

Schadgasmessungen während des Großbrandes im Müllheimer Industriegebiet

Messung der Schadstoffe im Brandrauch durch Peter Basmer, Forschungsstelle für Brandschutztechnik an der Universität Karlsruhe (TH) und Gerhard Zwick, Fa. Ansysco, analytische Systeme und Komponenten GmbH

Am Morgen des 18. Februar 2004 kam es zu einem Großbrand im Gewerbegebiet West in Müllheim bei der Firma ac-Folien, einem führenden Hersteller von Folienverpackungen für medizinische Anwendungen. Um 06:17 Uhr wurde die Feuerwehr Müllheim durch die automatische Brandmeldeanlage der Firma alarmiert. Vermutlich durch auslaufendes heißes Öl an einer Produktionsmaschine kam es zu diesem Großbrand.

Im Laufe der ersten zwei Stunden des Einsatzes wurden nach einer ersten Bilanz ca. 60 Einsatzfahrzeuge alarmiert, darunter die Feuerwehren der Verbundgemeinden sowie diverse Sonderfahrzeuge. Es galt, das Feuer im Produktionsbereich der Firma einzudämmen und ein Ausbreiten auf den Verwaltungstrakt zu verhindern. Um den Brand zu bekämpfen wurden im Laufe des Einsatzes ein massiver Löschangriff mit Schaum vorgetragen. Außerdem wurde das Feuer von außen über drei Drehleitern mit Schaum- Wasserwerfern sowie mit mehreren mobilen Wasserwerfern bekämpft. Gegen 10:00 Uhr war das Feuer unter Kontrolle.

Da durch die Verbrennung von Kunststoffen mit gesundheitlichen Schadstoffen zu rechnen war, wurden vorsorglich die in Windrichtung liegenden Orte wie Neuenburg, Steinenstadt, später auch Schliengen und Auggen über Radiomeldungen und Lautsprecher aufgefordert, Türen und Fenster geschlossen zu halten. Die Bewohner der Richtberg-Siedlung – 47 Personen – wurden vorsorglich evakuiert. 18 Personen wurden wegen Rauchgasvergiftungen vom DRK in ein Krankenhaus transportiert, davon wurden fünf Personen stationär aufgenommen.

Zur Bewertung der Gefahrstoffe im Brandrauch haben Messtrupps aus Ihringen und Weil am Rhein in den betroffenen Gemeinden Messungen vorgenommen, aber keine relevanten Schadstoffanteile festgestellt - wie mitgeteilt wurde. Auf Grund der Wetterlage hätten sich die Schadstoffe durch den Wind verdünnt, so dass keine Gefährdung von Personen befürchtet werden musste - so die Aussage der Messtrupps.

Aufmerksam geworden durch Meldungen im Rundfunk (SWR3), dass bei einem Großbrand in Müllheim Brandgase freigesetzt wurden von denen man noch nicht wusste, ob sie giftig sind oder nicht, entschied man sich an der Forschungsstelle für Brandschutztechnik (FFB) der Universität Karlsruhe (TH), bei der dortigen Einsatzleitung bezüglich der Schadstoffmessungen nachzufragen, ob eine solche erwünscht wäre?

Dies war sehr gewünscht, denn die FFB der Universität Karlsruhe ist der Meinung, **Brandrauch ist immer giftig!** Im Rahmen eines Amtshilfeersuchens über die BF Karlsruhe wurde ein Messfahrzeug mit dem „Messtrupp - Dipl.-Ing. Peter Basmer und Dr. Gerhard Zwick“ nach Müllheim gefahren.

Dort um 11:45 Uhr angekommen zeigte sich folgendes Bild:

Das Feuer war unter Kontrolle bzw. gelöscht. Allerdings wurden noch einige Glutnester durch Nachlöschen mit Leichtschaum gelöscht. Dies sollte noch bis Donnerstag, den 19.02.2004, 19:00 Uhr andauern.

Die Einsatzleitung war gerade bei einer Pressekonferenz. In Vertretung der Einsatzleitung wurde der „Messtrupp der FFB“ durch Herrn Lichtblau, FF Müllheim, betreut.

Schadgasmessung

Bei der Analyse der Gaszusammensetzung des Brandrauches (1) wurde Herr Dipl.-Ing. Peter Basmer durch Herrn Dr. Gerhard Zwick von der Fa. *ansyco* GmbH in Karlsruhe, Experte für mobile FT-IR Gasanalysengeräte, unterstützt. Die Messungen erfolgten mit einem für diese Zwecke bei Brandversuchen der FFB bereits häufig eingesetzten mobilen FT-IR Analysator, Typ Gasmet™ DX-4000 (2).

Die Fourier-Transform Infra-Rot (FT-IR) Messmethode

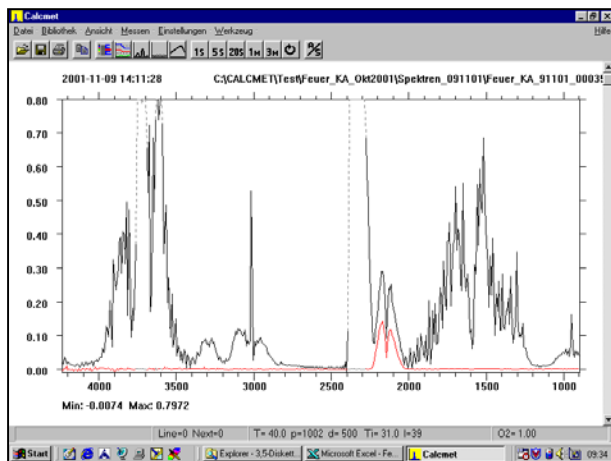
Die FT-IR Messmethode, die seit etwa 30 Jahren im Labor verwendet wird, erlaubt auch die Messung von Gasgemischen. Bei der FT-IR Methode werden Spektren im Infrarot-Bereich schnell gemessen und alle darin enthaltenen Signale ausgewertet. Die meisten organischen und anorganischen Gase zeigen charakteristische Absorptionssignale und können deshalb erfasst werden (außer Sauerstoff, Chlor, Schwefelwasserstoff). Mit dem GASMET Analysator steht nun auch ein mobiles FT-IR Messsystem mit geeigneter Software zur Verfügung. Die zugehörige CALCMET Software bietet aufgrund eines neuen, patentierten Rechenvorgangs eine effektive Möglichkeit, die Konzentration von Gasen in Gemischen und deren Konzentrationsverlauf sofort anzuzeigen. Der Analysator ist mit 16 kg zwar mobil, aber nicht tragbar. Das System wird relativ einfach über einen Notebook PC bedient.

Die Schwierigkeit bei dem Einsatz von Infrarotanalysatoren liegt darin, dass sich die Signale vieler Messkomponenten überlagern. Die Software des FT-IR Analysators wertet alle vorhandenen Gase aus, um Bandenüberlagerungen im Spektrum zu kompensieren. Nur so sind selektive Ergebnisse zugänglich. Bei der Auswertung werden die Konzentration von max. 30 Einzelkomponenten berechnet. Zur vereinfachten Darstellung kann man die Konzentrationen von einigen Gasgruppen zusammenfassen.

Beispiel einer Analyse:

Berechnete Gaskomponenten:

Anorganisch, akut toxisch:	CO, HCl, HCN, NH ₃ , SO ₂ , NO _x (NO + NO ₂)
Organisch, toxisch:	Formaldehyd, Acrolein, Phosgen
Organisch, brennbar:	Methan, Ethan, Ethen, Acetylen
Organisch, toxisch:	Benzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol, Ethylbenzol, Styrol, Phenol, Chlorbenzol
Organisch, brennbar, toxisch:	Ethanol, Aceton, Essigsäure
Andere Gase:	CO ₂ , H ₂ O, N ₂ O, COS, CS ₂



Ein FT-IR Spektrum während eines Zimmerbrandes (schwarze Linie), CO Vergleichsspektrum (rote Linie), Methan = Spitze bei 3018 cm⁻¹, Ethen = Spitze bei 957 cm⁻¹, HCN und Acetylen: Bereich um 3300 cm⁻¹; Große Signale von CO₂ und Wasser in anderen Bereichen des Spektrums;

Messdauer: 20 Sekunden,
Messzelle 5 m bei 40 °C,
MCT-Detektor (thermoelektrisch gekühlt)

Toxikologische Bewertung

Bei allen strukturellen Bränden sowie bei Brandgut unbekannter Zusammensetzung sollten die aufgelisteten vier toxisch relevanten Stoffe gemessen werden (3):

Chlorwasserstoff
Cyanwasserstoff
Formaldehyd
Kohlenmonoxid

Zusätzliche toxikologisch relevante Brandprodukte spezieller Brände sollten ebenfalls ermittelt werden. Verschiedenes Brandgut liefert typische Brandprodukte.

Beispiele:

Brandgut:	Zu messende Substanzen:
Baumwolle	Acrolein
Düngemittel	Ammoniak
Wolle, Seide, Nylon	Schwefeldioxid
PVC	Chlorwasserstoff
Zelluloid	Stickstoffdioxid
Fluorhaltige Kunststoffe	Fluorwasserstoff
PU-Schaumstoffe	Toluoldiisocyanat

Dieser Ansatz einer Gefährdungsabschätzung basiert auf der toxikologischen Bewertung einer begrenzten Zahl von realen und experimentelle Verbrennungsprodukten. Brandrauch enthält jedoch eine große Zahl von Stoffen weiterer freier und partikelgebundener Komponenten, deren toxikologische Relevanz unbekannt ist. Präzise Angaben über deren Vorkommen, Konzentration und Toxizität sind spärlich, eine toxikologische Bewertung liegt nicht vor. Hier besteht großer Forschungs- und Handlungsbedarf.

Messungen und Messergebnisse

Vor Ort wurden folgende Schadstoffmessungen durchgeführt:

Messort	Uhrzeit
in der Maschinenhalle	Zwischen 12:29 und 12:34 Uhr
im Nebengebäude	Zwischen 12:40 und 12:55 Uhr
hinter dem Gebäude	Zwischen 13:15 und 13:42 Uhr
eine Feldmessung ca. 100 m hinter dem Gebäude	Zwischen 14:33 und 14:55 Uhr

Ausgewertet wurden 22 im Brandrauch häufig vorkommende Substanzen wie:

Wasser	Kohlendioxid	Kohlenmonoxid
Stickstoffmonoxid	Stickstoffdioxid	Lachgas
Ammoniak	Cyanwasserstoff	Chlorwasserstoff
Schwefeldioxid	Methan	Acetylen
Benzol	Toluol	Formaldehyd
Acrolein	Ethanol	Aceton
Phosgen	n-Hexan	2-Buthoxyethanol *
Vinylchlorid		

* Bestandteil des Schaummittels

Im Gegensatz zu den Messwerten im Gebäude wurden ca. 100 m hinter dem Gebäude kein Schwefeldioxid und Stickstoffmonoxid mehr gemessen. Die Konzentration von Chlorwasserstoff und Phosgen erhöhten sich jedoch von 0,7 ppm auf 1,0 ppm und für Phosgen von 0,1 ppm auf 0,5 ppm. Die beiden Peaks (Chlorwasserstoff und Kohlenmonoxid) bei 14:25 Uhr zeigen deutlich, dass der Messwagen zu dieser Zeit von einer Rauchgaswolke umhüllt war. Der Kohlenmonoxid-Peak bei 14:44 Uhr zeigt außerdem, dass an der Brandstelle, nahe den Silos, das Feuer wieder aktiv war - deutlich erkennbar an bräunlichem Rauch.

Maximale gemessene Konzentrationen	im Gebäude	ca. 100 m hinter dem Gebäude
Substanz	ppm	ppm
Kohlendioxid	710	541
Kohlenmonoxid	11,3	11,8
Stickstoffmonoxid	16,6	n. n.
Stickstoffdioxid	0,9	0,2
Lachgas	0,2	0,3
Ammoniak	1,4	n. n.
Cyanwasserstoff	n. n.	n. n.
Chlorwasserstoff	0,7	1,0
Schwefeldioxid	3,9	n. n.
Vinylchlorid	n. n.	n. n.
Methan	6,6	3,7
Acetylen	1,1	n. n.
Benzol	2,0	1,0
Toluol	0,7	0,1
Formaldehyd	n. n.	0,2
Acrolein	1,1	n. n.
Ethanol	1,2	0,7
Aceton	0,2	1,6
Phosgen	0,1	0,5
n-Hexan	1,0	0,9
2-Butoxyethanol *	2,6	1,4

n. n. bedeutet: Die Substanz war zum Messzeitpunkt am Messort nicht vorhanden oder sie war vorhanden und die Konzentration lag unter der Nachweisgrenze des Analysengerätes.

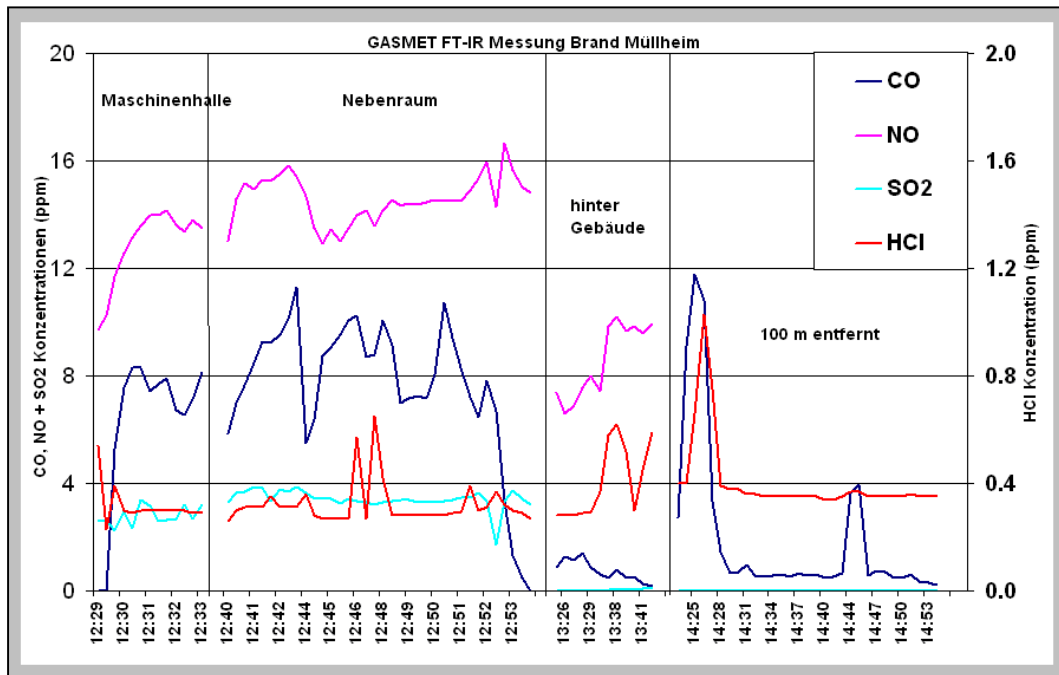
** : 2-Butoxyethanol war ein Zusatz zum Löschaum*

Der Messtrupp mit dem FT-IR Analysengerät musste mit Atemschutz- Vollmasken sowie Kombinationsfilter-P3 ausgerüstet werden, da die noch vorhandenen Schadstoffe in der Atemluft im Gebäude die Atemwege reizten.

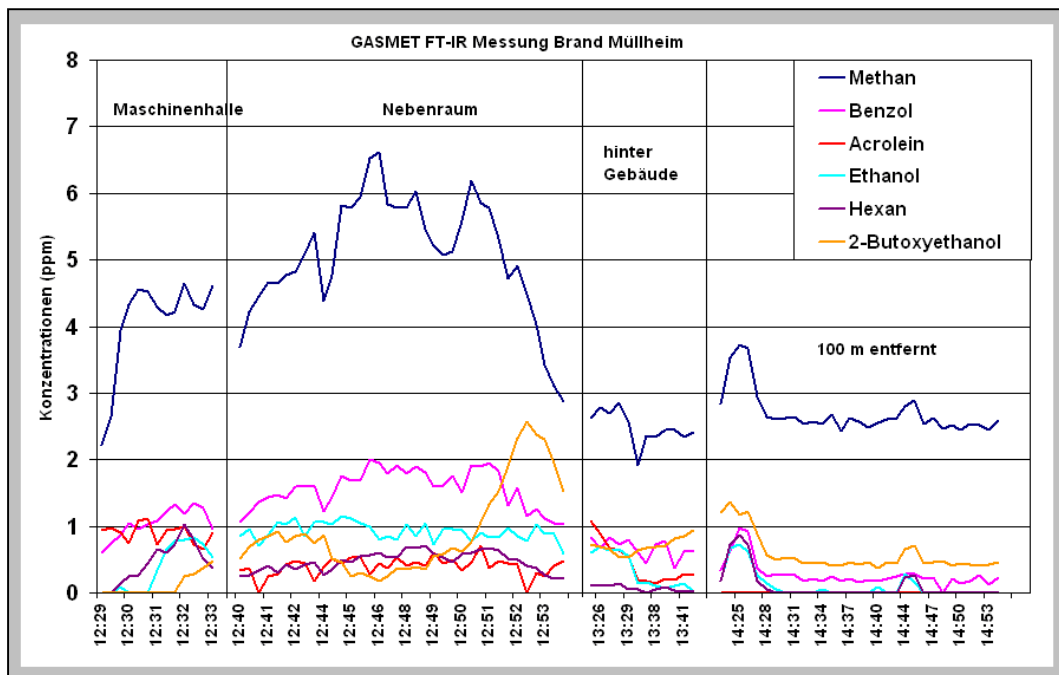
Die Schadstoffe, hinter dem Gebäude in Windrichtung, reizten die Atemwege deutlich mehr, verbunden mit heftigem Reizhusten. Möglicherweise war, zusätzlich zu den vorhandenen Schadstoffen der Phosgenanteil von durchschnittlich 0,5 ppm dafür verantwortlich. Phosgen ist extrem giftig! Das Gas verätzt die Atemwege, insbesondere die Lunge und verursacht heftiges Husten sowie Atemnot. Der MAK-Wert für Phosgen beträgt 0,02 ppm (Liste 2003)!

Selbst in 100 m Entfernung vom Gebäude reizten mehrere Stunden nach Löschung des Brandes die "dünnen" Wolken noch die Atemwege.

Die Analysenergebnisse sind in den folgenden Diagrammen, getrennt nach anorganischen und organischen Stoffen, dargestellt.



Am 18.2.2004 in Müllheim gemessene Konzentrationen der anorganischen Gase



Am 18.2.2004 in Müllheim gemessene Konzentrationen der organischen Gase

Die Tabelle (s.u.) zeigt Grenzwerte am Arbeitsplatz (MAK) sowie akut gefährliche Konzentrationen für einige Gase ^{3,4,5,6}

Gefährliche Brandgase				
Grenzwerte für einzelne Gase in ppm				
	MAK Wert	30 - min Rettung	5 - min Tod	60 - min Tod
Kohlenmonoxid CO	30	1500	12000	4600 (30 min)
Blausäure HCN	1,9	100	250	100
Chlorwasserstoff HCl	5	100	14000	1000
Ammoniak NH₃	20	500	5000	
Nitrose Gase NO_x	5			300
Schwefeldioxid SO₂	0,5	100		500

Die hier beschriebenen Messungen wurden mehrere Stunden nach dem Brand bzw. der weitgehenden Löschung durchgeführt. Trotzdem wurden noch deutlich erhöhte Konzentrationen z.B. an HCl und CO in der Luft gemessen. Selbst zu dieser späten Zeit verursachten die dünnen Gaswolken noch Atembeschwerden. Vergleicht man auf den folgenden Bildern die dicken Brandrauchwolken während des eigentlichen Brandes am Morgen mit den dünnen Wolken zur Zeit der hier beschriebenen FT-IR Messungen, so muss gefragt werden, ob am Morgen nicht doch höhere Konzentrationen von Schadstoffen in der großen Wolke vorhanden waren. Hat die Feuerwehr eventuell nicht die richtige Ausrüstung um solche Schadstoffkonzentrationen zu messen? Ein Fahrzeug, ausgerüstet mit einem GASMET FT-IR Analysator und Bedienpersonal mit Atemschutz wäre sicherlich eine Möglichkeit, konkretere Aussagen zu toxisch relevanten Gaskonzentrationen in Brandgaswolken wie bei dem Brand am 18.2.2004 in Müllheim zu machen. Neuerdings gibt es auch die Idee, diese Analytik sogar in eine Hubschrauber getragene Sonde zu integrieren (Projekt "Helimet").



Foto Brandstelle ca. 8:00 Uhr (Foto Feuerwehr Müllheim)



Foto Brandstelle 11:20 Uhr, rechts Messfahrzeug, (Foto P. Basmer)

Weitere Schadstoffe

Die Medien fragen bei einem Brandereignis wie hier meist zuerst nach der Konzentration von schwerflüchtigen Schadstoffen wie z.B. Dioxinen, Furanen und PAK. Diese treten zwar zusätzlich auf, sind jedoch meist partikelgebunden und stellen vor allem ein Problem in den Brandrückständen dar. Sie werden hier nicht behandelt und müssen auch mit anderen, aufwendigen Methoden gemessen werden.

Nicht zu unterschätzen sind zusätzliche Kombinationswirkungen wie z.B. Sauerstoffmangel im verrauchten Bereich, zusammen mit vermindertem Sauerstofftransport im Blut durch CO-Vergiftung und verminderte Verwertung des Sauerstoffs in den Körperzellen durch Blausäurevergiftung, die zu verstärkter Schädigung mit fatalen Folgen führen.

Deshalb ist bei dem Einsatz während eines Brandes die Verwendung von schwerem Atemschutz Pflicht. Besonders nach Bränden in Lagerhallen muss an der noch warmen Brandstelle mit sehr gefährlichen und schädlichen Konzentrationen toxischer Brandgase gerechnet werden.

Literatur:

- (1) Basmer, Zwick; Messung des Giftgascocktail bei Bränden, FFZ Feuerwehr Fachzeitschrift, 3/2002, Seite 176-180.
- (2) Modell GASMET Dx-4000, Herstellers TEMET Instruments Oy, Helsinki (Finnland), Bezugsquelle bei Ansyco GmbH, Karlsruhe
- (3) Greim, Buff; Zivilschutzforschung, Band 25, (1997), Bundesamt für Zivilschutz
- (4) MAK Liste (2003)
- (5) Roth, Weller; Chemiebrände, Ecomed Verlag, (1986)
- (6) Finnische Brandforschungsstelle, Espoo, Finnland, (Private Mitteilung)

Verfasser:

Dipl.-Ing Peter Basmer, Forschungsstelle für Brandschutztechnik an der Universität Karlsruhe (TH)

Dr. Gerhard Zwick, Ansyco GmbH, Karlsruhe