

Undersökning av mjölkbönders exponering för flyktiga organiska ämnen (VOC)

Jonas Gullberg

ARBETSLIVSRAPPORT NR 2000:18

ISSN 1400-8211 <http://www.niwl.se/arb/>

Programmet för kemisk yrkeshygien
Programchef Jan-Olof Levin



Arbetslivsinstitutet

Innehåll

Sammanfattning	2
Inledning	3
Syfte	4
Metod och utrustning	5
Beskrivning av bondgårdar	5
Bondgård A	6
Bondgård B	6
Bondgård D	6
Bondgård E	6
Bondgård F	6
Bondgård H	6
VOC	7
Utformning av provtagning av VOC	7
Beredning av adsorbenttrör	7
Identifiering och kvantifiering med ATD-GC-MS	8
Formaldehydprovtagning	9
Provtagning av formaldehyd	9
Beredning av filter	9
Standarder	9
Provanalys	9
Uppskattning av detektionsgräns och kvantifieringsgräns	10
Ammoniakprovtagare	10
Temperatur och luftfuktighet	10
Koldioxid	10
Referensföreningar	11
Resultat och diskussion	12
Slutsatser	16
Erkännande	17
Referenser	18
Bilagor	20

Sammanfattning

Gullberg J (2000) Undersökning av mjölkbönders exponering för flyktiga organiska föreningar (VOC).

Den kemiska miljön som mjölkproducerande bönder exponeras för undersöktes i åtta ladugårdar i norra Sverige. Flyktiga organiska föreningar (Volatile Organic Compounds, VOC) analyserades och identifierades och mätningar av formaldehyd, ammoniak och koldioxid genomfördes. De flyktiga föreningarna provtogs på adsorbenttrör, injicerades med termisk desorption på en gaskromatograf och detekterades med masspektrometer. Formaldehyd provtogs på impregnerade filter och analyserades med vätskekromatografi.

Totalt identifierades 70 flyktiga organiska föreningar, där de högsta halterna uppmättes av *p*-kresol, 2-butanon, etylacetat, α -pinen och Δ^3 -karen. Låga halter av formaldehyd identifierades och ammoniakhalten varierade mellan <5 och 8 ppm. För de föreningar som har ett hygieniska gränsvärde var den kvantifierade halten lägre i samtliga fall, ofta avsevärt lägre.

Summary

Gullberg J. (2000) Investigation of exposure to volatile organic compounds (VOC) among milk-producing farmers.

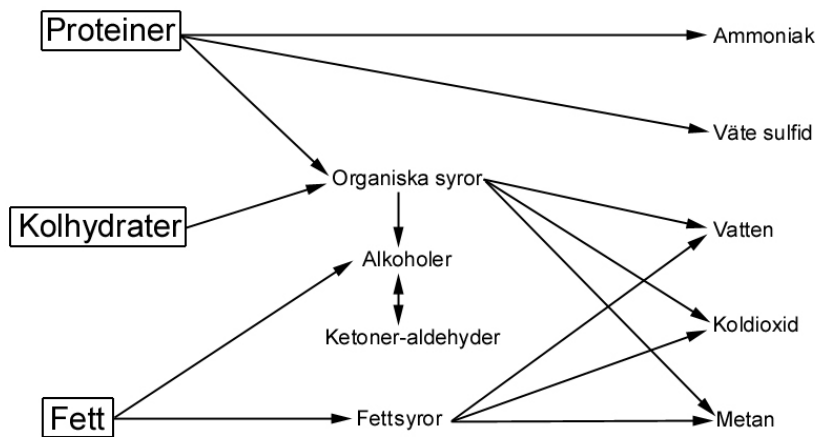
The chemical environment milk-producing farmers are exposed to during milking was investigated. Volatile organic compounds were analysed and identified, and the levels of formaldehyde, ammonia and carbon dioxide were measured in eight farms in northern Sweden. The volatiles were sampled on an adsorbent, analysed by thermal desorption cold trap-injection gas chromatography and identified by mass spectrometry. Formaldehyde was sampled using coated filters and analysed by high performance liquid chromatography.

In total 70 volatile organic compounds were identified from the adsorbent samples, with *p*-cresol, 2-butanone, ethyl acetate, α -pinene and Δ^3 -carene were found at the highest levels. Low levels for formaldehyde were found and the concentration of ammonia varied between <5 and 8 ppm. For compounds with a stated highest permitted exposure level (PEL), all monitored levels were significantly lower.

Inledning

Bönder exponeras i sitt arbete för en mängd olika substanser, som t.ex. dammpartiklar, mikroorganismer, mögelsporer, pollen och ett antal kemiska ämnen. (1). Exponeringen har troligen medfört att ett antal lungfunktionsrelaterade sjukdomar som luftrörskatarr (kronisk bronkit) och tröskarsjukan (farmer's lung) har uppkommit hos jordbrukare. En positiv korrelation har identifierats mellan förändring i lungfunktion och exponering för damm, ammoniak och endotoxin under arbete i svinstall (2). En norsk studie med över åttatusen undersökta jordbrukare visade att jordbrukare löpte två till tre gånger förhöjd risk att få luftrörskatarr (3). Över tolv tusen jordbrukare undersöktes i en finsk studie vilken visade att luftrörskatarr var mer vanlig bland bönder som ägnade sig åt boskapskötsel och då framför allt åt svinhantering (4). Den viktigaste faktorn för att drabbas av kronisk bronkit och tröskarsjukan var vilken teknik som användes vid djurutfodring och torkning av spannmålet. Även en minskning i lungkapacitet har påvisats för arbetare som arbetar med spannmål och djurutfodring (5).

De gaser som djuren själva producerar i höga halter är koldioxid och metan, som ett resultat av djurens metaboliska processer (6). Dessutom bildas ett antal gaser och flyktiga föreningar när bakterier bryter ner gödsel under anaeroba processer. Avföringen är biologiskt aktiv när den lämnar djuret, vilket medför att om de kemiska och fysikaliska förhållandena (pH, temperatur, syrehalt osv) är lämpliga kommer gödslet spontant att brytas ner (6). Vid nedbrytning av proteiner, fetter och kolhydrater bildas bl a koldioxid, metan, alkoholer, aldehyder, ketoner, karboxylsyror, fettsyror, vatten, vätesulfid, ammoniak, aminer, amider och tiolföreningar (6, 7). Gödsels nedbrytningsförlopp kan studeras i figur 1. Många av de föreningar som bildas har låg luktröskel. Det har även visat sig att halten av karboxylsyror spontant ökar i gödsel från gris, ko och höna när det får ligga en tid (8). Vid bakteriell nedbrytning av oorganiska beståndsdelar i avföringen bildas även gaser som koldioxid, vätesulfid och ammoniak (6). En studie har även visat att L-Tyrosin i grisavföring bryts ner under bakteriell påverkan till fenol, *p*-kresol och benzoat (9).



Figur 1. Bakteriell anaeroba nedbrytning av gödsel. Källa J.B. McQuitty , 1978 (6)

I ett flertal studier har luktande ämnen från grisars avföring analyserats. Karboxylsyror, *p*-kresol och skatol har väsentlig inverkan på lukten i gasfasen ovanför fast avföring (10, 11). Vid analys av vätskefasen från avföringen bestod merparten av de identifierade ämnena av karboxylsyror och fenoler (12, 13). Studier visar även att blandning av fenoler och karboxylsyror ger en fränstötande lukt (13).

Tidigare studier har undersökt halterna av vätesulfid, metan, ammoniak och koldioxid i jordbruksmiljö (1,14,15). Exponering för svavelväte kan medföra syrebrist i hjärnan genom att svavelvätet blockerar enzymer som används vid syreupptagning (16). Ammoniak verkar irriterande på slemhinnor, ögon, hud och näsa hos människor (17). Vid mycket höga halter av koldioxid är symptomen huvudvärk, yrsel, andnöd, hjärtklappning och medvetslöshet (18).

Tidigare studier har främst handlat om hur flyktiga föreningar som avgår från gödsel påverkar den kemiska miljön i ladugården. På grund av att de flesta tidigare undersökningarna inte har varit inriktade på att studera många olika separata parametrar, som t.ex. gödsel och ammoniakhalter, har den totala kemiska exponeringen som lantbrukare utsätts för i sitt arbete inte belysts. Tidigare arbeten har inte studerat den totala halten av flyktiga föreningar som finns representerad inne i ladugårdsbyggnaden.

Syfte

Syftet med studien var att studera den kemiska miljön som mjölkbönder exponeras för under mjölkning. Framför allt analyserades och identifierades flyktiga organiska föreningar (Volatile Organic Compounds, VOC). Studien syftade även till att undersöka eventuell förekomst av formaldehyd och ammoniak samt att mäta nivåer av koldioxid.

Metod och utrustning

Beskrivning av bondgårdar

I studien, som utfördes under september, oktober och november månad 1999, ingick totalt åtta bondgårdar med mjölkproduktion, vilka var belägna i närområdet till Umeå i Sverige. De åtta undersökta bondgårdarna namnges i rapporten med bokstäverna A till H i kronologisk provtagningsordning. Provtagningen utfördes i jordbruk med två olika typer av djurhållning, bunden boskap och frigående boskap. I tabell 1 redovisas typ av djurhållning vid de olika jordbruken och information om antalet kor som fanns under provtagningen. Bunden boskap innebär att djuren står bundna i rad bredvid varandra. Bakom korna finns gödselrännor med skrapor, vilka transporterar ut gödsel från byggnaden. Fodret transporteras av jordbrukaren från intilliggande foderlagringsrum och strös ut i en gång framför korna. Mjölkningsutfördes i djurbåsen och jordbrukaren flyttade mjölkningsutrustningen mellan korna. Under mätningen bestod arbetssysselsättningen för jordbrukaren i denna typ ladugård av mjölkning, utfodring och till viss del gödselhantering.

I ladugårdar med frigående kor kan korna vandra omkring i en del av ladugårdsbyggnaden. Fodret finns i specifika foderhållare i en del av ladugården. I andra delen av ladugården finns bås avsedda för djuren att ligga i. En stor skillnad mellan de olika typerna av djurhållning var att ladugårdar med frigående djur inte hade några gödselrännor utan djurens avföring låg utspridd över hela ladugårdsgolvet. I bondgård D bestod golvet av ett galler där avföringen ramlade ner och transporterades bort med skrapor. I ladugårdar med frigående boskap utförs mjölknings i en specifik mjölkgrup, som är nedsänkt i golvet. För jordbrukaren innebär det en mer upprätt arbetsställning under mjölkningsarbetet. Korna slussas in till mjölkgruppen och ca tio kor mjölkas samtidigt. Under provtagningsstillfället befann sig personerna i dessa ladugårdar övervägande delen av tiden i mjölkgruppen.

Kornas föda bestod av ensilage tillsammans med hö och kraftfoder i nästan alla bondgårdar. I bondgård F och H var ensilaget utbytt mot siloensilage. De flesta stationära provtagarna var placerade i närheten av kor eller kalvar. På två bondgårdar placerades en provtagare i intilliggande lagringsrum för foder, sågspån och kraftfoder. För bondgårdar med lösdrift valdes en provtagningspunkt ovanför mjölkgruppen.

Tabell 1. Specifikationer för bondgårdarna.

Bondgård	Antalet mjölkkor/djur	Driftsform	Antalet stationära mätpunkter	Formaldehyd-mätning
A	19/25	Bunden	2	
B	10/30	Bunden	2	
C	27/50	Bunden	2	*
D	41/150	Lösdrift	2	*
E	48/150	Bunden lösdrift	2	*
F	30/70	Bunden	3	
G	23/70	Bunden	3	
H	82/100	Lösdrift	3	

Nedan följer ytterligare kommentarer till några av bondgårdarna.

Bondgård A

Specifikt för denna bondgård jämfört med övriga var att gödseln bortfördes i flytande form.

Bondgård B

Den relativa fuktigheten var hög, se tabell 3.

Bondgård D

Ladugården var väl ventilerad och dörrarna in till djurrummet var vidöppna under mätningen, vilket speglades i låg koldioxidhalt, se tabell 3. Miljön i ladugården har i en tidigare rapport studerats, där bl a halt av ammoniak, koldioxid, svavelväte och mikroorganismer undersöktes (15).

Bondgård E

Jordbruket hade så kallad bunden lösdrift vilket innebar att djuren mjölkades i mjölkgrup och stod resterande tid som bunden boskap.

Bondgård F

På vissa platser i ladugården var lukten stundtals mycket stark och upplevdes irriterande för luftvägarna.

Bondgård H

Bondgården hade kall lösdrift vilket innebar att djurhuset var bättre ventilerat och mycket kallare än konventionell ladugård, bl a beroende på att takfoten var helt öppen i nederkanten. Bondgården hade som i övriga gårdar med frigående kor en separat mjölkningsgrup. Skillnaden var att den här var avskild från djurhuset.

VOC

Utformning av provtagning av VOC

Syftet med provtagningen var att spegla jordbrukarens exponering för VOC och studera eventuella variationer i den kemiska miljön i ladugården, därför användes både personburen och stationär provtagning. Proverna togs genom pumpad provtagning på adsorbentrör (Perkin-Elmer, art nr. L4270123) innehållande Tenax TA (Chrompack, 60-80 mesh). Två till tre stationära mätpunkter valdes per bondgård (se tabell 1) och alla var placerade inne i ladugårdsbyggnaden. Provtagarna var placerade ca en meter ovanför golvnivå och adsorbentrören hade horisontell riktning. Rören för den stationära utrustningen hölls uppe av ett stålstativ och rören var slumpmässig riktade i rummet. Luft pumpades genom adsorbentrören via silikonslangar som var kopplade till en pump (Aircheck sampler modell 244-PCXR7 och SKC Hi Flow sampler, modell HFS113). Varje pump pumpade luft genom tre eller fyra rör genom förgreningar på silikonslangarna. Flödet genom adsorbentrören avlästes med en rotameter (Rota). Pumptiden var 131-157 minuter och flödet genom rören varierade mellan 100–170 ml/min. Tre rör exponerades vid varje mätpunkt. Ytterligare fem rör vilka användes för identifiering av föreningar exponerades på tre ladugårdar. De personburna provtagarna placerades nära andningszonen för att få en uppskattning av mängden föreningar som personen inhalerade. De två adsorbentrören placerades i axelhöjd på höger sida och riktades nedåt. Provtagningen utfördes med en pump (SKC pocket pump modell 210-1002) som pumpade luft genom silikonslangar till adsorbentrören. Flödet genom rören avlästes på samma sätt som ovan och varierade mellan 90-100 ml/min. Pumptiden varierade mellan 108-142 minuter.

Beredning av adsorbentrör

Tenax TA är en porös polymer bestående av 2,6-difenyl-*p*-fenylenoxid, som första gången beskrevs av van Wijk 1970 (20). Tenax är den mest använda adsorbenten för provtagning av låga halter vid analys med termisk desorption och är känd för att vara inert, termisk stabil, tolererar hög luftfuktighet, har hög lagringsstabilitet och har en låg bakgrundsnivå (21). Däremot har Tenax en stor genombrottsvolym för föreningar med mindre än sex kol i kolkedjan (21). Adsorbenten har i tidigare studier använts för provtagning av låga halter av alkoholer, aldehyder, ketoner, aromatiska kolväten och svavelföreningar med gott resultat (22). Adsorbenten, Tenax TA (Chrompack, 60-80 mech) sögs in i rostfria adsorbentrör, 90 mm x 6,3 mm id x 5,0 mm id (Perkin-Elmer, art nr. L4270123). Ett tryck motsvarande två kilo lades över den ca 60 mm höga adsorbentpelaren under 10 sekunder. Rören konditionerades i ett dygn under kvävgasflöde (80-150 ml/min) i ugn vid 300°C. Rör som tidigare använts konditionerades i ATD 400 (Perkin-Elmer) vid 300°C i 10 minuter under ett flöde av helium (30 ml/min). Mellan konditionering, exponering och analys förvarades rören i rumstemperatur tillslutna med stålhattar (Swagelok) med teflonpackning.

Identifiering och kvantifiering med ATD-GC-MS

De flyktiga föreningarna adsorberades på adsorbenten, desorberades termiskt, separerades med hjälp av gaskromatografi och detekterades med masspektrometer. Två rör från varje provplats och två icke exponerade rör från varje bondgård analyserades (för två fall analyserades tre rör per mätpunkt). Adsorbentrören (Perkin-Elmer) desorberades automatiskt med hjälp av en automatisk termisk desorptionsinjektor, ATD 400 (Perkin-Elmer) enligt följande: rören desorberades i 10 minuter vid 220°C med ett flöde på 30 ml/min. Helium (AGA) användes som gas och trycket på injektorn och kolonnen var $3,1 \cdot 10^5$ Pa. Temperaturen för ATD 400:s valv och kopplingen mellan injektorn och gaskromatografen var 200°C. Kylfällan (Perkin-Elmer art.nr L427 1106) var packad med samma packningsmaterial (Tenax TA) som adsorbentrören och tillsluten i var ände med silaniserad glasull (Supelco). Temperaturen på kylfällan var under desorptionen – 30°C och 250°C under fem minuter vid injektionen. Ingen inlet split användes och outlet split var satt till 6,0 ml/min. Trap heating var snabb, motsvarande 40°C/s. Den kromatografiska separationen utfördes på en HP6890 Series gaskromatograf med en fused silica-kolonn (HP ultra 2,50 m × 0,2 mm I.D., täckt med crosslinked 5 % fenylmetylsilikon, filmtjocklek 0,33 µm).

Temperaturprogrammet bestod av en starttemperatur på 35°C i fem minuter, följt av temperaturhöjning på 10°C/min till 220°C, vilken hölls konstant i 10 minuter. En temperaturhöjning med 20°C/min till 240°C följde därefter och den slutliga temperaturen hölls konstant i 10 minuter. Efter den gaskromatografiska separationen identifierades analyterna med en masspektrometer (HP 5973 Mass Selective Detector). Temperaturen i jonkällan var 230°C och emissionsspänningen var 70 eV. Instrumentet scannade mellan 35 och 300 m/z med en hastighet på 4,33 scan/sekund. Vid identifieringen av analyterna användes ett referensstandardbibliotek (NIST98 Mass Spectral Library) innehållande 129136 spektra. Referenssubstanser användes för att fastställa identiteten för vissa analyter.

De olika analyterna kvantifierades mot en toluenstandard. Referensvärden erhöles genom injicering av standardlösningar av toluen löst i metanol på adsorbentrören. 1,0 µl injicerades med en gastät spruta (SGE, 1,0 µl spruta) under ett flöde av 100 ml helium/min (AGA) i en minut, för att transportera föreningen till adsorbenten och avlägsna lösningsmedlet (23). För utvärdering av kromatogrammen användes mjukvaran HP Enhanced ChemStation (G1701Ba Version B.00.00.). För kvantifiering av de olika VOC-föreningarna filterades datainformation efter analyserna enligt vissa parametrarna med hjälp av ett macro. Parametrar för macrot var: bara analyter med retentionstid mellan 5 – 35 minuter detekterades, initial threshold-värdet var 17, initial peakwidth var 0,033, endast föreningen med bäst matchning mot referensstandardbiblioteket föreslogs vid identifieringen. Mängden av varje förening uttrycktes i toluenekvivalent mängd. Alla redovisade resultat uttrycktes i enheten mängd av varje analyt per kubikmeter luft som pumpats genom adsorbentröret. De föreningar som redovisas i denna rapport identifierades på hälften eller fler av bondgårdarna i studien.

Formaldehydropvtagning

Provtagning av formaldehyd

Provtagningen utfördes stationärt i tre ladugårdar (se tabell 1) med provtagare placerade på samma platser som för VOC-analysen. Mätningen av formaldehyd utfördes med pumpad provtagning. På samma sätt som för VOC-analysen pumpades luft genom silkonslangar med pumpar (Aircheck sampler modell 244-PCXR7 och SKC Hi Flow sampler, modell HFS113) till i detta fall två provtagare. Flödet och pumptiden genom filterbehållarna varierade mellan 180-250 ml/minut och 145-156 minuter. Två filter exponeras på varje mätpunkt, medan två oexponerade provtagare per bondgård användes som blankar.

Beredning av filter

Glasfiberfilter, Ø 13 mm (Glass Fiber Type A/E, SKC, PA, USA) doppades i en lösning av 2,4-dinitrofenylhydrazinhydroklorid (DNPH·HCl) i acetonitril, bestående av 300 mg 2,4-dinitrofenylhydrazin (DNPH) omkristalliserad med HCl två gånger, 0,5 ml koncentrerad fosforsyra, 1,5 ml 20 % glycerol i etanol och 9,0 ml acetonitril. Filtren torkades på en glasyta under 30 min (24) och monterades därefter i filterhållare (Swinnex-13, Millipore) avsedda för pumpad provtagning. Mellan tillverkning, provtagning och analys lagrades provtagarna i tillslutna aluminiumpåsar vid -18°C .

Standarder

Beredning av standarder utfördes enligt följande: Till 2,0 g av 2,4-dinitrofenylhydrazin sattes 10 ml saltsyra under omrörning. 200 ml etanol tillsattes och olösta hydrazinsaltsyrakristaller filtrerades bort. Till blandningen sattes 0,8 ml formaldehyd (37 %). De kristaller som erhöles filtrerades och tvättades med 5,0 ml kall etanol. Efter omkristallisationen med etanol var smältpunkten 166°C . Formaldehydstandarder tillreddes med acetonitril (25).

Provanalys

Formaldehyd-DNPH-komplexet på filtren löstes genom att skaka filtren i 3,0 ml acetonitril i 2,0 minuter. 10 µl av provlösningen injicerades på ett vätskekromatografisystem bestående av två pumpar (Waters model 510), en automatinjektor (Waters M-712 WISP), och en UV-detektor (Waters 486 Tunable Absorbance Detektor). Kolonnen var Phase Sep kornstolek 5 µm, längd 150 mm och id 4,6 mm. Den mobila fasen bestod av 70 % acetonitril i vatten och flödet var 0,8 ml/min. Hydrazon detekterades vid 365 nm. Kvantifiering av proverna gjordes med en syntetiserad formaldehydhydrazonstandard. Alla resultat uttrycktes som mängd formaldehyd per kubikmeter luft, vilket innebar att alla resultat dividerades med mängden luft som pumpats genom filtret. Systemet kontrollerades av Waters Millennium kromatografidatasystem, vilken även användes för registrering, integrering och kvantifiering av datainformation.

Uppskattning av detektionsgräns och kvantifieringsgräns

I samma mängd 2,4-dinitrofenylhydrazinhydroklorid-medium som använts för filterprovtagarna spikades fem standarder plus en blank och löstes sedan i 3,0 ml acetonitril. Halten för de spikade proverna varierade från mindre än detektionsgränsen till tio gånger detektionsgränsen. De spikade proverna injicerades på HPLC-systemet på samma sätt som provanalyserna.

Kvantifieringsgränsen och detektionsgränsen för formaldehyd var $1,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respektive $0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Ammoniakprovtagare

Ammoniak mättes med Drängerrör (Dränger diffusionsrör för ammoniak 20/a-D 81 01301, Dränger Svenska AB, Svenjunga), personburet i maghöjd på vänster sida. Mätningstiden varierade mellan 108-142 minuter.

Temperatur och luftfuktighet

Temperatur och luftfuktighet uppmättes med RH-mätare (Vaisala HM 34 Humidity & temperatur meter) före och efter provtagningstillfället på de stationära mätpunkterna. Avläsning av instrumentet utfördes cirka fem minuter efter att jämvikt inställt sig

Koldioxid

Koldioxid mättes före och efter provtagning på de stationära provplatserna. Koldioxidhalten avlästes på CO₂-indikatorer (Biacapa modell RI-41 1A och Anagas CD 98, Environmental Instruments) cirka fem minuter efter att jämvikt inställt sig. Instrumenten kalibrerades mot utomhusluft, 340 ppm.

Referensföreningar

För identifiering och i vissa fall även kvantifiering av VOC-föreningarna med GC-MS användes referenslösningar. Spektra och referensvärden erhöles genom att standardlösningar i metanol injicerades på adsorbenttrören enligt tidigare beskrivning. I vissa fall togs referensprov genom headspace-provtagning för identifiering av föreningar. Referenserna analyserades samtidigt som rör som exponerats i ladugård. Halterna bestämdes utifrån arean från kromatogrammen. Referensföreningar var:

Kolväten. n-Nonan (Merck, >98 %), n-Undekan (Kistner), n-Dodekan (Poly Sciences corp., Quant Grade), Toluen (J.T. Baker, ≥ 99,5 %), *m*-Xylen (BDH, 99 %), *p*-Xylen (KEBO Stockholm, för syntes), *o*-Xylen (KEBO Stockholm, för syntes) och 1,3,5-Trimetylbenzen (Fluka AG, ~99 %)

Alkoholer. Propanol (Merck, >98,5 %), 1-Butanol (Merck, 99,7 %), 2-Butanol (Merck, 98,5 %), 3-Metyl-1-butanol (J.T. Baker, ≥ 98 %), 2-Metyl-1-butanol (Aldrich, >99 %), 1-Pentanol (Fisher scientific company), 1-Penten-3-ol (Aldrich, 99 %), Hexanol (Kebo), 2-Etyl-1-hexanol (Fluka AG), Fenol (Merck, >99,5 %) och *p*-Kresol (BDH >98 %)

Aldehyder. 3-Metylbutanal (KEBO Stockholm, för syntes), Hexanal (Aldrich-Chemie, 99 %), Heptanal (Aldrich-Chemie, 95 %) och Bensaldehyd (KEBO, puriss),

Ketoner. 2-Butanon (Merck, >99 %), 2-Pentanon (Aldrich, 97 %), 2-Heptanon (Aldrich, 98 %) och Acetofenon (Hopkin & Williams)

Estrar. Etylacetat (Merck, >99,5 %) och Etylbutyrat (Aldrich, 99 %)

Monoterpener och terpenderivat. α -Pinen (Aldrich, 98 %), β -Myrcen (Fluka Chemical Company, >90%), (1S)-(-)- β -Pinen (Aldrich, 99 %), (+)- Δ^3 -Karen (Fluka, ~99 %), R-(+)-Limonen (Fluka, ~97 %) och (+)-Terpinen-4-ol (Fluka, ~97 %)

Svavelföreningar. Metylsulfid (Aldrich, 98 %)

Aminer. Trimetylamin (Fluka AG)

Andra använda kemikalier. Acetonitril (Rathburn, HLPC Grade), Metanol (Merck, p.a.), Etanol (Kemetyl, S 99,5 %), Fosforsyra (Merck, 85 %), Glycerol (BDH, 99,5 %), 2,4-Dinitrofenylhydrazin (Fluka, p.a.), Saltsyra (Merck, 37 %) och Formaldehyd (Merck, 37 %, p.a)

Resultat och diskussion

I studien ingick åtta bondgårdar med både bunden och lösdrivande boskap. Totala antalet mjölkkor i ladugården varierade mellan ca 10 till 80 djur (tabell 1). Antalet provplatser uppgick till tjugosju stycken. Vid analys av adsorbentrören återfanns totalt 70 ämnen på hälften eller fler av bondgårdarna, föreningarna summeras i tabell 2. Halterna för de olika föreningarna redovisas som toluenekvivalent halt där mängden kvantifierats mot en toluenstandard. Föreningar med höga halter kvantifierades mot specifika standardlösningar av det aktuella ämnet. I bilaga 1 visas kromatogram från alla bondgårdarna. Halterna för de olika föreningarna varierar något, men klara likheter kan skönjas. Ett flertal föreningar återfinns i alla kromatogram och förhållandet mellan vissa föreningars respons varierar på liknade sätt. *p*-Kresol, 2-butanone, ethylacetat, α -pinen och Δ^3 -karen är exempel på föreningar som återfinns på det flesta provplatserna i relativt hög halt i förhållande till andra uppmätta VOC och därför kan anses vara väsentliga flyktiga föreningar i ladugårdarna. Från tidigare studier kan man sluta sig till att merparten av de identifierade ämnena från både vätskefasen och gasfasen från grisgödsel består av fenol och *p*-kresol (9, 10, 11, 12, 13). I jämförelse med tidigare identifieringar av flyktiga föreningar ovanför fast grisgödsel återfanns ett antal liknande föreningar i denna studie, se tabell 2 (10). Avföringen från korna är därför den troliga källan till bildandet av fenol och *p*-kresol i bondgårdarna. Det är väl känt att monoterpener så som α -pinen, β -pinen och Δ^3 -karen återfinns i samband med trähantering (26). I alla bondgårdar används en stor mängd sågspån som strö för djuren vilken kontinuerligt spreds ut i ladugården. Sågspånet är troligen den största källan för flyktiga monoterpener. Tidigare studier har visat att α -pinen, β -pinen och Δ^3 -karen går att provta på Tenaxrör (27).

Trimetylammin identifierades på ett flertal mätplatser och var den enda aminen som kunde identifieras. Tidigare har trimetylammin identifierats i svinstallar (7) och föreningen luktar kraftigt även vid låga koncentrationer. För de föreningar där ett gränsvärde finns uppsatt är den redovisade halten mycket lägre än gränsvärdet, (tabell 2).

Tabell 2. Identifierade flyktiga organiska föreningar (VOC) i ladugårdsmiljö.

Nr	Namn	Referens ^a	Antal		Identifierad ^d	Halt ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ^e			Gränsvärde ^f (mg/m^3)
			Prover ^b	Bondgårdar ^c		Medel	Högst	Lägst	
	Kolväten								
1	Propylcyklopropan		14	7		2	6	0,8	
2	Nonan		19	5	*	2	8	0,4	800
3	Decan		45	8		3	20	0,1	350
4	2-Metyldecan		21	6		1	4	0,4	
5	3-Metyldecan		16	6		1	4	0,2	
6	5-Metyldecan		17	6		1	3	0,1	
7	Undecan		31	7	*	5	20	0,04	
8	Dodecan	(10)	44	8	*	2	7	0,2	
9	Tridecan		52	8		1	7	0,2	
10	Tetradecan		50	8		0,7	6	0,1	
11	Toluen		51	8	*	2	10	0,4	200
12	Xylen		52	8	*	0,5	2	0,05	200
13	Trimetyl bensen		15	6	*	0,8	3	0,1	120
14	1-Metyl-3-propylbensen		19	4		2	8	0,04	
	Aklholer								
15	1-Propanol	(10)	15	4	*	3	20	0,4	350
16	iso-Butanol		35	7		2	6	0,4	
17	Propylen glycol		15	4		20	40	0,2	
18	1-Butanol	(10)	30	6	*	20	60	2	45
19	2-Butanol	(10)	25	6	*	30	90	2	150
20	2-Metyl-1-butanol		39	7	*	6	20	0,8	
21	3-Metyl-1-butanol	(10)	54	8	*	10	50	1	
22	1-Pentanol	(10)	55	8	*	2	7	0,04	
23	Cyklopentanol		15	5		2	4	0,8	
24	1-Penten-3-ol		51	8	*	1	4	0,04	
25	1-Hexanol		39	8	*	2	6	0,04	
26	3-Hexen-1-ol		42	7		4	10	0,2	
27	2-Etyl-1-hexanol		52	8	*	2	6	0,2	
28	Bensylalkohol		25	5		1	4	0,3	
29	Fenyletyl alkohol	(10)	30	7		2	4	0,2	
30	Fenol	(10)	42	8	*	10	50	3	4
31	<i>p</i> -Kresol	(10)	53	8	*	30	100	0,6	22 ^g
32	<i>p</i> -Etylfenol	(10)	17	5		5	10	0,4	
	Aldehyder								
33	2-Metylpropanal		10	4		2	3	0,2	
34	3-Metylbutanal	(10)	52	8	*	3	20	0,3	
35	Hexanal		29	5	*	9	20	2	
36	Heptanal		54	8	*	0,9	2	0,1	
37	2-Octenal		28	6		1	3	0,4	
38	Decanal		24	7		3	10	0,6	
39	Bensaldehyd		55	8	*	4	10	2	

Nr	Namn	Referens ^a	Antal		Identifierad ^d	Halt (µg/m ³) ^e			Gränsvärde ^f (mg/m ³)
			Prover ^b	Bondgårdar ^c		Medel	Högst	Lägst	
	Ketoner								
40	2-Butanon		38	7	*	50	100	10	
41	3-Hydroxy-2-butanon		45	8		4	30	0,7	
42	2-Pentanon		28	7	*	0,8	3	0,2	715 ^g
43	2-Heptanon		41	8	*	0,5	1	0,1	120
44	2-Nonanon		22	7		0,3	0,7	0,01	
45	1-Oxiranyletanon		29	7		2	4	0,3	
46	Acetofenon		21	6	*	0,7	1	0,3	50 ^g
	Karboxylsyror								
47	2-Metylbutansyra		27	6		0,5	0,8	0,1	
48	Hexansyra	(10)	41	8		2	10	0,3	
49	Nonansyra		27	6		1	4	0,1	
50	Dodecansyra		12	4		5	20	0,1	
50	Cyklohexankarboxylsyra		37	8		2	9	0,02	
	Estrar								
52	Etylacetat	(10)	47	8	*	40	100	0,8	500
53	Etylpropionat		27	5		1	4	0,3	
54	2-Metylbutyrat		14	6		0,5	0,8	0,1	
55	2-Metyl- 1-butanol - acetat		20	4	*	0,5	1	0,03	
56	Etylbutyrat	(10)	27	4	*	40	80	0,7	
57	Butylbutyrat		16	4		3	9	1	
58	Etylbutylacetat		42	6		2	6	0,2	
59	Etylbensoat		17	4		1	3	0,3	
	Monoterpener								
60	α-Pinen		46	7	*	50	200	4	150
61	β-Myrcen		28	6	*	2	8	0,2	
62	β-Pinen		48	8	*	10	50	0,1	150
63	Kamfen		52	8		1	4	0,1	
64	Kamfer		20	4		9	30	0,1	13 ^g
65	Δ ³ -Karene		51	8	*	50	200	0,05	150
66	Kopaen		26	6		1	3	0,2	
67	Limonen		53	8	*	3	10	0,2	150
68	Terpinen-4-ol		35	7	*	3	10	1	
	Aminer								
69	Trimetylamin	(7)			*				
	Sulfatföreningar								
70	Dimetylsulfid				*				

Siffror som är kursiva och feta motsvara kvantifierade halter som beräknats utifrån

referenslösningar. Resterande halter är toluenekvivalent halt och kvantifierad mot toluenstandard.

a Föreningar som tidigare identifierats i jordbruksmiljö.(Grisgödsel (10) respektive gristallar (7)).

b Antalet analyserade prover som föreningen återfanns i. Totala antalet analyser var 56 prover.

c Antalet bondgårdar där föreningen förekom. Totala antalet bondgårdar som undersöktes var åtta.

d Förening som identifierades med hjälp med referenssubstans markerade med "*" . För övriga föreningar identifierades föreningarna mot referensstandardbibliotek (NIST98 Mass Spectral Library).

e Alla halter är angivna med en giltig värdesiffra.

f Gränsvärden från Arbetarskyddsstyrelsens hygieniska gränsvärden (19). Observera att gränsvärden är angivna i mg/m³, medan de uppmätta halterna är angivna i µg/m³.

g TWA, Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents, Biological Exposure Indices, TLVs och BEIs, ACGIH, 1999

Halterna av formaldehyd vid de olika stationära mätplatserna redovisas i tabell 3 och motsvarar medelvärden från två provtagningar. Halterna varierar mellan $0,4 - 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, vilket ligger långt under Arbetarskyddsstyrelsens hygieniska gränsvärden på $600 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (nivågränsvärde, NGV) (19). Utomhusmätningar vid Östersjökusten har i tidtagare studier visat på en halt som varierar mellan $0,7-2,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (28)

Luftfuktigheten och koldioxidhalten varierade kraftigt mellan de olika provplatserna.

Luftfuktigheten varierade mellan 46 till 85 % och koldioxidhalten varierade mellan 380-1940 ppm, tabell 3. Koldioxidhalterna skall jämföras med utomhusförhållanden vilket motsvarar ca 340 ppm. Alla stationära mätpunkter har en koldioxidhalt som ligger under det hygieniska gränsvärdet på 5000 ppm (19).

Tabell 3. Formaldehydhalter och luftförhållanden för stationära provplatser

Plats	Temperatur (°C) ^a	Luftfuktighet (%) ^b	Koldioxid (ppm) ^a	Formaldehyd ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ^b
Bondgård A				
A1	15	73	380	
A2	15	73	-	
Bondgård B				
B1	17	85	1240	
B2	17	84	1110	
Bondgård C				
C1	15	69	1400	1
C2	15	71	1000	<0.4 ^c
Bondgård D				
D1	18	55	880	<0.4 ^c
D2	17	46	860	<0.4 ^c
Bondgård E				
E1	13	79	860	0,5
E2	13	79	910	0,7
Bondgård F				
F1	15	75	1820	
F2	15	66	990	
F3	8	68	390	
Bondgård G				
G1	8	67	630	
G2	13	78	1940	
G3	6	71	380	
Bondgård H				
H1	6	76	680	
H2	6	77	700	
H3	17	65	1220	

a Värdena motsvarar medelvärdet från mätningar före och efter provtagningen.

b Värdena motsvarar medelvärden från två provtagningar.

c Detektionsgräns för formaldehydmätningen.

Resultaten från de personburna ammoniakmätarna redovisas i tabell 4 och halterna varierar mellan <5 till 8 ppm. Halterna understiger det uppsatta nivågränsvärdet (NGV) för ammoniak på 25 ppm (19).

Tabell 4. Ammoniakhalt för personburen provtagare.

Bondgård	Halt (mg/m ³)	Halt (ppm)
A	>4	<5
B	>4	<5
C	>4	<5
D	6	8
E	>4	<5
F	>4	<5
G	>4	<5
H	6	8

Slutsatser

70 flyktiga organiska föreningar identifierades på adsorbenttrören, där *p*-kresol, 2-butanon, etylacetat, α -pinen och Δ^3 -karen detekterades i jämförelsevis höga halter. Den detekterade formaldehydhalten var låg (>0.4 till 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Ammoniakhalten varierade mellan <5 och 8 ppm. För de föreningar som har ett uppsatt gränsvärde är den kvantifierade halten lägre i samtliga fall, ofta avsevärt lägre.

Erkännande

Jag vill tacka alla som har gjort denna studie möjlig och särskilt till:

Alla bönder som ingick i studien. Utan ert samarbete hade inte denna studie blivit skriven.

Anna-Lena, Göran och Janne för att ni gav mig möjligheten att göra mitt examensarbete på Arbetslivsinstitutet. För att ni har uppmuntrat mig och gett mig support i mitt arbete och rapport-skrivande.

Anna-Lena för din stora gästfrihet och alla god mat jag blivit bjuden på.

Margit, Margaret, Roger, Peter och Anders för ert stora engagemang vilket har hjälpt mig framåt i mitt arbete på laboratoriet. Ni har varit ett stort stöd och har alltid haft tid för att svara på frågor.

Metha för du alltid ställt upp och hjälp till med alla tänkbara praktiska saker.

Ninni för hjälpen att finna alla artiklarna.

Kåre för utlåning av instrument och vägledning i referenssökning.

Annika för hjälp med referenser.

Einar på analytisk kemi för support och vägledning under studiens gång.

Alla övriga på programmet för kemisk yrkeshygien på Arbetslivsinstitutet i Umeå för stort intresse och engagemang i mitt arbete.

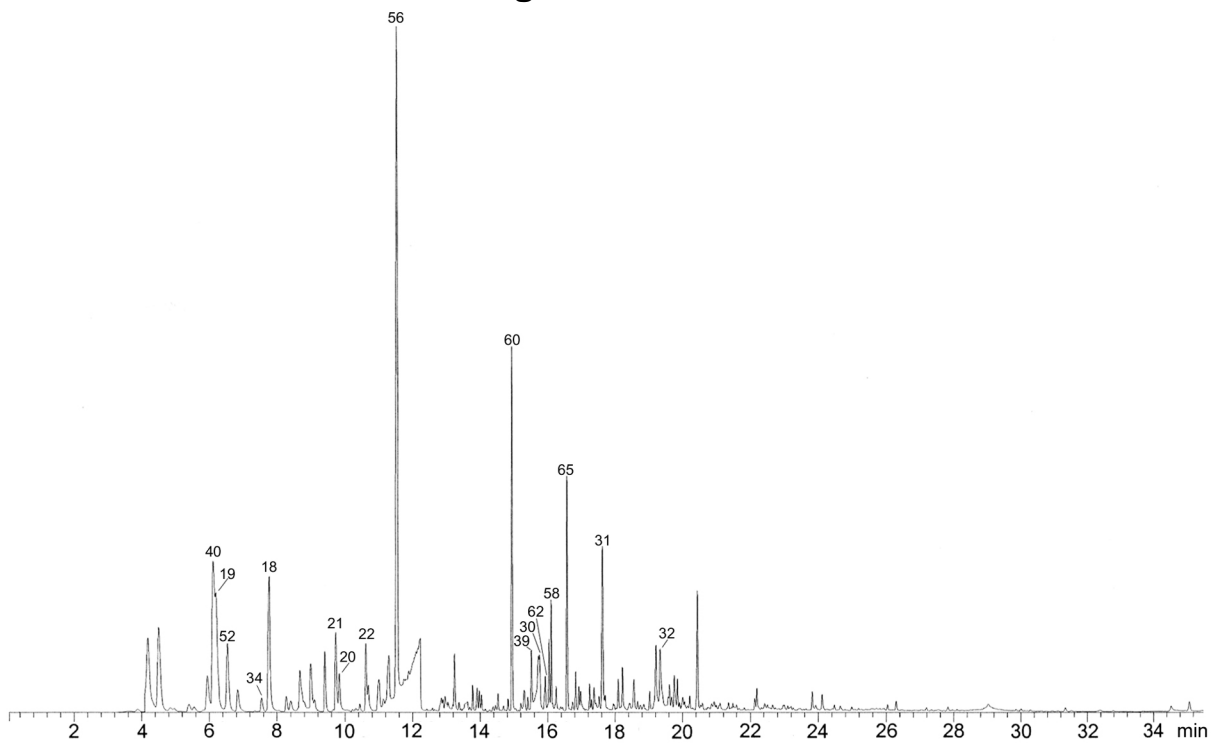
Min familj för att ni alltid ställer upp för mig och att ni alltid kommer att övertyga mig om att allting går.

Referenser

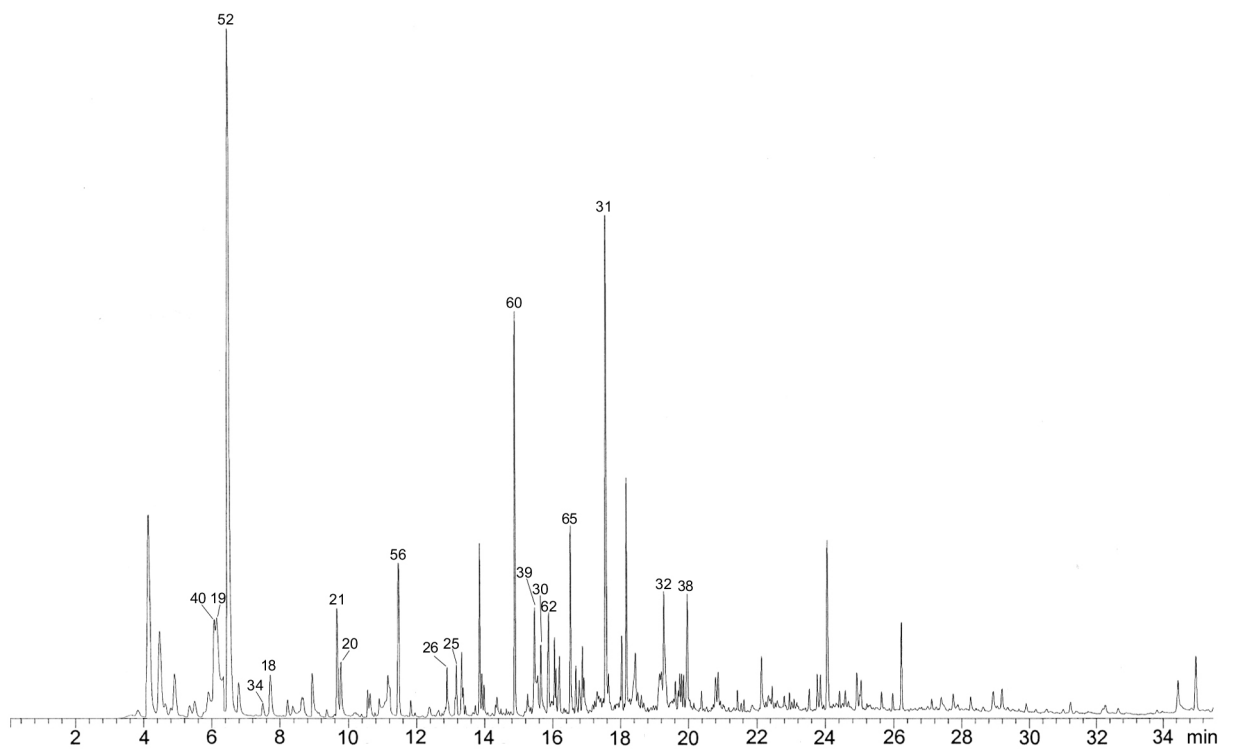
1. Kullman GJ, Thorne PS, Waldron PF, Marx JJ, Ault B, Lewis DM, Siegel PD, Olenchock SA & Merchant JA (1998) Organic Dust Exposures from Work in Dairy Barns. *AIHA Journal* 59:403-413
2. Donham KJ, Reynolds SJ, Whitten P, Merchant A, Burmeister L & Pependorf WJ (1995) Respiratory Dysfunction in Swine Production Facility Workers: Dose-Response Relationships of Environmental Exposures and Pulmonary Function. *Am Ind Med* 27:405-418
3. Melbostad E, Eduard W & Magnus P (1997) Chronic bronchitis in farmers. *Scand J Work Environ Health*. 23:271-280
4. Vohlenen I, Tupi K, Terho EO & Husman K (1987) Prevalence and incidence of organic bronchitis and farmer's lung with respect to the geographical location of the farm and to the work of farmers. *European Journal of Respiratory Disease Supplement* 152 71:37-46
5. Post W, Heederik D & Houba R (1998) Decline in lung function related to exposure and selection processes among workers in the grain processing and animal feed industry. *Occup Environ Med* 55:349-355
6. McQuitty JB & Feddes JJR (1978) WARNING: manure gases are dangerous. *Agriculture and forestry bulletin* 1:10-14
7. Miner JR & Hazen TE (1969) Ammonia and Amines: Components of Swine-Building Odor, *Transactions of the ASAE* 12:772-774
8. Mathiasson L, Knutsson M, Bremle G & Mårtensson L (1991) Chemical Environment in Animal Buildings: Determination of organic acids in manure. *Swedish J. Agric. Res.* 21:147-155
9. Antoine P, Taillieu X and Thonart P (1997) The Degradation of L-Tyrosine to Phenol and Benzoate in Pig Manure. *Applied biochemistry and biotechnology* 61-65:707-717
10. Yashuhara A & Fuwa K (1980) Isolation and Characterization of Odorous Components in Solid Swine Manure. *Agric. Biol. Chem.* 44:2379-2385
11. Yu JC, Isaac CE, Coleman RN, Feddes JJR. & West BS (1991) Odorous compounds from treated pig manure. *Canadian Agricultural Engineering* 33:131-136
12. Yashuhara A & Fuwa K (1979) Quantification of Phenols in Gas from Rotten Liquid Swine Manure by Computer-controlled Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Bull. Chem. Soc. Jpn* 52:3311-3313
13. Yashuhara A & Fuwa K (1979) Odor and Volatile Compounds in Liquid Swine Manure. III. Volatile and Odorous Components in Anaerobically or Aerobically Digested Liquid Swine Manure. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52:114-117
14. Groves JA & Ellwood PA (1991) Gases in agricultural slurry stores. *Ann. occup. Hyg.* 35:139-151
15. Hagenbjörk-Gustafsson A, Hestvik G and Lindberg L (1994) *Undersökning av miljö i en experimentladugård med mjölkkor*. Undersökningsrapport 1994:27 Stockholm: Arbetslivsinstitutet
16. Elovaara E, Tossavainen A & Savolainen H (1978) Effects of Subclinical Hydrogen Sulfide Intoxication on Mouse Brain Protein Metabolism. *Experimental neurology* 62:93-98
17. Lundberg P. (ed) (1987) *Vetenskapligt underlag för hygieniska gränsvärden* 8. Arbete och hälsa 1987:38, Stockholm: Arbetslivsinstitutet
18. Arbetskyddsstyrelsen (1990) *Kemiska risker. En handbok om ämnena i Kungörelsen om hygieniska gränsvärden*. AFS 1990:13
19. Arbetskyddsstyrelsens författningssamling (1996) *Hygieniska gränsvärden*. AFS 1996:2.

20. van Wijk R (1970) The Use of Poly-Para-2, 6-Diphenyl-Phenylene Oxide as a Porous Polymer in Gas Chromatography. *J. Chromatogr. Sci* 8:418-420
21. Glove JH (1991) *Thermal desorption in industrial hygiene and environmental analysis* (Spantech Scientific Series, Vol. 1). Pp 8, New Delhi, India: Spantech Publishers
22. Sunesson AL, Nilsson CA & Andersson B (1995) *Evaluation of adsorbent for sampling and quantitative analysis of microbial volatiles using thermal desorption-gas chromatography*. *J. Chromatogr* 699:203-214
23. De Bortoli M, H Knöppel, Pecchio E, Schauenburg H & Vissers H (1992) *Comparison of Tenax and Carbotrap for VOC sampling in Indoor air*. *Indoor Air* 2 Pp 216-224
24. Levin JO, Lindahl R & Andersson K (1986) A Passive Sampler for Formaldehyd in Air Using 2,4-Dinitrophenylhydrazine-Coated Glass Filters. *Environ. Sci. Technol.* 20:1273-1276
25. Levin JO, Lindahl R & Andersson K (1988) High-performance Liquid-Chromatographic determination of formaldehyd in air the ppb to ppm range using diffusive sampling and hydrazone formation. *Environmental Technology Letters* 9:1423-1430
26. Levin JO (1978) *Exponering för sågångor identifiering och kvantifiering av terpenkomponenter*. Undersökningsrapport 1978:36, Stockholm:Arbetslivsinstitutet
27. Sunesson AL, Sundgren M, Levin JO, Eriksson K & Carlson R (1999) Evaluation of two adsorbents for diffusive sampling and thermal desorption-gas chromatographic analysis of monoterpenes in air. *J. Environ. Monit.* 1:45-50
28. WHO (1989) *Environmental health criteria 89, Formaldehyde*, Geneva: World Health Organization

Bilaga1:1

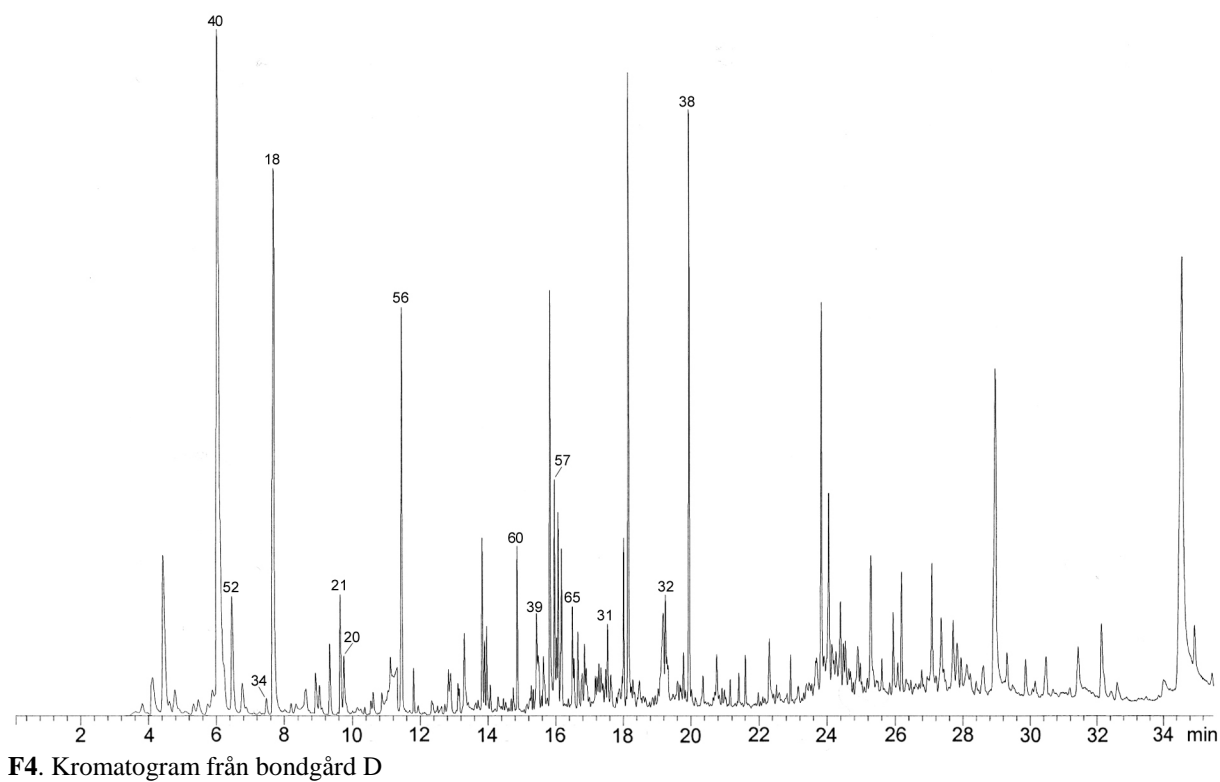
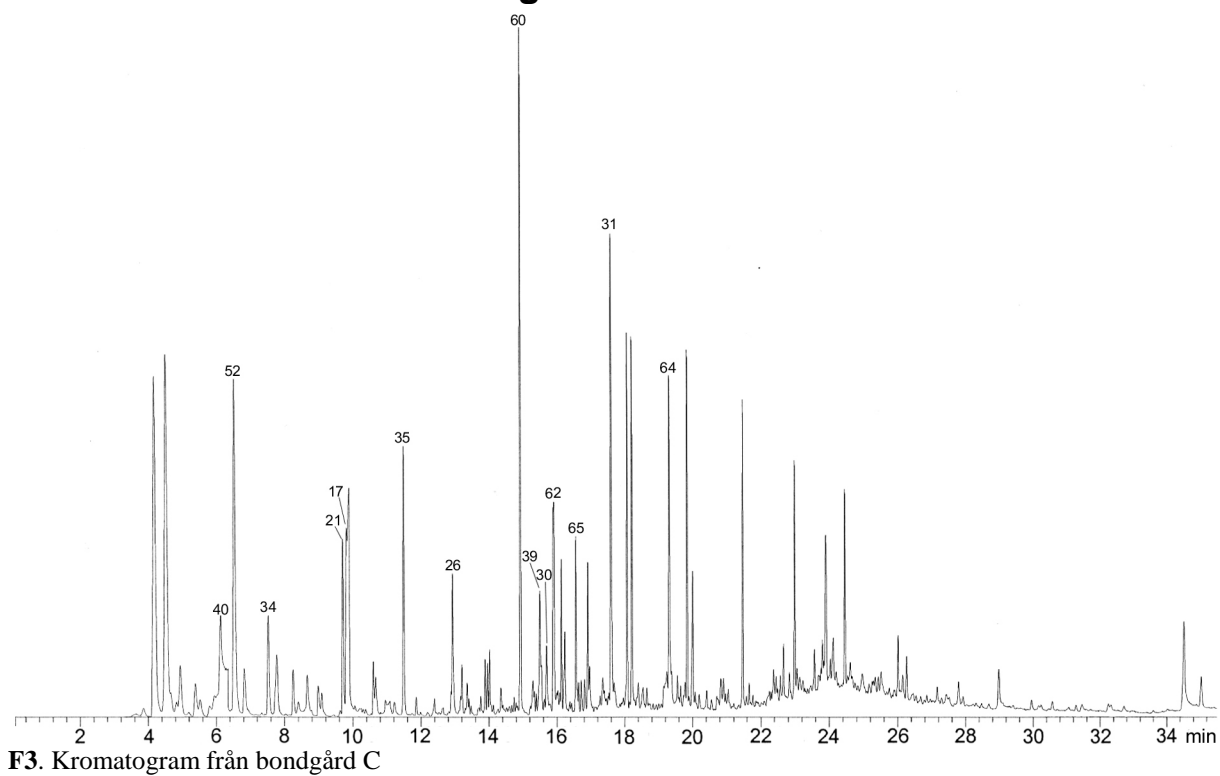


F1. Kromatogram från bondgård A. Nummer i kromatogrammet identifierar föreningar som finns listade i tabell 2.

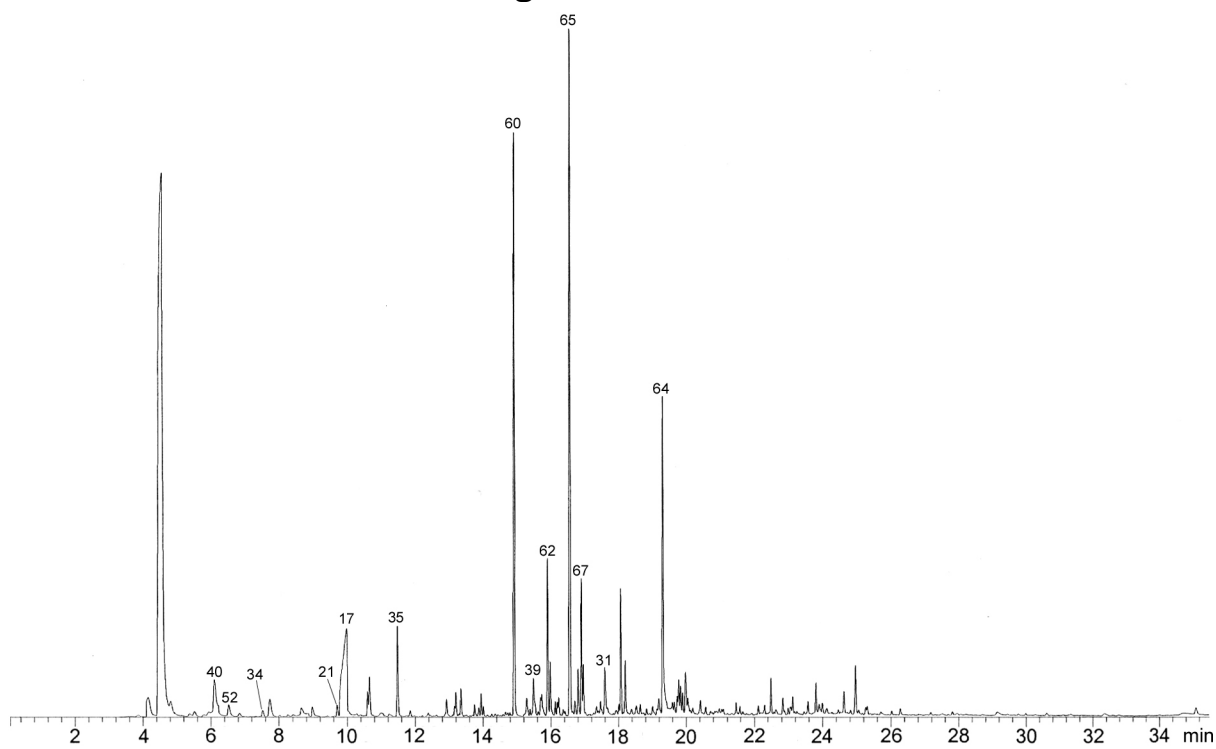


F2. Kromatogram från bondgård B

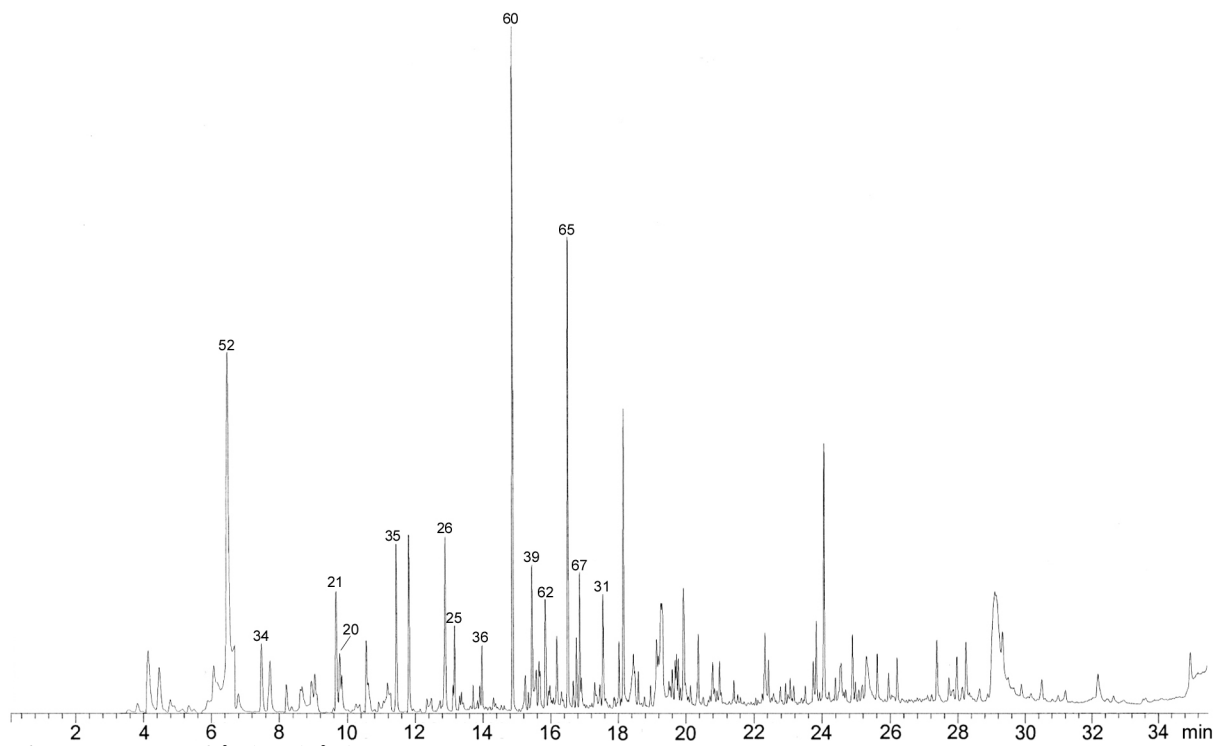
Bilaga 1:2



Bilaga 1:3



F5. Kromatogram från bondgård E



F6. Kromatogram från bondgård F

