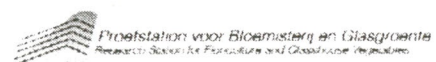


EXPERIMENTEEL ONDERZOEK GERICHT OP HET SCHATTEN VAN BLOOTSTELLING AAN ZWAVEL IN KASRUIMTEN



EXPERIMENTEEL ONDERZOEK GERICHT OP HET SCHATTEN VAN
BLOOTSTELLING AAN ZWAVEL IN KASRUIMTEN

Project in opdracht van het Ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid

TNO Voeding, Zeist, afdeling Blootstellingsonderzoek

D.H. Brouwer, R. Engel, J.J. van Hemmen

Proefstation voor Bloemisterij en Glasgroente, Naaldwijk

A. Kerssies, M. van der Staay, M. van Slooten

Zeist, januari 1999

TNO-rapport V98.1208

Samenvatting

In een drietal kasafdelingen (ca. 156 m²) van het Proefstation voor Bloemisterij en Glasgroente te Naaldwijk zijn in een experimenteel onderzoek tijdens en na toepassing van zwavel het verloop van de concentratie in kasruimte en de depositie van zwavel op het paprika-gewas onderzocht. In twee kasafdelingen is de zwavel toegepast door verdamping en in de derde kasafdeling werd de zwavel gestrooid. In de laatste kasafdeling werden persoonsgebonden metingen van de concentratie zwavel uitgevoerd tijdens gewaswerkzaamheden, terwijl in de overige kasafdelingen stationaire metingen plaats vonden zonder dat in de kas werkzaamheden werden verricht.

In één van beide kasafdelingen waar de zwavel verdampt werd, is de toepassing driemaal uitgevoerd gedurende 1,5 uur, waarbij het tijdstip van beluchting na afloop van de toepassing tussen de experimenten varieerde van 0,5 tot 3,5 uur. In de andere kasafdeling werd een verdampingsduur van 3,5 uur aangehouden.

Tijdens de verdamping van 1,5 uur werd gemiddeld 0,5 g/uur zwavel verdampt, terwijl dit voor de verdamping over een periode van 3,5 uur gemiddeld 0,58 g/uur bedroeg. In alle gevallen werd de maximale concentratie (ca. 170 tot 220 µg/m³) bereikt na 90 min., waarbij de concentratie op het meetpunt in de nabijheid van de verdamper significant hoger was dan op het meetpunt aan de zijkant van de kasruimte. De afname van de concentratie vanaf dit tijdstip verschilde niet significant tussen de experimenten. Ongeveer 5 uur na beëindiging van de periode van verdamping was de zwavelconcentratie teruggelopen tot ca. 5 µg/m³.

De toename van het residu van zwavel na de verdamping vertoonde een grote spreiding tussen de meetplaatsen (binnen- en buitenrijen in de kas en top- en middenlaag (ca. 75 cm onder de toplaag) van het gewas in een rij). Over het algemeen was de depositie van zwavel in de binnenrijen (in de nabijheid van de verdamper) iets hoger dan in de buitenrijen. Het afveegbare deel van het residu

(water/zeep extractie van bladmonsters) op het gewas bedroeg ca. 70 % van het totaal residu (hexaan extractie). Na een langere periode (5-6 dagen) is er geen verschil in de residu-waarden op het gewas na drie herhaalde toepassingen met het gewas na een toepassing met een drievoudige dosering. Uit de residu-waarden in de periode volgend op de toepassing is een indicatieve halfwaardetijd van gemiddeld 2,9 dagen afgeleid. De gemiddelde residu-waarde over de gehele observatieperiode was voor het gewas in beide kasafdelingen ca. 6 ng/cm². Na het strooien van totaal 312 g (gemiddeld 2 g/m²) bevond zich het meeste zwavel in de toplaag van het gewas. Dit veranderde niet door het verrichten van gewas(onderhouds)werkzaamheden. De mate van depositie van zwavel op het gewas verschilde niet tussen de binnen- en buitenrijen. De gemiddelde residu-waarde op het gewas bedroeg ca. 145 ng/cm² en het afveegbare deel daarvan wordt geschat op ca. 80 %.

De gemiddelde concentratie zwavel in de ademzone tijdens gewaswerkzaamheden (2 geaswerkers gedurende 2 perioden van 1 uur) rond 2 µg/m³. De gevonden waarden voor het residu aan zwavel op het gewas zijn geïnterpreteerd naar een schatting van de dermale blootstelling tijdens gewaswerkzaamheden gedurende 6 uur per dag. Een reasonable worst-case schatting resulteert in een blootstelling van 0,24 mg/dag bij werkzaamheden in een gewas waar zwavel verdampt is, voor een gewas waar zwavel gestrooid is zou dit 7 mg/dag bedragen. De inhalatoire blootstelling tijdens deze werkzaamheden wordt geschat op 7,5 en 120 µg/dag voor respectievelijk toepassing van zwavel door verdamping en door strooien. Het aandeel van de inhalatoire route in de totale blootstelling is kleiner dan 5 %.

Summary

The course in time of the concentration of sulphur after evaporation has been investigated in an experimental setting in two small greenhouses for the cultivation of green peppers (surface area; 156 m²) during 4 experiments. In addition the deposition of the sulphur on the crop foliage has been determined. In another greenhouse where sulphur powder was sprinkled personal breathing zone sampling was performed during re-entry activities in the crop. Prior and after re-entry foliage samples were taken to determine the sulphur residue.

In one greenhouse repeated a 1.5 hours sulphur evaporation took place during three nights within a time period of 5 days, whereas in the other greenhouse one evaporation during 3.5 hours was performed. In greenhouse #1 the start of greenhouse ventilation (natural ventilation by opening greenhouse windows) varied from 0.5 to 3.5 hours after the end of the evaporation, whereas ventilation in greenhouse #2 started 0.5 hours after the end of the application.

On average the emission rate of sulphur during the experiments in greenhouse #1 was 0.5 g/hr, whereas the emission rate in greenhouse #2 was 0.58 g/hr. In all experiments in both greenhouses maximum concentration (ranging from 170 to 220 µg/m³ as an average of both sampling locations) was observed 90 min after the start of application. The concentrations at the location in the vicinity of the vaporizer were significantly higher than concentration at a location situated at the greenhouse walls. The decline of sulphur concentration did not differ significantly between the experiments. Approximately 5 hours after the end of application the sulphur concentration was 5 µg/m³.

The increase of sulphur residue on foliage showed large variations both between the sampling locations (rows) at the crop in the center of the greenhouse and within the sampling locations (sampling height at top and 75 cm below the top of the

crop). The dislodgeable residue (water/ extraction of leaf samples) was on average 70 % of the total residues (hexane extraction). After 5 to six days no difference was observed between sulphur residues in greenhouse #1 en greenhouse #2. From the results of foliage sampling up to 6 days after the end of application an indicative half live of 2.9 days has been derived. On average the overall level of sulphur residues was 6 ng/cm².

After sprinkling the highest deposition has been observed at the top of the crop. This remained after re-entry activities in the crop. The overall level of sulphur residues was on average 145 ng/cm² and no significant differences were observed between crop rows located in the greenhouse centre and at the greenhouse sides. The dislodgeable residue was on average 80 % of the total residues. During re-entry activities (two workers during 2 time periods of one hour) the sulphur concentration in the breathing zone was about 2 µg/m³.

The sampling data have been used to predict re-entry exposure assuming a 6 hours/day exposure. A reasonable worst-case estimate resulted in potential dermal exposures of 0.24 and 7 mg/day for reentry activities in a crop with sulphur application by evaporation and by sprinkling, respectively. Respiratory exposure estimates ranged from 7.5 and 120 µg/day for both application techniques, which is below 5% of the estimated total exposure.

Inhoudsopgave

Samenvatting	I
Summary	III
1. Inleiding	2
2. Experimentele opzet	4
2.1 Karakterisering van de toepassingstechnieken en de proefstof	4
2.2 Karakterisering kas en beplanting	5
2.3 Toepassingsschema	5
2.4 Luchtbemonsteringsschema	6
2.5 Bladmonsteringsschema	7
2.6 Monsternemingsprocedures	8
2.6.1 Luchtmonsters	8
2.6.2 Bladmonsters	10
.....	10
2.6.3 Chemische analyse	11
2.6.3.1 Extractie	11
2.6.3.1.1 Filters	11
2.6.3.1.2 Bladmonsters	11
2.6.4 Chemische analyse	12
2.6.5 Kasklimaat regeling en registratie	13
2.7 Statistische bewerkingen	14

3.	Resultaten	16
3.1	Dosering en omgevingscondities	16
3.2	Kwaliteitscontrole	17
3.3	Concentratie zwavel in de kaslucht	18
		22
3.4	Residu zwavel op blad	23
3.4.1	Verdampen (kasafdeling 2 en 3)	23
3.4.2	Strooien (kasafdeling 4)	27
3.5	Blootstellingsschatting	28
3.5.1	Inhalatoire blootstelling bij het strooien en re-entry na strooien	28
3.5.2	Schatting dermale blootstelling bij gewaswerkzaamheden	30
4.	Discussie en conclusies	33
5.	Referenties	42

1. Inleiding

Het toenemend gebruik van zwavel als gewasbeschermingsmiddel in de glastuinbouw heeft de bijzondere aandacht vanuit zowel de teelttechniek als de arbeidsomstandigheden zorg. De belangstelling vanuit de teelt (PBG/DLV) richt zich op de effectiviteit van zwavel bij de bestrijding van meeldauw en nadelige effecten op de biologische bestrijding bij m.n. de glasgroenteteelt, terwijl vanuit de arbeidsomstandigheden optiek (SZW) de blootstelling tijdens de toepassing en het verrichten van gewaswerkzaamheden aandacht verdient.

Door het PBG/DLV zijn het afgelopen jaar experimenten verricht, waarbij het toepassen van zwavel door middel van verdampen is bestudeerd (Kerssies e.a., 1997). Deze toepassingstechniek wordt beschouwd als de meest kansrijke waar het gaat om het samengaan gaan met biologische bestrijding. Gezocht wordt naar het optimaliseren van de toepassing wat betreft dosering (aantal verdampers per eenheid van kasoppervlak en toepassingsduur) zodanig dat de grootste effectiviteit bij de bestrijding van meeldauw wordt bereikt met de minste schade voor de biologische bestrijding. Daartoe zijn gegevens over de concentratie van de zwavel in de lucht (concentratiegradiënt, verloop van de concentratie in de tijd), alsmede de mate van depositie op het gewas nodig.

Door TNO Voeding afdeling Blootstellingsonderzoek is getracht een schatting te maken van de mate van blootstelling aan zwavel op basis van de in Nederland gehanteerde blootstellingsmodellen. Gezien het feit dat deze modellen niet geschikt zijn voor de specifieke aard van de toepassing(en), geven deze schattingen slechts een indicatie van de mogelijke blootstelling. Onderzoeksgegevens zijn noodzakelijk om te komen tot een betrouwbare schatting en beoordeling van de blootstelling.

Het doel van het onderzoek is verzamelen van gegevens over de concentratie van zwavel in kasruimten en het verloop daarvan in de tijd, alsmede de mate van depositie en de verdeling daarvan op het in de kasuimte aanwezige paprikagewas bij twee verschillende toepassingsmethoden. De gegevens zijn geïnterpreteerd om een schatting te maken van blootstelling aan zwavel tijdens herbetreding van de kasruimten en het verrichten van gewaswerkzaamheden.

2. Experimentele opzet

Het onderzoek is uitgevoerd in samenhang met een onderzoek van het Proefstation voor Bloemisterij en Glasgroente (PBG) te Naaldwijk naar het effect van zwavel op echte meeldauwschimmels en op *Ablyseius Degenerans* in vruchtgroentengewassen.

In een viertal kasafdelingen is daartoe zwavel in de ruimte gebracht: In drie afdelingen door middel van verdampen en in één afdeling door middel van strooien.

In twee afdelingen waarbij de zwavel door middel van verdampen in de ruimte is gebracht zijn metingen naar de zwavelconcentratie in de lucht uitgevoerd voorafgaande, tijdens en na beëindiging van het verdampen. In de ruimte waar is gestrooid zijn alleen tijdens de zgn herbetreding (het verichten van gewaswerkzaamheden) luchtconcentratie -metingen in de ruimte verricht. Verder is bij twee personen die deze gewaswerkzaamheden verrichten en de toepasser de concentratie aan zwavel in de ademzone bepaald.

In aanvulling op de metingen in de kaslucht zijn bladmonsters genomen om de mate van depositie van zwavel (en de verdeling daarvan) op het gewas te meten.

2.1 Karakterisering van de toepassingstechnieken en de proefstof

Verdampen: Nivola elektrische verdamper, uitworpsnelheid ca. 0,7 g/ 1,5 uur. De zwavelverdamer is gesitueerd in het centrum van de afdeling.

Handmatig strooien. Dosering: Ieder van de 8 looppaden werd bestrooid met 39 g per looppad (totaal 312 g sublimaat zwavel), hetgeen gemiddeld over het kasoppervlak een dosering is van 2 g/m².

Proefstof	Zwavel
CA naam	Sulphur
CAS RN	7704-34-9
Zuiverheid	ca 96 %

In het kader van dit onderzoek is geen aanvullende analyse gedaan om de zuiverheid van de onderzoeksstof te bepalen. Uitgegaan wordt van de specificaties van de leverancier (Houweling Prod BV, Bergschenhoek).

2.2 Karakterisering kas en beplanting

Kas 111, afdelingen 1 t/m 4 + afdeling 10 referentie afdeling. Afmetingen per afdeling; oppervlak 156 m², Inhoud 499 m³ (hoogte 3,2 m), met elk 8 looppaden. Situering afdelingen: afdeling 1 en 3 op Noorden, 2 en 4 op Zuiden. De klimaatregeling was conform de normale procedures t.b.v. de teelt zoals die op het PBG te Naaldwijk worden gevolgd. Tijdens de verdamping is de kasafdeling gesloten gehouden. Tijdens het strooien gelden de normale procedures m.b.t. kasklimaatregeling en ventilatie.

Gewas: paprika *Spirit*, plantdatum: 03-04-98. 16 rijen (21 planten per rij). (Geschatte) gewashoogte ten tijde experiment: ca. 2,30 m.

2.3 Toepassingsschema

Verdampingscondities.

Afdeling 1: éénmalige verdamping gedurende 1,5 uur; afluchting niet nader bepaald.

Afdeling 2: driemaal verdamping gedurende 1,5 uur; afluchting eerste maal na 0,5 uur, tweede maal na 1,5 uur en derde maal na 3,5 uur.

Afdeling 3: éénmalige verdamping gedurende 3,5 uur; afluchting na 0,5 uur.

Na iedere verdamping is per verdamper de verbruikte hoeveelheid door terugweging bepaald (Mettler PJ 3600 Delta Range).

Strooien (alleen afdeling 4). Voorafgaande aan de toepassing zijn 8 zakjes met 39 gram zwavel afgewogen, die per looppad opgebruikt zijn.

2.4 Luchtbemonsteringsschema

Voor, tijdens en na afloop van de verdamping zijn, in aaneengesloten tijdsintervallen, luchtmetingen verricht. Voor aanvang van de verdamping werd over een periode van 63 min. een monster genomen en tijdens de 1,5 uur durende periode van verdamping in afdeling 2 werden drie perioden van 36 min. bemeten. Na de verdamping werd in intervallen met een oplopende tijdsduur doorgemeten volgens het schema samengevat in tabel 1.

In afdeling 3 (duur verdamping 3,5 uur) werd eveneens gedurende 63 min. voorafgaande aan de verdamping gemeten, waarna vervolgens in acht opeenvolgende intervallen van 36 min. werd gemeten en twee intervallen van 63 min. Aanvullend werd op meetpositie 1 (middenpad nog gedurende een periode van 355 min. (intervallen van 56 tot 134 min.) doorgemeten.

In de afdelingen 2 en 3 zijn luchtmonsters genomen op een locatie in het centrum van de kasafdeling op ca. 2 m. van de verdamper (locatie 1: looppad 5 tussen de rijen 8 en 9) en op een locatie hemelsbreed ca. 5 m. van de verdamper (locatie 2: looppad 8 tussen de rijen 15 en 16, gangpadzijde).

In afdeling 4 (strooien) werd de concentratie in de ademzone tijdens het strooien en gedurende 60 min. tijdens het verrichten van gewaswerkzaamheden op 1 en 3 dagen na de toepassing. Tijdens deze gewaswerkzaamheden zijn op twee locaties eveneens stationaire metingen verricht; locatie 1 en een locatie in rij 12. De mee-

topstellingen waren meer in het gewas opgesteld i.v.m. de toegankelijkheid tijdens de gewasonderhoudswerkzaamheden.

Tabel 1 Luchtbemonsteringsschema afdeling 2

Periode	Toepassing nr		
	# 1	# 2	# 3
voor verdamping	63	63	36
tijdens verdamping	36	36	36
	36	36	36
	36	36	36
na verdamping	36	36	36
	63	36	36
		63	36
		63	36
		63	63
			63

2.5 Bladmonsteringsschema

Voorafgaande aan de toepassing zijn in de afdelingen 2 t/m 4 blanco-bladmonsters genomen. In de afdelingen 2 en 3 zijn, op 1, 3 en 5 dagen na de toepassing bladmonsters genomen. In afdeling 4 zijn zowel voor als na de gewaswerkzaamheden bladmonsters genomen. Bladmonsters zijn genomen zowel t.b.v. van het bepalen van het totaal residu als t.b.v. bepaling van het afveegbaar residu.

2.6 Monsternemingsprocedures

2.6.1 Luchtmonsters

De stationaire metingen in de kasafdelingen 2 en 3 zijn verricht m.b.v. de meetcarroussel, die bestaat uit de volgende onderdelen:

- Filterhouder: 47 mm aluminium (MBL TNO)
- Impinger: 300 ml Greenbury-Smith type impingers (Euroglas, Delft/Louwers, Hapert, NL), gevuld met 120 ml methanol.
- Verbindingslangen: Fluor-polyetheen (ID 8 mm), Polyfluor Benelux, Oosterhout, NL)
- Pomp: Bravo H, TCR Tecora, Milaan, IT) ingesteld op een debiet van 10 l/min.
Flowinstelling en controle geschiedt volgens SOP DATV/AT/021.
- Relais-gestuurd kleppensysteem voor instelling tijdsintervallen van bemonstering (monsternemingscarroussel), Euroglas, modificatie MBL TNO.

In kasafdeling 4 is geen gebruik gemaakt van de monsternemingscarroussel. De debietaflezing gebeurde zowel van de gasmeter als de digitale aflezing.

De aanzuighoogte van de monsternemingskoppen bedroeg ca. 1.80 m., de richting van de aanzuigopeningen was parallel aan de richting van de looppaden.

Na afloop van de totale periode van de bemonstering in afdeling 4 c.q. aan het begin van de werkdag volgend op de verdamping in de afdelingen 2 en 3 werd het filterhuis van de impinger ontkoppeld en het filterhuis + slangstukje uitgespoeld met methanol. De impinger met de vloeistof, die afhankelijk van de duur van de monsterneming nog 60 -110 ml vloeistof bevatte, werd in afwachting van verdere analyse opgeslagen.

Tijdens doorzuiging gedurende 60 min van gespikte impingervloeistof (9,6, 24 en 96 μg zwavel) werd geen verlies geconstateerd (n=3). Opgeslagen praktijkmonsters (2 -10°C) zijn minimaal 27 dagen stabiel (n=3, concentraties 48, 146 en 640 $\mu\text{g/l}$).

Persoonlijke inhalatoire blootstelling werd gemeten tijdens het strooien in kasafdeling 4 en tijdens het verrichten van gewaswerkzaamheden na het strooien.

De bemonsteringsapparatuur bestond uit:

- Filterhouder: IOM-type, 25 mm (SKC, Koeders Instruments BV, Almere-Stad, NL). Type vangstmedium: glasvezel 25 mm, type APFA, Millipore (2 x maal: front en back).
- Type pomp: Gilian Gilair-5, Meyvis, Bergen op Zoom, NL
- Type rotameter: Rota, dr Henning GmbH, DE

De monsterneming gebeurde volgens SOP/DATV/014, DATV/APP/804 en DATV/APP/003. In afwijking van de SOP DATV/APP/804 is de flow gemeten wanneer de IOM-kop niet is gekoppeld aan de pomp.

Na beëindiging van de monsterneming zijn de filters uit de filtercassette verwijderd en separaat overgebracht in een 10 ml glazen buis met geslepen stop, waarna 5 ml methanol werd toegevoegd en gedurende 1 min handmatig geschud. De filtercassette werd overgebracht in een 50 ml buis (Greiner HMB, Duitsland) waarna eveneens 5 ml methanol werd toegevoegd. Vervolgens werden de monsters in afwachting van de chemische analyse opgeslagen. Tijdens monsterneming (doorzuiging van met sublimaat-zwavel gespikte filters) waren de monsters stabiel.

2.6.2 Bladmonsters

De bladmonsters zijn genomen volgens de procedure beschreven in SOP/DATV/001. In afwijking van de strategie aangegeven in deze SOP is gestratificeerd gemonsterd en bestaat één monster uit 6 blaadjes (ca 400 - 600 cm² bladoppervlak). In de kasafdeling 2 en 3 is t.b.v. de totaal residu-bepaling van beide binnenrijen (rijen 8 en 9) en beide buitenrijen (rijen 1 en 16 aan de looppadzijde) ieder één monster genomen. Bij binnenrijmonsters werd op die manier 2 lagen separaat bemonsterd; laag 1 onmiddellijk onder top gewas, tweede laag 75 cm onder top, bij de buitenrij werd in het monster beide lagen gecombineerd. In afdeling 4 werd per bemonsterde rij twee lagen genomen.

Onmiddellijk na de monsterneming in 1 L PE-potten werd aan het bladmonster 50 ml hexaan toegevoegd en gedurende 1 min. handmatig geschud (N.B. omrollen). Van de 50 ml extractievloeistof werd vervolgens 3 x maal 10 ml overgebracht in 3 glazen buizen. De extractievloeistof is onder de condities van opslag (20 °C) stabiel gedurende minimaal 1 maand.

T.b.v. de afveegbaar residu-bepaling werden additioneel monsters genomen. Voor de afdelingen 2 en 3 betrof dit twee monsters uit de bovenste laag van de binnenrijen. In afdeling 4 betrof dit monsters op overeenkomstige plaatsen als t.b.v. de totaal residu bepaling. Onmiddellijk na de monsterneming in 1 L PE-potten werd 300 ml demi-water toegevoegd aan het bladmonster en gedurende 1 min. handmatig geschud (N.B. omrollen)

2.6.3 Chemische analyse

2.6.3.1 Extractie

2.6.3.1.1 Filters

Extractie van de filters vond plaats door de buizen waarin zich de filters bevonden gedurende 5-10 min. in een ultrasoon bad te leggen en vervolgens gedurende 30 min. in een schudapparaat (stand 300). Na centrifugeren (gedurende 10 min. 3000 rpm) werd de extractievloeistof afgeschonken en geanalyseerd. De gemiddelde recovery bij de extractie van zwavel op de filters was $96\% \pm 5,4$ (CV = 5,6%, n= 9) in een concentratierange van 0,88 -9,6 $\mu\text{g}/\text{filter}$). De stabiliteit van de glasvezelfilters, direct opgenomen in methanol en opgeslagen bij 2-10 °C is zowel voor gespikte (n=2) als voor praktijkmonsters (n=2) minimaal 22 dagen.

2.6.3.1.2 Bladmonsters

Totaal residu (TR)

Voorafgaande aan de chemische bepaling is een voorzuiveringsstap uitgevoerd door 5 ml extractie te leiden over een silica solid- phase kolom. Vervolgens werd de doorloop onder N_2 ingedampt, waarna het residu werd opgenomen in 1 ml methanol.

Afveegbaar residu (AR)

De afveegbaar residu procedure werd uitgevoerd volgens SOP DTOX/AT/027. Aan het bladmonster waaraan reeds 300 ml demi-water is toegevoegd worden 12 druppels 1:50 verdunde oppervlak-actieve stof (Triton) toegevoegd waarna handmatig wordt geschud.. De vloeistof wordt afgeschonken in een 2L erlenmeyer. Vervolgens wordt nogmaals 400 ml demi-water + 16 druppels Triton toegevoegd, waarna het geheel gedurende 30 min. geschud wordt (ca. 200 slagen/min).

Vervolgens werd de vloeistof weer afgeschonken in erlenmeyer. Het blad in de pot wordt nagespoeld met 100 ml demi-water, waarna het blad uit de pot werd verwijderd. De pot wordt vervolgens nagespoeld met 2 x 50 ml hexaan. Het totale volume (900 ml vloeistof) in de erlenmeyer werd vervolgens 3 x 5 min handmatig geschud, waarna het geheel gedurende 15 min. geschud werd (ca. 200 slagen/min) en 15 min in een ultrasoon-bad werd geplaatst. Van de hexaan-fase werd vervolgens 5 ml afgepipeteerd, gezuiverd, en opgewerkt conform de procedure bij het bepalen van het totaal-residu.

De recovery bij extractie van zwavel uit water/zeep met hexaan is gemiddeld 109 %.(n=6, cv=5,3 %)

Na extractie werd het bladmonster bewaard, waarna volgens de procedure beschreven in SOP DATV/AT/012 het bladoppervlakte van het monster is bepaald. Daarbij is gebruik gemaakt van een LI-COR 3100 bladoppervlakte meter (LI-COR, Lincoln, Nebraska, USA).

2.6.4 Chemische analyse

De analyse werd uitgevoerd met behulp van een HPLC-RP (reversed phase)-systeem, bestaande uit een Biosil C18 HL, 90-5S, 150/4.6 mm-kolom en UV-detector (Milton Roy SM 4000 UV-detector, golflengte-instelling 239 nm). Het injectievolume was 100 μ l en het eluens 5% demi-water in methanol (flow 1,5 ml min, P ca 75 bar). De methanol extracten van de filters en de residu-procedures en de impingervloeistof werden rechtstreeks geïnjecteerd.

Als controle op de piekzuiverheid werden extracten van de bladmonsters ook direct geïnjecteerd (injectievolume 20 μ l) op een HPLC-SP (straight phase)-systeem bestaande uit een Lichrosorb SI-60-10, 250/4.6 mm kolom met een Perkin

Elmer LC-95 UV/IS detector (golflengte 245 nm). Het eluens bestond uit hexaan (flow 1,5 ml/min).

De standaardoplossing zwavel in methanol is minimaal 4 maanden stabiel, terwijl ook de standaard-oplossing in hexaan stabiel is over de periode van observatie (1 maand). De kalibratielijnen voor zwavel in hexaan en methanol zijn voor beide systemen (SP en RP) lineair in de concentratiegebieden 0 - 10200 $\mu\text{g/l}$, respectievelijk 0- 510 $\mu\text{g/l}$. De kalibratielijne voor zwavel in AR-vloeistof, opgewerkt volgens de eerder beschreven opwerkstappen, op het RP-systeem is lineair in het concentratiegebied van 0-96 $\mu\text{g/l}$.

De recovery van de voorzuiveringsstap over de silica solid-phase kolom voor een standaardoplossing zwavel concentratie 10,2 mg/l is ca. 100 %. Vergelijking SP- en RP systeem duiden op zuiverheid van de piek.

De binnen- en tussendagvariatie voor metingen van filters was < 5%, respectievelijk voor n=3 en n=5. De binnendag-variatie voor de praktijk impingervloeistoffen was < 5% (n=3), de tussendag-variatie was < 10 % (n=8).

De tussendagvariatie voor bladextracten (totaal residu-bepaling) is < 10 % in het concentratiegebied 28 - 86 μg /bladmonster (n=6 voor drie concentraties).

2.6.5 Kasklimaat regeling en registratie

De kasklimaatregeling was conform de klimaatregeling zoals die door het PBG gebruikelijk wordt geacht voor optimale condities van het gewas. Temperatuur, relatieve vochtigheid en raamstanden werden door de klimaatcomputer continue geregistreerd tijdens en na de perioden van verdamping.

2.7 Statistische bewerkingen

De ruwe gegevens zijn ingevoerd in spreadsheets MS Excel 7.0. Uit de analyse-resultaten van de luchtbemonstering van de bemonstering is uit het totaal aan teruggevonden zwavel, het pompdebiet en de monstername duur de gemiddelde concentratie zwavel in de kaslucht over betreffende periode berekend. Uit de analyse-gegevens m.b.t. de hoeveelheid zwavel in de extracten en de bladoppervlakten is de hoeveelheid residu per eenheid van bladoppervlakte berekend.

Verschillen in concentraties tussen de verschillende meetlocaties in de kassen is getest met een T-toets, evenals de verschillen tussen de gemiddelde concentraties op beide meetlocaties binnen een kas tussen de verschillende experimenten, waarbij een waarschijnlijkheid $p < 0,05$ als significant werd beschouwd.

De afname van de concentratie in de tijd tussen de experimenten 2 en 3 in kas 2 en het experiment in kas 3 is getest door het vergelijken van het 95% betrouwbaarheidsinterval van de regressiecoëfficiënt (β) uit de regressievergelijking

$$\log \text{ concentratie} = \alpha + \beta t + \epsilon \quad (1)$$

waarin,

$\log \text{ concentratie}$	= de logaritme van de gemiddelde concentratie op tijdstip t ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
t	= gemiddelde tijdstip t van het bemeten interval (min)
ϵ	= restterm

Vervolgens is het 95%-betrouwbaarheidsinterval van de regressiecoëfficiënt β berekend volgens Kleinbaum et al, 1987.

De halfwaarde-tijd van zwavel op blad na verdamping is berekend op basis van de resultaten van de bladbemonstering op totaal residu in kas 3 op 1, 2, 3 en 6 dagen

na de toepassing. De halfwaarde-tijd is berekend uit de volgende regressievergelijking

$$\ln \text{ residu} = \alpha + \beta T + \epsilon \quad (2)$$

waarin,

$\ln \text{ residu}$	= de natuurlijke logaritmen van de residu-waarden (ng/cm ²)
T	= dagen na toepassing
ϵ	= restterm

de halfwaarde-tijd ($t_{1/2}$) wordt berekend uit

$$t_{1/2} = - \ln 2 / \beta \quad (3)$$

De verschillen tussen residu-waarden van zwavel op blad tussen de verschillende lagen van het gewas (top en 75 cm onder de toplaag) zijn bepaald met een verdelingsvrije toets (Wilcoxon), waarbij een waarschijnlijkheid $p < 0,05$ als significant werd beschouwd.

De statistische bewerkingen zijn uitgevoerd met het statistisch pakket voor PC SOLO (BMDP, Los Angeles, USA).

3. Resultaten

3.1 Dosering en omgevingscondities

In kas 2 is tijdens de experimenten respectievelijk 0,79, 0,7 en 0,77 g zwavel verdampt, hetgeen gemiddeld 0,5 g/uur is. In kas 3 was de totale hoeveelheid 2,05 g zwavel, gemiddeld 0,58 g/uur. De periode dat na het inschakelen van verdamper de zwavel in vloeibare vorm overgaat en damp wordt gegenereerd wordt op ca 10 - 15 min. geschat en na ca 30 min. de afgifte van zwavel stabiel is, hetgeen van invloed wordt geacht op de totaal verdampte hoeveelheid bij een kortere toepassingsperiode. Voorafgaande aan het experiment werden 8 porties van 39 gram afgewogen. Deze porties werden over de 8 looppaden verspreid, zodat 312 gram zwavel werd verspreid (gemiddeld 2g/m^2 over het gehele kas oppervlak). De tijdsduur van de toepassing was ca. 10 min.

Tijdens het verdampen werd de kasafdeling gesloten gehouden. De temperatuur en de relatieve vochtigheid tijdens deze periode is in onderstaande tabel (tabel 2) weergegeven.

Tabel 2 Klimaatomstandigheden tijdens gesloten kas

Kas	Experiment	Start toepassing		Einde toepassing		Start beluchting	
		T (°C)	RV (%)	T (°C)	RV (%)	T (°C)	RV (%)
2	1	18,2	78	19,1	74,5	19,3	74,6
	2	18,4	79,5	18,4	80,9	20,1	76,4
	3	19,5	82,8	19,5	82,8	20,6	74,1
3	1	18,2	76,6	20,1	64,9	19,8	63,4

3.2 Kwaliteitscontrole

Voor de kwaliteitscontrole van de monsterneming zijn z.g.n. veldblanco's en veldspikes genomen. De resultaten zijn in tabel 3 opgenomen. Voor de filters en de impingervloeistof spikes is de recovery bevredigend. De spikes voor de bladmonsters laten een vrij hoge recovery zien. In combinatie met de relatief hoge blanco van kasafdeling 1 wordt de suggestie gewekt dat er al sprake is van een 'achtergrond' van zwavelresidu op blad.

Tabel 3 Overzicht kwaliteitsbepalingen

Datum	Matrix	Hoeveelheid spike (μg)	Hoeveelheid terug- gevonden (μg)	Recovery (%)
36033	filter	4,8	5	104
36033	filter	4,8	5	104
36034	filter	0,96	0,94	98
36034	filter	0,96	0,87	91
36032	impinger	1,4	< 1,3	<93
36032	impinger	3,6	3,3	92
36033	impinger	3,6(+doorzuiging 75)	3,5	97
36033	impinger	blanco kasafdeling 3 +doorzuiging 77 min)	<0,8	
36033	impinger	blanco kasafdeling 3 +doorzuiging 145)	<1,0	
36032	blad	4,8	4,8	100
36033	blad	2,4	3,6	150

Datum	Matrix	Hoeveelheid spike (μg)	Hoeveelheid terug- gevonden (μg)	Recovery (%)
36034	blad	0,96	1,5	156
2708- 98	blad	2,4	3,5	146
36034	blad	0,96	1,8	188
36008	blad	blanco kasafdeling 1	1,1	
36037	blad	0,96	1,1	115
36039	blad	0,96	0,9	94

3.3 Concentratie zwavel in de kaslucht

Het verloop van de zwavelconcentratie in de kaslucht in de tijd is weergegeven in tabel 4 en de figuren 1 en 2. De concentratie wordt na aanvang van de verdamping langzaam opgebouwd en bereikt na ca. 90 min de maximale concentratie. Deze loopt in kasafdeling 2 uiteen van ca. $170 \mu\text{g}/\text{m}^3$ tot ca. $220 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (gemiddelde van beide meetlocaties). Na beëindiging van de verdamping nam de concentratie, onder invloed van de ventilatie (lekken en beluchting af). De duur van de volledige beluchting (luchtramen 100 % geopend) was in alle gevallen beperkt tot 8 min., daarna werd minimaal belucht (luchtramen lezijde tot 13 %) om de omgevingscondities voor het gewas optimaal te houden. Ca. 4 uur na beëindiging van de verdamping is de concentratie zwavel in de kaslucht teruggelopen tot ca. $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. In kasafdeling 3 was de gemiddelde concentratie na 90 min. eveneens ca. $220 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Na dit tijdstip is, ondanks een voortdurende damp-emissie (tot $t = 210$ min.), een daling van de concentratie waarneembaar tot gemiddeld ca. $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, waarbij de daling op locatie 1 minder sterk is dan op locatie 2. Ongeveer 5 uur na

beëindiging van de verdamping is de concentratie zwavel in de kaslucht teruggelopen tot ca. $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tabel 4 Overzicht verloop concentratie zwavel in de kaslucht ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) tijdens en na verdamping

Tijd ¹ (min)	Interval meetperiode (min)	Kasafdeling 2						Kasafdeling 3	
		Experiment 1		Experiment 2		Experiment 3		Experiment 1	
		Locatie ²		Locatie		Locatie		Locatie	
		# 1	# 2	# 1	# 2	# 1	# 2	# 1	# 2
-31	63	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
18	36	25	8	18	22	9	10	36	34
54	36	160	92	108	108	77	124	124	147
90	36	251	182	183	155	200	208	222	218
126	36	56	27	81	60	97	67	192	114
162	36	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	31	24	126	72
175	63	14	11	21	14	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
198	36	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	17	15	134	78
234	36	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	12	9	23	13
238	63	n.b.	n.b.	8	9	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
270	36	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	9	8	23	15
301	63	n.b.	n.b.	5	3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
319	63	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	4	5	19	15

382	63	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	3	4	14	11
442	56	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	9	n.b.
505	70	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	5	n.b.
607	134	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1	n.b.
722	95	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	3	n.b.

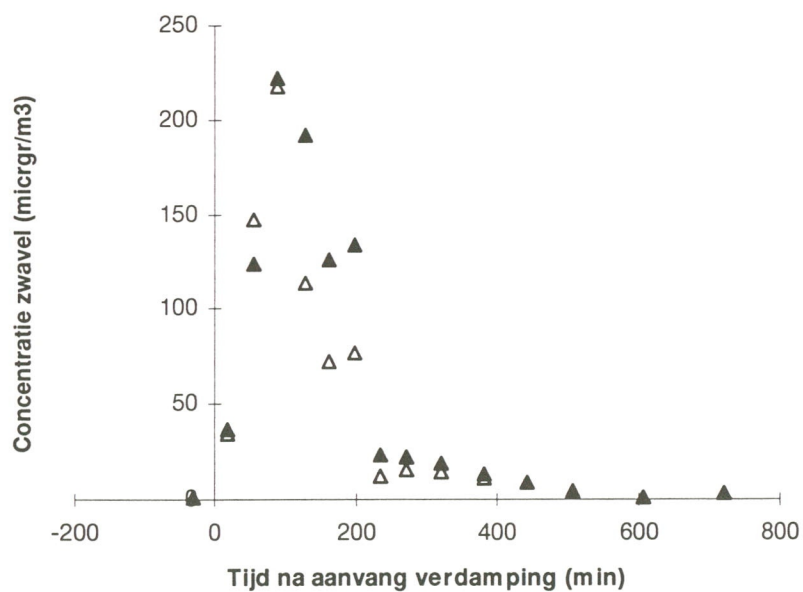
N.b. niet bepaald

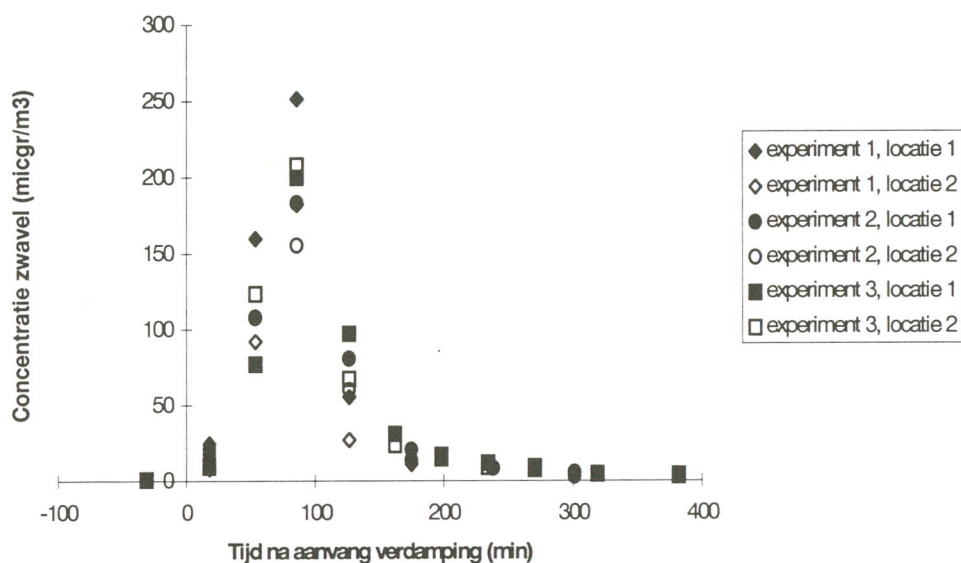
¹ midden van periode

² locatie van meetopstelling (#1 looppad 5 tussen rij 8 en rij 8 m, ca 2 m. van verdamper, # 2 looppad 8 tussen rij 15 en 16, ca. 6 m van verdamper)

Figuur 1: Concentratieverloop in de tijd na verdamping in kas 2

Figuur 2: Concentratieverloop in de tijd na verdamping in kas 3





In de experimenten 1 en 2 in kasafdeling 2 en in kasafdeling 3 was de concentratie op locatie 2 (zijkant kas) lager dan op locatie 1 (centraal in de kasafdeling), in experiment 3 was niet voortdurend het geval. Wanneer het totaal van de experimenten wordt beschouwd is de concentratie op locatie 1 significant hoger ($p < 0.05$).

Uitgaande van de maximale concentratie (op $t = 86$) is de variatie tussen de experimenten (van zowel kasafdeling 2 als 3) gering (CV ca. 12 %). Wanneer wordt gecorrigeerd voor de verschillen in de verdampte hoeveelheid zwavel tussen de experimenten in kasafdeling 2 neemt de CV af van 13,4 % tot 7,5 %.

De afname van de concentratie, zowel in de kasafdeling 2 (na het beëindigen van de verdamping) en kasafdeling 3 vanaf tijdstip $t = 90$ min. Experiment 1 is door het geringe aantal waarnemingen vanaf dit tijdstip buiten beschouwing gelaten. De

parameters van de regressievergelijkingen zijn weergegeven in tabel 5. Uit de tabel valt op te maken dat het concentratieverloop tussen de experimenten 2 en 3 in kasafdeling 2, met beluchting na respectievelijk 1,5 en 3 uur wel verschillen, maar dat de verschillen niet significant zijn. Het zelfde geldt voor de verschillen tussen experiment 3 in kasafdeling 2 en experiment 1 in kasafdeling 3.

Tabel 5 Waarden voor het intercept (α) en de regressiecoëfficiënt (β) van de regressievergelijking (1) vanaf tijdstip $t=90$

Experiment ¹	N	α	β	95% BTHI ²		R^2	p
				LL ³	UL ⁴		
2.2	5	2,95	0,0088	0,0070	0,0107	0,97	0,001
2.3	8	2,56	0,0059	0,0041	0,0077	0,89	0,000
3.1	12	2,44	0,0034	0,0024	0,0043	0,85	0,000

¹ gemiddelde van beide meetlocaties

² 95% betrouwbaarheidsinterval van regressiecoëfficiënt β

³ onderste betrouwbaarheidsgrens (LL)

⁴ bovenste betrouwbaarheidsgrens (UL)

N aantal waarnemingen

3.4 Residu zwavel op blad

3.4.1 Verdampen (kasafdeling 2 en 3)

In kasafdeling 3 is zwavel éénmalig toegepast, waarna bladbemonstering is uitgevoerd tot 6 dagen na toepassing, terwijl in kasafdeling 2 drie toepassingen hebben plaats gevonden. De resultaten van de bladbemonstering zijn samengevat in de tabellen 6 en 7. In beide kasafdelingsen kon vóór aanvang van de (eerste) toepassing, zowel totaal als afveegbaar residu worden aangetoond. De toepassing(en) resulteerde(n) in een toename van het residu op blad, waarbij de depositie op het blad van de binnenrijen (8 en 9) over het algemeen iets groter is dan op de buitenrijen. De geobserveerde spreiding van het zwavel residu over vrij groot, hetgeen duidt op een niet-homogene verdeling van de depositie. De bijzonder hoge waarden van het residu op het blad in rij 8 (onder verdamper) houden mogelijk verband een ongelijkmatige uitstoot in de begin- en eind fasen van de verdamping. Door de grote variatie in de residu-waarden zijn verschillen in de verticale verdeling (hoog: top gewas ca. 2 m en midden: ca 75 cm onder de top) niet goed aantoonbaar. Verder dient te worden opgemerkt dat tijdens de periode van de experimenten gewaswerkzaamheden zijn verricht, waardoor (cross)contaminatie kan zijn opgetreden.

De residu- hoeveelheden gevonden in kasafdeling 2 en 3 op respectievelijk 5 en 6 dagen na de toepassing verschillen niet, hetgeen er op duidt dat op het nivo van het residu op blad er over deze periode weinig verschil is tussen 3 herhaalde toepassingen en éénmalige toepassing met een drievoudige dosering. Het residu op de dag na de toepassing met de hoge dosering (kasafdeling 3) lijkt wel hoger dan na iedere toepassing in kasafdeling 2, maar dit heeft o.a. te maken met het relatief hoge residu dat gevonden werd voorafgaande aan de toepassing. De toename van

het residu op blad na iedere toepassing is samengevat in tabel 8. Het geringe aantal waarnemingen laat geen conclusies toe over eventuele verschillen.

Uit drie waarnemingsseries in kasafdeling 3 (rij 1, rij 16 en rij 9 (midden) is indicatief een halfwaarde tijd voor zwavel op paprika blad afgeleid (van 2,0, 2,7 en 4,1 dagen) dagen. Uit tabel 6 is uit het verschil in residu waarden tussen A1 en A2, en B1 en B2, af te leiden dat de afname over 1 dag ca $56 \pm 25\%$ (n=11) is, hetgeen in lijn is met deze indicatieve halfwaarde tijd.

In totaal zijn van beide kasafdelingsen 11 vergelijkbare monsters genomen uit de top van het gewas in rij 8 voor totaal residu (TR) en afveegbaar residu(AR). Van deze 11 'paren' waren er 3 waarin extreem hoge waarden voorkwamen (zie opmerkingen tabellen 6 en 7) en 1 waarneming met een extreem laag TR. Wanneer deze waarnemingen worden genegeerd blijkt dat gemiddeld de AR waarde ca. $70 \pm 32\%$ (n=7) is.

De gemiddelden van alle totaal residu-waarden zijn respectievelijk voor kasafdeling 2 $6,3 \pm 6,3 \text{ ng/cm}^2$ (n= 28) en voor kasafdeling 3 $6,2 \pm 5,5 \text{ ng/cm}^2$ (n=29).

Tabel 6 Zwavel residu op blad in kasafdeling 2 (ng/cm^2)

Dag	Buitenrijen			Binnenrijen				
	mix hoog-midden (TR)			hoog (TR)	hoog (AR)			midden (TR)
	rij 1	rij 16	gem	rij 8	rij 8	rij 9	gem	rij 9
0	1,2	< 0,5	<0,8	n.b.	3	1,3	2,2	n.b.
A1	3,3	3,2	3,3	0,8	5,9	9,4	7,7	26,9
A2	2,4	3	2,7	2,4	2,7	1,9	2,3	5

Dag	Buitenrijen			Binnenrijen				
	mix hoog-midden (TR)			hoog (TR)	hoog (AR)			midden (TR)
	rij 1	rij 16	gem	rij 8	rij 8	rij 9	gem	rij 9
B1	5,8	8,6	7,2	9	6,1	3,5	4,8	9,7
B2	1,7	2,1	1,9	2,3	2,1	2,5	2,3	5,4
C1	5,1	3	4,1	20,2 ¹	1,9	3,3	2,6	19,4
C3	2,1	3,1	2,6	1,6	50,2 ¹	3,2		10,2
C5	2,6	2,4	2,5	7,4	4,9	1,8	3,4	7,5

¹ Extreme waarde mogelijk veroorzaakt door onregelmatige uitstoot verd-
amper

A,B,C Verschillende toepassing

TR Totaal residu na hexaan extractie

AR Afveegbaar residu na water/zeep extractie

n.b. niet bepaald

Tabel 7 Zwavel residu op blad in kasafdeling 3 (ng/cm²)

Dag	Buitenrijen			Binnenrijen				
	mix hoog-midden (TR)			hoog (TR)	hoog (AR)			midden (TR)
	rij 1	rij 16	gem	rij 8	rij 8	rij 9	gem	rij 9
0	4,3	2	3,2	n.b.	4,7	4,4	4,5	n.b.
1	9,7	5,5	7,6	16,1	96,2 ¹	5,6	-	14,7
2	4	4,5	4,3	5,2	3,7	5,5	4,6	3,8
4	2,4	2,5	2,5	19,9	179 ¹	11,5	14,7	3,5

Dag	Buitenrijen			Binnenrijen				
	mix hoog-midden (TR)			hoog (TR)	hoog (AR)			midden (TR)
	rij 1	rij 16	gem	rij 8	rij 8	rij 9	gem	rij 9
6	2,1	2,5	2,3	4,4	3,2	7,9	5,6	1,9

¹ Extremer waarde mogelijk veroorzaakt door onregelmatige uitstoot verdampers

TR Totaal residu na hexaan extractie

AR Afveegbaar residu na water/zeep extractie

n.b. niet bepaald

Tabel 8 Toename residu na toepassing middelen verdampen

Kasafdeling	Experiment	Buitenrijen		Binnenrijen	
		n	mix hoog-midden (TR)	n	hoog (AR)
2	1	2	2,7	2	5,5
2	2	2	4,5	2	2,5
2	3	2	2,2	2	0,3
2	gem.	6	3,1 ± 1,2	6	2,8 ± 2,6
3	1	2	4,4	n.b.	n.b.

TR Totaal residu na hexaan extractie

AR Afveegbaar residu na water/zeep extractie

n.b. niet bepaald

3.4.2 Strooien (kasafdeling 4)

De residu-waarden van de bladmonsters genomen in kasafdeling 4 zijn samengevat in tabel 9.

De residu-waarden voorafgaande aan de toepassing (mix buitenrijen (TR 2,9, AR 2,5), binnenrij 8 mix TR 1,5 en rij 9 AR 42,9 ng/cm²) suggereren een voorafgaande toepassing of een (cross-) contaminatie door overdracht van residu na werkzaamheden in een andere kasafdelingen. Zowel vóór als ná re-entry zijn de hoogste residu-waarden in de top van het gewas te vinden (paren hoog-midden voor re-entry n=11, p <0.015, na re-entry n=8, p <0.0). Zowel vóór als ná re-entry zijn geen significante verschillen gevonden in de verdeling van het residu over de binnen- en buiten rijen (vergelijking vóór re-entry n=14, vergelijking ná re-entry n=10).

Wanneer de TR- en ARwaarden van 16 paren waarnemingen worden vergeleken, na uitsluiting 1 paar vanwege de extreem hoge waarde van het AR, is het percentage AR ca. 82 % (STD 21, n=15). De gemiddelde TR-waarde over het gehele gewas bedraagt 145 ± 99 ng/cm² (n=27)

Tabel 9 Zwavel residu op blad in kasafdeling 4 (ng/cm²)

Dag	Buitenrijen							
	hoog (TR)		hoog (AR)		midden (TR)		midden (AR)	
	rij 1	rij 16	rij 1	rij 16	rij 1	rij 16	rij 1	rij 16
1A	463	75	910	n.b	139	58	n.b.	41
1B	n.b	65	314	n.b	n.b.	59	93	n.b
3A	195	93	214	45	116	97	110	72

Dag	Buitenrijen							
	hoog (TR)		hoog (AR)		midden (TR)		midden (AR)	
	rij 1	rij 16	rij 1	rij 16	rij 1	rij 16	rij 1	rij 16
3B	441	96	311	102	148	n.b.	n.b.	108

Dag	Binnenrijen							
	hoog (TR)		hoog (AR)		midden (TR)		midden (AR)	
	rij 8	rij 9	rij 8	rij 9	rij 8	rij 9	rij 8	
1A	207	135	265	n.b.	90	81	n.b.	55
1B	n.b.	172	243	n.b.	n.b.	65	125	n.b.
3A	169	127	113	90	122	73	79	52
3B	205	175	168	n.b.	132	108	n.b.	79

TR Totaal residu na hexaan extractie

AR Afveegbaar residu na water/zeep extractie

n.b. niet bepaald

3.5 Blootstellingsschatting

3.5.1 Inhalatoire blootstelling bij het strooien en re-entry na strooien

Tijdens verrichten van gewaswerkzaamheden zijn stationaire metingen verricht naar de concentratie van zwavel in de kaslucht. Aanvullend is nog een stationaire meting gedaan in een periode dat er geen werkzaamheden in de kasafdeling werden verricht. De resultaten zijn opgenomen in de tabel 10. De resultaten wijzen in de richting van een achtergrond-concentratie t.g.v. resuspensie van deeltjes als

gevolg van luchtbewegingen in de kasafdeling en/of verdamping, terwijl het beroeren van het gewas door de werkzaamheden m.n. aërsosolen in de lucht brengt.

Tabel 10 Resultaten van stationaire metingen naar zwavelconcentratie in kasafdeling 4

Activiteit	Dag	Locatie 1 (looppad 6)		Locatie 2 (looppad 3)	
		Duur (min)	Concentratie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Duur (min)	Concentratie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
gewaswerk	1	73	2,7	74	2
geen	2	n.b.	n.b.	190	1,4
gewaswerk	3	75	1,9	75	2,1

n.b. niet bepaald

Tijdens het strooien en het verrichten van gewaswerkzaamheden zijn persoonsgebonden metingen verricht naar de concentratie van zwavel in de ademzone van de werkers. De resultaten zijn samengevat in tabel 11. De concentratie in de ademzone van de toepasser is relatief hoog, de duur van de blootstelling is echter beperkt. Aangezien het voor het experiment van belang was om de juiste dosering (per looppad) aan te houden is de resterende inhoud van het zakje met de afgewogen hoeveelheid aan het einde van ieder looppad uitgeschud. Visuele waarneming gaf aan dat hierbij nog al wat stof werd gegenereerd. De wat lagere blootstelling bij de tweede re-entry zal mede samenhangen met een verminderd contact met het looppad tijdens de helft van de duur van de werkzaamheden. Een deel van de

werkzaamheden werd uitgevoerd terwijl de werkers op een buisrail-wagen stonden.

Tabel 11 Gemiddelde concentratie in inademingslucht ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) en blootstellingsschatting ($\mu\text{g}/\text{uur}$) en tijdens strooien en re-entry

Activiteit	Dag	Werker	Duur (min)	Concentratie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Blootstelling ¹ ($\mu\text{g}/\text{uur}$)
Strooien	0	1	13	89002	n.v.t.
Gewaswerk na strooien	1	2	68	16	23
		3	66	15	21
Gewaswerk na strooien	3	2	62	10	13
		3	62	12	16

¹ Concentratie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) * Duur (1 uur) * Ademdebiet (1,25 m³/uur)

² Het per looppad leegmaken van het zakje met de afgewogen hoeveelheid gaf visueel veel stof ontwikkeling

³ Bij deze gewaswerkzaamheden werd door de werkers gedurende de helft van de tijd op een buisrailwagen gewerkt, waardoor het contact met het looppad waarop zich de strooizwavel bevindt t.o.v. het gewaswerk op dag 1 beperkt is.

3.5.2 Schatting dermale blootstelling bij gewaswerkzaamheden

Voor het schatten van de dermale blootstelling wordt uitgegaan van de relatie tussen het afveegbaar residu en de dermale blootstelling, zoals die voor re-entry werkzaamheden is beschreven (Schipper e.a., 1998)

$$DE = AR * TF$$

waarin

DE	= dermale blootstelling (ng/uur)
AR	= afveegbaar residu (ng/cm ²)
TF	= taak- en gewasspecifieke overdrachtsfactor (cm ² /uur)

Voor de schatting van dermale blootstelling aan zwavel is voor het afveegbaar residu uitgegaan van de gemiddelden van de totaal residu -waarden (TR) na het verdampen (kasafdelingen 2 en 3) en na het strooien (kasafdeling 4). De gemiddelde waarde van het afveegbaar residu (AR) is geschat door de gemiddelde TR-waarde te vermenigvuldigen met het gevonden percentage afveegbaar residu na verdampen en strooien, respectievelijk 70 en 80 %.

De overdrachtsfactoren bij het verrichten van gewasonder(houds)werkzaamheden (zoals indraaien, dieven, knoppen, uitdunnen en bladruimen) zijn de waarden voor z.g.n. typical en reasonable worst-case aangehouden, zoals die in een onderzoek naar blootstelling bij gewasonderhoudswerkzaamheden in een hoog groentegewas zijn gevonden (Schipper e.a., 1998). Voor zowel blootstelling van de handen (feitelijke blootstelling bij onbedekte handen) als voor blootstelling van de rest van het lichaam wordt op basis van betreffend onderzoek een 'typical case' overdrachtsfactor van 2500 cm²/uur en een 'reasonable worst case' overdrachtsfactor van 5000 cm²/uur gehanteerd. Voor de schatting van de totale blootstelling zijn de overdrachtsfactoren voor de handblootstelling en die van de rest van het lichaam gesommeerd. De schattingen zijn opgenomen in tabel 11.

Tabel 11 Schatting van de dermale totale potentiële blootstelling
tijdens gewaswerkzaamheden

Toepassing	Residu (ng/cm ²)			Overdrachts- factor (cm ² /uur)		Schatting dermale blootstelling (μg/uur)	
	TR (gemiddeld)	percentage AR (%)	AR (ge- schat)	typical ¹	rwc ²	typical	rwc
verdampen	6	70	4	5000	10000	20	40
strooien	145	80	116	5000	10000	580	1160

¹ typical case

² reasonable worst case

4. Discussie en conclusies

Een pilot-onderzoek in een praktijk-kas bij het verdampen van zwavel toonde aan dat er een geringe hoeveelheid zwavel op de beide glasvezel-filters (zowel front als backup-filter) aanwezig was in vergelijking met de hoeveelheid zwavel die in de slangen en impinger aanwezig waren. Dit kan duiden op een geringe afvangst van de filters omdat het zwavel veelal in dampvorm aanwezig is. Vergelijkingsmetingen van deze opstelling met de in de experimenten gebruikte meetopstelling, waarbij geen filter gebruikt werd en de impingers direct op de meetkop waren aangesloten toonden aan dat de totale afvangst overeenkwam.

De experimenten in kasafdeling 2, waarbij de duur van de verdamping overeenkwam, maar waarbij het tijdstip van beluchting varieerde, laten redelijk reproduceerbare concentraties van zwavel in de kaslucht zien (CV 7,5 %). Gedurende de toepassing bouwt zich een concentratie op die aan het einde van de periode van verdamping maximaal is. In kasafdeling 3 is op een overeenkomstig tijdstip als kasafdeling 2 ($t=90$ min) de maximale concentratie bereikt, de daling van concentratie verloopt door de continue aanvoer van zwavel aërosol/damp langzamer, echter niet statistisch significant. Gezien de meer overeenkomstige tijdsduur waarin bij deze experimenten is gemeten is alleen een vergelijking van experiment 3 in kasafdeling 2 met het experiment in kasafdeling 3 zinvol. De afnamesnelheid, uitgedrukt als regressiecoëfficiënt ligt rond 0,004, hetgeen enigszins overeenkomt met de regressiecoëfficiënt van de afname van de concentratie dichloorvos in een gesloten kas, na toepassing door middel van LVM-apparatuur (Brouwer et al, 1992). De invloed van de, korte duur, van de beluchting lijkt gering te zijn.

Na het verdampen lijkt de depositie van zwavel op het gewas iets hoger te zijn op de rijen in de nabijheid van de verdamper (binnenrijen) dan op de buitenrijen. Incidenteel werden zeer hoge residu-waarden gevonden in de nabijheid van de

verdamer, hetgeen met een onregelmatige afgifte van zwavel-aërosol/damp te maken kan hebben in de start- en eindfase van de verdamer. Statistische significante verschillen tussen de toplaag en de laag ca. 75 cm onder de toplaag konden niet worden aangetoond. Het residu na een éénmalige toepassing gedurende 3 uur was hoger dan na een eenmalige toepassing gedurende 1,5 uur, na ca. 5 dagen lagen de residu-waarden weer op het zelfde niveau.

De relatief hoge residu-waarden van de bladmonsters die genomen zijn voorafgaande aan de toepassing, kunnen niet verklaard worden uit cross-contaminatie door gewaswerkers. Hoewel de gewaswerkers eveneens werkzaamheden verrichten in met zwavel behandeld gewas, wordt door de vaste werkvolgorde van obhe-nadeld en behandeld gewas, het overbrengen van zwavel residu door de gewaswerkers niet waarschijnlijk geacht. Mogelijk bestaat wel enige samenhang van deze bevindingen met de relatief hoge recovery van de bladmonsters (tabel 3).

De depositie op het gewas tijdens en na het verdampen bedraagt bij benadering ca. 45 % van de door verdamping gegenereerde massa, wanneer uitgegaan wordt van een gemiddelde residu-waarde van 6 ng/cm^2 , een Leaf Area Index van $10 \text{ (m}^2/\text{m}^2\text{)}$, voor een gewas in dit groeistadium en een gemiddelde massa zwavel van 2 g dat in de kasruimte is gebracht. Deze waarde komt overeen met het percentage (ca. 44 %) dat gevonden is bij het toepassen van thiophanaat-methyl door middel van LVM-behandeling (Brouwer et al, 1991). In dit onderzoek wordt het verlies van massa door kaslekken op minder dan 1 % geschat. Gezien de korte periode van het beluchten in het onderhavig experiment zal dit voor de periode van toepassen en de daarop volgende periode na verdamping in de zelfde orde van grootte liggen.

Na de strooibehandeling waren de residu-waarden over het gewas tussen de rijen niet significant verschillend, zowel voor als na re-entry. De toplaag had het hoogste residu, dit bleef ook zo na re-entry.

Aanraking van het gewas en daarop volgende resuspensie van neergeslagen deeltjes veroorzaakten geen significante herverdeling van het residu over het gewas.

Na het strooien liggen de residu-waarden van zwavel op het gewas ca. een factor 25 hoger dan die in de kasafdelingen na verdamping (gemiddeld 145 ng/cm^2 na het strooien en 6 ng/cm^2 na het verdampen). Dit verschil is aanmerkelijk minder dan op grond van het verschil in dosering van een factor 150 (gemiddelde dosering verdampen $3 \times 1,5$ uur en of $1 \times 3,5$ uur ca. $13,5 \text{ mg/m}^2 = 135 \text{ g/ha}$; gemiddelde dosering strooien 20 kg/ha) zou mogen worden verwacht. Het is aannemelijk te veronderstellen dat het strooien, dat voornamelijk op de looppaden plaatsvindt, een niet-homogene verdeling van het zwavel over het gehele kasoppervlak tot gevolg heeft. Opmerkelijk is dat, ondanks de grondgerichte behandelingstechniek, op de toplaag van het gewas de hoogste residu-waarden zijn gevonden.

De concentratie aan zwavel in de kaslucht tijdens gewaswerkzaamheden, maar ook tijdens een periode waarin niet in de kasafdeling werd gewerkt liggen in de grootte-orde van $1\text{--}2 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, hetgeen veroorzaakt kan zijn door een continue resuspensie van zeer fijne deeltjes, zowel van gewas als van het looppad, als door aanwezige damp. De hogere concentratie in de ademzone van de werkers in vergelijking met de concentratie op de vaste meetplaatsen suggereert in ieder geval een plaatselijke verhoging van de concentratie als gevolg van resuspensie.

Voor de blootstelling bij re-entry (gewas-onderhouds)werkzaamheden lijkt m.n. de dermale blootstelling van belang te zijn. Na het verdampen en de daarop volgende re-entry is het reëel een restconcentratie van $1 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ te veronderstellen, hetgeen een blootstelling van ca. $1,25 \text{ } \mu\text{g/uur}$ zou betekenen, hetgeen t.o.v. de geschatte (totale) dermale blootstelling (tabel 11) minder dan 5 % is.

Het aandeel van de inhalatoire blootstelling bij re-entry na een strooibehandeling is vergelijkbaar.

De schatting van de inhalatoire blootstelling bij re-entry werkzaamheden gedurende 6 uur per dag, zijn respectievelijk na een toepassing middels verdamping 7,5

$\mu\text{g}/\text{dag}$ en na een strooibehandeling ca. $120 \mu\text{g}/\text{dag}$. Overeenkomstige schattingen voor de dermale blootstelling, op basis van het afveegbaar residu en de aangenomen waarden voor de z.g.n. overdrachtsfactoren lopen voor een behandeling door middel van verdampen en strooien uiteen van respectievelijk ca. $0,12 - 0,24 \text{ mg}/\text{dag}$ en ca. $3,5 - 7 \text{ mg}/\text{dag}$.

Onderzoek bij oogst- en gewasonderhoudswerkzaamheden in komkommernissen toonde een inhalatoire blootstelling aan van gemiddeld ca. $1 \mu\text{g}/\text{uur}$ na toepassing van $0,4 - 2 \text{ kg}/\text{ha}$ bupirimaat (Schipper et al, 1998). Voor werkzaamheden gedurende 6 uur zou dit ca. $6 \mu\text{g}/\text{dag}$ betekenen, hetgeen overeenkomstig met de schattingen voor de inhalatoire blootstelling na verdamping, maar lager dan de schatting van de blootstelling bij werkzaamheden na strooien. Voor de dermale blootstelling werden gemiddelde waarden gevonden bij het oogsten van ca. $1,3 \text{ mg}/\text{uur}$ en voor gewasonderhoudswerkzaamheden ca. $1,1 \text{ mg}/\text{uur}$. Voor werkzaamheden gedurende 6 uur zou dit ca. $8 \text{ mg}/\text{dag}$, respectievelijk ca. $7 \text{ mg}/\text{dag}$ betekenen. Dit komt overeen met de blootstellingschatting voor werkzaamheden na een strooibehandeling, hetgeen verklaarbaar is door de grotere overeenkomst tussen de gevonden waarden voor afveegbaar residu na het strooien (gemiddeld $145 \text{ ng}/\text{cm}^2$) dan na het verdampen (gemiddeld $6 \text{ ng}/\text{cm}^2$) met het onderzoek in de komkommerteelt (range 120 tot $610 \text{ ng}/\text{cm}^2$).

In het Nederlands model voor het schatten van re-entry blootstelling (van Golstein e.a., 1996) zou, uitgaande van een dosering van $135 \text{ g}/\text{ha}$ bij verdampen, de geschatte blootstelling bij totaal 6 uur re-entry werkzaamheden (3 uur oogsten en 3 uur sorteren) ca. $90 \mu\text{g}/\text{dag}$ en ca. $12 \text{ mg}/\text{dag}$ zijn voor respectievelijk de inhalatoire en de dermale route. Deze schatting zijn dus beduidend hoger dan de schatting op basis van de gemeten concentraties in de kaslucht, respectievelijk de residu-waarden op het gewas (tabel 13).

Tabel 12 Vergelijking van de blootstellingschattingen tijdens re-entry werkzaamheden na het verdampen van zwavel op basis van het Nederlands re-entry model (van Golstein e.a., 1996) en op basis van de gemeten waarden van zwavel in de lucht en zwavel op blad.

Nederlands model 're-entry'	Geschatte blootstelling	
	Inhalatoir [$\mu\text{g}/\text{dag}$]	Dermaal [mg/dag]
Oogsten: $0,2 \text{ (mg/uur)}/(\text{kg/ha}) * (\text{kg/ha}^1) * 3 \text{ uur}$	81	
Sorteren: $0,02 \text{ (mg/uur)}/(\text{kg/ha}) * (\text{kg/ha}) * 3 \text{ uur}$	0,8	
Totaal re-entry (6 uur)	90	
Oogsten : $20 \text{ (mg/uur)}/(\text{kg/ha}) * (\text{kg/ha}) * 3 \text{ uur}$		8,1
Sorteren: $10 \text{ (mg/uur)}/(\text{kg/ha}) * (\text{kg/ha}) * 3 \text{ uur}$		4,1
Totaal re-entry (6 uur)		12,2
Schattingen op basis van metingen	8	$0,12 - 0,24^2$

¹ De dosering is voor de schattingen volgens het Nederlandse model gelijk gesteld aan de dosering na drie herhaalde experimenten (1,5 uur verdampen), omdat hier ook van uit gegaan is voor de schattingen op basis van de residu-waarden van zwavel op blad en derhalve een vergelijking van beide schattingen mogelijk is. Indien uitgegaan zou worden van de hoeveelheid zwavel voor 1 behandeling (dosering ca. 45 g/ha) komen de schattingen volgens het Nederlands model een factor 3 lager uit: Inhalatoir ca. 30 $\mu\text{g}/\text{dag}$ en dermaal ca. 4 mg/dag.

² De hoogte van de schatting van de dermale blootstelling is afhankelijk van de aanname van de overdrachtsfactor(2500 of 5000 cm^2/uur).

Voor schatting van de blootstelling tijdens 'strooien' is geen model voorhanden. Ook gezien het feit dat een puur handmatige toepassing (zonder roerzeef) voor grotere kasoppervlakken weinig voorkomt en het feit dat in dit experiment een nauwkeurige dosering van het grootste belang was, is een kwantitatieve extrapolatie naar blootstelling bij toepassing van zwavel in commerciële kassen niet goed mogelijk. De gemeten concentratie aan zwavel in de ademzone (ca. 8,9 mg/m³) geeft, ondanks de beperkte duur van de blootstelling, wel aan dat de blootstelling niet onaanzienlijk is, terwijl ook dermale blootstelling (strooihand en op kleding) visueel waarneembaar was.

De toepassing van zwavel door middel van verdamping en door strooien wordt ongeveer gelijkwaardig geacht wat betreft effectiviteit tegen echte meeldauw (Kerssies e.a., 1997). Daarbij wordt uitgegaan van 2-3 maal verdampen per week gedurende 8 uur en elke vier weken strooien van zwavel op het looppad met een dosering van 1 g/m². Wel dient daarbij te worden opgemerkt dat de gerbuikte hoeveelheid bij de strooi methode in genoemd behandelingsschema een factor 25 hoger ligt in vergelijking met de dampmethode.

In de experimenten van onderhavig onderzoek zijn relatief kleine kassen gebruikt, waardoor de tijdsduur van zwavel verdampen werd gerelateerd aan het kasoppervlak. De hoeveelheid zwavel gegenereerd in 1,5 uur per nacht in een kas met een oppervlak van 150 m² komt per eenheid van oppervlak ongeveer overeen met die bij een verdamping van 8 uur voor een oppervlak van 1000 m². In de praktijk wordt één verdamper per 1000 m² aangehouden. Wel wordt hierbij vaak luchtondersteuning gebruikt, hetgeen zou kunnen resulteren in een betere verdeling van de zwavel, zowel in de lucht als op het gewas. Dit zou kunnen betekenen dat de in dit onderzoek gevonden concentratieverschillen tussen de meetplaatsen in de nabijheid van de verdamper en bij de kaswand niet of in mindere mate in praktijkkas-

sen zullen optreden. Gezien de tussen de experimenten met een verdampingsduur van 1,5 en 3,5 uur durende verdamping overeenkomende maximale concentratie van ca. $220 \mu\text{g}/\text{m}^3$, wordt het onwaarschijnlijk geacht dat door de verlengde duur van de verdamping in praktijkkasten deze maximumconcentratie zal worden overschreden.

Een verdamping gedurende 8 uur kan wel tot gevolg hebben dat, indien niet wordt afgelucht, een herbetreding van de kasruimte binnen 5 uur na het beëindigen van de verdamping kan plaats vinden. Dit zou kunnen betekenen dat in dergelijke situaties de zwavelconcentratie groter is dan $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Het verdient dan ook aanbeveling om voor praktijktoepassingen een beluchtingsperiode van één uur aan te houden. Eerder verricht onderzoek heeft aangetoond dat na deze periode de (in vergelijking met zwavel hogere) concentratie van bestrijdingsmiddelen, ontstaan na LVM-behandeling, voldoende is gereduceerd voor een veilige herbetreding (Brouwer e.a., 1991, 1992).

Geconcludeerd kan worden dat voor de onderhavige experimentele situatie geldt dat:

- De concentraties in de nabijheid van de verdamper over het algemeen iets hoger zijn dan in de omgeving van de kaswanden,
- De maximale concentratie tijdens het verdampen van zwavel ca. $220 \mu\text{g}/\text{m}^3$ kan bedragen en dit maximum na ca. 90 min wordt bereikt,
- Het verloop van de afname concentratie in de tijd niet wezenlijk wordt beïnvloed door het tijdstip van de (kortdurende) beluchting,
- De concentratie onder de gegeven omstandigheden na ongeveer 5 uur na het beëindigen van de verdamping tot een niveau van ca. $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ is gedaald,

- De depositie van zwavel op het gewas na het verdampen geen significantie verschillen laat zien tussen rijen gesitueerd aan de kant van de kasafdelingen met de rijen gelegen in het centrum van de kas,
- Er in de onmiddellijke nabijheid van de verdamper plaatselijke hoge residu-waarden mogelijk zijn, die waarschijnlijk te maken hebben met onregelmatige uitstoot van zwavel uit de verdamper,
- De totale hoeveelheid residu die op het gewas gebracht wordt door verdamping gedurende 3 maal 1,5 uur niet wezenlijk verschilt dan door een éénmalige verdamping gedurende 3,5 uur,
- De indicatieve halfwaarde tijd voor zwavel ca. 2,9 dagen zal zijn en
- Circa 70 % van het residu als 'afveegbaar' kan worden beschouwd.

Ten aanzien van de toepassing door strooien kan het volgende worden gesteld:

- Na het strooien vindt de hoogste depositie van zwavel plaats op de toplaag van het gewas en dit wordt niet beïnvloed door gewaswerkzaamheden,
- De totaal hoeveelheid residu verschilt niet tussen de binnen- en buitenrijen van het gewas,
- Naar schatting is 80 % van het residu 'afveegbaar'

De totale blootstelling tijdens het verrichten van gewas(onderhouds) werkzaamheden is op basis van luchtconcentratiemetingen en metingen van het afveegbaar residu geschat op ca. 7,1 mg/dag en 0,25 mg/dag, als resonable worst case schatting voor een met zwavel behandeld gewas door respectievelijk strooien en verdampen. De bijdrage van de inhalatoire route is minder dan 5%. Deze schattingen liggen een factor 50 lager dan de schattingen op basis van het Nederlands model.

Op basis van deze bevindingen en de bevindingen van het onderzoek naar effectiviteit van zwavelbehandeling (Kerssies, e.a., 1997) kan worden geconcludeerd dat het toepassen van zwavel in praktijkkassen door verdamping ten opzichte van de strooimethode de voorkeur verdient, aangezien bij een overeenkomstige effectiviteit tegen echte meeldauw minder zwavel hoeft te worden gebruikt en mede daardoor een veel lagere blootstelling bij re-entry werkzaamheden zal optreden. Het verdient aanbeveling na het beëindigen van de verdamping de kasruimte gedurende één uur te beluchten.

5. Referenties

Brouwer, DH, de Vreede, JAF, van Hemmen JJ (1991) Het verdwijnen van bestrijdingsmiddelen uit kaslucht na toepassing met een laag-volume techniek.. Arbeidsinspectie, Ministerie van Sociale Zaken en Werkgelegenheid, S 131-3

Brouwer, DH, de Vreede, JAF, Ravensberg, JC, Engel, R, van Hemmen, JJ (1992) Dissipation of aerosols from greenhouse air after application of pesticides using a low-volume technique. Implications for safe re-entry. Chemosphere 24:1157-1169.

Van Golstein Brouwers, YGC, Marquart, J, van Hemmen, JJ (1996) Assessment of occupational exposure to pesticides in agriculture. Part IV Protocol for use of generic exposure data. TNO Report V96.120, Zeist.

Kerssies, A, Ramakers, P, van der Staay, M, van Slooten, M, Zuiderwijk, M (1997) Effect van zwavel op echte meeldauwschimmels en op Amblyseius Degeerans in vruchtgroentengewasse. Proefstation voor Bloemisterij en Glasgroente, Project 003-1634, Naaldwijk.

Kleinbaum, DG, Kuper, LL, Muller, KE (1987) Applied regression analysis and other multivariable methods. 2nd edition. pp 54-58. PWS-Kent, Boston.

Schipper, HJ, Brouwer, DH, van Hemmen JJ (1998) Exposure to pesticides during re-entry activities in greenhouses. Field study in cucumber crop, TNO Nutrition and Food Research Institute, V98.1076, Zeist.

De navolgende laboratorium SOPs zijn gebruikt.

DATV/AT/001	Strategie voor bladmonsterneming t.b.v. afveegbaar residu. Versie nr 1
DATV/AT/004	Beheer, aanmelden en overdragen van (veld)monsters. Versie nr 1
DATV/AT/009	Gegevensverwerking. Versie nr 1

DATV/AT/012	Meting van bladoppervlakte en/of -volume. Versie nr 1
DATV/AT/014	Persoonlijke monsterneming van de inadembare aerosolfractie m.b.v. IOM-kop. Versie nr 1
DATV/AT/021	Staionaire stofmeting met 47 mm filterhouders in combinatie met Tecora luchtpompen
DATV/APP/803	De kalibratie van een ROTA luchtdoorstroommeter met de Drycal DC-1 Flow calibrator. Versie nr 1
DATV/APP/804	Gebruik en onderhoud van luchtpompen. Versie nr 1