

# Human exponering av bekämpningsmedel från livsmedel

En pilotstudie

För Coop Sverige AB

---

*Jörgen Magnér, Petra Wallberg, Jasmin Sandberg, Anna Palm Cousins*

**Författare:** Jörgen Magnér, Petra Wallberg, Jasmin Sandberg, Anna Palm Cousins  
**På uppdrag av:** Coop Sverige AB  
**Rapportnummer:** U 5080

© IVL Svenska Miljöinstitutet 2015  
IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Box 210 60, 100 31 Stockholm  
Tel: 08-598 563 00 Fax: 08-598 563 90  
[www.ivl.se](http://www.ivl.se)

Rapporten har granskats och godkänts i enlighet med IVL:s ledningssystem

## Innehållsförteckning

Sammanfattning.....	3
1 Inledning.....	5
2 Bakgrund.....	5
3 Metodik.....	6
3.1 Provtagning.....	7
3.2 Analys.....	7
3.3 Spädningseffekter.....	8
4 Resultat och diskussion.....	9
4.1 Försöksperiod med konventionell mat.....	12
4.1.1 Förekomst av bekämpningsmedelsrester i urinprov.....	12
4.1.2 Matvalets betydelse för exponering av bekämpningsmedelsrester.....	14
4.2 Försöksperioden med ekologisk mat.....	15
4.2.1 Förekomst av bekämpningsmedelsrester i urinprov efter ekologisk konsumtion.....	15
4.3 Riskbedömning.....	16
4.3.1 Beräknat dagligt intag.....	16
4.3.2 Risk för kombinationseffekter.....	19
4.4 Osäkerheter.....	20
5 Slutsatser.....	20
6 Referenser.....	21

## Sammanfattning

IVL Svenska Miljöinstitutet har på uppdrag av Coop Sverige AB genomfört en mindre undersökning om huruvida en övergång från konventionella till ekologiska livsmedel kan ge någon mätbar effekt av halten växtskyddsmedel i kroppen. Studien har utförts på en trebarnsfamilj, som vanligtvis inte äter ekologisk mat. Familjen fick först äta konventionell, icke-ekologisk odlad mat och sedan endast ekologisk mat. Urinprover togs på alla familjemedlemmar under hela perioden och analyserades på sitt innehåll av bekämpningsmedelsrester.

Resultaten från undersökningen visar tydligt att vissa bekämpningsmedel tas upp i kroppen genom födan. Genom att välja ekologiska produkter kan man till stor del undvika att få i sig dessa kemikalier genom maten. Jämfört med perioden då familjen åt konventionellt odlad mat så sjönk koncentrationerna av bekämpningsmedelsrester med i genomsnitt en faktor 6.7 under perioden då familjen åt ekologisk mat. Särskilt barnen hade lägre koncentrationer under perioden med ekologisk mat. För föräldrarna sjönk halterna av de flesta, dock inte alla testade bekämpningsmedel.

Inom EU gäller sedan 1 september 2008 samma gränsvärden för bekämpningsmedelsrester i eller på livsmedel. Samma gränsvärden gäller också för importerade livsmedel. Livsmedelsverket ansvarar för årliga kontroller av bekämpningsmedelsrester i vegetabiliska och animaliska livsmedel. Enligt Livsmedelsverkets bedömning så innebär det normalt sett inte någon hälsorisk att vid enstaka tillfällen äta ett livsmedel som har en halt av ett ämne som ligger över gränsvärdet.

Det ämne som påträffades i högst halt var klormekvatklorid (CCC) i ett prov från det yngsta barnet. Baserat på uppgifter i matdagboken skulle detta kunna förklaras av att barnet hade ätit mer spannmålsprodukter, såsom gröt, bröd och pasta, jämfört med de vuxna familjemedlemmarna. Klormekvatklorid används som stråförkortningsmedel i odling av spannmål.

De uppmätta halterna i urinen visar att bekämpningsmedel finns i kroppen men att halterna är låga och vid omräkningar uppskattas de med god marginal ligga under ADI-värdet (acceptabelt dagligt intag), som är den största mängd av ett ämne som en människa kan få i sig dagligen under hela sin livstid utan hälsorisk. Det är följaktligen osannolikt att en enskild substans skulle medföra någon risk för människor. Dock är det system som idag används för riskbedömning av kemikalier anpassat för ett ämne i taget. Det finns alltså ingen godkänd metod för att göra en samlad bedömning av effekten av flera olika kemikalier samtidigt (s k kombinationseffekter, populärt benämnd "cocktaileffekten"). Det finns en medvetenhet om att detta är en stor brist. Riksdagens fastställda miljö kvalitetsmål kring en "Giftfri Miljö" innebär att mängden ämnen i miljön inte ska hota miljön eller människors hälsa. Det finns fortfarande stor potential vad gäller att nå målsättningarna inom Giftfri miljö på nationell nivå.

Studien illustrerar tydligt att maten vi äter är en exponeringsväg för kemikalier. Särskilt för barn, som äter och andas mer i förhållande till sin kroppsvikt, så resulterar samma exponering i högre koncentrationer av kemikalier i deras kroppar än hos vuxna (Keml

2014). Genom att äta ekologiska matvaror minskar halterna av ett antal bekämpningsmedel och även antalet ämnen som man annars exponeras för via maten och därmed också risken för långtids- och kombinationseffekter. Genom att välja ekologiska produkter bidrar man också till att minska spridningen av kemikalier i miljön samt värnar om dem som arbetar på frukt- eller grönsaksodlingarna. Människans totala kemikaliebelastning beror dock även på andra livsstilsfaktorer och val av produkter. För att kunna göra en fullständig bedömning av hur den totala kemikaliebelastningen påverkas av valet av mat krävs en mer omfattande studie där man undersöker exponeringen för ett större antal kemiska ämnen hos ett större antal individer.

## Ordlista

Bekämpningsmedel	Kemikalie som är avsedd för att döda, förhindra framväxt av, eller på annat sätt reglera tillväxt av skadliga organismer.
Växtskyddsmedel	Bekämpningsmedel som huvudsakligen används inom jordbruket.
ADI	Acceptabelt dagligt intag – den mängd av ett ämne som anses säkert att få i sig varje dag utan risk för negativa hälsoeffekter
Kombinationseffekt	Effekt som uppstår på grund av att kemikalier samverkar med varandra och tillsammans ger upphov till en starkare eller svagare effekt än vad de skulle få var för sig.
Cocktail effekter	Annan benämning för kombinationseffekter.
Human exponering	När en människa utsätts för en kemisk substans t ex via maten eller genom användning av produkter som innehåller kemikalier.
Konsumtion	Intag av föda eller andra livsmedel (i denna kontext).
Hormonstörande ämne	Ämne som kan påverka hormonbalansen i kroppen, t ex fortplantningsförmågan.
Konventionellt odlad mat	Mat som inte odlas ekologiskt, ofta med användning av konstgödsel och kemiska bekämpningsmedel.
Ekologisk mat	Mat som odlas på ekologiskt sätt, fritt från konstgödsel och kemiska bekämpningsmedel.
Metabolit	Ett kemiskt ämne som bildas när ett annat kemiskt ämne (modersubstans) bryts ned.

## 1 Inledning

IVL Svenska Miljöinstitutet har på uppdrag av Coop Sverige AB genomfört en undersökning av hur en förändrad mathållning till mer ekologiska livsmedel påverkar exponeringen för växtskyddsmedel. Studien har utförts på en familj, som vanligtvis inte äter ekologisk mat.

## 2 Bakgrund

Växtskyddsmedel används inom jordbruket främst för att skydda grödor från angrepp av svamp, insekter och konkurrerande växter men även för att påverka växtens utseende.

De aktiva substanserna som får finnas i ett bekämpningsmedel godkänns på EU-nivå, men själva produkterna måste godkännas i varje medlemsstat. För att ett växtskyddsmedel ska få användas i Sverige måste ämnet genomgå en tillståndsprövning hos Kemikalieinspektionen (KemI). Ett godkännande sker efter samråd med bland annat Livsmedelsverket. Detta förfarande innebär att det inom EU kan vara stora skillnader mellan olika medlemsstater vilka produkter som är godkända att användas för samma frukt eller gröda. Att ett ämne inte är godkänt i Sverige skall alltså inte nödvändigtvis tolkas som att det är farligt, utan att det kan lika väl bero på att inget företag har ansökt om tillstånd för användning av ämnet i Sverige. Inom EU gäller sedan 1 september 2008 samma gränsvärden för bekämpningsmedelsrester oavsett om det tränger in i eller lägger sig på ytan av ett livsmedel. Samma gränsvärden gäller också för importerade livsmedel. Gränsvärdet är den maximala mängd av ett ämne (mg/kg) som tillåts i ett livsmedel och ska ta hänsyn till säkerheten för alla konsumentgrupper, inklusive spädbarn, barn och högkonsumenter av frukt och grönsaker, t ex vegetarianer. Gränsvärden fastställs för olika aktiva ämnen och för olika produkter, vilket innebär att ett gränsvärde för ett visst ämne kan skilja sig mellan till exempel ett äpple och en apelsin.

Livsmedelsverket ansvarar för årliga kontroller av bekämpningsmedelsrester i vegetabiliska och animaliska livsmedel. Resultaten från undersökningen 2011-2012 visar att rester av bekämpningsmedel hittades i 86 % av proverna från frukter och i 46 % av proverna från grönsaker (Fohgelberg et al. 2014). Det var dock få prover som överskred gränsvärdena. Av 3313 stickprover av färska, frysta eller bearbetade grönsaker, frukt, spannmålsprodukter och animaliska produkter överskred 106 prover (3 %) EU:s gränsvärden. Flest överskridanden av gränsvärdet rapporterades i grönsaker, 54 av 954 prov (6 %). En rapport från Livsmedelsverket visar att svenska livsmedel innehåller mindre rester av bekämpningsmedel än importerade livsmedel samt att livsmedel från länder utanför EU oftare innehåller bekämpningsmedelsrester än livsmedel från EU-länder (Wannberg et al. 2013). Det är också vanligare att livsmedel från länder utanför EU överskrider de uppsatta gränsvärdena.

Människor som inte hanterar växtskyddsmedel i sitt yrke, utsätts primärt för dessa ämnen via maten (Lu et al 2001, 2006). Hur mycket växtskyddsmedel en person utsätts

för via maten beror på val av livsmedel samt hur stor mängd av livsmedlet personen i fråga äter.

Enligt Livsmedelsverkets bedömning så innebär det normalt sett inte någon hälsorisk att vid enstaka tillfällen äta ett livsmedel som innehåller ett ämne över gränsvärdet eftersom gränsvärden har satts med en säkerhetsmarginal. För akutgiftiga ämnen kan dock säkerhetsmarginalen vara mindre, särskilt för barn. Vid en sammanställning av resultaten från undersökningar som genomförts i olika länder inom Europa under år 2010 så hittades 79 av totalt 18243 prover (0.4 %) där en potentiellt akut risk av bekämpningsmedelsrester inte kunde uteslutas (EFSA 2013).

En kunskapssammanställning av flera studier som gjorts av Lunds universitet visar att förekomsten av rester av växtskyddsmedel är vanligare i konventionellt odlade livsmedel än i ekologiskt odlade (Buchholt och Persson 2006). Till skillnad från konventionella odlingar tillåter ekologiska odlingar inte användning av kemiska bekämpningsmedel. En studie av urinprov från 100 personer i Skåne visade på högre halter av bekämpningsmedel hos personer som till vardags inte åt ekologiska produkter jämfört med personer som föredrog ekologiska produkter (Littorin et al. 2005). En annan studie har visat att barn som äter ekologiskt odlad mat är mindre exponerade för bekämpningsmedel (Lu et al. 2006). Oates et al. (2014) visade att halterna av organofosfat-baserade växtskyddsmedel minskade med 89 % hos 13 vuxna efter en veckas diet med ekologisk mat

Avdelningen för Arbets- och miljömedicin vid Lunds universitet har på uppdrag av Naturvårdsverket genomfört studier av mänsklig exponering för bekämpningsmedel genom att mäta halterna av bekämpningsmedelsrester i urinen hos olika grupper av befolkningen. Slutsatsen av studierna är att rester av vissa växtskyddsmedel återfanns hos 90-100 % av deltagarna (Littorin et al. 2009; Littorin et al 2013).

### 3 Metodik

I föreliggande studie deltog en familj bestående av fem personer, två vuxna (40 och 39 år) och tre barn (12, 10 respektive 3 år) som vanligen äter konventionellt odlad mat. Försöket inleddes med en vecka då familjen åt konventionellt odlad mat. De två följande veckorna åt familjen ekologisk mat. Under den senare perioden var alla matvaror ekologiska, dvs. såväl frukt och grönsaker som kött, fisk etc.

Andra hushållsnära produkter så som hygienartiklar, diskmedel och nya textilier kan innehålla det antibakteriella ämnet triklokarban. Vid nedbrytning av triklokarban i kroppen skapas bland annat metaboliten 3,5-dikloranilin (3,5-DKA) som även är en nedbrytningsprodukt av bekämpningsmedel (se tabell 1). För att underlätta utvärderingen av denna studie var det därför viktigt att även beakta denna typ av exponering under de veckor familjen intog ekologisk mat. Under försöksveckorna med ekologiskt odlad mat byttes därför tvättmedlen ut. Familjen uppmanades också att inte använda nyinköpta kläder, sängkläder eller handdukar under denna period. Pappan i familjen använder snus som byttes ut till ekologiskt. När det gäller hygienprodukter, som schampo, balsam och hudvårdsprodukter använde familjen redan innan studien miljöanpassade produkter.

### 3.1 Provtagning

Morgonurin samlades in dagligen under hela försöksperioden, dels för att underlätta för familjen genom att etablera en rutin och dels för att ha ett större urval av prover att kunna analysera. Ett av barnen använde blöja vid försökets början vilket medförde att tidpunkten för provtagningen varierade från dag till dag. Familjen skrev dagbok över vad de åt varje dag. Urinprover från den första respektive den sista veckan analyserades (Figur 1). Baserat på informationen i matdagböckerna analyserades fyra urinprover per person och vecka, dvs. 8 prover per person eller totalt 20 urinprover insamlade då familjen åt konventionell mat och 8 prover per person eller totalt 20 urinprover insamlade då familjen åt ekologiskt odlad mat.

	Familjen äter som vanligt							Familjen äter ekologiskt odlad mat													
Period:	Period 1.							Period 2.													
Vecka:	Vecka 1.							Vecka 2.							Vecka 3.						
Dag:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
	Provtagning														Provtagning						

Figur 1. Genomförande av provtagning.

### 3.2 Analys

Samtliga urinprover analyserades med avseende på förekomst av 12 olika bekämpningsmedelsrester (Tabell 1) vid IVL:s laboratorium i Stockholm. Urvalet av ämnen baserades på tidigare rapporterade erfarenheter av vilka ämnen man hittat i olika födoämnen och i urinprov från människa (Littorin et al. 2009; Littorin 2011). Analysmetoderna är redovisade i Bilaga A. Detaljerad information om de analyserade ämnena finns i Bilaga B, tabell B1.



**Tabell 1.** Bekämpningsmedelsrester som analyserats i morgonurin. Där en metabolit (nedbrytningsprodukt) anges har denna analyserats istället för ursprungssubstansen.

Bekämpningsmedel	Metabolit	Funktion	Finns till exempel i:
<u>MCPA</u>		Herbucid	citrusfrukter
Etylenbisditiokarbamater	<u>ETU</u>	Fungicid	vin, vindruvor och russin
<u>Atrazine</u>		Herbucid	ogräsbekämpningsmedel
Klorpyrifos	<u>3,5,6-Trikloro-2-pyridinol (TCP)</u>	Insekticid	vin, vindruvor, russin, apelsiner
<u>Tiabendazol</u>		Fungicid	äpplen, päron, apelsiner
Till exempel iprodion, diuron, vinklozolin	<u>3,5-DKA</u>	Fungicid	sallad, vin, vindruvor, tomater
<u>Boskalid</u>		Fungicid	tomater, jordgubbar
<u>2,4-Diklorfenoxiättiksyra (2,4-D)</u>		Herbucid	ogräsbekämpningsmedel
Pyretroider, till exempel cypermethrin, esfenvalerate	<u>3-PBA</u>	Insekticid	spannmål, frukt och grönsaker
<u>Propamokarb</u>		Fungicid	gurka, sallad
<u>Klormekvatklorid (CCC)</u>		Stråförlängningsmedel (Tillväxthämmande)	druvor, spannmålsprodukter
<u>Mepikvat</u>		Stråförlängningsmedel (Tillväxthämmande)	spannmålsprodukter, kaffe

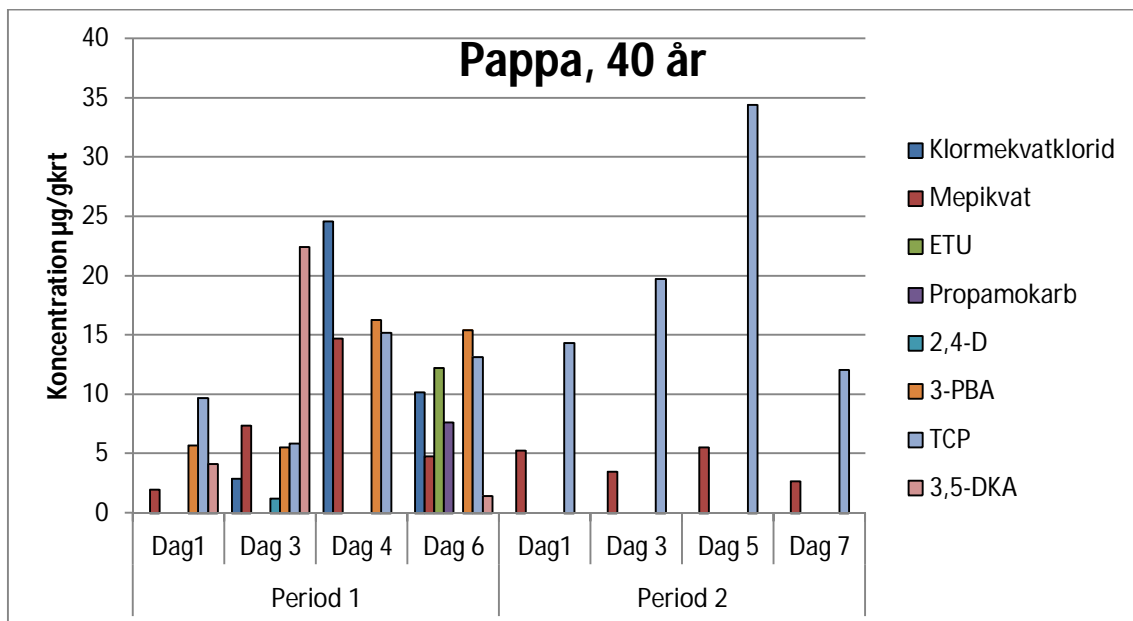
### 3.3 Spädningseffekter

Koncentrationen av kemikalier och andra ämnen i urinen är, förutom intaget av ämnet i fråga även starkt beroende av hur pass utspädd urinen är, vilket bland annat beror på hur mycket en person har ätit och druckit innan provtagningen. För att möjliggöra jämförelser av koncentrationer mellan olika tider på dygnet, mellan olika dagar samt mellan individer är det därför nödvändigt att ta hänsyn till dessa spädningseffekter i presentationen av resultaten. Olika metoder används vid rapporteringen av halter i urin, exempelvis densitetsjustering eller justering för kreatinin-innehållet. Metoderna har jämförts i studier och anses generellt vara likvärdiga (Haddow et al. 1994). I denna studie har vi justerat koncentrationerna utifrån kreatinin-innehållet genom att dela den uppmätta koncentrationen av en substans med uppmätt koncentration kreatinin i urinen, vilket ger en koncentration uttryckt i  $\mu\text{g/g}$  kreatinin ( $\mu\text{g/gkrt}$ ). Carrieri et al. (2000) tog fram en korrelationsfaktor på 1.48 för att jämföra olika normeringsmetoder med varandra. I de fall andra studier har använt densitetsjusterade värden har vi därför räknat om dessa enligt:  $C_{\text{densitet}} (\mu\text{g/L}) \times \frac{1}{1.48} = C_{\text{kreatinin}} (\mu\text{g/gkrt})$ , för att jämföra med uppmätta halter i föreliggande studie.

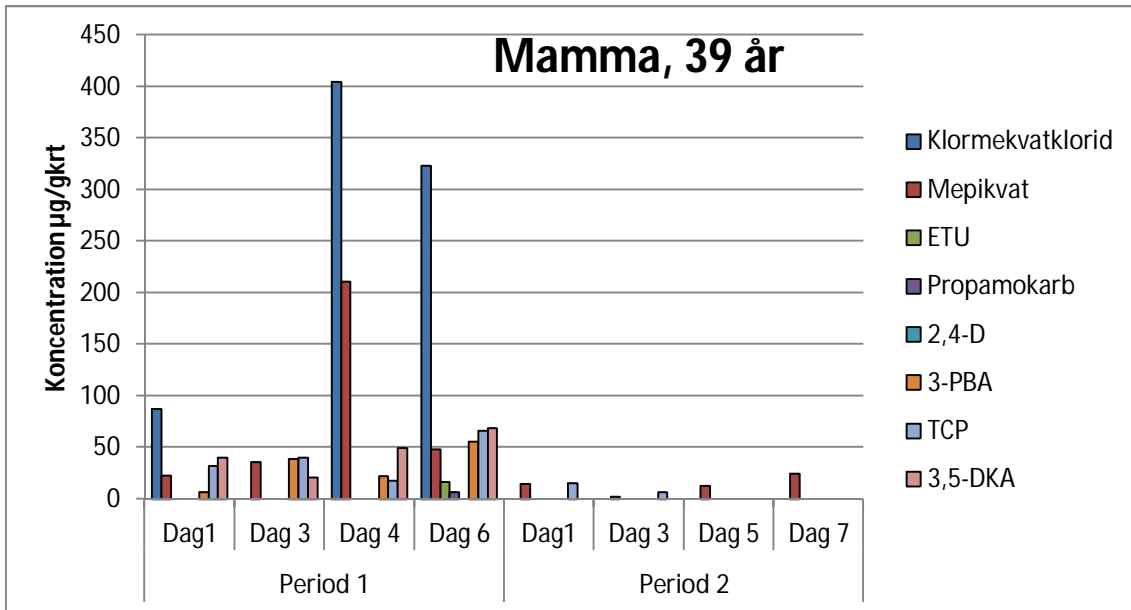
## 4 Resultat och diskussion

Resultaten från undersökningen visar att exponeringen för bekämpningsmedel minskade när familjen övergick från konventionell till ekologisk mat (figur 1-5; notera de olika skalorna på y-axeln för de olika familjemedlemmarna). I genomsnitt minskade koncentrationerna med en faktor 9.5 under perioden med ekologisk mat. Minskningen var i genomsnitt något större hos barnen (faktor 12) än hos de vuxna (faktor 9), dock stod det minsta barnet och mamman för de största minskningarna (faktor 27 respektive 25). Störst minskning observerades för 3,5-DKA (faktor 22), CCC (faktor 18) samt 3-PBA (faktor 15), medan endast begränsad skillnad (faktor 2-3) uppvisades för ETU, propamokarb och 2,4-D. Medan barnen och mamman uppvisade lägre koncentrationer av TCP och mepikvat under perioden med ekologisk mat hade pappan lika höga eller högre halter av dessa substanser som under perioden med konventionell mat. Dessa bekämpningsmedelsrester har i tidigare studier kopplats till intag av konventionellt odlad vin (TCP) respektive kaffe (mepikvat).

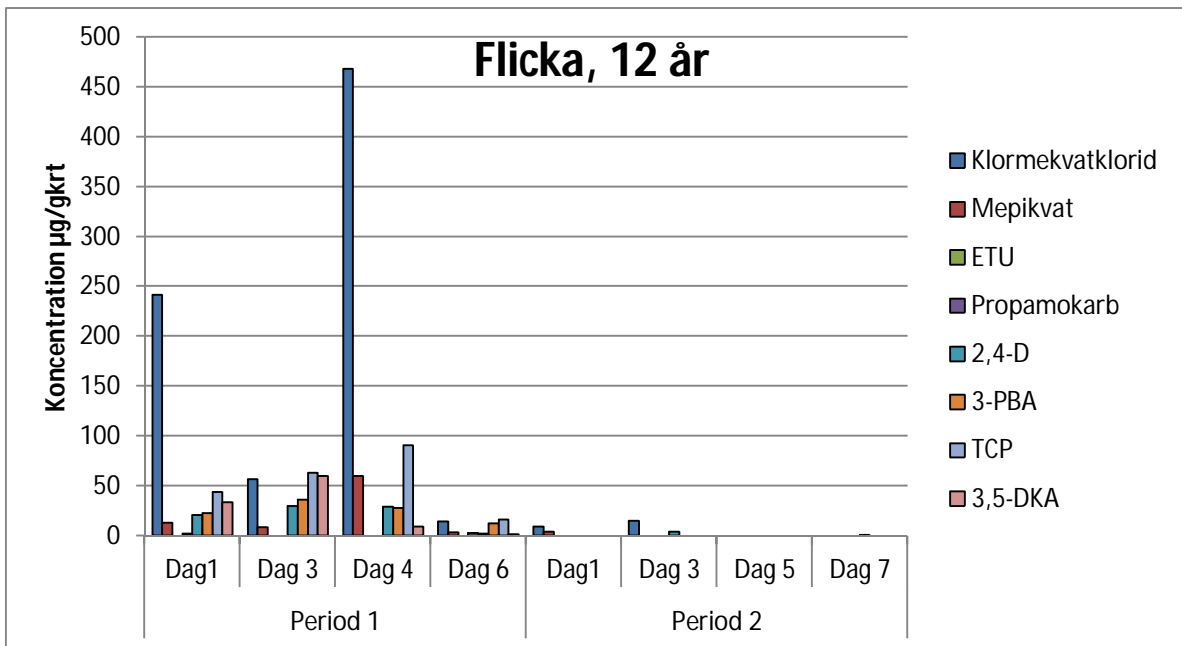
Nedan presenteras en sammanfattning av resultaten från studien. Samtliga resultat finns redovisade i Bilaga B, tabell B2. Samtliga redovisade koncentrationer i rapporten är normerade efter kreatinin. Vid beräkning av medianen har värden under detektionsgränsen betraktats som motsvarande halva detektionsgränsen.



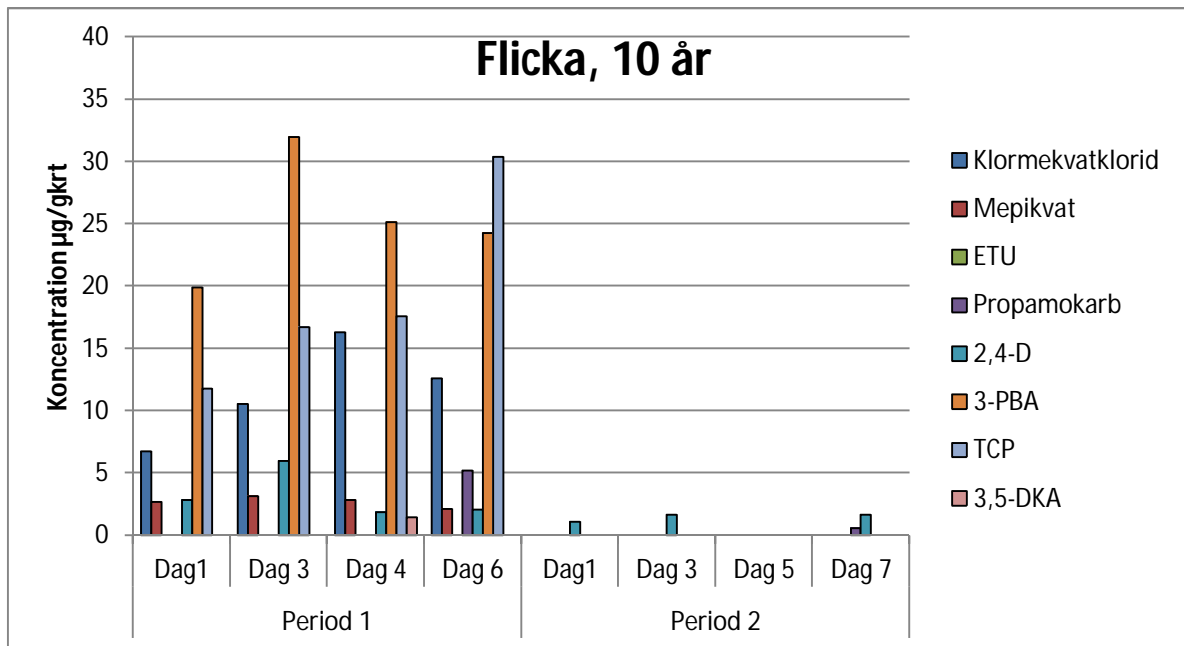
**Figur 1.** Koncentration av bekämpningsmedelsrester i urinprov från pappan i familjen under perioden med konventionell respektive ekologisk mat.



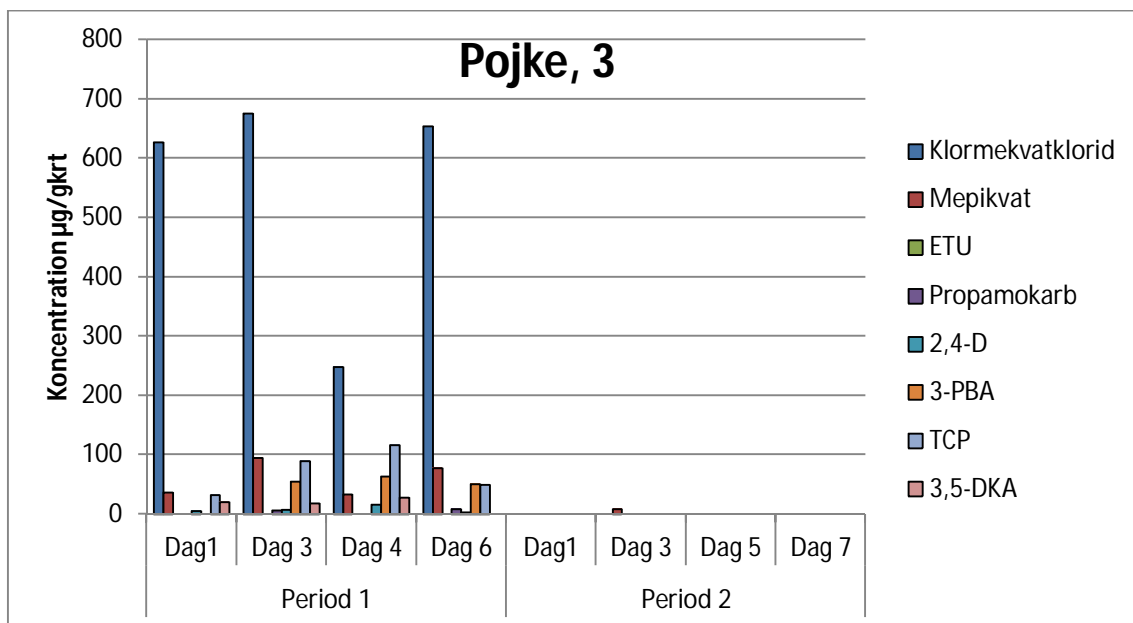
**Figur 2.** Koncentration av bekämpningsmedelsrester i urinprov från mamman i familjen under perioden med konventionell respektive ekologisk mat.



**Figur 3.** Koncentration av bekämpningsmedelsrester i urinprov från det äldsta barnet i familjen under perioden med konventionell respektive ekologisk mat.



**Figur 4.** Koncentration av bekämpningsmedelsrester i urinprov från mellanbarnet i familjen under perioden med konventionell respektive ekologisk mat.



**Figur 5.** Koncentration av bekämpningsmedelsrester i urinprov från det yngsta barnet i familjen under perioden med konventionell respektive ekologisk mat.

## 4.1 Försöksperiod med konventionell mat

Under den period då familjen åt konventionellt odlad mat hittades 8 av de 12 analyserade bekämpningsmedelsresterna i något urinprov (tabell 2). För två av barnen låg medianhalten över detektionsgränsen för 7 bekämpningsmedelsrester och för ett av barnen samt båda föräldrarna låg medianhalten över detektionsgränsen för 5 olika bekämpningsmedelsrester.

**Tabell 2.** Bekämpningsmedelsrester som hittats i urinprover vid intag av konventionellt odlad mat. Värdena är justerade för kreatinin-innehållet och anges i µg/gkrt. Kommentarer beskriver hos vilka familjemedlemmar de analyserade ämnen har återfunnits.

Bekämpningsmedel	Metabolit	Median (µg/g krt)	Intervall µg/g krt)	Detektionsfrekvens	Detektionsgräns µg/g krt)	Kommentar
Etylenbis-ditiokarbamater	ETU	<LOD	<LOD – 17	2/20	0.55-6.7	Enbart hos vuxna
Klorpyrifos	TCP	31	6-116	20/20	1.3-17	Hos samtliga familjemedlemmar
T.ex. iprodion, diuron, vinklozolin	3,5-DKA	13	<LOD-69	12/20	0.5-5.6	Generellt förekommande hos alla personer utom ett barn
2,4-D		2.0	<LOD-29	13/20	0.25-3.0	Alla prover från barnen och ett prov från en vuxen
Pyretroider, t.ex. cypermethrin, esfenvalerate	3-PBA	24	<LOD-63	19/20	1.2-15	Hos samtliga familjemedlemmar
Propamokarb		<LOD	<LOD-8	7/20	0.11-1.4	I enstaka prover hos samtliga familjemedlemmar
Klormekvatklorid (CCC)		41	<LOD-675	18/20	1.2-15	Hos samtliga familjemedlemmar
Mepikvat		14	2-211	20/20	0.95-12	Hos samtliga familjemedlemmar

### 4.1.1 Förekomst av bekämpningsmedelsrester i urinprov

**TCP** hittades i samtliga 20 prover i koncentrationer mellan 6 och 116 µg/g krt. TCP är en nedbrytningsprodukt (metabolit) till klorpyrifos, en insekticid som används inom frukt- och grönsaksodling. Sedan 2008 finns inga godkända växtbekämpningsmedel på den svenska marknaden som innehåller klorpyrifos, men det finns däremot inom EU (EU:s pesticid-databas). Data tyder dock på en spridd användning. I en undersökning av bekämpningsmedelsrester i urinprover från 128 kvinnor som genomfördes 2010 i Skåne hittades TCP i alla prover och i högre halter hos vegetarianer jämfört med icke-vegetarianer (Littorin et al 2013). I Livsmedelsverkets undersökningar är klorpyrifos en av de vanligast förekommande bekämpningsmedelsresterna i citrusfrukter (Fohgelberg et al 2014). TCP har även uppmätts i urin i en tidigare studie, i halter på upp till 4.3

ng/ml (Littorin et al 2011), vilket med korrelationsfaktorn 1.48 motsvarar 2.9 µg/gkrt, dvs något lägre än i denna studie

**Mepikvat** hittades i samtliga 20 prover. Mepikvat förekom i högst koncentrationer hos det yngsta barnet (median: 57 µg/g krt), vilket baserat på uppgifter i matdagboken skulle kunna förklaras av ett högre intag av fler olika spannmålsprodukter hos det yngsta barnet. Substansen förekom även hos de andra två barnen, om än i lägre halter. Att mepikvat förekom i föräldrarnas urin kan möjligen förklaras av att båda dessa drack kaffe under perioden, och pappan även snusade, då tidigare studier har kopplat samman mepikvat till kaffekonsumtion och tobaksrökning (Littorin et al 2013). Enligt matdagboken hade mamman i familjen en betydligt högre konsumtion av kaffe, vilket också speglas av hennes högre koncentration av mepikvat jämfört med pappan. En dag finns en notering att mamman drack 10 koppar kaffe. Halten av mepikvat i prover som analyserades på morgonen samma dag och efterföljande morgon (dvs. innan respektive efter intag) ökade från 36 till 211 µg/g krt, vilket var det enskilt högsta uppmätta värdet bland samtliga prover. Mepikvat är ett tillväxthämmande medel som används på spannmål och inom kaffeodlingar. Ämnet är godkänt för användning i Sverige.

**Klormekvatklorid (CCC)** (som används främst inom spannmålsodling) hittades i 18 av de 20 analyserade proverna, i halter inom intervallet 2.9-675 µg/g krt (median: 41 µg/g krt). De högsta uppmätta halterna av CCC återfanns hos det yngsta barnet (median 640 µg/gkrt), vilket skulle kunna förklaras av att detta barn har ett högre intag av spannmålsprodukter i förhållande till sin kroppsvikt än de övriga familjemedlemmarna, för vilket visst stöd kan återfinnas i matdagboken. CCC är, likt mepikvat, ett tillväxthämmande medel som används inom bland annat spannmålsodling som stråförlängningsmedel för att inte säden ska lägga sig ner på åkern. I Sverige finns endast ett godkänt preparat med CCC. Enligt det Europeiska livsmedelsverket EFSA är CCC den vanligaste förekommande bekämpningsmedelsresten som hittas i havre och i vindruvor från Indien (EFSA 2010). Littorin et al (2011) har tidigare påvisat CCC i urin i densitetsjusterade halter på upp till 19 ng/mL, motsvarande ca 13 µg/gkrt, vilket är något lägre än medianhalten i denna studie, dock inom samma intervall.

**3-PBA** hittades i 19 av de 20 analyserade proverna i koncentrationer (5.5-63 µg/g krt) 3-PBA är en nedbrytningsprodukt till flera pyretroider som används mot insekter både inom jordbruket och för hemmabruk. 3-PBA har i tidigare studier kunnat kopplas till ett högt intag av frukt och bär (Littorin et al 2013). Det finns misstankar om att hög exponering av pyretroider kan ha hormonstörande effekter (Forslund 2012). Densitetsjusterade halter av 3-BPA på upp till 4 ng/ml (motsvarande ca 2.7 µg/gkrt) har tidigare uppmätts i en svensk studie (Littorin et al 2009), dvs strax under de halter som uppmätts i denna studie.

**3,5-DKA** hittades över detektionsgränsen i 15 av de 20 analyserade proverna i koncentrationer (1.4 – 69 µg/g krt), i nästan alla prov hos alla familjemedlemmar utom hos det 10-åriga barnet. En möjlig förklaring är att detta barn inte åt alla grönsaker som övriga i familjen gjorde. 3,5-DKA är en metabolit från flera olika typer av fungicider som till exempel iprodion, vinklozolin och procymidon som används vid odling av grönsaker såsom sallad, tomater och vindruvor. Inget av dessa växtskyddsmedel är dock godkänt för användning inom Sverige av KemI (Bekämpningsmedelsregistret) och endast ett (iprodion) inom vissa EU-länder (EU:s pesticiddatabas). Då ursprunget på

de grönsaker som familjen ätit under perioden är okänt går det inte att säkerställa modersubstansen. I en tidigare studie har intag av vindruvor/russin kunnat kopplas till halten av 3,5-DKA (Littorin et al. 2009) men enligt matdagboken åt alla i familjen vindruvor alternativt drack vin. 3,5-DKA har tidigare påträffats i urin i halter på upp till 30 ng/ml d.j. (Littorin et al 2009), vilket motsvarar ca 20 µg/gkrt, dvs i samma storleksordning som halterna i denna studie.

**2,4-D** hittades över detektionsgränsen i 13 av de 20 analyserade proverna i koncentrationer (1.2-29 µg/g krt), och med undantag för ett prov hos en vuxen, enbart hos barnen. Vi har inte med hjälp av matdagboken kunnat hitta någon förklaring till denna skillnad. I en tidigare undersökning hittades höga halter av 2,4-D i bladgrönsaker som sallad och spenat, frukt och bär. Det är möjligt att barnen har exponerats för 2,4-D via importerade frukter och grönsaker då detta ogräsbekämpningsmedel inte är godkänt för användning i Sverige (Bekämpningsmedelsregistret) men däremot i flera EU-länder (EU:s pesticiddatabas). Det används i fältodling, frukt- och grönsaksodlingar. I en del varmare länder används 2,4-D i citrusodlingar direkt på frukten för att styra tillväxt och mognad (Littorin et al. 2009). I en tidigare studie har 2,4-D påträffats i urin i densitetsjusterade halter på upp till 11ng/ml (Littorin et al 2009), vilket är jämförbart med våra uppmätta halter (motsvarar ca 7.4 µg/gkrt med korrelationsfaktorn 1.48).

**Propamokarb** hittades i sju av de analyserade proverna i koncentrationer mellan 2.2 och 8.0 µg/g krt. Propamokarb används vid grönsaksodling där två godkända produkter finns för användning i Sverige.

**ETU** hittades i två av de analyserade proverna, där den högsta uppmätta halten (17 µg/g krt) ETU är en nedbrytningsprodukt av etylenbisditiokarbamater (t ex mankozeb och maneb) vilka har använts mot bladmögel på till exempel potatis. Endast ett växtskyddsmedel med etylenbisditiokarbamater är godkänt för användning i Sverige (Bekämpningsmedelsregistret). Tidigare studier har kunnat koppla förhöjd halt av ETU till konsumtion av vin dagarna före provtagningen (Littorin et al 2009). ETU är misstänkt cancerframkallande (Kemi 2008a). Tidigare har densitetsjusterade halter på upp till 9.4 ng/ml (motsvarande 6.4 µg/gkrt) uppmätts i urin (Littorin et al. 2009).

#### 4.1.2 Matvalets betydelse för exponering av bekämpningsmedelsrester

De skillnader mellan olika familjemedlemmar avseende förekomst av bekämpningsmedel i urinen som påvisades kan i vissa fall förklaras med hjälp av matdagboken. Som framgår i exemplen ovan finns vissa belägg för att det yngsta barnets höga halter av CCC kan ha ett samband med hög konsumtion av spannmål i förhållande till kroppsvikten. Likaså finns visst stöd i matdagboken för att mammans höga halt av mepikvat vid ett provtagningstillfälle kan bero på hög konsumtion av kaffe dagen innan provtagningstillfället. Matdagbokens utformning tillåter dock inga långtgående slutsatser med avseende på sambandet mellan matval och halter. För att kunna göra sådana jämförelser krävs mer detaljer, såsom exakt kvantitet samt ursprung av de råvaror som konsumerats.

## 4.2 Försöksperioden med ekologisk mat

Jämfört med perioden med intag av konventionellt odlad mat så sjönk både halterna och antalet detekterade bekämpningsmedelsrester under perioden då familjen åt ekologisk mat (figur 1-5; notera de olika skalorna på y-axeln för de olika familjemedlemmarna). Under denna period hittades 5 av de 12 analyserade bekämpningsmedelsresterna i halter över detektionsgränsen i något urinprov (tabell 3). För det yngsta barnet var medianen under detektionsgränsen för alla analyserade ämnen. För föräldrarna var det halterna av TCP och mepikvat som inte förändrades jämfört med perioden med konventionell mat. Dessa bekämpningsmedelsrester kan kopplas till intag av vin respektive kaffe, trots att det var ekologiska produkter.

**Tabell 3.** Bekämpningsmedelsrester som hittats i urinprover vid intag av ekologiskt odlad mat ( $\mu\text{g/gkrt}$ ). I kommentarsfältet anges i vilken utstäckning bekämpningsmedelsresterna fanns hos barn och/eller hos vuxna.

Bekämpningsmedel	Metabolit	Median ( $\mu\text{g/gkrt}$ )	Intervall ( $\mu\text{g/gkrt}$ )	Detektionsfrekvens	Detektionsgräns ( $\mu\text{g/gkrt}$ )	Kommentar
Klorpyrifos	TCP	<LOD	<LOD -34	6/20	1.3-13	Enbart hos vuxna
2,4-D		<LOD	<LOD -4.1	5/20	0.2-2.4	Hos två av barnen
Propamokarb		<LOD	<LOD -0.6	1/20	0.1-0.5	Ett barn
CCC (Klormekvatklorid)		<LOD	<LOD -15	2/20	0.8-12	Ett barn
Mepikvat		3.6	<LOD -25	10/20	0.8-9.5	I alla prover från de vuxna samt i ett prov vardera från äldsta och yngsta barnet

### 4.2.1 Förekomst av bekämpningsmedelsrester i urinprov efter ekologisk konsumtion

Den mest påtagliga förändringen i koncentration i urinen efter ekologisk konsumtion observerades för **klormekvatklorid**, **CCC**, vars medianvärde (samtliga prov) sjönk från 41  $\mu\text{g/g}$  krt till under detektionsgränsen. Efter den ekologiska perioden kunde substansen endast detekteras i två urinprover från ett av barnen, med en högsta koncentration på 15  $\mu\text{g/g}$  krt, vilket kan jämföras med 675  $\mu\text{g/g}$  krt under perioden med konventionellt odlad mat.

**2,4-D** (ogräsbekämpningsmedel) hittades endast i 5 prov efter den ekologiska perioden jämfört med 13 prov under den första perioden, med detekterbara halter endast hos två av barnen. Medianvärdet sjönk från 2  $\mu\text{g/g}$  krt till under detektionsgränsen. Den högst uppmätta halten var likartad under de två perioderna, 1.7 ng/ml jämfört med tidigare 2.2 ng/ml.

Detektionsfrekvensen av **propamokarb** minskade från 7/20 till 1/20 och hittades efter den ekologiska perioden endast i ett prov hos ett av barnen och då i en koncentration nära detektionsgränsen.



**Mepikvat** hittades i halter över detektionsgränsen i samtliga prov från föräldrarna samt i ett prov från yngsta barnet. Högst halter uppvisades i proverna från mamman (median 14 µg/g krt, jämfört med 4.4 µg/g krt hos pappan). En skillnad i matintaget mellan de vuxna och barnen var att föräldrarna drack kaffe, öl och vin. Enligt noteringar i matdagboken (se avsnitt 4.1.2) skulle den högre frekvensen av prover med mepikvat från de vuxna möjligen kunna förklaras av intaget av kaffe. Det skulle i så fall innebära att kaffet, trots sin ekologiska märkning innehöll mepikvat. För att utreda om så är fallet skulle det krävas kompletterande analyser av det ekologiska kaffet.

**TCP** hittades i alla prov från pappan och i två prover från mamman men inte i något prov från barnen. Koncentrationerna i pappans urin var t o m något högre än under perioden med konventionellt odlad mat (17 respektive 11 µg/g krt). Tidigare studier har funnit att en koppling mellan konsumtion av vin och/eller vindruvor dagarna före provtagning och förekomsten av TCP i urinprov (Littorin et al 2011; Lövendahl och Arvin 2013), vilket förklaras av dess halveringstid på 27 timmar (Morgan et al 2005). Det är oklart huruvida det ekologiska vin som pappan enligt matdagboken drack under perioden innehöll TCP. I analogi med mepikvat och kaffe skulle det krävas kompletterande analyser av vinet för att utreda om halterna av TCP i pappans urin kan förklaras av intag av vin.

## 4.3 Riskbedömning

### 4.3.1 Beräknat dagligt intag

Acceptabelt dagligt intag (ADI) är den största mängd av ett ämne som en människa kan få i sig dagligen under hela sin livstid utan hälsorisk. ADI baseras på djurstudier och motsvarar den högsta dos som inte ger skadliga effekter hos den känsligaste arten. För att ta hänsyn till skillnader i känslighet inom och mellan arter så används en säkerhetsfaktor (vanligen 100) som det framtagna värdet divideras med. Uppgifter om gällande ADI för växtskyddsmedel inom EU återfinns i EU:s pesticiddatabas.

Det dagliga intaget av bekämpningsmedel kan uppskattas utifrån uppmätta koncentrationer i urin (Mage et al., 2004 och Remer et al., 2002). Vi har utifrån dessa ekvationer uppskattat det dagliga intaget av bekämpningsmedel för perioden med konventionellt odlad mat, för beräkningsmetoder, se bilaga C. Koncentrationer under detektionsgränsen har betraktats som ett intervall mellan noll och detektionsgränsen och vi har på så vis kunnat beräkna ett medianvärde på intaget per person, samt ett spridningsmått dels utifrån de olika mätningarna under perioden, dels utifrån detektionsgränsens värde. ADI anges vanligen i mg per kilo kroppsvikt och dag (mg/kg/d). I tabell 4 har vi räknat om värdena till µg per kg kroppsvikt och dag (µg/kg/d) för att det ska vara lättare att jämföra siffrorna. Figur 6 visar kvoten mellan det uppskattade intaget och det accepterade dagliga intaget.

Uppskattningarna visar att intaget ligger under ADI för samtliga bekämpningsmedelsrester (figur 6). De högsta dagliga intaget (median) uppskattades för klormekvatklorid (CCC) och gäller för mamman (4.08 µg per kg kroppsvikt och dag). Detta värde ligger 10 gånger under ADI. Det enskilt högsta uppskattade dagliga intaget

gäller för CCC hos den 12-åriga flickan (9.7 µg per kg kroppsvikt och dag), och motsvarar ett intag som är fem gånger lägre än ADI.

IVL-rapport U 5080 Human exponering av bekämpningsmedel från livsmedel

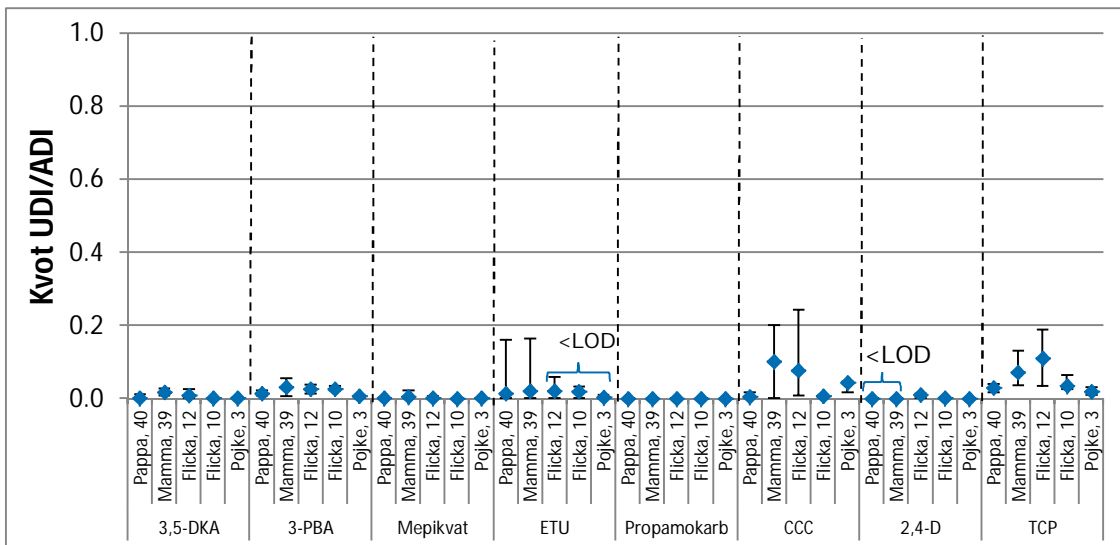
**Tabell 4.** Uppskattning av dagligt intag ( $\mu\text{g}$  per kg kroppsvikt och dag). Värdet som anges är medianvärdet och inom parentes anges minsta och högsta uppskattade dagliga intag. Uppskattningarna baseras på 4 prover per individ och substans. Halter under detektionsgränsen har antagits motsvara halva detektionsgränsen. I de fall samtliga halter låg under detektionsgränsen för en individ markeras detta med en asterisk (\*). Längst ner anges ADI, dvs acceptabelt dagligt intag, den mängd av ett ämne som anses säkert att få i sig varje dag utan risk för negativa hälsoeffekter.

<i>Individ, ålder (år)</i>	<i>Klorpyrifos (TCP)<sup>1</sup> (<math>\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}</math>)</i>	<i>2,4-D (<math>\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}</math>)</i>	<i>CCC (<math>\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}</math>)</i>	<i>Propamokarb (<math>\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}</math>)</i>	<i>ETU (<math>\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}</math>)</i>	<i>Mepikvat (<math>\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}</math>)</i>	<i>3-PBA<sup>2</sup> (<math>\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}</math>)</i>	<i>3,5-DKA<sup>3</sup> (<math>\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}</math>)</i>
<b>Pappa, 40</b>	0.3 (0.15-0.40)	0.01 (0-0.03)*	0.17 (0-0.64)	0.01 (0-0.2)	0.03 (0-0.32)	0.16 (0.05-0.38)	0.28 (0.14-0.42)	0.07 (0-0.58)
<b>Mamma, 39</b>	0.72 (0.35-1.31)	0.01 (0-0.04)*	4.08 (0-8.0)	0.01 (0-0.14)	0.04 (0-0.33)	0.83 (0.45-4.18)	0.6 (0.13-1.1)	0.89 (0.41-1.4)
<b>Flicka, 12</b>	1.1 (0.33-1.87)	0.52 (0.04-0.61)	3.1 (0.29-9.7)	0.02 (0-0.05)	0.04 (0-0.12)*	0.22 (0.07-1.24)	0.52 (0.25-0.74)	0.44 (0.03-1.24)
<b>Flicka, 10</b>	0.35 (0.24-0.63)	0.05 (0.04-0.12)	0.24 (0.14-0.34)	0.01 (0-0.11)	0.04 (0-0.07)*	0.03 (0-0.11)	0.51 (0.41-0.66)	0.02 (0-0.05)
<b>Pojke, 3</b>	0.19 (0.08-1.7)	0.02 (0.01-0.04)	1.7 (0.66-1.8)	0.01 (0-0.02)	0.01 (0-0.02)*	0.15 (0.09-0.25)	0.14 (0-0.17)	0.05 (0-0.07)
<b>ADI</b>	10	50	40	290	2	200	60 resp 20	50

<sup>1</sup>Värdet är inte korrigerat för att 70% utsöndras som TCP.

<sup>2</sup>Flera bekämpningsmedel är möjliga. ADI har angetts för cypermetrin och esfenvalerate.

<sup>3</sup>Flera bekämpningsmedel är möjliga. ADI har angetts för iprodion



**Figur 6.** Kvoten mellan uppskattat dagligt intag (UDI) och acceptabelt dagligt intag (ADI) av uppmätta bekämpningsmedel. En kvot <1 betyder att uppskattat intag är lägre än det accepterade intaget, dvs ingen risk. I beräkningen av medianvärden har värden under detektionsgränsen betraktats som halva detektionsgränsen. I de fall då samtliga värden låg under detektionsgränsen för en viss individ har detta markerats i figuren med <LOD.

#### 4.3.2 Risk för kombinationseffekter

Halterna som vi har hittat i urin under perioden med konventionellt odlad mat ligger långt under de acceptabla nivåerna, vilket innebär att det är osannolikt att en enskild substans skulle medföra någon risk för människor. Dock är systemet för riskbedömning av kemikalier anpassat för ett ämne i taget. Det finns alltså ingen godkänd metod för att göra en samlad bedömning av effekten av flera olika kemikalier samtidigt, dvs möjligheten att kemikalier samverkar med varandra och ger en starkare eller svagare effekt än vad de skulle få var för sig. Detta brukar benämnas kombinationseffekter eller populärt även "cocktail-effekten". Denna brist har uppmärksammats inom EU och arbete pågår för att utveckla modeller för att risken för sådana kombinationseffekter ska kunna bedömas bättre (för bekämpningsmedel se t.ex. EFSA 2013).

För närvarande finns det begränsat med studier som har undersökt kombinationseffekter, delvis för att det är svårt att designa sådana studier med hög tillförlitlighet. En dansk studie (Wohlfahrt-Veje et al. 2011) som utfördes på barn vars mödrar arbetade i växthus under de första två månaderna av graviditeten, visade att dessa barn hade lägre födelsevikt och högre andel kroppsfett vid 6-11 års ålder än motsvarande kontrollgrupp. Dessutom kom flickorna i puberteten tidigare än kontrollgruppen och hade vid 6-11 års ålder statistiskt signifikant sämre språkutveckling, sämre långtidsminne och långsammare motorik. Dessa effekter observerades trots att bara tillåtna bekämpningsmedel använts, att alla arbetskyddsåtgärder följts och att mödrarna, i enlighet med gällande lagstiftning, fått sluta arbeta med bekämpningsmedel när graviditeten var känd. Trots mycket detaljerad information om exponering kunde författarna inte identifiera vilka enskilda

eller grupper av bekämpningsmedel som var huvudorsaken, och de bakomliggande mekanismerna till de observerade effekterna är inte kända. Författarna påpekar också att det i produkterna även ingår andra kemikalier, som till exempel lösningsmedel och spridningsmedel, som skulle kunna orsaka eller bidra till effekter.

Det skall betonas att det är stor skillnad på att utsättas i tidigt fosterstadium via direkt kemikalieexponering och att utsättas indirekt via moderns födointag, eller i spädbarnsålder via eget födointag. De halter som växthusarbetare utsätts för är betydligt högre än de halter av bekämpningsmedel som vi får i oss via maten, men den danska studien visar ändå tydligt på brister i vårt nuvarande system för riskbedömning av kemiska ämnen.

Även i den yttre miljön finns det indikationer på förekomst av kombinationseffekter. Rundlöf et al (2012) visade t ex att svampmedel kan öka insektsmedels giftighet mot honungsbin.

Med tanke på hur lite vi idag känner till om kombinationseffekter av alla de olika kemiska ämnen som människan utsätts för i sitt dagliga liv, kan det vara klokt att tillämpa försiktighetsprincipen i detta avseende. Inom EU har man ännu inte beslutat om vad som ska räknas som hormonstörande egenskaper eller vilka metoder som ska användas för att testa om ett ämne är hormonstörande, vilket också försvårar riskutvärderingen (EU-kommissionen 2014). En förteckning av riskfraser för de bekämpningsmedel som uppmätts hos familjemedlemmarna i studien återfinns i Bilaga 2, tabell 3.

#### **4.4 Osäkerheter**

Utöver de osäkerheter som belysts ovan i form av brister i riskbedömningsprocessen då flera kemikalier samverkar vill vi också påpeka att undersökningens omfattning (fem personer av olika kön och ålder) är för liten för att man skall kunna dra långtgående slutsatser med vetenskaplig signifikans avseende hur stor betydelse en förändrad mathållning har för exponeringen av kemikalier. Som pilotstudie är undersökningen ändå intressant och kan utgöra ett bra underlag till fortsatta undersökningar.

### **5 Slutsatser**

Resultaten från denna studie visar att exponeringen för bekämpningsmedel minskar när man äter ekologiska produkter istället för konventionellt odlad mat, och tydliggör matens betydelse som exponeringsväg för kemikalier. I studien har vi kunnat befästa att koncentrationerna av valda bekämpningsmedel minskade med i genomsnitt en faktor 9.5 när familjen övergick till ekologisk mat, vilket sannolikt medför att deras totala kemikaliebelastning minskar. Barnens belastning minskade relativt sett mer än föräldrarnas vid omläggningen av maten, sannolikt på grund av deras högre intag av mat i förhållande till sin kroppsvikt. Samma exponering för kemikalier ger högre koncentrationer av kemikalierester i barns kroppar än hos vuxna (KemI 2014).

Genom att välja ekologiska matvaror minskar inte bara halterna utan även antalet bekämpningsmedel som man exponeras för och därmed också risken för långtids- och

kombinationseffekter. Dessutom bidrar man också till att minska spridningen av kemikalier i miljön samt värnar om dem som arbetar på frukt- eller grönsaksodlingar.

Beaktat att människan i sin vardag utsätts för en stor mängd andra kemiska ämnen beroende på val av föda, städmedel, hårschampo, inredning och annat är det svårt att göra en fullständig bedömning av hur mycket den totala kemikaliebelastningen minskat. För att göra en sådan kartläggning krävs en mer omfattande studie där man undersöker exponeringen för ett större antal kemiska ämnen på ett större antal individer.

## 6 Referenser

Buchholt M., Persson C. 2006. Ekotoxologi II, Lunds universitet.

Carrieri M, Trevisan A, Bartolucci GB. (2000) Adjustment to concentration-dilution of spot urine samples: correlation between specific gravity and creatinine. *International Archives of Occupational and Environmental Health* 2000; 74: 63-67.

EFSA (2013) European Food Safety Authority; The 2010 European Union Report on Pesticide Residues in Food. *EFSA Journal* 2013; 11 (3) : 3130.

Fohgelberg P, Jansson J och Omberg H (2014) Kontroll av bekämpningsmedelsrester i livsmedel 2011 och 2012 Livsmedelsverket rapport 5:2014

Forslund LC (2012) Pyretroider, en fara för miljö och människor? Självständigt arbete i biologi 15 p. Institutionen för biologisk grundutbildning, Uppsala universitet.

Haddow JE, Knight GJ, Palomaki GE, Neveux LM, Chilmonczyk BA. (1994) Replacing creatinine measurements with specific gravity values to adjust urine cotinine concentration. *CLIN. CHEM.* 40 (4) 562-564.

Kemikalieinspektionen (2008a) List of active substances in plant protection products which have been banned or withdrawn in Sweden during the period 1966 to 2000.  
<http://www.kemi.se/Documents/Bekampningsmedel/Vaxtskyddsmedel/List%20of%20substances%20banned%20or%20severily%20restricted%20in%20Sweden%201965-2000.pdf>

Kemikalieinspektionen (2008b) Sammanställning av protokoll om riktvärden för växtskyddsmedel i ytvatten. Version 2008-04-09.  
[http://www.kemi.se/Documents/Bekampningsmedel/Vaxtskyddsmedel/Protokoll\\_riktvarden\\_vaxtskyddsmedel.pdf](http://www.kemi.se/Documents/Bekampningsmedel/Vaxtskyddsmedel/Protokoll_riktvarden_vaxtskyddsmedel.pdf)

Kemikalieinspektionen (2014) Handlingsplan för en giffri vardag 2015-202. Skydda barnen bättre. Rapport 5/14

Lindh CH, Littorin M, Amilon Å, Jönsson BAG (2008) Analysis of phenoxyacetic acid herbicides as biomarkers in human urine using liquid chromatography/triple quadrupole mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 22: 143–150

Littorin, M., Lindh, C., Amilon, Å., Assarsson, E. och Jönsson B. (2005). Chlorophenoxy herbicides in urine from Swedish adults. International conference in memory of Olav Axelson. Ethical considerations and future challenges in occupational and environmental health. May 19-20, 2005. Borgholm, Sweden. Poster.

Littorin M., Lindh C., Amilon Å., Johansson G., Assarsson E., AG Jönsson B. (2009). Uppskattning av befolkning-ens exponering för kemiska bekämpningsmedel 2004-2008/2009. Rapport till Naturvårdsverket 2009. Avdelningen för Arbets- och miljömedicin, Lunds Universitet och Universitetssjukhuset i Lund.

Littorin M., Amilon Å., Maxe M., Axmon A., Jönsson BAG., Lindh C. (2011). Exponering för kemiska bekämpningsmedel hos landsbygdsbefolkning i Skåne 2010-11. Rapport till Naturvårdsverket 2011. Avdelningen för Arbets- och miljömedicin, Lunds Universitet och Universitetssjukhuset i Lund.

Livsmedelsverket (2012) Market Basket 2010 – chemical analysis, exposure estimation and health-related assessment of nutrients and toxic compounds in Swedish food baskets. Rapport nr 7.

Lu C., Knutson DE., Fisker-Andersen J, Fenske RA. (2001). Biological monitoring survey of organophosphorus pesticide exposure among pre-school children in the Seattle metropolitan area. *Environ Health Perspect* 109:299-303.

Lu C., Toepel K., Irish R., Fenske RA., Barr DB., Bravo R. (2006). Organic diets significantly lower children's dietary exposure to organophosphorus pesticides. *Environ Health Perspect* 114:260-263.

Lövendahl J, Arvin A (2013) Bekämpningsmedel i dricksvattenbrunnar och brunnsägare. Miljöförvaltningen, Landskrona stad, Rapport 2013:5.

Mage, D.T., Allen, R.H., Gondy, G., Smith, W., Barr, D.B., Needham, L.L., (2004). Estimating pesticide dose from urinary pesticide concentration data by creatinine correction in the Third National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES-III). *J. Exp. Anal. Environ. Epidemiol.* 14, 457–465.

Morgan MK, Sheldon LS, Croghan CW, Jones PA, Robertson GL, Chuang JC, Wilson NK, Lyu CW (2005) Exposures of preschool children to chlorpyrifos and its degradation product 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in their everyday environments. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* 15:297–309

Oates, L., Cohen M., Schembri A., Taskova R. (2014). Reduction in urinary organophosphate pesticide metabolites in adults after a week-long organic diet. *Environmental Research*, 132 pp 105-111

Remer, T., Neubert, A., Maser-Gluth, C., (2002). Anthropometry-based reference values for 24-h urinary creatinine excretion during growth and their use in endocrine and nutritional research. *Am. J. Clin. Nutr.* 75, 561–569.

Rundlöf M, Lundin O, Bommarco R (2012) Växtskyddsmedlens påverkan på biologisk mångfald i jordbrukslandskapet. CKB rapport 2012:2

Söderberg T. (2008) Växtskyddsmedel och miljöeffekter – rapport från projektet CAP:s Miljöeffekter. Jordbruksverket rapport 2008:3

Wennberg A, Jansson A, Ericsson B-G. (2013). Kontroll av bekämpningsmedelsrester i livsmedel 2010. Livsmedelsverket rapport nr 7.

Wohlfahrt-Veje C, Main KM, Schmidt IM, Boas M, Jensen TK, Grandjean P, Skakkebaek NE and Andersen HR. (2011) Lower birth weight and increased body fat at school age in children prenatally exposed to modern pesticides: a prospective study. *Environmental Health* 10:79.

### Databaser

EU Pesticide Database

[http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/pesticides\\_database/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/pesticides_database/index_en.htm)

Bekämpningsmedelsregistret

<http://webapps.kemi.se/BkmRegistret/Kemi.Spider.Web.External/Aemne>

### Webbsidor

EU Kommissionen 2014 Hormonstörande ämnen: What is the existing approach in the European Community?

[http://ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/strategy/euapproach\\_en.htm](http://ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/strategy/euapproach_en.htm)

## Bilaga A. Metodbeskrivning

### Provtagning

Samtliga urinprover från familjemedlemmarna lämnades i 250 ml burkar av polypropylen (PP). Proverna frystes in på plats i en bärbar frysbox för vidare leverans till IVL:s laboratorium i Stockholm.

### Provupparbetning

#### ***CCC, Mepikvat, ETU, Propamokarb, MCPA, 2.4-D och Atrazin***

Urinprov (6 ml) spikades med 20 µl av internstandarderna anilin-D<sub>5</sub> (1000 ng/ml), carbamazepine-<sup>13</sup>C<sup>15</sup>N (1000 ng/ml) samt ibuprofen-D<sub>3</sub> (1000 ng/ml). Till provet tillsattes även 1,5 g natriumklorid (NaCl) samt 6 ml acetonitril (ACN). Provet omblandades kraftigt i 30 sekunder och skakades i 30 minuter vid 1400 rpm. Supernatanten överfördes till en Oasis HLB kolonn (6cc, Waters) som konditionerats med 6 ml ACN. Supernatantet filtrerades genom kolonnen och ner i ett nytt provrör. Därefter indunstades supernatantet till torrhet under kvävgas vid 40°C. Provet återlöstes i 200 µl metanol:vatten (1:1) och centrifugerades innan det överfördes till vial med 250 µl:s insert för slutbestämning.

#### ***3-PBA, TCP, Tiabendazol och Boskalid***

Urinprov (6 ml) spikades med 20 µl av internstandarderna anilin-D<sub>5</sub> (1000 ng/ml), carbamazepine-<sup>13</sup>C<sup>15</sup>N (1000 ng/ml) samt ibuprofen-D<sub>3</sub> (1000 ng/ml). Provet hydrolyserades med 1.0 ml 10 M natriumhydroxid (NaOH) i 2 h vid 80°C. Efter hydrolysen fick provet svalna till rumstemperatur innan 6 ml metyl-tert-butyl eter (MTBE) tillfördes provet. Därefter omblandades provet kraftigt i 30 sekunder och skakades i 30 minuter vid 1400 rpm. Supernatanten indunstades till torrhet under kvävgas vid 40°C. Provet återlöstes i 200 µl metanol:vatten (1:1) och centrifugerades innan det överfördes till vial med 250 µl:s insert för slutbestämning.

#### ***3.5-DKA***

Urinprov (6 ml) spikades med 20 µl av internstandarderna anilin-D<sub>5</sub> (1000 ng/ml). Provet hydrolyserades med 1.0 ml 10 M NaOH i 2 h vid 80°C. Efter hydrolysen fick provet svalna till rumstemperatur innan 6 ml metyl-tert-butyl eter (MTBE) tillfördes provet. Därefter vortexades provet i 30 sekunder följt av skak i 30 minuter vid 1400 rpm. Supernatanten indunstades till torrhet under kvävgas vid 40°C. Provet återlöstes i 50 µl 50 mM borat-buffert följt av 50 µl 20 mM 3.5- dinotrobenzoyl klorid löst i ACN och späddes med 100 µl ACN samt överfördes till vial med 250 µl:s insert. Provet inkuberades i 60 minuter vid 60°C innan slutbestämning.



### ***Kreatinin***

Urinprov späddes 1000 gånger med MQ-vatten. 1 ml av det spädda provet överfördes till vial och tillfördes 50 µl internstandard carbamazepine-<sup>13</sup>C<sup>15</sup>N (1000 ng/ml) innan slutbestämning.

## **Slutbestämning**

### ***Analys av bekämpningsmedel***

Slutbestämningen av mängden bekämpningsmedel i proven utfördes på ett binary liquid chromatography (UFLC) system med auto injektion (Shimadzu, Japan). Den kromatografiska separationen genomfördes med gradienteluering på en C18 reversed phase kolonn (dimension 150 x 2,1 mm, 3 µm partikel storlek) (Atlantis, Waters) vid en temperatur på 35°C och ett flöde på 0.3 ml/minut. Mobilfasen bestod av 10 mM ättiksyra i vatten (A) samt metanol (B). Gradienten initierades sammansättningen 75% A och 25% B som hölls konstant i 1 minut. Efter 1 minut ökades andelen B linjärt till 95% på 11 minuter och bibehölls vid 95% B i ytterligare 5 minuter. Därefter sänktes andelen B till 25% på 1 minut och bibehölls i ytterligare 3 minuter innan en ny injicering påbörjades. Den totala analystiden uppgick till 20 minuter. UFLC-systemet var kopplat till en API 4000 triple quadrupole (MS/MS) (Applied Biosystems) med elektro spray ionization interface (ESI) som kördes i positiv och negativ mode.

### ***Analys av kreatinin***

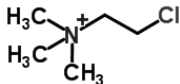
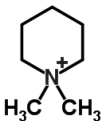
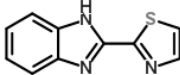
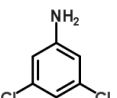
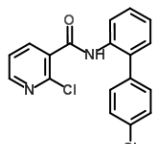
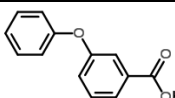
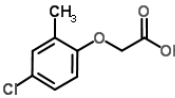
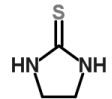
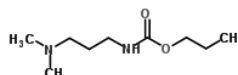
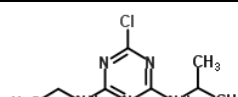
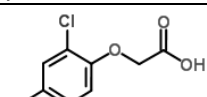
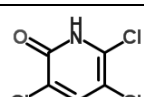
Slutbestämningen av mängden kreatinin i proven utfördes på en binary liquid chromatography (UFLC) system med auto injektion (Shimadzu, Japan). Den kromatografiska separationen genomfördes med gradienteluering på en fluorofenyl kolonn (dimension 50 x 2,1 mm, 3 µm partikel storlek) (PFPP, Restek) vid en temperatur på 35°C och ett flöde på 0.3 ml/minut. Mobilfasen bestod av 10 mM ättiksyra i vatten (A) samt metanol (B). Gradienten initierades med att mobilfas sammansättning på 100 % A och 0 % B. Andelen B ökades linjärt till 95% på 11 minuter och bibehölls vid 95% i ytterligare 5 minuter. Därefter sänktes andelen B till 0% på 1 minut och bibehölls i ytterligare 3 minuter innan en ny injicering påbörjades. Den totala analystiden uppgick till 20 minuter. UFLC-systemet var kopplat till en API 4000 triple quadrupole (MS/MS) (Applied Biosystems) med elektro spray ionization interface (ESI) som kördes i positiv mode.

## **Validering**

Ett prov från respektive familjemedlem spikades med 100 ng av samtliga studerade växtskyddsmedel innan provupparbetningen påbörjades. Dessa prov genomgick samma upparbetning som de prover som analyserades för bakgrunds nivåer av växtskyddsmedel från maten. Utöver dessa prover utfördes även en standardaddition till fyra prover från varje familjemedlem genom att det spikades med 10, 20, 50 respektive 100 ng av samtliga växtskyddsmedel efter att upparbetningen av proverna slutförts. Resultatet från spikningen innan provupparbetningen och från standardaddition efter provupparbetningen användes för att uppskatta jon-suppressionen samt återvinningen för analysmetoderna.

## Bilaga B. Kemisk och toxikologisk information

**Tabell B1.** Cas nr, kemisk struktur och log Kow för de bekämpningsmedel och nedbrytningsprodukter som analyserats.

Cas nr	Ämne	Förkortning	Struktur	Log Kow
999-81-5	Klormekvatklorid	CCC		-3.8
24307-26-4	Mepikvat	MQ		-2.47
148-79-8	Tiabendazol	-		2.88
626-43-7	3,5-Dikloranilin	3,5-DKA		2.7
188425-85-6	Boskalid	-		4.31
3739-38-6	3-Phenoxybenzoesyra	3-PBA		3.91
94-74-6	MCPA	MCPA		2.49
96-45-7	Etylentiourea	ETU		-0.66
24579-73-5	Propamokarb	-		1.12
1912-24-9	Atrazin	-		2.63
94-75-7	2,4-Diklorofenoksiättiksyra	2,4-D		2.59
6515-38-4	3,5,6-Trikloro-2-pyridinol	TCP		3.38

**Tabell B2.** Riskfraser (MSDS) vid hantering av koncentrat av de bekämpningsmedel som uppmätts i studien.

Bekämpningsmedel	Metabolit	Riskfraser vid hantering
Etylenbisditiokarbamater	ETU	Misstänks kunna skada det ofödda barnet Kan orsaka allergiska hudreaktioner Mycket giftigt för vattenlevande organismer
Klorpyrifos	TCP	Giftig vid förtäring Mycket giftig för vattenlevande organismer med långtidseffekter som följd
T.ex. iprodion, diuron, vinklozolin	3,5-DKA	Misstänks kunna orsaka cancer Mycket giftig för vattenlevande organismer med långtidseffekter som följd
2,4-D		Skadligt vid förtäring Kan orsaka allergiska hudreaktioner Orsakar allvarliga ögonskador Kan orsaka irritation i luftvägarna Skadliga långtidseffekter för vattenlevande organismer
Pyretroider, t.ex. cypermethrin, esfenvalerate	3-PBA	Giftig vid förtäring Mycket giftig för vattenlevande organismer med långtidseffekter som följd Kan orsaka allergiska hudreaktioner Giftig vid inandning
Propamokarb		Skadlig vid förtäring
Klormekvatklorid (CCC)		Skadlig vid förtäring Skadlig vid hudkontakt
Mepikvat		Skadlig vid förtäring Skadliga långtidseffekter för vattenlevande organismer

## Bilaga C. Analysresultat

Tabell C1. Kreatinin-normerad koncentration ( $\mu\text{g/g krt}$ ) av bekämpningsmedelsrester i urinprov samt koncentration av kreatinin från familjemedlemmarna under undersökningsperioderna. Då detektionsgränserna fastställts för icke-normerade prov blir dessa olika för olika prov då de normeras mot kreatinin. Längst ner anges graden av återvinning (%) för varje analyserad substans.

			CCC	Mepikv at	ETU	Propa- mokarb	2,4-D	3-PBA	TCP	3,5- DKA	Kreatinin (mg/L)
<b>Period 1</b>	Pappa	Dag 1	<0.6	2.0	<0.3	<0.1	<0.1	5.7	9.7	4.1	1795
		Dag 3	2.9	7.4	<0.5	<0.1	1.2	5.5	5.9	22	922
		Dag 4	25	15	<1.6	<0.3	<0.7	16	15	<1.3	318
		Dag 6	10	4.8	12.2	7.6	<0.3	15	13	1.4	859
	Mamma	Dag 1	88	23	<1.0	<0.2	<0.5	6.5	32	40	488
		Dag 3	<4.3	36	<1.9	<0.4	<0.9	39	40	21	257
		Dag 4	404	211	<2.3	<0.5	<1.0	22	18	49	220
		Dag 6	323	48	16.5	6.8	<0.6	56	66	69	344
	Flicka, 12	Dag 1	241	13	<1.9	2.1	20.7	23	44	34	260
		Dag 3	57	8.5	<1.9	<0.4	29.5	36	63	60	258
		Dag 4	468	60	<2.8	<0.6	29.2	28	91	8.8	177
		Dag 6	14	3.4	<0.6	2.5	2.0	12	16	1.5	816
	Flicka, 10	Dag 1	6.7	2.7	<0.6	<0.1	2.8	20	12	<0.5	866
		Dag 3	11	3.1	<1.6	<0.3	6.0	32	17	<1.3	316
		Dag 4	16	2.9	<0.8	<0.2	1.9	25	18	1.4	628
		Dag 6	13	2.1	<0.9	5.2	2.0	24	30	<0.7	573
	Pojke, 3	Dag 1	627	36	<3.0	<0.6	4.4	<6.4	31	20	900
		Dag 3	675	95	<2.5	5.6	7.2	55	89	18	1120
		Dag 4	248	33	<3.4	<0.7	16	63	116	27	799
		Dag 6	654	77	<1.8	8.0	2.2	51	50	<1.4	1540
<b>Period 2</b>	Pappa	Dag 1	<0.8	5.2	<0.4	<0.1	<0.2	<0.8	14	<0.3	1300
		Dag 3	<1.3	3.5	<0.6	<0.1	<0.3	<1.3	20	<0.5	821
		Dag 5	<1.6	5.5	<0.7	<0.1	<0.3	<1.5	34	<0.6	691
		Dag 7	<1.3	2.7	<0.6	<0.1	<0.3	<1.2	12	<0.5	876
	Mamma	Dag 1	<2.5	15	<1.2	<0.2	<0.5	<2.4	15	<0.9	433
		Dag 3	<0.8	2.4	<0.4	<0.1	<0.2	<0.8	6.4	<0.3	1360
		Dag 5	<1.3	13	<0.6	<0.1	<0.3	<1.3	<1.4	<0.5	834
		Dag 7	<3.0	25	<1.4	<0.3	<0.6	<2.9	<3.3	<1.1	365
	Flicka, 12	Dag 1	9.3	3.6	<0.8	<0.2	<0.3	<1.7	<1.9	<0.6	633
		Dag 3	15	<1.3	<0.8	<0.2	4.1	<1.6	<1.9	<0.6	638
		Dag 5	<2.5	<1.9	<1.1	<0.2	<0.5	<2.3	<2.7	<0.9	447
		Dag 7	<1.1	<0.8	<0.5	<0.1	0.9	<1.0	<1.2	<0.4	1005
	Flicka, 10	Dag 1	<1.3	<1.0	<0.6	<0.1	1.1	<1.3	<1.4	<0.5	828

IVL-rapport U 5080 Human exponering av bekämpningsmedel från livsmedel

		Dag 3	<1.6	<1.2	<0.7	<0.1	1.7	<1.5	<1.7	<0.6	694
		Dag 5	<5.1	<4.0	<2.3	<0.5	<1.0	<4.9	<5.6	<1.9	215
		Dag 7	<1.2	<0.9	<0.5	0.6	1.7	<1.1	<1.3	<0.4	944
	Pojke, 3	Dag 1	<4.9	<3.8	<2.2	<0.4	<1.0	<4.6	<5.3	<1.8	226
		Dag 3	<3.4	8.5	<1.5	<0.3	<0.7	<3.2	<3.7	<1.2	327
		Dag 5	<12	<9.5	<5.5	<1.1	<2.4	<12	<13	<4.5	90
		Dag 7	<3.5	<2.7	<1.6	<0.3	<0.7	<3.3	<3.8	<1.3	316
Recovery	(%)		60	62	39	49	65	73	71	101	

## Bilaga D. Beräkningar av dagligt intag

Det uppskattade dagliga intaget (UDI) beräknades enligt (Mage et al. 2004):

$$UDI(\mu g \text{ kg}^{-1} \text{ dag}^{-1}) = \frac{UE_{crea}(\mu g \text{ g}_{crea}^{-1}) \times CE_{smoothed}(g \text{ dag}^{-1})}{BW (kg)} \quad [1]$$

där

$$UE_{crea}(\mu g \text{ g}_{crea}^{-1}) = \frac{UC(\mu g \text{ L}^{-1}) \times 1000(mg \text{ g}^{-1})}{UC_{crea} (mg \text{ L}^{-1})} \quad [2]$$

UC är koncentrationen av bekämpningsmedel i urinen,  $UC_{crea}$  är koncentrationen av kreatinin i urinen (se Tabell 3, Bilaga B) och  $UE_{crea}$  är den kreatinin-normerade koncentrationen av bekämpningsmedel i urinen.

BW i ekvation [1] är kroppsvikten i kg och  $CE_{smoothed}$  är utsöndringshastigheten av kreatinin per dag. Denna bestämdes enligt Mage et al., 2004):

$$CE_{smoothed}(g \text{ dag}^{-1}) = A \times (140 - \text{Ålder (år)}) \times BW^{1.5} \times \text{Längd (cm)}^{0.5} \quad [3]$$

Där A = 1.93 för män och 1.64 för kvinnor.

För barnen beräknades  $CE_{smoothed}$  ( $g \text{ dag}^{-1}$ ) från Remer et al (2002) enligt:

$$CE_{smoothed}(g \text{ dag}^{-1}) = CE(mmol \text{ kg}^{-1} \text{ dag}^{-1}) \times BW (kg) \times MW_{crea} (g \text{ mmol}^{-1}) \quad [4]$$

Där CE = 0.183 för flickorna (9-13 år) och 0.131 för den 3-årige pojken, allt enligt Remer et al. (2002)

$CE_{smoothed}$  beräknades enligt ovan till:

Pappan:	2.53
Mamma:	1.67
Flicka 12:	0.93
Flicka 10:	0.93
Pojke 3:	0.22



IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Box 210 60, 100 31 Stockholm  
Tel: 08-598 563 00 Fax: 08-598 563 90  
[www.ivl.se](http://www.ivl.se)