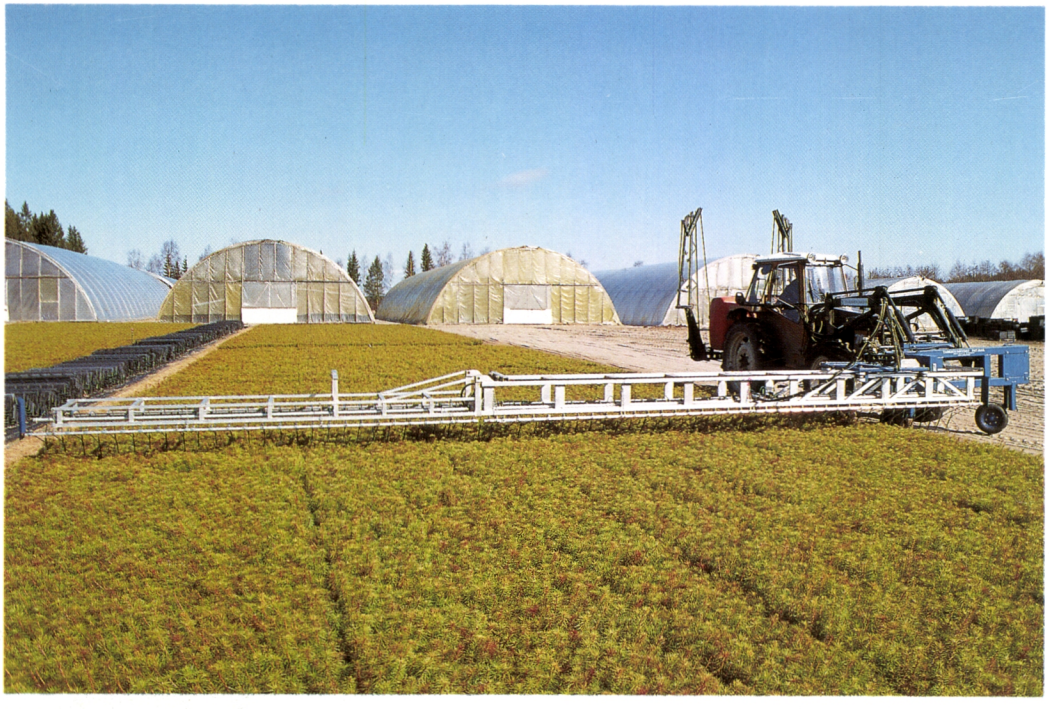
13.09.96

Permetriini tukkimiehentäin torjunnassa: työntekijöiden altistuminen ja permetriinin säilyminen taimissa

Permethrin in the control of pine weevil: exposure of workers and residues in seedlings



Anneli Tuomainen, Leo Tervo,
Alli Manninen & Juhani Kangas

METSÄNTUTKIMUSLAITOS
Kirjasto

ISBN 951-40-1513-4
ISSN 0358-4283

Suonenjoen Kirjapaino, Suonenjoki 1996

13.08.96

Permetriini tukkimiehentäin torjunnassa: työntekijöiden altistuminen ja permetriinin säilyminen taimissa

Permethrin in the control of pine weevil: exposure of workers and residues in seedlings

Anneli Tuomainen, Leo Tervo,
Alli Manninen & Juhani Kangas

Metsäntutkimuslaitos, Suonenjoen tutkimusasema
Suonenjoki 1996

Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja 602

METSÄNTUTKIMUSLAITOS
Kirjasto

Anneli Tuomainen[1], Leo Tervo[2], Alli Manninen[1] & Juhani Kangas[1].
Permetriini tukkimiehentäin torjunnassa: työntekijöiden altistuminen ja permetriinin säilyminen taimissa. Permethrin in the control of pine weevil: exposure of workers and residues in plants. Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja 602. 19 s. ISBN 951-40-1513-4, ISSN 0358-4283.

Permetriini on pyretroidipohjainen valmiste tukkimiehentäin *(Hylobius abietus)* torjuntaan. Taimitarhoilla taimien joukkokäsittely joko tunnelilaitteistoilla tai tarkoitukseen kehitetyillä traktoriruiskuilla on yleistymässä. Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää tukkimiehentäin torjuntaan käytetyn permetriinin säilymistä ruiskutusten jälkeen männyn ja kuusen taimien runko-osissa ja neulasissa sekä työntekijöiden altistumista permetriinille ruiskutuksen ja ruiskun puhdistustoimenpiteiden yhteydessä.

Työntekijöiden altistuminen permetriinille jäi hengitysvyöhykkeellä tapahtuneiden mittausten ja biologisen monitoroinnin perusteella vähäiseksi. Käsien kontaminoituminen sekä työvaatteiden ja ihon kontaminoituminen oli taimitarhalla A ensimmäisen ruiskutuksen jälkeen huomattavasti pienempi kuin toisen ruiskutuksen jälkeen, johon liittyi myös ruiskun pesua. Taimitarhalla B mitattiin huomattavasti suurempi permetriinipitoisuus työntekijän vaatteiden päältä kuin taimitarhalla A. Tämä selittyy siten, että taimitarhalla B työvaatteiden päältä reidestä mitattiin varsin korkea permetriinipitoisuus, sillä ruiskun pesun aikana torjunta-ainetta on ilmeisesti roiskahtanut runsaasti työntekijän jaloille. Ihon kokonaiskontaminaatio oli kuitenkin suurin piirtein samaa luokkaa molemmilla tarhoilla ruiskutuksen ja ruiskun pesun jälkeen. Tässä tutkimuksessa työntekijöiden altistuminen permetriinille jäi alle AOEL-arvon (acceptable occupational exposure level), joka 70 kg painoiselle henkilölle on n. 3 mg. Asianmukaiset suojavarusteet (haalari tai housut ja takki, kumikäsineet, päähine, kumisaappaat ja puolinaamari), joita säännöllisin välein huolletaan ja pestään ovat kuitenkin tällaisessa työssä tarpeen, jotta vaatteiden ja ihon kautta tapahtuva kontaminoituminen voidaan minimoida.

Permetriinin säilymistä männyn ja kuusen taimissa seurattiin kahden viikon ajan ruiskutuksen jälkeen. Männyn taimien runko-osissa permetriinipitoisuuden alenema oli 44–54 % ja kuusella 77 %. Kuusen neulasissa permetriinipitoisuudet olivat alentuneet 10 päivässä n. 60 % ja männyn neulasissa 3 päivän aikana n. 9 %. Ruiskutusten tasaisuudessa oli kuitenkin eroja. Tämä johtuu suurelta osin taimien koosta, taimitarhalla A männyn taimien koko oli suurempi kuin taimitarhalla B sekä myös erilaisesta taimitiheydestä. Permetriinipitoisuudet ruiskutettujen männyn taimien runko-osissa olivat 16–46 % verrattuna permetriiniliuokseen upotettujen männyn taimien permetriinipitoisuuteen. Siksi ruiskutuslaitteistojen tekninen kehittäminen hyvän ruiskutustasaisuuden aikaansaamiseksi on tulevaisuudessa tärkeää.

Avainsanat: permetriini, tukkimiehentäi, taimitarhat, altistuminen

Permethrin is a pyrethroid type insecticide against the pine weevil *(Hylobius abietus)*. Nowadays, the treatment of seedlings against insecticides in nurseries with tunnel equipments or with tractor sprayers is quite common. The aim of the study was to determine the residues of permethrin in the needles and trunks of pine trees and spruces after the spraying operations and to measure the exposure of nursery workers to permethrin after spraying and cleaning the sprayers.
The exposure of nursery workers to permethrin was quite low according to the measurements of permethrin at the breathing zone of the workers and biological monitoring studies. The contamination of clothes and skin at nursery A was much lower after the first spraying period than after the second period, which also contained some washing of the tractor sprayer. At nursery B there was much more permethrin on the worker's clothes than at nursery A. The explanation to this is that at nursery B there was a large concentration of permethrin on thigh, because during the cleaning and washing of the tractor sprayer the pesticide has splashed to the legs of this worker. However, the total contamination of skin to permethrin was about equal in both nurseries.
The residues of permethrin in the needles and trunks of pine and spruce seedlings was followed for two weeks after the spraying. In the trunks of the pine seedlings the concentration of permethrin was lowered for 44–54 % and in spruce for 77 %. In the needles of the spruce the concentration of permethrin was lowered for 60 % in 10 days and in the needles of pine seedlings for 9 % in 3 days. However, there were differences in the uniformity of the various spraying techniques used. The reasons are that the sizes of the seedlings were not similar and the seedling densities at the nurseries were also different. In the future, development of spraying machines is very important to produce a uniform spraying outcome.

Keywords: permethrin, pine weevil, nurseries, exposure

Kirjoittajien yhteystiedot: [1] Kuopion aluetyöterveyslaitos, PL 93, 70701 Kuopio, [2] Metsäntutkimuslaitos, Suonenjoen tutkimusasema, Juntintie 40, 77600 Suonenjoki.

Julkaisija: Metsäntutkimuslaitos; Hanke 3147. Hyväksynyt: Tutkimusjohtaja Matti Kärkkäinen 6. 6.1996.
Jakaja: Metsäntutkimuslaitos, Suonenjoen tutkimusasema, Juntintie 40, 77600 Suonenjoki. Puh. 979-513811.

Sisällys

1. Johdanto 7

2. Aineisto ja menetelmät 8
   Permetriinin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet ja käyttö 8
   Tutkimusaineisto 8
   Laitteistot 9
   Työntekijät 10

3. Näytteenotot 10
   Ilmanäytteet 10
   Käsienpesunäytteet 10
   Lappunäytteet 10
   Virtsanäytteet 11
   Taiminäytteet 11

4. Analyysimenetelmät 11
   Ilmanäytteet 11
   Käsienpesunäytteet 13
   Lappunäytteet 13
   Virtsanäytteet 13
   Taiminäytteet 14

5. Tulokset 14
   Altistuminen permetriinille 14
   Permetriinin säilyminen taimissa 15
   Ruiskutuksen tasaisuus 17

6. Tulosten tulkintaa 17

7. Kirjallisuus 19

1. Johdanto

Tukkimiehentäin torjunnassa käytetään monia menetelmiä, joko mekaanisia taimisuojia tai kemiallista torjuntaa käsittelemällä taimet insektisideillä. Joillakin taimitarhoilla ruiskutuksia tehdään jo taimitarhalla sekä paljasjuurisille-, että paakkutaimille. Paakkutaimien käsittely maastossa ennen istutusta ei ole yleistä. Taimitarhoilla joukkokäsittely joko tunnelilaitteistoilla tai tarkoitukseen kehitetyllä traktoriruiskulla on sen sijaan yleistymässä (Herranen 1988, Tyystjärvi 1989, Pullinen 1990, Tervo 1984, Tervo ym. 1991, Tervo, ym. 1992 ja Tervo ym. 1994). Paakkutaimien osuus koko männyn taimien tuotannosta oli v. 1994 n. 90 %.

Paljasjuuristen männyn taimien myyntihinta sisältää tukkimiehentäin torjunta-aineen. Paakkutaimien käsittelystä taimitarhat velottavat työkustannukset, jotka v. 1995 olivat keskimäärin 4–5 p/taimi.

Lindaanin käyttökiellon jälkeen pyretroidien käyttö on yleistynyt tukkimiehentäin torjunnassa. Varsin yleinen pyretroidipohjainen valmiste tähän tarkoitukseen on permetriini. Permetriini imeytyy elimistöön ruoansulatuskananavan ja hengitysteiden kautta. Ihon läpi imeytymistä pidetään vähäisenä (Elliot ym. 1976). Permetriinin aineenvaihduntatuotteet erittyvät ulosteisiin ja virtsaan. Permetriini ei keräydy rasvakudokseen (Elliot ym. 1976, Gaughan ym. 1977). Eläinkokeissa pyretroidien on todettu olevan suurilla annoksilla neurotoksisia (Wershoyle ja Aldridge 1980). Koe-eläintutkimusten mukaan permetriini ei aiheuta ainakaan merkittävästi herkistymistä mutta aiheuttaa sen sijaan osalle koe-eläimistä lievää ihoärsytystä (Metker ym. 1977).

Permetriinin on todettu aiheuttaneen iho-, silmä- ja nenä-ärsytystä altistuneille työntekijöille (Wershoyle ja Aldridge 1980, Kolmodin-Hedman ym. 1982, 1995, Eidmann ja von Sydow 1989). Kolmodin–Hedmanin ym. (1982) taimitarhatyöntekijöille tekemän oirekyselyn mukaan permetriini (trans/cis 75/25) aiheutti iho- ja hengitystieärsytystä 63 %:lle ja permetriini (trans/cis 60/40) 33 %:lle tutkituista.

Tämän tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää tukkimiehentäin (Hylobius abietis) torjuntaan käytetyn permetriinin säilymistä ruiskutuksen jälkeen männyn ja kuusen taimien runko-osissa ja neulasissa sekä työntekijöiden altistumista torjunta-aineelle ruiskutuksen yhteydessä.

Tutkimus kuuluu Metsäntutkimuslaitoksen tutkimushankkeeseen "Taimien kasvatusmenetelmät ja taimitarhahygienia" (3147). Tutkimukseen on saatu Valtiovarainministeriön apuraha. Tutkimuksessa ovat avustaneet laborantit Pirjo Heikkinen ja Sari Seppäläinen, mittaushygieenikko Juhani Rautiainen ja apulaistutkija Sari Sihvonen Kuopion aluetyöterveyslaitoksesta ja metsätalous-

teknikko Kari Kautto ja Ritva Kaipainen Metlasta. Käsikirjoituksen on lukenut MMT Heikki Smolander.

Kiitokset kaikille tutkimukseen osallistuneille, erityisesti taimitarhojen henkilökunnille ja taimitarhojen johtajille Juhani Mäkelälle ja Leo Holopaiselle.

2. Aineisto ja menetelmät

Permetriinin fysikaalis-kemialliset ominaisuudet ja käyttö

Kemiallinen nimi: Permetriini
Kauppanimi: F -permetriini® (Berner), Gori 920® (Gori)
Systemaattinen nimi (IUPAC): 3-fenoksibentsyyli-(1R,1S)-*cis, trans*-3-(2,2-diklorovinyyli)-2,2-dimetyylisyklopropaanikarboksylaatti
CAS-numero: 52645-53-1
Molekyylipaino: 391,28
Rakennekaava: $C_{21}H_{26}Cl_2O_3$
Ominaisuudet: Kauppavalmisteet nestemäisiä tai jauhemaisia. Höyrynpaine on 0.045 mPa (25°C). Liukenee veteen n. 0,2 mg/l (20°C). Liukenee useimpiin orgaanisiin liuottimiin paitsi etyleeniglykoliin. Suhteellisen stabiili etenkin happamassa ympäristössä. Kauppavalmisteet koostuvat seoksesta *cis*- ja *trans*-isomeerejä (40/60 tai 25/75) (Worthing ja Hance 1991).

Permetriini on yleisesti tukkimiehentäin torjuntaan käytetty pyretroidi. Permetriiniä käytetään myös hyönteisten ja punkkien torjuntaan ristikukkaisilla öljykasveilla, tomaatilla, kurkulla ja koristekasveilla sekä kuorellisen puutavaran käsittelyssä. Käytetyt kauppavalmisteet tässä tutkimuksessa olivat taimitarhalla A jauhemainen F-permetriini®, jossa tehoaineen pitoisuus on 250 g/kg ja *cis/trans*-isomeerien osuudet 25/75 ja taimitarhalla B liuosmainen Gori 920® (250g/l, *cis/trans* 25/75). Käyttöliuos valmistetaan veteen.

Tutkimusaineisto

Permetriiniruiskutukset suoritettiin kahdella taimitarhalla keväällä 1993. Taimitarhalla A taimet olivat yksivuotisia männyn paakkutaimia, taimityyppi Ps-508. Kuusen taimet olivat yksivuotiaita Ps-608 taimia, joiden minimipituus oli 11 cm. Taimitarhalla B käsiteltävät taimet olivat myös yksivuotisia männyn paakkutaimia. Taimet olivat Psj-408 ja Psj-608 (Psj-608 kennoihin oli koulittu Psj-205 taimet) Taimista otettiin näyte-erät (343 tainta), joista mitattiin verson pituus, juurenniskan läpimitta, verson tilavuus ja tuorepaino.

Taimityyppi	Verson pituus, cm	Verson juurenniskan läpimitta, mm	Verson tilavuus, ml	Verson tuorepaino, g
Ps-508	21.0	3.3	7.5	6.0
Ps-408	9.6	1.9	2.1	1.8
Ps-608	10.0	2.1	2.5	2.1

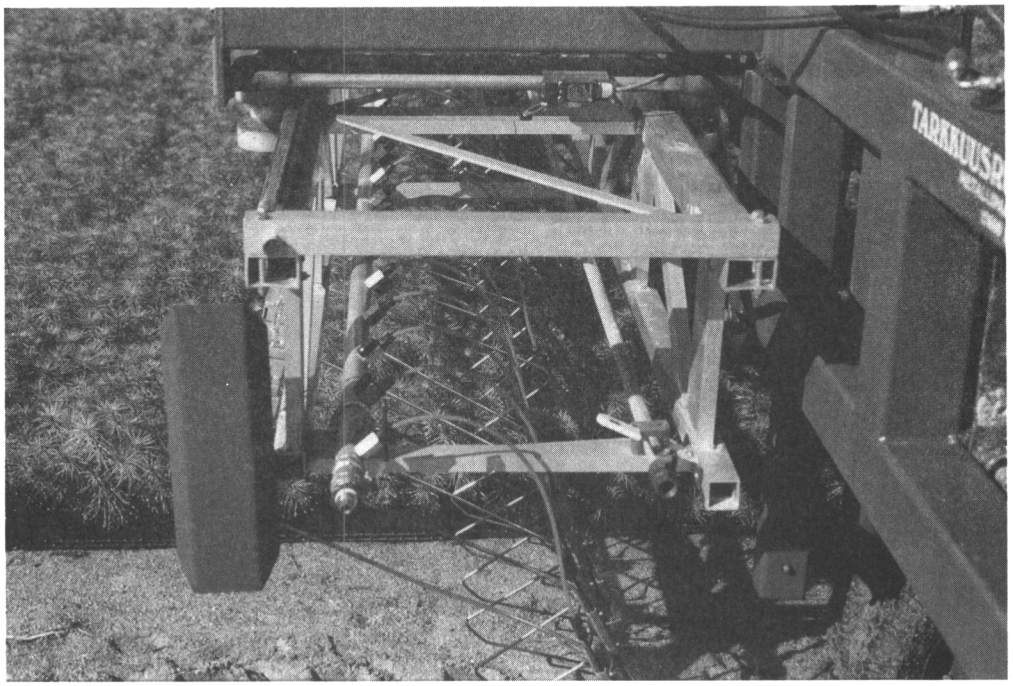
Laitteistot

Permetriiniruiskutuksissa käytettiin metallipaja M. Pitkäniityn valmistamaa tarkkuusruiskua. Ruiskutuspuomissa oli yhteensä 67 suutinta 15 cm:n välein. Suuttimen reiän halkaisija oli 1 mm. Ruiskutuslaitteesta on yleiskuva kansikuvassa ja kuvassa 1. Taimitarhalla A ruiskutuspaine oli 5–10 bar ja tarhalla B 4–5 bar. Käytetty liuosväkevyys oli n. 2 %.

Ruiskutuksissa käytetyt traktorit oli varustettu suodatinjärjestelmällisillä ilmastoiduilla hyteillä.

Ruiskutusajat eri taimitarhoilla olivat seuraavat:
Taimitarha A1(30.4), paakkutaimien ruiskutusta klo 8.08–11.06 (15 kg F- permetriiniä/800 l vettä).
Taimitarha A 2, paakkutaimien ruiskutusta klo 12.27–14.00 (7.5 kg F- permetriiniä/400 l vettä) ja ruiskun puhdistusta klo 14.00–14.45.

Kuva 1. Ruiskutuslaitteisto



Taimitarha B (4.5), männyn taimien ruiskutusta klo 11.50–12.33 (10 l Gori 920/500 l vettä) ja ruiskun puhdistusta klo 12.35–12.55.

Työntekijät

Työntekijät olivat ruiskutustyöhön tottuneita. Taimitarhalla A ruiskutukset suoritti yksi mieshenkilö, joka oli pukeutunut kokohaalariin, kumikäsineisiin (nukattu neopreeni), nahkasaappaisiin ja puuvillaiseen lippalakkiin. Lisäksi valmistetta laimennettaessa työntekijä käytti puolinaamaria (A2-suodatin).

Taimitarhalla B miespuolinen ruiskuttaja oli pukeutunut farmarihousuihin, nahkasaappaisiin, lyhyeen turkisvuoripusakkaan ja kumirukkasiin.

3. Näytteenotot

Ilmanäytteet

Taimitarhalla A työntekijän hengitystiealtistumista mitatiin keräämällä SKC Amberlite XAD-2- adsorptioputkiin SKC-pumpuilla (malli 222) ilmanäytettä hengitysvyöhykkeeltä ensin 2 h 58 min ajan työntekijän ruiskuttaessa paakkutaimia. Toinen näytteenotto kesti 2 h 18 min sisältäen avomaataimien ruiskutusta ja ruiskun puhdistusta. Taimitarhalla B mittaus kesti 1 h 5 min työntekijän levittäessä torjunta-ainetta männyntaimille ja puhdistaessa ruiskua. Mittausten päätyttyä adsorptioputkien päät suljettiin tiiviisti muovitulpilla. Ilmanäytteet säilytettiin -20°C:ssa analysointiin saakka. Analysointi tapahtui viikon sisällä näytteenotosta.

Käsienpesunäytteet

Käsienpesunäytteiden avulla arvioitiin ruiskuttajan ihoaltistumista permetriinille käsien kautta. Työntekijän kädet pestiin työskentelyn loputtua. Oikea ja vasen käsi pestiin erikseen. Näytteenotossa käytettiin litran muovisia dekantteriastioita, joihin käsienpesuun käytetty 90 ml etanolia (Aa) valui. Sormia hierottiin kämmentä vasten astiassa minuutin ajan. Muoviastiasta näyte siirrettiin hioskorkilliseen lasipulloon. Astiaa huuhdeltiin 10 ml:lla etanolia, joka yhdistettiin näytteeseen. Näytteitä säilytettiin -20 °C:ssa analysointiin saakka.

Lappunäytteet

Lappunäyttein arvioitiin työvaatetuksen suojaustehokkuutta ja ihon kautta tapahtuvaa altistumista permetriinille. Lappunäytteet otettiin 11 cm x 11 cm -kokoisille suodatinpaperilapuille (alfaselluloosa),

jotka sijoitettiin samoille paikoille vaatetuksen ulko- ja sisäpuolelle. Lappujen sijoituspaikat olivat molemmat käsivarret vaatetuksen päällä ja alla sekä rinta, selkä ja reisi päällä ja alla. Laput kiinnitettiin työntekijän vaatetuksen ulko- ja sisäpuolelle teipillä siten, että lapun pinta-alaksi tuli 100 cm^2 (teippi peitti lappua joka reunasta 0,5 cm). Laput olivat ruiskuttajassa koko työskentelyjakson ajan, jonka jälkeen ne kerättiin pois. Paperilaput irrotettiin työntekijältä kertakäyttöhansikkaita käyttäen ja ne pantiin lasiputkiin. Lappujen päälle lisättiin 25 ml etanolia (Aa) yhtä näytettä kohden, ja putket suljettiin teflontiivisteisillä korkeilla. Näytteitä säilytettiin -20 °C:ssa analysointiin saakka.

Virtsanäytteet

Virtsanäytteet kerättiin ruiskuttajilta välittömästi ruiskutustyön päätyttyä puhtaisiin muovipulloihin. Näytteitä säilytettiin -20°C:ssa analysointiin saakka.

Taiminäytteet

Kuusen ja männyn taimista analysoitiin erikseen neulasten ja rungon permetriinipitoisuudet. Taiminäytteet (2–3 tainta/pussi/näytteenottokerta) otettiin arvotuista taimilaatikoista. Näytteitä säilytettiin -20°C:ssa analysointiin saakka.

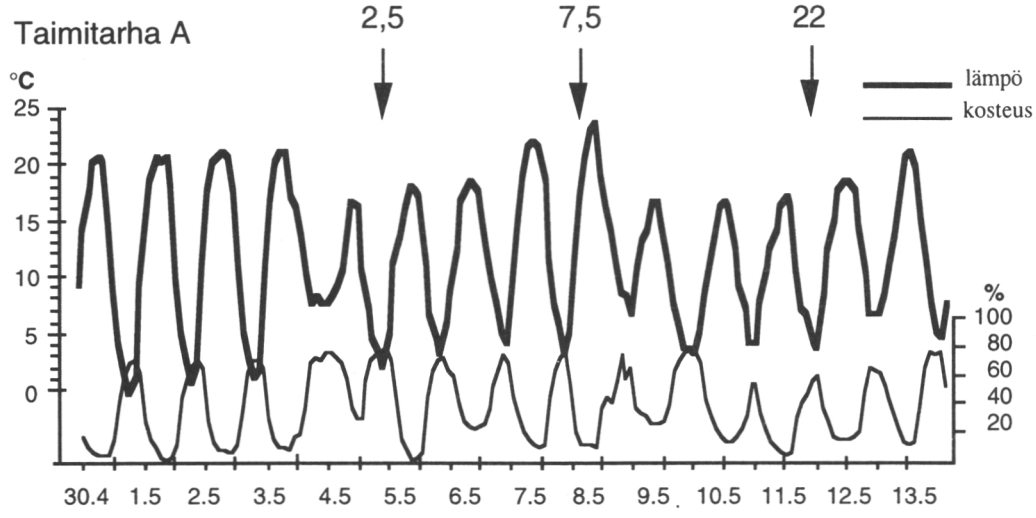
Näytteenottopäivät ja olosuhteet ruiskutuksista on esitetty kuvassa 2, nuolet osoittavat sateen ajankohdan ja luvut sademäärän millimetreissä.

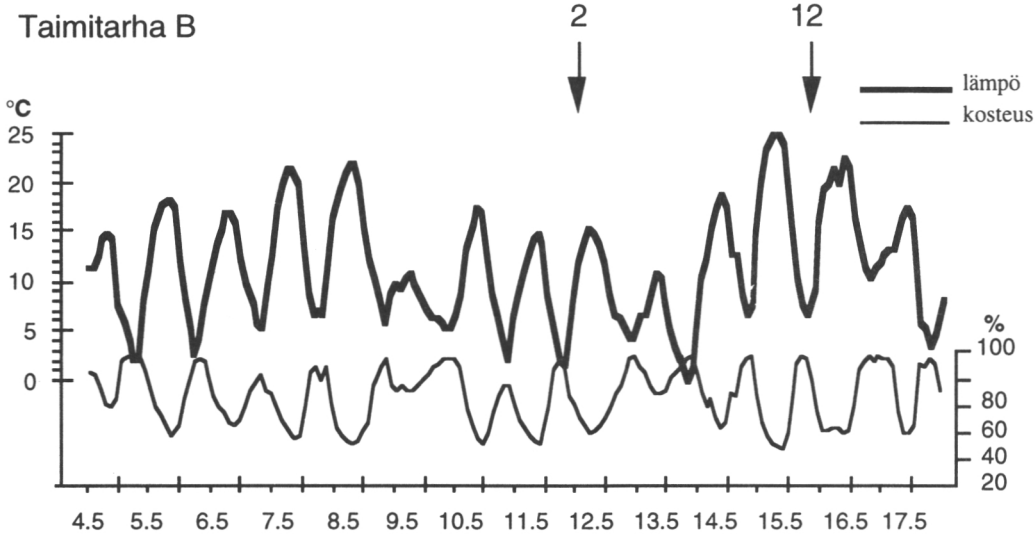
4. Analyysimenetelmät

Näytteet analysoitiin Hewlett-Packard-kaasukromatografilla (malli HP 5890), johon oli kiinnitetty EC-detektori. Detektorin lämpötila oli 330°C. Laitteistoon kuului automaattinen näytteensyöttäjä (malli HP 7673 A). Injektiotilavuus oli 1 µl ja injektorin lämpötilaksi oli asetettu 250°C. Kolonni oli HP 1, 25 m (dimetyylisilikoni). Kolonnissa käytettiin ajo-ohjelmaa, jossa alkulämpötila oli 180°C, lämmitysnopeus 5°C minuutissa ja loppulämpötila 220°C. Analyyseissä käytettiin standardina permetriiniä, joka sisälsi sekä cis-, että trans-muotoa, joten tuloksissa ne on laskettu yhteen.

Ilmanäytteet

Amberlite-putkien (XAD 2) sisältö tyhjennettiin Kimax-putkiin, joihin lisättiin 3 ml etyyliasetaattia. Putkia ravisteltiin automaattiravistelijassa 30 min, ja pidettiin huoneenlämmössä 30 min.





Kuva 2. Tutkimusjakson lämpötila- ja kosteusolosuhteet sekä kastelu- tai sademäärät, mm.

Putket sentrifugoitiin 1000 rpm/10 min. Analyysiä varten liuotinfaasista pipetoitiin 1.5 ml koeputkeen. Näyte haihdutettiin kuiviin typpivirrassa. Jäännös liuotettiin 0.2 ml:aan etyyliasetaattia ja siirrettiin näytteensyöttäjäpulloihin. Nollanäytteet ja standardit valmistettiin samalla tavalla ja samanaikaisesti kuin näytteet. Standardipitoisuudet olivat 0.06, 0.12, 0.3, 0.6 ja 1.2 µg/ml.

Käsienpesunäytteet

Näyte siirettiin hioskorkilliseen pulloon, ja haihdutettiin pyöröhaihduttimella +45 °C:ssa 2–3 ml:ksi. Seuraavaksi näyte siirrettiin erotussuppiloon 25 ml:lla 2 %:sta natriumsulfaattiliuosta. Erotussuppiloita ravisteltiin automaattiravistelijassa 2 x 10 ml:lla ja 1 x 5 ml:lla dikloorimetaania 10 minuutin ajan. Dikloorimetaanikerrokset yhdistettiin ja suodatettiin suodatinpaperin läpi hioskorkilliseen pulloon. Suodatinpaperi huuhdeltiin 2 x 2 ml:lla dikloorimetaania, jotka yhdistettiin näytteeseen. Dikloorimetaani haihdutettiin pyöröhaihduttimella ja typpivirralla kuiviin. Näyte liuotettiin 1 ml:aan etyyliasetaattia ja siirrettiin näytteensyöttäjäpulloon. Nollanäytteet ja standardit valmistettiin samalla tavalla ja samanaikaisesti kuin näytteet. Standardeina käytettiin pitoisuuksia 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 ja 5.0 µg/ml.

Lappunäytteet

Liuotinfaasit kaadettiin putkista hioskorkillisiin pulloihin. Putkiin kaadettiin lappujen päälle vielä 25 ml etanolia (Aa), ja niitä ravisteltiin 15 minuutin ajan automaattiravistelijassa. Ravistelu toistettiin 25 ml:lla etanolia. Etanolit yhdistettiin ja haihdutettiin pyöröhaihduttimella +45 °C:ssa 1–2 ml:ksi. Näytteet siirrettiin koeputkiin muutamalla millilitralla etanolia ja haihdutettiin kuiviin typpivirrassa. Sen jälkeen näytteet liuotettiin 0.2 ml:aan etyyliasetaattia ja siirrettiin näytteensyöttäjäpulloihin. Nollanäytteet ja standardit valmistettiin samalla tavalla ja samanaikaisesti kuin näytteet. Standardeina käytettiin pitoisuuksia 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 ja 5.0 µg/ml.

Virtsanäytteet

Virtsanäytteiden permetriinin aineenvaihduntatuotteista tehtiin pentafluorobentsyylibromidijohdannainen (Manninen ym. 1986). Näytteeseen lisättiin 5 M rikkihappoa 0.5 ml ja hydrolysoitiin vesihauteessa (100°C) 1 tunti. Hydrolysoidut näytteet puhdistettiin minikolonneilla (SEP-PAK C-18, Waters Associates). Kolonnin läpi imettiin ensin 3 ml metanolia ja 10 ml 0.1 M etikkahappoa ja sen jälkeen hydrolysoitu virtsanäyte (3 ml), fosfaattipuskuria (0.05 M, 20 ml) ja etikkahappoa (0.1 M, 10 ml).

Puhdistettu virtsanäyte otettiin talteen minikolonnista 5 ml:lla dikloorimetaania, johon lisättiin 4 ml fosfaattipuskuria. Dikloorimetaanikerrokseen lisättiin 150 µl tetrabutyyliammoniumhydroksidia ja 2 ml pentafluorobentsyylibromidia ja ravisteltiin 20 min automaattiravistelijassa. Liuotinkerros otettiin talteen ja haihdutettiin kuiviin typpivirrassa. Jäännös liuotettiin heksaaniin

(200 µl) ja määritettiin kaasukromatografisesti. Sisäisenä standardina käytettiin mekoproppi-fenoksihappoa (2-(4-chloro-2-methyl-phenoxy)propionic acid). Menetelmän määritysrajaksi saatiin 0.03 mmol/l. Ulkoisten standardien pitoisuudet olivat 0.1, 0.5 ja 2.0 µg/ml.

Taiminäytteet

Neulaset leikattiin irti rungoista. Neulaset ja rungot analysoitiin erikseen. Verso katkaistiin 2 cm:n korkeudelta juurenniskasta (=istutussyvyys). Yhteen näytteeseen punnittiin 4 g neulasia tai runkoa, jotka pantiin lasipurkkiin. Näytteiden päälle lisättiin 2 x 30 ml petroolieetteriä ja ravisteltiin 15 min automaattiravistelijassa. Liuotin dekantoitiin erotussuppiloon ja lisättiin vielä 50 ml petroolieetteriä ja ravisteltiin 15 min automaattiravistelijassa. Uutokset yhdistettiin. Petroolieetterifaasiin lisättiin 2 x 20 ml kyllästettyä, alkaalista natriumsulfaattia (kylläinen Na-sulfaatti + 0.5M NaOH, 1:1) ja ravisteltiin 10 min. Faasien annettiin erottua ja vesikerros heitettiin pois. Ravistelu toistettiin (vesifaasi pois). Lopuksi uutettiin vielä 20 ml:lla deionisoitua vettä, ravisteltiin 10 min ja heitettiin vesifaasi pois. Petroolieetteri suodatettiin vedettömän natriumsulfaatin läpi (n. 6 g) kolviin. Liuotinfaasi haihdutettiin 0.5 ml:ksi pyöröhaihduttimella. Kolvia huuhdeltiin vielä muutamalla millilitralla n-heksaania, tämä yhdistettiin edelliseen ja haihdutettiin noin 0.5 ml:ksi. Liuotinfaasi puhdistettiin Florisil-pylvään avulla. Pylväs käsiteltiin ennen käyttöä 5 ml:lla heksaania, jonka jälkeen näyte lisättiin pylvääseen kertakäyttöisellä muoviruiskulla ja eluoitiin ulos 10 ml:lla etanolia. Näyte haihdutettiin kuivaksi typpivirrassa ja jäännös liuotettiin 1.0 ml:aan etyyliasetaattia ja siirrettiin näytteensyöttäjäpulloihin. Standardien pitoisuudet olivat 0.1, 0.5 ja 2.0 µg/ml.

5. Tulokset

Altistuminen permetriinille

Hengitysvyöhykkeeltä mitatut permetriinipitoisuudet ruiskutusten ja ruiskun puhdistuksen aikana olivat alhaiset. Käytettäessä F-Permetriini-torjunta-ainetta 6.3–14.0 µg/m^3 ja Gori 920:llä 4.2 µg/m^3. Käsien (oikea ja vasen yhteensä) kontaminoituminen käsienpesunäyttein mitattuna oli F-Permetriinin käyttäjällä ensimmäisen ruiskutuksen jälkeen 19.2 µg/h ja toisen ruiskutuksen ja ruiskun pesun jälkeen 67.6 µg/h. Käytettäessä Gori 920-valmistetta käsien kontaminaatioksi saatiin 57.0 µg/h.

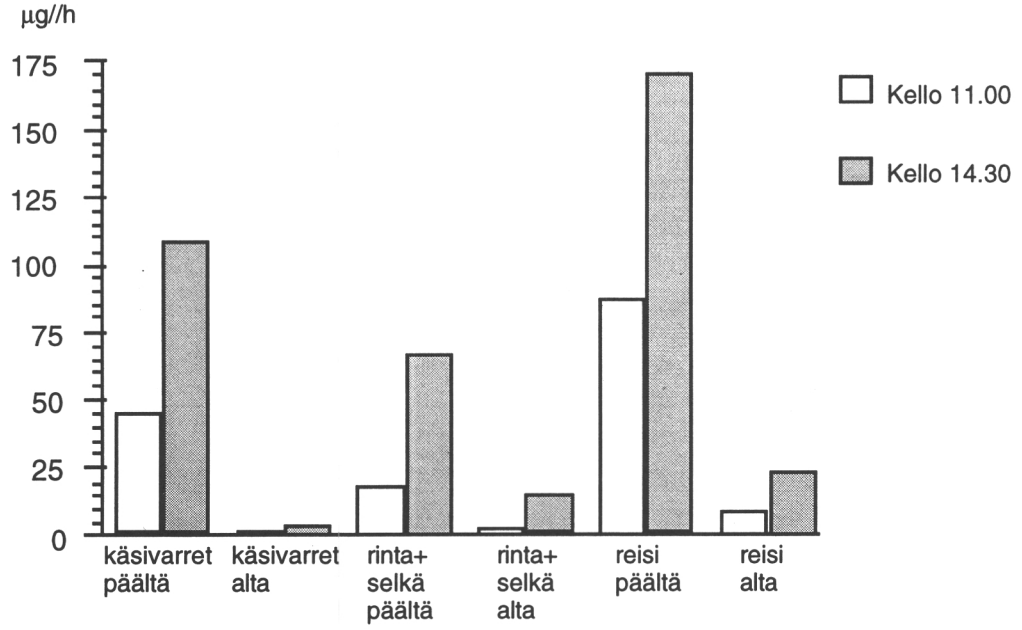
Lappunäyttein mitattu työvaatteiden kontaminoituminen oli F-Permetriiniä käytettäessä ensimmäisen ruiskutuksen jälkeen 149.7 µg/h ja ihon kontaminoituminen (vaatteiden alla olleet laput) 14.4 µg/h. Toisen ruiskutuksen, johon liittyi myös ruiskun puhdistusta, jälkeen vaatteiden kontaminaatio oli 345.6 µg/h ja vaatteiden alla 41.6 µg/h. Gori 920:tä käytettäessä työvaatteiden permetriinipitoisuudeksi saatiin 2781.5 µg/h ja iholle joutui 25.1 µg/h. Ihon kokonaiskontaminaatioksi F- Permetriiniä käytettäessä saatiin laskennallisesti 33.6 µg/h (ensimmäisen ruiskutuksen jälkeen) ja 109.2 µg/h (toisen ruiskutuksen ja ruiskun pesun jälkeen). Gori 920:ä käytettäessä ihon kokonaiskontaminaatioksi tuli 82.1 µg/h (kuvat 3 ja 4).

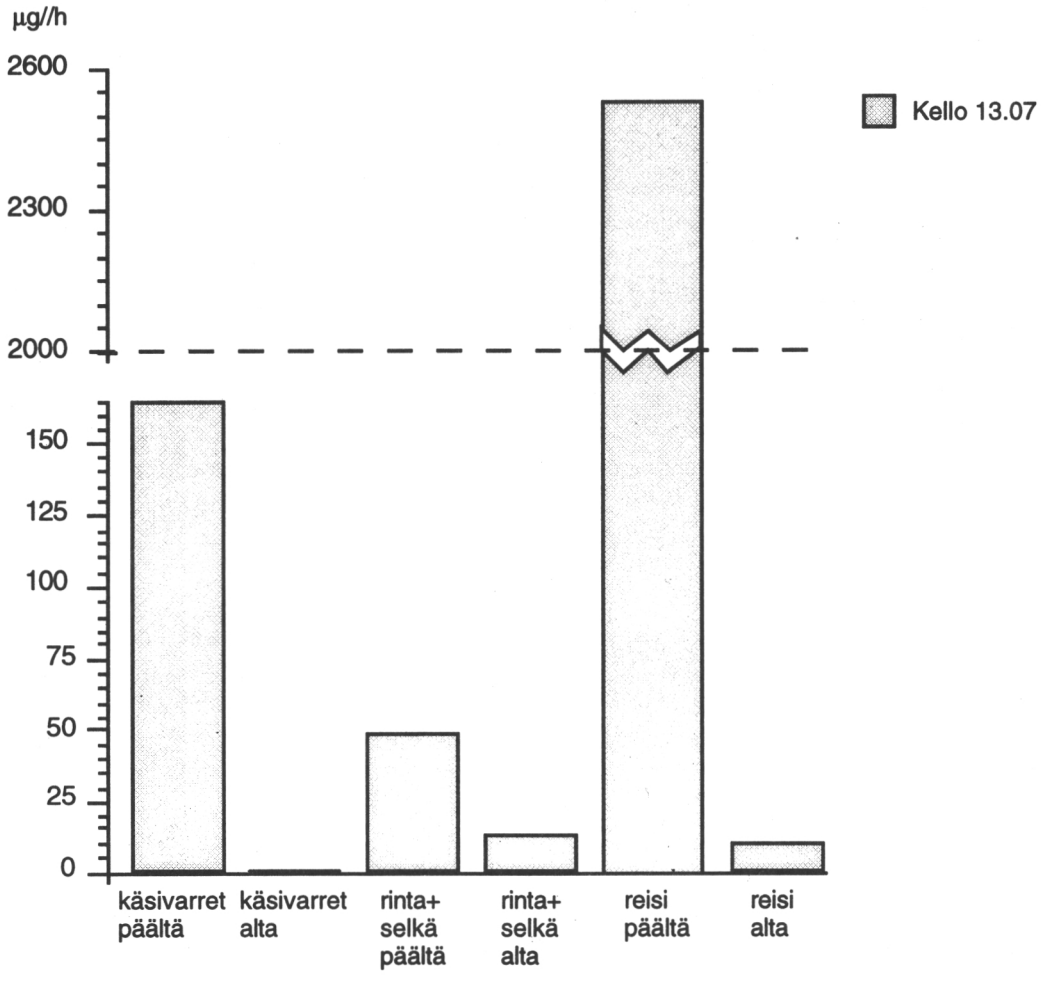
Biologisissa altistumismittauksissa virtsanäytteiden permetriinin aineenvaihduntatuotteen (3-fenoksibentsoehappo) pitoisuudet olivat alhaiset; F- Permetriiniä käyttäneellä työntekijällä pitoisuus oli alle määritysrajan (0.03 µmol/l). Gori 920-aineella pitoisuudeksi saatiin 0.05 µmol/l.

Permetriinin säilyminen taimissa

Tukkimiehentäin torjunnan kannalta olennaisempaa on torjuntaaineen säilyminen rungoissa kuin neulasissa, joten runko-osissa säilyvyyttä seurattiin pidemmän aikaa ja tiheämmin näytteenotoin. Taimitarhalla A 30.4.1993 ruiskutettujen kuusentaimien rungoissa permetriinipitoisuus oli alentunut keskimäärin noin 77 % kahden

Kuva 3. Työvaatteiden ja ihon kontaminoituminen permetriinillä lappunäyttein mitattuna (Taimitarha A).



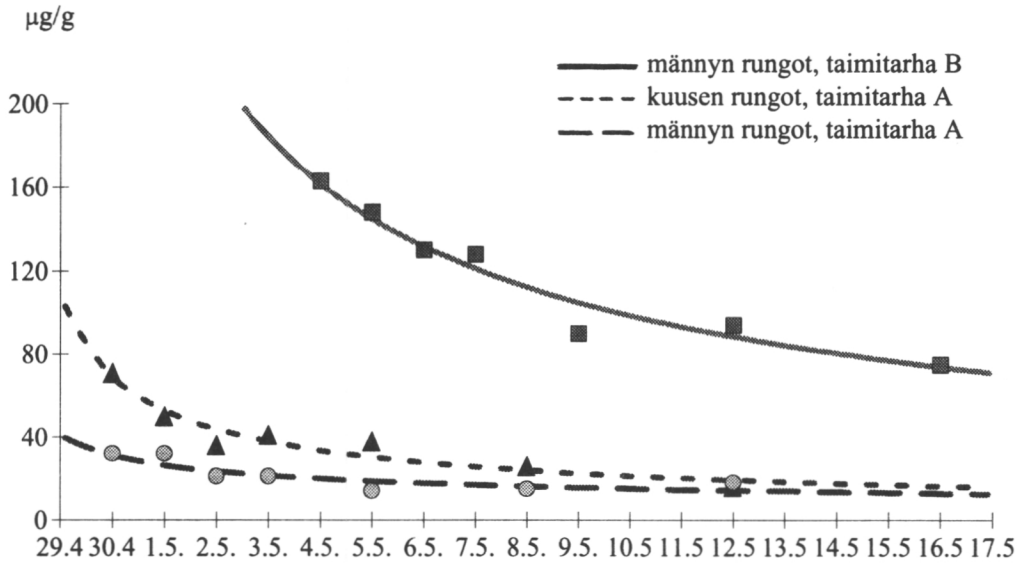


Kuva 4. Työvaatteiden ja ihon permetriinikontaminoituminen lappunäyttein mitattuna (Taimitarha B).

viikon aikana. Mäntyjen rungoissa alenema oli n. 44 %. Kuusen neulasissa yhdestä laatikosta laskettujen tulosten perusteella pitoisuudet olivat alentuneet 10 päivässä noin 60 % (kuva 5). Männyn neulasia seurattiin 3 päivän ajan; pitoisuudet pienentyivät noin 9 %.

Taimitarhalla B mitattiin permetriinin säilymistä männyntaimien rungoissa neljästä taimilaatikosta. Keskimäärin pitoisuudet alenivat 13 päivän aikana n. 54 %.

Yksivuotiaista männyn taimista (Vapo-paakkutaimi) määritettiin permetriinipitoisuus 2%:een liuokseen upotuksen (n. 1 min) jälkeen erikseen neulasista ja verson runko-osasta. Näytteet otettiin ja säilytettiin samalla tavalla kuin muistakin näytetaimista otetut näytteet. Tällöin permetriinipitoisuus neulasissa oli 615 µg/g ja rungossa 360 µg/g.



Kuva 5. Permetriinin säilyminen taimissa.

Ruiskutuksen tasaisuus

Taimitarhalla A leviämistehokkuutta tutkittiin sekä kuusen että männyn taimilla. Kuusen taimilla 30.4. tapahtuneiden ruiskutusten jälkeen runko-osissa pienimmän permetriinipitoisuuden osuus suurimmasta mitatusta pitoisuudesta oli noin 24 %. Neulasissa vastaava tulos oli n. 18 %. Männyillä vastaavat tulokset olivat n. 35 % ja n. 45 %. Kaksi päivää myöhemmin tapahtuneiden ruiskutusten jälkeen kuusien runko-osissa pienimmän pitoisuuden osuus suurimmasta oli noin 44 % ja neulasissa n. 54 %. Männyn runko-osissa osuus oli noin 23 % ja männyn neulasissa noin 36 %.

6. Tulosten tulkintaa

Työntekijöiden altistuminen jäi hengitysvyöhykkeellä tapahtuneiden mittausten mukaan vähäiseksi. Myös virtsanäytteistä määritettyjen permetriinin metaboliatuotteiden perusteella laskettuna altistuminen oli hyvin vähäistä. Tosin nyt analysoidut virtsanäytteet kerättiin heti ruiskutuksen jälkeen, eikä permetriinin metaboliatuotteen esiintymistä virtsassa seurattu enää myöhemmin otetuista näytteistä.

Käsien kontaminoituminen sekä työvaatteiden ja ihon kontaminoituminen oli taimitarhalla A ensimmäisen ruiskutuksen jälkeen huomattavasti pienempi kuin toisen ruiskutuksen jälkeen, johon liittyi myös ruiskun pesua.

Taimitarhalla B mitattiin huomattavasti suurempi permetriini-

pitoisuus vaatteiden päältä kuin tarhalla A. Tämä selittyy sillä, että taimitarhalla B työvaatteiden päältä reidestä mitattiin korkea permetriinipitoisuus (yli 2500 µg/kg). Ruiskun pesun ja puhdistuksen aikana torjunta-ainetta on ilmeisesti roiskahtanut runsaasti työntekijän jaloille. Kuitenkin ihon kokonaiskontaminaatio oli suurin piirtein samaa luokkaa molemmilla taimitarhoilla toisen ruiskutuksen ja ruiskun pesun jälkeen. Iho kontaminoitui työssä molemmilla taimitarhoilla noin 0,5 mg päivässä. Koe-eläintutkimuksissa on permetriinin NOEL-arvoksi (no observed effect level) kahden vuoden rottakokeessa saatu 5 mg/kg. Koska permetriiniä ei ole luokiteltu karsinogeeniseksi, käytetään altistumisen aiheuttavaa riskiä arvioitaessa turvakerrointa 100 (IPCS, 1990). Tällöin saadaan AOEL-arvoksi (acceptable occupational exposure level) 0,05 mg/kg, mikä 70 kg painoiselle henkilölle vastaa AOEL-arvoa n. 3 mg/henkilö. Vaikka oletetaan, että kaikki iholle joutunut permetriini imeytyy elimistöön, jäävät nyt mitatut pitoisuudet huomattavasti alle AOEL-arvon. Asianmukaiset suojavarusteet (haalari tai housut ja takki, kumikäsineet, päähine, kumisaappaat ja puolinaamari), joita säännöllisin välein huolletaan ja pestään ovat kuitenkin tällaisessa työskentelyssä tarpeen, jotta vaatteiden ja ihon kautta tapahtuva altistuminen voidaan minimoida. Eritoten ruiskutuksen jälkeen tapahtuva ruiskun pesu on vaihe, jossa ihon kautta tapahtuva altistuminen voi olla huomattavan suurta.

Erilaisten valmisteiden (jauhemainen/nestemäinen) välillä ei voitu havaita merkittäviä eroja säilyvyydessä kasvustoilla. Permetriinin säilymistä taimissa seurattiin kahden viikon ajan. Tällöin männyn taimien runko-osissa alenema oli n. 44 % ja kuusella 77%. Ruiskutukset tuleekin tehdä taimitarhoilla juuri ennen maastoonlähetystä. Tukkimiehentäin aktiivinen syönti ajoittuu Etelä- ja Keski-Suomessa toukokuun loppuun.

Ruiskutuksen tasaisuudessa oli eroja. Tämä johtunee suurelta osin taimien koosta, taimitarhalla A männyn taimien koko oli suurempi kuin tarhalla B sekä myös erilaisesta taimitiheydestä (Ps-508 taimilla 620 kpl/m^2 ja Psj-608 taimilla 433 kpl/m^2). Permetriinipitoisuudet ruiskutettujen männyn taimien runko-osissa olivat 16–46% verrattuna liuokseen upotettujen taimien permetriinipitoisuuteen. Siksi ruiskutuslaitteistojen tekninen kehittäminen hyvän ruiskutustasaisuuden aikaansaamiseksi on tarpeellista. Riittävän torjunta-ainepitoisuuden määrittämiseksi tarvittaisiin tukkimiehentäin syöttökokeita.

7. Kirjallisuus

Gaughan L. C, Unai T., and Casida J. E. 1977. Permethrin metabolism in rats. J. Agric. Food Chem. 25: 1: 9–17.

Eidmann H.H. and von Sydow F. 1989. Stockings for protection of containerized conifer seedlings agains pine weevil (Hylobius abietis L.) damage. Scand. J. Forest Res. 4:537–547.

Elliot M., Janes N. F., Pulman D.A., Gaughan L. C., Unai T., ja Casida J. E. 1976. Radiosynthesis and metabolism in rats of the ir isomer of the insecticide permethrin. J. Agric. Food Chem. 24: 2:270–276.

Herranen T. 1988. Tukkimiehentäin torjuntalaite Teho-1500. Metsähallitus. Kehittämisjaosto. Seloste 6:1–7.

IPCS Environmental Health Criteria 94. Permethrin. WHO, Geneva, 1990.

Kolmodin–Hedman B., Swensson Å. and Åkerblom M. 1982. Occupational exposure to some synthetic pyrethroids (Permethrin and Fenvalerate). Arch. Toxic. 50: 27–33.

Kolmodin–Hedman B., Edling C., Fischer T., Rand G. and Åkerblom M. 1982. Undersökning av nya applikationsmetoder för snytbaggebekämping med pyretroider. Läkartidningen 79: 21: 2105–2107.

Kolmodin-Hedman B., Åkerblom M., Flato S. and Alex G. 1995. Symptoms in forestry workers handling conifer plants treated with permethrin. Bull. Environm. Contam. Toxicol. 55:487-493.

Manninen A., Kangas J., Klen T. and Savolainen H. 1986. Exposure of Finnish farm workers to phenoxy acid herbicides. Arch. Environm. Contam. Toxicol. 15:107-111.

Metker L.W., Angerhofer R.A., Pope C.R. and Swentzel,K. C. 1977. Toxicology. Evaluation of 3-(phenoxyphenyl)methyl(+)-cis, trans-3-(2,2-dichloroethyl)-2,2- dimethylcyclopropanecarboxylate (permethrin). U.S. Army Environmental Hygiene Agency Report No 75-51-0837-78.

Pullinen J. 1990. Paakkutaimet vaativat suojausta tukimiehentäitä vastaan. Metsä ja Puu 8:33–34.

Tervo L. 1984. Uudelleenkierrätysperiaatteella toimiva kasvinsuojeluruisku taimitarhalla. Suonenjoen tutkimusasema. Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja 164. 32 s.

Tervo L., Kangas J. and Kurttio P. 1991. A nursery sprayer with the recycling principle. Scand. J. Forest Res. 6: 259–270.

Tervo L., Kangas J., Kuikka M. ja Sarantila R. 1992. Paakkutaimien käsittely taimitarhalla tukkimiehentäitä vastaan.. Metsäntutkimuslaitos. Suonenjoen tutkimusasema. Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja 416. 22s.

Tervo L., Kangas J., Kuikka M. and Sarantila R. 1994. Treatment of container seedlings in the nursery against large pine weevil. Tree Planter's Notes, vol. 45 No 1 Winter 1994. U.S. Department of Agriculture–Forest Service.

Tyystjärvi P. 1989. Uusi paakkutaimien ruiskutuslaite. Moniste. 2 s.

Wershoyle R.D., Aldridge W.N. 1980. Structure-activity relationship of some pypethroids in rats. Arch. Toxicol. 45: 325–329.

Worthing R, Hance R, (eds.) The Pesticide Manual: The World Compendum. British Crop Protection Council, Farnham, 1991. 9. ed.