

# 采用防护服模拟人体皮肤检测玉米田施药者的暴露量

杨法辉, 王 凯, 张文娟, 刘 峰\*

(山东农业大学植物保护学院, 农药毒理与应用技术省级重点实验室, 山东 泰安 271018)

**摘要:**为了探讨利用内防护服模拟人体皮肤检测施药者农药暴露量的可行性,施药者穿戴内、外防护服,采用全身整体取样法,测定内防护服的暴露量,同时比较与外防护服之间的暴露差异。内防护服暴露量较大部分为内后背和袜子,分别达到了 $13.444$ 、 $7.606 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ;外防护服暴露量较大部分为左小腿、右小腿和外后背,分别达到了 $102.236$ 、 $97.361$ 、 $43.154 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。总体上看内防护服暴露量低于外防护服,且内、外防护服暴露量较大部分多集中于身体下半部位和身体右侧。研究结果表明,穿戴内防护服可以模拟身体皮肤测定接触皮肤的农药暴露量,内、外防护服暴露量较大部分之间呈现一定的相似性。

**关键词:**暴露量;内防护服;外防护服;全身整体取样法

中图分类号:X503.1 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2013)10-1979-05 doi:10.11654/jaes.2013.10.011

## Using the Protective Clothing to Simulate the Body Dermal to Measure the Exposure of the Operators in Corn-field

YANG Fa-hui, WANG Kai, ZHANG Wen-juan, LIU Feng\*

(College of Plant Protection, Shandong Agricultural University, Key Laboratory of Pesticide Toxicology & Application Technique, Tai'an 271018, China)

**Abstract:** In order to explore the feasibility of using inner protective clothing to simulate the body dermal to measure the exposure of the operators to pesticides, the exposure of the operators' inner protective clothing was measured using the whole body dosimetry technique, and the differences between the inner and the outer protective clothing were also compared. The recovery and RSD of the extraction method are compliant. The highest concentration of pesticide in inner protective clothing was determined in the inner back torso and socks, and the concentration reached to  $13.444 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  and  $7.606 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  respectively. The major exposure sections of the outer protective clothing are the left leg, right leg and outer back torso, and the concentration reached to  $102.236 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ,  $97.361 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  and  $43.154 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  respectively. In the mass, the exposure of inner protective clothing was less than outer protective clothing, and the major exposure to both inner and outer protective clothing was concentrated on the lower and right half of the body. The operators should strengthen the protection of these section. These results showed that it is possible to simulate the body dermal using the inner protective clothing to measure the pesticide exposure, and the major exposure sections of the inner and outer protective clothing represented certain similarities to some extent.

**Keywords:** exposure; inner protective clothing; outer protective clothing; whole body dosimetry technique

农药在防治田间作物病虫草害中起到很大的作用,但是如果使用不规范很容易引起中毒危害。有3种危害途径应引起特别注意:经口摄入、呼吸摄入和皮肤渗透。在田间喷施农药的环境中,皮肤渗透是农药进入人体的最主要、典型的途径<sup>[1-2]</sup>。田间喷施农药中毒大多为药物经皮肤进入人体造成的中毒,占90%以上<sup>[3]</sup>。因此,研究农药在施药者皮肤上的暴露

情况显得尤为重要。

农药的皮肤暴露研究需要科学合理的检测方法,目前已报道的关于皮肤暴露的检测方法主要有贴片法、全身整体取样法、荧光示踪法<sup>[4]</sup>和化学移除法<sup>[5]</sup>,应用最为广泛的为贴片法和全身整体取样法。贴片法是将可变数量的纱布贴在身体的检测区域,进行采集检测<sup>[6-9]</sup>,但是这种检测方法是假设农药在身体各个部位均匀分布,易导致暴露数据出现误差<sup>[10]</sup>。全身整体取样法的采样媒介是棉质防护服和手套<sup>[11]</sup>,施药后将防护服按身体各个部位裁剪后分别提取和检测,施药者暴露的大多数农药都滞留在防护服上,而且不必假设身体各个部位的农药暴露是均匀分布的,因此全身整

收稿日期:2013-03-14

基金项目:公益性行业(农业)科研专项经费项目(200903054)

作者简介:杨法辉(1986—),男,山东聊城人,硕士研究生,主要从事农药剂型与环境毒理学方面研究。E-mail:001yfh@sina.com

\*通信作者:刘 峰 E-mail:fliu@sdu.edu.cn

体取样法能够克服贴片法的缺点，比贴片法更优越。应用此方法还可以在防护服内再穿一套特制的防护服，用于模拟农药穿透外防护服与人体皮肤直接接触的暴露量。目前，全身整体取样法是 OECD/GD(97)中记录检测施药者农药暴露的主要方法<sup>[12-13]</sup>。

如今，农药喷施过程中大都注意个人防护，由于我国用药季节多在夏季，天气炎热，衣物穿戴虽然严密，但是物料薄，且身体肌肤不加任何防护措施，农药穿透衣物直接和皮肤接触，对人体危害很大。国内外对于喷施农药过程中施药者身体暴露量的研究很多，但多是研究施药者外层防护服中的暴露量<sup>[14-15]</sup>，对于渗透到防护服内部，直接接触身体皮肤的农药暴露研究很少。

玉米是我国夏季主要种植作物之一，本研究以平均高度为 0.58 m 的玉米植株作为靶标作物，毒死蜱为检测活性成分，施药者穿戴内、外防护服（内防护服用于模拟人体皮肤），采用全身整体取样法，测定了各防护服的毒死蜱暴露量，用以探讨人体皮肤直接接触农药的暴露情况和内外防护服间的暴露差异。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

WS-16 型背负式手动喷雾器，山东卫士植保机械有限公司；GC-2010 气相色谱仪，岛津国际贸易（上海）有限公司；RE52-4 旋转蒸发仪，上海沪西分析仪器厂；SE812J 水浴氮吹仪，北京帅恩科技责任有限公司；THZ-100 恒温摇床，上海一恒科技有限公司；XW-80A 微型旋涡混合仪，上海沪西分析仪器厂；防护服为统一定制棉质防护服；AVM-05 风速仪，泰仪电子股份有限公司。40% 毒死蜱（Chlorpyrifos）乳油，自制；99% 丙酮（acetone），天津大茂化学试剂厂；二硫化碳，上海广诺化学科技有限公司。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 气相色谱仪器检测条件

载气（N<sub>2</sub>）43.6 mL·min<sup>-1</sup>；燃气（H<sub>2</sub>）62.5 mL·min<sup>-1</sup>；助燃气（空气）90 mL·min<sup>-1</sup>；吹扫流量 3 mL·min<sup>-1</sup>；柱压 100 kPa，进样口温度 250 ℃；柱温 180 ℃；检测器温度 250 ℃；色谱柱 RTX-5（30 m × 0.32 mm × 0.25 μm）；进样量 1 μL，分流进样，分流比 1:20。

#### 1.2.2 线性关系分析方法

用丙酮准确配制出 0.01、0.05、0.10、0.20、1.00、2.00、10.00 mg·L<sup>-1</sup> 的毒死蜱标准溶液，气相色谱测定，得到标准曲线。

#### 1.2.3 体表采样媒介中毒死蜱的提取方法

体表采样媒介由呼吸采样器和内、外防护服 3 部分组成。呼吸采样器中活性炭采用索氏提取方法，200 mL 二硫化碳提取 5 h，于旋转蒸发仪中 40 ℃水浴浓缩至 2~3 mL，氮吹仪吹至近干，用 2 mL 丙酮定容，0.45 μm 滤膜过滤，气相色谱测定。

防护服样品提取过程：将防护服各部分剪碎（小于 0.5 mm×0.5 mm）放置于干净的具塞三角瓶中，用丙酮浸提，将具塞三角瓶放置于转速为 200 r·min<sup>-1</sup> 的恒温摇床上振荡提取 30 min，抽滤，再用 50 mL 丙酮分 3 次洗涤具塞三角瓶，合并浸提液，于旋转蒸发仪中 40 ℃水浴浓缩至 2~3 mL，氮吹仪吹至近干，用 2 mL 丙酮定容，0.45 μm 滤膜过滤，气相色谱测定。

暴露量的计算方法：暴露量（μg·g<sup>-1</sup>）= 提取物中有效成分含量/防护服质量。

#### 1.2.4 添加回收率测定方法

向采样媒介中添加毒死蜱有效成分含量为 0.50、1.00、2.00 mg·kg<sup>-1</sup> 的标准溶液，待溶液自然干燥后，按 1.2.3 方法提取并进行检测，每处理重复 5 次，计算回收率和相对标准偏差 RSD。

#### 1.2.5 田间试验设计

田间试验共设置 8 个处理，每处理面积 667 m<sup>2</sup>，喷施药剂为 40% 毒死蜱乳油，每处理制剂用量 120 g，用水量 50 L。施药者均是当地农民（表 1），采用背负式手动喷雾器，按当地农户喷药习惯，隔行“之”字形喷雾，喷头距玉米心叶上方 10~15 cm。每处理按照要求在喷药前穿戴实验前准备好的内、外防护服，施药者均不参与药液的配制。

表 1 试验人员情况

Table 1 Experimenter conditions

编号 Number	1	2	3	4	5	6	7	8
身高 Height/cm	181	180	168	180	173	169	181	180
体重 Weight/kg	79.65	78.10	62.30	77.25	54.10	58.55	79.65	77.25

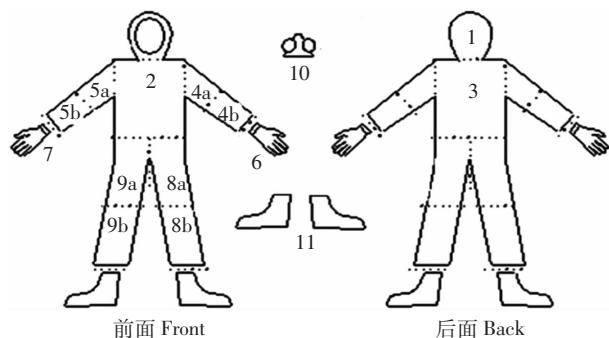
施药结束后，将施药者防护服在阴凉处晾干，按照要求裁剪防护服（图 1），放置于自封袋中并贴好标签，在提取和分析前一直贮存于避光、4 ℃条件下。

#### 1.3 施药期间天气

天气晴朗，平均温度 29.64 ℃，平均湿度 51.63%，平均风速 2.1 m·s<sup>-1</sup>，施药前最后一次降雨量为 0.1 mm，玉米田未灌溉。

#### 1.4 数据处理

数据统计分析采用 DPS7.05 统计软件完成，



1-头部 Head;2-前胸 Front torso;3-后背 Back torso;4a-左上臂 Left upper arm;4b-左小臂 Left lower arms;5a-右上臂 Right upper arms;5b-右小臂 Right lower arm;6-左手套 Left gloves;7-右手套 Right gloves;8a-左大腿 Left thighs;8b-左小腿 Left leg;9a-右大腿 Right thighs;9b-右小腿 Right leg;10-防护面罩 Protective mask;11-袜子 Socks

图1 防护服裁剪方案

Figure 1 Coverall cutting scheme

Duncan 氏新复极差法检测各处理间差异显著性。

## 2 结果与分析

### 2.1 线性关系分析

在所选色谱条件下,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线,得到标准曲线方程为: $y=20.32x+1.407(R^2=0.999)$ 。由图2可看出标准曲线呈良好的线性关系。

### 2.2 采样媒介添加回收率分析

采样媒介防护服、手套和活性炭的添加回收率分别为89.25%~91.72%、102.91%~108.68%和77.71%~92.23%,相对标准偏差分别为2.73%~5.34%、6.77%~7.09%和3.22%~10.20%。这表明提取方法精密度和准确度均符合要求,可以进行毒死蜱的相关提取试验

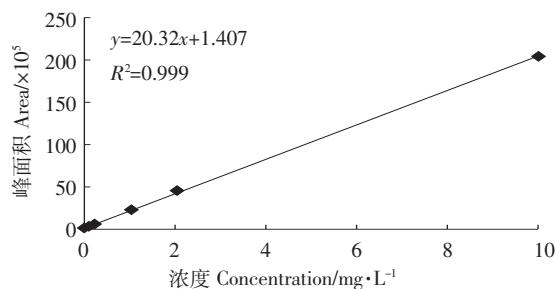


图2 毒死蜱标准曲线

Figure 2 Standard curve of Chlorpyrifos

(表2)。

### 2.3 内、外防护服各部位毒死蜱暴露量分析

防毒面罩中为活性炭吸附剂,为了便于比较防护服各部位暴露量,计算防护服的暴露总量时不将防毒面罩包含在其中。由表3可得,外防护服平均暴露总量为 $26.873 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,8个不同处理暴露总量为 $11.025 \sim 46.377 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,各处理间差异与施药者身高和体重相关性不大。外防护服平均暴露量最大部位为身体下半部位的外左、右小腿,分别达到了 $102.236$ 、 $97.361 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,外后背和外手套平均暴露量也很大,与其他部位差异显著。平均暴露量相对较小部位集中在身体上半部分,如防毒面罩、外帽子、外上臂和外小臂,其中防毒面罩暴露量最小为 $0.011 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

内防护服穿戴时紧贴皮肤,用于模拟身体皮肤。由表4可知,内防护服平均暴露总量为 $4.233 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,8个不同处理暴露总量为 $0.380 \sim 8.237 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。内防护服平均暴露量较大的部位是内后背、内大小腿和袜子,与其他部位差异显著,内后背和袜子平均暴露量分别为 $13.444$ 、 $7.606 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。平均暴露量相对较小的部位是内前胸、内帽子、内上臂和内小臂。内、外防护服相比较,内防护服平均暴露总量和各部位暴露量都低于外防护服(表3),只有帽子略有增大。

按照防护服中不同部位暴露量占防护服暴露总量的百分比可将暴露量分为3个层次,即:大于10%、1%~10%和小于1%。由图3可以看出,内、外防护服暴露量百分比之间有一定的相似性,暴露量较大且相同的部位有手套和左大腿(1%~10%),后背(大于10%)。总体来看,身体右侧的暴露量要大于左侧。

## 3 讨论

本研究采用全身整体取样法检测毒死蜱在棉质防护服中的暴露量。毒死蜱标准曲线相关系数为0.999,线性关系良好,各采样媒介添加回收率和相对标准偏差均符合要求。

外防护服中暴露量较大部位为外小腿、外后背和外手套,其中小腿部位暴露量最大,这可能与所选择的玉米高度和施药方式有关。所选择玉米平均高度为

表2 毒死蜱在采样媒介中的添加回收率

Table 2 Fortified recoveries of Chlorpyrifos in the sampling media

采样媒介(3种)	防护服 Protective clothing			手套 Gloves			活性炭 Activcarbon		
添加浓度 Fortified level/mg·kg⁻¹	0.50	1.00	2.00	0.50	1.00	2.00	0.50	1.00	2.00
添加回收率 Recovery/%	91.72	89.85	89.25	108.68	102.91	106.69	77.71	88.83	92.23
RSD/%	5.34	2.73	3.95	6.77	6.89	7.09	10.20	5.01	3.22

表3 外防护服中毒死蜱暴露量( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )  
Table 3 The exposure of chlorpyrifos in the outer protective clothing( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

防护服部位 Protective clothing section	处理 Treatment								平均 Average
	1	2	3	4	5	6	7	8	
1	0.306	1.486	0.295	0.223	0.292	1.068	2.484	0.511	0.833±0.806c
2	0.270	1.356	1.952	2.722	0.203	2.743	2.268	0.191	1.463±1.118c
3	44.350	13.112	95.391	68.180	21.136	79.386	12.396	11.280	43.154±33.846b
4a	1.186	0.598	1.407	0.973	0.100	2.064	1.187	0.880	1.049±0.577c
5a	1.232	0.165	1.928	3.705	1.754	2.068	1.274	2.278	1.800±1.016c
4b	3.431	0.140	1.484	0.315	0.085	0.391	0.255	0.341	0.948±1.118c
5b	0.552	2.276	1.927	3.149	0.290	1.904	1.138	1.670	1.613±0.933c
6	6.430	36.800	3.075	2.395	2.129	50.951	67.927	3.403	21.639±26.434bc
7	27.676	40.873	5.142	2.733	4.426	12.879	83.350	4.506	22.698±28.035bc
8a	30.859	1.883	8.787	1.821	0.672	9.649	9.420	9.334	9.053±9.637c
9a	4.024	3.321	29.309	3.164	0.846	23.645	2.118	3.333	8.720±11.106c
8b	127.255	37.445	147.818	44.753	46.064	155.115	154.997	104.444	102.236±52.025a
9b	80.802	118.276	156.026	106.429	53.244	126.502	20.660	116.946	97.361±43.585a
总量 Total	29.596	16.769	46.377	23.601	11.025	46.020	21.393	20.200	26.873±13.055
10	0.010	0.029	NM	NM	NM	0.051	NM	NM	0.011±0.019c

注:表中平均值数据为平均值±标准差。NM:未检测出。同数据后不同字母表示经Duncan氏新复极差检验在P<0.05水平差异显著。下表同。

Note: The average date in the table are mean±SD. NM: Not Measured. The different lowercase letters in the same column indicate significantly different at the P<0.05 level by Duncan's new multiple range test.

表4 内防护服中毒死蜱暴露量( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )  
Table 4 The exposure of chlorpyrifos in the inner protective clothing( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )

防护服部位 Protective clothing section	处理 Treatment								平均 Average
	1	2	3	4	5	6	7	8	
1	2.780	0.830	0.151	NM	0.035	4.743	0.923	0.259	1.215±1.692c
2	1.150	0.267	0.194	0.391	0.037	0.794	0.090	0.123	0.381±0.393c
3	28.077	6.798	32.291	24.457	0.065	12.155	1.332	2.374	13.444±13.009a
4a	2.778	0.852	0.130	NM	0.150	0.329	0.586	0.452	0.660±0.899c
5a	NM	2.893	1.093	1.572	0.392	0.159	0.587	1.340	1.005±0.947c
4b	1.522	1.064	1.310	1.957	0.070	0.817	0.050	0.490	0.910±0.685c
5b	NM	0.489	0.856	1.924	0.148	0.211	0.060	0.167	0.482±0.645c
6	1.615	0.476	0.688	4.629	0.493	9.447	2.840	1.060	2.656±3.093bc
7	13.987	8.006	3.914	3.802	0.704	12.551	4.715	0.213	5.986±5.114bc
8a	7.068	0.229	4.723	0.647	0.110	3.307	0.957	1.227	2.283±2.518bc
9a	0.243	0.365	22.412	0.586	0.162	10.232	0.816	0.214	4.379±8.061bc
8b	3.335	0.678	1.348	3.332	0.370	2.380	0.867	4.613	2.115±1.537bc
9b	1.293	1.062	1.210	2.390	0.574	4.313	3.446	2.367	2.082±1.293bc
11	17.015	5.837	NM	0.413	2.431	18.513	6.414	10.227	7.606±7.124b
总量 Total	7.838	2.236	8.237	4.969	0.380	6.553	1.545	2.108	4.233±3.060

0.58 m,仅能到达身体膝盖部位,施药者都是前进摇摆式喷雾,药液喷施到玉米植株上以后,施药者在前进中主要是小腿部位和玉米叶片接触,药液很容易沾到小腿部位防护服上,导致暴露量较大。Enrique A等<sup>[16]</sup>对不同高度植株玉米(1.9~2.0 m)和花椰菜(0.4~0.7 m)的研究表明,较高的玉米暴露量较大部位为身体上半部位的右上臂和右小臂,而较低的花椰菜暴露量

较大部位为身体下半部位的小腿,和本研究结果相近。施药者背部直接接触喷雾器,喷施过程中不可避免有药液渗出,直接暴露在后背防护服上,导致背部暴露量较大。

本研究施药者穿戴内、外防护服,内防护服用于模拟人体皮肤,测定药液渗透外防护服与人体皮肤直接接触的农药暴露量。研究表明内防护服暴露量较大

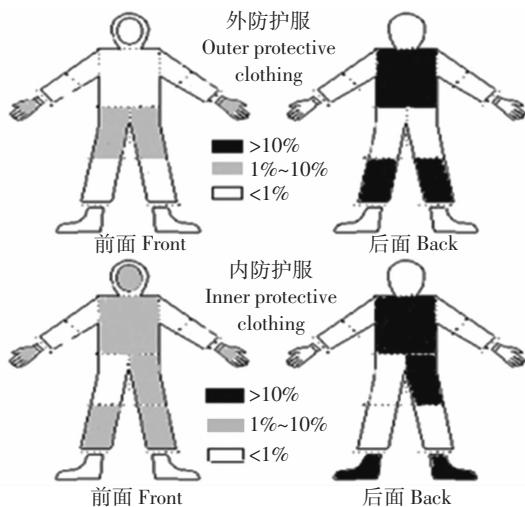


图3 防护服中不同部位毒死蜱的暴露量分布

Figure 3 Exposure of chlorpyrifos distribution in different body sections

部位为内后背、内小腿和袜子。总体上内防护服各部位暴露量都比外防护服要低,只有帽子略高一些,这可能是因为内帽子在穿戴完毕以后随着喷药的进行,容易滑出来,而内帽子的材质为纱布,容易吸收雾状药液,导致暴露量变大。

通过防护服各部位暴露量之间的比较可以看出,内、外防护服暴露量较大部分呈现一定的相似性,多集中于人体下半部位,这也表明外防护服中药液暴露量较大部分容易形成渗透,与皮肤接触。总体上身体的右侧要比左侧暴露量大,这和 Enrique A 等<sup>[16]</sup>的研究结果一致,是由于采用背负式手动喷雾器喷药,打气泵以及摇杆都在身体左侧,而喷杆和软管等直接喷雾的装置都在身体右侧,增加了人体右侧身体接触药液的几率。

本研究仅阐述了在玉米植株高度 0.58 m 的情况下毒死蜱的暴露量,对于相同作物不同高度、不同有效成分和不同作物与施药者内、外防护服暴露量之间的关系还有待于进一步探讨。

#### 4 结论

试验表明,采用全身整体取样法,穿戴内防护服模拟人体皮肤,可以较好地展现出施药过程中人体各部位皮肤的农药暴露量,在田间自然环境下,内层防护服和外层防护服暴露量较大部分之间呈现一定的相似性,多集中在身体下半身,施药者应多加防范。

#### 参考文献:

- [1] Grandjean P. Skin penetration -hazardous chemicals at work [M].

London: Taylor and Francis, 1990; 171-173.

- [2] Brand R, McMahon L, Jendrzejewski J, et al. Transdermal absorption of the herbicide 2, 4 -dichlorophenoxyacetic acid is enhanced by both ethanol consumption and sunscreen application[J]. *Food Chem Toxicol*, 2007, 45: 93-97.
- [3] 单正军, 朱忠林, 华小梅. 我国农药环境污染及管理现状[J]. 环境保护, 1997(7): 40-43.
- SHAN Zheng-jun, ZHU Zhong-lin, HUA Xiao-mei. China's pesticide environmental pollution and management status[J]. *Environmental Protection*, 1997(7): 40-43.
- [4] Fenske R A. Dermal exposure assessment techniques[J]. *Ann Occup Hyg*, 1993, 37(6): 687-706.
- [5] Davis J E. Minimizing occupational exposure to pesticides: Personal monitoring[J]. *Residue Rev*, 1980, 75: 33-50.
- [6] Methner Fenske R. Pesticide exposure during greenhouse applications: Part II: Chemical permeation through protective clothing in contact with treated foliage[J]. *Appl Occup Environ Hyg*, 1994, 9(1): 567-574.
- [7] Bazylewicz-walczak B, Majczakowa W. Behavioral effects of occupational exposure to organophosphorous pesticides in female greenhouse planting workers[J]. *Neurotoxicology*, 1999, 20(2): 819-826.
- [8] Hsu J, Wheeler H G. Analytical methods for detection of nonoccupational exposure to pesticides[J]. *J Chromatogr Sci*, 1988, 26(4): 181-189.
- [9] Soutar A, Semple S, Aitken R J, et al. Use of patches and whole body sampling for the assessment of dermal exposure[J]. *Ann Occup Hyg*, 2000, 44(7): 511-518.
- [10] Popendorf W, Selim M, Lewis M Q. Exposure while applying industrial antimicrobial pesticides[J]. *Am Ind Hyg Assoc*, 1995, 56(10): 993-1001.
- [11] Vreede J A F De, Brouwer D H, Stevenson H, et al. Exposure and risk estimation for pesticides in high-volume spraying[J]. *The Annals of Occupational Hygiene*, 1998, 42: 151-157.
- [12] Chester G, Sabapathy N N, Woollen B H. Exposure and health assessment during application of lambda-cyhalothrin for Malaria Vector Control in Pakistan[J]. *Bull World Health Org*, 1992, 70: 615-619.
- [13] Teschke K, Marion S A, Jin A, et al. Strategies for determining occupational exposures in risk assessments: A review and a proposal for assessing fungicide exposures in the lumber industry[J]. *Am Ind Hyg Assoc J*, 1994, 55: 443-449.
- [14] Andrea P Flores, Giselle A Berenstein, Enrique A Hughes, et al. Pesticide risk assessment in flower greenhouses in Argentina: The importance of manipulating concentrated products[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 189: 222-228.
- [15] Laura M Ramos, Giselle A Querejeta, Andrea P Flores, et al. Potential dermal exposure in greenhouses for manual sprayers: Analysis of the mix/load, application and re-entry stages[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408: 4062-4068.
- [16] Enrique A Hughes, Andrea P Flores, Laura M Ramos, et al. Potential dermal exposure to deltamethrin and risk assessment for manual sprayers: Influence of crop type[J]. *Science of the Total Environment*, 2008, 391(1): 34-40.