

# Exponering för bekämpningsmedel från kosten

För Coop Sverige AB

---

*Jörgen Magnér, Anna Palm Cousins, Karin Norström*

**Författare:** Jörgen Magnér, Anna Palm Cousins, Karin Norström  
**På uppdrag av:** Coop Sverige AB  
**Rapportnummer:** U 5631

© IVL Svenska Miljöinstitutet 2016  
IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Box 210 60, 100 31 Stockholm  
Tel: 010-7886500 Fax: 010-7886590  
[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.....	9
4.1 Pesticider i urin .....	9
4.2 Riskbedömning .....	11
5 Diskussion och slutsatser.....	12
6 Referenser.....	14

## Sammanfattning

IVL Svenska Miljöinstitutet har på uppdrag av Coop Sverige AB genomfört en mindre studie som undersökte hur en övergång från konventionell kost till ekologisk kost påverkar halterna av växtskyddsmedel i kroppen. Försökspersonen var en kvinna i 69-års åldern. Denna person fick under perioden februari månad 2016 först äta konventionellt odlad mat under en vecka för att sedan i två veckor endast äta ekologiskt odlad mat. Urinprover samlades in varje morgon under hela perioden och åtta prover analyserades sedan med avseende på innehållet av bekämpningsmedelsrester, fyra prover från veckan då försökspersonen åt konventionell mat samt fyra prover från den tredje veckan då försökspersonen åt ekologisk mat. De ämnen som ingick i studien är några av de vanligaste växtskyddsmedlen som används vid konventionellt lantbruk inom EU samt en substans som är tillåten att användas vid ekologisk odling.

Resultaten från undersökningen visar att bekämpningsmedel tas upp i kroppen via födan. Av de 14 undersökta ämnena så hittades åtta av dem i urinproverna från veckan då försökspersonen åt konventionell kost. De bekämpningsmedel som fanns i högst koncentration från den konventionella veckan var etylenetiourea (ETU) och propamokarb (Prop). I de prover som analyserades från veckan då försökspersonen åt ekologisk mat hade de åtta ämnen som uppmätts under den konventionella veckan minskat i koncentration, eller försvunnit helt. Minskningen var i genomsnitt 72% (9%–99%) för de enskilt åtta uppmätta bekämpningsmedlen. Dock baseras denna studie på endast en person, samt totalt åtta prover vilket gör att underlaget är för litet för att dra generella slutsatser kring mänsklig exponering av bekämpningsmedel från maten. Däremot överensstämmer resultatet i studie väl med resultat från tidigare studier som visat att genom att äta ekologiska matvaror minskar halterna av ett antal bekämpningsmedel och även antalet ämnen som vi annars exponeras för via maten (Oates et al., 2014; Magnér et al., 2015).

De uppmätta halterna i urinen visar att bekämpningsmedel finns i kroppen men att halterna är låga, även under den konventionella veckan. Det beräknade dagliga intaget (DI), utifrån de uppmätta halterna i urinen, visar att de med marginal ligger under ADI-värdet (acceptabelt dagligt intag), som är den största mängd av ett kemiskt ämne som en människa kan få i sig dagligen under hela sin livstid utan hälsorisk. Det är därför 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 (kombinationseffekter, populärt benämnd "cocktaileffekten"). 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.
Cocktaileffekter	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 undersökt betydelsen av konventionell och ekologisk kost med avseende på exponeringen för bekämpningsmedel och studien omfattar en försöksperson. De ämnen som ingår är några av de vanligaste växtskyddsmedlen som används vid konventionellt lantbruk inom EU samt en substans som är tillåten att användas vid ekologisk odling.

En del i uppdraget var även att gå igenom kunskapsläget gällande mänsklig exponering för bekämpningsmedel.

## 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.

Metoderna som används vid ekologiskt lantbruk skiljer sig åt på flera sätt jämfört med konventionellt lantbruk och förlitar sig på särskilda principer, vilka inkluderar strikt begränsning av till exempel syntetiska bekämpningsmedel, syntetiska gödslingsmedel, antibiotika och tillsatser. Det är också förbjudet att använda genetiskt modifierade organismer (GMO) men det kan skilja mellan olika certifieringar. Till exempel så kan det svenska kriteriet "KRAV" skilja sig från det tyska Bioland kravet eller det Schweiziska Bio Suisse gällande specifika kriterier av bekämpningsmedelsanvändning. Därför kan exponeringen av bekämpningsmedel variera beroende på grödans ursprung och inte enbart av valet av ekologiskt/icke-ekologiskt. Dock bestäms den risken för människa av mängden av de bekämpningsmedel som konsumeras relativt till den nivå där bekämpningsmedlen kan utgöra någon effekt.

Eftersom människor kan bli exponerade för bekämpningsmedel även via luften, tex i närheten av bondgårdar, så har särskilda exponeringsgränser, så kallade Acceptabelt Dagligt Intag (ADI), tagits fram. ADI är den största mängd av ett ämne som en människa kan få i sig dagligen under hela sin livstid utan hälsorisk. Värdet 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 bekämpningsmedelsdatabas.

Flera studier visar att bekämpningsmedelsrester hittas i livsmedel (Fohgelberg et al., 2014; Wennberg et al. 2013) och människor som inte hanterar växtskyddsmedel i sitt yrke utsätts primärt för dessa via maten (Lu et al., 2006). En kunskapssammanställning som Lunds Universitet gjort visar att rester av växtskyddsmedel är vanligare i konventionellt odlad mat jämfört med ekologiskt odlad (Buchholt och Persson, 2006). En studie av 100 personer från Skåne visade på högre halter av bekämpningsmedel hos de som till vardags inte åt ekologiska produkter än de personer som föredrog ekologiska (Littorin et al., 2005). 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 2011).

Under 2015 genomförde IVL Svenska Miljöinstitutet på uppdrag av Coop Sverige AB en undersökning av hur en förändrad mathållning till mer ekologiska livsmedel påverkar exponeringen för växtskyddsmedel (Magnér et al., 2015). Studien utfördes på familjen Palmberg som bestod av fem familjemedlemmar och som vanligtvis inte äter ekologisk mat. Resultaten visade att halterna av de utvalda bekämpningsmedlen hos familjemedlemmarna var före förändringen av dieten under gränsen för ADI men minskade i snitt med en faktor 9,5 vid övergång till ekologiska livsmedel. Även tidigare studier har visat att växtskyddsmedel minskar i urinen vid övergång till ekologisk kost, till exempel minskade organofosfat-baserade växtskyddsmedel med 89 % i snitt hos 13 vuxna efter en veckas diet med ekologisk mat (Oates et al., 2014).

Riskbedömning av kemikalier görs för ett ämne i taget, det finns alltså ingen godkänd metod för att göra en samlad bedömning av kombinationseffekter, eller populärt även kallat "cocktaileffekten", mellan kemikalier. 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). Antalet studier som har undersökt kombinationseffekter är begränsat då dessa är svåra att genomföra med hög tillförlitlighet (Hernández et al., 2013). Wohlfahrt-Veje et al. (2011) har studerat barn vars mödrar i ett tidigt stadiet av graviditeten arbetat i växthus och blivit exponerade för betydligt högre halter av bekämpningsmedel än vad vi får i oss via maten. Resultatet visade på en möjlig påverkan på barnets utveckling men främst visade studien på brister i vårt nuvarande system för riskbedömning av kemiska ämnen. Indikationer på förekomst av kombinationseffekter har även visat sig i den yttre miljön. Rundlöf et al. (2012) visade t ex att svampmedel kan öka insektsmedels giftighet på honungsbin.

### 3 Metodik

I denna studie deltog en person (kvinna, ålder 69 år) som vanligtvis äter konventionellt odlad mat. Försöket inleddes med att denna person åt konventionellt odlad mat i en vecka. De två efterföljande veckorna åt personen ekologisk mat. Kravet var att all ekologisk mat skulle undvikas under veckan med konventionell mat och att under den senare perioden skulle alla matvaror vara ekologiska, dvs. allt från frukt, grönsaker och cerealier till kött och dryck 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 studien pågick.

### 3.1 Provtagning

Morgonurin samlades in dagligen under hela försöksperioden. Försökspersonen skrev dagbok över vad hon åt varje dag. Urinprover från den första och från den sista veckan analyserades (Figur 1). Baserat på informationen i matdagböckerna analyserades 4 urinprover från respektive vecka, dvs. totalt åtta urinprover.

	Konventionell mat							Ekologisk mat													
	vecka 1							vecka 2							vecka 3						
Dag	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
Provtagning	x	x	x	x	x	x	x								x	x	x	x	x	x	x
Analys	x		x		x		x								x		x		x		x

Figur 1. Genomförande av provtagning.

### 3.2 Analys

Samtliga urinprover analyserades med avseende på förekomst av 14 olika bekämpningsmedelsrester (Tabell 1) vid IVL:s laboratorium i Stockholm. Urvalet av ämnen baserades på tidigare rapporterade erfarenheter av vilka ämnen som hittats i olika födoämnen och i urinprov från människa (Littorin et al. 2009; Littorin 2011). Analysmetoderna är redovisade i Bilaga A. En förteckning av de faroangivelser vid hantering i koncentrerad form av de bekämpningsmedel som ingår i denna studie återfinns 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	Förkortning	Funktion	Finns till exempel i:
Bitertanol		Bitertanol	Fungicid	
MCPA		MCPA	Herbicid	citrusfrukter
2,4-Diklorfenoxyättiksyra		2,4-D	Herbicid	ogräsbekämpningsmedel
Syntetiska pyretroider, tex cypermethrin, esfenvalerate	3-fenoxybensoesyra	3-PBA	Insekticid	spannmål, frukt och grönsaker
Organofosfater, tex Klorpyrifos	3,5,6-triklor-2-pyridinol	TCP	Insekticid	vin, vindruvor, russin, apelsiner
Neonikotinoider, tex Imidaklopid)	6-klornikotinsyra	6-CNA	Insekticid	
Tex Iprodion, Diuron, Vinklozolin	3,5-dikloranilin	3,5-DCA	Fungicid	sallad, vin, vindruvor, tomater
Glyfosat		Gly	Herbicid	Gräs, blomväxter
Glufosinat		Gluf	Herbicid	
Naturliga pyretriner (ekologiskt lantbruk)	Krysantemum-dikarboxylsyra	CCA	Insekticid	Bordsdruvor, äpple, broccoli
Klormekvat		Chl	Stråförlösningsmedel (Tillväxthämmande)	druvor, spannmålsprodukter
Mepikvat		Mep	Stråförlösningsmedel (Tillväxthämmande)	spannmålsprodukter, kaffe
Etylenbisditio-karbamater	Etylentiourea	ETU	Fungicid	vin, vindruvor och russin
Propamokarb		Prop	Fungicid	gurka, sallad

### 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. Utspädningen beror bland annat på hur mycket en person har ätit och druckit innan provtagningen. För att möjliggöra jämförelser av koncentrationer mellan olika tider på dygnet och mellan olika dagar är det därför nödvändigt att ta hänsyn till utspädningen i presentationen av resultaten. Detta görs genom att de uppmätta halterna av bekämpningsmedlen i urin justerats till den kroppsegna utsöndringen av kreatinin. 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. Detta har använts för att jämföra resultaten i denna studie med resultat från Littorin et al. (2011) i Tabell 2.

## 4 Resultat

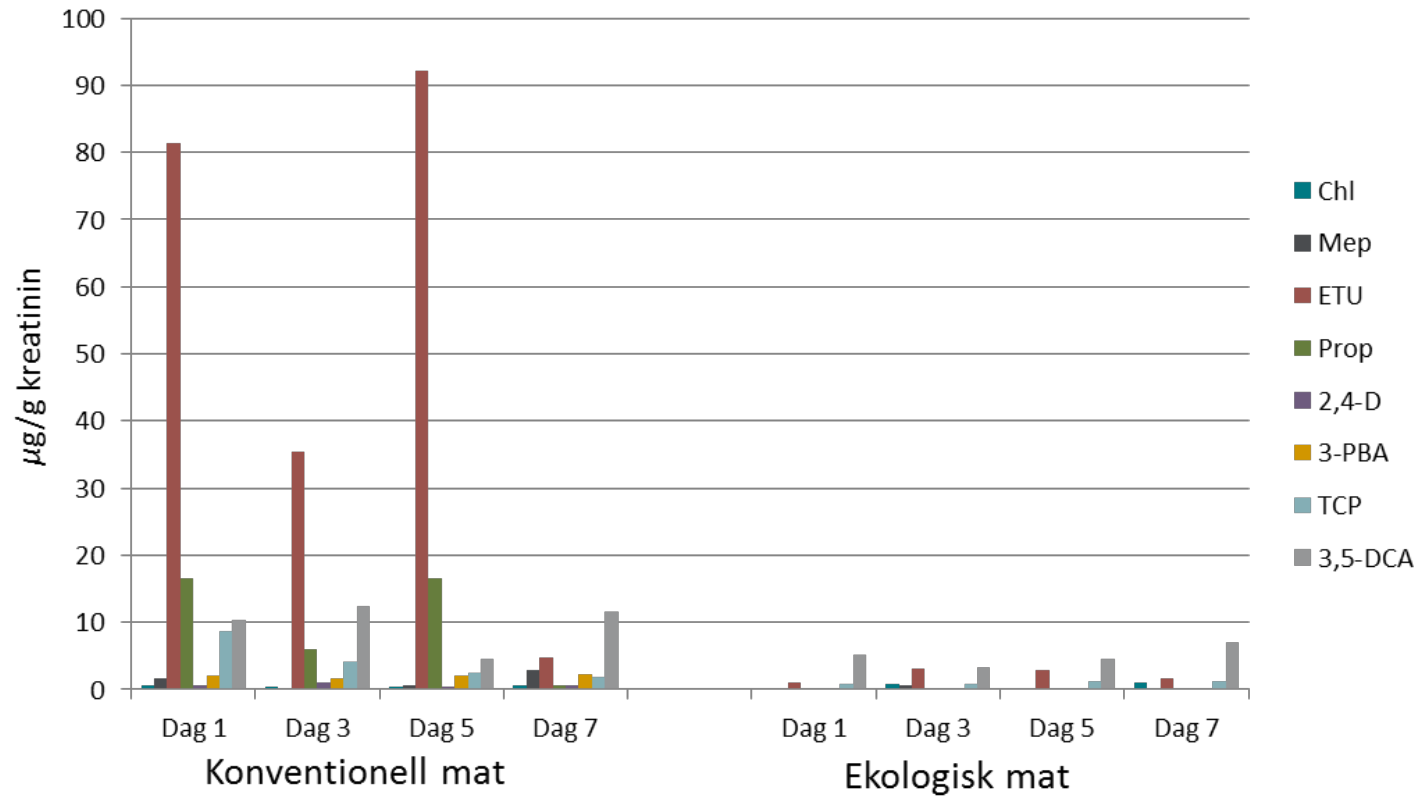
### 4.1 Bekämpningsmedel i urin

Resultaten visar att av de 14 analyserade ämnena så hittades sju av dem i samtliga urinprover från veckan då försökspersonen åt konventionell kost; klormekvat (Chl), etylentiourea (ETU), propamokarb (Prop), 2,4-diklorfenoxyyättiksyra (2,4-D), 3-fenoxibensoesyra (3-PBA), 3,5,6-triklor-2-pyridinol (TCP) och 3,5-dikloranilin (3,5-DCA). Ytterligare ett ämne, mepikvat (Mep), fanns i tre av proverna från denna första vecka.

I de prover som analyserades från veckan då försökspersonen åt ekologisk mat hade dessa åtta ämnen minskat i koncentration, eller försvunnit helt. Dock kunde klormekvat detekteras i högre koncentrationer i två av proverna från den ekologiska veckan jämfört med proverna från den konventionella veckan.

De bekämpningsmedel som fanns i högst koncentration från den konventionella veckan var ETU och propamokarb. Om medelvärdena för dessa ämnen från den konventionella veckan och den ekologiska veckan jämförs så visar det att dessa två ämnen var de som minskade mest, propamokarb minskade med en faktor 110 och ETU med en faktor 25. Minskningen är i genomsnitt 72% (9%–99%) för de enskilt åtta detekterade bekämpningsmedlen.

Resultaten presenteras i Figur 2 och Tabell 2. För mer detaljerad information om varje prov, se Appendix C.



Figur 2. Koncentrationen (µg/g kreatinin) av bekämpningsmedelsrester i urin då försökspersonen (kvinna, 69 år) under olika perioder åt konventionell respektive ekologisk mat.

**Tabell 2.** Koncentrationer ( $\mu\text{g/g}$  kreatinin, medelvärde och intervall) i urin för de pesticider som ingick i denna studie jämfört ed andra studier. i.a = inte analyserad. Där halterna är under kvantifieringsgränsen (LOQ) har halva detta värde använts vid beräkningar.

	Denna studie		Magnér et al. (2015)		Littorin et al. (2011)*
	Konventionell mat	Ekologisk mat	Konventionell mat	Ekologisk mat	
Bitertanol	<0,36	<0,18	i.a.	i.a.	
MCPA	<0,3	<0,13	i.a.	i.a.	
2,4-D	0,67 (0,50-1,0)	<0,20	6,4 (<0,2-30)	0,9 (<0,2-4,1)	
3-PBA	2,0 (1,6-2,3)	<0,68	27 (5,5-63)	2,5 (<1,6-12)	2,7
TCP	4,3 (1,8-8,7)	1,0 (0,81-1,3)	39 (5,9-120)	7,5 (<2,4-34)	2,9
6-CNA	<17	<8,5	i.a.	i.a.	
3,5-DCA	9,7 (4,6-12)	5,0 (3,3-7,1)	19 (<1,0 -69)	<2,0 (<0,6-4,5)	
Gly	< 94	< 33	i.a.	i.a.	
Gluf	< 46	< 16	i.a.	i.a.	
CCA	<0,80	<0,41	i.a.	i.a.	
Chl	0,54 (0,44-0,71)	0,49 (<0,1-0,98)	190 (1,2 -680)	3,7 (<1,6-15)	13
Mep	1,4 (<0,3-3,0)	0,26 (0,11-0,55)	34 (2 -210)	5,5 (<1,7-25)	
ETU	53 (4,7-92)	2,2 (1,1-3,0)	2,9 (<0,6-17)	<2,4 (<0,8-5,5)	
Prop	9,9 (0,7-17)	0,090 (<0,01-0,17)	2,1 (<0,24-8)	<0,6 (<0,2-1,1)	

\*Koncentrationerna från Littorin et al. (2011) har räknats om till kreatininbaserade halter med hjälp av omvandlingsfaktorn 1.48 (Carrieri et al. (2000))

## 4.2 Riskbedömning

Det dagliga intaget av bekämpningsmedel kan uppskattas baserat på de uppmätta halterna i urinen (Frederiksen et al., 2013; Mage et al., 2004), se Appendix D. Med hjälp av dessa ekvationer har det dagliga intaget (DI) av bekämpningsmedel hos försökspersonen beräknas för de två provtagningsveckorna, dvs. under den första veckan med konventionell kost samt under den tredje veckan med ekologisk kost vilket redovisas i Tabell 2. För koncentrationer som var under kvantifieringsgränsen har halva detta värde använts vid beräkningarna.

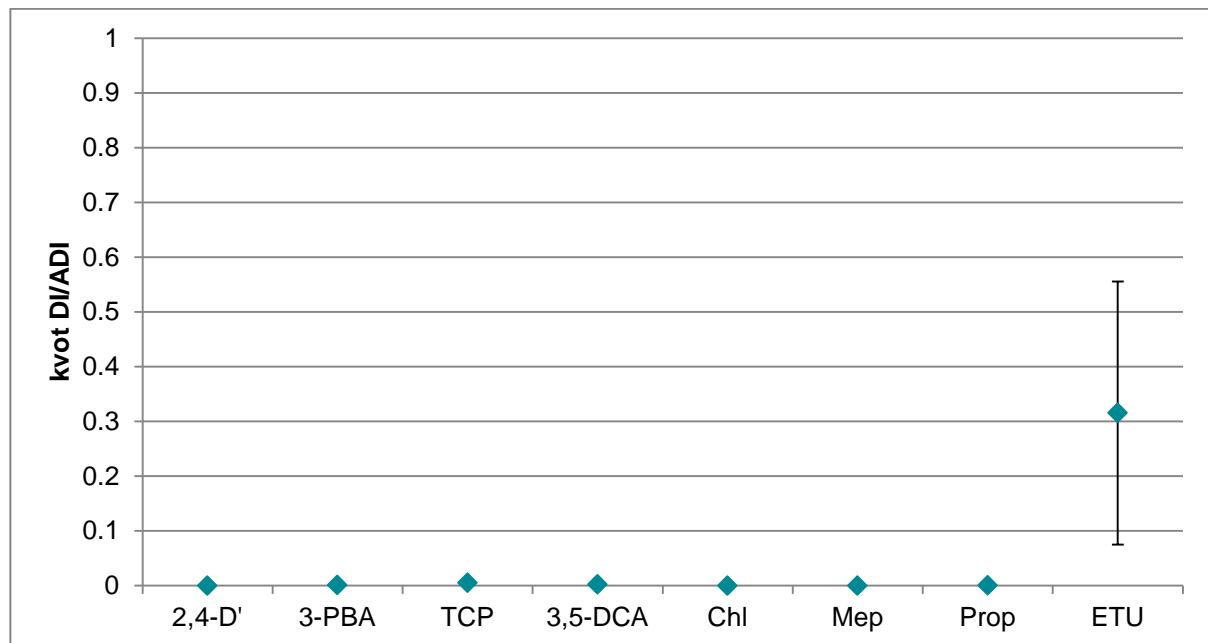
I Figur 3 visas kvoten mellan DI för konventionell mat och ADI, för respektive bekämpningsmedel. ADI är den mängd av ämnet som det anses säkert att konsumera dagligen. Det dagliga intaget hos försökspersonen är mycket lägre än riskkvoten 1 för alla ämnen, dvs. DI under veckan med konventionell mat är långt under ADI. Det dagliga intaget för ETU var högst och gav tillsammans med ett ADI på 2 den högsta riskkvoten, dvs. 0,32.

**Tabell 3.** Uppskattat dagligt intag (DI, µg per kilo kroppsvikt och dag), medelvärde och standardavvikelse. För beräkning av ämnen under kvantifieringsgränsen har halva detta värde använts. Acceptabelt Dagligt Intag (ADI) finns med som jämförelse.

	DI Konventionell mat		DI Ekologisk mat		ADI
	medel	stdev	medel	stdev	
2,4-D	0.0079	0.0027	< 0.0012		50
3-PBA <sup>1</sup>	0.023	0.0033	< 0.0040		20
TCP <sup>2</sup>	0.051	0.037	0.012	0.0028	10
3,5-DCA <sup>3</sup>	0.11	0.042	0.059	0.018	50
Chl	0.0064	0.0015	0.0058	0.0053	40
Mep	0.016	0.015	0.0031	0.0023	200
ETU	0.63	0.48	0.025	0.011	2
Prop	0.12	0.093	0.0011	0.0010	290

<sup>1</sup>Flera bekämpningsmedel kan metaboliseras till 3-PBA. ADI för Cypermetrin och Esfenvalerat har använts.

<sup>2</sup>Värdet har inte justerats då 70 % utsöndras som TCP. <sup>3</sup>Flera bekämpningsmedel kan metaboliseras till 3,5-DCA. ADI för iprodion har använts.



**Figur 3.** Kvoten mellan uppskattat dagligt intag (DI) och acceptabelt dagligt intag (ADI) av de bekämpningsmedel som kunde kvantifieras i proverna, samt standardavvikelsen. En kvot <1 betyder att uppskattat intag är lägre än det accepterade intaget, dvs. ingen risk. I beräkningen av medelvärden har värden under kvantifieringsgränsen (LOQ) betraktats som halva LOQ.

## 5 Diskussion och slutsatser

Resultaten från undersökningen visar att bekämpningsmedel tas upp i kroppen via födan. Av de 14 undersökta ämnena så hittades åtta av dem i urinproverna från veckan då försökspersonen åt konventionell kost. Studien bekräftar de tidigare resultat från studien där familjen Palmberg på samma sätt gick från att äta konventionell mat till att äta ekologisk mat (Magnér et al., 2015), dvs. att halterna i urinen minskar då kosten består av ekologiska varor. Försökspersonen i denna studie hade generellt lägre halter i urinen

jämfört med familjen Palmberg och för fem av ämnen var halterna till och med lägre då hon åt konventionell mat jämfört med de halter familjen Palmberg hade i urinen då de åt ekologisk mat, se Tabell 2. ETU och propamokarb var de ämnen där försökspersonen i denna studie hade högre halter, särskilt för ETU, än familjen Palmbergs halter från den konventionella veckan.

Tidigare studier har kunnat koppla förhöjd halt av ETU till konsumtion av vin dagarna före provtagning (Littorin et al., 2009) vilket även skulle kunna förklara resultaten i denna studie då matdagboken innehöll konsumtion av vin och vindruvor. Även TCP och 3,5-DCA har visat ha en koppling mellan intag av vin och vindruvor och halter i urin (Littorin et al., 2009; Littorin et al., 2011; Lövendahl och Arvin, 2013). ETU, TCP och 3,5-DCA var de tre ämnen som förekom bland högst halt hos försökspersonen, samt att de kunde detekteras i samtliga prover, både från den konventionella- och den ekologiska veckan.

Att försökspersonen i denna studie totalt sett hade lägre halter i urinen jämfört med familjen Palmberg (Magnér et al., 2015) skulle kunna förklaras med mängden mat som intas, dvs. försökspersonen äter mindre än familjen Palmberg generellt då matdagböckerna jämförs. Den skilda kosten hos försökspersonen och familjen Palmberg skulle också kunna förklara den relativa förekomsten av de analyserade ämnena. Det ämne som detekterades i högst halt i familjen Palmberg var klormekvat (Chl) följt av TCP.

Det är dock viktigt att poängtera att denna studie baseras på endast en person, samt totalt åtta prover vilket gör att underlaget är för litet för att dra generella slutsatser kring exponering av bekämpningsmedel via maten. Däremot överensstämmer resultatet i studie väl med resultat från tidigare studier som visat att genom att äta ekologiska matvaror minskar halterna av ett antal bekämpningsmedel och även antalet ämnen som vi annars exponeras för från maten (Oates et al., 2014; Magnér et al., 2015).

De halter av bekämpningsmedel som uppmätts i studien visar att exponeringen för bekämpningsmedel från maten är låg och att det uppskattade dagliga intaget är långt under ADI, även den veckan då försökspersonen åt konventionell mat. Det är därför 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 (kombinationseffekter, populärt benämnd "cocktaileffekten"). 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.

## 6 Referenser

- 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.
- Frederiksen H, Nielsen JKS, Mørck TA, Hansen PW, Jensen JF, Nielsen O, et al. Urinary excretion of phthalate metabolites, phenols and parabens in rural and urban Danish mother-child pairs. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 2013; 216: 772-783.
- Fohgelberg P, Jansson J och Omberg H (2014) Kontroll av bekämpningsmedelsrester i livsmedel 2011 och 2012 Livsmedelsverket rapport 5:2014
- Haddow JE, Knight GJ, Palomaki GE, Neveux LM, Chilmonczyk BA. Replacing creatinine measurements with specific gravity values to adjust urine cotinine concentrations. *Clinical Chemistry* 1994; 40: 562-4.
- Hernández AF, Parrón T, Tsatsakis AM, Requena M, Alarcón R, López-Guarnido O. Toxic effects of pesticide mixtures at a molecular level: Their relevance to human health. *Toxicology* 2013; 307: 136-145.
- 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, Amilon Å, Maxe M, Axmon A, Jönsson BAG, Lindh CH. Exponering för kemiska bekämpningsmedel hos landsbygdsbefolkning i Skåne 2010-11. Report to the Swedish Environmental Protection Agency 2011. Department of Occupational and Environmental Medicine, Lund University and Lund University Hospital., 2011.
- Littorin M, Lindh C, Amilon Å, Johannesson G, Assarsson E, Jönsson BA. Uppskattning av befolkningens exponering för kemiska bekämpningsmedel 2004-2008/2009, 2009, pp. 59.
- 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 DT, Allen RH, Gondy G, Smith W, Barr DB, Needham LL. Estimating pesticide dose from urinary pesticide concentration data by creatinine correction in the Third National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES-III). *J Expo Anal Environ Epidemiol* 2004; 14: 457-465.
- Magnér J, Wallberg P, Sandberg J, Cousins AP (2015). Human exponering av bekämpningsmedel från liggsmedel. En pilotstudie. För Coop Sverige AB. IVL rapport nr U5080. [www.coop.se/Vart--ansvar/Ekoeffekten/Las-rapporten/](http://www.coop.se/Vart--ansvar/Ekoeffekten/Las-rapporten/)
- 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
- Rundlöf M, Lundin O, Bommarco R (2012) Växtskyddsmedlens påverkan på biologisk mångfald i jordbrukslandskapet. CKB rapport 2012:2.
- 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, Skakkebæk 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.**



## Bilaga A. Metodbeskrivning

### Provtagning

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

### Provupparbetning

#### ***Glyfosat, Gufosinat och Krysantemumdikarboxylsyra***

Urinprov (1 ml) spikades med 25 µl av internstandard glyfosate-<sup>13</sup>C (2000 ng/ml). Till provet tillsattes även 250 mg natriumklorid (NaCl) samt 3 ml metyl-tert-butyleter (MTBE). Provet ombländades kraftigt i 30 sekunder och skakades i 30 minuter vid 1400 rpm. Supernatanten överfördes till ett nytt provrör och indunstades till torrhet under kvävgas vid 40°C. Provet återlöstes i 500 µl metanol (MeOH):MQ-vatten (1:1) och centrifugerades innan det överfördes till vial för slutbestämning.

#### ***Mepikvat, Klormekvat, Propamokarb och Etylentiourea***

Urinprov (1 ml) spikades med 50 µl av internstandard Mepiquat-d<sub>3</sub> (200 ng/ml). Till provet tillsattes även 250 mg NaCl samt 3 ml acetonitril (ACN). Provet ombländades kraftigt i 30 sekunder och skakades i 30 minuter vid 1400 rpm. Supernatanten överfördes till ett nytt provrör och indunstades till torrhet under kvävgas vid 40°C. Provet återlöstes i 500 µl MeOH:MQ-vatten (1:1) och centrifugerades innan det överfördes till vial för slutbestämning.

#### ***6-Klornikotinsyra, 3,5,6-Triklor-2-pyridinol, 3-Penoxibensoesyra, Bitertanol, MCPA och 2,4-Diklorfenoxiyättikssyra***

Urinprov (5ml) spikades med 50 µl av internstandarderna Carbamazepine-<sup>13</sup>C<sup>15</sup>N och Ibuprofen-d<sub>3</sub> (200 ng/ml). Provet hydrolyserades med 1.0 ml 10 M natriumhydroxid (NaOH) i 2 timmer vid 80°C. Efter hydrolys fick provet svalna vid rumstemperatur och sedan tillsattes 1,4 g NaCl och 5 ml ACN. Provet ombländades kraftigt i 30 sekunder och skakades i 30 minuter vid 1400 rpm. Supernatanten överfördes till ett nytt provrör och indunstades till torrhet under kvävgas vid 40°C. Provet återlöstes i 500 µl MeOH:MQ-vatten (1:1) och centrifugerades innan det överfördes till vial för slutbestämning.

#### ***3,5-Dichloroaniline***

Urinprov (5 ml) hydrolyserades med 1.0 ml 10 M NaOH i 2 timmer vid 80°C. Efter hydrolys fick provet svalna vid rumstemperatur och sedan tillsattes 5 ml MTBE. Provet ombländades kraftigt i 30 sekunder och skakades i 30 minuter vid 1400 rpm. Supernatanten överfördes till ett nytt provrör och indunstades till torrhet under kvävgas vid 40°C. Provet återlöstes i 125 µl 50 mM boratbuffert samt 125 µl 20 mM 3,5-dinitrobenzoylchlorid löst i ACN. Till sist späddes provet med 250 µl ACN och överfördes till vial. Provet inkuberades i 60 minuter vid 60°C före slutbestämning.

#### ***Kreatinin***

Urinprov späddes 1000 gånger med MQ-vatten. 1 ml av det spädda provet överfördes till vial innan slutbestämning.

### Slutbestämning

#### ***Analys av Glyfosat, Gufosinat och Krysantemumdikarboxylsyra***

Slutbestämningen av mängden av dessa tre 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 MQ-vatten (A) och 10 mM dihexylamin i MeOH (B). Gradienten initierades med en sammansättning av 10% A och 90% B som hölls konstant i 1 minut. Efter 1 minut ökades andelen A linjärt till 50 % på 9 minuter och bibehölls vid 50 % i 4 minuter. Därefter sänktes andelen A till 10 % på 1 minut och bibehölls vid 10 % i 4 minuter innan en ny injicering påbörjades. Den totala analys tiden uppgick till 19 minuter. UFLC-systemet var kopplat till en API 4000 triple quadrupole (MS/MS) (Applied Biosystems) med elektro spray ionization interface (ESI) som kördes i negativ mode.

### **Mepikvat Klormekvat, Propamokarb och Etylentiourea**

Slutbestämningen av mängden av dessa fyra bekämpningsmedel i proven utfördes på ett binary liquid chromatography (UFLC) system med auto injektion (Shimadzu, Japan). Den kromatografiska separationen genomfördes med gradienteluering på en amid reversed phase kolonn (dimension 50 x 3,0 mm, 2,5 µm partikel storlek) (XBridge BEH Amid, Waters) under HILIC-förhållande vid en temperatur på 35°C och ett flöde på 0.3 ml/minut. Mobilfasen bestod av 10 mM ammoniumacetat i MQ-vatten (A) och ACN (B). Gradienten initierades med en sammansättning av 5 % A och 95 % B som hölls konstant i 1 minut. Efter 1 minut ökades andelen A linjärt till 50 % på 9 minuter och bibehölls vid 50 % i 4 minuter. Därefter sänktes andelen A till 5 % på 1 minut och bibehölls vid 5 % i 4 minuter innan en ny injicering påbörjades. Den totala analystiden uppgick till 19 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.

### **6-Klornikotinsyra, 3,5,6-Triklor-2-pyridinol, 3-Fenoxybenzoesyra, Bitertanol, MCPA, 2,4-Diklorfenoxyättiksyra och 3,5-Dikloranilin**

Slutbestämningen av mängden av dessa sju 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 MQ-vatten (A) och MeOH (B). Gradienten initierades med en sammansättning av 25 % A och 75 % B som hölls konstant i 1 minut. Efter 1 minut ökades andelen B linjärt till 95 % på 10 minuter och bibehölls vid 95 % i 6 minuter. Därefter sänktes andelen A till 25 % på 1 minut och bibehölls vid 25 % i 3 minuter innan en ny injicering påbörjades. Den totala analystiden uppgick till 21 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) under HILIC-förhållande vid en temperatur på 35°C och ett flöde på 0.3 ml/minut. Mobilfasen bestod av 10 mM ättiksyra i MQ-vatten (A) samt MeOH (B). Gradienten initierades med att mobilfas sammansättning på 10 % A och 90 % B och hölls konstant i 1 minut. Efter 1 minut ökades andelen A linjärt till 50 % på 9 minuter och bibehölls vid 50 % i 4 minuter. Därefter sänktes andelen A till 10% på 1 minut och bibehölls vid 10 % i 4 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 urval av två prov från försökspersonen spikades med 20 respektive 100 ng av samtliga studerade växtskyddsmedel. Proven genomgick samma upparbetning som de prover som analyserades för bakgrundsnivåer av växtskyddsmedel från maten. Resultatet från spikningen användes för att fastställa jon-suppression samt återvinning för respektive analysmetod.

## Bilaga B. Faroangivelser

**Tabell B1.** Faroangivelser vid hantering av koncentrat av de bekämpningsmedel som finns med i studien.

Bekämpningsmedel	Metabolit	Faroangivelse
Klormekvat (Chl)		Skadlig vid förtäring Skadlig vid hudkontakt
Mepikvat		Skadlig vid förtäring Skadliga långtidseffekter för vattenlevande organismer
Glyfosat		Orsakar allvarliga ögonskador Giftigt för vattenlevande organismer med långtidseffekter
Glufosinat		Skadligt vid förtäring Skadligt vid inandning Skadligt vid hudkontakt Kan skada fertiliteten. Misstänks kunna skada det ofödda barnet Kan orsaka organskador genom lång eller upprepad exponering
Etylenbisditiokarbamater	Etylentiourea (ETU)	Misstänks kunna skada det ofödda barnet Kan orsaka allergiska hudreaktioner Mycket giftigt för vattenlevande organismer
Propamokarb		Skadlig vid förtäring
Tex. Iprodion, Diuron, Vinclozolin	3,5-Dikloranilin (3,5-DCA)	Misstänks kunna orsaka cancer Mycket giftig för vattenlevande organismer med långtidseffekter som följd
Neonikotinoider (tex Imidaklopid)	6-Klornikotinsyra (6-CNA)	Irriterar huden Orsakar allvarliga ögonskador Kan orsaka irritation i luftvägarna
Syntetiska pyretroner (tex Cypermetrin, Esfenvalerat etc.)	3-Fenoxybensoesyra (3-PBA)	Giftig vid förtäring Mycket giftig för vattenlevande organismer med långtidseffekter som följd Kan orsaka allergiska hudreaktioner
Naturliga pyretriner (används inom ekologiskt lantbruk)	Krysantemumdikarboxylsyra (CCA)	Giftig vid förtäring Mycket giftig för vattenlevande organismer med långtidseffekter som följd Kan orsaka allergiska hudreaktioner
MCPA		Skadlig vid förtäring Irriterar huden Mycket giftig för vattenlevande organismer med långtidseffekter som följd
2,4-Diklorfenoxyättiskssyra (2,4-D)		Skadligt vid förtäring Kan orsaka allergiska hudreaktioner Orsakar allvarliga ögonskador Kan orsaka irritation i luftvägarna Skadliga långtidseffekter för vattenlevande organismer
Bitertanol		Dödligt vid inandning Skadligt vid förtäring
Organfosfater (tex Klorpyrifos)	3,5,6-Trichloro-2-pyridinol (TCP)	Giftig vid förtäring Mycket giftig för vattenlevande organismer med långtidseffekter som följd

## Bilaga C. Analysresultat

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

		Kreatinin (g/L)	Chl	Mep	ETU	Prop	Bitertanol	MCPA	2,4-D	3-PBA	TCP	6-CNA	CCA	3,5-DCA	Gly	Gluf
Konventionell mat	Dag 1	0.54	0.58	1.7	81.31	16.50	< 0.30	< 0.22	0.52	2.0	8.7	< 14	< 0.69	10.4	< 77	< 27
	Dag 3	0.40	0.45	< 0.55	35.43	5.9	< 0.40	< 0.30	0.99	1.6	4.1	< 19	< 0.93	12.3	< 100	< 37
	Dag 5	0.63	0.44	0.52	92.16	16.50	< 0.25	< 0.19	0.50	2.0	2.5	< 12	< 0.58	4.6	< 66	< 23
	Dag 7	0.32	0.71	2.95	4.70	0.70	< 0.49	< 0.37	0.68	2.3	1.8	< 24	< 1.1	11.6	< 94	< 45
Ekologisk mat	Dag 1	0.67	< 0.19	< 0.33	1.1	0.17	< 0.24	< 0.18	0.17	0.90	0.81	< 11	< 0.54	5.2	< 62	< 22
	Dag 3	0.98	0.76	0.55	3.0	0.16	< 0.16	< 0.12	0.092	< 0.62	0.84	< 7.8	< 0.38	3.3	< 42	< 15
	Dag 5	1.0	0.13	0.22	2.8	< 0.03	< 0.16	< 0.12	0.089	< 0.61	1.3	< 7.5	< 0.37	4.6	< 41	< 14
	Dag 7	1.0	0.98	< 0.21	1.7	< 0.03	< 0.16	< 0.12	0.088	< 0.59	1.2	< 7.4	< 0.36	7.1	< 40	< 14
	Recovery (%)		91	91	100	130	67	75	77	96	170	40	120	94	34	66

## Bilaga D. Beräkningar av dagligt intag

Det uppskattade dagliga intaget (UDI) beräknades enligt (Frederiksen et al., 2013; 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 C1, Bilaga C) 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):

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

Där A = 1.64 för kvinnor.

$CE_{smoothed}$  beräknades enligt ovan till:

Försöksperson:                    0,76



IVL Svenska Miljöinstitutet AB, Box 210 60, 100 31 Stockholm  
Tel: 010-7886500 Fax: 010-7886590  
[www.ivl.se](http://www.ivl.se)