

VEREIN  
DEUTSCHER  
INGENIEURE

Messen von Innenraumluftverunreinigungen  
Messen von Pyrethroiden und Piperonylbutoxid  
in Luft  
Measurement of indoor air pollution  
Measurement of pyrethroids and piperonyl butoxide  
in air

VDI 4301

Blatt 4 / Part 4

Ausg. deutsch/englisch  
Issue German/English

*Der Entwurf dieser Richtlinie wurde mit Ankündigung im Bundesanzeiger einem öffentlichen Einspruchsverfahren unterworfen.  
Die deutsche Version dieser Richtlinie ist verbindlich.*

*The draft of this standard has been subject to public scrutiny after announcement in the Bundesanzeiger (Federal Gazette).*

*The German version of this standard shall be taken as authoritative. No guarantee can be given with respect to the English translation.*

| Inhalt   | Seite     | Contents   | Page      |
|--|-----------|--|-----------|
| Vorbemerkung . . . . .   | 2         | Preliminary note . . . . .   | 2         |
| Einleitung . . . . .   | 2         | Introduction . . . . .   | 2         |
| <b>1 Anwendungsbereich . . . . .</b>   | <b>3</b>  | <b>1 Scope . . . . .</b>   | <b>3</b>  |
| <b>2 Normative Verweise . . . . .</b>  | <b>4</b>  | <b>2 Normative references . . . . .</b>                                | <b>4</b>  |
| <b>3 Grundlage des Verfahrens . . . . .</b>                                  | <b>4</b>  | <b>3 Principle of the method . . . . .</b>                             | <b>4</b>  |
| <b>4 Geräte und Betriebsmittel . . . . .</b>                                 | <b>5</b>  | <b>4 Apparatus and materials . . . . .</b>                             | <b>5</b>  |
| 4.1 Geräte zur Probenahme . . . . .  | 5         | 4.1 Sampling apparatus . . . . .                                       | 5         |
| 4.2 Geräte zur Probenaufbereitung . . . . .                                  | 5         | 4.2 Sample preparation apparatus . . . . .                             | 5         |
| 4.3 Geräte zur Analyse. . . . .  | 5         | 4.3 Analysis apparatus . . . . .                                       | 5         |
| 4.4 Betriebsmittel zur Probenahme und<br>Probenaufbereitung . . . . .        | 5         | 4.4 Materials for sampling and<br>sample preparation . . . . .         | 5         |
| 4.5 Lösungen der internen Standards und<br>Kalibrierlösungen . . . . .       | 5         | 4.5 Internal standard solutions<br>and calibration solutions . . . . . | 5         |
| <b>5 Aufbau der Probenahmeeinrichtung . . . . .</b>                          | <b>7</b>  | <b>5 Set-up of the sampling system. . . . .</b>                        | <b>7</b>  |
| <b>6 Durchführen der Messung . . . . .</b>                                   | <b>7</b>  | <b>6 Measurement procedure . . . . .</b>                               | <b>7</b>  |
| 6.1 Probenahme der Innenraumluft . . . . .                                   | 7         | 6.1 Sampling of indoor air . . . . .                                   | 7         |
| 6.2 Extraktion der Glasfaserfilter . . . . .                                 | 8         | 6.2 Extraction of the glass fibre filter . . . . .                     | 8         |
| 6.3 Blindwert über das Gesamtverfahren . . . . .                             | 8         | 6.3 Complete method blank . . . . .                                    | 8         |
| <b>7 Identifizierung und Quantifizierung . . . . .</b>                       | <b>8</b>  | <b>7 Identification and quantification . . . . .</b>                   | <b>8</b>  |
| 7.1 Gaschromatografie/Massenspektrometrie<br>(Ausführungsbeispiel) . . . . . | 8         | 7.1 Gas chromatography/mass<br>spectrometry (example) . . . . .        | 8         |
| 7.2 Wahl der Fragment-Ionen für die<br>quantitative Auswertung. . . . .      | 9         | 7.2 Choice of fragment ions for the<br>quantitative analysis. . . . .  | 9         |
| 7.3 Auswertung . . . . .   | 11        | 7.3 Evaluation . . . . .   | 11        |
| <b>8 Berechnen des Ergebnisses . . . . .</b>                                 | <b>13</b> | <b>8 Calculation of the result . . . . .</b>                           | <b>13</b> |
| 8.1 Masse in der Probe. . . . .  | 13        | 8.1 Mass in the sample . . . . .                                       | 13        |
| 8.2 Konzentration in der Raumluft . . . . .                                  | 14        | 8.2 Concentration in the indoor air . . . . .                          | 14        |

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL

Fachbereich Umweltmesstechnik

VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 5: Analysen- und Messverfahren II

|   | Seite |
|---|-------|
| <b>9 Verfahrenskenngrößen</b> . . . . .   | 14    |
| 9.1 Nachweisgrenze . . . . .  | 14    |
| 9.2 Bestimmungsgrenze . . . . .   | 14    |
| 9.3 Wiederholbarkeit und Wiederfindung . . . . .                                      | 14    |
| <b>10 Störungen</b> . . . . .   | 15    |
| <b>Anhang A</b> Nomenklatur und physikalische<br>Kenndaten der Pyrethroide . . . . .  | 16    |
| <b>Anhang B</b> Massenspektren und Struktur-<br>formeln einiger Pyrethroide . . . . . | 19    |
| <b>Anhang C</b> Untersuchung von Hausstaubproben . . . . .                            | 22    |
| <b>Anhang D</b> Untersuchung von Lösemittel-<br>Wischproben . . . . .                 | 26    |
| <b>Anhang E</b> Probenahme und Analyse von<br>weiteren Pyrethroiden . . . . .         | 29    |
| Schrifttum . . . . .  | 33    |

|   | Page |
|---|------|
| <b>9 Performance characteristics</b> . . . . .                                  | 14   |
| 9.1 Limit of detection . . . . .  | 14   |
| 9.2 Limit of quantification . . . . .   | 14   |
| 9.3 Repeatability and recovery . . . . .  | 14   |
| <b>10 Interferences</b> . . . . .   | 15   |
| <b>Annex A</b> Nomenclature and physical properties<br>of pyrethroids . . . . . | 16   |
| <b>Annex B</b> Mass spectra and structural formulas<br>of pyrethroids . . . . . | 19   |
| <b>Annex C</b> Investigation of house dust samples . . . . .                    | 22   |
| <b>Annex D</b> Investigation of solvent wipe<br>samples . . . . .               | 26   |
| <b>Annex E</b> Sampling and analysis of<br>other pyrethroids . . . . .          | 29   |
| Bibliography . . . . .  | 33   |

**Vorbemerkung**

Der Inhalt dieser Richtlinie ist entstanden unter Beachtung der Vorgaben und Empfehlungen der Richtlinie VDI 1000.

Alle Rechte, insbesondere die des Nachdrucks, der Fotokopie, der elektronischen Verwendung und der Übersetzung, jeweils auszugsweise oder vollständig, sind vorbehalten.

Die Nutzung dieser Richtlinie ist unter Wahrung des Urheberrechts und unter Beachtung der Lizenzbedingungen ([www.vdi.de/richtlinien](http://www.vdi.de/richtlinien)), die in den VDI-Merkblättern geregelt sind, möglich.

Allen, die ehrenamtlich an der Erarbeitung dieser Richtlinie mitgewirkt haben, sei gedankt.

Eine Liste der aktuell verfügbaren Blätter dieser Richtlinienreihe ist im Internet abrufbar unter [www.vdi.de/4301](http://www.vdi.de/4301).

**Einleitung**

Pyrethroide sind organische Verbindungen, die, ausgehend von der Struktur der natürlichen Insektizide des Pyrethrum, durch Modifizierung und Einführung verschiedener funktioneller Gruppen synthetisch hergestellt werden.

In Abhängigkeit von ihren Eigenschaften (Wirkdauer, Stabilität, Flüchtigkeit usw.) unterscheidet man zwischen Kurzzeit- und Langzeitpyrethroiden. Insbesondere die Verbindungen mit einer hohen Persistenz im Innenraum führen zu länger anhaltenden

**Preliminary note**

The content of this standard has been developed in strict accordance with the requirements and recommendations of the standard VDI 1000.

All rights are reserved, including those of reprinting, reproduction (photocopying, micro copying), storage in data processing systems and translation, either of the full text or of extracts.

The use of this standard without infringement of copyright is permitted subject to the licensing conditions ([www.vdi.de/richtlinien](http://www.vdi.de/richtlinien)) specified in the VDI Notices.

We wish to express our gratitude to all honorary contributors to this standard.

A catalogue of all available parts of this series of standards can be accessed on the Internet at [www.vdi.de/4301](http://www.vdi.de/4301).

**Introduction**

Pyrethroids are organic compounds, which are synthesised through modification and insertion of various functional groups, based on the structure of pyrethrum, a natural insecticide.

Depending on their properties (persistence, stability, volatility, etc.) a distinction is made between short-term and long-term pyrethroids. Especially compounds with high persistence in an indoor environment result in longer persistent contaminations (e.g.,

Kontaminationen (z.B. Luft, Staub, Oberflächen), zum Teil bis zu mehreren Jahren.

Pyrethroide werden in Innenräumen häufig zur Bekämpfung von Schädlingen und Lästlingen verwendet. Dabei erfolgt die Anwendung sowohl durch professionelle Schädlingsbekämpfer als auch durch die Bewohner selbst in Form von insektizidhaltigen Haushaltsmitteln (Insektensprays, Gele, Strips, Stäubemittel, Elektroverdampfer). Weiterhin kommen Pyrethroide im Haushalt auch als Tierarzneimittel und zur Humantherapie zum Einsatz. Pyrethroide werden darüber hinaus als Motten- und Käferschutzmittel zur Behandlung von Heimtextilien eingesetzt. Insbesondere wollhaltige Teppichwaren sind überwiegend mit dem Pyrethroid Permethrin ausgerüstet. Weitere Innenraumquellen können mit pyrethroidhaltigen Holzschutzmitteln behandelte Innenraummaterialien sein oder Anstriche, die diese Stoffe enthalten. Je nach Anwendung der Pyrethroide und Messzeitpunkt können Luftkonzentrationen vom unteren  $\text{ng/m}^3$ -Bereich bis unteren  $\mu\text{g/m}^3$ -Bereich auftreten.

Piperonylbutoxid (PBO) wird insbesondere pyrethrum- und pyrethroidhaltigen Schädlingsbekämpfungsmitteln als Synergist zugesetzt und zeigt selbst keine insektizide Wirkung. Im Innenraum ist die Stabilität dieser Verbindung vergleichbar mit der der Langzeitpyrethroide.

## 1 Anwendungsbereich

Die vorliegende Richtlinie dient zur Analyse von Pyrethroiden in der Innenraumluft. Die Bestimmung von PBO wird ebenfalls in dieser Richtlinie beschrieben.

Das Verfahren ist für die Messung von Pyrethroiden und PBO in der Luft von Innenräumen für eine Probenahmedauer von drei bis vier Stunden ausgelegt, dies entspricht einem Probenahmenvolumen von etwa  $10 \text{ m}^3$ . Damit können Konzentrationen substanzspezifisch ab  $2 \text{ ng/m}^3$  bzw.  $10 \text{ ng/m}^3$  erfasst werden, für diesen unteren Nanogrammbereich wurde diese Richtlinie konzipiert. Andere Probenahmedauern sind prinzipiell möglich, dafür liegen jedoch keine Verfahrenskenngrößen vor.

In Abschnitt 3 bis Abschnitt 10 dieser Richtlinie werden die Probenahme und Analyse der Pyrethroide Permethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin und Deltamethrin sowie von PBO in der Innenraumluft beschrieben. Diese Verbindungen werden mit einer Sammeleffizienz von  $> 98 \%$  vom Glasfaserfilter erfasst. Die zugehörigen Verfahrenskenngrößen sind in Abschnitt 9 aufgeführt. Andere im Anhang A2 und Anhang B2 aufgeführte Pyrethroide wurden hinsichtlich

air, dust, surfaces), in some cases up to several years.

Pyrethroids are often used indoors to control pests and weeds. They are used by both professional pest controllers and residents in the form of insecticide-containing household products (insect sprays, gels, strips, dusting preparations, electric evaporators). Pyrethroids are also used in the household as veterinary medicine and for human therapy. In addition, pyrethroids find application as moth and beetle proofing agents for the treatment of domestic textiles. Woollen fitted carpets in particular are usually treated with the pyrethroid permethrin. Other indoor sources include materials treated with pyrethroid-containing wood protection agents or paints containing these substances. Depending on the pyrethroids used and the time of measurement, air concentrations present may range from the lower  $\text{ng/m}^3$  range to the lower  $\mu\text{g/m}^3$  range.

Piperonyl butoxide (PBO) is mainly added as a synergist to pest control agents containing pyrethrum or pyrethroids and has itself no insecticide effect. In indoor environments, the stability of this compound is comparable with that of long-term pyrethroids.

## 1 Scope

This standard describes a method for the analysis of pyrethroids in indoor air. It also describes the determination of PBO.

The method is designed for the measurement of pyrethroids and PBO in the air of indoor environments for a sampling duration of three to four hours, which corresponds to a sampling volume of approximately  $10 \text{ m}^3$ . This allows the substance-specific determination of concentrations from  $2 \text{ ng/m}^3$  or  $10 \text{ ng/m}^3$ , which is the lower nanogram range for which this standard was developed. Other sampling durations are in principle possible, but the performance characteristics are not known.

Section 3 to Section 10 of this standard describe the sampling and analysis of the pyrethroids permethrin, cyfluthrin, cypermethrin and deltamethrin and of PBO in indoor air. These compounds are captured by the glass fibre filter with a sampling efficiency  $> 98 \%$ . The associated performance characteristics are listed in Section 9. Other pyrethroids listed in Annex A2 and Annex B2 were not tested for their filter-passing characteristics and may require the use of PU

ihrer Filtergängigkeit nicht geprüft und machen gegebenenfalls den Einsatz von PU-Schäumen notwendig [1]. Durch den Einsatz von PU-Schäumen sind bei der Probenahme und Analyse dieser Pyrethroide zusätzliche Anforderungen zu erfüllen, die im Anhang E beschrieben sind. Verfahrenskenngrößen wurden nicht ermittelt.

Im Anhang A sind die physikalischen Eigenschaften und im Anhang B die Massenspektren und Strukturformeln einiger Pyrethroide zusammengestellt.

Weiterhin kann mit der in dieser Richtlinie beschriebenen analytischen Methode die Konzentration von Pyrethroiden und PBO im Hausstaub und in Lösemittel-Wischproben bestimmt werden (siehe Anhang C und Anhang D). Die Untersuchung von Materialproben wird in dieser Richtlinie nicht beschrieben.

Für die allgemeine Messplanung von Innenraumluftmessungen sind die Vorgaben der Richtlinie VDI 4300 Blatt 1 zugrunde zu legen. Die Folgeblätter dieser Richtlinienreihe VDI 4300 beschreiben die Vorgehensweisen für einzelne Substanzen oder Substanzklassen.

Die Anwendung dieser Richtlinie setzt die Kenntnis der Richtlinie VDI 4300 Blatt 1 und VDI 4300 Blatt 2 voraus.

## 2 Normative Verweise

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieser Richtlinie erforderlich:

VDI 4300 Blatt 1:1995-12 Messen von Innenraumluftverunreinigungen; Allgemeine Aspekte der Meßstrategie

VDI 4300 Blatt 2:1997-12 Messen von Innenraumluftverunreinigungen; Meßstrategie für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH), polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD), polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) und polychlorierte Biphenyle (PCB)

foams [1]. The use of PU foams results in additional requirements being imposed on the sampling and analysis of these pyrethroids. These requirements are described in Annex E. Performance characteristics were not determined.

Annex A contains the physical properties and Annex B the mass spectra and structural formulas of selected pyrethroids.

The analytical method described in this standard further allows to determine the concentration of pyrethroids and PBO in house dust and in solvent wipe samples (see Annex C and Annex D). The examination of material samples is not described in this standard.

The general measurement plan for indoor air measurements shall be based on the requirements contained in standard VDI 4300 Part 1. The other parts of this standard series VDI 4300 describe the procedures for individual substances or substance groups.

The use of this standard will require prior knowledge of standards VDI 4300 Part 1 and VDI 4300 Part 2.

## 2 Normative references

The following referenced documents are indispensable for the application of this standard:

VDI 4300 Part 1:1995-12 Indoor-air pollution measurement; General aspects of measurement strategy

VDI 4300 Part 2:1997-12 Indoor-air pollution measurement; Measurement strategy for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) and polychlorinated biphenyle (PCBs)