

Zur Bedeutung der Bildung von Cyanwasserstoff bei Bränden

Ludwig von Meyer, Gustav Drasch und Gerold Kauert

Institut für Rechtsmedizin der Universität München, Frauenlobstraße 7a, D-8000 München 2,
Bundesrepublik Deutschland

Toxicological Aspects of Hydrocyanic Acid Produced During Combustion

Summary. Cyanide concentrations of blood samples from fire victims autopsied in the Institute of Legal Medicine, Munich, have been determined. In 25% of 48 analyzed cases cyanide concentrations from 0.52 µg to 6.24 µg Cyanide/ml blood have been detected.

These results are compared to former studies and the higher mean level in our collective is emphasized. The importance of hydrocyanic acid in the toxicity of fire gases is evidently greater, than assumed. Hydrocyanic acid may be produced from nitrogen containing polymers during combustion. The quote of these polymers in clothing, furniture, and also in equipment of cars is increasing. Therefore, it is necessary to take more notice of the formation of hydrocyanic acid during combustion, even though carbon monoxide is in general the main toxic agent in fire gases.

Key words: Poisoning, hydrocyanic acid – Hydrocyanic acid, produced during combustion

Zusammenfassung. An Blutproben von im Institut für Rechtsmedizin obduzierten Brandleichen wurden Bestimmungen des Cyanidsgehaltes durchgeführt. Hierbei wurden bei 25% von 48 untersuchten Proben Konzentrationen von 0,52 bis 6,24 µg Cyanid/ml Blut aufgefunden. Diese Ergebnisse werden mit früheren Untersuchungen verglichen und auf den höheren Durchschnittswert in unserem Kollektiv hingewiesen. Der Einfluß des Cyanwasserstoffs auf die Toxizität der Brandgase ist offensichtlich größer als bisher angenommen. Aus stickstoffhaltigen Polymeren kann während des Brandes Cyanwasserstoff gebildet werden. Ihr Anteil bei der Kleidung, in Möbeln und auch bei der Ausrüstung von Kraftfahrzeugen steigt. Daher ist der Bildung von Cyanwasserstoff bei Bränden mehr Beachtung zu schenken, auch wenn in der Regel die Hauptgiftwirkung der Brandgase von Kohlenmonoxid ausgeht.

Schlüsselwörter: Vergiftung, Cyanwasserstoff – Cyanwasserstoff, Entstehung bei Bränden

Tabelle 1

G.S.-Nr.	µg CN-/ml Blut	% CO Hb
<i>Zimmerbrand</i>		
S. 915/74	1,4	—
E. 134/76	0,52	—
H. 2/78	6,24	—
Q. 586/78	0,6	29
B. 587/78	1,4	23
W. 588/78	3,5	19
B. 1345/78	1,4	0
<i>PKW-Brand</i>		
E. 1049/78	1,4	7
S. 1050/78	2,0	7
1181/78	5,3	79
S. 1406/78	1,4	15
<i>Brand von Plastikmaterial im Freien</i>		
K. 1299/78	0,7	19

Beim Brand organischer Substanzen entstehen bei ausreichendem Luftzutritt als Verbrennungsprodukte hauptsächlich Kohlendioxid und Wasser. Bei der unvollständigen Verbrennung tritt Kohlenmonoxid auf, dessen Toxizität allgemein bekannt ist. In verschiedenen Polymeren natürlicher und synthetischer Herkunft sind neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch Heteroelemente wie Stickstoff, Chlor und Fluor enthalten. Beim Verbrennen dieser Polymeren kommt es daher zur Bildung von Chlorwasserstoff, verschiedenen fluorierten Verbindungen und bei stickstoffhaltigen Verbindungen je nach zur Verfügung stehenden Sauerstoffmenge entweder zur Bildung der Stickoxide oder bei Sauerstoffmangel zur Bildung von Cyanwasserstoff.

Anlaß zu unseren Untersuchungen war ein Brandfall, bei dem 5 Menschen, darunter zwei Feuerwehrleute mit Atemschutzmasken, zu Tode kamen. Bei den chemisch-toxikologischen Untersuchungen des Blutes der Betroffenen wurde bei den Personen, die an der Brandstelle verstorben waren, Beladungen des Blutes mit Cyanwasserstoff und Kohlenmonoxid festgestellt. Es wurden von uns Konzentrationen von 19% COHb und 3,5 µg Cyanid/ml Blut, 23% COHb und 1,4 µg Cyanid/ml Blut und 29% COHb und 0,6 µg Cyanid/ml Blut aufgefunden.

Als Ursache für die Cyanidkonzentration konnte die Verschwelung einer Polyurethanschaummatratze verantwortlich gemacht werden. Bei der Verschwelung einer Probe des Schaumes, der unter Brandeinwirkung stand, wurde Cyanwasserstoff aufgefunden.

Wir haben daraufhin Blutproben, die im Institut für Rechtsmedizin anlässlich der Sektion von Brandleichen in den Jahren 1974 bis 1978 sichergestellt worden waren, untersucht. Die Mehrzahl der Proben stammte aus dem Jahr 1978 und gelangte unmittelbar nach der Sektion zur Untersuchung. Es fanden sich keine

Hinweise für die Neubildung von Cyanid bei der Untersuchung der im Kühlraum bei +4°C gelagerten Proben.

Die Untersuchung auf Cyanwasserstoff erfolgte nach einem von uns modifizierten Verfahren von Pranitis und Stolman. Eine gute Präzision wurde nach Verlängern der Durchströmzeit auf 30 min bei maximalem mit einer Wasserstrahlpumpe erzielbarem Gasdurchfluß erhalten. Die Korrelation für die lineare Regression im Bereich von 4—20 µg Cyanid betrug 0,999. Bei diesem Verfahren stört weder im Blut vorhandenes Thiocyanat noch Kohlenmonoxid. Von 48 untersuchten Blutproben konnten in 12 Fällen Cyanidgehalte von 0,52 bis 6,24 µg Cyanid/ml Blut bei einem arithmetischen Mittel von 2,16 µg Cyanid/ml Blut aufgefunden werden. Bei 9 der positiven Fälle war bei der Untersuchung auf Kohlenmonoxidhämoglobin eine derart geringe Konzentration aufgefunden worden, daß sie für sich allein den Tod nicht hätte erklären können. Das Mittel der Kohlenmonoxidhämoglobinkonzentration betrug 18%. Ein Drittel der Brandleichen mit positiven Cyanidwerten stammte aus verbrannten Kraftfahrzeugen. Bei den übrigen lag bis auf einen Fall ein Zimmerbrand vor. In diesem letzten Fall handelt es sich um einen Brand im freien Gelände, bei dem offensichtlich Plastikmaterial verbrannt worden war (Tabelle 1).

Diskussion

Die Tatsache, daß beim Brand neben Kohlenmonoxid als hochgiftiger Bestandteil auch Cyanwasserstoff gebildet werden kann, ist seit langem bekannt. Nach Gadamer (1909) entsteht bei der Verbrennung von Zelloid Blausäure, was in Leipzig 1900 zum Tod mehrerer Menschen Veranlassung gegeben hat. Anlässlich einer Massenvergiftung in Cleveland (1929) durch Verbrennen von Röntgenfilmen mit über 300 Todesopfern wurden Versuche über die Toxizität der Verbrennungsgase von Röntgenfilmen aus Nitrozellulose durchgeführt (Naeslund, 1931). Hierbei wurde die rasch zum Tode führende Vergiftung als durch Cyanwasserstoff, die langsam zum Tode führende Vergiftung als durch Nitrosegase hervorgerufen angesehen. In den Verbrennungsgasen der Röntgenfilme wurde etwa 1% Cyanwasserstoff aufgefunden (Flury u. Zernik, 1931). Während die Nitrozellulose als Filmmaterial keine Verwendung mehr findet, sind jetzt zahlreiche andere stickstoffhaltige Polymere weit verbreitet. Neben dem natürlichen Material, der Wolle, sind dabei vor allem die Polyurethane, die Polyacrylate, die Polyamide und die Melaminharze von Bedeutung. Brandversuche derartiger Materialien wurden u. a. von Pohl durchgeführt. Er unterschied bei den an einem normalen Brandort vorkommenden Substanzen entsprechend ihrer Blausäurebildung drei Gruppen:

1. Stickstofffreie Materialien, im wesentlichen auf Zellulose-, Polyäthylen- und Polystyrolbasis, welche auch im mittleren bis hohen Temperaturbereich nur unbedeutende Konzentrationen an Blausäure im Rauchgas aufweisen.

2. Stickstoffhaltige Materialien, welche aufgrund ihres hohen Zersetzungsbereichs erst im mittleren bis hohen Temperaturbereich beachtliche Mengen an

Blausäure entwickeln. Hierunter fallen die Polyamide und — als natürliches Material — die Wolle.

3. Stickstoffhaltige Materialien, die schon bei niedriger Temperaturbelastung erhebliche Konzentrationen an Blausäure bilden. Diese Gruppe setzt sich im wesentlichen aus den Polyacrylnitriltypen zusammen.

Nach den Tierversuchen ist jedoch bei Wolle auch bei niedrigen Temperaturen die Konzentration an Blausäure bereits derart hoch, daß das Kohlenmonoxid als Toxin praktisch vernachlässigt werden könne.

Ähnliche Untersuchungen, wie sie von uns an Material aus dem südbayerischen Raum durchgeführt wurden, wurden von Wetherell (1966) durchgeführt. Er fand in 39 Fällen von 53 Brandleichen Cyanid. Der maximal aufgefundenen Blutspiegel ist als $2,2 \mu\text{g}/\text{ml}$ Blut angegeben. In unseren Untersuchungen wurden z. T. wesentlich höhere Werte aufgefunden. Der Durchschnittswert des Cyanidgehaltes betrug bei unseren Untersuchungen $2,16 \mu\text{g}/\text{ml}$ Blut. Die von uns aufgefundenen Werte liegen allgemein höher als die von Lübke und Schmidt berichteten Cyanidkonzentrationen von $0,29 \mu\text{g}/\text{ml}$ und $0,77 \mu\text{g}/\text{ml}$ im Blut von Brandleichen.

Neben der Untersuchung des Blutes der bei dem Brand Getöteten wurde auch versucht, aus der Untersuchung des Blutes von Feuerwehrleuten die Gefahren der Bildung von Cyanwasserstoff aus Polymeren abzuschätzen. Von Symington et al. (1978) wurden Blutspiegel an Cyanid und Thiocyanat, dem Hauptmetaboliten des Cyanwasserstoffs, im Blut von Feuerwehrleuten, die dem Feuer ausgesetzt waren, untersucht. Es wurde hierbei kein signifikanter Unterschied zu den Konzentrationen in den Kontrollproben aufgefunden. Bei Brandleichen wurde jedoch auch hier eine signifikante Erhöhung des Cyanidgehaltes im Blut festgestellt. Bei einer kleinen Anzahl von tödlichen Fällen wurden toxische Blutspiegel an Cyanwasserstoff aufgefunden. Von Levine und Radford wurden Untersuchungen an 479 Feuerwehrleuten auf das Vorliegen erhöhter Konzentrationen von Thiocyanat im Blut durchgeführt. Von diesen Autoren wurde bei den Feuerwehrleuten, die Cyanwasserstoff aus Bränden ausgesetzt waren, ein höherer Gehalt an Thiocyanat im Serum aufgefunden, verglichen mit den Kontrollen. Von Gold et al. wurde Feuerwehrleuten ein Probensammelgerät zur Bestimmung von Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Sauerstoff, Stickoxid, Chlorwasserstoff und Cyanwasserstoff mitgegeben. Es wurden die Ergebnisse von 90 Probenentnahmen ausgewertet. Danach stellt Kohlenmonoxid eine akute Gefahr dar. Die aufgefundenen Konzentrationen waren hoch. Blausäure wurde mit niedrigen Gehalten in der Hälfte der Proben aufgefunden.

Die von uns aufgefundenen Cyanidkonzentrationen im Blut von Brandleichen liegen höher als in früheren Untersuchungen. Der Einfluß des Cyanwasserstoffs auf die Toxizität der Brandgase ist offensichtlich größer als bisher angenommen. Das Ausmaß der Bildung von Cyanwasserstoff-haltigen Brandgasen ist abhängig von der Art des verbrannten Materials. Der Anteil an Stickstoff-haltigen Polymeren bei der Kleidung, den Möbeln und auch bei der Ausrüstung von Kraftfahrzeugen steigt. Daher ist der Bildung von Cyanwasserstoff bei Bränden mehr Beachtung zu schenken, auch wenn in der Regel die Hauptgiftwirkung der Brandgase von Kohlenmonoxid ausgeht.

Literatur

- Flury, F., Zernik, F.: Schädliche Gase, S. 489. Berlin: Springer 1931
- Gadamer, J.: Lehrbuch der chemischen Toxikologie, S. 273. Göttingen: Vandenhoeck und Ruprecht 1909
- Gold, A., Burgess, W. A., Clougherty, E. V.: Exposure of fire fighters to toxic air contaminants. *Am. Ind. Hyg. Assoc. I.* **39** (7), 534—539 (1978)
- Levine, M. S., Radford, E. P.: Occupational exposures to cyanide in Baltimore fire fighters. *J. O. M.* **20** (1), 53—56 (1978)
- Lüpke, H. von, Schmidt, K.: Kombinierte Kohlenmonoxid/Cyanwasserstoff-Vergiftung nach Verschmieren von Kunststoff. *Z. Rechtsmed.* **79**, 69—71 (1977)
- Naeslund, C.: Untersuchungen über die Vergiftungsgefahr bei Erhitzung und Verbrennung von Röntgenfilm. *Uppsala Läk. för. N. F.* **36**, 63—74 (1931)
- Pohl, K. D., Schmidt, Ch.: Experimentelle Untersuchungen zur Toxizität von Schwel- und Brandgasen verschiedener Materialien. *Arch. Kriminol.* **156**, 15—23 (1975)
- Pranitis, P., Stolman, A.: Spectrophotometric determination of cyanide in biological materials. *J. Forens. Sci.* **22**, 443 (1977)
- Symington, S., Anderson, R. A., Thomson, I., Oliver, J. S., Harland, W. A., Kerr, J. W.: Cyanide exposure in fires. *Lancet* **2** (8080), 91—92 (1978)
- Wetherell, H. R.: The occurrence of cyanide in the blood of fire victims. *J. Forens. Sci.* **11**, 167 (1966)

Eingegangen am 18. Juni 1979