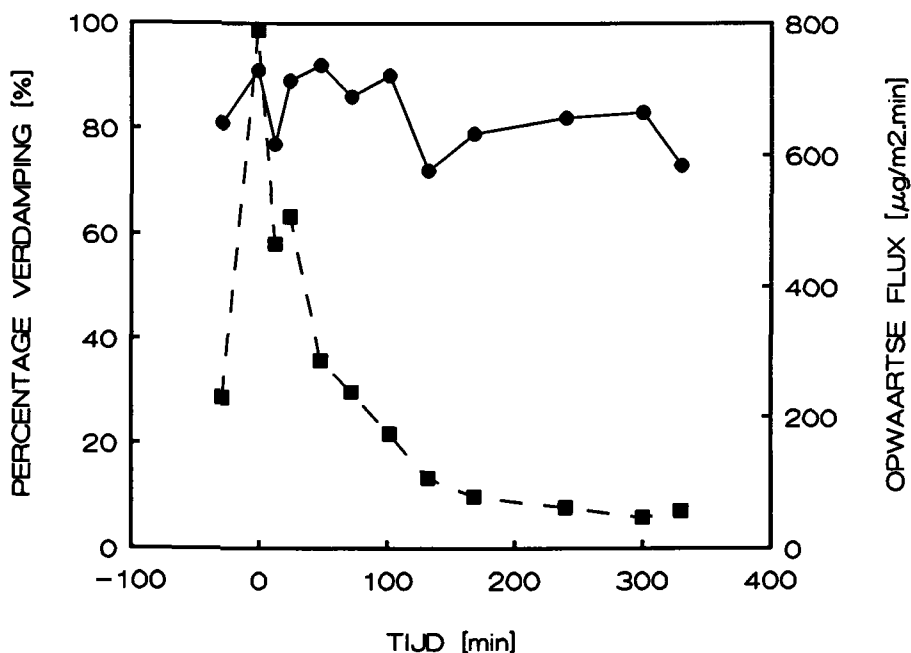


Figuur 9 Verloop van de neerwaartse flux en de depositiesnelheid voor dichloorvos in twee experimenten op meetplaats 1. De linker Y-as geeft de flux weer van experiment 3 (□), experiment 4 (■). De rechter Y-as geeft de depositiesnelheid weer van experiment 3 (▽) en experiment 4 (▼).

De hoeveelheden werkzame stof, die na het beëindigen van de toepassing nog werden gedeponereerd droegen in de twee experimenten voor 71%, respectievelijk 61% bij aan de totale depositie (som van de depositie tijdens en na toepassing). Op tijdstip $t=168$ min. was in beide experimenten reeds ca. 80% van de totale hoeveelheid ná het beëindigen van de toepassing gesedimenteerd.

Verdamping

Als maat voor de verdamping (en opwaartse flux) is het voor ieder interval waargenomen verschil in, door middel van de verschillende meetmethoden voor de depositie ('nat' en 'droog'), teruggevonden hoeveelheden genomen. Derhalve konden alleen de resultaten van experiment 4 worden beschouwd (zie ook 2.4.2). Figuur 10 laat het verloop van de berekende opwaartse flux zien, als gemiddelde van de meetplaatsen 1 en 3. De eerste twee meetpunten hebben betrekking op de toepassing zelf. Met de tijd nam ook de flux af, waarbij aan het einde van de meetreeks een zekere mate van stabilisatie optrad. In figuur 10 is eveneens de verdamping uitgedrukt als percentage van de door middel van de 'natte' methode bepaalde depositie per interval weergegeven. De verdamping was voor nagenoeg alle intervallen ca. 80 %.



Figuur 10 Overzicht van het verloop van de verdamping van dichloorvos per tijdsinterval. De linker Y-as geeft het verschil tussen de 'natte' en 'droge' depositiemetingen over een interval weer, uitgedrukt als percentage van 'droge' depositie (—●—). De rechter Y-as geeft dit verschil weer als opwaartse flux (---■---).

3.2.3 Overzicht van de belangrijkste resultaten

In tabel 4 zijn de significante verschillen binnen en tussen de experimenten met thiofanaat-methyl en dichloorvos weergegeven wat betreft het verloop (daling) van de concentratie in de tijd en de hoogte van de concentratie.

Tabel 4 Overzicht van de verschillen* in concentratie-verloop binnen de experimenten tussen de meetplaatsen en tussen de experimenten per meetplaats.

	Thiofanaat-methyl			Dichloorvos		
	Exp 1†	Exp 2†	(1 - 2)‡	Exp 3†	Exp 4†	(3 - 4)‡
Daling	n.s.	n.s.	2 > 1	n.s.	n.s.	4 > 3
Concen- tratie	n.s.	2 > 3	1 > 2	1 > 2 1 > 3	1 > 2 1 > 3	3 > 4

* significantieniveau $\alpha = 0,05$

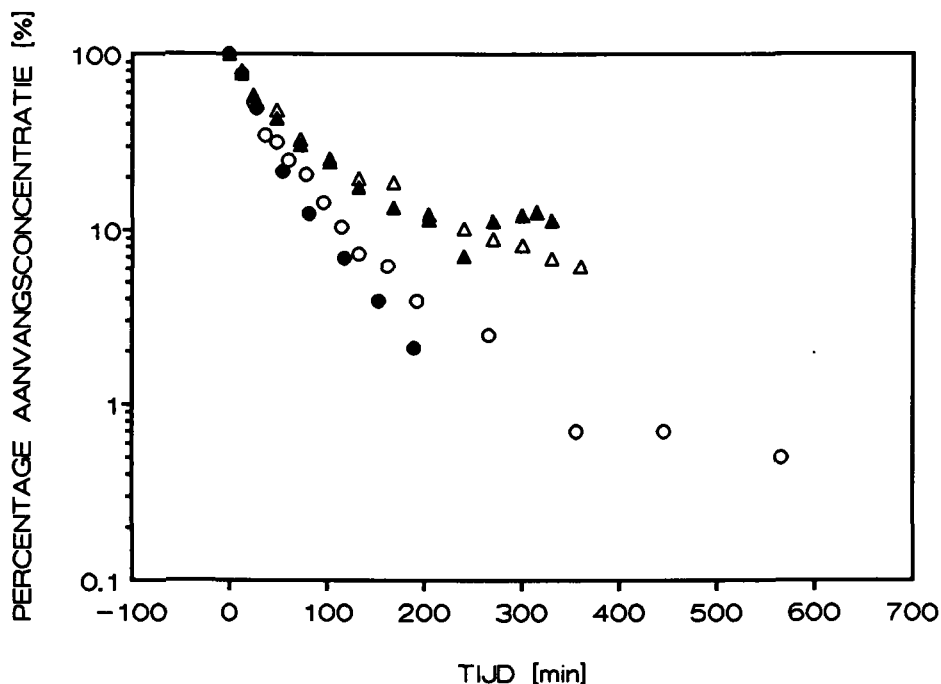
† verschillen tussen de meetplaatsen binnen hetzelfde experiment

‡ verschillen tussen de experimenten voor overeenkomstige meetplaatsen

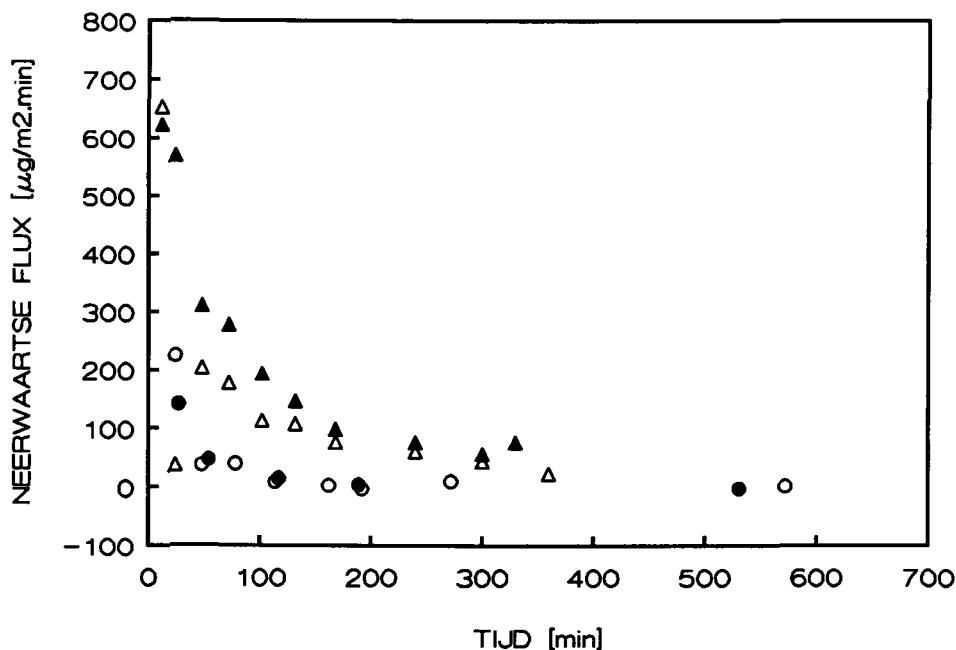
n.s. geen significante verschillen

In het verloop van de concentratie (na beëindiging van de toepassing) zijn tussen de deelonderzoeken relatief grote verschillen te constateren. Figuur 11 geeft een samenvattend overzicht van het verloop van de concentratie. Uit deze figuur en uit figuur 8 kan worden opgemaakt dat er naast de afname van de concentratie t.g.v. van sedimentatie, in het geval van dichloorvos ook nog een ander proces waarneembaar is dat zelfs kan leiden tot een toename van de concentratie.

Figuur 12 geeft een overzicht van de neerwaartse flux, als gemiddelde van alle meetplaatsen, van alle experimenten ná het beëindigen van de toepassing. Uit deze figuur valt op te maken dat de verschillen tussen thiofanaat-methyl en dichloorvos met name gedurende de eerste drie uren zeer groot zijn.



Figuur 11 Samenvattend overzicht van het verloop van de gemiddelde concentratie van de alle meetplaatsen voor de experimenten, weergegeven als percentage van de concentratie tijdens het laatste gedeelte van de toepassing. Thiofanaat-methyl experiment 1 (○) respectievelijk experiment 2 (●) en dichloorvos experiment 3 (△) respectievelijk experiment 4 (▲) .



Figuur 12 Overzicht van de neerwaartse flux van thiofanaat-methyl; exp. 1 (○) en exp. 2 (●) en dichloorvos; experiment 3 (△), respectievelijk experiment 4 (▲).

4.1 'Worst case' voorwaarden

Aan de gestelde voorwaarden met betrekking tot de 'worst case' situatie is voldaan voor wat betreft katype en -oppervlak en gewastype en -structuur. In beide veldonderzoeken vond één experiment plaats bij een zeer geringe gemiddelde windsnelheid. Aan de eis m.b.t. temperatuur kon in veel mindere mate worden voldaan. Een freesia-gewas vereist in zomer en najaar een lage nachttemperatuur. Voor de experimenten met dichloorvos, die in het najaar werden uitgevoerd waarbij de toepassing pas na middernacht plaats vond, betekende dit relatief lage aanvangstemperaturen (ca. 12 °C). Deze lage temperaturen kunnen mogelijkwijze van invloed zijn geweest op de hoogte van de aanvangsconcentratie dichloorvos, door een minder snelle verdamping van de in de kaslucht gebrachte aerosolen.

4.2 Het verdwijnen van bestrijdingsmiddelen uit kaslucht

4.2.1 *Hoogte en verloop van de concentratie in de tijd*

In de literatuur konden geen gegevens over de concentraties van bestrijdingsmiddelen in de kaslucht na het toepassen met behulp van LVM-apparatuur worden gevonden. Wel zijn enige onderzoeken gepubliceerd die betrekking hebben op het verloop van de concentratie van bestrijdingsmiddelen na toepassing met andere laag-volume technieken, zoals thermisch vernevelen en roken. Wagner en Hoyer (1974) vonden dat na een toepassing door thermisch vernevelen ('foggen') voor een viertal stoffen (met zowel zeer lage als zeer hoge dampspanning) twee uur na het stopzettten van de toepassing nog zo'n 2 - 5 % van de toegepaste hoeveelheid in de kaslucht aanwezig was. Tevens werd aangegeven dat luchten gedurende 1 uur (vanaf 2 uur na het stopzetten van de toepassing) zeer effectief is omdat daarna de concentratie nog ca 1 % van de concentratie voorafgaande aan het luchten bedraagt. Gegevens m.b.t. de kas en windsnelheden (en/of ventilatievouden) zijn niet vermeld.

Genoemde 5 % van de toegepaste hoeveelheid na 2 uur komt redelijk overeen met de gegevens uit onderhavig onderzoek waar voor thiofanaat-methyl en dichloorvos de concentraties na twee uur nog ca. 2 % en ca. 7 % van de respectievelijke toegepaste hoeveelheden bedroeg.

Uit het onderzoek van Lindquist e.a. (1987) valt af te leiden dat vier uur na het beëindigen van de toepassing m.b.v. een thermische vernevelaar de concentratie van permethrin in een praktijkkas (ca. 6000 m³) de helft is van de concentratie na 2 uur. Na ca. 6 uur was de concentratie nog eens gehalveerd en na 12 uur niet meer detecteerbaar. De aanvangsconcentratie en detectiegrens werden niet vermeld.

In een tweetal artikelen over het verloop van de concentratie na een rookbehandeling met sulfotep [Williams, 1978, Williams e.a., 1980] wordt de conclusie getrokken dat ca. 1 uur luchten voldoende is om er voor te zorgen dat bij herbetreding geen gezondheidkundig risico bestaat. Dit luchten vond echter pas 24 uur na de toepassing plaats en het betrof zeer kleine kassen (< 450 m³). In het onderzoek van Williams e.a. (1980) wordt aangetoond dat bij het stopzetten van de mechanische ventilatie (voor het onderhavige onderzoek overeenkomend met gesloten luchtramen) de concentratie sulfotep (een relatief vluchtig middel) zeer snel weer toenam.

Voor de inschatting van het gezondheidsrisico is de hoogte van de concentratie op een bepaald tijdstip van belang. Dit nivo wordt niet alleen bepaald door het verloop van de concentratie maar eveneens door de concentratie tijdens / direct na het beëindigen van de toepassing. Deze aanvangsconcentratie lijkt mede bepaald te worden door zowel de, met de fysische eigenschappen van de spuitvloeistof samenhangende, druppel-grootteverdeling als de toegepaste dosering. Door Sundaram e.a. (1987) en Lorenzetto en Lefebvre (1977) wordt aangegeven dat met een toename van de viscositeit en of de oppervlaktespanning de diameter van de gegenereerde druppels toeneemt, terwijl een toename van de dichtheid van de vloeistof een afname van de diameter ten gevolge heeft. De invloed van deze factoren kan echter bij dit onderzoek niet worden betrokken omdat de fysische eigenschappen van de spuitvloeistoffen voor LVM-toepassing niet bekend zijn.

Zowel de in deelonderzoek 1 toegepaste dosering van thiofanaat-methyl (ca. 100 g w.s./1000 m²) als de dosering van dichloorvos (ca. 83 g w.s./1000 m²) in deelonderzoek 2, wijkt niet veel af van die voor andere stoffen voor hoog-volume toepassingen (uitgedrukt in gram of milliliter formulering per 100 l water, indien deze hoeveelheid als dosering per 1000 m² bij LVM-behandelingen wordt aangehouden). Voor sommige stoffen worden door leveranciers van LVM-apparatuur afwijkende (meestal lagere) doseringen geadviseerd. Omdat uit het onderzoek blijkt dat de vluchtigste stof (dichloorvos), bij nagenoeg overeenkomende dosering een hogere aanvangconcentratie te weeg brengt dan de minst vluchtige stof (thiofanaat-methyl), zou het aanhouden van

de hoogste geadviseerde dosering voor stoffen met een relatief hoge dampspanning (≥ 10 mPa) aanleiding kunnen geven tot een een relatief hoge aanvangsconcentratie.

Zoals in de inleiding reeds is aangegeven, moet voor de beschrijving van het verdwijnen van bestrijdingsmiddelen bevattende aerosolen uit kaslucht een onderscheid worden gemaakt in de perioden tijdens en ná de toepassing. Tijdens de toepassing worden steeds nieuwe druppels in de kaslucht gebracht, terwijl een luchtbeweging in stand wordt gehouden. Naast het onder invloed van de zwaartekracht uitzakken van deeltjes, zal juist in deze fase impactie een belangrijke rol spelen. De metingen geven aan dat ook op een afstand van ruim 30 m van de LVM-apparatuur op de achterwand van de kaswand impactie plaats vindt. Hierbij zijn voor thiofanaat-methyl waarden gemeten van rond 30 mg/m^2 . Eventuele impactie op kasopstanden en gewas is niet bepaald. Gezien het betrekkelijk lage gewas en de open structuur wordt de impactie op het gewas relatief gering geacht. Zoals uit het vooronderzoek naar de luchtbeweging werd afgeleid, wordt de voortbewegingssnelheid van de lucht na het beëindigen van de toepassing vrijwel tot nul gereduceerd en vanaf dit moment speelt impactie geen rol meer.

Onder invloed van de zwaartekracht en de daarmee samenhangende valsnelheid van de aerosolen (met verschillende diameter) vindt reeds tijdens de toepassing depositie plaats. De deeltjes met de grootste massa (en derhalve de grootste valsnelheid) zullen het snelst uit de kaslucht verdwijnen. Tijdens beide experimenten met thiofanaat-methyl werd tijdens de toepassing reeds 70 % van de totale hoeveelheid gedeponeed. In de experimenten met dichloorvos vond echter de belangrijkste depositie (60 - 70 %) pas na het beëindigen van de toepassing plaats. Aangezien tussen de experimenten de apparatuur, de kas, en het gewas niet of nauwelijks veranderden, wijzen deze resultaten op een invloed van omgevingsomstandigheden en/of de aard van de modelstof. Verschil in omgevingscondities tussen beide deelonderzoeken was met name gelegen in de temperatuur, waarbij de lagere temperatuur bij de experimenten met dichloorvos gunstig was voor een hoge depositie (ook tijdens de toepassing). Aangezien juist in deze experimenten de depositie lager was, suggereren deze resultaten een zeer sterke invloed van de, voor verdamping gunstige, fysische eigenschappen van de dichloorvos bevattende toepassingsvloeistof.

Uit de resultaten van onderzoek van Flemming en Sundaram (1989) valt af te leiden dat bij een concentratie in de spuitvloeistof van an- of niet-ionische oppervlakte actieve

stoffen en andere hulpstoffen van $\leq 3 \%$, de verdamping van water gelijk is aan de verdamping van zuiver water. Door verdamping van niet alleen de waterschil rondom de werkzame stof in de druppels, en daarmee een afname van de diameter, maar ook van de werkzame stof zelf, kan de verblijftijd in de ruimte groter worden en kan het langer duren voordat sedimentatie plaats vindt. Sundaram en Leung (1986) onderzochten onder laboratoriumomstandigheden de relatieve vluchtigheid van formuleringen. Emulgeerbare Concentraten (EC's), zoals Denkavepon®, zijn meestal oplossingen van de werkzame stof in koolwaterstoffen. Mede door deze organische oplosmiddelen kunnen de hieruit bereide emulsies (in dit onderzoek ca. 9 % formulering) relatief vluchtiger zijn dan bijv. verdunde Suspensie Concentraten (SC's), zoals Topsin M® (in dit onderzoek ca. 11 % formulering), onafhankelijk van bijvoorbeeld de dampspanning van de werkzame stof zelf. Zowel het na ca. 3 uur na het beëindigen van de toepassing gevonden verschil in de hoeveelheid gesedimenteerde materiaal tussen de experimenten met thiofanaat-methyl en dichloorvos (90 % respectievelijk 80 % van de totale, na het stopzetten van de toepassing gesedimenteerde hoeveelheid,) als het (grote) verschil in depositiesnelheid op dit tijdstip (0,06 cm/s voor thiofanaat-methyl en gemiddeld 0,08 en 0,17 cm/s voor dichloorvos; figuren 6 en 9) wijzen in deze richting.

In alle experimenten was de trend waarneembaar dat op meetplaatsen 1 en 3, de hoogste, respectievelijk de laagste concentraties en hoeveelheid gesedimenteerde werkzame stof gedetecteerd werden. Gezien de geometrie van de kas en de asymmetrische ligging van het middenpad (en derhalve de opstelling van de LVM) waren dit de meetplaatsen met respectievelijk de kortste en de langste weglengte van aerosolbron tot meetplaats. De invloed van de wind(richting) is hierop, gezien de verschillende windrichtingen tijdens de experimenten (zie bijlage 3), gering.

4.2.2 *Beschrijving van de afname van de concentratie*

De afname van de gemiddelde concentratie thiofanaat-methyl over een tijdsinterval na de toepassing op de verschillende meetplaatsen laat zich goed beschrijven met een regressievergelijking (model 1), die ruim 90 % van de variantie (verloop van de afname) verklaart.

$$\text{Log } C_t = a + b(t) + \epsilon \quad (1)$$

In deze vergelijking is C_t de concentratie op tijdstip t en het intercept a de logaritme van de beginconcentratie en regressiecoëfficiënt b de helling van de afname. Beide worden bepaald door een complex van omgevingsomstandigheden. Hoe deze binnen een experiment bijdragen aan een verklaring van de afname kan niet goed worden nagegaan, gezien het feit dat alleen het ventilatievoud binnen een experiment als 'onafhankelijke' variabele kan worden beschouwd (de windsnelheid kan per interval 'vrijelijk' veranderen). De temperatuur in de kas op elk tijdstip is echter sterk gecorreleerd met de temperatuur op een eerder tijdstip, over het bestudeerde tijdsinterval (autocorrelatie).

Binnen de experimenten met thiofanaat-methyl was de variatie in luchtsnelheid en daarmee in ventilatievoud niet zodanig groot (zie figuur 1, bijlage 3) dat een significante bijdrage kan worden berekend van de variatie in ventilatievoud aan de variatie in de concentratie volgens een model waarin het ventilatievoud (VV) eveneens als variabele is opgenomen bijv:

$$\text{Log } C_t = a + b_1 t + b_2 VV + \epsilon \quad (2)$$

In experiment 2 (met C_t als gemiddelde waarde voor alle meetplaatsen) was de regressiecoëfficiënt b_2 net niet afwijkend van 0 ($p=0,05$), met een toename aan verklaarde variantie van het model met 1%.

Het ventilatievoud kan wel als factor worden meegenomen bij de vergelijking van beide experimenten in een andersoortig model. Daarbij wordt per interval uit afname van de gemiddelde concentratie van alle meetplaatsen de afname van de massa in de kaslucht berekend (ΔM_{lucht}) met als onafhankelijke variabelen de gemeten (gemiddelde) sedimentatie in het corresponderend interval (ΔM_{depo}) en de afname van de massa door ventilatie (ΔM_{vent}), berekend volgens het verdunningsmodel (zie par. 2.6).

$$\Delta M_{\text{lucht}} = a + b_1 \Delta M_{\text{depo}} + b_2 \Delta M_{\text{vent}} + \epsilon \quad (3)$$

Dit model, toegepast op de resultaten van de experimenten 1 en 2, verklaart 96 % van de variantie ($R^2 = 0,96$), waarbij het opnemen in het model van de afgevoerde massa door ventilatie 7 % meer variantie verklaart dan wanneer deze variabele niet in het model wordt opgenomen. Dit resultaat geeft een indicatie dat het verschil in concentratieverloop tussen beide experimenten met thiofanaat-methyl mede samenhangt

met het verschil van ventilatievoud c.q. de windsnelheid.

Voor beide experimenten met dichloorvos kunnen dergelijke modellen niet zonder meer worden toegepast omdat het verloop niet over het gehele traject log-lineair is en moet worden opgesplitst in twee perioden. Tot en met tijdstip $t=240$ kan model (2) worden toegepast. De hiermee verklaarde variantie per meetplaats per experiment liep uiteen van 75% (meetplaats 3 experiment 4) tot 91 % (meetplaats 1 experiment 4). Het opnemen van het ventilatievoud door het toepassen van model (2) gaf geen verhoging van de verklaarde variantie met uitzondering van meetplaats 1 in experiment 4, waarbij het ventilatievoud weliswaar significant, maar zeer gering (1%) bijdroeg. Uit figuur 2 van bijlage 3 kan worden opgemaakt dat het ventilatievoud binnen de experimenten nauwelijks varieerde en dat het verschil in ventilatievoud tussen beide experimenten weliswaar significant maar gering was.

De invloed van de temperatuur en met name de stijging van de temperatuur vanaf tijdstip $t \geq 240$ kan, vanwege autocorrelatie van de temperatuur van achtereenvolgende intervallen, niet in een regressiemodel worden nagegaan. Verder is het aantal waarnemingen zeer gering. Uit de resultaten valt echter wel een indicatie voor een samenhang tussen de verhoging van de temperatuur en stagnatie van de afname van de dichloorvosconcentratie af te leiden.

De reeks van experimenten was niet in de eerste plaats opgezet om gegevens voort te brengen waarmee empirische modellen kunnen worden opgesteld die een voorspelling geven van het verloop van de concentratie. Zij vormen echter een eerste oriëntatie in deze. Met name bij de meer vluchtige stoffen, zoals dichloorvos is de interactie tussen depositie en verdamping in relatie met temperatuur en ventilatievoud moeilijk (mathematisch) te beschrijven. Deze oriëntatie geeft echter wel een indicatie dat ook in andere omgevingsomstandigheden de meer vluchtige stoffen ($P_{\text{damp}} \geq 100$ mPa, zie bijlage 1) een mindere snelle afname van de concentratie te zien zullen geven dan de minder tot niet-vluchtige stoffen. Evenzeer lijkt een hogere windsnelheid een snellere afname van de concentratie tengevolge te hebben (in dit onderzoek aangetoond voor de niet-vluchtige stof).

De afname van de concentratie onder invloed van ventilatie alléén kan met behulp het verdunningsmodel (par. 2.6) redelijk worden voorspeld. Voor thiofanaat-methyl liggen de met dit model berekende concentraties dicht bij de gemeten gemiddelde concentraties, die hoger zijn dan de berekende, dan voor dichloorvos. Bijlage 4 bevat enige resultaten van dergelijke berekeningen. Naast een grotere onnauwkeurigheid van

de geschatte ventilatievouden in het geval van dichloorvos, wordt dit mogelijk veroorzaakt doordat, naast de afvoer van dichloorvos door ventilatie er eveneens aanvoer is door verdamping van reeds gesedimenteed materiaal.

In het eerder vermelde onderzoek van Wagner en Hoyer (1974) wordt geconcludeerd dat luchten gedurende 1 uur (vanaf 2 uur na het stopzetten van de toepassing) zeer effectief is omdat daarna de concentratie nog ca 1 % van de concentratie voorafgaande aan het luchten bedraagt, hetgeen overeenkomt met de resultaten van de berekeningen voor thiofanaat-methyl in onderhavig onderzoek. Voor dichloorvos bedroeg de gemeten concentratie na een overeenkomende periode van luchten echter nog 6 %.

4.2.3 *Sedimentatie en verdamping*

De wijze waarop in de experimenten de depositie en de verdamping is gemeten geven slechts een indicatie van de mate waarin dergelijke processen zich in de kasruimte afspelen.

In verschillende onderzoeken wordt op een overeenkomstige manier de depositie gemeten, hoewel zowel de aard van de matrix als de grootte van het oppervlak kunnen verschillen. Lindquist e.a. (1987) gebruikten in hun experimenten glasplaten, met een oppervlakte van 124 cm², terwijl Buisman e.a. (1989) glasplaten met een oppervlakte van 37,5 cm² gebruikten. Hill en Inaba (1990) maakten bij hun experimenten zowel gebruik van geïmpregneerde (18,5 cm²) als niet-geïmpregneerde (144 cm²) glasplaten. Het aantal platen per eenheid van bemeten oppervlak lag in alle experimenten echter beduidend hoger dan in dit onderzoek.

De wijze van het bepalen van verdamping zoals in de literatuur beschreven, verschilt van de gehanteerde methode in dit onderzoek. In verschillende onderzoeken [Goh e.a., 1986, Ritcey e.a., 1981] wordt het verdwijnen van dichloorvos (in de vorm van het meten van afveegbaar residu) onderzocht en in verband gebracht met verdamping, maar dit betrof experimenten in de buitenlucht. Op laboratoriumschaal zijn dergelijke onderzoeken (echter voor andere stoffen) gedaan door Boehncke e.a. (1990) door residu bepaling van gewas, grond of glaskorrels. Sundaram en Sundaram (1989) deden dit (eveneens op laboratoriumschaal) met behulp van een door hen ontwikkelde gravimetrische methode. In veldproeven gericht op het verdwijnen van bestrijdingsmiddelen uit de grond werden door verschillende onderzoekers zowel grondmonsters geëxtraheerd als concentratiemetingen in de lucht uitgevoerd [Majewski e.a., 1989, Nash en Gish, 1989]. Zowel Boehncke e.a. (1990) als Lichtenstein en Schulz (1970)

wijzen erop dat de aard van de matrix (ruwheid, wasachtigheid e.d.) een belangrijke invloed kan hebben op de verdampingssnelheid. De in dit onderzoek gebruikte methode om een indicatie te krijgen van de verdamping van dichloorvos kan echter wel bijdragen om inzicht te krijgen in het verschil per tijdsinterval binnen het experiment. Maar het is duidelijk dat de PS-petri-schaal niet als goede surrogaat-matrix kan dienen voor zowel gewas als bodem. Bovendien kan er in die matrices nog sprake zijn binding van het middel of metabole omzettingen. Sundaram en Sundaram (1989) voeren deze aspecten op bij de verklaring van het feit dat het meest vluchtige middel in hun experimenten weliswaar ook het snelst verdampte, maar dat op het gewas en in de lucht slechts 40 % van de opgebrachte hoeveelheid middel werd teruggevonden.

In het veldonderzoek (buitenlucht) van Majewski e.a. (1989) naar de verdamping van middelen uit de grond ligt de gerapporteerde maximale waarde van de opwaartse flux (ca. 4 mg/m².h) nog een factor 100 onder de in dit onderzoek gevonden laagste waarden.

De toename van de flux bij het stijgen van de temperatuur en de toename van de concentratie in experiment 4 met dichloorvos wijzen er op dat een deel van de hoeveelheid dichloorvos die in de loop van de nacht werd neergeslagen weer kan verdampen. Het is echter onwaarschijnlijk dat de flux dermate hoog is dat bij geopende luchtramen een substantiële concentratiestijging in de kaslucht ontstaat. Wanneer na het luchten de kasruimte weer gesloten zou worden kan m.b.v. een gemiddelde flux van 50 µg/m².min een concentratieopbouw per minuut (voor de gebruikte kas) worden verwacht van 20 µg/m³. In de theoretische situatie, waarbij geen depositie en verdwijning door ventilatie plaats vinden en voldoende werkzame stof aanwezig blijft (hetgeen op basis van de depositie-gegevens het geval zou zijn), zou binnen 60 minuten de concentratie weer tot 1 mg/m³ op kunnen lopen. In het onderzoek van Williams e.a. (1980) werd een dergelijke situatie voor sulfotep aangetoond.

Bij iedere toepassingstechniek is het van belang om te weten hoe het middel zich over de ruimte, het gewas en de kasonderdelen heeft verspreid en welke frakties een emissie naar grond-, oppervlaktewater of buitenlucht kunnen geven. Een massabalans kan hierin enig inzicht geven. In bijlage 5 is op basis van de beperkte reeks van experimenten een zeer globale schatting gegeven. Hieruit valt op te maken dat de balans nog lang niet sluitend is, wellicht voor een belangrijk deel samenhangend met onnauwkeurigheid van de extrapolatie op basis van de beperkte depositiemetingen.

4.3 Gezondheidskundige interpretatie

Uit de experimenten blijkt dat de concentraties aan bestrijdingsmiddelen in de kaslucht na toepassing met LVM-apparatuur nog zeer lang hoog kunnen zijn. Dit betekent dat indien bijv. dichloorvos wordt toegepast, na vijf uur nog concentraties in de lucht kunnen voorkomen die circa 10 % bedragen van de beginconcentratie. Bij de in de onderhavige experimenten gebruikte (aanbevolen) doseringen zijn dat luchtconcentraties die de in Nederland geldende norm (MAC-waarde; voor dichloorvos is dit 1 mg/m^3 [Arbeidsinspectie, 1989]) overschrijden. Hoewel deze norm naar de letter betrekking heeft op een achturige werkdag, dient de ruimte toch niet te worden betreden. Dit geldt nog nadrukkelijker wanneer de concentraties op een tijdstip ca. drie uur na het beëindigen van de toepassing worden beschouwd (ca. $1,5 - 2 \text{ mg/m}^3$). Door de meeste leveranciers wordt drie uur als maximale tijd voor het dichthouden van de kas aanbevolen en zou dit als eerste moment van mogelijke herbetreding kunnen worden beschouwd.

Het op gezondheidskundige gronden aanvaarde concentratieniveau wordt bepaald door de toxische eigenschappen van het bestrijdingsmiddel. Voor relatief weinig bestrijdingsmiddelen zijn dergelijke grenswaarden vastgesteld en in nog mindere mate voor de in de glastuinbouw toegelaten -en voor toepassing middels LVM relevante- middelen (zie ook bijlage 1). Op grond van de beschikbare kennis kan worden gesteld dat in het algemeen voor bestrijdingsmiddelen een luchtconcentratie $\leq 0,02 \text{ mg/m}^3$ gezondheidskundig aanvaardbaar zal zijn [Brouwer en Van Hemmen, 1990] (N.B. De enige aan de onderzoekers bekende uitzondering betreft een stof die zeer laag wordt gedoseerd).

Uit experiment en theorie blijkt verder dat, bij het luchten van de kassen door de luchtramen volledig te openen, zelfs bij geringe windsnelheden, het concentratieniveau voldoende laag kan worden, indien dit tenminste één uur wordt voortgezet (zie ook bijlage 4).

Omdat er in Nederland veel verschillende middelen op de markt zijn, die toegepast kunnen/mogen worden in niet zeer streng voorgeschreven doseringen en omdat niet altijd de luchtramen volledig geopend zullen zijn en dit niet altijd tot een adequate luchtverversing behoeft te leiden, dient het luchten gedurende een periode van twee uur te gebeuren. Indien herbetreding vòòr deze termijn noodzakelijk is (kortdurend bijv. ter inspectie, verplaatsen apparatuur e.d.) kan de feitelijke (inhalatoire)

blootstelling worden verlaagd door gebruikmaking van adequate⁴ adembeschermende middelen.

Voor de vluchtige middelen kan op grond van de indicaties verkregen uit de beschreven experimenten worden aangenomen dat bij hogere temperatuur materiaal van gewassen en grond kan verdampen. Hoewel dit aspect niet kwantitatief is onderzocht, lijkt het wenselijk om veiligheidshalve gedurende één à twee dagen na een toepassing met LVM-apparatuur de kas tijdens gewaswerkzaamheden blijvend te luchten. Op basis van de gegevens over dampspanningen van onderscheiden middelen kan dit regiem beperkt blijven tot een gering aantal middelen. De auteurs menen op grond van de thans beschikbare, beperkte, kennis en mede om pragmatische redenen dat deze veiligheidsmaatregel geïndiceerd is voor bestrijdingsmiddelen die vallen in de categorie vluchtige stoffen volgens de eerder aangegeven indeling (Seiber en Woodrow, 1984), namelijk stoffen met een dampspanning bij 20 °C boven 100 mPa. Van de in Nederland voor toepassing in de glastuinbouw toegelaten bestrijdingsmiddelen [CAD, 1989], die relevant zijn voor LVM-toepassing, geldt dit alleen voor *dichloorvos*. Wanneer veiligheidshalve een grens van 10 mPa wordt gehanteerd, dan zou dit ook gelden voor de volgende voor de glastuinbouw relevante stoffen: *chloorthalonil*, *pirimifos-methyl*, *mevinfos*, *malathion* en *procymidon* (gegevens over dampspanning zie bijlage 1).

4

Voor een invulling van het begrip adequaat in deze wordt verwezen naar het (concept) rapport "De effectiviteit van ademhalingsbeschermingsmiddelen bij het werken met bestrijdingsmiddelen in de glastuinbouw", TNO-HUMAR HA 90\8, Leiden, november 1990.

5 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

5.1 Algemeen

Op basis van een serie veldmetingen na toepassing van een vluchtig en een niet-vluchtig bestrijdingsmiddel met zogenaamde LVM-apparatuur onder 'worst case' omstandigheden kan met betrekking tot de verdwijningsprocessen het volgende worden geconcludeerd:

- * Het verloop van de concentratie in de tijd is, althans initieel, als log-lineaire functie te beschrijven. De aanvangsconcentratie lijkt afhankelijk te zijn van dosering, fysisch-chemische eigenschappen van het toegepaste middel en in mindere mate van omgevingsomstandigheden. De snelheid van de afname lijkt sterk samen te hangen met de chemisch-fysische eigenschappen van het middel en de omgevingscondities. Een hoge windsnelheid brengt een snellere afname van de concentratie te weeg.
- * Het grootste deel van de terug gevonden fraktie van de in de kaslucht gebrachte massa werd gesedimenteerd. Na drie uur is de toename van de gedeponeerde massa beperkt.
- * Bij het toepassen van vluchtige middelen kan de concentratie in de kaslucht oplopen onder invloed van stijging van de temperatuur. Verdamping van het middel vanaf gewas, grond, kasdek- en opstanden kan gedurende langere tijd optreden.

5.2 Herbetreding

Ten aanzien van het herbetreden kan het navolgende worden geconcludeerd.

- * Er is geen algemene uitspraak te doen over de duur van een veilige wachttijd na het toepassen van bestrijdingsmiddelen met LVM-apparatuur.
- * Bij het volledig openen van de luchtramen gedurende twee uur zal het gehalte

aan bestrijdingsmiddelen in de lucht na die twee uur in het algemeen dusdanig laag zijn dat bij herbetreding geen gezondheidsrisico bestaat.

- * Bij de toepassing van vluchtige bestrijdingsmiddelen met LVM-apparatuur bestaat de mogelijkheid dat op de eerste dagen na de toepassing waarbij de concentraties in gesloten kassen kunnen oplopen, ook nadat goed is gelucht.

5.3 Aanbevelingen

Op grond van de bevindingen van dit onderzoek en overwegingen met betrekking tot effectiviteit van de toepassing en de belasting van het milieu (luchtcompartiment) worden de volgende aanbevelingen gedaan:

- * De te gebruiken LVM-apparatuur dient aangepast te zijn (zowel met betrekking tot worplengte als luchtverplaatsingscapaciteit) aan de afmetingen en de vorm van de kasafdeling.
- * Na de toepassing met LVM-apparatuur, moet de kas gedurende circa drie uur gesloten blijven.
- * Vòòr het betreden van een behandelde kas, moet gedurende tenminste twee uur de kas goed zijn gelucht (luchtramen wijd open).
- * Indien de kas eerder moet worden betreden, dan wel onvoldoende ventilatie heeft plaats gevonden, wordt het gebruik van adequate (adem)bescherming aanbevolen.
- * Indien voor de behandeling een vluchtig bestrijdingsmiddel is gebruikt dient de kas tijdens werkzaamheden in de kas blijvend te worden geventileerd gedurende twee dagen.

Gezien het feit dat een wetenschappelijk onderbouwing van deze laatste aanbeveling ontbreekt, zowel met betrekking tot de definitie van een 'vluchtige' stof, als tot de duur van periode van ventilatie, is een nader onderzoek daartoe gewenst.

Arbeidsinspectie (1989) Nationale MAC-lijst 1989 P 145. Arbeidsinspectie, Voorburg.

Boehncke A., Siebers J., Holting HG. (1990) Investigations of the evaporation of selected pesticides from natural and model surfaces in field and laboratory. *Chemosphere* 20:1106-1124.

Brouwer D.H., Hemmen J.J. van (1990) De effectiviteit van adembeschermingsmiddelen bij het werken met bestrijdingsmiddelen in de glastuinbouw. MBL-TNO 1990-23, Rijswijk.

Buisman P., Sundaram K.M.S., Sundaram A., Trammel K. (1989) Field deposit patterns of diflubenzuron spray, after application to an apple orchard using air-blast sprayer; and a laboratory evaluation of physical properties and atomization characteristics. *J. Environ. Sci. Health B* 24:385-411.

CAD Gewasbescherming (1989) Gewasbeschermingsgids, Rijn van J.F.A.T. (ed), Wageningen.

COMTU (1989) Bijsluiter gebruik Turbofog, Comtu BV, Naaldwijk.

Engel R. (1989a) Ontwikkeling van een bepaling voor thiofanaat-methyl met behulp van HPLC en UV-detectie. Verslag AO-8, MBL-TNO, Rijswijk.

Engel R. (1989b) Bepaling van thiofanaat-methyl met behulp van HPLC en UV-detectie. Voorschrift BT-41, MBL-TNO, Rijswijk.

Flemming R.A., Sundaram A. (1989) Evaporation of water from pesticide formulations and adjuvant solutions. Modelling and analysis of temperature dependence. *J. Environ. Sci. Health B* 24:225-250.

Goh K.S., Edmuston S., Maddy R.T., Margetich S. (1986) Dissipation of dislodgeable foliar residue for chlorpyrifos and dichlorovos treated lawn: Implication for safe reentry.

Bull. Environ. Contam. Toxicol. 37:33-40.

Hill B.D., Inaba D.J. (1990) An impingement plate method to detect aerial deposits of chlorpyrifos. J. Environ. Sci. Health B 25:415-432.

Hill B.D., Schaalje G.B. (1985) A two-compartment model for the dissipation of deltamethrin on soil. J. Agric. Food 33:1001-1006.

Hollander M., Wolfe D.A. (1973) Nonparametric Statistical Methods. John Wiley & Sons, New York, pp 138-158.

Jonge H. de (1964) Inleiding tot de medische statistiek (deel 2), pp 581-586.

Kleinbaum D.G., Kupper L.L. (1978) Applied regression analysis and other multivariate methods. Duxbury Press, North Scituate (MA), pp 190-192.

Kukkonen J., Vesala T., Kulmala M. (1989) The interdependence of evaporation and settling for airborne freely falling droplets. J. Aerosol Sci. 20:749-763.

Lefebvre A.H. (1989) Atomization and sprays. Hemisphere Publishing Corporation, New York, pp 105-153 en 201-272.

Lichtenstein E.P., Schulz K.P. (1970) Volatization of insecticides from various substrates. J. Agr. Food Chem. 18:814-818.

Lindquist R.K., Powell C.C. jr. (1982) Pesticide application methods in relation to insect, mite and disease control on greenhouse floral crops. Research Progres Report. The Ohio State University, Agriculture Research and Development Center, Colombus (OH).

Lindquist R.K., Kreuger H.R., Powell C.C. jr. (1987) Airborn and surface residues of permethrin after High- and Low Volume Applications. J. Environ. Sci. Health B 22:15-25.

- Lorenzetto G.E., Lefebvre A.H. (1977) Measurements of drop size on a plain-jet airblast atomizer. *Am. Inst. Aeronaut. Astronaut. J.* 15:1006-1010.
- Majewski M.S., Glotfelty D.F., Seiber J.N. (1989) A comparison of the aerodynamic and the theoretical profile shape methods for measuring pesticide evaporation from soil. *Atmos. Environ.* 23:929-938.
- Nash R.G. (1989) Models for estimating pesticide dissipation from soil and vapor decline in air. *Chemosphere* 18:2375-2381.
- Nash R.G., Gish T.J. (1989) Halogenated pesticide volatilization from soil under controlled conditions. *Chemosphere* 18:2353-2362.
- Pfeiffer W. (1982) Berechnung der Schadstoffkonzentration bei instationärem Emissionsverlauf in be- und entlüfteten Räumen. *Staub Reinhalt. Luft* 42:108-111
- Ravensberg J.C. (1990) Bepaling van dichloorvos met behulp van gaschromatografie en stikstof/fosfor- of vlamionisatiedetectie. Voorschrift BT-52, MBL-TNO, Rijswijk.
- Ravensberg J.C. (1991) Ontwikkeling van een bepaling voor dichloorvos met behulp van een GC en NPD of FID. Verslag AO-15, MBL-TNO, Rijswijk.
- Ritcey G., McEwen F.L., Braun H., Frank R. (1981) Initial pesticide residues in relation to vapour pressure. *Pest. Sci.* 12:614-618.
- Seiber J.N., Woodrow J.E. (1984) Airborne residues and human exposure. in: *Determination and assessment of pesticide exposure. Studies in Environmental Sciences* 24, Siewierski M. (ed), Elsevier, Amsterdam. pp 1333-145.
- Schmidt M. (1980) Einfluss physikalischer Flüssigkeitseigenschaften auf die Zerstäubung in Pflanzenschutz. *Grundl. Landtechnik* 30:126-134.
- Sundaram A. Leung J.W. (1986) A simple method to determine relative volatilities of aqueous formulations of pesticides. *J. Environ. Sci. Health B* 21:165-190.

Sundaram A., Kotlyar L., Sparks B.D. (1987) Influence of surfactants and polymeric adjuvants on physicochemical properties, droplet size spectra and deposition of fenitrothion and *bacillus thuringiensis* formulations under laboratory conditions. J. Environ. Sci. Health B 22:691-720.

Sundaram K.M.S., Sundaram A. (1989) Relative volatilization of three insecticides from deposits on fir foliage following spray applications under laboratory conditions. J. Environ. Sci. Health B 24:167-182.

Vawda Y., Colbeck I., Harrison R.M., Nicholson K.W. (1989) The effects of particle size on deposition rates. J. Aerosol Sci. 20:1155-1158.

Wagner R., Hoyer J. (1974) Zur Methodik der Ermittlung von Arbeitsplatzkonzentrationen und zur arbeitshygienischen Situation während und nach dem Heissvernebeln von PSM im Gewächshaus. Z. ges. Hyg. 20:18-20.

Williams T.H. (1978) Dissipation of sulfotep and nicotine in a greenhouse atmosphere following their use as fumigants. J. Environ. Sci. Health B 13:235-241.

Williams D.T., Denley H.V., Lane D.A. (1980) On site determination of sulfotep air levels in a fumigating greenhouse, Am. Ind. Hyg. Ass. J. 41:647-651.

Bijlage 1 Enige gegevens van -voor LVM toepassing relevante- in de glastuinbouw toegelaten bestrijdingsmiddelen.

		<u>Dampspanning¹</u>	<u>Advies dosering²</u>		<u>MAC³</u>	<u>ILV⁴</u>
		(mPa-20°)	(g w.s. / 100 l)		(mg / m ³)	
			(min.)	(max.)		
1	DICHLORVOS	1600	55	220	1	
2	CHLOORTHALONIL	81		150		0,1
3	PIRIMIFOS-METHYL	19,5	50	65		
4	MEVINFOS	17	8	12	0,1	
5	MALATHION	16,6		50	10	
6	PROCYMIDON	10,5		25		
7	VINCHLOZOLIN	<10		25		
8	METHOMYL	3,3	20	25	2,5	
9	PARATHION-ME	1,3		25	0,1	
10	PIRIMICARB	1		25		
11	PROPOXUR	<1	25	50		
12	DIENOCHLOOR	0,65		50		
13	DODEMORF	0,48	80	100		5
14	CYPERMETHRIN	<0,17		5		
15	IPRODION	<0,133	25	100		
16	DICHOFLUANIDE	0,13	75	100		
17	BUPIRIMAAT	0,067	50	75		3,5
18	PYRAZOFOS	<0,003	9	30		
19	BITERTANOL	<0,001	30	45		
20	TOLYLFLUANIDE	<0,001		50		
21	CARBENDAZIM	<0,001		100		
22	THIOFANAAT-METHYL	<0,001	50	200		5

¹ Dampspanning bij 20 °C. Gegevens afkomstig uit: The Pesticide Manual, 1987; The Agrochemicals Handbook, 1987;

² Geadviseerde dosering in gram w.s. / 100 l water. Gegevens afkomstig uit: Gewasbeschermingsgids, 1989; COMTU 1989.

³ Maximaal Aanvaarde Concentratie (mg/m³). Gegevens afkomstig uit: MAC-lijst 1989.

⁴ Indicative Limit Value. Gegevens afkomstig uit: TNO-HUMAR, HA 90/8, Leiden, 1990.

Bijlage 2 Overzicht van de resultaten van enige proeven als onderdeel van de validatie van meetmethoden

Ter validatie van de meetmethode voor luchtconcentraties thiofanaat-methyl werden de volgende proeven uitgevoerd [Engel, 1989a]:

Van de gebruikte formulering werd een verdunning van 50 g/l w.s. in water gemaakt. Vervolgens werd 20 μ l van deze verdunning (= 1000 μ g) op het MCE-filter gebracht. Achter het filter was een 300 ml impinger geschakeld gevuld met absorptievloeistof (100 ml methanol). Gedurende 2 uur werd lucht doorgezogen met een flow van 20 l/min. Er werd geen verlies van de werkzame stof geconstateerd op het filter en in de absorptievloeistof werd geen thiofanaat-methyl gedetecteerd (< 100 μ g). De recovery was > 99 %.

Depositie op petri-schalen.

Ter validatie van de methode van analyse van thiofanaat-methyl op petri-schalen werden de volgende proeven uitgevoerd: Door afweging werd 1 mg, respectievelijk 3,9 mg thiofanaat-methyl (zuivere stof) op een petri-schaal gebracht, waarna 10 ml acetonitril werd opgebracht. Gedurende 15 min. werd regelmatig geschud, waarna 10 μ l van deze oplossing werd geïnjecteerd en gedetecteerd op overeenkomstige wijze als die voor de luchtconcentratiemetingen. De recovery bedroeg > 99 %. Aangezien de petri-schalen zelf gedeeltelijk in de acetonitril oplossen werd later acetonitril vervangen door methanol (5 ml). De grotere oplosbaarheid van thiofanaat-methyl in methanol in vergelijking met acetonitril gaf geen aanleiding tot de uitvoering van een nieuwe bepaling van de recovery.

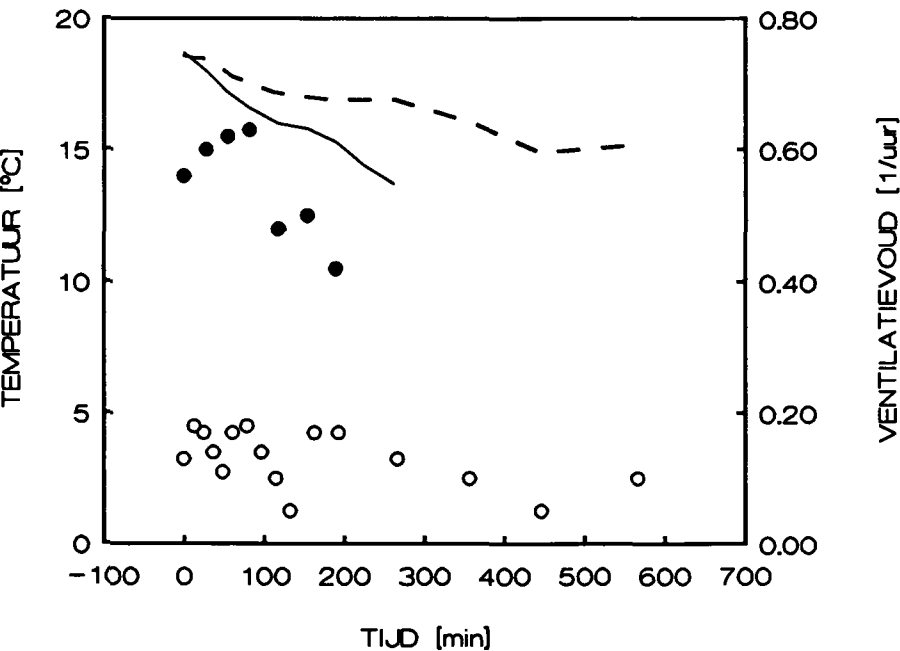
Ter validatie van de meting van de concentratie dichloorvos in de lucht zijn de volgende proeven uitgevoerd [Ravensberg, 1991]:

Na doorzuiging met een debiet van 20 l/min gedurende 30 min, respectievelijk 90 min onder laboratoriumomstandigheden (23 °C, 65 % R.V.), werd maximaal 1 % van een op het filter aangebrachte hoeveelheid dichloorvos-formulering teruggevonden. Het resterende deel werd in de twee in serie geschakelde impingers teruggevonden. De doorslag (de hoeveelheid dichloorvos die in de tweede impinger werd teruggevonden ten opzichte van de totale hoeveelheid in beide impingers) bedroeg bij doorzuiging gedurende 30 min 10 % en 15 % bij doorzuiging gedurende 90 min.

Ten behoeve van validatieonderzoek van de depositiemeting werden metingen gedaan met 75 ml demi water gevulde petri-schalen: zowel onder laboratoriumomstandigheden (zie boven) als in de exsiccator onder 100 % R.V trad, na correctie voor waterverlies bij het 'open' laboratorium experiment, binnen een periode van een uur geen verlies op van de in oplossing gebrachte hoeveelheid dichloorvos (respectievelijk 100 μg en 200 μg). Daarnaast is de opname van dichloorvos-damp in water onderzocht in een exsiccator. Bij een dampconcentratie van 38 mg/m^3 werd 5 $\mu\text{g}/\text{uur}$ opgenomen. In beide veldexperimenten werd geen opname van dichloorvos damp door de met water gevulde schalen (met gesloten deksel) geconstateerd.

Tabel 1 Experimenten met thiofanaat-methyl

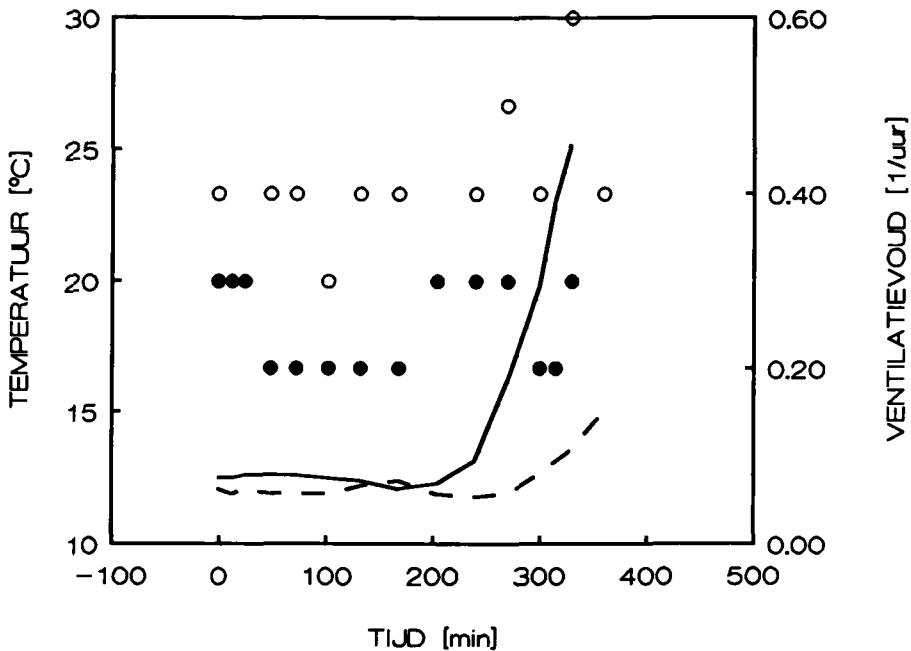
	Experiment 1	Experiment 2
datum	26-06-90/ 27-06-90	17-07-90/ 18-07-90
einde toepassing	20.40 uur	20.30 uur
einde monsterneming	06.10 uur	05.20 uur
windrichting	NNW	NNW
opmerkingen	meetplaats 3 buiten werking vanaf t= 266 min	ramen open (loefz. 80%, windz. 40 %) vanaf t=189



Figuur 1 Omgevingsomstandigheden tijdens de experimenten met thiofanaat-methyl. De lijnen geven de temperatuur tijdens de experimenten weer (— experiment 1 en — experiment 2), terwijl het ventilatievoud over de meetperioden is weergegeven als (○) voor experiment 1 en (●) voor experiment 2.

Tabel 2 Experimenten met dichloorvos

	Experiment 3	Experiment 4
datum	28-09-90	13-10-90
einde toepassing	03.20 uur	04.15 uur
einde monsterneming	09.15 uur	10.15
windrichting	ZW	OZO
opmerkingen		uitval meet- plaats 2 luchten (200 %) vanaf t = 330 min



Figuur 2

Omgevingsomstandigheden tijdens de experimenten met dichloorvos. De lijnen geven de temperatuur tijdens de experimenten weer (— — experiment 3 en ——— experiment 4), terwijl het ventilatievoud over de meetperioden is weergegeven als (○) voor experiment 3 en (●) voor experiment 4.

BIJLAGE 4 Berekeningen met behulp van het verdunningsmodel

$$C_t = C_0 \times e^{-VV(\Delta t)}$$

waarin:

C_t = Concentratie op tijdstip t (mg/m^3),

C_0 = Concentratie op tijdstip $t=0$ (mg/m^3),

VV = Ventilatievoud (1/uur),

Δt = tijdsinterval (uur).

Thiofanaat-methyl

De voorspelde gemiddelde concentraties tijdens het eerste interval na de aanvang van het 'luchten' in experiment 2, waarbij de windsnelheden per minuut konden worden ingevoerd, bedroegen voor de meetplaatsen 1, 2 en 3 respectievelijk 6, 6 en $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, terwijl de meetwaarden (gemiddelde concentratie over het beschouwde interval) respectievelijk 26, 19 en $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bedroegen. De juistheid van de schatting hangt voor een groot deel af van de nauwkeurigheid van de in het model ingevoerde beginconcentratie. Deze waarde voor een interval is namelijk een over het voorafgaande interval *gemiddelde* concentratie. De ingevoerde beginconcentraties voor de genoemde meetplaatsen bedroegen respectievelijk 119, 118 en $89 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en de windsnelheid liep uiteen van 1,9 tot 4,4 m/s. Daarnaast heeft ook de schatting van het ventilatievoud een beperkte -overigens niet bekende- nauwkeurigheid (in dit geval varieerde het geschatte ventilatievoud van 16 tot 38 wisselingen per uur).

Het effect van het luchten na ca. drie uur is eveneens berekend. Voor thiofanaat-methyl is daartoe experiment 1 beschouwd (vanaf $t = 192$ min, aanvangsconcentratie meetplaats 3 = $210 \mu\text{g}/\text{m}^3$) bij de heersende omgevingscondities. Bij een gemiddelde windsnelheid van 1 m/s (VV gemiddeld 8) zou de gemiddelde concentratie, over het aansluitende interval van 30 min, $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bedragen en over een opvolgende interval van 30 min $<1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Uit deze berekeningen kan worden opgemaakt dat luchten - ook bij betrekkelijk windstil weer- een redelijk effectieve methode is om in redelijk korte tijd de concentratie aan bestrijdingsmiddel in de kaslucht te doen afnemen.

Dichloorvos

De berekende gemiddelde concentratie van dichloorvos voor de meetplaatsen 1 en 3 over het uur na het luchten bedroeg 19 respectievelijk $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$, terwijl de gemeten

concentraties over het beschouwde interval respectievelijk 387 en 245 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bedroegen. Als beginconcentraties werden voor de meetpunten respectievelijk 793 en 1103 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ingevoerd. De grotere afwijking van berekende en gemeten waarden dan voor thiofanaat-methyl kan wellicht ten dele worden verklaard uit een geringere nauwkeurigheid van het geschatte ventilatievoud door het feit dat over deze periode slechts gemiddelde luchtsnelheden over 5 minuten konden worden ingevoerd (windsnelheid van 1,7 tot 4,4 m/s). Bovendien lijkt er sprake te zijn van een 'aanvulling' van dichloorvos in de kaslucht, door verdamping vanaf gewas, kasgrond en glaswand.

Voor dichloorvos is de concentratie op $t=168$ min in experiment 3 beschouwd om het effect van het openen van de luchtramen te berekenen. Onder de -in het beschouwde experiment- heersende windcondities (gemiddelde windsnelheid = 2,3 m/s resulterend in een gemiddeld ventilatievoud van 32 wisselingen per uur) zou de gemiddelde concentratie over het interval voorafgaande aan $t=168$ min op meetplaats 1 (2047 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) resulteren in een gemiddelde concentratie bij luchten gedurende 30 min van 49 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. De gemiddelde concentratie over het opvolgend interval van 30 min (gemiddelde VV = 37, windsnelheid = 2,9 m/s) zou $< 0,001 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Wanneer een gemiddelde windsnelheid van 1,5 m/s zou worden aangehouden, hetgeen een windsnelheid is die in ruim 90 % van tijd, als uurwaarde van de gemiddelde windsnelheid, wordt overschreden [KNMI, 1980⁵], resulterend in een VV van 21, zouden de berekende gemiddelde concentraties over de beschouwde 30 min-intervallen respectievelijk 72 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en $< 0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bedragen. Uit deze berekeningen kan worden opgemaakt dat ook voor dichloorvos geldt dat onder invloed van luchten -ook bij betrekkelijk windstil weer-in betrekkelijk korte tijd de concentratie aan bestrijdingsmiddel in de kaslucht kan worden teruggebracht.

⁵ KNMI (1980) Uurwaarden van de gemiddelde windsnelheid 1961-1980. KNMI, de Bilt.

**Bijlage 5 Globale schatting van de verspreiding van -door middel van LVM
toegepaste- middelen ten behoeve van een massabalans.**

Voor de -met betrekking tot teruggevonden hoeveelheden- meest gunstigste experimenten van thiofanaat-methyl (experiment 1) en dichloorvos (experiment 4) is een massa'balans' opgesteld op tijdstip $t = \text{ca. 3 uur}$. Op grond van een extrapolatie van de hoeveelheden gevonden op schalen van $\text{ca } 153 \text{ cm}^2$ naar een kasoppervlakte van 2800 m^2 wordt de depositie bijvoorbeeld voor thiofanaat-methyl geschat op 26 g (ca. 9% van de dosis) in experiment 1 en 20 g (ca. 7 % van de dosis) in experiment 2.

Wanneer een gemiddelde impactie van 15 mg/m^2 wordt verondersteld betekent dit voor de achterwand van $\text{ca } 200 \text{ m}^2$ een totale impactie van 3 g w.s. (1 % van de dosering). Het resultaat van deze berekeningen is opgenomen in onderstaande tabel. Voor de depositie is tevens het, op basis van de CV_{total} van deze metingen, bepaalde 95 % betrouwbaarheidsinterval (95 % bthi) aangegeven.

Uit deze exercitie valt enerzijds op te maken dat nog een groot deel van de in de kasruimte gebrachte hoeveelheid niet terug te vinden is anderzijds dat de op deze - niet gevalideerde- wijze geëxtrapoleerde depositie op het gewas in het gunstige geval slechts $(41 \pm 10) 51 \%$ van de in de kas gebrachte massa is.

Tabel 1 Globale schatting van een massabalans

	Thiofanaat-methyl 1		Dichloorvos 2	
	% gedoseerde massa (280 g w.s.)		% gedoseerde massa (253 g w.s.)	
	(95% bthi)		(95% bthi)	
Tijdens toepassing				
Depositie	36	(31 - 41)	8	(6-10)
Impactie	1			
Na toepassing				
Depositie	8	(6-10)	9	(7-11)
Residu lucht	1		3	
Glasdek	10 ¹		?	
Ventilatie	< 1 ²		< 1 ²	

¹ Opgave Crum e.a. (1990) Depositietingen bij het gebruik van drie verschillende toedieningsmethoden, Concept-rapport. Staring Centrum, Wageningen.

² Geschat m.b.v. het verdunningsmodel.