# BRANDSCHUTZ-FORSCHUNG

# DER BUNDESLÄNDER

# BERICHTE



Zusammenführung und Bewertung bestehender Erkenntnisse zur toxikologischen Relevanz von Cyanwasserstoff für Einsatzkräfte der Feuerwehr bei der Brandbekämpfung

215

Ständige Konferenz der Innenminister und -senatoren der Länder, Arbeitskreis V, Ausschuss für Feuerwehrangelegenheiten, Katastrophenschutz und zivile Verteidigung

Ständige Konferenz der Innenminister und -senatoren der Länder, Arbeitskreis V, Ausschuss für Feuerwehrangelegenheiten, Katastrophenschutz und zivile Verteidigung

Forschungsbericht Nr. 215

# Zusammenführung und Bewertung bestehender Erkenntnisse zur toxikologischen Relevanz von Cyanwasserstoff für Einsatzkräfte der Feuerwehr bei der Brandbekämpfung

von

Dr. rer. nat. Julia Kaufmann M. Sc. Robin Burek

Institut für Brand- und Katastrophenschutz Heyrothsberge Abteilung Forschung -Institut der Feuerwehr -

> Heyrothsberge Januar 2024

FA-Nr.: 109 (2/2022) IdF

ISSN 170-0060

# **BERICHTS-KENNBLATT**

BERICHTS-TITEL DES BERICHTES: ZUSAMMENFÜHRUNG UND BEWER- ISSN:NUMMER:TUNG BESTEHENDER ERKENNTNISSE ZUR TOXIKOLOGI- 0170-0060215SCHEN RELEVANZ VON CYANWASSERSTOFF FÜR EINSATZ-<br/>KRÄFTE DER FEUERWEHR BEI DER BRANDBEKÄMPFUNG

AUTOREN:		DURCHFÜHRENDE INSTITUTION:		
Dr. rer. nat. Julia Kaufi M. Sc. Robin Burek	Ilia Kaufmann Burek Burek Institut für Brand- und Katastropho Heyrothsberge Biederitzer Straße 5 D-39175 Biederitz, OT Heyrothsb Direktor: Andreas Rößler		utastrophenschutz eyrothsberge	
NUMMER DES AUFTRAGES: 109 (2/2022) JANUAR 2024		AUFTRAGGEBENDE INS Ständige Konferenz der In Länder, Arbeitskreis V -A genheiten, Katastrophenso	TITUTION: menminister und -senatoren der ausschuss für Feuerwehrangele- chutz und zivile Verteidigung	
SEITENZAHL: 80	BILDER: 39	TABELLEN: 36   LITERATURVERWEISE: 123		

# KURZFASSUNG:

Cyanwasserstoff (HCN) ist ein toxischer Bestandteil von Rauchgasen. Durch die Veränderung der Materialzusammensetzung bei der Produktentwicklung wird ihm immer größere Bedeutung zugemessen. Verglichen mit dem typischen Brandprodukt einer unvollständigen Verbrennung Kohlenstoffmonoxid (CO) tritt HCN in geringeren Mengen auf, ist jedoch toxischer. Darüber hinaus wird es neben der Aufnahme über die Atmung auch über die Haut aufgenommen. Menge und Geschwindigkeit der Resorption von HCN aus der Umgebung hängen unter anderem vom Feuchtigkeitsgrad und Beschaffenheit der Haut, von der Konzentration und der Dauer des Kontaktes ab. Die Frage ist weniger, ob dieses Gas durch die typische Feuerwehrschutzkleidung zurückgehalten wird, sondern eher, in welchem Umfang und mit welcher Effektivität. Diese Fragestellung gilt es zu beleuchten. Ebenfalls ist der Einfluss der Feuchte der Kleidung unbekannt. Ob und in welchem Maße die HCN-Konzentration eine reale Gefahr für die Einsatzkräfte darstellt, ist bislang nicht herausgearbeitet worden. Darüber hinaus wird das Phänomen "Toxic Twins", eine Verstärkung der Toxizität von HCN und CO bei gleichzeitigem Auftreten, diskutiert. Ziel dieser Arbeit ist eine Einschätzung der realen Gefahr für die Einsatzkräfte. Dazu werden Publikationen hinsichtlich HCN-Vergiftungen, der Hautgängigkeit, dem Auftreten der Chemikalie und dem Problem "Toxic Twins" international recherchiert und zusammengefasst. Darüber hinaus werden Experimente zur Durchlässigkeit von Feuerwehrschutzkleidung bezüglich HCN durchgeführt und ausgewertet.

SCHLAGWÖRTER: HCN, CYANWASSERSTOFF, CYANID, PERMEATION, VERGIFTUNG, TOXI-ZITÄT, TOXIC TWINS, BRANDRAUCH, EINSATZKLEIDUNG, INNENBRANDBEKÄMPFUNG, VE-GETATIONSBRANDBEKÄMPFUNG

# Inhalt

Abkürzı	ingen, Symbole und Formelzeichen	iv
Zusamn	enfassung	vi
1 Einf	ührung	1
2 The	oretische Rahmenbedingungen	3
2.1	Permeation	3
2.1.1	Sorption	4
2.1.2	Diffusion	4
2.2	Brandrauch und dessen Zusammensetzung	7
2.2.1	Akuttoxische Wirkung von Brandrauch	7
2.2.2	Chronisch toxische Wirkung von Brandrauch	10
3 Cya	nwasserstoff und dessen Toxikologie	12
3.1	Biologische Aktivität von Cyanwasserstoff im Körper	13
3.1.1	Biochemische Aktivität von Cyanid	13
3.1.2	Metabolisierung von Cyanid	14
3.2	Cyanidvergiftung - Symptome und Behandlung	14
3.3	Cyanidvergiftung	14
3.3.1	Akute Symptomatik	16
3.3.2	Chronische Symptomatik	17
3.3.3	Akute Behandlung	18
3.4	nkorporation von Cyanwasserstoff	20
3.4.1	Inkorporation über die Atemwege und Verdauungsorgane	20
3.4.2	Inkorporation über die Haut	21
3.5	Zusammenwirkung von Cyanwasserstoff mit Kohlenstoffmonoxid	24
3.6	Zusammenfassung und Grenzwerte	27
4 Feue	erwehreinsatzbekleidung	30
<b>4.1</b>	Anforderungen und Normen	30
4.2	Fextilfasern	31
4.2.1	Aramidfasern	32
4.2.2	Polybenzimidazol	32
4.2.3	Weitere Polymere	33

4	1.3	Flachtextilien	.33
4	1.4	Membranen	35
4	1.5	Aufbau von Einsatzbekleidung	.37
	4.5.	1 Dreilagiger Aufbau	37
	4.5.	2 Zweilagiger Aufbau	38
	4.5.	3 Abstandhaltertechnologien	39
	4.5.	4 Multimembransystem	40
4	1.6	Weitere Bekleidungsteile	41
	4.6.	1 Feuerschutzhauben	41
	4.6.	2 Brandbekämpfungshandschuhe	41
	4.6.	3 Einsatzstiefel	41
5	Ex]	perimentelle Untersuchungen	42
5	5.1	Untersuchte Einsatzkleidung	42
	5.1.	1 Bekleidung SAND	43
	5.1.	2 Bekleidung ROT	45
	5.1.	3 Bekleidung BLAU	47
	5.1.	4 Bekleidung WALD	49
5	5.2	Versuchskonzept	.49
	5.2.	1 Versuchsaufbau und -durchführung	50
	5.2.	2 Messdatenauswertung	52
	5.2.	3 Referenzversuche	53
5	5.3	Versuchsreihe A – Untersuchung der einzelnen Flachtextilien	55
	5.3.	1 Textilproben und Versuchsdurchführung	55
	5.3.	2 Diskussion Ergebnisse Versuchsreihe A	57
	Ver	gleich der trockenen Flachtextilien	57
	Ver	gleich der feuchten Flachtextilien	59
	Feu	chteinfluss auf die Permeation durch ePTFE-Membranen	60
5	5.4	Versuchsreihe B – Untersuchung der kompletten Lagenaufbauten	.62
	5.4.	1 Textilproben und Versuchsdurchführung	62
	5.4.	2 Diskussion Ergebnisse Versuchsreihe B	64
	Ver	gleich der trockenen Lagenaufbauten	64
	Ver	gleich der feuchten Lagenaufbauten	66
	Eint	fluss von mechanischer Beanspruchung und Imprägnierung bei der Reinigung	68
5	5.5	Versuchsreihe C – Untersuchung der Permeation eines HCN-haltigen Gasgemisches _	68
	5.5.	1 Textilproben und Versuchsdurchführung	69
	5.5.	2 Diskussion Ergebnisse Versuchsreihe C	69

	Permeation eines Gasgemisches durch Flachtextilien	70
	Permeation eines Gasgemisches durch Lagenaufbauten	72
6	Bewertung der Ergebnisse	75
7	Zusammenfassung und Ausblick	78
8	References	81
Ab	obildungsverzeichnis	88
Та	bellenverzeichnis	90
An	hang A	I
An	nhang B	IV
An	nhang C	VI
An	nhang D	IX
An	hang E	X

# Abkürzungen, Symbole und Formelzeichen

# Abkürzungen

4-DMAP	4-Dimethylaminophenol	IPCS	Internationales Programm für
ADM	Advektions-Diffusionsmodell		Chemikaliensicherheit der WHO
AEGL	Acute Exposure Guidline Levels	IR	Infrarot
AGW	Arbeitsplatzgrenzwert	MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
ATP	Adenosintriphosphat	Mix	Gasgemisch (HCN; CO; CO <sub>2</sub> )
ссо	Cytochrom-c-Oxidase	NIOSH	National Institute for Occupational Safety & Health
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan	NIST	National Institute of Standards and Technology
DDR	Deutsche Demokratische Republik	PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft	PBDE	Polybromierter Diphenyether
DGUV	Deutsche Gesetzliche Unfallversiche-	PBI	Polybenzimidazol
	rung e.v.		
EDTA	Ethylendiamintetraacetat	PCDD/F	Dibenzo-p-dioxine und -/furane
ETW	Einsatztoleranzwert	РСР	Pentachlorphenol
EU	Europäische Union	PEL	Permissable Explosure Limit
FED	Fractional Effective Exposure Dose	PFOA	Perfluoroktansäure
FKM	Fluorkautschuk	PFOS	Perfluoroktansulfonsäure
FTIR	Fouriertransformation-Infrarot	PES	Polyester
GefStoffV	Gefahrstoffverordnung	PTFE	Polytetrafluorethylen
GHS	Globally Harmonised System	ePTFE	expandiertes Polytetrafluorethylen
Hb	Hämoglobin	PVC	Polyvinylchlorid
CNMetHb	Cyanmethämoglobin	PU	Polyurethan
COHb	Carboxyhämoglobin	REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and
HbO <sub>2</sub>	Oxyhämoglobin		Restriction of Chemicals
MetHb	Methämoglobin	REM	Rasterelektronenmikroskop
HuPF	Herstellungs-/ Prüfungsbeschreibung	SVHC	Substance of Very High Concern
	für universelle		
	Feuerwehrschutzkleidung	<b>TRGS 900</b>	Technische Regeln für Gefahrstoffe 900
IARC	International Agency for Research on	TWA	Time Weighted Average
	Cancer		
IDLH	Immediately Dangerous of Life and	vfdb	Vereinigung zur Förderung des Deutschen
	Health		Brandschutzes e.V.
IBK	Institut für Brand- & Katastrophen-	WHO	World Health Organization
	schutz		

# Symbole

Α	Oberfläche	n	Menge in einer Stichprobe
aq	in Wasser gelöst	р	Druck
c	(Stoffmengen)konzentration	$\mathbf{p}_{\mathbf{g}}$	Partialdruck der Komponente g
Cl	Gaskonzentration im Feststoff	Q	Durchdringungskoeffizient
CHCN	HCN-Konzentration	<b>R</b> <sup>2</sup>	Bestimmtheitsmaß
CHCN,Abbruch	Abbruchkriterium 50 ppm HCN	t	Zeit
D	Diffusionskoeffizient	tAbbruch	Zeit bis Erreichen des Abbruchkriteriums
$\mathbf{d}_{\mathbf{M}}$	Mittlerer Moleküldurchmesser	t <sub>D</sub>	Durchbruchzeit
dP	Porendurchmesser	V	(Kontroll)volumen
Hs	Henry-Löslichkeitskonstante	Ý	Volumenstrom
j	Teilchenstromdichte	<b>V</b> aus	Ausgehender Volumenstrom
k	Permeationskoeffizient	<b>V</b> <sub>ein</sub>	Eingehender Volumenstrom
Kn	Knudsen-Zahl	X	Leistungsstufe Brandbekämpfung
LC <sub>50</sub>	Mittlere letale Konzentration	Y	Schutzgrad Wasserdichtigkeit
LD50	Mittlere letale Dosis	Z	Schutzgrad Wasserdampfdurchgangswiderstand

# Griechische Symbole und Naturkonstanten

9	Temperatur in °C	
50	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	2,99792458 · 10 <sup>8</sup> m s <sup>-1</sup>
h	Planck´sches Wirkungsquantum	6,622607015 · 10 <sup>-34</sup> J s
NA	Avogadro-Konstante	$6,02214086 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

# **Chemische Formeln und Symbole**

Ca(CN) <sub>2</sub>	Calciumcyanid	HF	Fluorwasserstoff
$C_9H_6N_2O_2$	Toluoldiisocyanat	Hg	Quecksilber
CH <sub>2</sub> CHO	Acrolein	KBr	Kaliumbromid
CN <sup>-</sup>	Cyanidion	KCN	Kaliumcyanid/ Zyankali
СО	Kohlenstoffmonoxid	N2	Stickstoff
C0 <sup>2+</sup>	Cobalt(II)-Ion	NaCN	Natriumcyanid
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid	NaSCN	Natriumthiocyanat
Fe	Eisen	NH <sub>3</sub>	Ammoniak
Fe <sup>2+</sup>	Eisen(II)-Ion	NO <sub>2</sub>	Stickstoffdioxid
Fe <sup>3+</sup>	Eisen(III)-Ion	NO <sub>2</sub> -	Nitrition
$\mathbf{H}^+$	Proton	<b>O</b> <sub>2</sub>	Sauerstoff
HBr	Bromwasserstoff	SCN <sup>-</sup>	Thiocyanation
HCl	Chlorwasserstoff	SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxid
HCN	Cyanwasserstoff/ Blausäure	Xe	Xenon
нсон	Formaldehyd		
HCOOR	Formiate (Salze der Ameisensäure)		

# Zusammenfassung

Der vorliegende Bericht diskutiert die Exposition von Einsatzkräften gegenüber Cyanwasserstoff (HCN) in der Brandbekämpfung. Das Ausmaß der HCN-Belastung von Einsatzkräften ist bisher nicht abschließend geklärt. Im Folgenden wird die aktuelle Studienlage zur toxischen Wirkung von HCN und dessen Aufnahme über die Haut betrachtet. Weiterhin werden die empirischen Untersuchungen zur Permeation von HCN durch die Einsatzbekleidung unter Berücksichtigung verschiedener Einflüsse, wie Feuchte, mechanische Beanspruchung und Imprägnierung vorgestellt.

Bestandteil der Untersuchungen waren definierte Proben vier verschiedener Einsatzbekleidungen, welche hinsichtlich ihres Aufbaus und ihrer Zusammensetzung beschrieben werden. Dabei wurden drei Bekleidungen für die Innenbrandbekämpfung und eine Bekleidung für die Vegetationsbrandbekämpfung verwendet. Es wird gezeigt, dass sich bei einer konstanten Belastung der Einsatzkräfte mit im Einsatz auftretenden Konzentrationen eine Aufnahme von HCN durch die Haut ergibt.

Zusammenfassend ist bei einem typischen Brandeinsatz das Vorliegen von akuten Vergiftungen zwar unwahrscheinlich, aber nicht auszuschließen. Bei Bränden mit sehr hohen HCN-Belastungen ist die Aufnahme hoher Dosen und einer sich daraus ergebenden akuten toxischen Wirkung sehr wahrscheinlich.

Auf den Ergebnissen basierend werden Handlungsempfehlungen vorgestellt.

# 1 Einführung

Die Thematik der Toxizität von Brandrauch, insbesondere von HCN, ist von großer Bedeutung für die Sicherheit von Einsatzkräften und der allgemeinen Bevölkerung. In den meisten Fällen sind Brände mit der Entstehung von toxischen Stoffen verbunden. Diese können für Personen, die ungeschützt exponiert werden, schwerwiegende gesundheitliche Folgen nach sich ziehen. HCN ist insofern gefährlich, da es bereits in geringen Konzentrationen toxisch wirkt und den menschlichen Organismus schwerwiegend schädigen kann. Trotz der Verwendung von Atemschutz durch Einsatzkräfte existieren mehrere Berichte über HCN-Vergiftungen, was die Bedeutung einer intensiveren Erforschung der Wirkungsweise und der möglichen Schutzmaßnahmen gegenüber HCN unterstreicht. Am 26. Juni 1986 kam es in der Leipziger Wollkämmerei, einer zentralen Stelle zur Wollverarbeitung in der ehemaligen DDR, zu einem Großbrand. Das Hauptprodukt waren Gemische aus Wolle und Wolpryla, einem Polyacrylnitril. In den Kellerräumen wurden große Mengen aufbewahrt. Bei der Verbrennung von Polyacrylnitril entsteht HCN. Messungen durch die Hygienekommission während des Brandes ergaben entsprechend hohe HCN-Konzentrationen in der Luft. Insgesamt starben bei dem Brand zwei Menschen, 45 wurden verletzt. Unter den Verletzten befanden sich 26 teils lebensbedrohlich verletzte Einsatzkräfte der Leipziger Feuerwehr, die vorrangig zur Innenbrandbekämpfung unter Atemschutz eingesetzt waren. [1, 2] Beteiligte Einsatzkräfte berichteten später über von den Bäumen fallende Vögel. Verletzte Einsatzkräfte benannten Übelkeit, Schwindel, Schwächeanfälle, Luftnot und dem Gefühl von Erbrechen als Symptome. Eine Einsatzkraft berichtete, dass etwa 10 Minuten nach Beginn der Innenbrandbekämpfung seine Luftnot begann. Die betroffene Person leidet heute unter chronischer Bronchitis und Herzbeschwerden. [1] Die zahlreichen Vergiftungserscheinungen konnten seinerzeit nicht abschließend erklärt werden. Seitens der Behörden wurde davon ausgegangen, dass die Atemschutztechnik nicht vollständig abgedichtet gewesen sei und so Rauchgase eingeatmet wurden [2]. Es wurde ebenfalls berichtet, dass der Rechtsmediziner bei der Obduktion der zwei Verstorbenen durch austretende Gase kollabiert sei. [3] Am 23. und 24. März 2006 wurde durch das Fire Department Providence an drei verschiedenen Orten jeweils ein Gebäudebrand bekämpft. Alle drei Einsätze an sich verliefen ohne Auffälligkeiten. Jedoch zeigte nach dem ersten Einsatz eine Einsatzkraft Symptome wie Kopfschmerzen, Schwindel, Atembeschwerden und Husten. Im Universitätsklinikum der Brown Universität wurde eine Cyanidvergiftung (CN<sup>-</sup>) festgestellt. Infolge der Diagnose wurden bei sieben Einsatzkräften, die bei diesem Einsatz beteiligt waren, ebenfalls erhöhte CN<sup>-</sup>-Werte ermittelt. Während eines dritten Brandereignisses kollabierte eine Einsatzkraft und musste wiederbelebt werden. Im Rhode Island Hospital wurde eine Cyanidvergiftung diagnostiziert. Nach diesem Vorfall wurden mehrere Feuerwehrleute medizinisch untersucht. Insgesamt wurde bei acht Einsatzkräften ein erhöhter CN--Blutspiegel ermittelt. [4] Neben den klassischen Brandeinsätzen ist die Feuerwehr auch in der technischen Hilfeleistung mit HCN und seinen Salzen (Cyaniden) konfrontiert. So kam in den 1980er Jahren ein Mitarbeiter von Imperial Chemical Industries innerhalb der Produktion mit einer 40-%igen Natriumcyanid (NaCN)-Lösung in Kontakt. Die durchtränkte Bekleidung trug die Person für mindestens weitere 30 Minuten in einem Pausenraum und kollabierte dort. [5] In Magdeburg kam es 2018 zu einem Feuerwehreinsatz, bei dem der Mitarbeiter einer Schädlingsbekämpfungsunternehmens HCN-Gas ausgesetzt war [6]. Bei solchen Einsätzen tragen Einsatzkräfte für die unmittelbare Menschenrettung in der Regel nur die Einsatzüberbekleidung, welche auch im Brandeinsatz getragen wird. [7]

#### Einführung

Es ist davon auszugehen, dass trotz moderner Schutzbekleidung bei der Brandbekämpfung eine ausreichende Menge HCN über die Haut aufgenommen werden kann. In dieser Arbeit werden die toxischen Eigenschaften von HCN sowie die Exposition von Einsatzkräften bei der Brandbekämpfung genauer untersucht. Hierfür werden zunächst die wichtigsten theoretischen Grundlagen zur Permeation, zur verwendeten Messtechnik und zur Toxikologie vorgestellt, wobei Letzteres mit dem Schwerpunkt der Aufnahme über die Haut behaftet ist, da die Einsatzkräfte bei derartigen Szenarien umluftunabhängigen Atemschutz tragen. Weiterhin werden die für die Einsatzkräfte wichtigen Grenzwerte aufgezeigt. Es folgt eine Vorstellung des Aufbaus moderner Einsatzbekleidung der Feuerwehren sowohl in der Innenbrand- als auch der Vegetationsbrandbekämpfung.

In experimentellen Untersuchungen wird abschließend die Permeation von HCN durch unterschiedliche Bekleidungsarten untersucht, wobei sowohl komplette Lagenaufbauten als auch die einzelnen Schichten betrachtet werden. Darüber hinaus werden unterschiedliche äußere Faktoren, wie die Feuchte der Bekleidung, die Veränderung der Bekleidung über die Lebensdauer und die Brandrauchzusammensetzung betrachtet. Abschließend werden die toxikologischen Betrachtungen zur Bewertung des Risikos von Einsatzkräften bei der Brandbekämpfung mit den Versuchsergebnissen zusammengeführt und beurteilt.

# 2 Theoretische Rahmenbedingungen

Zunächst soll ein notwendiger Überblick geschaffen werden, der die theoretischen Grundlagen der einzelnen Teilbereiche beleuchtet, die dieser Arbeit zugrunde liegen. Neben den physikalischen Vorgängen des Stofftransports durch Festkörper, zu denen auch Textilmembranen zählen, werden die Hintergründe der Messtechnik sowie der Basisgefährdung durch Brandrauch erläutert.

# 2.1 Permeation

Die Permeation bezeichnet einen aus mehreren Schritten bestehenden Stofftransportprozess, der das Durchdringen von Gasen oder Flüssigkeiten durch Feststoffe beschreibt. Das Gas beziehungsweise die Flüssigkeit wird als Permeat bezeichnet. Die Triebkraft dieser Durchdringung ist das chemische Potential des Permeats. In den meisten Anwendungen wird aufgrund der makroskopischen Beschreibbarkeit auf die Differenz von Konzentration, Partialdruck oder Temperatur zurückgegriffen.



(a) Sorption

(b) Diffusion

(c) Desorption

Bild 1: Schematische Darstellung der drei Teilschritte der Permeation nach dem Lösungs-Diffusions-Modell. [8]

Nach Graham [8] wird die Permeation laut Lösungs-Diffusions-Modell in die drei Teilschritte Sorption, Diffusion und Desorption gegliedert, wie in Bild 1 veranschaulicht. [9, 10] Zunächst lagert und reichert sich das Permeat an dem zu durchdringenden Stoff an der Oberfläche an (Adsorption) und wird dann in den Stoff aufgenommen. Innerhalb des Stoffes erfolgt der Stofftransport durch Diffusion. Auf der abgewandten Seite tritt das Permeat wieder aus dem Stoff aus (Desorption). Die Zeit vom ersten Stoffkontakt des Permeats bis zum Durchtritt auf der gegenüberliegenden Seite ist die Durchbruchszeit  $t_D$ .

Allgemein anwendbar ist dieses Modell nur auf wenig poröse Membranen. Bei erhöhter Porosität, vor allem wenn die Poren die aufnehmende und die abgebende Seite verbinden, gelten die nachfolgenden Umschreibungen nur eingeschränkt, da die Poren vor allem das Diffusionsverhalten stark beeinflussen und gegebenenfalls keine direkte Sorption und Desorption mehr stattfindet. [11] Im Folgenden wird daher die Theorie an nicht-porösen Membranen dargestellt.

Aktuell verwendete Membranen bestehen vorrangig aus Polymeren. [9] Die nachfolgende Darstellung der Sorption und Diffusion wird in Bezug auf Polymere dargestellt. Die Ausführungen beziehen sich nicht auf anorganische Materialien. Polymere sind Makromoleküle mit sehr große Molekülstrukturen, die aus sich immer wiederholenden Grundbausteinen, sogenannten Monomeren, zusammengesetzt sind. Makromoleküle weisen unabhängig von der Anzahl ihrer Wiederholungseinheiten die gleichen Eigenschaften auf. Somit bestimmt die Wechselwirkung zwischen den Makromolekülen die Eigenschaften eines Polymers. [12]

# 2.1.1 Sorption

Bei Kontakt eines Feststoffes mit Molekülen in der Gasphase treten untereinander molekulare Wechselwirkungen auf. Diese werden in physikalische und chemische Bindungseigenschaften unterschieden. Moleküle können mittels Van-der-Waals-Wechselwirkungen oder durch direkte chemische Bindungen an der Oberfläche haften. Dieser Zustand nennt sich Adsorption. Bei ausreichender Wechselwirkung können Bindungen zwischen Feststoffmolekülen aufgetrennt werden, wodurch die Gasmoleküle in die Zwischenräume eindringen. Das Gas wird im Feststoff gelöst. [9][13]

Vorrangig werden für textile Membranen langkettige Polymere verwendet. In Polymeren bilden die Makromoleküle entsprechend lange Ketten, die miteinander wechselwirken. In solchen Ketten sind bestimmte Bindungen drehbar, woraus eine Vielzahl verschiedener Anordnungen resultiert. Je nach Anwendung und chemischer Zusammensetzung existieren amorphe, das heißt eher ungeordnete, bis hin zu kristallinen Strukturen mit einer kompakten und geordneten Struktur. Hier wird allgemein auf die Fachliteratur der Materialwissenschaften, wie zum Beispiel [12] und [14] verwiesen. Bedingt durch die Strukturen gibt es verschiedene Modelle zur Darstellung der Sorption. Den einfachsten Ansatz stellt das Henry'sche Gesetz nach Gleichung (1) dar. In diesem Fall zeigt sich, dass die Stoffmengenkonzentration c des Gases im Feststoff  $c_l$  als lineare Funktion der Henry-Löslichkeitskonstante  $H_s$ und dem Partialdruck der Komponente  $g p_g$  in der Gasphase beschrieben werden kann. [9, 15]

$$c_l = H_S \cdot p_g \tag{1}$$

Aufgrund der komplexen Struktur von Polymeren gibt es weitere Modelle zur Beschreibung der Sorption. So können Polymere bestimmte Gegebenheiten, wie beispielsweise Fehlstellen oder polare Gruppen aufweisen, was an diesen Stellen zu einer bevorzugten Adsorption der Moleküle führt (Langmuir-Theorie) [9, 15]. Tritt die Adsorption sowohl im Polymer selbst als auch in Mikrohohlräumen auf, so wird das Dual-Mode-Sorptionsmodell verwendet, welches durch das Henry-Gesetz und die Langmuir-Theorie gemeinsam beschrieben wird [9, 15]. Eine Besonderheit stellt die Flory-Huggins-Theorie dar. Bei dieser kommt es zu einem Anstieg des Löslichkeitskoeffizienten durch die Zunahme des freien Volumens auf Grund starker Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Molekülen und dem Polymer. [9, 15]

# 2.1.2 Diffusion

#### <u>Allgemein</u>

Die Diffusion kann als eine statistische Bewegung von Teilchen beschrieben werden. Bedingt durch die chaotische Brown'sche Molekularbewegung ist eine Trajektorie der einzelnen Teilchen nur schwer voraussagbar. Der Transport einer Größe bedarf stets einer Triebkraft, die beim Stofftransport durch das chemische Potential beschrieben wird, welche auch mittels Stoffmengenkonzentration c makroskopisch ersetzt werden kann. Fick nutzte darauf basierend den Fourier'sche Wärmeleitungsansatz als Analogie, zur Beschreibung der Diffusion [9, 16]. Daraus ergibt sich das erste Fick'sche Gesetz für den dreidimensionalen Fall (2):

$$j = -D \cdot grad c \tag{2}$$

Dementsprechend ist die durch die Diffusion hervorgerufene Teilchenstromdichte j gleich dem negativen Produkt des Diffusionskoeffizient D und dem Gradienten der molaren Stoffmengenkonzentration c. Wird die Diffusion durch eine Membran als eindimensionaler Sonderfall, analog zu einer ebenen unendlichen Platte, angenommen, so vereinfacht sich das erste Fick'sche Gesetz entsprechend zu Gleichung (3):

$$j = -D\frac{dc}{dx} \tag{3}$$

Hiernach wird lediglich der stationäre Stofftransport betrachtet, das heißt, eine zeitliche Veränderung ist nicht berücksichtigt. Bezogen auf die Membran träte dies auf, wenn auf beiden Membranseiten keine Änderung der Stoffmengenkonzentrationen auftritt und somit die Adsorptions- sowie die Desorptionsrate im Betrag gleich groß sind.

Unter der Annahme, dass keinerlei chemische Reaktion stattfindet, gibt es bei Betrachtung eines Kontrollvolumens V weder Quellen noch Senken der Stoffmenge. Bei der Änderung der Stoffmenge und somit der Stoffmengenkonzentration innerhalb V muss diese im Betrag gleich dem Stoffmengenfluss sein, der über die Oberfläche A des Volumens V hinein oder hinaus geflossen ist. Folglich ergibt sich Gleichung (4):

$$\frac{d}{dt} \int_{V} c \, dV = \int_{A} j \, dA \tag{4}$$

Mithilfe des Gauß'schen Integralsatzes kann das Flussintegral über der Oberfläche *A* auch als Volumenintegral der Divergenz der Flussdichte dargestellt werden:

$$\frac{d}{dt} \int_{A} j \, dA = \int_{V} \, div \, j \, dV \tag{5}$$

(5) in (4) eingesetzt, ergibt:

$$\int_{V} \left( \frac{\partial c}{\partial t} + div j \right) dV = 0$$
<sup>(6)</sup>

Hieraus folgt die Kontinuitätsgleichung der Stoffmenge in differentieller Form [9]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + div \, j = 0 \tag{7}$$

Wird die Kontinuitätsgleichung nun mittels dem erstem Fick'schem Gesetz (2.2) erweitert, so folgt daraus Gleichung (8):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = div (D \ grad \ c) \tag{8}$$

Für die meisten Permeat/Polymer-Kombinationen wird vereinfacht angenommen, dass der Diffusionskoeffizient weder eine Konzentrations- noch eine Ortsabhängigkeit aufweist [17]. Somit ergibt sich das zweite Fick'sche Gesetz (Gleichung (9):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = div \left( D \ grad \ c \right) = \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right)$$
(9)

Dieses kann ebenso, wie das erste Fick'sche Gesetz für den eindimensionalen Fall einer ebenen Platte, zur Gleichung (10) vereinfacht werden: [9]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{10}$$

Das zweite Fick'sche Gesetz stellt den instationären Stofftransport als Differentialgleichung dar. Entsprechend Mach [17] wird bezüglich Lösungen auf die Arbeit von Crank [18] verwiesen.

#### In Festkörpern

Vorrangig gelten die Regeln der Fick'schen Gesetze, solange die Diffusion innerhalb von Gasen oder Flüssigkeiten betrachtet wird. Besonders, wenn Stoffe in Festkörpern gelöst sind, treten stärkere Wechselwirkungen auf, die das chemische Potential insoweit beeinflussen, dass die Fick'schen Gesetze nicht allgemeingültig angewendet werden können. In diesem Fall darf nicht ausschließlich mit dem Diffusionskoeffizient gearbeitet werden. [9] Innerhalb von Polymeren haben auch der Kristallisationsgrad sowie Defekte innerhalb der Struktur einen Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten [19]. In diesem Fall ist eine Anpassung des Diffusionskoeffizienten unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen Permeat und Feststoff erforderlich.

#### Permeation in porösen Polymeren

Die Gaspermeation innerhalb von porösen Medien kann nicht mehr als Permeation auf Basis des Lösungs-Diffusions-Modells dargestellt werden. Vielmehr kommt es durch die Poren innerhalb des Feststoffes zu einer Kombination von Advektion und Diffusion. Die Advektion innerhalb poröser Medien kann vereinfacht als gerichtete Strömung durch eine Vielzahl an Kapillarröhrchen betrachtet werden und wird vorrangig durch das Darcy-Gesetz beschrieben [20]. Die Diffusion ist vom Verhältnis der mittleren freien Weglänge  $\Lambda$  eines Moleküls und dem Porendurchmesser  $d_P$  abhängig. Je kleiner die Poren, desto schlechter lässt sich die Diffusion mit dem Fick'schen Gesetz (2.2) beschreiben. Wenn die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle in der gleichen Größenordnung liegt, wie der Porendurchmesser des porösen Mediums, kommt es zu den Effekten der Knudsen-Diffusion und der molaren Porendiffusion. Als Maßzahl gilt hier die Knudsen-Zahl *Kn* nach Gleichung (11):

$$Kn = \frac{\Lambda}{d_p} \quad \text{mit} \quad \Lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d_M^2} \cdot \frac{1}{\bar{c} \cdot N_A}$$
(11)

Dabei entsprechen  $d_M$  dem mittleren Moleküldurchmesser, *c* der mittleren Stoffmengenkonzentration und  $N_A$  der Avogadro-Konstante. Ist die mittlere freie Weglänge größer als der Porendurchmesser (1 < Kn < 10), so liegt Knudsen-Diffusion vor. Sind die Poren kleiner, so handelt es sich um molare Porendiffusion (0, 01 < Kn < 1). Je nach Krafteinwirkung, zum Beispiel durch die Schwerkraft, sind starke Wechselwirkungen zwischen Advektion und Diffusion möglich [20]. Es wurden verschiedene Modelle zur physikalischen Beschreibung von Advektion und Diffusion entwickelt. Das Advenktions-Diffusions-Modell (ADM) stellt eine reine lineare Kombination von Advektion (Darcy-Gesetz) und Diffusion (Fick'sches Gesetz) dar, ist hinsichtlich der Genauigkeit jedoch unzureichend [20]. Aktuell meist Genutztes ist das Dusty-Gas Modell [20–22].

# 2.2 Brandrauch und dessen Zusammensetzung

Ein Brand stellt eine unkontrollierte Verbrennung dar. Die entstehenden flüchtigen Verbrennungsprodukte werden nach DIN 14011 [23] entsprechend in gasförmig (Brandgase) und sichtbar (Rauch) eingeteilt. Die sichtbaren Teile liegen als Aerosol von festen und flüssigen Partikeln innerhalb des Gemisches aus Brandgasen und Luft vor. Zur Vereinfachung werden die flüchtigen Verbrennungsprodukte im Folgenden gesamt als Brandrauch bezeichnet. Brandrauch besteht aus einer Vielzahl an chemischen Verbindungen. Es wird zwischen Produkten der unvollständigen Verbrennung (Ruß, Kohlenstoffmonoxid (CO), Formaldehyd (HCOH), Dioxine, Aldehyde, Kohlenwasserstoffe, Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und andere) und der vollständigen Verbrennung (Kohlenstoffdioxid, Chlorwasserstoff, Cyanwasserstoff, Wasser, Schwefeldioxid und andere) unterschieden. Viele Bestandteile haben eine bestätigte akut oder chronisch toxische Wirkung auf den Menschen [24]. Bei vielen Verbindungen sind die genauen toxikologischen Auswirkungen nicht hinreichend belegt [25].

#### 2.2.1 Akuttoxische Wirkung von Brandrauch

In Bezug auf die akute Toxizität sind verschiedene Arbeiten und Modelle erarbeitet worden. Als deutsche Literaturstudie ist hier die Arbeit von Buff und Greim [25] zu nennen. Mit dem N-Gas-Modell des US-amerikanischen National Institute of Standards and Technology (NIST) wurde ein erstes Modell zur Beurteilung der akuten Toxizität von Brandrauch mittels Fractional Effective Exposure Dose (FED) entwickelt [24]. Purser [26] stellt ein weiterentwickeltes FED-Modell vor. Beide Modelle gehen von einer Anzahl an Brandrauchkomponenten aus, welche für sich eine eigene Schadwirkung besitzen. Diese Schadwirkung wird in der FED aufaddiert. Das NIST-Modell geht davon aus, dass bei einer Rauchgasintoxikation mit FED<sub>NIST</sub> = 1 die Hälfte der Versuchstiere verstirbt [24]. Purser legt in seinem Modell ein höheres Maß an, indem hier die FED<sub>Purser</sub> = 1 als Fluchtunfähigkeit definiert

#### Theoretische Rahmenbedingungen

wird [24]. Als Leitkomponenten werden die toxischen Gase bezeichnet, welche in den Modellen betrachtet werden. Eine Übersicht typischer Leitkomponenten ist in Tabelle 1 dargestellt. Die Leitkomponenten aus Pursers Modell wurden in die ISO 13571 [27] übernommen. Die Gase werden in Gruppen unterteilt: Gase mit narkotisierender Wirkung und Reizgase. Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) bedarf einer gesonderten Betrachtung, da es durch die Einwirkung auf das Atemzentrum im Gehirn zu erhöhter Atemfrequenz kommt, werden auch andere Schadgase besser aufgenommen. Gleichzeitig wirkt Kohlenstoffdioxid ebenfalls narkotisch. [24]

Bezeichnung	Summen-	Bedeutung	
	formel		
Narkotisierende Wirki	ung		
Kohlenstoffmonoxid	CO	wichtigstes narkotisierendes Gas	
Cyanwasserstoff	HCN	zweitwichtigstes narkotisierendes Gas, abhängig vom Stick-	
		stoffanteil in der Brandlast	
Sauerstoffmangel	$O_2$	Erhöhung des Stickeffekts	
Kohlenstoffdioxid	$CO_2$	Hyperventilation, bei hohen Konzentrationen narkotisierend	
Reizwirkung			
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	abhängig vom Stickstoffanteil oftmals bei Düngemitteln	
Chlorwasserstoff	HC1	sehr relevant, da Brandlasten häufig chlorhaltig (z.B. PVC)	
Bromwasserstoff	HBr	bei bromhaltigen Brandlasten relevant (hauptsächlich als	
		Flammschutzmittel)	
Fluorwasserstoff	HF	nur relevant, wenn Brandlast fluorhaltig (z.B. PTFE/Tef-	
		lon®), Fluorpolymere thermisch sehr stabil	
Formaldehyd	HCHO	Entstehung bei flammenlosen Prozessen begünstigt	
Acrolein	CH <sub>2</sub> CHO	Entstehung bei flammenlosen Prozessen begünstigt	
Schwefeldioxid	$SO_2$	bei schwefelhaltigen Brandlasten relevant	
Stickstoffdioxid	$NO_2$	bei stickstoffhaltigen Brandlasten, Entstehung bei sauer-	
		stoffreicher Verbrennung	
Toluoldiisocyanat	$C_9H_6N_2O_2$	bei Brand von PU-Schaumstoffen relevant	

Tabelle 1: Leitkomponenten für die akute Toxizität von Brandrauch; modifiziert nach Forell [24].

In Bild 2 sind die typischen Banden von ausgewählten Leitkomponenten anhand eines Extinktionsspektrums dargestellt. In diesem Fall sind die Banden klar voneinander abgegrenzt und eine Analyse einfach möglich. Je mehr Komponenten vorhanden sind, desto häufiger treten Überlagerungen von Absorptionsbanden auf. Die wichtigsten Leitkomponenten lassen sich mit Ausnahme des Sauerstoffmangels mittels FTIR-Spektroskopie (Fouriertransformation-Infrarot) analysieren [28].



(a) Rauchgasspektrum von Polyamid 6

(b) Absorptionsbereiche verschiedener toxikologisch relevanter Rauchgaskomponenten

Bild 2: Wichtige Leitkomponenten im Brandrauch: (a) im Rauchgasspektrum von Polyamid 6 und (b) Absorptionsbereiche verschiedener Rauchgasbestandteile; modifiziert nach Basmer und Wittbecker [28].

Die für die akut toxische Wirkung von Brandrauch bedeutendsten Komponenten sind Kohlenstoffmonoxid (CO) und Cyanwasserstoff (HCN). Beide behindern die Zellatmung und führen so zu einem inneren Ersticken. Eine detaillierte Betrachtung der toxikologischen Wirkung von HCN erfolgt im sich anschließenden Kapitel 0. Bei gut ventilierten Gebäudebränden liegen maximal vorherrschende Konzentrationen der wichtigsten Stoffe nach [29, 30] bei:

$CO_2$ :	bis zu 11,7 Vol%,
CO:	bis zu 1,2 Vol%,
HCN:	200 bis 300 ppm.

Besteht ein Sauerstoffmangel, so nimmt die Konzentration von CO und HCN zu [31]. Dies belegen auch Brandversuche mit Polyurethanschaum von Woolley 1973 [32]. Die zeitliche Änderung der HCN- und CO-Konzentration ist aus Bild 3 abzulesen. Kurz nach Brandbeginn erreicht die HCN-Konzentration ein Maximum von etwa 5.500 ppm und fällt im weiteren Verlauf auf unter 100 ppm ab. Gleichzeitig hält sich die Konzentration von CO stabil bei 8 Vol.-%. [33] Darüber hinaus sind die von Stoll [34] aufgeführten Brandversuche an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung [35] zu nennen: Nach dem Flashover lag nahezu kein Sauerstoff mehr innerhalb des Brandraumes vor. Gleichzeitig stieg in den zwei Minuten nach dem Flashover die Konzentration von HCN auf über 900 ppm an. In einer späteren Phase erreicht die HCN-Konzentration nochmals einen Peak von etwa 600 ppm.



Bild 3: Zeitliche Änderung (in Minuten) der CO- und HCN-Konzentrationen, angegeben in Vol-%, beim Brand von Polyurethan im Großversuch; Daten nach Woolley [32], modifiziert nach Rump [36] und Kaiser [33].

## **2.2.2** Chronisch toxische Wirkung von Brandrauch

Viele der im Brandrauch enthaltenen Schadstoffe erzeugen erst langfristig eine toxische Wirkung. Sie wirken karzinogen, mutagen oder reproduktionstoxisch (sogenannte CMR-Stoffe). Als karzinogen werden Stoffe beschrieben, die krebserzeugend sind oder die Krebsentstehung begünstigen. Es wird zwischen am Menschen nachgewiesen karzinogen (GHS<sup>1</sup> Kategorie 1A), am Tier nachgewiesen und für den Menschen vermutlich karzinogen (GHS Kategorie 1B), sowie vermutlich karzinogen (GHS Kategorie 2) unterschieden. Mutagen sind Stoffe, die Veränderungen an den Keimzellen erzeugen und so zur Mutation des Erbguts führen. Unter Reproduktionstoxizität werden alle Stoffe zusammengefasst, die entweder Fruchtbarkeit und Sexualfunktion verändern oder toxisch auf die Entwicklung eines noch ungeborenen Kindes (teratogen) wirken können. Es sind im Brandrauch auch Stoffe enthalten, die nach REACH-Verordnung<sup>2</sup> als besonders besorgniserregend (Substance of Very High Concern, SVHC) eingestuft sind. Hierunter fallen Stoffe mit besonders schweren ökotoxischen und/oder humantoxischen Eigenschaften. Für SVHC gelten besondere Informationspflichten bei deren Verwendung und sie unterliegen stellenweise Verwendungsbeschränkungen nach der REACH-Verordnung. Im Jahr 2010 wurde Brandrauch durch die internationale Agentur für Krebsforschung (IARC) als Teil der Weltgesundheitsorganisation (WHO) offiziell als mutmaßlich karzinogen eingestuft. Hier wurden unter anderem Benzol, 1,3-Butadien, Formaldehyd und lungengängige Rußpartikel angeführt, welche vor allem inhalativ aufgenommen werden. Ebenfalls sind PAK und polychlorierte Biphenyle (PCB) von Bedeutung, da diese ebenfalls über die Haut aufgenommen werden können. [37] In der Literatur werden PAK als die bedeutendsten Karzinogene innerhalb des Brandrauches dargestellt. Jedoch

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Globally Harmonised System (GHS), System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien der Vereinten Nationen

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Agentur für chemische Stoffe, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission

sind nicht alle PAK als karzinogen eingestuft. Neben den PAK und PCB sind auch die Stoffgruppen polybromierter Diphenylether (PBDE, Flammschutzmittel), polychlorierter Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/F, Dioxine) sowie die Stoffe Pentachlorphenol (PCP), Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT), Perfluoroctansäure (PFOA) oder Perfluoroctansulfonsäure (PFOS) als karzinogen oder tumorpromovierend zu nennen. [38]

Aufgrund neuer Erkenntnisse ist die besagte Einstufung von Brandrauch durch die IARC angehoben worden. Dieser gilt nun als gesichert karzinogen für den Menschen. Eine genaue Darstellung durch die IARC erfolgt mittels Ausgabe 132 der IARC Monographs, welche zu dem Zeitpunkt dieser Arbeit noch nicht publiziert wurde. [39] Diese Einstufung hat jedoch aktuell keine Auswirkung auf die offizielle rechtliche Einstufung in Deutschland.

# 3 Cyanwasserstoff und dessen Toxikologie

Cyanwasserstoff (HCN), auch unter der Bezeichnung Blausäure bekannt ist eine toxische, leicht flüchtige, brennbare Flüssigkeit. Typisch ist ein leichter Geruch nach Bittermandel, der allerdings nicht von allen Menschen wahrgenommen werden kann. Eine Übersicht über die Eigenschaften von HCN ist der Tabelle 2 zu entnehmen.

Chemische und physikalische Eigenschaften				
Siedepunkt	25,7 °C			
Flammpunkt (geschlossener Tiegel)	-17,8 °C			
Dampfdruck	740 mm Hg			
Selbstentzündungstemperatur	538 °C			
Dichte:				
Flüssigkeit	0,68 mg l <sup>-1</sup> bei 25 °C			
Flüchtigkeit	$1,1 \cdot 10^{6} \text{ mg m}^{-3}$			
Erscheinungsbild	Gas mit Geruch nach Bittermandel bzw. Pfirsichkernen			
Löslichkeit:				
in Wasser	vollständig bei 25 °C			
in anderen Lösungsmitteln	vollständig mit fast allen organischen Lösungsmitteln			
biologische	e und ökologische Eigenschaften			
Persistenz				
in Böden	< 1 h			
Dekontamination der Haut	Wasser und Seife			
Biologisch wirksame Menge				
Dampf	LC <sub>50</sub> : 2500 bis 5000 mg min m <sup>-3</sup>			
Flüssigkeit	LD <sub>50</sub> (Haut): 100 mg kg <sup>-1</sup>			

Tabelle 2: Chemische, physikalische, biologische und ökologische Eigenschaften von Blausäure. [40]

Wird HCN in Wasser gelöst (aq), entsteht Blausäure, die nach Gleichung (12 dissoziiert in ein Proton H<sup>+</sup> und ein Cyanidion (CN<sup>-</sup>) dissoziiert. Diese ist mit einem pKs-Wert von 9,3 eine schwache Säure [41], zeichnet sich aber durch toxische Eigenschaften aus.

$$HCN_{(aq)} \leftrightarrow H^+ + CN^- \tag{12}$$

Die Salze der Blausäure sind die Cyanide. Bekannte Vertreter sind Natriumcyanid (NaCN), Kaliumcyanid (KCN; bekannt als Zyankali) und Calciumcyanid (Ca(CN)<sub>2</sub>). Während HCN vorrangig inhalativ (über die Atemwege) aufgenommen wird, ist auch die dermale Aufnahme (über die Haut) bekannt. [42]

Auch die ingestive Aufnahme (über den Verdauungstrakt) spielt besonders bei den Salzen eine Rolle. HCN und Cyanidsalze sind ubiquitär. Viele Cyanide können aktiv CN<sup>-</sup> als Ion oder als HCN freisetzen. Vor allem in Nahrungsmitteln (unter anderem Bittermandeln, Kirschlorbeerblätter, Pfirsichkerne und Maniok) kommen cyanogene Glycoside als Pflanzengift vor. Glycoside sind Verbindungen von einem Zucker und einem Alkohol. Cyanogene Glykoside tragen darüber hinaus eine Nitrilgruppe (R–CN; R: Organischer Rest), die der organischen Form des Cyanids entspricht. Bei der enzymatischen Spaltung des Zuckers wird HCN freigesetzt. Ebenso werden Cyanide in der chemischen Industrie als Grundstoff vielfältig verwendet. [49, 51]

Die toxische Wirkung von Cyaniden ist bereits seit Jahrtausenden bekannt. Es gibt Belege von der Antike bis hin zur Neuzeit. Während des zweiten Weltkrieges wurde HCN unter dem Markennamen Zyklon B zur Ermordung von unterschiedlichen Bevölkerungsgruppen verwendet. Zudem tritt HCN in Zigarettenrauch und, wie in Kapitel 2.3 vorgestellt, als einer der wichtigsten Bestandteile von Brandrauch auf. [40]

# 3.1 Biologische Aktivität von Cyanwasserstoff im Körper

Zum Verständnis der toxikologischen Wirkung von HCN werden in diesem Abschnitt die biochemischen Vorgänge erläutert, einschließlich des natürlichen HCN-Metabolismus im Körper.

# 3.1.1 Biochemische Aktivität von Cyanid

Die Vergiftungswirkungen von HCN und Cyaniden basieren auf dem Cyanidion (CN<sup>-</sup>). [40, 43, 44] Es entsteht in kleinen Anteilen im Körper (endogen). Es wird innerhalb des körpereigenen Vitamin B12-Stoffwechsels gebildet. Ebenfalls wird es in geringen Dosen über die Nahrung, in Form von cyanogenen Glycosiden, aufgenommen und während der Verstoffwechselung freigesetzt. [45]

Nach einer Inkorporation verteilen sich Cyanidionen schnell im menschlichen Körper, wobei eine Anreicherung im Blut, der Leber, der Lunge und dem Gehirn stattfindet. Der Aufnahmeweg hat Einfluss auf die lokale Anreicherung. Bei inhalativer Aufnahme überwiegt die Konzentration in der Lunge und bei ingestiver Aufnahme in der Leber. [40, 43, 44]

Es ist bekannt, dass das Cyanidion an etwa 40 Enzyme und mehrere nicht-enzymatische Proteine bindet. Das Ion lagert sich bevorzugt an Metalloenzymen an, vorrangig denen mit dreiwertigem Eisen(III)ionen (Fe<sup>3+</sup>) oder zweiwertigem Cobalt(II)ionen (Co<sup>2+</sup>). Als bedeutendster Angriffspunkt wird aktuell das Enzymsystem Cytochrom-c-Oxidase (CCO) angenommen. Dieses liegt innerhalb der inneren Mitochondrienmembranen und steuert den Elektronenfluss. CN<sup>-</sup> blockiert das aktive Zentrum des Enzymsystems, wodurch die Produktion von Adenosintriphosphat (ATP) gehemmt wird. Es greift somit direkt in den aeroben Stoffwechsel der Zelle ein und stoppt diesen. Auch wenn genug Sauerstoff im Blut vorhanden ist, kann dieser nicht verarbeitet werden (inneres Ersticken). Darüber hinaus stört das Vorhandensein von Cyanidionen das mitochondriale und zytoplasmatische Ionengleichgewicht. [40, 44]

## 3.1.2 Metabolisierung von Cyanid

Cyanide kommen in begrenzten Konzentrationen in einer Vielzahl von Quellen natürlich vor. Folglich haben tierische Organismen einen eigenen Abbaustoffwechsel zur Entgiftung entwickelt. Mehrere Wege zur Cyanidausscheidung sind bekannt. [40]

# 3.2 Symptome und Behandlung einer Cyanidvergiftung

Der Großteil des CN<sup>-</sup> (etwa 80 %) wird mittels Thiosulfat-Sulfurtransferase (Rhodanase) verstoffwechselt. Dieses Enzym ist eine Schwefeltransferase, das schwefelhaltige Gruppen katalytisch überträgt. CN<sup>-</sup> wird dabei durch das Enzym zu Thiocyanat (SCN<sup>-</sup>) umgewandelt. SCN<sup>-</sup> ist weniger biologisch aktiv als CN<sup>-</sup>. [40, 43, 46] Es wird angenommen, dass der Prozess mithilfe Peroxidasen reversibel ist [44].

Der zweitwichtigste Metabolismus ist die Reaktion von Cystin und Cyanid zu 2-Aminothiazolin-4-carbonsäure (ATCA) oder dessen Tautomer 2-Imino-4-thiazolidincarbonsäure. Dieser Abbauweg zeichnet etwa 20 % aus. Kleine Anteile entfallen auf die Umwandlung von CN<sup>-</sup> in NCO<sup>-</sup>, Nitrit (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), CO<sub>2</sub> und Formiate (HCOOR, Salze der Ameisensäure). Ein kleiner Teil des CN– wird auch als HCN über die Lunge ausgeatmet. [40, 43, 44] Der enzymatische Abbau von CN<sup>-</sup> durch Rhodanase ist zwar sehr effizient, jedoch bei zu hohen Konzentrationen limitiert. Eine unzureichende Menge von schwefelspendenden Substraten schränkt den akuten Abbau ein. Zusätzlich liegt mit dem Transport der Schwefelverbindungen vom Blut in die Mitochondrien ein weiterer Geschwindigkeitsfaktor vor. [40] In der Literatur sind die Zahlen zur Entgiftungskapazität des Menschen nicht eindeutig. Während amerikanische Studien eine Abbaurate von 0,017 mg kg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> ( $\approx$  1,0 mg kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) angeben [40], geben europäische Quellen geringere Raten von etwa 0,1 bis 0,4 mg kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> an. [5, 44]

# 3.3 Cyanidvergiftung

Die Literatur bietet eine Vielzahl von Beobachtungen akuter Symptome in Verbindung mit unterschiedlichen HCN-Konzentrationen. Eine Auswahl von Beobachtungen ist in Tabelle 3 dargestellt. Dabei sind alle Beobachtungen aus einer Bewertung einer amerikanischen Fachkommission zur Bewertung der Arbeitsplatzgrenzwerte [47] entnommen und beziehen sich auf inhalative Exposition am Arbeitsplatz.

Bei der Überwachung von Arbeitsplätzen werden die Messungen in personenbezogen und ortsfest unterschieden. Personenbezogene Messungen dienen zur Beurteilung der direkten Belastung einer Person an einem Arbeitsplatz. Idealerweise werden die personenbezogenen Proben in der Nähe von Mund und Nase genommen. Ortsfeste Messungen dienen zur Bestimmung der Belastung innerhalb der Raum-/Umgebungsluft und werden zur Beurteilung von angrenzenden Arbeitsplätzen verwendet. Während manche Studien keine Symptomatik beschreiben, kommt es in den restlichen vorrangig zu neurologischen Symptomen. Neben der akuten Vergiftung assoziieren somit auch chronische Einwirkungen mit leichten Konzentrationen mit einer Symptomatik. Hervorgehoben werden soll die Arbeit von Radojocic [48], welche eine Zunahme der Symptome mit der Betriebszugehörigkeit festgestellt hat.

Die in Tabelle 3 genannten Untersuchungen von El Ghawabi et al. [49] wurden in Galvanikbetrieben durchgeführt. Es kam zu Kopfschmerzen, Schwäche sowie unangenehmen Veränderungen des Geschmacks und Geruchs. Mehr als die Hälfte der Untersuchten wiesen die für Cyanidexpositionen typische Vergrößerung der Schilddrüse auf. [47] Eine epidemiologische Studie [43] an Arbeitnehmern, die bis zu 10 Jahre lang Cyanidsalzen ausgesetzt waren, kommt zu ähnlichen Symptomen. Als zusätzlich beobachtete Symptome sind Verwirrung, Halluzinationen, Schwindel, Dyspnoe, Reizung des Rachens, Präkordialschmerzen, Erbrechen, erhöhte Hämoglobin- und Lymphozytenwerte zu nennen. Die beobachteten Wirkungen auf die Schilddrüse standen im Zusammenhang mit einer erhöhten Jodaufnahme in der Schilddrüse, da die Bindung von Cyanidionen an Enzyme den Abbau von Iod verlangsamt. [43]

Konzentration		Effekt / Symptome	Quelle
Person:	0,7 ppm	Unbestimmte Symptome einer HCN-Vergif-	Chandra et al.
Umgebung:	0,2 ppm	tung	[50]
Person:	0,03 ppm – 0,96 ppm	Keine eindeutigen expositionsbedingten oder ge-	Leeser et al.
Umgebung:	bis 6 ppm	sundheitsschädlichen Auswirkungen der	[51]
		Beschäftigung für 1 – 40 Jahre	
2 – 8 ppm		Monitoringstudie	Maehly und
Im Mittel 5	ppm	Keine Symptome berichtet	Swensson [52]
4 – 6 ppm		Monitoringstudie	Hardy et al. [53]
		Keine Symptome berichtet	
5 – 13 ppm		Kopfschmerzen, Fatique, Schwäche Tremor,	Radojocic [48]
		Schmerzen, Nausea Symptome nahmen über die	
		Zeit zu	
		Betriebszugehörigkeit 0 – 15 Jahre	
Diverse Art	eitsbereiche:	Keine Auswirkungen berichtet NIOSH* (1976)	Grabois[54]
< 1 – 17 pp	m	beurteilt daher 5 ppm als "no-effect" Konzentra-	
Raumluft:		tion	
< 1 – 6,4 pp	m		
Raumluft (h	iäufig):	häufigste Symptome: Kopfschmerzen, Schwäche,	El Ghawabi et
< 6 – 10 ppr	m	Änderungen von Geschmack und Geruch	al. [49]
Range: 4,2 -	– 12,4 ppm	Beschäftigung 5 – 15 Jahre	
Schätzung a	uf < 15 ppm	Kopfschmerzen, Schwindel, Nausea, Mandel-	Blanc et al. [55]
		oder Bittergeschmack, Reizung der Augen, Appe-	
		titlosigkeit	
25 – 75 ppm	1	Taubheit, Schwäche, Schwindel, Übelkeit, schnel-	Parmenter [47]
Für je ca. 60	) min	ler Puls und Gesichtsrötung	

Tabelle 3: Beobachtete Symptome, hervorgerufen durch berufliche HCN-Exposition bei unterschiedlichen Konzentrationen; entnommen aus [47].

\*NIOSH: National Institute for Occupational Safety & Health

# **3.3.1** Akute Symptomatik

Die Zellen von Nervensystem und Herz sind besonders auf den aeroben Stoffwechsel angewiesen [40]. Infolgedessen sind erste Symptome einer Cyanidvergiftung neurologischer Natur. Häufig wird von Schwindel, Verwirrung, Kopfschmerzen, Benommenheit, Übelkeit und Erbrechen, Herzklopfen und Hyperventilieren oder Kurzatmigkeit sowie Augenreizungen berichtet. [40, 46] Da die Zellen bei einer Cyanidvergiftung nicht fähig sind, Sauerstoff zu verarbeiten, reichert sich dieser im arteriellen und venösen Blut an. In der Folge kommt es zu einer typischen kirschroten Färbung der Haut. Diese Färbung ist besonders auf der Netzhaut sehr früh zu erkennen. In vereinzelten Fällen erfolgt die Ausatmung von nicht verstoffwechseltem HCN, was mit dem typischen bitteren, mandelartigen Geruch einher gehen kann. [40] Bei höheren Dosen oder länger anhaltender Exposition kommt es zu einer neurologischen, respiratorischen und kardiovaskulären Depression. Der Körper ist unfähig, den Sauerstoffmangel im Gewebe zu kompensieren. Weitere Schädigung des Nervensystems, der Herz- und Atmungsmuskulatur sind die Folge. Vereinzelt wird von einem schlaganfallähnlichen Verlauf berichtet. Typisch auftretende Symptome sind Krampfanfälle, Atemnot, Koma, Atem- sowie Herzstillstand. Bei entsprechend hohen (letalen) Konzentrationen kann der Tod bereits nach wenigen Minuten eintreten (Tabelle 4). [40, 44, 46]

Bedingung	Letale Dosis LD <sub>50</sub>	Quelle
Intravenöse Aufnahme	1,0 mg HCN kg <sup>-1</sup> , geschätzt	[40]
Ingestive Aufnahme	0,5 bis 3,5 mg HCN kg <sup>-1</sup>	[44, 46]
Blutspiegel	$> 2,7 \text{ mg CN}^{-}\text{L}^{-1}$	[40]
Blutspiegel	$> 3 \text{ mg CN}^{-}\text{L}^{-1}$	[33]
Gesamtkörperbelastung	50 bis 90 mg CN <sup>-</sup>	[5]
	wenn nicht behandelt	

Tabelle 4: Potentielle letale Dosen von Cyanwasserstoff bzw. Cyanid.

Die Beurteilung des Blutcyanidspiegels ist vor allem bei der medizinischen Bewertung nach einer Exposition indiziert. Laut Kaiser [33] lässt sich die medizinische Bewertung aus der Cyanidkonzentrationen im Blut entnehmen (Tabelle 5). Dabei teilt Kaiser die Vergiftung in verschiedene Schweregrade ein.

Tabelle 5: Interp	pretation von Bl	utcyanidspi	iegeln nach	Kaiser; entnommen	aus [33].
1		~ 1	0	,	

Konzentration $CN^-$	Letale Dosis LD <sub>50</sub>	
bis 0,1 mg L <sup>-1</sup>	physiologisch	
bis 0,5 mg L <sup>-1</sup>	nicht toxisch	
(0,5 bis 1) mg L <sup>-1</sup>	leichte Vergiftung	
(1 bis 2) mg L <sup>-1</sup>	mittelschwere Vergiftung	
(2 bis 3) mg L <sup>-1</sup>	schwere Vergiftung	
3 mg L <sup>-1</sup>	letal	

Die Auswirkungen einer inhalativen Exposition fasst Tabelle 6 nach Kaiser [33] zusammen. Diese stimmen grundlegend mit den Daten von Purser [26] und Baskin [40] überein.

Konzentration HCN	Symptome	
(0,2 bis 0,1) mg L <sup>-1</sup>	Geruchsschwelle	
(18 bis 36) mg L <sup>-1</sup>	leichte Vergiftung, Kopfschmerzen	
(45 bis 54) mg L <sup>-1</sup>	erträglich bis 60 min	
100 mg L <sup>-1</sup>	Tod nach 60 min	
(110 bis 135) mg L <sup>-1</sup>	Tod nach 30 bis 60 min	
181 mg L <sup>-1</sup>	Tod nach 10 min	
280 mg L <sup>-1</sup>	sofort tödlich	

Tabelle 6: Auswirkungen einer HCN-Exposition auf den menschlichen Körper in Abhängigkeit der Konzentration; entnommen aus [33].

## **3.3.2** Chronische Symptomatik

Bedingt durch den körpereigenen Metabolismus folgt CN<sup>-</sup>, als einer von wenigen chemischen Wirkstoffen, nicht der Haber'schen Regel, welche besagt, dass das Produkt aus Konzentration und Einwirkzeit eine bestimmte biologische Wirkung erzeugt. Daraus folgen unterschiedliche mittlere letale Konzentrationen (LC50). Die Werte für hohe Konzentrationen bei kurzzeitiger Exposition unterscheiden sich von denen einer niedrigeren Dosis über eine längere Zeit. Tierstudien geben Hinweise auf eine um bis zu acht Tage verzögerte tödliche Wirkung. Gleichzeitig können neurologische Folgen bis zu einem Jahr verzögert auftreten. Aktuell wird von Folgen des Sauerstoffmangels in den Nervenzellen ausgegangen. Sie verändern regional die Empfindlichkeit im Gehirn und sind mit suble-talen CO-Intoxikationen vergleichbar. [40]

Auf Basis der Ergebnisse erfolgt eine Unterteilung in zwei Gruppen:

- 1. Chronische Folgen bei einmaliger hoch dosierter Intoxikation,
- 2. Chronische Exposition bei geringen Dosen.

Für die erste Gruppe existiert nur eine geringe Datenmenge. Aus der Arbeit von Baskin [40] werden chronische Folgen in acht Fallstudien gezeigt. In allen acht Fällen wurde eine potenziell letale Dosis aufgenommen. Die Behandlung erfolgte mittels Antidots. Alle haben die potenziell letale Dosis überlebt. Sechs Personen (vier männlich, zwei weiblich, Alter zwischen 18 und 46) haben jeweils Kaliumcyanid in Mengen von 300 bis 1500 mg ingestiv aufgenommen. Langfristig waren diverse neurologische Auffälligkeiten zu beobachten, welche Baskin als parkinsonähnlich beschreibt. Die Patienten berichteten von fehlender Muskelkontrolle in Form von schlurfendem Gang, Steifheit oder maskierten Gesichtern sowie über Tremor und langsame Sprache. Bei der siebten Person (weiblich, 19 Jahre) kam es zur Inhalation einer unbekannten Konzentration HCN. Der achte Fall beschreibt eine Person (männlich, 31 Jahre), welche unter Epilepsie litt und 20 bis 40 mg aufnahm. Bei den Personen 7 und 8 wurden keine Nachfolgen beobachtet. [40]

Derzeit werden verschiedene Erkrankungen mit wiederholten geringen Cyanidexpositionen in Verbindung gebracht, welche auf die Störung des Cyanidhaushaltes zurückzuführen sind [46]. Bei wiederkehrender Exposition kann die Menge des Abbauproduktes Thiocyanat um das fünfzigfache höher liegen [44]. Bezüglich einer karzinogenen Wirkung liegen derzeit keine toxikologischen Langzeitstudien oder epidemiologische Studien am Menschen vor. Dennoch konnte durch In-vitro-Versuche der Einfluss von HCN auf Mutationen bei einer begrenzten Anzahl von Zelltypen gezeigt werden. [43]

Ebenfalls liegt ein Anfangsverdacht zum negativen Einfluss auf das männliche Fortpflanzungssystem vor. Bei Ratten, Mäusen und Hunden wurden Veränderungen des Hodengewebes und der Spermien verzeichnet. Ebenfalls gibt es signifikante Einwirkungen auf die Entwicklung von Rattenföten und Hamstern, die erhöhten Mengen Maniok ausgesetzt waren. [43]

# 3.3.3 Akute Behandlung

Cyanidvergiftungen sind gefährlich und oftmals tödlich. Es gibt mögliche Interventionen, obwohl es schwierig ist, diese rechtzeitig anzuwenden. Aufgrund der Dauer, bis entsprechende Laborergebnisse zur Verfügung stehen, wird die richtige Behandlung in der präklinischen Versorgung erschwert. Eine Cyanidintoxikation erfordert allgemein die Gabe von 100 %igem Sauerstoff, die Unterbindung von eventuell auftretenden Krampfanfällen und die Überwachung und Aufrechterhaltung des Herz-Kreislaufsystems. [40, 40] Im Bereich der Antidote haben sich verschiedene Konzepte zur Therapie etabliert, wobei Bild 4 deren Grundlagen darstellt. Es gibt im Rahmen von Rauchgasintoxikationen derzeitig, nach Kaiser [33], vier auf Antidoten basierende Ansätze zur Behandlung. Ein fünfter Ansatz beschränkt sich auf die konservative Behandlung mittels Sauerstoff und Symptombekämpfung. Die wichtigsten Antidote werden im Folgenden vorgestellt.



Bild 4: Grundlagen der Cyanid-Antidot-Therapie; modifiziert nach Baskin. [40]

#### **Cyanide Antidote Kit**

Als Standardantidot hat sich, vor allem in Amerika, eine Mischung aus drei Medikamenten etabliert, die als "Cyanide Antidote Kit" angeboten werden und den natürlichen Rhodanaseprozess unterstützen (rechter Teil Bild 4). Zunächst wird das Medikament Amylnitrit zur Gefäßerweiterung verabreicht, wodurch die Durchblutung des Körpers erhöht wird. Durch Gabe von Natriumnitrit und Amylnitrit wird die Bildung von Methämoglobin (MetHb) aus Hämoglobin (Hb) und Oxyhämoglobin (HbO<sub>2</sub>) angeregt. MetHb ist ein Derivat von Hämoglobin, bei dem das zweiwertige Eisen Fe<sup>2+</sup> zu dreiwertigem Eisen Fe<sup>3+</sup> oxidiert wird. Durch die Fe<sup>3+</sup>-Ionen kann MetHb die CN<sup>-</sup>-Ionen aus dem blockierten Enzymsystem CCO unter Bildung von Cyanmethämoglobin (CNMetHb) herauslösen. Mit diesem ersten Schritt wird der aerobe Stoffwechsel in den Mitochondrien wieder hergestellt. [40, 43, 56] Der zweite Schritt dient zur Cyanidausscheidung. Im herkömmlichen Stoffwechsel geschieht dies durch die Rhodanase. Da bei einer Cyanidvergiftung der körpereigene Metabolismus aufgrund geringer Schwefelreserven erschöpft ist, werden durch das dritte Medikament Natriumthiocyanat (NaSCN) neue Reserven bereitgestellt. Das aus der angeregten Verstoffwechselung entstehende Thiocyanation (SCN<sup>-</sup>) wird über die Nieren ausgeschieden. Oft kommt es zu einem starken Blutdruckabfall (Hypotonie), welcher den Einsatz von Amylnitrit zur Gefäßerweiterung kontraindiziert. Durch die Bildung von MetHb wird das zum Sauerstofftransport zur Verfügung stehende Hb im Blut gemindert. Aus diesem Grund ist bei einer Rauchgasintoxikation der prähospitale Einsatz des Antidot-Kits generell untersagt. [40, 43, 56]

#### **Dicobalt-EDTA**, 4-DMAP

Als weitere Antidote können 4-Dimethylaminophenol (4-DMAP) und Dicobaltethylendiamintetraacetat (Dicobalt-EDTA, Co<sub>2</sub>(EDTA)), einem Komplex aus Ethylendiamintetraacetat (EDTA) und Cobalt(II)-Ionen (Co<sup>2+</sup>), genannt werden. 4-DMAP wird unter anderem verbreitet in Deutschland angewendet [43] und stellt, ebenfalls wie Natriumnitrit, einen MetHb-Bildner dar. Es besitzt ebenfalls die Kontraindikation der akuten Behandlung von Rauchgasintoxikationen. [43, 46] Dicobaltethylendiamintetraacetat (Dicobalt-EDTA) hingegen bindet das CN<sup>-</sup> direkt. Es wird vorrangig in Europa eingesetzt [43]. Dicobalt-EDTA selbst ist jedoch ein starkes Toxin dar. Somit kann es bei Überdosierung oder Nichtvorliegen einer Cyanidvergiftung zu schweren Nebenwirkungen kommen. [57]

#### Hydroxocobalamin

Hydroxocobalamin gehört zur Gruppe der Cobalamine, welche als Vitamin-B12-Gruppe bezeichnet wird. Es stellt eine Vorstufe des Vitamins B12 dar und wird bezeichnet als Vitamin B12b. [58] Es kann, ebenfalls wie Dicobalt-EDTA, das CN<sup>-</sup> direkt binden. Bei der Bindung des Cyanidions bildet sich Cyanocobalamin (Vitamin B12). Es hat somit keinen negativen Einfluss auf die Bildung von MetHb. In Frankreich ist es das Standardantidot bei Cyanidvergiftungen und wird dort schon in der prähospitalen Notfallversorgung eingesetzt. In Deutschland halten verschiedene Rettungsdienste Hydroxocobalamin als Antidot vor. Zur Evaluation wurde Hydroxocobalamin empirisch am Brandort bei Cyanidvergiftungen durch Rauchinhalation angewendet. Des Weiteren wurde es im Krankenhaus bei der Behandlung von Cyanidvergiftungen durch Inhalation und Einnahme von Cyanidsalzen oder cyanogenen Verbindungen erprobt. Es weist kaum Nebenwirkungen auf und verbessert die Sauerstoffaufnahme innerhalb der Zellen. [46, 56]

# **3.4** Inkorporation von Cyanwasserstoff

Cyanide können über alle möglichen Gewebe in den Körper aufgenommen werden. Dabei stellen die Atemwege und die Verdauungsorgane die wichtigsten Aufnahmewege dar. Gleichzeitig besteht eine Aufnahmemöglichkeit von CN<sup>-</sup> und HCN über die Haut.

## 3.4.1 Inkorporation über die Atemwege und Verdauungsorgane

Cyanidionen (CN<sup>-</sup>) diffundieren leicht durch Epithelien. Epithelzellen bilden eine der vier Grundgewebearten im menschlichen Körper. Sie dienen der Begrenzung von Organen und liegen in Lunge, Schleimhäuten, Magen und Darm als permeable Schicht vor. Die guten Diffusionseigenschaften von Cyanidionen sind ein Grund für die tödliche Wirkung beim Einatmen von HCN, dem Verschlucken von Cyanidsalzen oder cyanogenen Glycosiden. [40] Beim Einatmen werden etwa 60 % des HCN in der Atemluft in den Organismus aufgenommen [43]. Dies wurde durch tierexperimentellen Untersuchungen bestätigt, bei denen der Cyanidspiegel bei gleicher Dosis bei oraler Aufnahme höher war, als bei inhalativer Aufnahme [33]. Blutanalysen von französischen Feuerwehrleuten und Brandopfern in den 1970er und 1980er Jahren zeigen, dass die Brandopfer oftmals erhöhte CN<sup>-</sup>-Konzentrationen aufwiesen. [59] Bei den Feuerwehrleuten wurden im Vergleich geringe Mengen nachgewiesen. In beiden Fällen handelt es sich primär um eine inhalative Exposition, da die Feuerwehrleute zu dieser Zeit selten bis nie Atem-schutzgeräte verwendeten. Die gemessenen Werte sind kritisch zu hinterfragen, da die Probenahme erst nach längerer Zeit im Krankenhaus erfolgte. Daher ist von einer höheren akuten Belastung auszugehen. [33] Eine weitere Untersuchung wurde von Baud et al. [59] vorgelegt (Tabelle 7).

Probanden	Cyanidkonzentration im Blut, $M \pm SD^3$	
Brandopfer ( $n = 109$ )		
Überlebende (n = 66)	$21,6 \pm 36,4 \ \mu mol \ L^{-1}$	
Verstorbene ( $n = 43$ )	$116,4 \pm 89,6 \text{ mol } L^{-1}$	
Kontrollgruppe ( $n = 114$ )	$5.0\pm5.5\ \mu mol\ L^{-1}$	

Tabelle 7: Cyanidkonzentration im Blut bei Opfern von Rauchgasinhalation, nach Baud et al. [59]

Hier wurden von n = 109 Brandopfern im Großraum Paris direkt am Unglücksort Blutproben entnommen. Von den 66 Überlebenden, wiesen 9 Probanden einen Cyanidgehalt im Blut von über 40  $\mu$ mol L<sup>-1</sup> auf. Davon entfielen drei Probanden mit einem Spiegel oberhalb von 100  $\mu$ mol L<sup>-1</sup>. Etwa dreiviertel (n = 32) der 43 Verstorbenen wiesen eine Cyanidkonzentration von über 40  $\mu$ mol L<sup>-1</sup> auf, wobei etwa die Hälfte (n = 20) einen Spiegel oberhalb von 100  $\mu$ mol L<sup>-1</sup> auf, wobei etwa die Hälfte (n = 20) einen Spiegel oberhalb von 100  $\mu$ mol L<sup>-1</sup> aufwies. Anhand dieser Werte ist bei schweren Rauchgasintoxikationen immer von einer Cyanidvergiftung auszugehen [40] Für Einsatzkräfte der Feuerwehren kann das Verschlucken für den Normalfall als Aufnahmeweg ausgeschlossen werden. Darüber hinaus ist ein umluftunabhängiger Atemschutz Standard im Bereich der direkten Brandbekämpfung. Von einer inhalativen Belastung ist daher für Feuerwehrleute nur bei unterstützenden Tätigkeiten oder Brandbekämpfung im freien Gelände, wie bei der Vegetationsbrandbekämpfung, auszugehen. Folglich wird die inhalative sowie ingestive Belastung bei den weiteren Betrachtungen ausgeschlossen.

Gleichwohl wird auf die Arbeit zur kritischen Datenevaluierung von maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK-Werten), herausgegeben von Greim [44], verwiesen, in der die Herleitung des MAK-Wertes der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) anhand zahlreicher Daten aus Vorfällen mit Menschen und tierischen Versuchen beschrieben wird.

# 3.4.2 Inkorporation über die Haut

Die Haut als komplexes Organ bildet als Barriere eine Schutzwirkung gegen Keime und Schadstoffe aus der Umwelt und beinhaltet verschiedenste Sinneszellen. Gleichzeitig ist sie für Feuchtigkeit durchlässig und wirkt bei der Temperaturregelung des Körpers mit. Mit zunehmendem Alter nimmt die Widerstandsfähigkeit der Haut ab. Infolgedessen werden Schadstoffe über die Haut besser aufgenommen. [60]

Bei Betrachtung der Aufnahme von Stoffen über die Haut ist es unerlässlich, sich zunächst mit deren Aufbau zu befassen (Bild 5). Die Haut ist grundlegend in drei Schichten gegliedert. Die äußerste Schicht bildet die Oberhaut (Epidermis), welche aus verhornten Hautzellen besteht. Auf die Epidermis folgt die Lederhaut (Dermis). Die Dermis ist das Bindegewebe, welches für die Elastizität und die Aufnahme von Druck- und Scherkräften verantwortlich ist. Ebenso enthält die Dermis entsprechende Sinneszellen sowie die Haarfollikel, inklusive der Talg- und Schweißdrüsen. Die innerste Schicht bildet die Unterhaut (Subcutis). Sie ist ein Fett- und Bindegewebe. Je nach Position und Funktion der Haut können sich die Schichtdicken und der Aufbau der Haut unterscheiden. [61] Die wichtigste Barriere gegen die Aufnahme von Stoffen über die Haut stellt die Epidermis dar [5, 61]. Diese wiederum besteht aus fünf Schichten unterschiedlicher Zellen. Die Hautzellen wandern von innen nach außen und verhornen zunehmend. Auf diese Weise erneuert sich die Haut etwa alle 14 Tage. Insgesamt umfasst die Epidermis eine Schichtdicke von etwa 200 µm. Da die äußerste Schicht (Stratum corneum) ausschließlich aus verhornten Zellen mit zwischengelagerten Fettschichten besteht und somit nicht durchblutet wird, ist in diesem Bereich der Stoffwechsel eingeschränkt. Folglich kann ein Stoff vorrangig nur durch das Stratum corneum mittels Permeation treten. Das Stratum Corneum wirkt analog einer Membran. Als weitere Schutzwirkung liegt auf der Haut ein dünner Film aus Talg und Schweiß, welcher eine Barriere in Form einer viskosen Membran bildet. Auch die Drüsen innerhalb der Haut stellen eine Eintrittsmöglichkeit dar. [60, 61]



Bild 5: Schematische Darstellung der drei Schichten der menschlichen Haut inklusive der Sinneszellen und Drüsen, entnommen aus [62].

Es liegen nur wenige Quellen zur dermalen Aufnahme von Cyanid im Vergleich zu inhalativen und ingestiven Aufnahmewegen vor. Die Tatsache, dass die Aufnahme über die inneren Organe schneller erfolgt als die dermale, zeigt, dass die Haut eine stärkere Barrierefunktion aufweist als beispielsweise die Schleimhäute der Lunge oder des Verdauungstraktes. Demnach benötigt das Erreichen einer toxischen Konzentration bei der dermalen Aufnahme von  $CN^-$  mehr Zeit. Verschiedene Quellen schätzen die letale dermale Exposition gegenüber einer Blausäurelösung auf einen  $LD_{50} \approx 100 \text{ mg kg}^{-1}$  [4, 40, 44]. Gaskin et al. [63] benennen die verlangsamte Hautpermeation als möglichen Faktor für ein verzögertes Eintreten akuter Symptome. Da die Inhalation sehr schnell zu einer Aufnahme führt, entstehen ebenso schnell toxische Blutkonzentrationen. Je nach individuellem Zustand der Haut kann diese darüber hinaus als Reservoir für Chemikalien dienen. Gleichzeitig haben Umweltfaktoren, wie Temperatur, Feuchtigkeit, Kleidung und Sonnenschutzmittel einen Einfluss auf die Permeation. [5, 63]

Gerade diese Reservoirwirkung zeigt die Notwendigkeit einer Dekontamination am Expositionsort auf. Jedoch ist diese zeitaufwendig und logistisch schwierig zu gestalten, da dies unter anderem wertvolle Ressourcen, wie Finanzen und Personal bindet. So sind bereits im Stratum corneum gelöste CN<sup>-</sup> nicht durch eine Oberflächendekontamination entfernbar. Gaskin et al. [63] empfehlen ein abgestuftes Vorgehen, mithilfe dessen mehr exponierte Personen direkt vor Ort dekontaminiert werden und weniger exponierte Personen später in der jeweiligen Feuerwache Kleidung tauschen und duschen. [63]

#### **Tierversuche und In-vitro-Studien**

Nach dem in der Einleitung beschriebenen Vorfall bei Imperial Chemical Industries (ICI) wurden im ICI eigenen zentralen toxikologischen Labor in-Vitro-Studien zur Hautpermeation von Natriumcyanid und HCN-Gas durchgeführt (Tabelle 8). Aus den Versuchsergebnissen berechnet Dugard [5], dass die durch die Haut aufgenommene Menge von HCN-Gas bei Raumtemperatur im Mittel 12,9  $\mu$ g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> beträgt. [5]

Tabelle 8: Zusammenfassung der Diffusionsparameter für die Absorption von CN<sup>-</sup> und HCN durch die menschliche Haut aus wässriger Lösung, entnommen aus Dugard. [5]

Parameter	CN	HCN
Permeationskoeffizient k	$3,5 \cdot 10^{-4} \mathrm{cm} \mathrm{h}^{-1}$	$100 \cdot 10^{-4} \mathrm{cm} \mathrm{h}^{-1}$
Diffusionskoeffizient D	4,8 $\cdot$ 10 <sup>-10</sup> cm <sup>2</sup> h <sup>-1</sup>	$160\cdot10^{-10}\mathrm{cm}^2\mathrm{h}^{-1}$
Durchbruchszeit	93 min	2,8 min

Darauf aufbauend berechnet Dugard [5] weitere Einwirkungen: Bei einem vollständigen Körperkontakt einer 70 kg Person mit einer Hautfläche von A = 18 500 cm<sup>2</sup> mit einer 1 ppm HCN-Atmosphäre ergibt sich eine Absorption von 32  $\mu$ g CN<sup>-</sup> h<sup>-1</sup>.

Weiterhin begutachtet Dugard die von Flury und Zernik [64] geschilderten Beobachtungen. In den Versuchen wurden Probanden mit unterschiedlichen Körperteilen mit HCN-Gas in Kontakt gebracht. Basierend auf den in [64] geschilderten Symptomen wurden durch Dugard [5] weitere Effekte mathematisch abgeschätzt. Die beobachteten und berechneten Effekte sind in Tabelle 9 dargestellt. [5]

Konzentration;	Beobachteter Effekt	Berechneter Effekt
exponierte Hautfläche		
10.000 ppm	Initiale Symptome 2 - 5 min	Initiale Symptome 2 – 6 min
18.500 cm <sup>2</sup>	verzögerte Wirkungen	Kollaps $4-12 \min$
		Tod 10 – 19 min
6.000 ppm	keine Symptome	Keine Symptome
$1.000 \text{ cm}^2$		Adsorptionsrate < Entgiftungsrate
55.000 ppm	beendet nach 22 min	Initiale Symptome 9 – 28 min
$1.000 \text{ cm}^2$	Kribbeln in Armen	Kollaps 18 – 55 min
	verzögerte Wirkungen	Tod 46 – 83 min
22.000 ppm	beendet nach 27 min	Initiale Symptome 74 – 220 min
$1.000 \text{ cm}^2$	Schwächeanfall	

Tabelle 9: Auswirkungen der kontrollierten Exposition des Menschen gegenüber HCN-Gas, entnommen von Dugard [5], Beobachtungen von Flury und Zernik. [64]

#### Cyanwasserstoff und dessen Toxikologie

Bei In-vitro-Studien wird heute oftmals auf die Franz-Diffusionszelle zurückgegriffen. Gaskin et al. machten mithilfe dieser Zelle 2013 Untersuchungen zur Permeation von HCN-Gas durch die Haut. Die Zelle stellt einen Zweikammerversuch dar. In der oberen Kammer wurde HCN-Gas mit einer Konzentration von 800 ppm beziehungsweise 300 ppm eingeleitet. Zwischen den Kammern wurde menschliche Haut eingespannt. In der unteren Kammer befindet sich ein Lösungsmittel, zum Beispiel ultrareines Wasser, in welchem sich das Permeat löst. Zu bestimmten Zeitpunkten wurde aus der unteren Kammer eine Probe des Lösungsmittels entnommen und die HCN-Konzentration bestimmt. Die Autoren ermittelten so etwas niedrigere Werte, als von Dugard in [5] vorhergesagt. Als möglicher Faktor wird von Gaskin et al. die Temperatur angeführt. Während Gaskin et al. die Versuche bei Umgebungsbedingungen (22 °C) durchgeführt haben, lag die Temperatur bei Dugards Versuchen bei 30 °C. Ebenfalls konnten Gaskin et al. bei Vorliegen von ölbasierter Sonnencreme oder Jeansbekleidung auf der Haut eine erhöhte Permeation von HCN durch die Haut feststellen. Die erhöhte Permeation war aber nicht signifikant ausgeprägt [63].

Eine weitere Untersuchung liefert die Arbeit von Ballantyne [65]. Hier wurde die inhalative, okulare (über das Auge/Augenschleimhaut) und perkutane (über die Haut) Absorption von Natriumcyanid untersucht. Basis ist die Verwendung von Natriumcyanid und Calciumcyanid als Pulver, welches mit der Luftfeuchtigkeit HCN freisetzt. Dabei kann die Konzentration von HCN in der Luft lokal bis zu 200 ppm betragen. Zur Bestimmung der Hautabsorption von Natriumcyanid wurden weibliche Hasen der Rasse Weiße Neuseeländer verwendet, da diese keine Schweißdrüsen besitzen. Die jeweiligen Tiere wurden im Vorfeld in drei Gruppen präpariert. Gruppe 1 hatte frei geschorene Haut. Gruppe 2 wurde vor dem Auftragen des Natriumcyanids die Haut befeuchtet und die Haut der dritten Gruppe wurde zwei Stunden vor der Applikation mit Sandpapier angeraut. Allen drei Gruppen wurde das Natriumcyanid auf die Haut appliziert und mittels Polyethylenfolie fixiert. Die Maximaldauer der Applikation betrug 6 Stunden. Es wurden die Zeitpunkte der ersten Symptome und des Todes dokumentiert. Während der Beobachtungszeit gab es in der ersten Versuchsgruppe (trockene Haut) keine Auffälligkeiten oder Tode. Im Falle der angefeuchteten Haut kam es zwischen 9 und 145 min zu ersten Symptomen und zwischen 21 und 170 min zum Tod der Tiere. Bei den Tieren mit abgeschürfter Haut trat die Wirkung nochmals verstärkt auf. Erste Symptome traten zwischen 9 und 110 min auf. Im Zeitfenster von 12 bis 180 min waren die Tiere verstorben. [65] In weiteren Literaturquellen fand sich ein Querverweis auf eine russische Studie, die eine HCN-Konzentration von 7.000 bis 12.000 mg m<sup>-3</sup> über einen Zeitraum von 5 Minuten für Arbeiter mit umluftunabhängigem Atemschutz als tödlich dokumentiert. [4, 66]

# 3.5 Zusammenwirkung von Cyanwasserstoff mit Kohlenstoffmonoxid

CO und HCN treten in der Regel gemeinsam nebeneinander im Brandrauch auf, wobei die Verhältnisse sowie die Konzentrationen beider Bestandteile schwanken in Abhängigkeit beispielsweise der Brandlastzusammensetzung. Durch ihre besondere gemeinsame Wirkung werden diese gemeinsam als Toxic Twins (englisch für toxische Zwillinge) bezeichnet. [67]

Während HCN innerhalb der Zellen den aeroben Stoffwechsel unterbindet, bindet CO sich um den Faktor 300mal besser an Hämoglobin als Sauerstoff unter Ausbildung von Carboxyhämoglobin (COHb). So wird die Sauerstoffaufnahme im Blut blockiert. Beide wirken somit zelltoxisch und erzeugen ein sogenanntes inneres Ersticken. Die Wirkweisen von CO und HCN ergeben zusammen synergetische Effekte. Während CO dafür sorgt, dass Sauerstoff nicht mehr die Zellen erreichen kann, verhindert HCN die Verstoffwechselung des verbleibenden Sauerstoffs. Somit ist von einer gegenseitigen Verstärkung der toxischen Wirkung der beiden Substanzen auszugehen. Dies wird durch mehrere Studien unterstützt. [40, 67]

Kaiser [33] benennt die Zahl von mehr als 50 Studien, die sich mit der postmortalen Cyanidbestimmung nach Rauchgasintoxikation beschäftigen. Allgemein hat sich der Tenor etabliert, dass vorrangig die CO-Vergiftung für den Tod ursächlich ist. Gegebenenfalls können erhöhte MetHb-Werte auch auf die Wirkung von Stickstoffoxiden zurückgeführt werden. Das Internationale Programm für Chemikaliensicherheit der WHO (IPCS) stellte verschiedene Untersuchungen zum Zusammenwirken von HCN und CO vor [66]. Ein signifikanter Anteil aller Brandopfer war sowohl toxischen CO- als auch toxischen HCN-Konzentrationen ausgesetzt. Das IPCS beurteilt die Ergebnisse der Untersuchungen in [66] folgendermaßen:

"Die Analyse ergab, dass Blausäure bei modernen Bränden wahrscheinlich in nennenswerten Mengen im Blut der Brandopfer vorhanden ist. Eine Überprüfung der sich daraus ergebenden Wirkungsmechanismen einer akuten Kohlenmonoxid- und Blausäureexposition und ihrer möglichen Wechselwirkungen führte zu dem Schluss, dass es angesichts der komplexen Wechselwirkungen zwischen den Rauchkomponenten (hauptsächlich CO) nach wie vor schwierig ist, den Tod bei Bränden auf das Einatmen von Blausäure an sich zurückzuführen."

Innerhalb der Arbeit von Kaiser [33] wurden 56 Blutproben von überlebenden Brandopfern analysiert. Die Blutproben wurden frühzeitig entnommen. Bei der Mehrzahl der Patienten wurden nur leichte Symptome beschrieben. Insgesamt wiesen neun Patienten eine potentiell toxische Cyanidkonzentration (> 1 mg L<sup>-1</sup>) auf, davon in einigen Fällen sogar potentiell letal (> 3 mg L<sup>-1</sup>). Die meisten Patienten wiesen jedoch schwach- (< 1 mg L<sup>-1</sup>) oder nicht toxische (< 0,5 mg L<sup>-1</sup>) Werte auf. Kaiser legt dar, dass bei schweren Rauchgasintoxikationen eine präklinische Verabreichung von Antidoten zweckmäßig sein kann. Dennoch überwiegen die Auswirkungen von Kohlenstoffmonoxid. [33]

In der toxikologischen Studie von Breen et al. [68] wurden an sieben Mischlingshunden die Auswirkungen von CO und HCN untersucht. Die narkotisierten Hunde inhalierten zuerst CO und bekamen danach eine Kaliumcyanidinfusion, welche beide einer brandopfertypischen Menge entsprachen. Nach Beendigung der Infusion wurden die Hunde weiter beatmet und überwacht. Die CO-Vergiftung hatte keinen wesentlichen Einfluss auf Kreislauf und Stoffwechsel. Während der KCN-Infusion stellten sich jedoch kritische Kreislauf- und Stoffwechselwerte (32 % Verringerung der Herzfrequenz) ein. Die Kreislaufwerte erholten sich etwa 15 Minuten nach Beendigung der Infusion. Der kritische Cyanidspiegel und die Stoffwechselfolgen blieben jedoch deutlich länger bestehen. Die Autoren folgern, dass der wichtigste Aspekt der prähospitalen Behandlung die Wiederherstellung der Kreislauf-funktionen ist, der durch Sauerstoffgabe unterstützt werden kann. Die Auswirkungen von Antidotgabe bei kombinierter CO- und HCN-Intoxikation können aber anhand der Daten angezeigt sein, um vor allem neuropsychiatrische Folgen zu verhindern. [68]

Als neueste Untersuchung ist die Arbeit von Stoll [34] zu nennen. Hier wurden 92 Blutproben von Patienten ( $n_{männ-lich} = 58$ ,  $n_{weiblich} = 34$ ; Alter 10 bis 90 Jahre, im Mittel 53, 3) im Zusammenhang mit Brand oder Rauchgasintoxi-
kation, aus den Jahren 2011 bis 2013, des Instituts für Rechtsmedizin München untersucht. Ein Großteil der Patienten entfiel auf die Gruppen Brände in geschlossenen Räumen (n = 45) und Fahrzeugbrände (n = 8). Der Rest wurde in die Fallgruppen Holzkohlegrill, Selbstverbrennung, eingeleitete Abgase und Sonstige unterteilt. Im Folgenden wird sich explizit auf die ersten beiden Gruppen konzentriert, da in den restlichen Gruppen meist nur sehr niedrige CN<sup>--</sup>Konzentrationen bestimmt wurden. Bei allen Opfern wurden die COHb- und CN<sup>--</sup>Konzentrationen im Herzblut ermittelt (Bild 6 und Bild 7). [34]



Bild 6: Fallgruppen und CN<sup>-</sup>-Konzentrationen in Herzblutproben; entnommen von Stoll. [34]



Bild 7: Fallgruppen und CO-Hb-Konzentrationen in Herzblutproben; entnommen von Stoll. [34]

Die Mittelwerte und Mediane für die Konzentrationen von CN<sup>-</sup> und COHb in den zwei betrachteten Gruppen sind in Tabelle 10 dargestellt.

Gruppe	Anzahl	Konzentration CN <sup>-</sup>		Konzentrat	ion COHb
	n	Mittelwert	Median	Mittelwert	Median
Brände in geschlosse-	45	1,5 mg L <sup>-1</sup>	1,0 mg L <sup>-1</sup>	41,6 %	43,6 %
nen Räumen					
Fahrzeugbrände	8	14,3 mg L <sup>-1</sup>	0,3 mg L <sup>-1</sup>	14,3 %	5,9 %

Tabelle 10: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse von Stoll. [34]

Die CN<sup>-</sup>-Konzentrationen weisen in der Gruppe "Brände in geschlossenen Räumen" die höchsten Werte auf. Etwa die Hälfte der Werte liegen im toxischen (CN<sup>-</sup> > 0,5 mg L<sup>-1</sup>) und drei Werte im letalen Bereich (CN<sup>-</sup> > 3 mg L<sup>-1</sup>). Sowohl Median als auch Mittelwert liegen auf toxischem Niveau. Die COHb-Werte streuten in dieser Gruppe stark. Zwei von acht Opfern von Kraftfahrzeugbränden lagen mit den Cyanidkonzentrationen im toxischen und eines im letalen Bereich. Als Quelle des HCN werden vorrangig Matratzen und andere Polstermöbel identifiziert. Insgesamt rechnet Stoll ein Viertel der Todesopfer einer CO-CN<sup>-</sup>-Mischintoxikation zu. Bei Einzelfällen liegt sogar vorrangig eine reine letale CN<sup>-</sup>-Intoxikation vor. Daraus ableitend scheint die Bestimmung des Cyanidspiegels bei Brandopfern in der Rechtsmedizin routinemäßig notwendig. [34]

### 3.6 Zusammenfassung und Grenzwerte

CN<sup>-</sup> hemmt die intrazelluläre Elektronentransportkette, indem es an das Enzymsystem CCO bindet und dadurch eine intrazelluläre Hypoxie verursacht. Das zwingt den Körper, auf den anaeroben Stoffwechsel umzustellen. Da das Nervensystem und das Herz besonders empfindlich auf einen Mangel an ATP reagieren, führen hohe Cyanid-Expositionen schnell zur Toxizität im zentralen Nervensystem und innerhalb weniger Minuten zum Tod. CN<sup>-</sup> bindet auch an andere Enzyme und Proteine, deren klinische Auswirkungen bislang jedoch nicht im vollen Umfang erforscht sind. Allgemein kann davon ausgegangen werden, dass Personen, die Brandrauch in geschlossenen Räumen ausgesetzt sind, auch mit HCN-Gas in Kontakt kommen. Bei Inhalation ist die Cyanidvergiftung eine zentrale Ursache für Handlungsunfähigkeit und Todesfolge. Dabei kann CN<sup>-</sup> mit Kohlenstoffmonoxid synergetisch, aber auch in seltenen Fällen unabhängig wirken. Sobald Betroffene einer schweren Rauchgasintoxkation stabilisiert sind, kann die HCN-spezifische Behandlung als sinnvolle Option angezeigt sein. [33, 40, 69] Folgende Schätzwerte für die Toxizität von CN<sup>-</sup> beim Menschen werden in der Literatur [43] genannt:

- $LC_{50} = 524$  ppm bei zehnminütiger Inhalationsexposition,
- $LD_{50} = 1,52 \text{ mg kg}^{-1}$  bei oraler Aufnahme,
- $LD_{50} = 100 \text{ mg kg}^{-1}$  bei dermaler Aufnahme.

Der LC<sub>50</sub>-Wert entspricht der mittleren letalen Konzentration, die für die Hälfte der exponierten Personen tödlich ist. Wird anstatt der Konzentration die aufgenommene Dosis betrachtet, so wird von der mittleren letalen Dosis  $(LD_{50})$  gesprochen.

### Arbeitsplatzgrenzwert und maximale Arbeitsplatzkonzentration

National und international haben sich verschiedene Leitwerte und Kennwerte etabliert, die als Kennwert für sichere Atmosphären herangezogen werden. In Deutschland besteht allgemein mit dem Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) ein amtlicher Grenzwert und mit der MAK-Wert-Liste der DFG eine weitere technische Norm für die Beurteilung der Arbeitssicherheit. Der AGW wird gesetzlich in der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV)<sup>3</sup> geregelt. Er ist definiert als "Grenzwert für die zeitlich gewichtete durchschnittliche Konzentration eines Stoffs in der Luft am Arbeitsplatz in Bezug auf einen gegebenen Referenzzeitraum". Als Referenzzeitraum gilt in der Regel eine achtstündige Exposition bei fünf Arbeitstagen über die gesamte Lebensarbeitszeit. Unterhalb des AGW sind weder akute noch chronische Wirkungen zu erwarten. Für HCN ist in der Technische Regel für Gefahrstoffe 900 (TRGS 900)<sup>4</sup> der AGW mit 0,9 ppm beziehungsweise 1 mg m<sup>-3</sup> definiert. Kurzzeitig (Mittelwert über 15 min) darf eine Konzentration die Spitzenbegrenzung von bis zu 4,5 ppm beziehungsweise 5 mg m<sup>-3</sup> nicht überschreiten. Der entsprechende Wert ist durch die vierte Richtlinie für Arbeitsplatzgrenzwerte der EU<sup>5</sup> vorgegeben. HCN ist sowohl von der EU als auch in der TRGS 900 als hautresorptiv eingestuft. Als weitere nationale Norm besteht die Liste der MAK-Werte [70]. Der MAK-Wert ist analog dem AGW definiert. Oftmals werden für die Definition von AGW auch die Daten aus der MAK-Wert-Liste übernommen. Diese Liste stellt aber für deutlich mehr Stoffe entsprechende Empfehlungen bereit. Für HCN beträgt der MAK-Wert 1,9 ppm beziehungsweise 2,1 mg m<sup>-3</sup>. Für die Spitzenbegrenzung sieht die MAK-Wert-Liste **3,8 ppm** beziehungsweise **4,2 mg m<sup>-3</sup>** vor. Eine Zusammenstellung zur Bestimmung dieser Werte ist der erwähnten Datenevaluierung [71] zu entnehmen. Analog zum AGW gibt es in den Vereinigten Staaten die Definition des Permissible Exposure Limit (PEL). Dieser ist ebenso als 8-Stunden-Wert (TWA) definiert. Die Arbeitsschutzbehörde in den USA (OSHA) definiert 10 ppm als PEL-TWA. Des Weiteren dort der Immediately Dangerous to Life and Health (IDLH)-Wert mit 50 ppm definiert. Dieser Wert entspricht einer Luftkonzentration, bei der beim Ausfall eines Atemschutzgerätes noch eine sofortige Flucht möglich ist. [72]

### Acute Exposure Guideline Levels

Unter Acute Exposure Guideline Levels (AEGL) werden eine Gruppe von toxikologisch begründeten Spitzenkonzentrationswerten zusammengefasst. Diese werden anhand der Expositionszeit (10 Minuten, 30 Minuten, 1 Stunde, 4 Stunden, 8 Stunden) und drei Schweregraden unterteilt. Das AEGL-System wurde vorrangig durch die US-Umweltschutzbehörde (EPA) erarbeitet. Heute werden die genauen AEGL-Werte durch das National Advisory Committee der National Academy of Science definiert. Sie dienen als Leitlinie zur Beurteilung der Gefährdung von luftgetragenen, meist unfreiwillig freigesetzten Chemikalien. Folgende Schweregrade werden unterschieden: **AEGL-1**:

"Bemerkenswertes Unbehagen, Reizung oder bestimmte asymptomatische nicht-sensorische Wirkungen. Die Wirkungen sind jedoch nicht behindernd, vorübergehend und nach Beendigung der Exposition reversibel." [72]

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Gefahrstoffverordnung vom 26. November 2010 (BGBl. I S 1643), zuletzt geändert durch Verordnung vom 21. Juli 2021 (BGBl. I S 3115)

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> TRGS 900 von Januar 2006 (BArBl Heft 1/2006 S. 41-55), zuletzt geändert durch GMBl 2022, S. 469 [Nr. 20-21] (v. 23.06.2022)

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Richtlinie (EU) 2017/164 der Kommission vom 31. Januar 2017 zur Festlegung einer vierten Liste von Arbeitsplatz-Richtgrenzwerten gemäß der Richtlinie 98/24/EG des Rates und zur Änderung der Richtlinien 91/322/EWG, 2000/39/EG und 2009/161/EU der Kommission (Text von Bedeutung für den EWR)

Die Schwelle zum spürbaren Unwohlsein wird bei HCN durch das Auftreten von derweil leichten Kopfschmerzen definiert und basiert auf Beobachtungsstudien am Menschen.

AEGL-2:

"Irreversible oder andere schwerwiegende, langanhaltende gesundheitsschädliche Wirkungen oder eine Beeinträchtigung der Fluchtfähigkeit." [72]

Die Definition des AEGL-2-Wertes für HCN basiert auf Studien über die Exposition von Totenkopfäffchen. **AEGL-3**:

"Lebensbedrohliche Auswirkungen auf die Gesundheit oder Tod." [72]

Hier wurden vor allem Studien an Nagetieren zur Bestimmung der tödlichen Wirkung von HCN herangezogen. Die vollständige Herleitung der AEGL-Werte für HCN (Tabelle 11) ist in Talmage und Rodgers [56] beschrieben. Während die AEGL-Werte die untere Schwelle darstellen, ab denen eine Wirkung eintreten kann, stellen die sogenannten Toxicity Endpoints (deutsch: Endpunkte der Toxizität, Werte in den Klammern) Grenzwerte dar, bei denen nach Talmage und Rodgers spätestens eine Wirkung (ohne oder mit Beeinträchtigung, beziehungsweise der Tod) eintritt. Ähnliche Ansätze, wie die AEGL gab es ebenfalls in Europa. Entwickelt wurden diese durch den Verband der chemischen Industrie und den Verband der europäischen chemischen Industrie Systeme für Störfallbeurteilungswerte. Heute werden hauptsächlich die AEGL-Werte innerhalb der Anlagensicherheit herangezogen. [47, 72–74]

Klassifikation		Expositionsdauer					
	10 min	30 min	1 h	4 h	8 h		
AEGL-1	2,5 ppm	2,5 ppm	2,0 ppm	1,3 ppm	1,0 ppm		
(keine Beeinträchtigung)	(2,8 ppm)	(2,8 ppm)	(2,2 ppm)	(1,4 ppm)	(1,1 ppm)		
AEGL-2	17 ppm	10 ppm	7,1 ppm	3,5 ppm	2,5 ppm		
(beeinträchtigend)	(19 ppm)	(11 ppm)	(7,8 ppm)	(3,9 ppm)	(2,8 ppm)		
AEGL-3	27 ppm	21 ppm	15 ppm	8,6 ppm	6,6 ppm		
(tödlich)	(30 ppm)	(23 ppm)	(17 ppm)	(9,7 ppm)	(7,3 ppm)		

Tabelle 11: Zusammenfassung der AEGL-Werte für HCN; in Klammern Toxicity Endpoints, entnommen von Talmage und Rodgers. [47]

Der AEGL-2-Wert ist ebenfalls für die Feuerwehr von entscheidender Bedeutung. Nach der vfdb-Richtlinie 10/01 [75] entsprechen die finalen AEGL-2-Werte den Werten des Einsatztoleranzwerts (ETW). Jener ist zwar nicht auf Brandrauch anzuwenden, findet jedoch in der Gefahrenabwehr von Chemikalieneinsätzen Anwendung. Der ETW stellt, analog dem AEGL-2, den Grenzwert dar, bei dem die uneingeschränkte Leistungsfähigkeit der Einsatzkräfte sichergestellt ist und gleichzeitig keine Gesundheitsgefährdung für alle Bevölkerungsgruppen besteht. Daher findet dieser Wert ebenfalls in der Feuerwehrdienstvorschrift 500 "Einheiten im ABC-Einsatz" Erwähnung. [7, 75]

# 4 Feuerwehreinsatzbekleidung

### 4.1 Anforderungen und Normen

Einsatzbekleidungen der Feuerwehren müssen einer großen Variation an Einsatzbedingungen standhalten. Neben thermischer Belastbarkeit bestimmen eine Vielzahl mechanischer und chemischer Beständigkeiten in der Brandbekämpfung und der technischen Hilfeleistung das Anforderungsprofil. Allgemein ergeben sich die Vorgaben für die Schutzkleidung durch die Unfallversicherungsträger, vorrangig die DGUV Vorschrift 49 [76, 77] in Verbindung mit Empfehlungen der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV) [78, 79] sowie aus gesetzlichen Rahmenbedingungen der jeweiligen Bundesländer. Beispielshaft ist hier für das Bundesland Sachsen-Anhalt die "Verordnung über die Dienstkleidung der Feuerwehren" (Fw-DkIVO LSA)<sup>6</sup> zu nennen.

Derzeit ist als Standard die Einsatzbekleidung nach der EN 469 [80] etabliert und entsprechend in den Empfehlungen der Unfallversicherer als Best-Practice aufgenommen [78]. Die Fw-DklVO LSA schreibt die Einhaltung der EN 469 vor. Nach dieser Norm kann die Einsatzbekleidung sowohl aus einem, aber auch aus mehreren Kleidungsstücken zusammengesetzt sein, welche jeweils in verschiedenen Lagen aufgebaut sein können. Zur Darstellung der Schutzwirkung werden aktuell die Kleidungsstücke auf 15 Eigenschaften, davon eine optional, überprüft. Als Ergebnis werden die Kleidungsstücke in zwei Leistungsstufen, basierend auf der Klassifizierung in dem Bereich Hitze und Flamme - X, eingeteilt. Der Bereich setzt sich aus den drei Eigenschaften Kontaktwärme, Wärmeübergang durch Flamme und Wärmeübergang durch Strahlung zusammen. Leistungsstufe X1 ist für die Brandbekämpfung im Außenbereich und Stufe X2 für die Brandbekämpfung im Innenangriff ausgelegt [80]. Als Änderung zu früheren Fassungen sei die Zusammenführung der ehemaligen Leistungsstufen "Wärmeübergang (Flamme) -Xf" und "Wärmeübergang (Strahlung) - Xr" in die nun aktuelle Leistungsstufe "Hitze und Flamme - X" erwähnt. Darüber hinaus benennt die Norm zwei weitere Schutzgrade im Bereich Wasserdichtheit (Y) und Wasserdampfdurchgangswiderstand (Z). Eine Gegenüberstellung der Veränderungen zwischen der früheren und der aktuellen Fassung ist der Tabelle 12 zu entnehmen.

Neben der internationalen Normung existiert in Deutschland eine nationale Normung. Verschiedene Bundesländer haben unter dem Titel "Herstellungs- und Prüfungsbeschreibungen für eine universelle Feuerwehrschutzkleidung (HuPF)" eine Sammlung von Anforderungen für die Feuerwehrbekleidung verabschiedet. Die Teile 1 "Feuerwehrüberjacke" und 4 "Feuerwehrüberhose" beschreiben, aufbauend auf der EN 469, tiefergehende Anforderungen für die später näher betrachtete Einsatzbekleidung. Die HuPF stellen teilweise höhere Anforderungen an bestimmte Eigenschaften und definieren weitere dazu. Eine vergleichende Übersicht ist der DGUV Information 205-020 [79] zu entnehmen.

Die durch den Menschen verursachte Beschleunigung des Klimawandels führt zu einer Häufung von Extremwetterereignissen. Die Feuerwehren stehen einer zunehmenden Anzahl an Wald- und Vegetationsbränden gegenüber. Laut Waldbrandstatistik erhöhte sich die Anzahl der Waldbrandereignisse in den Jahren 2018 und 2019 jeweils um etwa das Doppelte. Die betroffene Fläche für dieselben Jahre umfasste etwa das Vierfache gegenüber den Vorjahren [81]. Die EN 469 bezieht sich vorrangig auf den Schutz vor Hitze und Flammen und ist daher für die speziellen Anforderungen der Wald- und Vegetationsbrandbekämpfung weniger geeignet [82]. Die EN 469 [80]

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Zuletzt geändert durch Verordnung vom 6. Dezember 2015 (GVBl. LSA S. 608).

schließt diese explizit aus: "Dieses Dokument erfasst keine Schutzkleidung für Waldbrandbekämpfung, [...]". Zunächst wurde europäisch mittels EN 15614 [83] eine Norm für die Anforderungen der Brandbekämpfung im freien Gelände geschaffen. Diese Norm ist inzwischen in die internationale ISO 15384 [84] überführt worden. Die Bekleidung ist deutlich einfacher aufgebaut und bietet daher vor allem hinsichtlich des Gewichts und der thermophysikalischen Beanspruchung des Trägers deutliche Vorteile [82]. Sie soll den Träger vor leichter Strahlungswärme, Funkenflug, leichter Flammenbeaufschlagung und mechanischer Einwirkung durch Pflanzen oder Werkzeuge schützen. Zum Schutz vor der Flammenausbreitung müssen die Bekleidungen der Prüfung nach ISO 15025 [85] bei Oberflächen- (Verfahren A) und bei Kantenbeflammung (Verfahren B) erfolgreich abschließen. In der Vorgängernorm wurden diese beiden noch einzeln betrachtet und entsprechend mit Kennzeichen A1 (Verfahren A) und A2 (Verfahren B) unterschieden. [86]

Eigenschaft	alte Norm	neue Norm	
	(DIN EN 469:2007)	(DIN EN 469:2022)	
Wärmeübergang (Flamme)	Leistungsstufen Xf1 / Xf2	Leistungsstufen X1 / X2	
Wärmeübergang (Strahlung)	Leistungsstufen Xr1 / Xr2	Leistungsstufen X1 / X2	
Kontaktwärme	nicht gefordert	Leistungsstufen X1 / X2	
Wasserdichtheit	Leistungsstufen Y1 / Y2	Schutzgrade Y1 / Y2	
Wasserdampfdurchgangswider-	Leistungsstufen Z1 / Z2	Schutzgrade Y1 / Y2	
stand			

Tabelle 12: Darstellung der wichtigsten Einstufungen von Brandschutzbekleidung nach DIN EN 469 in der alten Fassung von 2007 und in der neuen Fassung von 2022. [80]

Zusätzlich weitere 10 mechanische, thermische und chemische Eigenschaften, die erfüllt werden müssen und nicht gesondert eingestuft werden.

Zur Übersicht der verschiedenen Bekleidungen wurde eine Internetrecherche durchgeführt. Zunächst werden die am häufigsten verwendeten Rohstoffe und die darauf aufbauend hergestellten Flachtextilien vorgestellt. Anschließend erfolgt eine aktuell verwendete Zusammenstellung dieser Flachtextilien, die den Lagenaufbauten einer vollständigen Bekleidung entsprechen.

## 4.2 Textilfasern

In den 1950er Jahren wurde mit der Entwicklung von synthetischen Fasern der Grundstein für moderne Schutzausrüstung gelegt [87, 88]. Es wird eine Vielzahl verschiedener Textilfasern in der Herstellung von Feuerwehrkleidung verwendet. Besonders im Bereich der Außen- und Innenstoffe werden bei einem Großteil der Bekleidung Stoffe aus Aramidfasern oder Polybenzimidazolen genutzt.

## 4.2.1 Aramidfasern

Aramidfasern bezeichnen nach europäischer Textilverordnung<sup>7</sup> Polyamide, deren Amidbindungen zu großen Teilen an aromatischen Ringen liegen müssen. Dies führte zur Namensgebung der Aramide als <u>ar</u>omatische Poly-<u>amide</u> [89]. Polyamide sind Makromoleküle, die durch Polykondensation von Carboxylgruppen mit Aminogruppen entstehen. Bei dieser Reaktion bilden sich unter Freisetzung von Wasser die Amidbindungen aus. Bei der Herstellung kommt ein Lösungsspinnverfahren zur Anwendung. Hierbei sind die Polyamide in einem Lösungsmittel gelöst. Beim Spinnen der Fasern werden Polyamide und Lösungsmittel getrennt und die Polyamide in die Faserform gebracht. [89] Es werden drei verschiedene Aramidfasern verwendet.

Anhand der Anordnung der funktionellen Gruppen wird zwischen folgenden Aramiden unterschieden:

para-Aramid (p-Aramid), chemisch Poly(p-phenylenterephthalamid)

*p*-Aramid ist durch die para-Isomerie an den Benzolringen gekennzeichnet und allgemeinhin unter dem Markenamen Kevlar® (Hersteller DuPont<sup>TM</sup>) bekanntsowie auch unter der Bezeichung Twaron® (Teijin Aramid). Diese Faser besitzt sowohl eine hohe Festigkeit als auch einen inhärenten Flammenschutz. Sie wird besonders für stichund schusssichere Gewebe verwendet. [90, 91]

meta-Aramid (m-Aramid), chemisch Poly(m-phenylenisophthalamid)

*m*-Aramid ist unter den Markennamen Nomex<sup>®</sup> (DuPont<sup>™</sup>) und Teijinconex (Teijin Aramid) bekannt. Die m-Aramidfasern zeichnen sich vor allem durch eine Flammen- und Hitzebeständigkeit aus. Darüber hinaus besitzen sie ebenfalls eine hohe Chemikalienresistenz. [87, 92]

### para-Aramid-Copolymer,

Copolymere sind Polymere, die sich aus mindestens zwei verschiedenen Monomeren zusammensetzen. Bei p-Aramid-Copolymeren sind als Derivat von *p*-Aramid zusätzliche Monomere eingebaut. Am Beispiel der Faser Technora® (Teijin Aramid) wird bei der Herstellung von *p*-Aramid zusätzlich 3,4'-Diaminodiphenylether beigefügt. Generell zeichnen sich diese Fasern durch dieselben Funktionen wie *p*-Aramide aus, können aber durch die zusätzlichen Monomere weitere Eigenschaften erhalten. [93]

### 4.2.2 Polybenzimidazol

Polybenzimidazolfasern, kurz PBI®, sind durch Patent geschützt und werden alleinig von der Firma PBI Performance Products, Inc. hergestellt und vertrieben [94]. PBI® besitzt gegenüber den Aramiden den Vorteil, nochmal verbessertes thermisches Verhalten zu bieten. [88] Die chemische Struktur ist in Bild 8 dargestellt. Eine weitere Besonderheit von PBI® liegt darin, dass die Fasern nur schwer bis gar nicht eingefärbt werden können. Sie erscheinen nach außen sandfarben.



Bild 8: Chemische Strukturformel von Polybenzimidazol.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Verordnung (EU) Nr. 1007/2011 des europäischen Parlaments und des Rates vom 27. September 2011

### 4.2.3 Weitere Polymere

Über die zwei zuvor genannten Fasermaterialien hinaus werden weitere Textilfasern eingesetzt. Vorrangig in den Oberstoffen wird **Modacryl** verwendet, ein synthetisches Copolymer, welches vorrangig auf Acrylnitril basiert und dem ebenfalls ergänzende Monomere zugesetzt werden [95]. Nach aktuellem Stand können bei der thermischen Zersetzung von Modacryl unter anderem Chlorwasserstoff oder Cyanide freigesetzt werden. [88]

In kleinen Anteilen wird auch auf verbreitete Fasermaterialien, wie **Polyester (PES)**, zurückgegriffen. Diese bieten im Übrigen die Möglichkeit, elastische Fasereigenschaften innerhalb des Textils nutzbar zu machen [88]. Weiterhin werden Carbonfasern oder auf Carbon basierende Fasern (Antistatikfasern), wie das Produkt P140 Antistatikfaser von DuPont<sup>™</sup>, verwendet. Die Antistatikfasern basieren auf mit synthetischen Polymeren ummantelten Carbonkernen [96], wodurch die elektrostatische Aufladung durch die Fasern abgeleitet wird. Auch innerhalb der Textilindustrie nimmt der Nachhaltigkeitsgedanke zu. Regenerative Materialien, wie Wolle, werden in begrenztem Rahmen in Schutzbekleidung eingesetzt. Im Bereich von Funktionsbekleidung für körpernahe Kleidungsschichten wird vermehrt die Wolle von Merinoschafen verwendet. Aber auch im Bereich von Einsatzbekleidung finden Wolle und Baumwolle vereinzelt Anwendung. Als weitere Alternative im Bereich der inhärent flammbeständigen Textilfasern haben sich auf Cellulose basierende synthetische Produkte etabliert. Hier sind vor allem modifizierte Viskosefasern zu nennen, denen während der Produktion integrierte Flammschutzmittel (sogenannte Filler) zugesetzt werden. Beispiele für diese Zusätze sind unter anderem Phosphorverbindungen oder Kieselsäuren [97]. Ein vorrangig verwendetes Produkt ist Viskose FR (Lenzing<sup>™</sup>).

## 4.3 Flachtextilien

Der überwiegende Teil der oben genannten Textilfasern wird als multifile Fasern bezeichnet. Dabei besteht jede Faser aus einer Vielzahl von miteinander versponnenen Bündeln. Im Gegensatz dazu existieren monofile Fasern, die nur aus einem einzigen, dicken Strang bestehen. [89] Des Weiteren werden Textilfasern, der Länge nach entsprechend, in endlose Fasern (Filament) und Fasern mit begrenzter Länge (Spinnfasern) unterschieden [89, 98]. Diese Fasern können zu verschiedenen Flächengebilden zusammengestellt werden. Im Kontext der Feuerwehrbekleidung werden vorwiegend zwei Typen von Flachtextilien verwendet: **Gewebe** und **Vliese**.

Unter Gewebe wird ein Textilprodukt verstanden, bei dem sich zwei oder mehr Faserzusammenstellungen in der Regel in einer 90°-Anordnung musterartig kreuzen (Kett- und Schusssystem) [99]. Nach außen erzeugt dies eine ebene Flachstruktur (Bild 9 (a)). Allgemein werden Gewebe durch die Reibung innerhalb der gelegten Struktur zusammengehalten. Der in Bild 9 verwendete Stoff besteht aus 40 % PBI (sandfarben), 58 % para-Aramid (weiß) sowie 2 % Antistatikfaser [100]. Die Kombination der beiden Hauptfasern ist in 100-facher Vergrößerung (Bild 9 (b)) deutlich erkennbar. Bei genauer Betrachtung der Anordnung der Fasern zueinander, liegen zwischen den Fasern Lücken im Mikrometerbereich vor. (Bild 10 (c)).



Bild 9: Gewebe eines sandfarbenen Oberstoffes; (a) Aufnahme in Normalgröße und mikroskopische Aufnahme bei (b) 100-facher Vergrößerung und (c) 500-facher Vergrößerung [101].

Neben Geweben existieren noch andere nach außen glatte Fügetechniken, wie Gewirke (Verbindung über Schlaufen), Flechten (regelmäßiges Verkreuzen mehrerer Fasern) oder Stricken. Sind zwei oder mehrere Flachgewebe miteinander vernäht, so bilden diese zusammen einen Steppverbund [99]. Die in Bild 10 (a) erkennbaren schwarzen Nähte sind die Nahtverbindungen, mit denen das Vlies mit dem gegenüberliegenden Flachgewebe miteinander versteppt ist.



Bild 10: Gewebe eines Aramidvlieses; (a) Aufnahme in Normalgröße und mikroskopische Aufnahme bei (b) 100-facher Vergrößerung und (c) 500-facher Vergrößerung [101].

Vliese stellen eine sehr vielfältige Gattung von Textilien dar. Sie umfassen alle Arten von nicht systematisch angeordneten Faserstrukturen in Form von Flachgebinden. Somit sind sie nicht gewebt, gestrickt, gewirkt oder geflochten. Vliesstoffe können aus sehr kurzen Fasern, Spinnfasern oder Filamenten hergestellt werden. [102] Bei der Verfestigung des Vlieses gibt es grundlegend die Möglichkeit der chemischen Verbindung (durch "Verklebung" der Fasern) und mechanische Verfahren, die die Verhakung der Fasern untereinander erhöht. Jedoch können chemische Verfahren das Material schwächen und den Flammenwiderstand herabsetzen. Aus diesem Grund wird in dem Bereich der Schutzbekleidung auf mechanische Verfestigungsverfahren zurückgegriffen. [103]

Im Gebiet der Bekleidungstechnik werden Vliese vorrangig als Lage zur Wärmeisolation oder als Trägermaterial für andere Stoffe verwendet. Analog zu dem Gewebe ist das Vlies in Bild 10 dargestellt. In der 100-fachen Vergrößerung ist die chaotische Anordnung der einzelnen Fasern erkennbar (Bild 10 (b)). Darüber hinaus ist der im Vergleich zum Gewebe deutlich größere Abstand der Fasern zueinander sichtbar (Bild 10 (c)). Die Struktur des Vlieses ist dicker und nimmt somit ein größeres Volumen ein. Die sich so sammelnde Luftschicht wirkt als Isolator.

## 4.4 Membranen

Membranen sind dünne Folien aus Kunststoffen, die je nach Funktionsumfang durchlässig, teildurchlässig oder undurchlässig für einen oder mehrere chemische Stoffe sind [104]. Sowohl in alltäglicher Bekleidung als auch in Feuerwehrbekleidung kommen zwei verschiedene Funktionstypen von Membranen zum Einsatz: hydrophile und mikroporöse Membranen. Diese Membranen dienen vorrangig als Nässe- beziehungsweise Feuchtigkeitssperre. Sie sollen das Eindringen von Wasser zum Körper hin verhindern. Gleichzeitig muss die Abführung von Schweiß nach außen möglich sein [105]. Die Funktionsweise ist in Bild 11 dargestellt.



Bild 11: Funktionsweise von hydrophiler (a) und mikroporöser Membran (b). [101]

Mikroporöse Membranen enthalten eine Vielzahl von Poren. Die Größe der Poren erlaubt das Passieren von Wassermolekülen, jedoch nicht für größere Agglomerate ihrerseits. Am weitesten verbreitet sind Membranen auf Basis von expandiertem Polytetrafluorethylen (ePTFE). Polytetrafluorethylen (PTFE) an sich ist ein kristallines Polymer, welches unter dem Handelsnamen Teflon<sup>TM</sup> bekannt ist. Zur Herstellung von diesen Membranen wird PTFE nahe an seinen Schmelzpunkt von 327 °C temperiert und im Anschluss biaxial mit hoher Geschwindigkeit gedehnt [106]. Dabei reißt das PTFE nicht, sondern es kommt zu einer starken Ausdehnung sowie der Ausbildung von etwa 1,4 · 10<sup>9</sup> Poren je cm<sup>2</sup> [99, 104] (vergleiche Bild 12). Die Poren sind mit einer Größe von bis zu 200 nm etwa 700-mal größer als ein Wassermolekül (d<sub>M</sub> = 2,75 Å = 0,275 nm [107]). Das ermöglicht den Gasaustausch durch die Membran. Wasseragglomerate sind deutlich größer als die Porenweite. Da PTFE vollständig hydrophob ist, werden die Wassertropfen folglich von der Membran abgewiesen.

Bei der Brandbekämpfung entsteht durch das eingesetzte Löschwasser sehr heißer Wasserdampf, der die Membran nicht in Richtung der Feuerwehreinsatzkraft durchdringen darf. Dies ist physikalisch durch die Porengröße behindert. Der vorrangig entstehende Wasserdampf ist ein sogenannter übersättigter Heißdampf. Bedingt durch die Wassersättigung der Luft kondensiert ein Großteil des Wassers im Heißdampf aus und liegt folglich als übersättigter Wasserdampf in Form von Agglomeraten vor, die mindestens einen Durchmesser im Mikrometerbereich besitzen.



(a) Lichtmikroskop 500-fache Vergrößerung

(b) REM

(c) REM

Bild 12: Aufnahmen einer ePTFE-Membran mittels Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskop (REM) zur Darstellung der Oberflächenbeschaffenheit [101].

Die DGUV Information 205-020 [79] spricht sogar von mindestens 250-fach größeren Wasseragglomeraten (mindestens 50 µm). Daher kann der Heißdampf die porösen Membranen nicht passieren. Hydrophile, kompakte Membranen bestehen entweder aus Polyurethan (PU) (zum Beispiel Topaz 251 Hightech-PU) oder aus Polyetherester (ein Bipolymer aus Polyether und hydrophilem Polyester; zum Beispiel *Sympatex*®). Diese Membranen besitzen keine Poren und haben eine glatte Oberfläche (vergleiche Bild 13). Der Durchgang von durch Schweiß entstandenem Wasserdampf basiert auf reine physikalisch-chemische Permeation nach Kapitel 2.1.



(a) Lichtmikroskop 500-fache Vergrößerung

(b) REM

(c) REM

Bild 13: Aufnahmen einer PU-Membran mittels Lichtmikroskop und REM zur Darstellung der Oberflächenbeschaffenheit [101].

Bedingt durch ein Partialdruckgefälle von Wasserdampf kommt es zur Durchdringung der Membran von innen nach außen. Auf Grund der fehlenden Poren können Wassertropfen und größere Agglomerate folglich nicht eindringen.

Am bekanntesten im Bereich der Membranen sind die ePTFE-Produkte der Firma W. L. Gore & Associates unter dem Handelsnamen *Gore-Tex*®. Weitere Marken für verschiedene Typen von Membranen sind u.a. nach [105]: "*Crosstech*®, *TetraTex*®, *Porelle*®, *Proline*®, *Vapro*®, *Steadair 2000*®, *Sympatex*®, *Action*® und *Neo-Guard*®", sowie auch *Topaz* oder *GE Direct Diffusion*®.

Membranen selbst sind in der Regel nur wenige Mikrometer dick [99, 104]. Folglich sind sie nur bedingt gegen mechanische Beanspruchung beständig. Zur Stabilisierung der Membran wird diese mit anderen Textilien zu ei-

nem sogenannten Bekleidungssystem kombiniert [99]. Dabei werden Membranen als Laminate mit anderen Flachtextilien fest verschweißt. Die Oberfläche wird entweder durch eine offene Flamme oder heiße Walzen angeschmolzen und im Anschluss unter Druck mit den jeweiligen Lagen verbunden [104]. Je nach Bekleidungssystem werden verschiedene Anordnungen eingesetzt [99]:

### Zweilagenlaminat (Oberstofflaminat)

Die Membran ist bei diesem System von innen auf den Oberstoff des Bekleidungsstückes geschweißt. Geschützt wird die nach innen gerichtete Membran durch einen Futterstoff, der jedoch lediglich durch eine Naht mit dem Laminat verbunden ist.

### Futterlaminat

Futterlaminat ist eine weitere Form des Zweilagenlaminats, wobei die Membran nicht auf dem Oberstoff, sondern auf dem Futter befestigt ist. Dies ermöglicht eine größere Variation des Oberstoffes.

### Dreilagenlaminat

Hierbei wird die Membran sowohl mit dem Oberstoff als auch mit dem Futter fest verbunden. Diese Laminatform ist der Standard im Bereich von Outdoor- und Sportbekleidung.

### Zwischenlagenlaminat (Z-Liner-Laminat)

Dies ist die einfachste Form, eine Membran im Bekleidungssystem zu etablieren. Hierbei wird die Membran auf einem sehr dünnen Trägertextil aufgebracht. In der Regel werden dazu Vliese oder Gewirke verwendet. Dieses Laminat hängt lose zwischen Oberstoff und Futter. Gehalten wird es lediglich durch eine Nahtverbindung.

## 4.5 Aufbau von Einsatzbekleidung

Durch die Vielzahl an Einzelbestandteilen ergibt sich eine noch größere Freiheit in der Zusammenstellung der Bekleidung. Das konnte bis hierher aus der Internetrecherche, der deutschsprachigen Fachliteratur [86] sowie den zuvor genannten Grundlagen zu Textilstoffen und Membranen abgeleitet werden.

Dennoch haben sich verschiedene Grundtypen bei Bekleidungssystemen durchgesetzt. Bei der Feuerwehrbekleidung wurden in den 1990er Jahren Oberstofflaminate verwendet. Beispiele dafür sind die Jackentypen *Einsatzjacke 90 Baden-Württemberg* und *Einsatzüberjacke Niedersachsen*. Da ein Oberstofflaminat jedoch anfällig für Undichtigkeiten im Bereich der Nähte ist, haben sich Produkte auf Basis von Futterlaminat- und Zwischenlagenlaminat durchgesetzt. [86]

### 4.5.1 Dreilagiger Aufbau

Als Standard ist aktuell ein dreilagiger Aufbau, wie in Bild 14 dargestellt, auf Basis eines Zwischenlagenlaminates, auf dem Markt etabliert. Der Oberstoff erzeugt die Beständigkeit gegen mechanische Einwirkung sowie direkter Beflammung. [86] Auf Grund der guten mechanischen und thermischen Eigenschaften werden von den Herstellern verschiedenste Oberstoffe auf Basis von Aramiden und PBI verwendet. Nur wenige Hersteller verwenden derzeit

andere. Gleichzeitig stellt der Oberstoff einen ersten Flüssigkeitsschutz dar. Er muss sowohl gegen Regen- und Spritzwasser, aber auch gegen Öle und ausgewählte Chemikalien Schutz bieten [80]. Für diesen Zweck werden Imprägniermittel auf Basis von Fluorcarbonharzen eingesetzt. Diese bieten als einziges Produkt auf dem Markt eine waschbeständige Imprägnierung über längere Zeit. Fluorcarbonharze stehen jedoch in der Kritik, da sie persistente Verbindungen enthalten und ihre biologische Wirkung nicht ausreichend erforscht ist. [108]

Die Membran soll die Verdunstung von Körperschweiß ermöglichen und gleichzeitig das Eindringen von Wasser und Wasserdampf verhindern. Parallel verhindern die Membranen das Durchdringen von potentiell infektiösem Blut und anderen Körperflüssigkeiten. Ebenfalls hemmen die Membranen das Einwirken von Wind und den damit einhergehenden Wärmeverlust während der Tätigkeiten an frischer Luft bei niedrigen Temperaturen. [105] In dem dreilagigen Aufbau wird immer ein Zwischenlagenlaminat verwendet. Je nach Konfiguration des Bekleidungsherstellers zeigt die eigentliche Membran nach innen oder nach außen [109].

Das Innenfutter erfüllt mehrere Funktionen. Wahlweise kann innerhalb des Innenfutters ein Vlies verwendet werden, das entsprechend zur Wärmeisolation dient. Für dieses Vlies werden vorrangig Aramid- oder Aramid-/Viskose-FR-Mischungen verwendet. [86] Nach innen abschließend befindet sich meist ein Gewebe, welches aus den gleichen Materialien besteht. Vlies und Gewebe sind oftmals miteinander versteppt. Das Innenfutter hat neben der Isolation die Funktion, den auftretenden Schweiß aufzusaugen und in die Richtung der Membran zur Verdunstung abzuleiten. Manche Hersteller verzichten auf eine gesonderte Isolationslage und verwenden das Gewebe alleinig als Innenfutter.



Bild 14: Aufbau einer dreilagigen Feuerwehrschutzkleidung und Funktion der einzelnen Schichten am Beispiel *Gore-Tex*® *Crosstech*® *Fireblocker*, Abbildung modifiziert nach [109].

## 4.5.2 Zweilagiger Aufbau

Das Gewicht einer vollständigen Einsatzbekleidung bestehend aus einem dreilagigen Aufbau kann mehrere Kilogramm betragen. Als Erleichterung wurde ein zweilagiger Aufbau entwickelt (Bild 15). Die Membran wird in dieser Konfiguration direkt mit dem Innenfutter zusammen als Futterlaminat auf der Haut getragen. Folglich ist die Membran immer in Richtung Oberstoff gerichtet. Nach Angaben der Firma *Texport*® verzeichnet der zweilagige Materialaufbau *X-TREME*® *light* gegenüber dem dreilagigen *X-TREME*® eine Gewichtseinsparung von 16 % [110]. Darüber hinaus verbessert sich durch die entfallende Lage die Atmungsaktivität (besserer Wasserdampfdurchgang) um 20 % [110].



Bild 15: Aufbau einer zweilagigen Feuerwehrschutzkleidung und Funktion der einzelnen Schichten am Beispiel *Gore-Tex*® *Crosstech*® *Flameliner*, Abbildung modifiziert nach [109].

## 4.5.3 Abstandhaltertechnologien

Ähnlich wie mit einem Isolationsvlies kann anhand verschiedener Ansätze auch mit einer speziell erzeugten Luftschicht eine Wärmeisolation erzeugt werden. Es gibt spezielle Protektoren von verschiedenen Herstellern, die unter anderem im Schulterbereich plaziert sind. Diese bilden ein dauerhaftes Luftpolster. Im Schulterbereich liegt die Bebänderung von Atemschutzgeräten auf und kann bei Bewegung die heiße Bekleidung komprimieren, was die Wärmeleitung innerhalb des Lagenaufbaus erhöht. Als Folge dieser effektiven Wärmeleitung können Verbrennungen auf der Haut des Trägers resultieren. Die Luftpolster-Funktion kann auch innerhalb der gesamten Bekleidung eingesetzt werden. Durch die Applikation von Abstandshaltern auf der Membran (Bild 16), die zumeist aus Silikon besteht, wird ein solches Polster erzeugt. Das Ziel hierbei ist der Verzicht auf die Isolationslage im Innenfutter, um das Gewicht zu verringern und somit den Tragekomfort zu erhöhen. Solche Abstandshalter sind unter den Markennamen *Gore-Tex® Airlock®, LION PUDOTS®* oder *Sedfast STEDAIR® D* bekannt. [86] *Texport®* setzt unter dem Namen *TNX Heat Comfort Barrier®* eine eigene Methodik zum Aufbau eines Luftpolsters ein. Eine sehr grob gewebte Stofflage wird zwischen Oberstoff und Membran eingesetzt. Durch dieses Gewebe entsteht das Luftpolster, welches als Isolationsschicht fungiert.



Bild 16: Aufbau einer Feuerwehrschutzkleidung mit Abstandshaltertechnik am Beispiel *Gore-Tex*® *Crosstech*® *Airlock*®, Abbildung modifiziert nach [109]

## 4.5.4 Multimembransystem

Die Firma *W.L. Gore & Associates* hat unter dem Produktnamen *Gore-Tex*® *Crosstech*® *Parallon*® ein Bekleidungssystem entwickelt, das anstelle der konventionellen zwei- oder dreilagigen Systeme verwendet wird. Die Materialzusammenstellung besteht aus zwei Membranen. Nach dem Oberstoff folgt ein Zwischenlagenlaminat aus ePTFE-Membran und Aramidvlies als Wärmesperre. Innen liegt ein Futterlaminat aus ePTFE-Membran auf einem Gewebe, bestehend aus einem Aramid/Viskose-Gemisch. [111]

Nach Angaben des Herstellers bietet dieses System einen erhöhten Tragekomfort durch verbesserte Atmungsaktivität [109].



Bild 17: Aufbau einer Feuerwehrschutzkleidung mit Multimembransystem und Funktion der einzelnen Schichten am Beispiel *Gore-Tex*® *Crosstech*® *Parallon*®, Abbildung modifiziert nach [109].

## 4.6 Weitere Bekleidungsteile

Bisher wurde ausschließlich der Aufbau für Einsatzbekleidung nach EN 469 erläutert, welcher im normalen Einsatzgeschehen der Feuerwehren, vor allem bei der Innenbrandbekämpfung, getragen wird. Diese ist nur für den Schutz von Rumpf, Armen und Beinen ausgelegt. Darüber hinaus sind weitere Bekleidungsteile in der Brandbekämpfung notwendig.

## 4.6.1 Feuerschutzhauben

Feuerschutzhauben (früher auch Flammschutzhauben) dienen dem Flammen- und Wärmeschutz der Haut im Halsund Kopfbereich. Die Leistungsanforderungen sind in der EN 13911 [112] festgelegt. Feuerschutzhauben werden sowohl aus Aramid-Mischungen, PBI oder auch Viskose FR gefertigt. Je nach Hersteller werden Gewebe oder Stricke verwendet. Als Standard hat sich eine zweilagige Ausführung etabliert. Aber auch einlagige und dreilagige Hauben sind auf dem Markt erhältlich. [86]

Im Hinblick auf die Belastung der Einsatzkräfte mit Rußpartikeln sind in den letzten Jahren vermehrt Feuerschutzhauben mit Partikelbarrieren entwickelt worden. Es existieren verschiedene Ansätze zum Schutz. Einerseits gibt es spezielle Gewebe, welche als mittlere Lage verwendet werden. Hier ist z.B. das Produkt *DuPont™ Nomex*® *Nano Flex* zu nennen. Andere Hersteller verwenden ePTFE-Membranen innerhalb ihres Lagenaufbaus.

### 4.6.2 Brandbekämpfungshandschuhe

Anforderungen für Handschuhe in der Brandbekämpfung finden sich in der EN 659 [113]. An die Handschuhe werden ähnliche Anforderungen, wie an die Oberbekleidung gemäß EN 469 gestellt. Als Materialien werden üblicherweise auf Aramid-Gemische, PBI oder Rind- beziehungsweise Elchleder eingesetzt. [86] Handschuhe sind ebenfalls mehrlagig aufgebaut, um den Hitzeschutz zu gewährleisten. Als Besonderheit greifen vereinzelte Hersteller auf Dreilagenlaminate zurück.

## 4.6.3 Einsatzstiefel

Im Bereich der Feuerwehren werden Stiefel nach der EN 15090 [114] eingesetzt. Die meisten Modelle sind mehrlagig aufgebaut. Als Oberstoff wird in der Regel Leder verwendet. Für die Wasserdichtigkeit benötigen die Stiefel eine Membranen, welche ebenfalls auf ePTFE, Polyester (PES) oder (PU) basiert. Alternativ kann der Oberstoff selbst durch Imprägnierung wasserabweisend beziehungsweise wasserfest ausgeführt werden. Als Futterstoffe werden entweder Leder oder andere Gewebesysteme verwendet. Es werden überwiegend Gummisohlen eingesetzt, welche innen durch eine Stahleinlage als Durchtrittschutz erweitert sind. Je nach Komplexität des Schuhaufbaus gibt es zahlreiche Innensohlenaufbauten.

# 5 Experimentelle Untersuchungen

# 5.1 Untersuchte Einsatzkleidung

Wie herausgearbeitet, bietet der Markt eine große Vielfalt an Kombinationsmöglichkeiten von Einsatzbekleidung. Für den Rahmen der Untersuchungen sollte ein möglichst breites Spektrum an Variationen von Stoffen und Membranen abgebildet werden. Final wurden anhand vorhandener Proben vier Bekleidungen gewählt.

Aus dem Forschungsprojekt "Untersuchungen zur Reduzierung der thermophysiologischen und psychologischen Belastung für Einsatzkräfte durch Feuerwehrschutzkleidung" [115] am Institut für Brand- und Katastrophenschutz Heyrothsberge (IBK Heyrothsberge) wurden drei Modelle von Bekleidung nach EN 469 beziehungsweise Herstellungs- und Prüfungsbeschreibungen für eine universelle Feuerwehrschutzkleidung (HuPF) mit jeweils der Leistungsstufe X2 übernommen. Die Bekleidungen lagen nicht mehr in neuwertigem Zustand vor. Im Rahmen des erwähnten Vorgängerprojektes wurden diese mehrfach getragen und gewaschen, allerdings nicht unter Brandeinsatzbedingungen (Tabelle 13). Ein viertes Modell bot eine Bekleidung für die Vegetationsbrandbekämpfung, welches in neuwertigem Zustand zur Verfügung stand. Die für die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen herangezogenen Stoffproben wurden bei allen vier Modellen jeweils den Hosen entnommen. Zunächst erfolgt die Vorstellung der einzelnen Bekleidungen.

Bezeichnung	Bekleidungssystem	Vorkonditionierung
SAND	zweilagiger Aufbau mit	
	Abstandshaltertechnologie	mehrfach getragen
ROT	dreilagiger Aufbau	5 x gewaschen
BLAU	dreilagiger Aufbau	1 x imprägniert
WALD	einlagiger Aufbau	neuwertig

Tabelle 13: Vorkonditionierung der verwendeten Bekleidungsproben

# 5.1.1 Bekleidung SAND

Bei der Bekleidung *SAND* handelt es sich um Einsatzbekleidung nach EN 469:2020 der Stufe 2 mit den Schutzgraden Y2 und Z2. Als Oberstoff ist in der Zusammenstellung ein PBI® haltiger Oberstoff verwendet. Der Aufbau selbst entspricht dem klassischen zweilagigen Aufbau nach Kapitel 4.5.2. Die Zwischenlage stellt eine Form der Abstandshaltertechnologie nach Kapitel 4.5.3 dar und wird nicht als separate Lage betrachtet. Das Innenfutter ist ein Produkt auf Basis einer Membran, bestehend aus expandierten Polytetrafluorethylen (ePTFE). Die genaue Materialzusammensetzung ist der Tabelle 14 zu entnehmen. Ergänzend sind die einzelnen Stofflagen in Bild 1818 dargestellt.

Stofflage	Zusammensetzung	Flächenbezogene Masse
Oberstoff	Gewebe aus 59 % p-Aramid, 39 % PBI und 2 %	205 g m <sup>-2</sup>
	Antistatikfaser (sandfarben)	
Zwischenlage	95 % <i>m</i> -Aramid, 5 % <i>p</i> -Aramid (beige)	
Innenfutter	ePTFE-Membran (weiß) auf Gewebe aus 50 %	170 g m <sup>-2</sup>
	Aramid und 50 % Viscose FR (grau)	

Tabelle 14: Stofflagenaufbau der Bekleidung SAND und deren Zusammensetzung. [116]



(j) Innenfutter, 100fach Zoom (k) Innenfutter, 500fach Zoom

Bild 18: Lichtbildaufnahmen bei unterschiedlichen Vergrößerungen der Flachtextilien der Bekleidung *SAND*; (ac) Oberstoff; (d-f) Zwischenlage; (g-i) Membran; (j-k) Innenfutter. [101]

# 5.1.2 Bekleidung ROT

Bei der Bekleidung *ROT* handelt es sich um ein Produkt, welches nach EN 469:2020 Stufe 2 inklusive Schutzgrade Y2 und Z2 zertifiziert ist [80]. Das Bekleidungssystem ist dreilagig aufgebaut. Die Materialzusammensetzung ist in Tabelle 5.3 dargestellt. Der Oberstoff besteht vorrangig aus rot eingefärbten *m*-Aramid. Als Z-Liner-Membran wird eine ePTFE-Membran verwendet. Die Membran liegt nach innen zeigend auf einem Vlies aus Aramid. Das Innengewebe wird aus einem dreidimensionalen Spezialgewebe gebildet.

Stofflage	Zusammensetzung	Flächenbezogene Masse
Oberstoff	Gewebe aus 83% m-Aramid, 15% p-Aramid,	195 g m <sup>-2</sup>
	2% P140 Antistatikfaser (rot)	
Zwischenlage	Vlies aus 100 % Aramid (beige)	140 g m <sup>-2</sup>
	ePTFE-Membran (weiß)	
Innenfutter	Gewebe aus 93% <i>m</i> -Aramid, 5% <i>p</i> -Aramid,	200 g m <sup>-2</sup>
	2% P140 Antistatikfaser (schwarz)	

Tabelle 15: Stofflagenaufbau der Bekleidung ROT und deren Zusammensetzung. [116, 117]



(h) Innenfutter

(i) Innenfutter, 100fach Zoom (j) Innenfutter, 500fach Zoom

Bild 19: Lichtbildaufnahmen bei unterschiedlichen Vergrößerungen der Flachtextilien der Bekleidung *ROT*; (a-c) Oberstoff; (d-f) Membran; (g) Trägermaterial; (n-j) Innenfutter. [101]

# 5.1.3 Bekleidung *BLAU*

Die Bekleidung *BLAU* entspricht einem Produkt nach EN 469:2005 (+A1:2006+AC:2006). Sie erfüllt die Leistungsstufen Xf2, Xr2 sowie die Schutzgrade Y2 und Z2. Gemäß Herstellerangaben ist die Bekleidung nach den Vorgaben der HuPF geschnitten (inklusive Reflexstreifen). Analog zur Bekleidung *ROT* handelt es sich um einen dreilagigen Stoffaufbau. Als Oberstoff wird ein *m*-Aramid-Gewebe verwendet. Anders, als in den beiden zuvor beschriebenen Bekleidungen, besteht die Membran aus Polyurethan (PU) in Verwendung als Zwischenlagenlaminat. Diese ist auf ein Polyester (PES)-Gewirk laminiert. Das Innenfutter wird aus einem Stepp aus Aramid-Viskose-Vlies als Isolationslage und einem Gewebe aus Aramid und Viskose gebildet.

Stofflage	Zusammensetzung	Flächenbezogene Masse		
Oberstoff	Gewebe aus 99% m-Aramid, 1% Belltron® 195 g m			
	Antistatik			
Zwischenlage	PU-Membran (lachsfarben)	145 g m <sup>-2</sup>		
	auf 100 % PES-Gewirk (weiß)			
Innenfutter	Vlies aus 40 % m-Aramid und 60 % Viskose	120 g m <sup>-2</sup>		
	FR (gelb) versteppt mit Gewebe aus 50 % m-			
	Aramid und 50 % Viskose FR (schwarz)			

Tabelle 16: Stofflagenaufbau der Bekleidung BLAU und deren Zusammensetzung. [116]



Bild 20: Lichtbildaufnahmen bei unterschiedlichen Vergrößerungen der Flachtextilien der Bekleidung *BLAU*; (ac) Oberstoff; (d-g) Membran und Trägerstoff; (h-l) Innenfutter. [101]

## 5.1.4 Bekleidung WALD

Die vierte untersuchte Textilie ist ein Beispiel für eine Bekleidung in der Wald- und Vegetationsbrandbekämpfung. Gleichzeitig gibt es Feuerwehren, die diese Bekleidung auch als leichte Bekleidung für Unterstützungstätigkeiten verwenden. Als Modell wurde eine Bekleidung nach EN 15614:2007 gewählt. Diese erfüllt beide Beflammungsprüfungen (Kennzeichen A1 und A2). Der Stoff ist durchgängig einlagig und besteht aus Modacryl, Lyocell FR und Carbonfasern. An den Knien ist der Stoff durch eine Doppellage aus Baumwolle verstärkt. Die genaue Zusammensetzung ist der Tabelle 5.5 zu entnehmen.

Stofflage	Zusammensetzung	Flächenbezogene Masse
Oberstoff	Gewebe aus 54 % Modacryl,	
	45% Lyocell FR, 1 % Carbon2	325 g m <sup>-2</sup>
Futter	100 % Baumwolle	

Tabelle 17:	Stofflagenaufbau	der Bekleidung I	BLAU und deren	Zusammensetzung.	[118]
	0	0		Ű	



(a) Oberstoff

(b) Futter

Bild 21: Lichtbildaufnahmen der Flachtextilien (a) Oberstoff sowie (b) Futter der Bekleidung WALD.[101]

## 5.2 Versuchskonzept

Der Untersuchungsgegenstand liegt in der Permeation von Cyanwasserstoff (HCN) durch die Einsatzbekleidung. Die wichtigsten, bisher vorgestellten, Kennzahlen sind in der Tabelle 18 zusammengefasst. Der zeitliche Verlauf der HCN-Konzentration  $c_{HCN}$  soll Aufschluss über das Permeationsverhalten geben. Als Prüfgas wurde ein Cyanwasserstoff-Stickstoff-Gasgemisch mit einer definierten HCN-Konzentration von  $c_{HCN} = 200$  ppm  $\pm 5\%$  (208,9 ppm nach dem Prüfprotokoll des Herstellers) verwendet. Die HCN-Konzentration entspricht gängigen Konzentrationen bei gut ventilierten Bränden (Kapitel 2.3, Tabelle 5.6). Zur Erfassung von  $c_{HCN}$  innerhalb des Versuchsaufbaus kommt ein Fouriertransformations-Infrarotspektrometer (FTIR) für die Gasanalyse zum Einsatz.

Eigenschaft	Wert
HCN im Brandrauch	200 – 300 ppm
HCN im Brandrauch, Maximum	500 ppm
LD <sub>50</sub> (dermale Aufnahme)	100 mg kg <sup>-1</sup>
AGW	0,9 ppm
MAK	1,9 ppm
PEL-TWA	10 ppm
IDLH	50 ppm
AEGL-2 (30 min)	10 ppm
AEGL-2 (4 h) = ETW-4	3,5 ppm

Tabelle 18: Zusammenfassung relevanter Grenzwerte von Cyanwasserstoff. [29, 30]

Zunächst werden im Versuchsteil A die einzelnen Flachtextilien und anschließend in dem Versuchsteil B die entsprechenden Bekleidungssysteme als Lagenaufbau untersucht. Weiter werden unterschiedliche Einflüsse, wie die Feuchte, betrachtet. Die Einsatzbekleidung kann sowohl durch Schweiß von innen als auch durch äußeren Einfluss (Regen, Löschwasser) durchnässt werden. Da die Einsatzbekleidung auch über einen längeren Zeitraum verwendet wird sowie verschiedene Belastungen erfährt, kann es zu mechanischer Einwirkung auf die Bekleidung und vor allem auf die Membran kommen. Auch bei der regelmäßigen Reinigung erfährt die Bekleidung eine mechanische Beanspruchung. In Versuchsreihe B wird dies durch mehrere Waschgänge abgebildet. Auch der Einfluss der Imprägnierung wird betrachtet.

Im Anschluss werden im Versuchsteil C analoge Untersuchungen mit einem Gasgemisch, welches in seiner Zusammensetzung dem Brandrauch nachempfunden ist, vorgestellt. Es handelt sich um ein Gemisch der Zusammensetzung: 200 ppm HCN; 7 Vol-% CO und 12 Vol-% CO<sub>2</sub> in Stickstoff.

## 5.2.1 Versuchsaufbau und -durchführung

### Versuchsapparatur

Die verwendete Versuchsapparatur (Bild 22) wurde bereits zur Untersuchung der Permeation von Kohlenstoffmonoxid (CO) durch Baustoffe eingesetzt [119]. Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurden entsprechend Modifikationen entwickelt und etabliert, um Messungen der Permeation von HCN durch Textilien zu realisieren. Der Versuchsstand entspricht einem zylindrischen Zweikammeraufbau. Beide Kammern bestehen aus PTFE und die Bohrungen sind mit Swagelock-Anschlüssen versehen, über welche die Zu- und Abführung der Gase stattfindet. Durch eine Spundung greifen die beiden Versuchskammern ineinander. Die untere Kammer besitzt eine ringförmige Vertiefung (Nut). Die obere Probenkammer weist das entsprechende Gegenstück (Feder) auf. Die Kammern werden durch die zu untersuchende Textilprobe getrennt. Zwischen Nut und Feder werden die Proben über den Anpressdruck fixiert, der durch zwei Flügelmuttern auf seitlich angeordneten Gewindestangen aufgebracht wird. Zur Abdichtung zwischen Textilprobe und Aufbau werden Dichtringe aus Fluorkautschuk (FKM) verwendet. In Versuchsreihe A wurde nur unterhalb (Bild 22, Markierung A), in Versuchsreihe B jeweils oberhalb und unterhalb der Textilprobe (Bild 22, Markierungen B) ein Dichtring platziert. Eine seitliche Abdichtung fand nicht statt. Die beidseitig offene, obere Versuchskammer wurde nach oben hin mit einer PTFE-Folie sowie einem FKM-Dichtring verschlossen.



Bild 22: Versuchsaufbau als (a) bildliche Darstellung und (b) Schnittplan; die Markierungen A und B definieren die Auflageflächen der Dichtungen in den gleichnamigen Versuchsreihen [101].

### Durchführung

In den Versuchen zur Untersuchung des Feuchteeinflusses wurden die Proben, angelehnt an das Kapitel 5.5 der EN 469, in einem Klimaschrank (*Weiss SB22/160/40*) mindestens 12 Stunden in einer Atmosphäre mit der Temperatur von  $20 \pm 2$  °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von  $98 \pm 2$  % gelagert. Diese Konditionierung wird im Folgenden als *feucht* deklariert. Später folgen Probenkonditionierungen zur Simulation einer Worst-Case-Durchfeuchtung, welche mit der Bezeichnung *nass* gekennzeichnet werden. Hierfür wurden die Textilproben mindestens 30 Minuten in destiliertem Wasser gelagert.

Vor Beginn jedes Versuchsdurchganges befindet sich in beiden Kammern Luft. Nach Einlegen der Stoffprobe wurde die Messwerterfassung gestartet. Die Einleitung des Prüfgases in die obere Kammer erfolgte stets mit einem Volumenstrom  $\dot{V} = 0.5 \text{ Lmin}^{-1}$ , welcher mit einem Schwebekörperdurchflussmesser mit Ventil (*vögtlin Q-Flow*) überprüft wurde. Der Beginn der Gaseinleitung definierte den Versuchsstart.

An die untere Versuchskammer wurde zur Bestimmung der HCN-Konzentration c<sub>HCN</sub> ein Messkreislauf angeschlossen. Dieser Messkreislauf bestand aus einer Gaszirkulationspumpe (*Fink chem+tec Zyklon 04*) und einem FTIR (*Gasmet DX4000*). Das FTIR zeichnet in Abständen von circa 6 s je einen Messwert der HCN-Konzentration auf. Zur Minimierung von Druck- und Temperaturschwankungen betrug die Temperatur der Messzelle, wie vom Hersteller empfohlen,  $\vartheta = 180$  °C. Messtäglich erfolgte ein Nullabgleich des Spektrometers mit Stickstoff (N<sub>2</sub>). Das Prüfgas konnte direkt aus der oberen Kammer entweichen und wurde als  $\dot{V}_{aus}$  mit einem weiteren Schwebekörperdurchflussmesser (*Krohne DK702*) bestimmt. Zwischen oberer Versuchskammer und Textilprobe entwich weiterhin ein Teil des Prüfgases (Bild 23, roter Pfeil). Die Differenz von  $\dot{V}_{ein}$  und  $\dot{V}_{aus}$  entspricht dem Anteil, der zwischen Stoffprobe und oberer Kammer entweicht. Der Versuchsaufbau stellte sich analog dem Gasflussschema nach Bild 23 zusammen.



Bild 23: Gasflussschema für die Messung der Permeation durch Flachtextilien und Bekleidungssysteme [101].

Als Abbruchkriterium wurde  $c_{HCN,Abbruch} = 50$  ppm festgelegt. Dieser Wert liegt in einem Bereich, wo der deutsche Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) deutlich und der Grenzwert der OSHA (PEL-TWA) um das Fünffache überschritten wird (vergleiche Tabelle 18). Gleichzeitig entspricht dies einer Konzentration, bei der davon auszugehen ist, dass diese längerfristig im Brandrauch vorherrscht. Mit Erreichen des Abbruchkriteriums wurde die Gaszufuhr gestoppt und die Konzentrationsentwicklung innerhalb der unteren Kammer für weitere zehn Minuten aufgezeichnet.

### 5.2.2 Messdatenauswertung

Um Aussagen zum Permeationsverhalten ableiten zu können, wird für die Auswertung der Messdaten zunächst der zeitliche Konzentrationsverlauf dargestellt. Der Verlauf wird in drei Phasen gegliedert. Die Unterteilung wird beispielhaft an dem ersten Versuchsdurchgang zur Untersuchung der HCN-Permeation durch eine unkonditionierte PU-Membran der Bekleidung BLAU gezeigt (Versuch *A.I.V08.D1*, Bild 244).



Bild 24: (links) zeitlicher Anstieg der Cyanwasserstoffkonzentration (Versuch *A.I.V08.D1*); (rechts) Darstellung der Durchbruchszeit und Bestimmung des Durchdringungskoeffizienten mittels linearer Regression.

*Phase 1* stellt den Beginn der Permeation dar. Innerhalb des Stoffes ist es noch nicht zur vollständigen Durchdringung mit dem Permeat gekommen. Folglich hat sich noch kein stationärer Zustand eingestellt. Bei einer gleichmäßigen Permeation stellt sich *Phase 2* ein. Die HCN-Konzentration ist das Kriterium für den Phasenwechsel. Die

### Experimentelle Untersuchungen

Messtoleranz des verwendeten FTIR-Spektrometers wird vom Hersteller mit  $c_{HCN} = \pm 2$  ppm angegeben. Dies wird für trockene Proben beibehalten und für die feuchten Proben auf  $c_{HCN} = \pm 3$  ppm festgelegt. Der Unterschied beruht auf dem Störeinfluss erhöhter Feuchtigkeit auf die FTIR-Messung, insbesondere bei geringen Konzentrationen. Daher ist von einer höheren Messungenauigkeit bei geringen Werten auszugehen. Die zweite Phase zeichnet sich durch konstanten Stoffstrom von der oberen in die untere Kammer aus. Mit dem Erreichen des Abbruchkriteriums wird die Gaszufuhr gestoppt, was dem Beginn der Phase 3 entspricht. In dieser Phase sind neben weiterer Permeation sowie dem Entweichen von Gas über Spalten zwischen Textilprobe und oberer Versuchskammer nach außen möglich (roter Pfeil, Bild 233). Daraus erlauben sich Rückschlüsse auf die Undichtigkeit des Versuchsstandes. Wie in der Versuchsdurchführung beschrieben, wurde die dritte Phase jeweils 10 Minuten messtechnisch begleitet. Innerhalb der zweiten Phase kann der Verlauf der Konzentration linear angenähert werden. Mittels der Steigung in diesem Bereich können die Graphen quantitativ verglichen werden. Der Anstieg wird im Folgenden als Durchdringungskoeffizient Q bezeichnet. Da mit zunehmender Konzentration in der unteren Kammer die Differenz des chemischen Potenzials abnimmt, kann es bei längeren Permeationsphasen zur Ausbildung von nicht linearen Konzentrationsverläufen kommen (Abbildung A.1(s) A.II.V19). Infolgedessen werden maximal die ersten fünf Minuten der zweiten Phase zur Bestimmung des Durchdringungskoeffizient herangezogen. Das entspricht 50 Messwerten. Zur Bestimmung der Güte der linearen Regression wird auf das Bestimmtheitsmaß R<sup>2</sup> zurückgegriffen. Dieses gibt auf einer Skala von 0 bis 1 an, wie gut die Werte durch das lineare Modell abgebildet werden. Dabei entspricht 1 einem idealen linearen Zusammenhang.

Innerhalb der beiden Versuchsreihen A und B entspricht bei der Mehrzahl aller Versuche (110 von 120 Versuchsdurchgängen) das Bestimmtheitsmaß einem Wert von  $R^2 > 0,99$ . Das entspricht einer sehr guten Annäherung. Einzig die Versuchsergebnisse der Versuche *A.II.V19* (PU-Membrane, Bekleidung *BLAU*) und der feuchte Lagenaufbau der Bekleidung *ROT* liegen unterhalb dieser Grenze. Hier liegen die Werte zwischen 0,97 <  $R^2$  < 0,99 und werden somit ebenfalls als vertretbar angenähert eingestuft. Auch in der Versuchsreihe C (55 Versuchsdurchgänge) werden sehr gute Annäherungen des linearen Konzentrationsanstiegs für alle drei untersuchten Gase (HCN, CO und CO<sub>2</sub>) erreicht. Alle Bestimmtheitsmaße der Regressionen besitzen einen Wert von  $R^2 > 0,99$ . Des Weiteren wird die Abbruchzeit (*t<sub>Abbruch</sub>*) angegeben bis zum Erreichen der Abbruchkonzentration c<sub>HCN,Ab</sub>-

 $_{\rm bruch} = 50 \ \rm ppm.$ 

## 5.2.3 Referenzversuche

Da keine simultane Messung der Gaskonzentration in der oberen und unteren Kammer möglich war, wurde einmalig in einer Referenzmessung der Anstieg der sich aufbauenden HCN-Konzentration in der oberen Kammer (V00) bestimmt. Das entsprechende Gaslaufschema ist im Bild 25 dargestellt.



Bild 25: Gasflussschema für die Messung des zeitlichen Anstieges der Cyanwasserstoffkonzentration in der oberen Kammer (V00), modifiziert nach [101].

Als Textilprobe wurde der Oberstoff der Bekleidung SAND verwendet. Es wurde der konservativste Fall angenommen, dass das Prüfgas vollständig zwischen Textilprobe und oberer Kammer entweicht. Das Gas diffundiert ebenfalls in die untere Kammer, welche nach außen hin abgeschlossen ist. Das Gasflussschema für den Versuch V00 ist in Bild 25 dargestellt. Aus dem Referenzversuch ergibt sich der in Bild 26 dargestellte zeitabhängige Anstieg der HCN-Konzentration  $c_{HCN}$ .

Aus der linearen Regression des Konzentrationsanstiegs ergibt sich der Koeffizient  $Q_{HCN} = 135 \pm 4$  ppm min<sup>-1</sup>. Nach 34 s lag die Konzentration bei  $c_{HCN,t=34s} = 56$  ppm und damit über dem definierten Abbruchkriterium von  $c_{HCN, Abbruch} = 50$  ppm. Die Nennkonzentration von  $c_{HCN} = 200$  ppm ist nach 03:30 min:s erreicht. Nach fünf Minuten wurde die Gaszufuhr gestoppt. Die Konzentration erreichte zu diesem Zeitpunkt ihr Maximum von  $c_{HCN,max} = 209$  ppm. Innerhalb der weiteren 10 Minuten sank die Konzentration kontinuierlich und lag zum Ende bei  $c_{HCN} = 154$  ppm.



Bild 26: Zeitlicher Anstieg der Cyanwasserstoffkonzentration innerhalb der oberen Kammer (V00).

Aus diesen Werten errechnet sich der maximal zu erwartende Verlust über die Spalte zwischen Bekleidung und Versuchsapparatur. Unter Annahme einer Messungenauigkeit von  $\pm 2$  ppm ergibt sich über die 10 Minuten ein konservativer Verlust von  $\Delta c_{HCN} = -59$  ppm. Wird dieser Verlust linear angenommen, so ergibt sich ein Verlust

#### Experimentelle Untersuchungen

von etwa 6 ppm min<sup>-1</sup>. Der Wert wird bei geringen Konzentrationen niedriger ausfallen, bietet dennoch den Richtwert für die Fehlerbetrachtung.

Für die Untersuchungen mit dem HCN/CO/CO<sub>2</sub>-Gasgemisch wurde analog vorgegangen, wobei ausgewählte Versuche in Form einer Doppel- statt Dreifachbestimmung durchgeführt wurden. Mit dem Gasgemisch wurde ebenfalls ein Referenzversuch durchgeführt.

Für die Untersuchungen wurde ein Gasgemisch mit der folgenden Zusammensetzung verwendet: 200 ppm HCN; 7 Vol.-% CO und 12 Vol.-% CO<sub>2</sub> in Stickstoff. Auch hier entspricht das Erreichen einer HCN-Konzentration von 50 ppm dem Abbruchkriterium. Alle drei Gase werden mittels FTIR synchron erfasst. Der Referenzbereich des verwendeten Spektrometers erlaubt nur sichere Konzentrationsangaben für CO bis 8.000 ppm (0,8 Vol.-%) und für CO<sub>2</sub> bis 20.000 ppm (2 Vol.-%). Für die Auswertung werden gemessene Konzentrationen oberhalb der Referenzbereiche ausgeschlossen.

Aus der Referenzmessung mit dem Gasgemisch ergibt sich aus dem Anstieg der HCN-Konzentration der Koeffizient  $Q_{HCN,Mix} = 144 \pm 5$  ppm min<sup>-1</sup> mit einem Bestimmtheitsmaß R<sup>2</sup> = 0,99. Nach 24 s erreicht die HCN-Konzentration das Abbruchkriterium mit einen Wert von  $c_{HCN,t=24s} = 59$  ppm. Die Nennkonzentration von 200 ppm wird nach 02:30 min:s erreicht. Während der zehnminütigen Nachmesszeit fällt die Konzentration kontinuierlich auf 122 ppm. Daraus ergibt sich ein Verlust von 9 ppm min<sup>-1</sup>. Die Durchdringungskoeffizienten der beiden anderen Gaskomponenten betragen  $Q_{CO} = 65.400 \pm 3.360$  ppm min<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup> = 99,64 %) und  $Q_{CO2} = 85.380 \pm 3.337$  ppm min<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup> = 99,85 %).

Beide Referenzversuche sind hinsichtlich ihrer ermittelten  $Q_{HCN}$  und der Verluste, unter Berücksichtigung der Messtoleranzen des Spektrometers, vergleichbar.

## 5.3 Versuchsreihe A – Untersuchung der einzelnen Flachtextilien

### 5.3.1 Textilproben und Versuchsdurchführung

Zur Untersuchung der Flachtextilien wurde für jedes Flachtextil eine Textilprobe mit den Abmessungen von 16,5 cm  $\times$  16,5 cm hergestellt. Zur Vermeidung von Falten und daraus resultierenden Undichtigkeiten wurden die Proben zunächst mittels einer Spannvorrichtung präpariert. Durch die kreisförmige Geometrie der Probenkammer beträgt die effektiv mit Gas beaufschlagte Fläche 50 cm<sup>2</sup>. Bedingt durch die geringe Dicke der Stofflagen wird von einer eindimensionalen Permeation ausgegangen.

Der Referenzversuch ist dieser Versuchsreihe zuzuordnen (A.0). Die trockene Bekleidung (ohne Konditionierung bei normaler Luftfeuchtigkeit und Raumtemperatur) wird in der ersten Versuchsgruppe betrachtet (A.I). Die feuchten Flachtextilien (mindestens 12 h bei 20 ± 2 °C und 98 ± 2 % relative Luftfeuchtigkeit) werden in einer zweiten Versuchsgruppe zusammengefasst (A.II). Zur Versuchsvorbereitung wurde die Textilprobe kurzzeitig aus dem Klimaschrank entnommen, mittels Spannvorrichtung präpariert und für mindestens weitere 5 Minuten in den Klimaschrank zurückgelegt. Jedes Flachtextil wurde je Versuchsgruppe in drei Durchgängen (D1 bis D3) beprobt. Die vollständige Zusammenstellung der ersten Versuchsreihe A ist der Tabelle 19 zu entnehmen. Effektiv ergibt das für jede Textilprobe sechs Versuchsdurchgänge.

Im späteren Verlauf werden vereinzelt Konditionierungen zur Simulation einer Worst-Case-Durchfeuchtung (*nass*) mit einbezogen. Hierfür wurden die Textilien für 30 Minuten bei Raumtemperatur in ein Wasserbad mit

destilliertem Wasser gelagert. Diese Konditionierungsform wird im Folgenden mit der Bezeichnung *nass* deklariert.

Gruppe	Konditionierung	Versuch	Flachtextil
A.0	keine	V00	SAND Oberstoff
-		V01	SAND Oberstoff
		V02	SAND Zwischenlage
		V03	SAND Membran/Innenfutter
		V04	ROT Oberstoff
A.I	trocken	V05	ROT Membran
		V06	ROT Innenfutter
		V07	BLAU Oberstoff
		V08	BLAU Membran
		V09	BLAU Innenfutter
		V10	WALD Oberstoff
		V11	WALD Futter
		V12	SAND Oberstoff
		V13	SAND Zwischenlage
		V14	SAND Membran/Innenfutter
		V15	ROT Oberstoff
A.II	feucht	V16	ROT Membran
		V17	ROT Innenfutter
		V18	BLAU Oberstoff
		V19	BLAU Membran
		V20	BLAU Innenfutter
		V21	WALD Oberstoff
		V22	WALD Futter

Tabelle 19: Experimente der Versuchsreihe A.

Die Messergebnisse aller Versuche sind in Anhang A, nach Versuchsnummer sortiert, graphisch dargestellt. In Anhang B sind die Werte der der ausgehenden Volumenströme des Probengases ( $\dot{V}_{aus}$ ), die berechneten Durchdringungskoeffizient Q sowie die Bestimmtheitsmaße  $R^2$  der linearen Regressionen in Gänze für beide Konditionierungen zusammengefasst. Darüber hinaus sind die Zeiten dokumentiert, die bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums (c<sub>HCN,Abbruch</sub> = 50 ppm) verstrichen.

### 5.3.2 Diskussion Ergebnisse Versuchsreihe A

Der Stoffdurchtritt von HCN wurde an allen Flachtextilien nachweislich festgestellt, wobei die Membranen eine signifikant größere Barrierewirkung aufweisen. Ebenfalls konnte der Einfluss von Feuchte auf die HCN-Permeation messtechnisch belegt werden.

### Vergleich der trockenen Flachtextilien

Die Messwerte erlauben eine Unterteilung der Flachtextilien grob in Membranen und Sonstige. Unter letztere fallen alle Ober- und Innenstoffe sowie die Zwischenlage aus der Bekleidung *SAND*. Exemplarisch wird zur Bewertung der Diffusion durch die jeweiligen Bekleidungsschichten die Bekleidung *ROT* (*A.IV.04* bis *V.06* je *D2*) betrachtet.



Bild 27: Gegenüberstellung je eines Versuchsdurchganges für die einzelnen Flachtextilien der Bekleidung *ROT*; als Referenz dient der Konzentrationsanstieg in der oberen Kammer (*V00*, rote Kurve) [101].

Während die Membran (Bild 27, blaue Kurve) im Vergleich einen deutlich verlangsamten Stoffdurchtritt erkennen lässt, erscheinen Ober- und Innenstoff in der zweiten Phase annähernd vergleichbar mit dem Referenzversuch, der die sich aufbauende HCN-Konzentration in der oberen Kammer widerspiegelt. Die Abbruchkonzentration von 50 ppm wird sowohl beim Oberstoff als auch beim Innenstoff nach einer Minute erreicht. Bei der Membran vergehen elf Minuten. Die übrigen Flachtextilien erwirken einen um etwa den Faktor 0,5 langsameren Stoffdurchtritt gegenüber dem Referenzversuch, wie aus Tabelle 20 zu entnehmen ist.

Versuch	$Q_{D1}$	$\mathbf{R}^2$	t	$Q_{D2}$	$\mathbf{R}^2$	t	$Q_{D3}$	$R^2$	t
	in	in	in	in	in	in	in	in	in
	ppm min <sup>-1</sup>	%	min:s	ppm min <sup>-1</sup>	%	min:s	ppm min <sup>-1</sup>	%	min:s
V00	135	99,50	0:34	-			-		
V04	65	99,79	1:06	68	99,83	0:58	61	99,38	1:02
V05	6	99,96	9:07	5	99,93	11:16	5	99,93	10:49
V06	62	99,86	1:04	63	99,88	1:01	70	99,52	0:56

Tabelle 20: Durchdringungskoeffizienten, deren Bestimmtheitsmaß sowie die Abbruchzeiten der trockenen Flachtextilien von Bekleidung *ROT* sowie des Referenzversuchs *V00*.

Jedoch ist bei diesem Faktor zu bezweifeln, ob es sich bei dem Stoffdurchtritt um eine physikalische Permeation handelt. Wie neben Bild 28 zeigen auch Bild 19 (b) und (i) die groben Maschen des Oberstoffes. Die Zwischenräume sind ausreichend groß, dass keine Porendiffusion vorliegt, sondern von einer reinen Advektion auszugehen ist.



Bild 28: Fotoaufnahme des *Stoffes DuPont™ Nomex*® *Comfort Ripstop* im Gegenlicht zur Darstellung von Löchern innerhalb des Flachtextils [101].

Der Abfall der Konzentration innerhalb der dritten Phase ist bei den Flachtextilien auf Undichtigkeiten zurückzuführen. Durch das frühe Beenden der Gaszufuhr erreicht die Konzentration in der oberen Versuchskammer nicht die vollständige Konzentration von  $c_{HCN} = 200$  ppm. Folglich gleichen sich die Konzentrationen in beiden Kammern schnell an, was die chemische Potentialdifferenz, und somit die Triebkraft der Permeation, gegen null sinken lässt. Durch die Faserstruktur ist eine vollständige Abdichtung an den Rändern des Versuchsaufbaus nicht möglich, was in einer Diffusion nach außen resultiert. Die Durchdringungskoeffizienten sämtlicher sonstiger Flachtextilien der vier untersuchten Bekleidungssysteme liegen im Bereich von 46 bis 75 ppm min<sup>-1</sup>. Demgegenüber liegen die Werte der Membranen der Bekleidungen *SAND*, *ROT* und *BLAU* zwischen 4 und 6 ppm min<sup>-1</sup> und entsprechen nur einem Zehntel derer der sonstigen Flachtextilien. Die Membran wirkt eindeutig bremsend auf den Stoffdurchtritt. Im trockenen Zustand unterscheiden sich die drei Membranen (ePTFE bei *SAND* und *ROT* und PU bei *BLAU*) hinsichtlich der HCN-Permeation nicht. Anhand der Funktion der Membranen lässt sich dieser dominierende Faktor begründen. Die Membran soll vorrangig tropfenförmiges/agglomeriertes Wasser abweisen, aber eine Diffusion von Wasser nach außen ermöglichen. Da HCN mit 4,04 Å einen ähnlichen Moleküldurchmesser wie ein Wassermolekül (2,75 Å) besitzt, ist die Durchgängigkeit logisch erklärbar [107, 120]. Die bremsende Wirkung entsteht vorrangig durch den physikalischen Effekt der Permeation.

### Vergleich der feuchten Flachtextilien

Die ausgeprägtere Barrierewirkung der Membranen gegenüber der sonstigen Flachtextilien zeigt sich auch im feuchten Zustand. Diese Sonstigen Flachtextilien weisen im feuchten Zustand geringere Durchdringungskoeffizienten im Vergleich zum trockenen Zustand auf, was einem verlangsamten Stoffdurchtritt entspricht. Bei den Oberstoffen verringert sich der Durchgang um 11 % bis 20 %. Mit Ausnahme des Innenfutters der Bekleidung *BLAU* liegen auch die Zwischenlage und die Innenfutter in diesem Bereich. Das besagte Innenfutter ist ein, im Vergleich zu den anderen Vertretern, dick ausgeführter Stepp. Bei diesem Flachtextil verringert sich der Durchdringungskoeffizient nach der Konditionierung um 42 %. Es ist anzunehmen, dass die Wasserbeladung der Stoffe in diesen Fällen einen bremsenden Effekt hat, unter anderem da die Versuchszeiten bis zum Erreichen der Abbruchkonzentration  $c_{HCN} = 50$  ppm geringer ausfallen als bei den Membranuntersuchungen. Zunächst wird HCN in dem beladenen Wasser gelöst und es stehen keine Poren für eine Permeation zur Verfügung. Aufgrund der groben Stoffstruktur dominieren keine permeativen Vorgänge.

Die Untersuchungen der feuchten Membranen zeigen wiederum eine signifikante Erhöhung der Durchdringungskoeffizienten, was einem schnelleren Stoffdurchtritt entspricht. In diesem Zustand kommt es bei den Membranen insgesamt zu einer Zunahme des Teilchenflusses. Die ePTFE-Membranen streuen in den Ergebnissen (vergleiche Bild 29). Auch für die PU-Membran konnte dieser Feuchtigkeitseinfluss nachgewiesen werden. Hier sind die Messergebnisse untereinander gut reproduzierbar.

Quantitativ ist diese Zunahme anhand des Durchdringungskoeffizienten ablesbar. Wie in Tabelle 21 zu erkennen, nimmt die Durchdringung um den Faktor 1,3 bis 4,5 zu. Anhand der Versuchsdurchgänge ist an dieser Stelle nicht abschließend geklärt, wie es zu der Streuung um den Faktor 4 (vergleiche *A.II.V.16.D1* zu *A.II.V.16.D3*) kommt. Während der Versuchsvorbereitung wurde auf den Membranen eine ungleichmäßige Durchfeuchtung des Textilteils beobachtet.

Versuch	$Q_{D1}$	$R^2$	t	$Q_{D2}$	$R^2$	t	$Q_{D3}$	$R^2$	t
	in	in	in	in	in	in	in	in	in
	ppm min <sup>-1</sup>	%	min:s	ppm min <sup>-1</sup>	%	min:s	ppm min <sup>-1</sup>	%	min:s
V00	135	99,50	0:34	-			-		
V14*	23	99,87	2:20	9	99,13	5:48	9	97,01	5:47
V16*	28	99,84	2:13	17	99,68	3:13	7	98,70	7:53
V19**	8	97,01	6:45	7	98,70	8:03	7	98,05	8:09
* **									

Tabelle 21: Durchdringungskoeffizienten der feuchten Membranen der drei Innenbrandbekämpfungsbekleidungen *SAND*, *ROT* und *BLAU* sowie des Referenzversuchs V00.

\*ePTFE; \*\*PU



Bild 29: Gegenüberstellung der feuchten Membranen (oben und Mitte: ePTFE; *A.II.V14*, *A.II.V16* und unten: PU; *A.II.V19* [101].

Bei den Membranen ist mit Zunahme der Versuchsdurchgänge eine Abnahme des Durchdringungskoeffizienten zu verzeichnen. Eine genaue Ursache ist aufgrund der geringen Anzahl an Versuchsdurchgängen nicht möglich. Mögliche Erklärungen können einerseits eine uneinheitliche Einspannung durch die Flügelmuttern oder andererseits eine Strukturveränderung durch die vorangegangene Wasserbeladung innerhalb der Membran sein.

### Feuchteinfluss auf die Permeation durch ePTFE-Membranen

Um die starke Streuung bei den ePTFE-Membranen näher zu betrachten, wurden weitere Proben der beiden Membranen erstellt. Diese wurden im konditionierten feuchten Zustand beprobt. Es wurde bei der Hälfte der Proben versucht, eine Durchfeuchtung der Stoffschichten durch gezielte Anordnung innerhalb des Klimaschrankes zu erreichen. Messtechnisch wurde das Gewicht innerhalb des feuchten Laminates bestimmt, wodurch sich jedoch kein direkter Bezug zur Wasserbeladung innerhalb des eigentlichen Membranmaterials ableiten ließ. Teilweise

### Experimentelle Untersuchungen

waren ganze Wassertropfen auf dem Stoff erkennbar. Durch Ausschütteln veränderte sich die Masse signifikant. Da sich das abgelagerte Wasser hauptsächlich als Tropfen auf der Oberfläche niedergeschlagen hatte, welches auf der Vliesseite der Membran den Stoff durchfeuchtete, war eine Bestimmung der konkreten Wasserbeladung seitens der Membran an sich somit nicht möglich. Im Bild 300 sind exemplarisch zwei feuchte Membranen dargestellt.



Bild 30: Unterschiedlich starke Durchfeuchtung der Trägerstoffe der ePTFE-Membranen; (a) Bekleidung *SAND* und (b) Bekleidung *ROT* [101].

Während der graue Stoff des Futterlaminates aus der Bekleidung *SAND* wegen der Durchtränkung mit Wasser dunkler erscheint (oben links ist die Befestigung zu erkennen, Bild 30 (a)), sind bei der Membran aus der Bekleidung *ROT* die stärker durchgeweichten Stellen des Stoffes nur im Gegenlicht erkennbar. Hierbei zeigt sich die Wasserbeladung lediglich an den Trägerstoffen. Der Trägerstoff stellt ein Wasserreservoir dar. Membranen dieses Zustandes sind in Bild 31 mit dem Zusatz *nass* versehen. Die Elemente mit weniger Wasser (*feucht*) besitzen eine geringere Masse und keine augenscheinlich erkennbaren Feuchtigkeitserscheinungen auf der Stoff- oder der Membranseite. In Bild 31 sind die Versuche mit beiden Membrantypen dargestellt. Die Zusatzversuche sind je nach Textilprobe mit einer Nummer erweitert (beispielsweise *AII.V14.02*). Auf eine Berechnung der Durchdringungskoeffizienten wird in diesem Zusammenhang verzichtet. In der graphischen Betrachtung ist eindeutig der Einfluss von einer hohen Wasserbeladung erkennbar.

Das Material ePTFE an sich ist hydrophob. Bei einem Überschuss können die Wassermoleküle die Porenräume besetzen und somit die Struktur des ePTFE belagern. Da HCN wasserlöslich ist und ein Dipolmoment besitzt, liegt es nahe, dass durch das Wasser innerhalb der Membran ein schnellerer Transport ermöglicht wird. Hier sei auf die in Kapitel 2.1.1 erwähnte Flory-Huggins-Theorie verwiesen. Das HCN permeiert bei höherer Wasserbeladung schneller durch die Membran-Flachtextilien. Eine Quantifizierung dieses Effektes ist aufgrund der inhomogenen Wasserverteilung innerhalb des Membran-Stoff-Laminates schwierig. Zusammenfassend ist dennoch der Feuchteeinfluss auf die Permeation sicher aus den Ergebnissen ableitbar.


Bild 31: Ergänzende Untersuchungen zum Feuchteeinfluss der ePTFE-Membranen der Bekleidungen SAND (oben) und ROT (unten) [101].

## 5.4 Versuchsreihe B – Untersuchung der kompletten Lagenaufbauten

## 5.4.1 Textilproben und Versuchsdurchführung

Eine Vorpräparation der vollständigen Lagenaufbauten mittels der Einspannvorrichtung aus Versuchsteil A war nicht möglich. Alternativ wurden die Einzellagen mit einem Butyldichtband miteinander verklebt (Bild 32). Zum einen durften die Stofflagen untereinander nicht verrutschen und zum anderen musste eine Faltenbildung verhindert werden. Darüber hinaus fungierte die Verklebung neben der Fixierung der Flachtextilien auch der Abdichtung nach außen. Auf Grund der Flexibilität und Formbarkeit des Butyldichtbandes wurde die Abdichtung der Lagen untereinander gewährleistet und die Permeation vorrangig zwischen beiden Kammern limitiert. Zur Stabilisierung des Lagenaufbaus beim Einspannen in die Versuchsapparatur wurde zusätzlich auf den Außenseiten, ebenfalls mit Hilfe des Butyldichtbandes, beidseitig eine Stahl-Passscheibe nach DIN 988 (100 x 80 x 0,1 mm) aufgebracht (Bild 32 (b)).



Bild 32: Präparation des Lagenaufbaus durch (a) Butyldichtband zwischen den Flachtextilien und (b) Aufbringen von Passringen auf den Außenseiten [101].

In Versuchsreihe B wurden aus den Bekleidungen SAND, ROT und BLAU jeweils drei Textilproben, wie beschrieben, entsprechend einem vollständigen Lagenaufbau hergestellt. Da die Bekleidung WALD nur einlagig ist, wird diese im Teil B nicht berücksichtigt. Jede der Textilproben wurde für zwei Versuchsgruppen (jeweils *trocken* und *feucht*) verwendet. Die ersten beiden Versuchsgruppen sind analog zum Versuchsteil A mit der ursprünglichen Vorkonditionierung beprobt worden (*B.I* und *B.II*). Um eine zusätzliche Belastung zu simulieren, wurden die Lagenaufbauten nach Herstellerangaben (Waschmittel *Kreussler Derval RENT*) in zehn Durchgängen gewaschen. Dies ist doppelt so häufig, wie normalerweise zwischen zwei Imprägnierungen liegen sollte. Die dritte Probe wurde für ihre Versuchsgruppen B.V und B.IV ebenfalls zehnfach, wie beschrieben, gewaschen und danach zusätzlich einmal mit *Kreussler Hydrob FC* imprägniert.

Ergänzend erfolgte im Versuchsteil B ein Versuch (*V30.2*) zur Untersuchung des Stoffdurchtritts unter Verwendung eines Mehrgasgemisches (200 ppm HCN, 7 Vol.-% CO, 12 Vol.-% Kohlenstoffdioxid CO<sub>2</sub>). Unter der Verwendung des Gasgemischs sollten mögliche Interaktionen mehrerer Gasbestandteile untersucht werden. Für diesen Versuch wurde auf die Textilprobe aus Versuch *V30* zurückgegriffen. Zusätzlich wurde die Textilprobe der Bekleidung *ROT*, (*V27*) einmal als vollständig *nass* beprobt (*V27.2*). Der Einfluss von Wasser auf die Membran, der in Versuchsreihe A herausgearbeitet wurde, dient zum Vergleich. Zur Konditionierung wurde die Textilprobe für 30 Minuten in Wasser getaucht.

Alle Versuche, mit Ausnahme der Versuche *V27.2* und *V30.2*, wurden dreifach durchgeführt (*D1* bis *D3*). Die Versuche sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

Alle Messergebnisse der Reihe B sind in Anhang C, nach Versuchsnummer sortiert, graphisch dargestellt. In Anhang D sind die Werte der direkten Ausflüsse des Probengases ( $\dot{V}_{aus}$ ), die berechneten Durchdringungskoeffizienten Q sowie die Bestimmtheitsmaße  $R^2$  der linearen Regressionen in Gänze zusammengefasst. Ergänzt werden die Werte durch die verstrichenen Zeiten bis zum Erreichen der HCN-Abbruchkonzentration von 50 ppm.

Gruppe	Konditionierung	Versuch	Bekleidung
		V23	SAND
B.I	trocken	V24	ROT
		V25	BLAU
		V26	SAND
B.II	feucht	V27	ROT
		V28	BLAU
	nass	V27.2	ROT
	gewaschen;	V29	SAND
B.III	trocken	V30	ROT
		V31	BLAU
	nass	V30.2	ROT
B.IV	gewaschen;	V32	SAND
	feucht	V33	ROT
		V34	BLAU
	imprägniert;	V35	SAND
B.V	trocken	V36	ROT
		V37	BLAU
	imprägniert;	V38	SAND
B.VI	feucht	V39	ROT
		V40	BLAU

Tabelle 22: Experimente der Versuchsreihe B.

# 5.4.2 Diskussion Ergebnisse Versuchsreihe B

Der Stoffdurchtritt von HCN wurde auch an allen Lagenaufbauten nachweislich festgestellt. Anhand der Messergebnisse ist die Barrierewirkung der Lagenaufbauten eindeutig messtechnisch belegbar.

# Vergleich der trockenen Lagenaufbauten

Eine zunehmende Dicke des Bekleidungssystems geht mit einer geringfügigen Abnahme der Durchdringungskoeffizienten einher, was für eine ausgeprägtere Barrierefunktion spricht. (vergleiche Tabelle 23). V25 (BLAU)

suchs ( $\mathbf{v}00$ ).									
Versuch	$Q_{D1}$	$\mathbf{R}^2$	t	$Q_{D2}$	$\mathbf{R}^2$	t	$Q_{D3}$	$R^2$	t
	in	in	in	in	in	in	in	in	in
	ppm min <sup>-1</sup>	%	min:s	ppm min <sup>-1</sup>	%	min:s	ppm min <sup>-1</sup>	%	min:s
V00	135	99,50	0:34	-			-		
V23(SAND)	4	99,92	15:11	4	99,91	13:56	5	99,81	12:35
V24 ( <i>ROT</i> )	3	99,76	33:10	4	99,82	24:38	4	99,74	19:11

3

99,85 27:34

3

99.69

59:57

99.79

36:42

2

Tabelle 23: Vergleich der Durchdringungskoeffizienten, der Bestimmtheitsmaße sowie der Abbruchzeiten für die trockenen Lagenaufbauten (B.I) der drei nicht vorkonditionierten Bekleidungssysteme und des Referenzversuchs (V00).

Erklärbar ist das anhand der in Kapitel 4.5 erläuterten Aufbauten: Die Bekleidung *SAND* hat als zweilagiger Aufbau eine geringere Barrierewirkung. Das durch die Zwischenlage vergrößerte Luftpolster hat weniger Einfluss als die beiden Luftposter in den dreilagigen Aufbauten. Die nochmals langsamere Permeation durch die Bekleidung *BLAU* wird durch das Innenfutter hervorgerufen. Das hier verwendete Vlies baut ein stärkeres Luftpolster als die Zwischenlage (Bekleidung *SAND*) auf. Gleichzeitig geht eine größere Lagendicke mit einer nicht mehr zu garantierenden seitlichen Abdichtung des Vlieses einher. Die Muttern der Einspannung wurden nicht einheitlich definiert fixiert, somit ist von unterschiedlichen Anpressdrücken auszugehen. Dieser Umstand unterstützt die schlechte Abdichtung des Vlieses ebenfalls. Es kommt somit zu einem Bypass, durch den ein Teil des Permeats aus dem Versuchsaufbau austritt. Besonders deutlich wird das bei der Bekleidung *BLAU* (*V25.D3*). Die Zeit bis zum Erreichen der HCN-Abbruchreaktion ist durchschnittlich doppelt so groß, wie in den ersten beiden Durchgängen, obwohl sich die Durchdringungskoeffizienten kaum unterscheiden. Anschaulicher wird das durch die graphische Auswertung in Bild 33.



Bild 33: Graphische Auswertung der Messergebnisse der Lagenaufbauten Versuchsgruppe B.I ohne Vorkonditionierung der Bekleidungen *SAND* (oben), *ROT* (mittig) und *BLAU* (unten) [101].

Alle drei Durchgänge beginnen zunächst mit einem nur minimal voneinander unterscheidbaren linearen Anstieg. Insbesondere im Vergleich zum Versuchsdurchgang D2 ist ein früheres Abflachen der Kurve erkennbar. Das sich ausbildende Plateau erfährt zur späteren Versuchszeit einen erneuten Konzentrationsanstieg bis hin zur Abbruchkonzentration.

Zusammenfassend sind die Konzentrationsverläufe für die trockenen Lagenaufbauten in allen drei Bekleidungssystemen ähnlich.

#### Vergleich der feuchten Lagenaufbauten

Wie bei den Flachtextilien führt der Faktor Feuchtigkeit zu messbaren Effekten bezüglich der Permeation. In den feuchten Bekleidungen ist der Durchdringungskoeffizient etwa um den Faktor 2 bis 6 größer im Vergleich zu den trockenen Lagenaufbauten (Tabelle 24).

Versuch	$Q_{D1}$	$\mathbf{R}^2$	t	$Q_{D2}$	$\mathbf{R}^2$	t	$Q_{D3}$	$\mathbf{R}^2$	t
	in	in	in	in	in	in	in	in	in
	ppm min <sup>-1</sup>	%	min:s	ppm min <sup>-1</sup>	%	min:s	ppm min <sup>-1</sup>	%	min:s
V00	135,	99,50	0:34	-			-		
V26 (SAND)	16	99,91	3:38	11	99,86	4:59	16	99,93	3:33
V27 ( <i>ROT</i> )	8	98,88	7:46	10	97,51	5:04	21	99,92	2:38
V28 ( <i>BLAU</i> )	14	99,90	4:09	13	99,85	4:13	14	99,84	4:00

Tabelle 24: Durchdringungskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße der feuchten Lagenaufbauten der drei Bekleidungssysteme SAND, ROT und BLAU sowie des Referenzversuchs.

Das spiegelt sich auch in den Zeiten bis zum Erreichen der Abbruchreaktion wider. Während bei der Untersuchung der Einzelmembranen Unterschiede zwischen ePTFE- und PU-Membran zu verzeichnen waren, zeigen die Messwerte in allen drei feuchten Lagenaufbauten einen etwa gleichstarken Ablauf der Permeation. In Kapitel 5.3.2 wurde gezeigt, dass die Durchfeuchtung des Trägerstoffes einen Einfluss auf die Permeationsfähigkeit hat (Flory-Huggins-Theorie). Der Trägerstoff bildet ein Wasserreservoir, welches die Anreicherung in der Membrane begünstigt. Da die Flory-Huggins-Theorie auch auf nicht poröse Membranen anwendbar ist, stellt der Reservoireffekt ebenfalls eine Erklärung für das ähnliche Verhalten der PU-Membran dar. Da vor allem das Vlies Wasser aufsaugen kann, steht eine entsprechende Wassermenge zur Anreicherung in der Membran zur Verfügung. Das Trägergewirk scheint alleinig nicht ausreichend, dieses Reservoir zur Verfügung zu stellen. Einen Vergleich zwischen trockenen und feuchten Lagenaufbauten bietet Bild 34.



Bild 34: Vergleich feuchter Lagenaufbauten (B.II) mit dem nichtkonditionierten Aufbau (*B.I.V23.D2*) der Bekleidung SAND [101].

Ähnlich, wie bei den feuchten Einzelmembranen, sind Schwankungen innerhalb der Ergebnisse zu erkennen (*Anhang C* und *D*). Bei den Versuchen mit der Bekleidung *SAND* und *ROT* traten nur geringe Schwankungen hinsichtlich der ermittelten Durchdringungskoeffizienten auf. Die Bekleidung *BLAU* zeigt eine steigende Tendenz des Koeffizienten mit zunehmenden Versuchsdurchgängen. Die Schwankungen bewegen sich im Rahmen der Messungenauigkeiten und lassen sich auf die ungleichmäßige Einspannung und die Präparation der Textilproben zurückführen.

#### Einfluss von mechanischer Beanspruchung und Imprägnierung bei der Reinigung

Bei den trockenen Lagenaufbauten konnte kein Einfluss durch die Belastung mit zehn Waschgängen sowie durch die Imprägnierung festgestellt werden. In allen drei Versuchsgruppen (*B.I, B.III* und *B.V*) liegen die Durchdringungskoeffizienten auf demselben Niveau, wie bei den Untersuchungen ohne eine Konditionierung. Die Durchdringungskoeffizienten liegen zwischen 3 und 5 ppm min<sup>-1</sup>. Für die Bekleidungen *SAND* und *ROT* sind bei den feuchten Proben (*B.II, B.IV* und *B.VI*) keine Tendenzen erkennbar. Die Werte der Bekleidung *SAND* liegen im Bereich von 10 bis 16 ppm min<sup>-1</sup>. Für die Bekleidung *ROT* wurden Durchdringungskoeffizienten im Bereich von 21 ppm min<sup>-1</sup> ist als nicht reproduzierbarer Ausreißer einzustufen. Diese Abweichung nach oben legt nahe, dass hier eine sehr starke Durchfeuchtung der Membran vorlag. Der Durchdringungskoeffizient liegt in einem ähnlichen Bereich wie bei der Einzelmembran (vergleiche Tabelle 21). Für die Bekleidung *BLAU* wurde im feuchten Zustand ohne weitere Vorkonditionierung ein enger Bereich des Durchdringungskoeffizienten von 13 bis 14 ppm min<sup>-1</sup> ermittelt. Die gewaschenen und imprägnierten Proben zeigen eine geringfügige Tendenz hin zu niedrigeren Werten (9 bis 12 ppm min<sup>-1</sup>).

# 5.5 Versuchsreihe C – Untersuchung der Permeation eines HCN-haltigen Gasgemisches

In diesem Abschnitt wird der Einfluss anderer Gase auf das Permeationsverhalten von HCN untersucht. Betrachtet werden die Lagenaufbauten im *trockenen* und *nassen* Zustand (*C.I*). Auf die Konditionierung *feucht* wurde größtenteils verzichtet. Aus der Versuchsreihe A ist die Barrierewirkung der Membranen herausgearbeitet wurden. Daran angelehnt erfolgt die Betrachtung des Permeationsverhaltens eines Gasgemisches durch *trockene* und *nasse* Membranen (*C.II*). Für die *Sonstigen* Flachtextilien wurde stellvertretend der Oberstoff der Bekleidung *SAND* untersucht. Darüber hinaus wird in diesem Abschnitt auch die Bekleidung *WALD* mit einbezogen. Die beiden Oberstoffe erfuhren je alle drei Konditionierungsabstufungen, *trocken, feucht* und *nass*. Die Experimente sind in der folgenden Tabelle 25 zusammengefasst.

Die vollständigen Messergebnisse der Versuche aus der Messreihe C sind im Anhang E tabellarisch gelistet. Dokumentiert sind die berechneten Durchdringungskoeffizienten Q der drei Gaskomponenten, HCN, CO und CO<sub>2</sub>, die Bestimmtheitsmaße  $R^2$  der Regressionen sowie die verstrichenen Zeiten bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums (c<sub>HCN,Abbruch</sub> = 50 ppm). Für CO und CO<sub>2</sub> sind deren Konzentrationen zum Zeitpunkt des erreichten Abbruchkriteriums festgehalten.

Gruppe	Konditionierung	Versuch	Bekleidung
	trocken	V41	SAND
	nass	V44	SAND
	trocken	V42	ROT
C.I	nass	V45	ROT
	trocken	V43	BLAU
	nass	V46	BLAU
	trocken	V56	SAND Oberstoff
	feucht	V57	SAND Oberstoff
	nass	V58	SAND Oberstoff
	trocken	V50	SAND Membran
C.II	nass	V51	SAND Membran
	trocken	V52	<i>ROT</i> Membran
	nass	V53	<i>ROT</i> Membran
	trocken	V54	BLAU Membran
	nass	V55	BLAU Membran
	trocken	V47	WALD
	nass	V48	WALD
	feucht	V49	WALD

Tabelle 25: Experimente der Versuchsreihe C.

### 5.5.1 Textilproben und Versuchsdurchführung

Die Präparation und Konditionierung der Flachtextilien sowie der Lagenaufbauten erfolgten analog den Ausführungen unter 5.3.1 und 5.4.1. Für die Untersuchungen wurde ein Gasgemisch mit der folgenden Zusammensetzung verwendet: 200 ppm HCN; 7 Vol.-% CO und 12 Vol.-% CO<sub>2</sub> in Stickstoff. Auch bei den Versuchen der Reihe C entspricht das Erreichen einer HCN-Konzentration von 50 ppm dem Abbruchkriterium.

## 5.5.2 Diskussion Ergebnisse Versuchsreihe C

Der Durchtritt aller drei Gase wurde im *trockenen* sowie im Worst-Case-Fall (*nass*) nachgewiesen. Allerdings unterscheidet sich das Durchdringungsverhalten der Gase bei den *nassen* Textilien untereinander.

Ergänzend zu den Messungen der Permeation des Gasgemisches wurden vereinzelte ausgewählte Proben von Lagenaufbauten nach der Beaufschlagung mit dem Gasgemisch einer Wäsche in destilliertem Wasser unterzogen und dieses hinsichtlich dessen Gehalts an Cyanidionen untersucht.

Das Waschwasser sowohl nasser als auch trockener Textilproben wies einen signifikanten CN<sup>-</sup>-Gehalt auf. Dieser korrelierte mit der beaufschlagten HCN-Konzentration.

Wurden die Proben nach der Beaufschlagung an einem gelüfteten Ort (Laborabzug) gelagert, konnte sofern überhaupt vorhanden, nur noch Bruchteile der ursprünglichen Cyanidionenkonzentrationen nachgewiesen werden.

#### Permeation eines Gasgemisches durch Flachtextilien

Die ermittelten Durchdringungskoeffizienten sowie die Zeiten bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums bei unterschiedlichen Konditionierungen ausgewählter Oberstoffe sind in der Tabelle 26 zusammengefasst.

Tabelle 26: Durchdringungskoeffizienten der einzelnen Gaskomponenten sowie Abbruchzeiten ausgewählter Flachtextilien (Oberstoffe *SAND & WALD*) bei unterschiedlicher Konditionierung; Angaben in Klammern beziehen sich auf die Messungen aus Versuchsreihen A.I und A.II (Permeation von HCN durch trockene und feuchte Flachtextilien).

Versuch	Konditionierung	<b>Q</b> HCN	Qco	$Q_{CO2}$	<i>tAbbruch</i>
		in	in	in	in
		ppm min <sup>-1</sup>	ppm min <sup>-1</sup>	ppm min <sup>-1</sup>	min:s
V56 (SAND)	trocken	61 - 87	29.591 - 39.992	35.360 - 47.786	0:42 - 0:54
		(62 - 66)			(1:03 – 1:09)
V57 (SAND)	feucht	61 - 70	27.683 - 33.058	33.765 - 39.089	0:48 - 0:52
		(46 - 58)			(1:03 – 1:20)
V58 (SAND)	nass	16 - 31	919 - 6.500	1.477 - 7.582	1:50 - 3:39
V47 (WALD)	trocken	62 - 75	29.922 - 31.954	34.476 - 36.851	0:35 – 1:11
		(56 - 58)			(1:07 – 1:13)
V49 (WALD)	feucht	62 - 74	30.396 - 31.606	35.936 - 38.966	0:42 - 1:00
		(47 - 50)			(1:16-1:20)
V48 (WALD)	nass	13	1,3 - 1,7	46 - 52	4:06 - 5:18

Das HCN im Gasgemisch permeiert geringfügig schneller durch die Oberstoffe als die reine 200 ppm-HCN-Stickstoffmischung. Allerdings ist die Permeation der beiden Gasgemische unter Berücksichtigung der Fehlertoleranzen als vergleichbar anzusehen. Bei dem trockenen Oberstoff der Bekleidung *SAND* wird die Abbruchkonzentration von 50 ppm HCN mit dem Gasgemisch ungefähr 25 s früher erreicht. Bei der Bekleidung *WALD* beträgt der durchschnittliche Unterschied 20 s.

Wie unter 5.3.2 herausgearbeitet, kommt es zu einer minimalen Verringerung der Permeationsgeschwindigkeit des HCN mit steigender Feuchtigkeit in den *Sonstigen* Flachtextilien. Dieser Trend wird durch Messungen der Proben im *nassen* Zustand mit dem Gasgemisch eindeutig bestätigt. Bei der Bekleidung *WALD* verfünffacht sich beinah die Zeit bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums durch eine *nasse* Konditionierung. Der Trend lässt sich auf die anderen Gase CO und CO<sub>2</sub> übertragen. Eine denkbare Ursache ist eine durch Wassertropfen hervorgerufene Blockierung der großen Textilporen, die zunächst den Gasdurchtritt verhindern. Während der Nachlaufzeiten ließen sich erneute, zum Teil auch steilere Anstiege der Gaskonzentrationen beobachten, was auf einen verzögerten Durchbruch hinweist. Beispielhaft ist dies für CO bei der Bekleidung *WALD* in Bild 35 dargestellt. Der anfängliche

Durchdringungskoeffizient von durchschnittlich 2 ppm min<sup>-1</sup> erhöht sich auf 85 ppm min<sup>-1</sup> im Durchgang *D*2. Dieses Phänomen beschränkt sich nicht nur auf mit Wasser beladenen Textilien, wie bereits *BI.V25.D2* in Bild 33 zeigt.



Bild 35: Beispielhafte CO-Konzentrationsverläufe mit verzögertem Durchbruch.

Die Durchdringungskoeffizienten des HCN der *trockenen* Membranen (Tabelle 27) besitzen die gleiche Größenordnung beim Gasgemisch wie bei der reinen HCN-Stickstoffmischung. Ein geringer Unterschied ist in den Zeiten *t*<sub>Abbruch</sub> ablesbar. Der HCN-Durchtritt durch die Membranen der Bekleidungen SAND und ROT (jeweils ePTFE) ist bei dem Gasgemisch im Vergleich um zwei Minuten verzögert. Die PU-Membran der Bekleidung *BLAU* zeigt einen gegenteiligen Effekt. Hier ist die Abbruchkonzentration beim Gasgemisch vier Minuten früher erreicht als beim reinen HCN.

Wie ebenfalls bereits unter 5.3.2 herausgestellt, erfahren die Membranen einhergehend mit zunehmender Wasserbeladung einen signifikant beschleunigten HCN-Durchtritt. Unter Berücksichtigung der Vergleichswerte des Konditionierungsschrittes *feucht* (vergleiche V14; V16 und V19 aus Tabelle 21) wird dieser Trend ebenfalls bestätigt.

Auch bei den Gasen  $CO_2$  und CO ist dieser Trend erkennbar, wenn auch weniger ausgeprägt. Bei CO tritt dieser Effekt nur geringfügig auf. Der Durchdringungskoeffizient der Membran der Bekleidung *SAND* erhöht sich um das 5,5fache durch die *nasse* Konditionierung. Trotz der höheren Ausgangskonzentration erhöht sich der Koeffizient für  $CO_2$  nur um das 3,9fache.

#### Experimentelle Untersuchungen

Die Abstufungen der Durchdringung der Gase kann mit deren Wasserlöslichkeit erklärt werden. Während HCN vollständig in Wasser löslich ist [121], besitzt CO<sub>2</sub> bei einer Temperatur von 20 °C eine Löslichkeit von 1.700 mg L<sup>-1</sup> [122]. Von CO lösen sich bei gleicher Temperatur lediglich 24,9 mg L<sup>-1</sup> [123].

Versuch	Konditionierung	Qhcn	Qco	$Q_{CO2}$	<b>t</b> <sub>Abbruch</sub>
		in	in	in	in
		ppm min <sup>-1</sup>	ppm min <sup>-1</sup>	ppm min <sup>-1</sup>	min:s
V50* (SAND)	trocken	5	2	58	12:08 - 12:30
		(4)			(13:37 – 15:06)
V51* (SAND)	nass	24 - 26	6	225 - 230	2:12 - 2:24
V52* ( <i>ROT</i> )	trocken	6	2	72 - 78	8:10-8:13
		(5 - 6)			(9:07 – 11:16)
V53* ( <i>ROT</i> )	nass	12 - 17	6-9	132 - 293	3:30 - 4:53
V54** ( <i>BLAU</i> )	trocken	6	1	35 - 36	9:37 - 9:50
		(4 - 5)			(12:38 – 13:39)
V55 <sup>**</sup> ( <i>BLAU</i> )	nass	25 - 27	4-5	197 - 231	2:06 - 2:12
*ePTFE; **PU					

Tabelle 27: Durchdringungskoeffizienten der Gaskomponenten sowie Abbruchzeiten der Membranen bei unterschiedlicher Konditionierung; Angaben in Klammern beziehen sich auf die Messungen aus Versuchsreihe A.I (Permeation von HCN durch trockene Flachtextilien).

### Permeation eines Gasgemisches durch Lagenaufbauten

Auch bei den Lagenaufbauten zeigen sich keine nennenswerten Unterschiede hinsichtlich der Permeationsgeschwindigkeiten von HCN im Vergleich des Gasgemisches mit dem 200 ppm HCN in Stickstoff, wie in Bild 36 beispielhaft für die Lagenaufbauten der Bekleidung *SAND* dargestellt ist.



Bild 36: HCN-Permeation des Gasgemisches und in reiner Form je mit einer Konzentration von 200 ppm durch den Lagenaufbau der Bekleidung *SAND* (*CI.V41.D2* und *BI.V23.D2*) im Vergleich.

Die Permeation des Dreikomponentengasgemisches (HCN; CO; CO<sub>2</sub>) wurde an den Lagenaufbauten mit den Konditionierungen *trocken* und *nass* untersucht. Die ermittelten Durchdringungskoeffizienten der jeweiligen Gase sowie die Zeiten bis zum Erreichen von  $c_{HCN,Abbruch}$  sind in Tabelle 28 dargestellt.

Versuch	Konditionierung	<b>Q</b> HCN	Qco	$Q_{CO2}$	<i>tAbbruch</i>
		in	in	in	in
		ppm min <sup>-1</sup>	ppm min <sup>-1</sup>	ppm min <sup>-1</sup>	min:s
V41 (SAND)	trocken	5	2 - 3	68 - 70	10:17 - 12:05
V44 (SAND)	nass	22 - 23	6-7	203 - 274	2:29 - 2:43
V42 ( <i>ROT</i> )	trocken	4-5	2 - 4	70 - 93	16:42 - 19:53
V45 ( <i>ROT</i> )	nass	16 - 21	1 - 7	237 - 267	1:43 - 3:42
V43 (BLAU)	trocken	3	1 - 6	17 - 25	24:05 - 28:04
V46 ( <i>BLAU</i> )	nass	2 - 3	< 1 - 2	15 - 97	13:30 - 28:10

Tabelle 28: Durchdringungskoeffizienten der Gaskomponenten sowie Abbruchzeiten der Lagenaufbauten bei unterschiedlicher Konditionierung.

Für den direkten Vergleich der HCN-Permeation zeigt Tabelle 29 die Werte, die mit 200 ppm HCN in Stickstoff ermittelt wurden.

Versuch	Konditionierung	<b>Q</b> <sub>HCN</sub>	t <sub>Abbruch</sub>
		in	in
		ppm min <sup>-1</sup>	min:s
V23 (SAND)	trocken	4 - 5	12:35 - 15:11
V26 (SAND)	feucht	11 – 16	3:33 - 4:59
V24 ( <i>ROT</i> )	trocken	3-4	19:11 - 33:10
V27 ( <i>ROT</i> )	feucht	8 - 21	2:38 - 7:46
V25 ( <i>BLAU</i> )	trocken	2-3	27:34 - 59:57
V28 ( <i>BLAU</i> )	feucht	14	4:00 - 4:13

Tabelle 29: Durchdringungskoeffizienten bei 200 ppm HCN in Stickstoff für die Lagenaufbauten bei unterschiedlicher Konditionierung (Versuchsreihe B).

Beispielhaft ist eine Gegenüberstellung der Konzentrationsverläufe aller drei Gaskomponenten für den Lagenaufbau der Bekleidung *ROT* in Bild 37 dargestellt.



Bild 37: Konzentrationsverläufe von HCN, CO und CO<sub>2</sub> der Permeation durch den Lagenaufbau der Bekleidung *ROT* mit dem Dreikomponentengasgemisch mit der Konditionierung trocken (*C.I.V42.D3*).

Alle drei Gaskomponenten zeigen bei den Untersuchungen zu Beginn einen linearen Anstieg (*Phase 2*). Unabhängig der niedrigsten Ausgangskonzentrationen von HCN, ist hier der steilste Anstieg zu erkennen. Das deutet daraufhin, dass nicht ausschließlich die Triebkraft des chemischen Potentials wirksam ist. Auch strukturelle Eigenschaften der untersuchten Textilien sowie der Moleküle und molekularer Zwischenräume wirken sich auf die Permeation aus. Die Untersuchungen zur Permeation des Gasgemisches durch die Lagenaufbauten wiesen im *trockenen* Zustand keine nennenswerten Unterschiede zum Verhalten gegenüber dem reinen HCN-Gas auf. Die Durchdringungskoeffizienten Q liegen in der gleichen Größenordnung. Die HCN-Abbruchkonzentration wird bei dem Gasgemisch drei bis acht Minuten früher erreicht. In Gegenwart von Feuchtigkeit in den Textilproben zeigt sich mit sich erhöhender Geschwindigkeit der Permeation ein identischer Trend. Allerdings ist ein direkter Vergleich nur bedingt möglich, da die Untersuchungen mit reinem HCN-Gas an *feucht* konditionierten Textilien und die Untersuchungen mit dem Gasgemisch an *nass* konditionierten Textilproben erfolgten. Dennoch lässt sich tendenziell ein schnellerer Gasdurchtritt mit zunehmender Wasserbeladung ableiten. Bezüglich der beiden zusätzlichen Gaskomponenten (CO und CO<sub>2</sub>) verhält es sich ähnlich wie bereits bei den Flachtextilien dargelegt. Während CO sich nur geringfügig schneller durch den Feuchteeinfluss zeigt, ist der Unterschied beim CO<sub>2</sub> signifikant.

Diese Ausführungen gelten für die Lagenaufbauten der Bekleidungen *SAND* und *ROT* uneingeschränkt. Die Bekleidung *BLAU* bildet eine Ausnahme. Unterschiede beim HCN-Durchtritt zeigen sich zwischen *trocken* und *nass* konditionierten Textilien kaum. CO permeiert durch die Wasserbarriere eindeutig langsamer und für CO<sub>2</sub> ist ein Zusammenhang zwischen Permeationsgeschwindigkeit und zunehmender Feuchte nicht eindeutig aus den Messergebnissen ableitbar. Offenbar blockiert die Wasserbeladung ab einem bestimmten Grad den Stoffdurchtritt. Zusätzlich sind die strukturellen Gegebenheiten der einzelnen Stofflagen ebenfalls als Ursache denkbar. Die Bekleidung *BLAU* ist im Vergleich zu *SAND* und *ROT* dicker ausgeführt und unterscheidet sich durch eine PU-Membran, welche nach innen gerichtet ist.

# 6 Bewertung der Ergebnisse

Die Einsatzzeit in der Innenbrandbekämpfung beträgt je nach Schwere der Tätigkeit 20 bis 30 Minuten. In der Regel ist die Einsatzkraft nicht durchgängig der maximalen Konzentration ausgesetzt. Durch das Permeationsverhalten durch die Lagenaufbauten ist davon auszugehen, dass die Einsatzkraft mit der gesamten Körperoberfläche HCN ausgesetzt ist. HCN permeiert bei Raumtemperatur durch die trockene Bekleidung langsam. So ergibt sich gegen Ende der Einsatzzeit eine HCN-Konzentration von etwa 50 ppm unter der Bekleidung. Zusätzliche Faktoren, wie erhöhte Temperatur und Bewegung der Einsatzkraft, werden in den vorliegenden Untersuchungen nicht berücksichtigt. Ausgehend von einer konstanten Belastung der Einsatzkraft ergeben sich für verschiedene real vorkommende Konzentrationen (vgl. Kapitel 2.3) die in Tabelle 30 dargestellten Werte.

Nach Dugard [5] wird hierfür eine Körperoberfläche von 18.500 cm<sup>2</sup> angenommen und mit der ermittelten Aufnahme von 32  $\mu$ g CN<sup>-</sup> h<sup>-1</sup> bei einer Umgebungsbelastung mit 1 ppm HCN in Zusammenhang gesetzt.

Unter der Annahme einer konservativen Metabolisierung von 0,1 mg kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> können folglich bei einer 70 kg-Person 7 mg h<sup>-1</sup> verstoffwechselt werden. Somit ist in den meisten Fällen die Metabolisierungsfähigkeit höher als die über die Haut aufgenommene Menge. Durch verstärkende Faktoren, wie Hautverletzungen und das Vorhandensein von Schweiß, kann die aufgenommene Menge deutlich höher ausfallen. Aufgrund der Wasserlöslichkeit des HCN ist es naheliegend, dass sich dieses sowohl im Schweiß, in Wundflüssigkeiten und im Wasser einer feuchten PSA löst. Auch nach der Beendigung der Brandbekämpfung verbleibt ein Teil des HCN somit gelöst (als Cyanidion; CN<sup>-</sup>) auf der Haut und kann über einen noch längeren Zeitraum betrachtet über jene aufgenommen werden.

Konzentration	Permeation	Vom Körper	Bemerkung
	durch die Haut	aufgenommene Menge	
in ppm	in $\mu g h^{-1}$		
20	640	320 µg	
50	1.600	800 µg	
200	6.400	3,2 mg	Normale Belastung
500	16.000	8 mg	
1.000	32.000	16 mg	
5.500	176.0000	88 mg	Peak nach [32]

Tabelle 30: Berechnete HCN-Aufnahme bei unterschiedlichen Umgebungskonzentrationen auf Basis von Dugard [5].

Zusammenfassend ist bei einem typischen Brandeinsatz das Vorliegen von akuten Vergiftungen unwahrscheinlich, dennoch nicht auszuschließen. Im Falle einer Vergiftung liegt diese voraussichtlich im schwach toxischen Bereich. Bei Bränden mit sehr hohen HCN-Belastungen, wie beispielweise dem in der Einleitung erwähnten Brand in der Leipziger Wollkämmerei, ist es sehr wahrscheinlich, dass hohe Dosen aufgenommen werden und es so zu einer akut toxischen Wirkung kommt. An dieser Stelle sei nochmals auf die russische Studie verwiesen, bei der HCN-Konzentrationen von 7.000 bis 12.000 ppm durch Aufnahme über die Haut tödlich sein können [4, 66].

Auch wenn die Dosen keine akute Vergiftung hervorrufen, stellen sie eine erhöhte Aufnahme dar. Basierend auf der Dosis sind chronische Auswirkungen nicht auszuschließen. Vor allem Einsatzkräfte, die wie in der Realbrandausbildung in feststoffbefeuerten Übungsanlagen häufig mit Brandrauch in Kontakt kommen, sind einem erhöhten Risiko ausgesetzt. Bei Einsätzen, wie der Vegetationsbrandbekämpfung, sind Einsatzzeiten von sechs bis zehn Stunden nicht unwahrscheinlich. Folglich ist bei diesen Einsätzen ebenso mit einer erhöhten Aufnahme zu rechnen. Hinsichtlich der Permeation über einen längeren Zeitraum ist mit einer verstärkten Rauchgasdurchdringung der Textilien zu rechnen, insbesondere auch unter dem Aspekt der vielseitigen Zusammensetzung von Brandrauch.

Unter Berücksichtigung der untersuchten Einsatzbekleidungen kann im Gesamten kein Bekleidungsmodell als besser geeignet bewertet werden. Darüber hinaus ist eine Modifikation der Bekleidung kontraproduktiv. Es gäbe zwar die Möglichkeiten, die Membranen zu modifizieren, was wiederum negativen Einfluss auf den Wasserdampfdurchgang und somit den Tragekomfort hätte. Da die Membranen die Geschwindigkeit der Permeation bestimmen, liegt ein Vorteil von Mehrmembransystemen nahe. Eine konkrete Aussage ist durch die begrenzte Anzahl an Versuchen nicht möglich.

Darüber hinaus sind bisher die höheren Temperaturen im Brandeinsatz und mögliche Veränderungen der Membranen durch thermische Einwirkung oder Verunreinigungen durch Brandrauch nicht betrachtet worden. Es ist zu anzunehmen, dass die Temperatur einen beschleunigenden und Veränderungen der Membranen einen verlangsamenden Faktor darstellen. Die Permeation durch die Einsatzbekleidung ist repräsentativ für die weiteren Bekleidungsteile in der Brandbekämpfung. Während die dünneren Feuerschutzhauben eine schwächere Barriere darstellen, wird die Permeation durch den stärkeren Aufbau der Einsatzstiefel deutlich mehr gehemmt sein. Während des Tragens kommt es zu einer Bewegung der Bekleidungsteile zueinander. An den Überlappungen zwischen Jacke und Hose bildet sich ein zusätzlicher Gasaustausch, der an diesen Stellen eine partiell höhere Belastung erzeugt.

#### Bewertung der Ergebnisse

Für den Standardeinsatz kann eine akute Toxizität als unwahrscheinlich eingestuft werden. Alleinig in seltenen Einsätzen, vorrangig im industriellen Bereich, sind erhöhte Konzentrationen von HCN zu erwarten. In diesen Fällen kann es zu akuten Vergiftungserscheinungen kommen. Die aufgetretenen Cyanidvergiftungen während der Einsätze in der Leipziger Wollkämmerei oder in Providence lassen sich somit auch auf die Aufnahme durch die Haut zurückführen. Hier bleibt anzumerken, dass die Aufbauten der Bekleidungen, die in den besagten Beispielen zum Einsatz kamen, nicht bekannt sind. Inwiefern und in welcher Ausführung Membrantechnologie in den Einsatzbekleidungen eingesetzt waren, ist nicht bekannt. Dennoch sind chronische Folgen einer wiederholten Belastung in niedrigen Dosen nicht auszuschließen.

Wird Einsatzkleidung nach direktem Kontakt mit HCN mit Wasser ausgewaschen, findet sich das Gas in Form von Cyanidionen in signifikanten Mengen in der Lösung wieder. Mit steigender beaufschlagter HCN-Konzentration erhöht sich auch der Anteil im Waschwasser. Das betrifft sowohl *trockene* als auch *nasse* Bekleidungen. Bei Lagerung der beaufschlagten Textilproben an einem gelüfteten Standort verringert sich der im Wasser wiedergefundene Cyanidionenanteil.

#### Empfehlung

Nachweislich ist die PSA mit HCN bzw. mit Cyanid nach den Einsätzen kontaminiert. Insofern ist es zwingend erforderlich, die Einsatzstellenhygiene zu beachten und unmittelbar nach dem Einsatz die PSA (noch vor dem Atemschutz) abzulegen und möglichst an einem gut gelüfteten Ort aufzubewahren, bevor die Reinigung erfolgt. Auch sollte die getragene Einsatzkleidung nur mit persönlichen Schutzmaßnahmen (Nitrilhandschuhe; ABEK-Filtermasken) sowie einer möglichst gasdichten Verpackung gehandhabt werden. Auch ein entsprechender Hinweis als Piktogramm oder sichtbare Notiz zur Gefährlichkeit auf der verpackten PSA ist empfehlenswert. Insbesondere bei der Vegetationsbrandbekämpfung sollten verkürzte Einsatzzeiten, vermehrte Ruhepausen sowie die Verwendung eines, zumindest umluftabhängigen Atemschutzes (z.B. Gasfilter ABEK1 (297), Klasse 1) in

Betracht gezogen werden.

Im Laufe des Alterungsprozesses von Schutzkleidung oder durch mechanische Beschädigungen können Membranen, oft auch unerkannt, beschädigt werden. Das geht mit Einschränkungen ihrer Barrierewirkung einher. Des Weiteren erfolgt die Beschädigung der Membranen ebenso durch Alterung und Wärmeexposition.

Eine regelmäßige Überprüfung der Membranen ist somit empfehlenswert. Dies ist allerdings nur möglich, wenn Revisionsöffnungen eine Inspektion ermöglichen. Das erfordert zukünftig Beschaffungen von Einsatzbekleidungen mit Revisionsöffnungen.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Eine umfangreiche Literaturrecherche belegt die potenzielle Gefährdung von Einsatzkräften durch die Aufnahme von HCN über die Haut bei der Brandbekämpfung. Die Haut stellt eine etwa 100fach stärkere Barriere als bei der Aufnahme über die Atemwege oder die Verdauungsorgane dar. Bei zahlreichen Versuchen wurde die Permeation durch sowohl die einzelnen Stofflagen als auch durch den gesamten Aufbau der Einsatzbekleidung dargestellt. Aus den Ergebnissen folgt, dass die Haut von Einsatzkräften mit signifikanten Mengen von HCN in Kontakt kommen kann. Die Einsatzbekleidung für die Innenbrandbekämpfung nach EN 469 bildet eine, zumindest zeitweilige, Barriere für HCN. Die untersuchte Bekleidung zur Vegetationsbrandbekämpfung stellt durch ihre Einlagigkeit keine wesentliche Barriere für HCN dar.

Allgemein lässt sich festhalten, dass die Einsatzbekleidungen eine zeitweilige Barriere gegenüber HCN bilden, sofern Membranen Bestandteil sind. Die Membranen in den untersuchten Bekleidungen bestanden aus ePTFE beziehungsweise PU.

Generell unterscheiden sich die Einzellagen hinsichtlich ihrer HCN-Durchlässigkeit, insbesondere beim Vergleich zwischen *trockenem* und *feuchtem* Zustand. Während bei den Oberstoffen und Innenfuttermaterialien der HCN-Durchtritt eine geringfügige Abschwächung erfährt, zeigt sich bei den Membranen, unabhängig vom Material, ein gegenteiliger Effekt, welcher im direkten Vergleich ausgeprägter in Erscheinung tritt. Allgenmein verlangsamen Membranen den Gasdurchtritt, zeigen aber bei unterschiedlichen Konditionierungen durchaus auch ein unterschiedliches Verhalten.

Feuchte beeinflusst die Durchlässigkeit am ehesten bei den Membranen, was sich in der Summe auch bei den kompletten Lagenaufbauten widerspiegelt und andere Effekte bei beispielsweise den Oberstoffen vernachlässigbar macht.

Bei den kompletten Lagenaufbauten limitiert die Membran das Permeationsverhalten im trockenen Zustand. Wie auch bei den Einzellagen hat die Feuchte der Bekleidung einen verstärken Einfluss auf die Permeation. Der HCN-Durchtritt erfolgt nach *feuchter* Konditionierung zwei- bis sechsmal schneller als im *trockenen* Zustand, korreliert demnach mit der Wasserbeladung. Hier sind die Unterschiede der Membrantypen nicht mehr eindeutig identifizierbar. Einen Ausnahmefall bildet die Bekleidung *BLAU*. Eine *nasse* Konditionierung wies hier keine weitere Beschleunigung des HCN-Durchtritts auf, wie dies bei den anderen Lagenaufbauten *SAND* und *ROT* der Fall war. Das Membranmaterial (hier PU) sowie die Tatsache, dass bei dieser Bekleidung die Membran nach innen gerichtet verarbeitet ist, kann als Ursache dieser Beobachtung angenommen werden. Die genauen Zusammenhänge sind jedoch nicht abschließend geklärt. Allerdings bezieht sich dieser Punkt auf *nasse*, also innen und außen vollständig mit Wasser durchtränkte, Bekleidung, ein zwar beachtenswerter, jedoch in der Realität so kaum auftretender Fall. Bei *feuchten* und *nassen* Konditionierungen traten reproduzierbare Streuungen auf. Diese weisen auf eine inhomogene Verteilung des applizierten Wassers in den Textilien hin, was durch die chaotischen Faserstrukturen begünstigt wird. Davon abgesehen, war der Trend einer höheren Durchlässigkeit von HCN mit zunehmender Wasserbeladung eindeutig ableitbar.

Des Weiteren können Verunreinigungen der Bekleidung durch Brandrauch die Membran belasten. Es kann unter anderem zu einer Belegung der Mikroporen mit Rauchgasbestandteilen kommen, welche bisher ungeklärte Einflüsse auf die Permeation verursacht.

#### Zusammenfassung und Ausblick

Insgesamt ist die Studienlage zur Belastung von Einsatzkräften durch HCN gering. Als ein Gegenstand zukünftiger Forschung ist die Reservoirwirkung des Wassers innerhalb der Bekleidung anzusehen. Nach aktuellem Stand der Technik soll die Bekleidung nach dem Atemschutzeinsatz zwar direkt abgelegt werden, wird aber oft für einen längeren Zeitraum darüber hinausgetragen. Hinzu kommt die Möglichkeit verzögerter Stoffdurchbrüche, wie sie bei vereinzelten Experimenten beobachtet wurden. Hat sich in den Bekleidungsschichten ein Rauchgasreservoir gebildet, lässt sich dieses Phänomen auch auf andere hautresorptive Rauchgasbestandteile übertragen, sofern diese nicht von Membranen zurückgehalten werden, wie stellenweise bei PAK der Fall. [38] Das sollte unter anderem einen Gegenstand zukünftiger Forschung darstellen. Hier ist vorrangig interessant, wie hoch die Belastung durch innerhalb der Bekleidung gebundenes HCN ist. Dieses kann sowohl über die Haut, aber auch nach dem Ausgasen an der Luft durch die Atemwege aufgenommen werden. Wenn das Wasser innerhalb der Bekleidung verdampft, können sich dort ebenso Cyanide (CN<sup>-</sup>) absetzen. Es ist möglich, dass diese sich durch spätere Schweißeinwirkung wieder lösen.

Es ist davon auszugehen, dass konventionelle Reinigungsverfahren für Feuerwehreinsatzbekleidung Cyanide allein aufgrund ihrer Wasserlöslichkeit entfernen. Dennoch ist eine Überprüfung effektiver Reinigungsverfahren, insbesondere auch in Bezug auf andere Schadstoffe, immer in Betracht zu ziehen.

Anteilig ergibt sich daraus ein dritter zukünftiger Forschungsschwerpunkt, das Zusammenwirken mehrerer Rauchgase. Wie gesehen, treten Rauchgase verschieden schnell durch die Membranen der Einsatzbekleidung. Hier sind neben dem verwendeten HCN, Kohlenstoffmonoxid (CO) und Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) noch weitere Reizstoffe möglich. Bei Verwendung eines Gasgemisches, welches in seiner Zusammensetzung realer Brandrauchzusammensetzung hinsichtlich typischer Verbrennungsgase (HCN, CO und CO<sub>2</sub>) nachempfunden war, konnten zunächst nur geringfügige Unterschiede beim HCN-Durchtritt nachgewiesen werden. Allerdings zeigte sich auch hier ein Zusammenhang zwischen verstärktem HCN-Durchtritt in Kombination mit einer erhöhten Wasserbeladung. Die beiden zusätzlichen Gaskomponenten zeigten einen ähnlichen Trend, wobei sich beim Vergleich aller drei Komponenten untereinander herausstellte, dass der verstärkte Stoffdurchgang mit zunehmender Feuchte mit der Löslichkeit der Komponenten korreliert. Es wurde die synergetisch toxikologische Wirkung von HCN und CO gezeigt. Die genaue toxikologische Zusammenwirkung dieser Stoffe, insbesondere hinsichtlich der Konzentrationen und der Expositionszeiten, ist noch nicht ausreichend erforscht. In diesem Forschungsfeld bedarf es weiterer medizinischer und toxikologischer Datenerhebungen von Brandopfern und im Einsatz beteiligten Einsatzkräften.

Ein weiterer Faktor, der in den vorgestellten Untersuchungen nicht berücksichtigt wurde, ist die Temperatur. Diffusionsvorgänge, die Bestandteil der Permeation sind, unterliegen einer Temperaturabhängigkeit [16]. Bei höheren Temperaturen steigt die Eigenbewegung der Moleküle, wodurch sich die Permeation beschleunigt. Die vorgestellten Versuche wurden in ihrer Gesamtheit bei Raumtemperatur ( $20 \pm 2 \degree C$ ) durchgeführt. Bei der Innenbrandbekämpfung treten an der PSA Temperaturen von mehr als 100 °C auf. Um welche Größenordnung es sich bei diesem stärkeren Stoffdurchtritt in Abhängigkeit der Temperatur handelt, müssen zukünftige Untersuchungen aufzeigen. Darüber hinaus ist auch ein negativer Einfluss einer thermischen Belastung auf die strukturellen Eigenschaften der Textilien, insbesondere der Membranen, mit der größten Barrierewirkung, denkbar.

Einen Einfluss auf die HCN-Durchlässigkeit durch Imprägnierung oder eine mechanische Beanspruchung durch häufiges Waschen der Einsatzkleidung konnte nicht nachgewiesen werden. Durch häufigen Gebrauch der Einsatzkleidung kann es zunehmend zu strukturellen Veränderungen in den Textilien kommen. Für diese Form der mechanischen Beanspruchung waren die Untersuchungen nicht ausreichend. Zum Beispiel wird in den Bereichen der

#### Zusammenfassung und Ausblick

Kniekehlen und der Armbeugen die Einsatzkleidung stärker mechanisch belastet. Das lässt vermuten, dass diese Regionen mit der Zeit einen stärkeren Stoffdurchtritt erlauben. Hier liegt Potential für weiterführende Untersuchungen.

# 8 References

- [1] Mitteldeutscher Rundfunk, "Brandkatastrophe der DDR Feuer in der VEB Wollkämmerei," in.
- [2] Fernsehkombinat und Nina Rothermund., Die schwersten Unglücke der DDR (3). Nur die Stasi kennt die Wahrheit., 2020. Accessed: May 4 2023. [Online]. Available: url: https://www.zdf.de/dokumentation/zdfinfo-doku/die-schwersten-ungluecke-derddr--nur-die-stasi-kennt-die-wahrheit-100.html
- [3] N. Zeißler, Giftige Gase bei verheerendem Großbrand in Leipzig: ,Es hat geknirscht, wir sind über tote Vögel gerollt! '18. Juli 2021., 2021. Accessed: May 4 2023. [Online]. Available: url: https://www. tag24.de/unterhaltung/tv/mdr-lebensretter-giftige-gase-bei-verheerendem-grossbrand-in-der-leipzigerwollkaemmerei-das-knirschen-waren-tote-voegel-2031501
- [4] J. C. Varone, T. N. Warren, K. Jutras, J. Molis, and J. Dorsey, *Report of the Investigation Committee into the Cyanide Poisonings of Providence Firefighters Firefighters*. Unfallbericht International Association of Fire Fighters, 2006. Accessed: May 17 2023. [Online]. Available: http://www.effua.org/wp-content/uplo-ads/2017/09/Report-of-the-Investigation-Committee-into-the-Cyanide-Poisonings-of-Providence-Firefighters.pdf
- [5] P. H. Dugard, "Absorption through the skin: Theory, In vitro techniques and their applications," *Food and Chemical Toxicology*, vol. 24, no. 6, pp. 749–753, 1986, doi: 10.1016/0278-6915(86)90175-4.
- [6] Magdeburger Volkstimme, Drei Verletzte nach Unfall mit giftiger Blausäure, 2018. Accessed: May 4 2023. [Online]. Available: https://www.volksstimme.de/sachsen-anhalt/drei-verletzte-nach-unfall-mit-giftiger-blausaure-913496
- [7] Feuerwehr-Dienstvorschrift 500 Einheiten im ABC-Einsatz, 2022.
- [8] T. Graham, "On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa," *Journal of the Franklin Institute*, vol. 83, no. 1, pp. 39–41, 1867, doi: 10.1016/0016-0032(67)90260-8.
- [9] Oliver Miesbauer, Analytische und numerische Berechnungen zur Barrierewirkung. Dissertation, 2017.
- [10] J. G. Wijmans and R. W. Baker, "The solution-diffusion model: a review," *Journal of Membrane Science*, vol. 107, no. 1, pp. 1–21, 1995, doi: 10.1016/0376-7388(95)00102-I.
- [11] S. A. Stern, "Mechanisms of gas permeation through polymer membranes Summary technical report, January 1986--December 1989. [Poly(alkyl methacrylates), poly-(1-trimethylsylil-1-propyne), and poly(vinyl acetate)].: Technical report," vol. 1990. [Online]. Available: https://doi.org/10.2172/6182255
- [12] Rainer Dahlmann, Edmund Haberstroh und Georg Menges, Menges Werkstoffkunde Kunststoffe, 7th ed.: München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG.
- [13] Wolfgang Demtröder, *Experimentalphysik 3. Atome, Moleküle und Festkörper*, 5th ed.: Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2016.
- [14] Martin Bonnet, Kunststofftechnik: Grundlagen, Verarbeitung, Werkstoffauswahl und Fallbeispiele. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2014.
- [15] D. W. van Krevelen and K. Te Nijenhuis, Eds., Properties of Polymers (Fourth Edition). Amsterdam: Elsevier, 2009.
- [16] A. Fick, "Ueber Diffusion," Ann. Phys., vol. 170, no. 1, pp. 59-86, 1855, doi: 10.1002/andp.18551700105.
- [17] Michael Mach, "Kunststoffrohre f
  ür Erd
  ölanwendungen. Permeations- und Werkstoffeigenschaften," Masterthesis, Montanuniversit
  ät Leoben, 2010.

- [18] John Crank, The Mathematics Of Diffusion, 2nd ed. New York, USA.
- [19] C. E. Rogers, "Permeation of Gases and Vapours in Polymers," in *Polymer Permeability*, J. Comyn, Ed., Dordrecht: Springer Netherlands, 1985, pp. 11–73.
- [20] Stephen W. Webb, Gas Transport in Porous Media: Theory and Applications of Transport in Porous Media. Gas Transport Mechanisms, pp 5-26. Dordrecht: Springer, 2006.
- [21] Evans, R. B., III, G. M. Watson, and E. A. Mason, "Gaseous Diffusion in Porous Media at Uniform Pressure," J. Chem. Phys., vol. 35, no. 6, pp. 2076–2083, 2004, doi: 10.1063/1.1732211.
- [22] S. P. Bakanov and B. V. Derjaguin, "The motion of a small particle in a non-uniform gas mixture," *Discussions of the Faraday Society*, vol. 30, no. 0, pp. 130–138, 1960, doi: 10.1039/DF9603000130.
- [23] Feuerwehrwesen Begriffe, 14011:2018-01, DIN 14011:2018-01, Jan. 2018.
- [24] B. Forell, Ed., Einteilung, Quellterme und Bewertung der akuten Toxizität von Brandrauch: Tagungsband der 58. Jahresfachtagung der vfdb, 2009.
- [25] Klaus Buff and Helmut Greim, "Abschätzung der gesundheitlichen Folgen von Gro
  ßbr
  änden: Literaturstudie Teilbereich Toxikologie," Bonn.
- [26] D. A. Purser and J. L. McAllister, "Assessment of Hazards to Occupants from Smoke, Toxic Gases, and Heat," in SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, M. J. Hurley et al., Eds., New York, NY: Springer New York, 2016, pp. 2308–2428.
- [27] Life-threatening components of fire Guidelines for the estimation of time to compromised tenability in fires, 13571:2012-09, ISO 13571:2012-09, Sep. 2012.
- [28] Björn Bansemer and Wilhelm Wittbecker, "Qualitative und quantitative Rauchgasanalyse mit FTIR-SpektroskopieTechnik und," vfdv Zeitschrift für Forschung Technik und Management im Brandschutz, pp. 93– 98.
- [29] Peter Basmer and Gerhard Zwick, "Einsatzmöglichkeiten eines mobilen Vielkomponenten FT-IR-Gasanalysators bei der Feuerwehr Teil 1 und 2: Brandschutzforschung der Bundesländer," Brandschutzforschung der Bundesländer - Forschungsbericht Nr. 137. Forschungsstelle für Brandschutztechnik an der Universität Karlsruhe (TH), 2004.
- [30] Ghanekar S., Horn G.P., Kesler R.M., Rajasegar R., Yoo J., Lee T., "Quantification of Elevated Hydrogen Cyanide (HCN) Concentration Typical in a Residential Fire Environment Using Mid-IR Tunable Diode Laser," *Applied Spectroscopy*, 77(4), pp. 382–392, 2023. [Online]. Available: doi10.1177/00037028231152498
- [31] Nelson Bryner, Erik Johnsson, and William Pitts, "Carbon Monoxide Production in Compartment Fires: Reduced-Scale Enclosure Test Facility," NISTIR 5568, Dec. 1994. [Online]. Available: https://doi.org/ 10.6028/NIST.IR.5568
- [32] W. D. Woolley and M. M. Raftery, "Smoke and toxicity hazards of plastics in fires," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 1, no. 3, pp. 215–222, 1975, doi: 10.1016/0304-3894(75)80014-8.
- [33] Guido Oliver Kaiser, Die Bedeutung der Zyanwasserstoffintoxikation für die medizinische Akutbehandlung schwerer Brandrauchvergiftungen. Dissertation, 2013.
- [34] Simone Stoll, Cyanidkonzentrationen in Leichenblutproben nach Inhalation von Rauchgasen unterschiedlicher Herkunft. Dissertation, 2017.

- [35] S. Krüger und andere, Ed., Welche stofflichen und energetischen Gefahren gehen von Wohnzimmerbränden aus?: Tagungsband der 61. Jahresfachtagung der vfdb, 2013.
- [36] Alexis F. Rump, Gift-, Chemie- und Brandunfälle: Toxikologie für Notärzte, Rettungsdienst, Feuerwehr und Katastrophenschutz. Stuttgart: Schattauer F.K. Verlag, 1999.
- [37] International Agency for Research on Cancer, *Painting, Firefighting, Shiftwork: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*. Lyon, 2010.
- [38] Frank Schuppe, "Untersuchung und Bewertung der Kontamination von PSA der Feuerwehren bei der Brandbekämpfung in Innenräumen: Brandschutzforschung der Bundesländer," Forschungsbericht Nr. 199, Heyrothsberge, 2021.
- [39] International Agency for Research on Cancer, IARC Monographs evaluate the carcinogenicity of occupational exposure as a firefighter: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Pressemeldung. Lyon, 2022.
- [40] Steven I. Baskin u.a., "Cyanide Poisoning," pp. 371-410, 2008.
- [41] RÖMP Lexikon, Eintrag: Cyanid. [Online]. Available: https://roempp.thieme.de/lexicon/
- [42] H. Sitzmann and A. Schieber, *Blausäure*: Thieme Gruppe, 2012. [Online]. Available: https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-02-01881
- [43] Australian Pesticides and Veterinary Medicines Authority, "Public Release Summary on the Evaluation of the New Active Constituent Ethanedinitrile in the Product Sterigas 1000 Fumigant.: APVMA Product Number P60096," Jun. 2013.
- [44] The MAK-Collection for Occupational Health and Safety, 2012.
- [45] Health Council of the Netherlands, "Hydrogen cyanide, sodium cyanide, and potassium cyanide: Healthbased recommended occupational exposure limits," Den Haag, Oct. 2002.
- [46] R. Baumeister, H. Schievelbein, and G. Zickgraf-Rüdel, "Toxicological and clinical aspects of cyanide metabolism," *Arzneimittelforschung*, 25 (7), pp. 1056–1064, 1975. [Online]. Available: PMID: 1101900
- [47] S. Talmage and G. Rodgers, *Acute Exposure Guideline Levels for Selected Airborne Chemicals*. Appendix
  5. Washington, DC: The National Academies Press, 2002. [Online]. Available: https://doi.org/10.17226/ 10522
- [48] B. Radojičić, "Determination of thiocyanates in urine of workers occupationally exposed to cyanides," *Ar-hiv za higijenu rada i toksikologiju, Vol. 24 No. 3, 1973.*, vol. 1973, 24 (3), pp. 227–232, 1973. [Online]. Available: https://hrcak.srce.hr/clanak/248537
- [49] S. H. E. Ghawabi, M. A. Gaafar, A. A. El-Saharti, S. H. Ahmed, K. K. Malash, and R. Fares, "Chronic Cyanide Exposure: A Clinical, Radioisotope, and Laboratory Study," *British Journal of Industrial Medicine*, vol. 32, no. 3, pp. 215–219, 1975. [Online]. Available: http://www.jstor.org/stable/27723006
- [50] H. Chandra, B. N. Gupta, S. K. Bhargava, S. H. Clerk, and P. N. Mahendra, "Chronic Cyanide Exposure A Biochemical and Industrial Hygiene Study," *J Anal Toxicol*, vol. 4, no. 4, pp. 161–165, 1980, doi: 10.1093/jat/4.4.161.
- [51] J. E. Leeser, J. A. Tomenson, and D. D. Bryson, "A cross-sectional study of the health of cyanide salt production workers," ICI Central Toxicology Laboratory, Cheshire, UK OHS/R/2, 1990.

- [52] A. C. Maehly and Å. Swensson, "Cyanide and thiocyanate levels in blood and urine of workers with lowgrade exposure to cyanide," *Internationales Archiv für Arbeitsmedizin*, vol. 27, no. 3, pp. 195–209, 1970, doi: 10.1007/BF01027416.
- [53] H. L. Hardy, W. M. Jeffries, M. M. Wasserman, and W. R. Waddell, "Thiocyanate Effect Following Industrial Cyanide Exposure," *New England Journal of Medicine*, vol. 242, no. 25, pp. 968–972, 1950, doi: 10.1056/NEJM195006222422502.
- [54] B. Grabois, Monthly Review, September 1954, 1954.
- [55] P. Blanc, M. Hogan, K. Mallin, D. Hryhorczuk, S. Hessl, and B. Bernard, "Cyanide Intoxication Among Silver-Reclaiming Workers," *Journal of American Medical Association (JAMA)*, vol. 253, no. 3, pp. 367– 371, 1985, doi: 10.1001/jama.1985.03350270065023.
- [56] T. Guidotti, "Acute Cyanide Poisoning in Prehospital Care: New Challenges, New Tools for Intervention," *Prehospital and Disaster Medicine*, vol. 21, S2, 40-48, 2006, doi: 10.1017/S1049023X00015892.
- [57] T. C. Marrs and J. P. Thompson, "The efficacy and adverse effects of dicobalt edetate in cyanide poisoning," *Clinical Toxicology*, vol. 54, no. 8, pp. 609–614, 2016, doi: 10.1080/15563650.2016.1186804.
- [58] K. Thakkar and G. Billa, "Treatment of vitamin B12 deficiency–Methylcobalamine? Cyancobalamine? Hydroxocobalamin?—clearing the confusion," *European Journal of Clinical Nutrition*, vol. 69, no. 1, pp. 1–2, 2015, doi: 10.1038/ejcn.2014.165.
- [59] F. J. Baud *et al.*, "Elevated Blood Cyanide Concentrations in Victims of Smoke Inhalation," *New England Journal of Medicine*, vol. 325, no. 25, pp. 1761–1766, 1991, doi: 10.1056/NEJM199112193252502.
- [60] K. Ooi, "Related Topic: Chemical Permeation Through Impaired Skin," in Skin Permeation and Disposition of Therapeutic and Cosmeceutical Compounds, K. Sugibayashi, Ed., Tokyo: Springer Japan, 2017, pp. 87–91. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/978-4-431-56526-0\_6
- [61] K. Sugibayashi, Ed., *Skin Permeation and Disposition of Therapeutic and Cosmeceutical Compounds*. Tokyo: Springer Japan, 2017.
- [62] Sgbeer, Sgchemazeichnung der menschlichen Haut. Lizenz CC BY-SA 3.0. [Online]. Available: https:// upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/a1/Schemazeichnung\_haut.svg (accessed: May 24 2023).
- [63] S. Gaskin *et al.*, "Chlorine and hydrogen cyanide gas interactions with human skin: In vitro studies to inform skin permeation and decontamination in HAZMAT incidents," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 262, pp. 759–765, 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.09.040.
- [64] Ferdinand Flury and Franz Zernik, Schädliche Gase: Dämpfe, Nebel, Rauch- und Staubarten, 1st ed. Berlin, Heidelberg: Springer, 1931. [Online]. Available: https://doi.org/10.1007/978-3-642-49863-3
- [65] B. Ballantyne, "Toxicology and Hazard Evaluation of Cyanide Fumigation Powders," *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, vol. 26, 5-6, pp. 325–335, 1988, doi: 10.1080/15563658809167097.
- [66] World Health Organization, Ed., "Hydrogen cyanide and cyanides: Concise International Chemical Assessment Document 61," Jan. 2004.
- [67] Drägerwerk AG & Co. KGaA, Ed., Understanding the Toxic Twins, Erstelldatum unbekannt. [Online]. Available: nicht mehr verfügbar
- [68] H.P. Breen, S.A. Isserles, J. Westley, M. Roizen, and U.Z. Taitelman., "Combined Carbon Monoxide and Cyanide Poisoning: A Place for Treatment?," *Anesthesia & Analgesia IARS*, vol. 80, no. 4, 1995. [Online].

Available: https://journals.lww.com/anesthesia-analgesia/Fulltext/1995/04000/Combined\_Carbon\_Monoxide\_and\_Cyanide\_Poisoning\_\_A.4.aspx

- [69] M. Eckstein and P. M. Maniscalco, "Focus on Smoke Inhalation—The Most Common Cause of Acute Cyanide Poisoning," *Prehospital and Disaster Medicine*, 21(S2), 49-55, 2006, doi: 10.1017/S1049023X00015909.
- [70] Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), MAK- und BAT-Werte-Liste 2022. Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte. Mitteilung 58. [Online]. Available: doi: 10.34865/mbwl\_2022\_deu
- [71] The MAK-Collection for Occupational Health and Safety, Ed., *Hydrogen cyanide, potassiumcyanide and sodium cyanide*: Wiley-VCH, 2012. [Online]. Available: DOI 10.1002/3527600418
- [72] U.S. Occupational Safety und Health Administration, "HYDROGEN CYANIDE / Occupational Safety and Health Administration," Dec. 2020. Accessed: May 25 2023. [Online]. Available: url: https://www.osha.gov/chemicaldata/559
- [73] Umweltbundesamt, "AEGL Störfallbeurteilungswerte: Definition und Methodik / Umweltbundesamt," Aug. 2013. Accessed: May 25 2023. [Online]. Available: https://www.umweltbundesamt.de/aegl-stoerfallbeurteilungswerte-organisation?parent=14618
- [74] Umweltbundesamt, "AEGL Störfallbeurteilungswerte: Organisation und Geschichte / Umweltbundesamt," Aug. 2013. Accessed: May 25 2023. [Online]. Available: https://www.umweltbundesamt.de/aeglstoerfallbeurteilungswerte-organisation?parent=14618
- [75] Bewertung von Schadstoffkonzentrationen im ABC-Einsatz mit C-Gefahrstoffen, vfdb Richtlinie10/01:2022-04, Apr. 2022.
- [76] Unfallverhütungsvorschrift Feuerwehr, DGUV Regel 49, Jun. 2018.
- [77] Feuerwehren, DGUV Regel 105-049, Jun. 2018.
- [78] Auswahl von persönlicher Schutzausrüstung für Einsätze bei der Feuerwehr, DGUV Information 205-014, Sep. 2016.
- [79] Feuerwehrschutzkleidung Tipps für Beschaffer und Benutzer, DGUV Information 205-020, Oct. 2012.
- [80] Schutzkleidung für die Feuerwehr Leistungsanforderungen für Schutzkleidung für Tätigkeiten der Feuerwehr, DIN EN 469:2020-12, Dec. 2020.
- [81] Bundesministerium f
  ür Ern
  ährung und Landwirtschaft, Aktuelles aus der Waldbrandstatistik 2021. [Online]. Available: https://www.bmel-statistik.de/forst-holz/waldbrandstatistik/
- [82] Deutscher Feuerwehrverband (DFV), Persönliche Schutzausrüstung für die Feuerwehren vor dem Hintergrund neuer Herausforderungen: Fachempfehlung Nr. 67. [Online]. Available: https://www.feuerwehrverband.de/app/uploads/2021/03/DFV-AGBF-Fachempfehlung\_PSA\_Feuerwehr\_210326.pdf (accessed: May 25 2023).
- [83] Schutzkleidung für die Feuerwehr Laborprüfverfahren und Leistungsanforderungen für Schutzkleidung für die Brandbekämpfung im freien Gelände, DIN EN 15614:2007-09, Sep. 2007.
- [84] Schutzkleidung für die Feuerwehr Laborprüfverfahren und Leistungsanforderungen für Schutzkleidung für die Brandbekämpfung im freien Gelände, DIN EN 15384:2022-04, Apr. 2022.
- [85] Schutzkleidung Schutz gegen Flammen Pr
  üfverfahren f
  ür die begrenzte Flammenausbildung (ISO 15025:2016), DIN EN ISO 15025:2017-04, Apr. 2017.

- [86] Manuel Fabrizio, Ulrich Cimolino, Jörg Lange-Hegermann, and Christian Pannier, *Einsatzpraxis: Persönliche Schutzausrüstung für die Feuerwehr und anderen Hilfsorganisationen*, 1st ed. Heidelberg, München, Landsberg, Frechen, Hamburg: ecomed Sicherheit - Verlagsgruppe Hüthig, Jehle, Rehm, 2014.
- [87] Petra Susanne Morre, Chemie der Textilfasern. Diplomarbeit. Karl-Franzens-Universität Graz, 2016.
- [88] P. I. Dolez, S. Marsha, and R. H. McQueen, "Fibers and Textiles for Personal Protective Equipment: Review of Recent Progress and Perspectives on Future Developments," *Textiles*, vol. 2, no. 2, pp. 349–381, 2022, doi: 10.3390/textiles2020020.
- [89] Hans-J. Koslowski, Chemiefaser-Lexikon: Begriffe, Zahlen und Handelsnamen, 11th ed. Frankfurt am Main: Deutscher Fachverlag.
- [90] DuPont de Nemours (Deutschland) GmbH, Was ist Kevlar®? [Online]. Available: https://www.dupont.de/ kevlar/what-is-kevlar.html
- [91] G. M. Gonzalez *et al.*, "para-Aramid Fiber Sheets for Simultaneous Mechanical and Thermal Protection in Extreme Environments," *Matter*, vol. 3, no. 3, pp. 742–758, 2020, doi: 10.1016/j.matt.2020.06.001.
- [92] DuPont de Nemours (Deutschland) GmbH, Was ist Nomex®? [Online]. Available: https://www.dupont.de/ nomex/what-is-nomex.html
- [93] Jeffrey C. Moreland, Production and characterization of aramid copolymer fibers for use in cut protection. Dissertation, 2010.
- [94] Inc. PBI Performance Products, About PBI / pbiproducts. [Online]. Available: https://www.pbi-int.com/de/ about-pbi
- [95] Sara J. Kadolph, Textiles, 11th ed.: Pearson, 2013.
- [96] Aramex-Garne GmbH Glossar, *About PBI / pbiproducts*. [Online]. Available: http://www.aramex-garne.de/glossar.html
- [97] K. Varga, M. Noisternig, U. Griesser, L. Aljaz, and T. Koch, "Thermal and sorption study of flame-resistant fibers," *Lenzinger Berichte*, vol. 89, pp. 50–59, 2011.
- [98] Textile Faserstoffe Faser- und Herstellungsformen, DIN 60001-2:1990-10, Oct. 1990.
- [99] Thomas Meyer zur Capellen, *Lexikon der Gewebe*, 2nd ed. Frankfurt am Main: Deutscher Fachverlag, 2001.
- [100] DEVA FM, Schutzkleidung für Feuerwehrleute TIGER MATRIX: Benutzerinformationen. Persönliche Schutzausrüstung der III. Kategorie. [Online]. Available: https://deva-fm.cz/wp-content/uploads/2022/02/ tiger\_matrix\_de.pdf (accessed: May 25 2023).
- [101] Robin Burek, "Zusammenführung und Bewertung bestehender Erkenntnisse zur toxikologischen Relevanz von Cyanwasserstoff für Einsatzkräfte der Feuerwehr bei der Brandbekämpfung: Masterthesis," Otto-von-Guericke Universität, Magdeburg, 2023.
- [102] P. Wiertz and H. Fuchs, "Einführung," in *Vliesstoffe*, 2012, pp. 1–17.
- [103] H. Beier et al., "Vliesstoffe für technische Anwendungen," in Vliesstoffe, 2012, pp. 539-637.
- [104] Hans-Karl Rouette, Wörterbuch der Textilveredelung: Springer Verlag, 2002.
- [105]R. Nayak, S. Houshyar, and R. Padhye, "Recent trends and future scope in the protection and comfort of fire-fighters' personal protective clothing," *Fire Science Reviews*, vol. 3, pp. 1–19, 2014, doi: 10.1186/s40038-014-0004-0.

- [106] S. Ebnesajjad, Ed., *Expanded PTFE Applications Handbook : Plastics Design Library*. Oxford: William Andrew Publishing, 2017.
- [107] Lexikon der Geowissenschaften, Wasserchemismus. [Online]. Available: https://www.spektrum.de/lexikon/geowissenschaften/wasserchemismus/17968
- [108] Industrieverband Hygiene und Oberflächenschutz (IHO), Fluorcarbonharz-Imprägnierung für Persönliche Schutzausrüstung. [Online]. Available: https://www.iho.de/aktuell/fluorcarbonharz-impraegnierung-fuerpersoenliche-schutzausruestung/
- [109] W. L. Gore & Associates GmbH, Bekleidung für die Brandbekämpfung / Gore-Tex Professional. [Online]. Available: https://www.goretexprofessional.com/de/technologien/gore-tex-crosstech/bekleidung-fuer-diebrandbekaempfung
- [110] TEXPORT® GmbH, Technologie im Überblick. [Online]. Available: https://www.texport.at/de/technologie/technologie-im-ueberblick/
- [111] Grace Campbell u.a., Finding Safer Alternatives to the PFAS-free Moisture Barrier in Structural Firefighting Gear. Berkeley, 2022.
- [112] Schutzkleidung für die Feuerwehr Anforderungen und Prüfverfahren für Feuerschutzhauben für die Feuerwehr, DIN EN 13911:2017-11, Nov. 2017.
- [113] Feuerwehrschutzhandschuhe, DIN EN 659:2008-06, Jun. 2008.
- [114] Schuhe für die Feuerwehr, DIN EN 15090:2012-04, Apr. 2012.
- [115] Sandra Wegner, Christoph Vogel, Daniel Butscher, Michael Neske, "Untersuchungen zur Reduzierung der thermophysiologischen und psychologischen Belastung für Einsatzkräfte durch Feuerwehrschutzkleidung," Forschungsbericht - Landesforschung, Institut für Brand und Katastrophenschutz Heyrothsberge, Heyrothsberge:, Jun. 2022.
- [116]LHD Group Deutschland GmbH, Feuerwehr Schutz- & Dienstbekleidung: Produkt- / Materialienkatalog. [Online]. Available: https://www.lioninternational.com/fileadmin//LION/Downloads/rz\_lhd\_produktkatalog\_lion\_2018\_materialangaben\_doppel.pdf
- [117] Hubert Schmitz GmbH, HUNTER S-GARD. [Online]. Available: https://www.s-gard.de/produkte/einsatzkleidung/hunter/#top
- [118] HB Protective Wear GmbH & Co.KG., Gesamtkatalog 2022 Protective Wear. [Online]. Available: https:// www.furter.com/images/blaetter-kataloge/hb%20gesamtkatalog%202022/html5/182-183/
- [119] Ursula Seliger, Sandra Wegner, Jan Voigt-Jungton, "Untersuchung der Diffusion von Kohlenstoffmonoxid durch Baustoffe," Forschungsbericht - Landesforschung, Institut f
  ür Brand und Katastrophenschutz Heyrothsberge, Heyrothsberge:, May. 2019.
- [120] "The Materials Project. Materials Data on HCN by Materials Project. United States: N. p., 2020. Web. doi:10.17188/1280420.,"
- [121]DGUV, GESTIS Stoffdatenbank: HCN. [Online]. Available: https://gestis.dguv.de/ (accessed: Aug. 9 2023).
- [122] Internet Archive, Carbon Dioxide Solubility in Water. [Online]. Available: http://jcbmac.chem.brown.edu/ myl/hen/carbondioxideHenry.html (accessed: Aug. 9 2023).
- [123] DGUV, GESTIS Stoffdatenbank: CO. [Online]. Available: https://gestis.dguv.de/ (accessed: Aug. 9 2023).

# Abbildungsverzeichnis

Bild 1: Schematische Darstellung der drei Teilschritte der Permeation nach dem Lösungs-Diffusions-Modell. [8]
Bild 2: Wichtige Leitkomponenten im Brandrauch: (a) im Rauchgasspektrum von Polyamid 6 und (b)
Absorptionsbereiche verschiedener Rauchgasbestandteile; modifiziert nach Basmer und Wittbecker [28]9
Bild 3: Zeitliche Änderung (in Minuten) der CO- und HCN-Konzentrationen, angegeben in Vol-%, beim Brand
von Polyurethan im Großversuch; Daten nach Woolley [32], modifiziert nach Rump [36] und Kaiser [33]10
Bild 4: Grundlagen der Cyanid-Antidot-Therapie; modifiziert nach Baskin. [40]18
Bild 5: Schematische Darstellung der drei Schichten der menschlichen Haut inklusive der Sinneszellen und
Drüsen, entnommen aus [62]
Bild 6: Fallgruppen und CN <sup>-</sup> -Konzentrationen in Herzblutproben; entnommen von Stoll. [34]26
Bild 7: Fallgruppen und CO-Hb-Konzentrationen in Herzblutproben; entnommen von Stoll. [34]26
Bild 8: Chemische Strukturformel von Polybenzimidazol
Bild 9: Gewebe eines sandfarbenen Oberstoffes; (a) Aufnahme in Normalgröße und mikroskopische Aufnahme
bei (b) 100-facher Vergrößerung und (c) 500-facher Vergrößerung [101]
Bild 10: Gewebe eines Aramidvlieses; (a) Aufnahme in Normalgröße und mikroskopische Aufnahme bei (b) 100-
facher Vergrößerung und (c) 500-facher Vergrößerung [101]
Bild 11: Funktionsweise von hydrophiler (a) und mikroporöser Membran (b). [101]35
Bild 12: Aufnahmen einer ePTFE-Membran mittels Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskop (REM) zur
Darstellung der Oberflächenbeschaffenheit [101]
Bild 13: Aufnahmen einer PU-Membran mittels Lichtmikroskop und REM zur Darstellung der
Oberflächenbeschaffenheit [101]
Bild 14: Aufbau einer dreilagigen Feuerwehrschutzkleidung und Funktion der einzelnen Schichten am Beispiel
Gore-Tex® Crosstech® Fireblocker, Abbildung modifiziert nach [109]
Bild 15: Aufbau einer zweilagigen Feuerwehrschutzkleidung und Funktion der einzelnen Schichten am Beispiel
Gore-Tex® Crosstech® Flameliner, Abbildung modifiziert nach [109]
Bild 16: Aufbau einer Feuerwehrschutzkleidung mit Abstandshaltertechnik am Beispiel Gore-Tex® Crosstech®
Airlock®, Abbildung modifiziert nach [109]40
Bild 17: Aufbau einer Feuerwehrschutzkleidung mit Multimembransystem und Funktion der einzelnen Schichten
am Beispiel Gore-Tex® Crosstech® Parallon®, Abbildung modifiziert nach [109]40
Bild 18: Lichtbildaufnahmen bei unterschiedlichen Vergrößerungen der Flachtextilien der Bekleidung SAND; (a-
c) Oberstoff; (d-f) Zwischenlage; (g-i) Membran; (j-k) Innenfutter. [101]44
Bild 19: Lichtbildaufnahmen bei unterschiedlichen Vergrößerungen der Flachtextilien der Bekleidung ROT; (a-c)
Oberstoff; (d-f) Membran; (g) Trägermaterial; (n-j) Innenfutter. [101]46
Bild 20: Lichtbildaufnahmen bei unterschiedlichen Vergrößerungen der Flachtextilien der Bekleidung BLAU; (a-
c) Oberstoff; (d-g) Membran und Trägerstoff; (h-l) Innenfutter. [101]48
Bild 21: Lichtbildaufnahmen der Flachtextilien (a) Oberstoff sowie (b) Futter der Bekleidung WALD.[101]49
Bild 22: Versuchsaufbau als (a) bildliche Darstellung und (b) Schnittplan; die Markierungen A und B definieren
die Auflageflächen der Dichtungen in den gleichnamigen Versuchsreihen [101].

## Abbildungsverzeichnis

Bild 23: Gasflussschema für die Messung der Permeation durch Flachtextilien und Bekleidungssysteme [101]. 52
Bild 24: (links) zeitlicher Anstieg der Cyanwasserstoffkonzentration (Versuch A.I.V08.D1); (rechts) Darstellung
der Durchbruchszeit und Bestimmung des Durchdringungskoeffizienten mittels linearer Regression52
Bild 25: Gasflussschema für die Messung des zeitlichen Anstieges der Cyanwasserstoffkonzentration in der oberen
Kammer (V00), modifiziert nach [101]54
Bild 26: Zeitlicher Anstieg der Cyanwasserstoffkonzentration innerhalb der oberen Kammer (V00)54
Bild 27: Gegenüberstellung je eines Versuchsdurchganges für die einzelnen Flachtextilien der Bekleidung ROT;
als Referenz dient der Konzentrationsanstieg in der oberen Kammer (V00, rote Kurve) [101]57
Bild 28: Fotoaufnahme des Stoffes DuPont <sup>™</sup> Nomex <sup>®</sup> Comfort Ripstop im Gegenlicht zur Darstellung von
Löchern innerhalb des Flachtextils [101]58
Bild 29: Gegenüberstellung der feuchten Membranen (oben und Mitte: ePTFE; A.II.V14, A.II.V16 und unten: PU;
<i>A.II.V19</i> ) [101]60
Bild 30: Unterschiedlich starke Durchfeuchtung der Trägerstoffe der ePTFE-Membranen; (a) Bekleidung SAND
und (b) Bekleidung <i>ROT</i> [101]61
Bild 31: Ergänzende Untersuchungen zum Feuchteeinfluss der ePTFE-Membranen der Bekleidungen SAND
(oben) und <i>ROT</i> (unten) [101]62
Bild 32: Präparation des Lagenaufbaus durch (a) Butyldichtband zwischen den Flachtextilien und (b) Aufbringen
von Passringen auf den Außenseiten [101]63
Bild 33: Graphische Auswertung der Messergebnisse der Lagenaufbauten Versuchsgruppe B.I ohne
Vorkonditionierung der Bekleidungen SAND (oben), ROT (mittig) und BLAU (unten) [101]66
Bild 34: Vergleich feuchter Lagenaufbauten (B.II) mit dem nichtkonditionierten Aufbau (B.I.V23.D2) der
Bekleidung SAND [101]67
Bild 35: Beispielhafte CO-Konzentrationsverläufe mit verzögertem Durchbruch71
Bild 36: HCN-Permeation des Gasgemisches und in reiner Form je mit einer Konzentration von 200 ppm durch
den Lagenaufbau der Bekleidung SAND (CI.V41.D2 und BI.V23.D2) im Vergleich
Bild 37: Konzentrationsverläufe von HCN, CO und CO2 der Permeation durch den Lagenaufbau der Bekleidung
ROT mit dem Dreikomponentengasgemisch mit der Konditionierung trocken (C.I.V42.D3)
Bild 38: Versuchsreihe A: Graphische Darstellung der Messergebnisse [101]I
Bild 39: Versuchsreihe B: Graphische Darstellung der Messergebnisse

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 2: Chemische, physikalische, biologische und ökologische Eigenschaften von Blausäure. [40]       12         Tabelle 3: Beobachtete Symptome, hervorgerufen durch berufliche HCN-Exposition bei unterschiedlichen       15         Tabelle 4: Potentielle letale Dosen von Cyanwasserstoff bzw. Cyanid.       16         Tabelle 5: Interpretation von Blutzyanidspiegeln nach Kaiser; entnommen aus [33]       16         Tabelle 6: Asswirkungen einer HCN-Exposition auf den menschlichen Körper in Abhängigkeit der Konzentration, entnommen aus [33]       17         Tabelle 7: Cyanidkonzentration im Blut bei Opfern von Rauchgasinhalation, nach Baud et al. [59]       20         Tabelle 8: Zusammenfassung der Diffusionsparameter für die Absorption von CN <sup></sup> und HCN durch die menschliche Haut aus wässriger Lösung, entnommen aus Dugard [5].       23         Tabelle 9: Auswirkungen der kontrollierten Exposition des Menschen gegenüber HCN-Gas, entnommen von Dugard [5]. Beobachtungen von Flury und Zernik. [64]       23         Tabelle 10: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse von Stoll. [34]       27         Tabelle 12: Darstellung der wichtigsten Einstufungen von Brandschutzbekleidung nach DIN EN 469 in der alten Fassung von 2002 und in der neuen Fassung von 2022. [80]       31         Tabelle 13: Vorkonditionierung der verwendeten Bekleidungsproben.       42         Tabelle 15: Stofflagenaufbau der Bekleidung <i>SA/D</i> und deren Zusammensetzung. [116]       47         Tabelle 15: Stofflagenaufbau der Bekleidung <i>SA/D</i> und deren Zusammensetzung. [116]       47 <th>Tabelle 1: Leitkomponenten f</th>	Tabelle 1: Leitkomponenten f
Tabelle 3: Beobachtete Symptome, hervorgerufen durch berufliche HCN-Exposition bei unterschiedlichen       Konzentrationen; entnommen aus [47].       15         Tabelle 4: Potentielle letale Dosen von Cyanwasserstoff bzw. Cyanid.       16         Tabelle 5: Interpretation von Blutcyanidspiegeln nach Kaiser; entnommen aus [33].       16         Tabelle 6: Auswirkungen einer HCN-Exposition auf den menschlichen Körper in Abhängigkeit der Konzentration;       17         Tabelle 7: Quaitkonzentration im Blut bei Opfern von Rauchgasinhalation, nach Baud et al. [59].       20         Tabelle 8: Zusammenfassung der Diffusionsparameter für die Absorption von CN <sup>-</sup> und HCN durch die menschliche Haut aus wässriger Lösung, entnommen aus Dugard. [5].       23         Tabelle 9: Auswirkungen der kontrollierten Exposition des Menschen gegenüber HCN-Gas, entnommen von Dugard [5], Beobachtungen von Flury und Zernik. [64].       23         Tabelle 10: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse von Stoll. [34].       27         Tabelle 11: Zusammenfassung der vächtigsten Einstufungen von Brandschutzbekleidung nach DIN EN 469 in der alten Fassung von 2007 und in der neuen Fassung von 2022. [80]       31         Tabelle 13: Vorkonditionierung der verwendeten Bekleidung, <i>SAND</i> und deren Zusammensetzung. [116].       43         Tabelle 14: Stofflagenaufbau der Bekleidung <i>BLAU</i> und deren Zusammensetzung. [116].       47         Tabelle 15: Stofflagenaufbau der Bekleidung <i>BLAU</i> und deren Zusammensetzung. [116].       47         Tabelle 16: Stofflagenaufbau der Bekleidung <i>BLAU</i> und	Tabelle 2: Chemische, physikalische, biologische und ökologische Eigenschaften von Blausäure. [40]
Konzentrationen; entnommen aus [47].       15         Tabelle 4: Potenticlle letale Dosen von Cyanwasserstoff bzw. Cyanid.       16         Tabelle 5: Interpretation von Blutzyanidspiegeln nach Kaiser; entnommen aus [33].       16         Tabelle 6: Auswirkungen einer HCN-Exposition auf den menschlichen Körper in Abhängigkeit der Konzentration; entnommen aus [33].       17         Tabelle 7: Cyanidkonzentration im Blut bei Opfern von Rauchgasinhalation, nach Baud et al. [59].       20         Tabelle 8: Zusammenfassung der Diffusionsparameter für die Absorption von CN <sup>-</sup> und HCN durch die menschliche Haut aus wässriger Lösung, entnommen aus Dugard. [5].       23         Tabelle 9: Auswirkungen der kontrollierten Exposition des Menschen gegenüber HCN-Gas, entnommen von Dugard [5], Beobachtungen von Flury und Zernik. [64].       23         Tabelle 10: Zusammenfassung der AEGL-Werte für HCN; in Klammern Toxicity Endpoints, entnommen von Talmage und Rodgers. [47].       29         Tabelle 11: Zusammenfassung der vakelgen Einstufungen von Brandschutzbekleidung nach DIN EN 469 in der alten Fassung von 2007 und in der neuen Fassung von 2022. [80]       31         Tabelle 13: Vorkonditionierung der verwendeten Bekleidungsproben       42         Tabelle 14: Stofflagenaufbau der Bekleidung <i>BLAU</i> und deren Zusammensetzung. [116]       43         Tabelle 15: Stofflagenaufbau der Bekleidung <i>BLAU</i> und deren Zusammensetzung. [116]       47         Tabelle 16: Stofflagenaufbau der Bekleidung <i>BLAU</i> und deren Zusammensetzung. [116]       47	Tabelle 3: Beobachtete Symptome, hervorgerufen durch berufliche HCN-Exposition bei unterschiedlichen
Tabelle 4: Potenticlle letale Dosen von Cyanwasserstoff bzw. Cyanid.       16         Tabelle 5: Interpretation von Blutcyanidspiegeln nach Kaiser; entnommen aus [33].       16         Tabelle 6: Auswirkungen einer HCN-Exposition auf den menschlichen Körper in Abhängigkeit der Konzentration;       17         Tabelle 7: Cyanidkonzentration im Blut bei Opfern von Rauchgasinhalation, nach Baud et al. [59].       20         Tabelle 8: Zusammenfassung der Diffusionsparameter für die Absorption von CN <sup>-</sup> und HCN durch die menschliche Haut aus wäsriger Lösung, entnommen aus Dugard. [5].       23         Tabelle 9: Auswirkungen der kontrollierten Exposition des Menschen gegenüber HCN-Gas, entnommen von Dugard [5], Beobachtunger von Flury und Zernik. [64].       23         Tabelle 10: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse von Stoll. [34].       27         Tabelle 11: Zusammenfassung der wichtigsten Einstufungen von Brandschutzbekleidung nach DIN EN 469 in der alten Fassung von 2007 und in der neuen Fassung von 2002. [80].       31         Tabelle 12: Darstellung der wichtigsten Einstufungen von Brandschutzbekleidung nach DIN EN 469 in der alten Fassung von 2007 und in der neuen Fassung Von 2007 und in der Bekleidung <i>SAND</i> und deren Zusammensetzung. [116].       43         Tabelle 13: Vorkonditionierung der verwendeten Bekleidungsproben.       42         Tabelle 14: Stofflagenaufbau der Bekleidung <i>BAND</i> und deren Zusammensetzung. [116].       45         Tabelle 15: Stofflagenaufbau der Bekleidung <i>BANU</i> un	Konzentrationen; entnommen aus [47]15
Tabelle 5: Interpretation von Blutcyanidspiegeln nach Kaiser; entnommen aus [33].       16         Tabelle 6: Auswirkungen einer HCN-Exposition auf den menschlichen Körper in Abhängigkeit der Konzentration;       17         Tabelle 7: Cyanidkonzentration im Blut bei Opfern von Rauchgasinhalation, nach Baud et al. [59].       20         Tabelle 8: Zusammenfassung der Diffusionsparameter für die Absorption von CN' und HCN durch die       23         Tabelle 9: Auswirkungen der kontrollierten Exposition des Menschen gegenüber HCN-Gas, entnommen von       23         Dugard [5], Beobachtungen von Flury und Zernik. [64].       23         Tabelle 10: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse von Stoll. [34]       27         Tabelle 11: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse von Stoll. [34]       27         Tabelle 12: Darstellung der wichtigsten Einstufungen von Brandschutzbekleidung nach DIN EN 469 in der alten       29         Tabelle 13: Vorkonditionierung der verwendeten Bekleidungsproben.       42         Tabelle 13: Vorkonditionierung der verwendeten Bekleidungsproben.       42         Tabelle 15: Stofflagenaufbau der Bekleidung <i>RAD</i> und deren Zusammensetzung. [116, 117]       45         Tabelle 16: Stofflagenaufbau der Bekleidung <i>BLAU</i> und deren Zusammensetzung. [116]       47         Tabelle 19: Stofflagenaufbau der Bekleidung <i>BLAU</i> und deren Zusammensetzung. [116]       45         Tabelle 19: Experimente der Versuchsreihe A.       56         Tabelle 19: Exp	Tabelle 4: Potentielle letale Dosen von Cyanwasserstoff bzw. Cyanid.    16
Tabelle 6: Auswirkungen einer HCN-Exposition auf den menschlichen Körper in Abhängigkeit der Konzentration:       17         Tabelle 7: Cyanidkonzentration im Blut bei Opfern von Rauchgasinhalation, nach Baud et al. [59]       20         Tabelle 8: Zusammenfassung der Diffusionsparameter für die Absorption von CN <sup>-</sup> und HCN durch die       23         Tabelle 9: Auswirkungen der kontrollierten Exposition des Menschen gegenüber HCN-Gas, entnommen von       23         Tabelle 9: Auswirkungen der kontrollierten Exposition des Menschen gegenüber HCN-Gas, entnommen von       27         Tabelle 10: Zusammenfassung der AEGL-Werte für HCN; in Klammern Toxicity Endpoints, entnommen von       27         Tabelle 11: Zusammenfassung der AEGL-Werte für HCN; in Klammern Toxicity Endpoints, entnommen von       29         Tabelle 12: Darstellung der wichtigsten Einstufungen von Brandschutzbekleidung nach DIN EN 469 in der alten       29         Fabelle 13: Vorkonditionierung der verwendeten Bekleidungsproben       42         Tabelle 13: Vorkonditionierung der verwendeten Bekleidungsproben       42         Tabelle 14: Stofflagenaufbau der Bekleidung <i>ROT</i> und deren Zusammensetzung. [116]       43         Tabelle 15: Stofflagenaufbau der Bekleidung <i>BLAU</i> und deren Zusammensetzung. [116]       47         Tabelle 19: Experimente der Versuchsreihe A.       56         Tabelle 19: Experimente der Versuchsreihe A.       56         Tabelle 19: Durchdringungskoeffizienten, dere Bestimmtheitsmaß sowie die Abbruchzeiten der tor	Tabelle 5: Interpretation von Blutcyanidspiegeln nach Kaiser; entnommen aus [33]16
antommen aus [33]	Tabelle 6: Auswirkungen einer HCN-Exposition auf den menschlichen Körper in Abhängigkeit der Konzentration;
Tabelle 7: Cyanidkonzentration im Blut bei Opfern von Rauchgasinhalation, nach Baud et al. [59]	entnommen aus [33]17
Tabelle 8: Zusammenfassung der Diffusionsparameter für die Absorption von CN <sup>+</sup> und HCN durch die         menschliche Haut aus wässriger Lösung, entnommen aus Dugard. [5]	Tabelle 7: Cyanidkonzentration im Blut bei Opfern von Rauchgasinhalation, nach Baud et al. [59]20
menschliche Haut aus wässriger Lösung, entnommen aus Dugard. [5]       23         Tabelle 9: Auswirkungen der kontrollierten Exposition des Menschen gegenüber HCN-Gas, entnommen von       23         Tabelle 10: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse von Stoll. [34]       23         Tabelle 11: Zusammenfassung der AEGL-Werte für HCN; in Klammern Toxicity Endpoints, entnommen von       29         Tabelle 12: Darstellung der wichtigsten Einstufungen von Brandschutzbekleidung nach DIN EN 469 in der alten       29         Fassung von 2007 und in der neuen Fassung von 2022. [80]       31         Tabelle 13: Vorkonditionierung der verwendeten Bekleidungsproben.       42         Tabelle 14: Stofflagenaufbau der Bekleidung <i>SAND</i> und deren Zusammensetzung. [116].       43         Tabelle 15: Stofflagenaufbau der Bekleidung <i>BLAU</i> und deren Zusammensetzung. [116].       47         Tabelle 16: Stofflagenaufbau der Bekleidung <i>BLAU</i> und deren Zusammensetzung. [116].       47         Tabelle 17: Stofflagenaufbau der Bekleidung <i>BLAU</i> und deren Zusammensetzung. [116].       47         Tabelle 18: Zusammenfassung relevanter Grenzwerte von Cyanwasserstoff. [29, 30]       50         Tabelle 19: Experimente der Versuchsreihe A       56         Tabelle 20: Durchdringungskoeffizienten, deren Bestimmtheitsmaß sowie die Abbruchzeiten der trockenen       59         Fabelle 21: Durchdringungskoeffizienten der feuchten Membranen der drei Innenbrandbekämpfungsbekleidungen       54 <t< td=""><td>Tabelle 8: Zusammenfassung der Diffusionsparameter für die Absorption von CN- und HCN durch die</td></t<>	Tabelle 8: Zusammenfassung der Diffusionsparameter für die Absorption von CN- und HCN durch die
Tabelle 9: Auswirkungen der kontrollierten Exposition des Menschen gegenüber HCN-Gas, entnommen von         Dugard [5], Beobachtungen von Flury und Zernik. [64]	menschliche Haut aus wässriger Lösung, entnommen aus Dugard. [5]
Dugard [5], Beobachtungen von Flury und Zernik. [64]	Tabelle 9: Auswirkungen der kontrollierten Exposition des Menschen gegenüber HCN-Gas, entnommen von
Tabelle 10: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse von Stoll. [34]       27         Tabelle 11: Zusammenfassung der AEGL-Werte für HCN; in Klammern Toxicity Endpoints, entnommen von       29         Tabelle 12: Darstellung der wichtigsten Einstufungen von Brandschutzbekleidung nach DIN EN 469 in der alten       29         Tabelle 12: Darstellung der wichtigsten Einstufungen von Brandschutzbekleidung nach DIN EN 469 in der alten       31         Fassung von 2007 und in der neuen Fassung von 2022. [80]       31         Tabelle 13: Vorkonditionierung der verwendeten Bekleidungsproben       42         Tabelle 14: Stofflagenaufbau der Bekleidung <i>SAND</i> und deren Zusammensetzung. [116]       43         Tabelle 15: Stofflagenaufbau der Bekleidung <i>ROT</i> und deren Zusammensetzung. [116]       47         Tabelle 16: Stofflagenaufbau der Bekleidung <i>BLAU</i> und deren Zusammensetzung. [116]       47         Tabelle 17: Stofflagenaufbau der Bekleidung <i>BLAU</i> und deren Zusammensetzung. [118]       49         Tabelle 18: Zusammenfassung relevanter Grenzwerte von Cyanwasserstoff. [29, 30]       50         Tabelle 19: Experimente der Versuchsreihe A       56         Tabelle 20: Durchdringungskoeffizienten, deren Bestimmtheitsmaß sowie die Abbruchzeiten der trockenen       59         Tabelle 21: Durchdringungskoeffizienten der feuchten Membranen der drei Innenbrandbekämpfungsbekleidungen       59         SAND, ROT und <i>BLAU</i> sowie des Referenzversuchs V00.       59         Youchdri	Dugard [5], Beobachtungen von Flury und Zernik. [64]
Tabelle 11: Zusammenfassung der AEGL-Werte für HCN; in Klammern Toxicity Endpoints, entnommen von         Talmage und Rodgers. [47]       29         Tabelle 12: Darstellung der wichtigsten Einstufungen von Brandschutzbekleidung nach DIN EN 469 in der alten         Fassung von 2007 und in der neuen Fassung von 2022. [80]       31         Tabelle 13: Vorkonditionierung der verwendeten Bekleidungsproben       42         Tabelle 14: Stofflagenaufbau der Bekleidung SAND und deren Zusammensetzung. [116]       43         Tabelle 15: Stofflagenaufbau der Bekleidung BLAU und deren Zusammensetzung. [116]       45         Tabelle 16: Stofflagenaufbau der Bekleidung BLAU und deren Zusammensetzung. [116]       47         Tabelle 17: Stofflagenaufbau der Bekleidung BLAU und deren Zusammensetzung. [118]       49         Tabelle 18: Zusammenfassung relevanter Grenzwerte von Cyanwasserstoff. [29, 30]       50         Tabelle 19: Experimente der Versuchsreihe A.       56         Tabelle 20: Durchdringungskoeffizienten, deren Bestimmtheitsmaß sowie die Abbruchzeiten der trockenen       58         Tabelle 21: Durchdringungskoeffizienten der feuchten Membranen der drei Innenbrandbekämpfungsbekleidungen       59         Tabelle 23: Vergleich der Durchdringungskoeffizienten, der Bestimmtheitsmaße sowie der Abbruchzeiten für die       64         Tabelle 24: Durchdringungskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße der feuchten Lagenaufbauten der drei       65         Tabelle 23: Vergleich der Durchdringungskoeffizi	Tabelle 10: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse von Stoll. [34]
Talmage und Rodgers. [47]       29         Tabelle 12: Darstellung der wichtigsten Einstufungen von Brandschutzbekleidung nach DIN EN 469 in der alten       31         Tabelle 13: Vorkonditionierung der verwendeten Bekleidungsproben       42         Tabelle 14: Stofflagenaufbau der Bekleidung SAND und deren Zusammensetzung. [116]       43         Tabelle 15: Stofflagenaufbau der Bekleidung ROT und deren Zusammensetzung. [116, 117]       45         Tabelle 16: Stofflagenaufbau der Bekleidung BLAU und deren Zusammensetzung. [116]       47         Tabelle 17: Stofflagenaufbau der Bekleidung BLAU und deren Zusammensetzung. [116]       49         Tabelle 18: Zusammenfassung relevanter Grenzwerte von Cyanwasserstoff. [29, 30]       50         Tabelle 19: Experimente der Versuchsreihe A.       56         Tabelle 20: Durchdringungskoeffizienten, deren Bestimmtheitsmaß sowie die Abbruchzeiten der trockenen       58         Tabelle 21: Durchdringungskoeffizienten der feuchten Membranen der drei Innenbrandbekämpfungsbekleidungen       59         Tabelle 22: Experimente der Versuchsreihe B.       64         Tabelle 23: Vergleich der Durchdringungskoeffizienten, der Bestimmtheitsmaße sowie der Abbruchzeiten für die       55         Tabelle 24: Durchdringungskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße der feuchten Lagenaufbauten der der       55         Tabelle 23: Vergleich der Versuchsreihe B.       64         Tabelle 24: Durchdringungskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße der feuchten L	Tabelle 11: Zusammenfassung der AEGL-Werte für HCN; in Klammern Toxicity Endpoints, entnommen von
Tabelle 12: Darstellung der wichtigsten Einstufungen von Brandschutzbekleidung nach DIN EN 469 in der alten         Fassung von 2007 und in der neuen Fassung von 2022. [80]       31         Tabelle 13: Vorkonditionierung der verwendeten Bekleidungsproben       42         Tabelle 14: Stofflagenaufbau der Bekleidung SAND und deren Zusammensetzung. [116]       43         Tabelle 15: Stofflagenaufbau der Bekleidung ROT und deren Zusammensetzung. [116, 117]       45         Tabelle 16: Stofflagenaufbau der Bekleidung BLAU und deren Zusammensetzung. [116]       47         Tabelle 17: Stofflagenaufbau der Bekleidung BLAU und deren Zusammensetzung. [118]       49         Tabelle 18: Zusammenfassung relevanter Grenzwerte von Cyanwasserstoff. [29, 30]       50         Tabelle 20: Durchdringungskoeffizienten, deren Bestimmtheitsmaß sowie die Abbruchzeiten der trockenen       58         Tabelle 21: Durchdringungskoeffizienten der feuchten Membranen der drei Innenbrandbekämpfungsbekleidungen       59         SAND, ROT und BLAU sowie des Referenzversuchs V00.       59         Tabelle 23: Vergleich der Durchdringungskoeffizienten, der Bestimmtheitsmaße sowie der Abbruchzeiten für die trockenen Lagenaufbauten (B.I) der drei nicht vorkonditionierten Bekleidungssysteme und des Referenzversuchs (V00)       65         Tabelle 24: Durchdringungskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße der feuchten Lagenaufbauten der drei Bekleidungssysteme SAND, ROT und BLAU sowie des Referenzversuchs. (V00)       65         Tabelle 24: Durchdringungskoeffizienten und B	Talmage und Rodgers. [47]
Fassung von 2007 und in der neuen Fassung von 2022. [80]	Tabelle 12: Darstellung der wichtigsten Einstufungen von Brandschutzbekleidung nach DIN EN 469 in der alten
Tabelle 13: Vorkonditionierung der verwendeten Bekleidungsproben       42         Tabelle 14: Stofflagenaufbau der Bekleidung SAND und deren Zusammensetzung. [116]       43         Tabelle 15: Stofflagenaufbau der Bekleidung ROT und deren Zusammensetzung. [116, 117]       45         Tabelle 15: Stofflagenaufbau der Bekleidung BLAU und deren Zusammensetzung. [116]       47         Tabelle 16: Stofflagenaufbau der Bekleidung BLAU und deren Zusammensetzung. [118]       49         Tabelle 17: Stofflagenaufbau der Bekleidung BLAU und deren Zusammensetzung. [118]       49         Tabelle 18: Zusammenfassung relevanter Grenzwerte von Cyanwasserstoff. [29, 30]       50         Tabelle 19: Experimente der Versuchsreihe A       56         Tabelle 20: Durchdringungskoeffizienten, deren Bestimmtheitsmaß sowie die Abbruchzeiten der trockenen       58         Tabelle 21: Durchdringungskoeffizienten der feuchten Membranen der drei Innenbrandbekämpfungsbekleidungen       59         Tabelle 23: Vergleich der Durchdringungskoeffizienten, der Bestimmtheitsmaße sowie der Abbruchzeiten für die trockenen Lagenaufbauten (B.I) der drei nicht vorkonditionierten Bekleidungssysteme und des Referenzversuchs (V00)       65         Tabelle 24: Durchdringungskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße der feuchten Lagenaufbauten der drei Bekleidungssysteme SAND, ROT und BLAU sowie des Referenzversuchs       67         Tabelle 24: Durchdringungskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße der feuchten Lagenaufbauten der drei Bekleidungssysteme SAND, ROT und BLAU sowie des Referenzversuchs       67     <	Fassung von 2007 und in der neuen Fassung von 2022. [80]
Tabelle 14: Stofflagenaufbau der Bekleidung SAND und deren Zusammensetzung. [116]	Tabelle 13: Vorkonditionierung der verwendeten Bekleidungsproben
Tabelle 15: Stofflagenaufbau der Bekleidung ROT und deren Zusammensetzung. [116, 117]       45         Tabelle 16: Stofflagenaufbau der Bekleidung BLAU und deren Zusammensetzung. [116]       47         Tabelle 17: Stofflagenaufbau der Bekleidung BLAU und deren Zusammensetzung. [118]       49         Tabelle 18: Zusammenfassung relevanter Grenzwerte von Cyanwasserstoff. [29, 30]       50         Tabelle 19: Experimente der Versuchsreihe A       56         Tabelle 20: Durchdringungskoeffizienten, deren Bestimmtheitsmaß sowie die Abbruchzeiten der trockenen       58         Tabelle 21: Durchdringungskoeffizienten der feuchten Membranen der drei Innenbrandbekämpfungsbekleidungen       59         SAND, ROT und BLAU sowie des Referenzversuchs V00.       59         Tabelle 23: Vergleich der Durchdringungskoeffizienten, der Bestimmtheitsmaße sowie der Abbruchzeiten für die       64         Tabelle 23: Vergleich der Durchdringungskoeffizienten, der Bestimmtheitsmaße sowie der Abbruchzeiten für die       65         Tabelle 24: Durchdringungskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße der feuchten Lagenaufbauten der drei       65         Tabelle 24: Durchdringungskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße der feuchten Lagenaufbauten der drei       67         Tabelle 25: Experimente der Versuchsreihe C       67         Tabelle 24: Durchdringungskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße der feuchten Lagenaufbauten der drei       67         Tabelle 25: Experimente der Versuchsreihe C       69 <td< td=""><td>Tabelle 14: Stofflagenaufbau der Bekleidung SAND und deren Zusammensetzung. [116]</td></td<>	Tabelle 14: Stofflagenaufbau der Bekleidung SAND und deren Zusammensetzung. [116]
Tabelle 16: Stofflagenaufbau der Bekleidung <i>BLAU</i> und deren Zusammensetzung. [116]	Tabelle 15: Stofflagenaufbau der Bekleidung ROT und deren Zusammensetzung. [116, 117]       45
Tabelle 17: Stofflagenaufbau der Bekleidung <i>BLAU</i> und deren Zusammensetzung. [118]	Tabelle 16: Stofflagenaufbau der Bekleidung BLAU und deren Zusammensetzung. [116]
Tabelle 18: Zusammenfassung relevanter Grenzwerte von Cyanwasserstoff. [29, 30]	Tabelle 17: Stofflagenaufbau der Bekleidung BLAU und deren Zusammensetzung. [118]
Tabelle 19: Experimente der Versuchsreihe A.       .56         Tabelle 20: Durchdringungskoeffizienten, deren Bestimmtheitsmaß sowie die Abbruchzeiten der trockenen         Flachtextilien von Bekleidung ROT sowie des Referenzversuchs V00.       .58         Tabelle 21: Durchdringungskoeffizienten der feuchten Membranen der drei Innenbrandbekämpfungsbekleidungen         SAND, ROT und BLAU sowie des Referenzversuchs V00.       .59         Tabelle 22: Experimente der Versuchsreihe B.       .64         Tabelle 23: Vergleich der Durchdringungskoeffizienten, der Bestimmtheitsmaße sowie der Abbruchzeiten für die       trockenen Lagenaufbauten (B.I) der drei nicht vorkonditionierten Bekleidungssysteme und des Referenzversuchs         (V00).       .65         Tabelle 24: Durchdringungskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße der feuchten Lagenaufbauten der drei       .67         Bekleidungssysteme SAND, ROT und BLAU sowie des Referenzversuchs.       .67         Tabelle 25: Experimente der Versuchsreihe C.       .69         Tabelle 26: Durchdringungskoeffizienten der einzelnen Gaskomponenten sowie Abbruchzeiten ausgewählter       .69         Tabelle 26: Durchdringungskoeffizienten der einzelnen Gaskomponenten sowie Abbruchzeiten ausgewählter       .69         Tabelle 26: Durchdringungskoeffizienten der einzelnen Gaskomponenten sowie Abbruchzeiten ausgewählter       .69	Tabelle 18: Zusammenfassung relevanter Grenzwerte von Cyanwasserstoff. [29, 30]    50
Tabelle 20: Durchdringungskoeffizienten, deren Bestimmtheitsmaß sowie die Abbruchzeiten der trockenen         Flachtextilien von Bekleidung <i>ROT</i> sowie des Referenzversuchs <i>V00</i> .	Tabelle 19: Experimente der Versuchsreihe A
Flachtextilien von Bekleidung ROT sowie des Referenzversuchs V00.       58         Tabelle 21: Durchdringungskoeffizienten der feuchten Membranen der drei Innenbrandbekämpfungsbekleidungen       59         SAND, ROT und BLAU sowie des Referenzversuchs V00.       59         Tabelle 22: Experimente der Versuchsreihe B.       64         Tabelle 23: Vergleich der Durchdringungskoeffizienten, der Bestimmtheitsmaße sowie der Abbruchzeiten für die       64         Tockenen Lagenaufbauten (B.I) der drei nicht vorkonditionierten Bekleidungssysteme und des Referenzversuchs       65         Tabelle 24: Durchdringungskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße der feuchten Lagenaufbauten der drei       67         Tabelle 25: Experimente der Versuchsreihe C.       67         Tabelle 26: Durchdringungskoeffizienten der einzelnen Gaskomponenten sowie Abbruchzeiten ausgewählter       69         Tabelle 26: Durchdringungskoeffizienten der einzelnen Gaskomponenten sowie Abbruchzeiten ausgewählter       69	Tabelle 20: Durchdringungskoeffizienten, deren Bestimmtheitsmaß sowie die Abbruchzeiten der trockenen
Tabelle 21: Durchdringungskoeffizienten der feuchten Membranen der drei Innenbrandbekämpfungsbekleidungen         SAND, ROT und BLAU sowie des Referenzversuchs V00	Flachtextilien von Bekleidung ROT sowie des Referenzversuchs V00
SAND, ROT und BLAU sowie des Referenzversuchs V00	Tabelle 21: Durchdringungskoeffizienten der feuchten Membranen der drei Innenbrandbekämpfungsbekleidungen
Tabelle 22: Experimente der Versuchsreihe B.	SAND, ROT und BLAU sowie des Referenzversuchs V00
Tabelle 23: Vergleich der Durchdringungskoeffizienten, der Bestimmtheitsmaße sowie der Abbruchzeiten für die trockenen Lagenaufbauten (B.I) der drei nicht vorkonditionierten Bekleidungssysteme und des Referenzversuchs         (V00).	Tabelle 22: Experimente der Versuchsreihe B
trockenen Lagenaufbauten (B.I) der drei nicht vorkonditionierten Bekleidungssysteme und des Referenzversuchs (V00)	Tabelle 23: Vergleich der Durchdringungskoeffizienten, der Bestimmtheitsmaße sowie der Abbruchzeiten für die
<ul> <li>(V00)</li></ul>	trockenen Lagenaufbauten (B.I) der drei nicht vorkonditionierten Bekleidungssysteme und des Referenzversuchs
Tabelle 24: Durchdringungskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße der feuchten Lagenaufbauten der drei         Bekleidungssysteme SAND, ROT und BLAU sowie des Referenzversuchs.         67         Tabelle 25: Experimente der Versuchsreihe C.         69         Tabelle 26: Durchdringungskoeffizienten der einzelnen Gaskomponenten sowie Abbruchzeiten ausgewählter         Elegehtertilien (Obersteffe SAND, & WALD) hei unterschiedlicher Konditionierung Angehen in Klemmer	(V00)
Bekleidungssysteme SAND, ROT und BLAU sowie des Referenzversuchs	Tabelle 24: Durchdringungskoeffizienten und Bestimmtheitsmaße der feuchten Lagenaufbauten der drei
Tabelle 25: Experimente der Versuchsreihe C	Bekleidungssysteme SAND, ROT und BLAU sowie des Referenzversuchs
Tabelle 26: Durchdringungskoeffizienten der einzelnen Gaskomponenten sowie Abbruchzeiten ausgewählter	Tabelle 25: Experimente der Versuchsreihe C
Electronician (Observe of a SAND & WALD) has unterschiedlicher Konditionierung, Angehan in Klammann	Tabelle 26: Durchdringungskoeffizienten der einzelnen Gaskomponenten sowie Abbruchzeiten ausgewählter
Flachextmen (Oberstone SAND & WALD) bei unterschiednicher Konditionerung, Angaben in Klammern	Flachtextilien (Oberstoffe SAND & WALD) bei unterschiedlicher Konditionierung; Angaben in Klammern

beziehen sich auf die Messungen aus Versuchsreihen A.I und A.II (Permeation von HCN durch trockene und
feuchte Flachtextilien)70
Tabelle 27: Durchdringungskoeffizienten der Gaskomponenten sowie Abbruchzeiten der Membranen be
unterschiedlicher Konditionierung; Angaben in Klammern beziehen sich auf die Messungen aus Versuchsreihe
A.I (Permeation von HCN durch trockene Flachtextilien)72
Tabelle 28: Durchdringungskoeffizienten der Gaskomponenten sowie Abbruchzeiten der Lagenaufbauten be
unterschiedlicher Konditionierung7
Tabelle 29: Durchdringungskoeffizienten bei 200 ppm HCN in Stickstoff für die Lagenaufbauten be
unterschiedlicher Konditionierung (Versuchsreihe B)74
Tabelle 30: Berechnete HCN-Aufnahme bei unterschiedlichen Umgebungskonzentrationen auf Basis von Dugard
[5]70
Tabelle 31: Ergebnisse der Versuchsreihe A – Konditionierung trocken
Tabelle 32: Ergebnisse Versuchsreihe der A – Konditionierung feucht.
Tabelle 33: Ergebnisse der Versuchsreihe B IX
Tabelle 34: Ergebnisse der Versuchsreihe C – HCN.
Tabelle 35: Ergebnisse der Versuchsreihe C – COX
Tabelle 36: Ergebnisse der Versuchsreihe C – CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> XI

# Anhang A

Bild 38: Versuchsreihe A: Graphische Darstellung der Messergebnisse [101].







#### Bild 43: Fortsetzung Versuchsreihe A: Graphische Darstellung der Messergebnisse[101].



# Anhang B

Tabelle 31: Ergebnisse der Versuchsreihe A-Konditionierung trocken.

Versuch		DI				D2				D3		
	$\dot{V}_{aus}$	$\delta$	$R^2$	tAbbruch	$\dot{V}_{aus}$	$\delta$	$R^2$	tAbbruch	$\dot{V}_{aus}$	$\delta$	$R^2$	tAbbruch
	in $L h^{-1}$	in ppm min <sup>-1</sup>	in %	min:s	in $L h^{-1}$	in ppm min <sup>-1</sup>	in %	min:s	in $L h^{-1}$	in ppm min <sup>-1</sup>	in %	min:s
V00	,	135 ± 4	99,50	00:34								
V01	0,4	$62 \pm 2$	99,29	1:09	0,4	$64 \pm 1$	99,58	1:03	0,4	$66 \pm 0$	99,78	1:05
V02	0,1	$65 \pm 1$	69 <b>°</b> 66	1:00	0,3	$63 \pm 1$	99,75	1:00	0,1	$62 \pm 1$	99,76	0:59
V03	0,3	$4\pm 0$	99,89	15:06	0,2	$4\pm 0$	99,86	13:55	0,2	$4\pm 0$	99,87	13:37
V04	0,3	$65 \pm 1$	99,79	1:06	0,2	$68 \pm 1$	99,83	0:58	0,3	62 ± 2	99,38	1:02
V05	0	$6\pm 0$	96,96	9:07	0,3	$5\pm0$	99,93	11:16	0,2	$5\pm0$	99,93	10:49
V06	0,1	$62 \pm 1$	99,86	1:04	0,1	<b>6</b> 3 ± 1	99,88	1:01	0,2	70 ± 2	99,52	0:56
V07	0,3	$58 \pm 1$	99,80	1:07	0,3	58 ± 1	99,72	1:05	0,2	61 ± 1	99,86	1:05
V08	0,3	$5\pm0$	99,95	13:39	0,3	$5\pm 0$	99,93	12:38	0,4	$4\pm 0$	99,93	12:58
V09	0,2	75 ± 2	99,36	0:50	0	$68 \pm 1$	99,73	0:57	< 0, 1	64 ± 1	99,73	1:00
V10	< 0,1	$58 \pm 1$	99,89	1:13	0,1	$56 \pm 1$	<b>99,60</b>	1:10	0,3	58 ± 1	99,80	1:07
V11	0,3	55 ± 1	99,35	1:11	0,1	61 ± 1	99,70	1:07	0,3	<b>63</b> ± 1	99,77	1:02

Versuch		DI				D2				D3		
	Ų <sub>aus</sub> in L h⁻¹	Q in ppm min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup> in %	t <sub>Abbruch</sub> min:s	$\dot{V}_{aus}$ in L $h^{-I}$	Q in ppm min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup> in %	tAbbruch min:s	Ų <sub>aus</sub> in L h⁻ <sup>I</sup>	Q in ppm min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup> in %	tAbbruch min:s
V00		$134,50 \pm 3,88$	99,50									
V12	0,2	48 ± 1	99,12	1:13	0	58 ± 1	99,56	1:03	0	$46 \pm 1$	99,68	1:20
V13	0	56 ± 1	99,49	1:05	0	$52 \pm 1$	99,55	1:11	0	$54 \pm 1$	99,77	1:13
V14	0,3	$23 \pm 0$	99,87	2:20	< 0, 1	$9\pm 0$	99,13	5:48	0,3	$9\pm 0$	99,13	5:47
V15	< 0,1	55 ± 1	99,79	1:07	0	$54\pm0$	99,94	1:05	< 0, 1	$50 \pm 1$	69 <b>,</b> 69	1:14
V16	0,5	$28 \pm 0$	99,84	2:13	0,1	$17 \pm 0$	99,68	3:13	0,2	$7 \pm 0$	06'66	7:53
V17	< 0,1	57 ± 1	99,63	1:10	0,1	$56\pm0$	99,81	1:11	0	$59 \pm 1$	99,91	1:08
V18	0,1	$50 \pm 1$	99,73	1:11	0,3	$59 \pm 1$	99,80	1:08	0	$49 \pm 1$	99,83	1:17
V19	0,2	$8\pm 0$	97,01	6:45	0,1	$7 \pm 0$	98,70	8:03	0,2	$7 \pm 0$	98,05	8:09
V20	< 0,1	$38 \pm 0$	99,80	1:40	0	$44 \pm 1$	99,56	1:22	0	$37 \pm 1$	99,57	1:41
V21	0	$47 \pm 1$	99,35	1:17	0,3	$50 \pm 1$	99,46	1:20	0,1	$48 \pm 1$	99,75	1:16
V22	< 0,1	$58 \pm 1$	99,85	1:00	0,3	$50 \pm 1$	99,66	1:10	< 0,1	<b>5</b> 2 ± <b>1</b>	99,54	1:17

v

### Tabelle 32: Ergebnisse Versuchsreihe der A – Konditionierung feucht.

### Anhang B

# Anhang C

Bild 39: Versuchsreihe B: Graphische Darstellung der Messergebnisse [101].



(f) B.II. V28






(j) B.IV.V32



(l) B.IV. V34



(n) *B.V.V36* 



## Bild 44: Fortsetzung Versuchsreihe B: Graphische Darstellung der Messergebnisse [101].

Anhang D

## Anhang D

Tabelle 33: Ergebnisse der Versuchsreihe B.

tAbbruch	S:num	CC:71	19:11	59:57	3:33	2:38	4:00	15:20	21:09	26:40	3:32	7:07	5:18	13:25	20:43	39:13	3:59	4:09	5:44	feucht
$R^2$	00 01	99 <b>,</b> 81	99,74	<u>9</u> 9,69	99,93	99,92	99,84	99,91	99,81	99,84	99,82	98,69	99,82	99,78	99,77	99,65	99,86	99,82	99,86	40 imprägniert, 1
D3 Q	- um mdd ui	0 + 0	$4 \pm 0$	$3\pm 0$	$16 \pm 0$	$21 \pm 0$	$14 \pm 0$	$4\pm 0$	$4\pm 0$	$3\pm 0$	$16 \pm 0$	$8 \pm 0$	$10 \pm 0$	$4\pm 0$	$4 \pm 0$	$2\pm 0$	$14 \pm 0$	$12 \pm 0$	$10 \pm 0$	iert trocken; V38 - V
$\dot{V}_{aus}$	, <i>u</i> T <i>u</i>	c,u	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	< 0,1	0,2	< 0,1	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1	- V37 imprägn
tAbbruch	<i>num:</i>	14:02	25:02	27:34	4:59	5:04	4:13	15:50	26:06	31:03	5:28	8:06	5:25	15:00	30:42	43:23	5:11	5:47	4:45	feucht; V35 -
$R^2$	00 01	16,66	99,82	99,85	99,86	97,51	99,85	99,88	99,88	99,70	99,78	98,54	99,86	99,88	99,6,	99,72	99,55	99,07	99,89	34 gewaschen
$\begin{array}{c} D2\\ 0\\ \end{array}$	- unm mqq ni	4  +  0	$7 \pm 0$	$3\pm 0$	$11 \pm 0$	$10 \pm 0$	$13 \pm 0$	$4\pm 0$	$3\pm 0$	$3 \pm 0$	$10 \pm 0$	$8 \pm 0$	$11 \pm 0$	$4 \pm 0$	$3\pm 0$	$2 \pm 0$	$11 \pm 0$	$9 \pm 0$	$12 \pm 0$	en, trocken; V32 – V3
$\dot{V}_{aus}$	, u T u	C,U	< 0, 1	0,4	0,3	0,1	0,3	0,4	0,4	0,5	0,3	0,2	0,3	0,5	0,4	0.5	0,3	0,2	0,2	- V31 gewasch
tAbbruch	mun:S 1 5.1 1	11:01	33:10	36:42	3:38	7:46	4:09	15:13	26:04	31:26	4:07	9:41	5:45	19:02	28:38	53:41	4:49	6:28	5:57	feucht; V29 -
$R^2$	% U	79,92	99,76	99,79	99,91	98,88	99,90	96,90	99,87	99,79	99,92	98,76	99,82	99,88	99,61	99,79	99,88	98,93	99,92	en; V26 – V27
$\begin{array}{c} DI\\ Q\\ \cdots\\ \end{array}$	- um mqq nu	4 1+ 0	$3\pm 0$	$2 \pm 0$	$16 \pm 0$	$8 \pm 0$	$14 \pm 0$	$4 \pm 0$	$3 \pm 0$	$3 \pm 0$	$13 \pm 0$	$7 \pm 0$	$11 \pm 0$	$3 \pm 0$	$4 \pm 0$	$2 \pm 0$	$11 \pm 0$	$9 \pm 0$	$9 \pm 0$	4U / V23 – V25 trocke
$\dot{V}_{aus}$	, u T u	D	0	0,2	0,3	0,2	0,4	0,5	0,3	0,4	0,3	0,2	0,2	0	0,3	0	0,3	0,3	0,3	AND, ROT, BL
Versuch	CU1	C2 V	V24	V25	V26	V27	V28	V29	V30	V31	V32	V33	V34	V35	V36	V37	V38	V39	V40	Reihenfolge stets S

Anhang E

## Anhang E

Tabelle 34: Ergebnisse der Versuchsreihe C – HCN.

Versuch	10			20			D3		
	Q in ppm min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup> in %	t min:s	$\begin{array}{c} 2\\ Q\\ in \ ppm \ min^{-l} \end{array}$	R <sup>2</sup> in %	t min:s	$0\\0\\0\\0\\0\\0\\0\\0\\0\\0\\0\\0\\0\\0\\0\\0\\0\\0\\0\\$	$R^2$ in %	t min:s
V41	$5\pm 0$	99,83	11:27	$5\pm 0$	99,89	12:05	$5\pm 0$	99,70	10:17
V44	$23 \pm 0$	99,95	2:42	$22 \pm 0$	99,97	2:36	$23 \pm 0$	99,95	2:29
V42	$4 \pm 0$	99,61	19:53	$5\pm00$	99,43	16:52	$4 \pm 0$	99,84	16:42
V45	$16 \pm 0$	99,91	3:42	$21 \pm 0$	99,92	1:43	$21 \pm 0$	99,72	2:36
V43	$3 \pm 0$	90,06	24:05	$3\pm 0$	99,47	28:04	$3\pm0$	99,20	24:29
V46	$4 \pm 0$	96,96	13:28	$5\pm 0$	99,78	12:53	$2 \pm 0$	99,67	28:10
V56	$82 \pm 1$	99,91	0:42	$87 \pm 2$	99,45	0:42	61 ± 1	99,68	0:54
V57	$70 \pm 1$	99,97	0:48	61 ± 1	99,94	0:54	$61 \pm 0$	96,96	0:52
V58	$18 \pm 0$	99,89	3:12	$16 \pm 0$	99,88	3:39	$31 \pm 0$	99,92	1:50
V47	75 ± 1	99,91	0:35	$62 \pm 1$	99,68	1:11	$66 \pm 1$	99,82	0:54
V48	$13 \pm 0$	99,84	5:18	$13 \pm 0$	99,81	4:06	I	ı	·
V49	$74 \pm 1$	99,72	0:42	$62 \pm 1$	99,48	1:00	I	ı	ı
V50	$4 \pm 0$	99,48	12:30	$5\pm 0$	99,39	12:08	I	ı	ı
V51	$26 \pm 0$	99,78	2:12	$24 \pm 0$	99,87	2:24	I	ı	ı
V52	$6 \pm 0$	99,79	8:13	$6\pm 0$	99,74	8:10	I	ı	ı
V53	$12 \pm 0$	99,92	4:53	$17 \pm 0$	99,94	3:30	I	I	I
V54	$6 \pm 0$	99,82	9:37	$6\pm 0$	99,73	9:50	I	I	ı
V55	$27 \pm 0$	99,88	2:06	$25 \pm 0$	99,75	2:12	ı	ı	·
Lagenaufbauter SAND, ROT,	a trocken; nass; SAND, .	ROT BLAU V4	t1 – V46 / Obe	rrstoffe <i>trocken, feucht</i> ,	, nass SAND V	/56-V58; tro	cken, nass, feucht, WALL	) V47 – V49 /	Membranen

## Tabelle 35: Ergebnisse der Versuchsreihe C – CO.

Versuch	<b>DI</b> Q in ppm min <sup>-1</sup>	$R^2$ in %	CCO, Abbruch <b>in ppm</b>	<b>D2</b> Q in ppm min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup> in %	cco. Abbruch in ppm	D3 Q in ppm min <sup>-1</sup>	$R^2$ in %	CCO, Abbruch <b>in ppm</b>
V41	$2\pm 0$	99,78	23	$2 \pm 0$	99,91	23	$3\pm 0$	99,91	29
V44	$7 \pm 0$	99,75	15	$6 \pm 0$	99,54	11	$7 \pm 0$	96,96	12
V42	$3 \pm 0$	99,73	51	$2 \pm 0$	99,86	33	$4\pm 0$	99,18	105
V45	$1 \pm 0$	99,88	18	$6\pm 0$	99,56	12	$7 \pm 0$	<u>99,69</u>	13
V43	6 ± 0	99,34	126	$5\pm 0$	99,79	112	$1 \pm 0$	99,05	27
V46	0	98,12	4	0	98,02	ŝ	$2 \pm 0$	96,96	30
V56	$31.415 \pm 735$	99,51	> RB	$39.992 \pm 649$	99,74	> RB	$29.591 \pm 316$	99,86	>RB
V57	$33.058 \pm 35$	66'66	> RB	$28.470 \pm 147$	99,98	> RB	$27.683 \pm 118$	96,98	>RB
V58	$1.670 \pm 14$	77,66	4.830	$919 \pm 2,01$	<u>96,99</u>	3.084	$6.530\pm82$	99,63	>RB
V47	$31.954 \pm 253$	99,94	> RB	$29.943 \pm 250$	99,92	>RB	$29.922 \pm 189$	96,96	>RB
V48	$2\pm 0$	99,85	8	$1 \pm 0$	99,88	S	ı	ı	ı
V49	$31.606 \pm 98$	66'66	> RB	$30.396 \pm 64$	100	>RB	ı	ı	ı
V50	$2\pm 0$	99,48	26	$3\pm 0$	99,39	22	ı		
V51	$6\pm 0$	99,87	10	$6\pm 0$	99,84	11	ı	ı	ı
V52	$2\pm 0$	99,91	17	$2 \pm 0$	99,92	18	ı	ı	ı
V53	$6\pm 0$	96,90	26	$9\pm 0$	99,93	27	ı		ı
V54	$1 \pm 0$	99,47	11	$1 \pm 0$	99,53	11	ı	ı	ı
V55	$5\pm 0$	99,87	6	$4 \pm 0$	99,83	6		ı	ı
Lagenaufbauter	n trocken; nass; SAND, RO	<i>OT BLAU</i> V41	- V46 / Obers	toffe trocken, feucht, nas:	s SAND V56 – V	/58; WALD V47 - `	V49 / Membranen SAND, ROT	ľ, BLAU; trocke	n; nass V50

Versuch	<b>DI</b> Q in ppm min <sup>-1</sup>	$R^2$ in %	CCO2, Abbruch <b>in ppm</b>	<b>D2</b> Q in ppm min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup> in %	CCO2, Abbruch <b>in ppm</b>	D3 Q in ppm min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup> in %	ссо2, <sup>Abbruch</sup> in ppm
V41	$68 \pm 0$	99,95	1.038	$70 \pm 0$	96,96	>RB	$70 \pm 0$	99,94	924
V44	$274 \pm 1$	99,93	1.006	$203 \pm 1$	99,92	>RB	$247 \pm 1$	99,92	890
V42	$70 \pm 0$	99,92	1.460	66 ± 0	99,94	4.946	$75 \pm 1$	99,15	1.970
V45	$237 \pm 1$	99,95	850	252 ± 1	99,92	>RB	$267 \pm 2$	69'66	950
V43	$25 \pm 0$	99,79	575	$23 \pm 0$	99,58	567	$17 \pm 0$	99,30	697
V46	$20 \pm 0$	99,47	345	$15 \pm 0$	98,81	>RB	$83 \pm 0$	96,96	1.457
V56	$39.793 \pm 559$	99,86	>RB	$47.786 \pm 850$	99,68	>RB	$35.360 \pm 410$	99,85	>RB
V57	$39.089 \pm 689$	99,81	>RB	$34.724 \pm 381$	99,93	>RB	$33.765 \pm 357$	99,93	>RB
V58	$2.052 \pm 17$	06,66	5.756	$1.477 \pm 21$	99,75	4.946	$7.582 \pm 107$	99,74	13.68
V47	$36.851 \pm 581$	99,78	>RB	34.476 ± 496	99,75	>RB	$34.903 \pm 278$	99,80	>RB
V48	$52 \pm 0$	99,89	592	$46 \pm 0$	99,84	567	ı	I	ı
V49	$38.966 \pm 394$	99,94	>RB	$35.936 \pm 278$	96,96	>RB	ı	ı	ı
V50	$59 \pm 0$	99,86	1.062	$58 \pm 0$	99,85	1.090	I	ı	ı
V51	$292,64 \pm 1$	99,86	933	$225 \pm 1$	99,83	984	ı	ı	ı
V52	$78 \pm 0$	99,95	938	$72 \pm 0$	99,92	970	ı	ı	ı
V53	$132 \pm 0$	99,93	1.002	$293 \pm 1$	96,90	1.218	I	ı	ı
V54	$35 \pm 0$	99,85	807	$36 \pm 0$	99,94	752	ı	I	ı
V55	$231 \pm 1$	99,86	772	$197 \pm 1$	99,76	788	ı	I	I
Lagenaufbauten	trocken; nass; SAND, RC	DT BLAU V41	- V46 / Obers	toffe <i>trocken, feucht, nass</i>	: SAND V56 – V	<sup>7</sup> 58; WALD V47 - <sup>1</sup>	V49 / Membranen SAND, ROT	r, BLAU; trocke	ı; nass V50

Tabelle 36: Ergebnisse der Versuchsreihe  $C - CO_{2}$ 

Anhang E