



14 2 5 ·

BD

10. Juli 1989

Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft

Merkblatt Nr. 22

2. AUFLAGE

BRAUNSCHWEIG, APRIL 1989

VORSICHTSMASSNAHMEN
BEI DER ANWENDUNG VON METHYLBROMID (BROMMETHAN)
ZUR SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNG IN RÄUMEN,
FAHRZEUGEN, BEGASUNGSANLAGEN ODER
UNTER GASDICHTEN PLANEN



MERKBLATT DES BUNDESGESUNDHEITSAMTES

UND DER

BIOLOGISCHEN BUNDESANSTALT FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT

Zu beziehen durch:

Pigge Lettershop
Postfach 11 43, 3300 Braunschweig

Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdrucks und der fotomechanischen Wiedergabe - auch auszugsweise - sind vorbehalten.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. dieses Merkblattes berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen von jedermann benutzt werden dürfen. Es kann sich um gesetzlich geschützte, eingetragene Warenzeichen handeln, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Bei fehlerhaftem Text keine Gewähr.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	<u>Seite</u>
A. ALLGEMEINE ANGABEN	3
I. Vorwort	3
II. Physikalische und chemische Eigenschaften	4
III. Verpackung, Lagerung und Kennzeichnung	5
IV. Nachweismethoden in der Luft	5
V. Toxikologie	6
VI. Einwirkung auf begaste Waren und Materialien	8
B. ALLGEMEINE SCHUTZMASSNAHMEN	9
C. BEGASUNG VON GEBÄUDEN, SCHIFFEN UND ANDEREN FAHRZEUGEN UND WARENSTAPELN	10
I. Personal, Organisation	10
II. Begasung von Gebäuden, Waggons und Schiffen	11
III. Einbringen des Begasungsmittels	14
IV. Lüftung und Freigabe	15
V. Begasung von Warenstapeln unter gasdichten Planen	16

	<u>Seite</u>
D. FÜHRUNG EINER NIEDERSCHRIFT	18
E. ANWENDUNG IN BEGASUNGSANLAGEN	18
I. Allgemeines	18
II. Vakuum-Begasungsanlagen	18
III. Atmosphärendruck-Begasungsanlagen (Normaldruckanlagen)	19
F. AUSRÜSTUNG FÜR ERSTE HILFE UND VERHALTENSMASSREGELN BEI VERGIFTUNGEN	21
I. Ausrüstung	21
II. Vergiftungsanzeichen	22
G. THERAPIE	23
 <u>Anlage:</u> Anschriften der Hersteller von Prüfröhrchen und Prüflampen	 25

A. ALLGEMEINE ANGABEN

I. Vorwort

Methylbromid ((Mono-)Brommethan) ist ein besonders giftiger Stoff; seine Verwendung wird ebenso wie die anderer sehr giftiger Stoffe zur Schädlingsbekämpfung durch die "Verordnung über gefährliche Stoffe" (Gefahrstoffverordnung - GefStoffV) vom 26. August 1986 (BGBl. I S. 1470) geregelt (vgl. insbesondere Anhang III Nr. 5 der GefStoffV). Wichtige Hinweise zum Umgang entsprechend dem heutigen Stand der sicherheitstechnischen, arbeitsmedizinischen, hygienischen sowie arbeitswissenschaftlichen Anforderungen sind in den TRGS 512 ("Technische Regeln für Gefahrstoffe 'Begasungen'", jeweils neueste Fassung) zusammengestellt.

Institutionen, Firmen und Personen, die Methylbromid zur Schädlingsbekämpfung anwenden, wird empfohlen zusätzlich zur Gefahrstoffverordnung und den TRGS 512 die in diesem Merkblatt zusammengestellten Angaben zu beachten, die den jetzigen Erkenntnissen der Wissenschaft und Erfahrungen in der Praxis auf diesem Gebiet entsprechen. Weitergehende Vorsichtsmaßnahmen können sich aus neuen Erkenntnissen und der Lage des Einzelfalles ergeben. Der Anwendende bleibt für die im Einzelfall notwendigen Vorsichtsmaßnahmen verantwortlich.

Das vorliegende Merkblatt enthält zwar keine speziellen Angaben zur Bodenentseuchung mit Methylbromid, doch gelten die grundsätzlichen Vorsichtsmaßnahmen und Hinweise dort ebenfalls.

II. Physikalische und chemische Eigenschaften

Methylbromid ist bei 20 °C ein farbloses Gas und bei den in der Praxis vorkommenden Konzentrationen ohne auffälligen Eigengeruch. Das Gas kondensiert bereits bei + 3,6 °C zu einer leicht flüchtigen, wasserklaren, schwach riechenden Flüssigkeit.

Das gasförmige Methylbromid ist schwerer als Luft und vermag sich daher in Bodennähe und Souterrain- bzw. Kellerräumen anzusammeln.

Chemisch-physikalische Daten:

Summenformel:	CH_3Br
Molekulargewicht:	94,94
Siedepunkt:	3,6 °C
Dampfdruck:	1,9 bar bei 20 °C
Relative Gasdichte:	3,28 (bezogen auf Luft = 1)
Dichte:	1,68 g/cm ³ bei 1,9 bar
Löslichkeit im Wasser:	16 g/l bei 20 °C
Explosionsbereich (Zündbereich):	8,6 - 20 Vol.-% in Luft
Zündtemperatur:	535 °C

Gasförmiges Methylbromid ist in Wasser relativ wenig löslich; es löst sich aber leicht in Fett und Öl. Es ist zu beachten, daß flüssiges und gasförmiges Methylbromid wegen des niedrigen Siedepunktes bzw. der leichten Kondensierbarkeit die meisten Lacke, Kunststoffe, Gummi und Leder durchdringt und letztlich zerstört. Auch Leichtmetall wird stark angegriffen. Gegenstände, die ganz oder teilweise aus diesen Stoffen hergestellt sind, sollten deshalb mit Methylbromid nicht in Berührung kommen. Bei Anwesenheit von Wasserdampf werden auch andere blanke Metalloberflächen korrodiert. Methylbromid wird in der organischen Chemie den Methylierungsmitteln zugeordnet und zeigt eine hohe Aktivität gegenüber vielen organischen Stoffen (z. B. Aminen).

III. Verpackung, Lagerung und Kennzeichnung

Methylbromid darf nur in Druckgasbehältern (druckfeste Stahlflaschen), die der Verordnung über "Druckbehälter, Druckgasbehälter und Füllanlagen" (Druckbehälterverordnung - DruckbehV) vom 27. Febr. 1980 (BGBl. I S. 173) und den einschlägigen technischen Regeln (TRGS 514) zu dieser Verordnung entsprechen müssen, aufbewahrt, gelagert und versandt werden.

Mit Rücksicht auf die Wärmeausdehnung von Methylbromid sind die Druckgasstahlflaschen keiner übermäßigen Erwärmung durch Sonneneinstrahlung oder andere Wärmequellen auszusetzen. Ventile, Verschlüsse und Dichtungen müssen aus Material hergestellt sein, das von Methylbromid weder angegriffen noch gelöst wird. Das gleiche gilt für alle Verbindungsleitungen, Verbindungsstücke und Düsen. Die Stahlflaschen sind mit dem Giftzeichen deutlich zu kennzeichnen und vor dem Versand auf Dichtheit und Gängigkeit des Ventils zu prüfen. Druckgasstahlflaschen mit Methylbromid sind nur in lüftbaren Räumen, die nicht zum dauernden Aufenthalt von Menschen oder Tieren bestimmt sind, unter Verschluss zu lagern. In Kellerräumen, d. h. unter Erdgleiche, dürfen sie nicht gelagert werden. Räume, in denen Methylbromid gelagert wird, dürfen nicht in bewohnten Gebäuden gelegen sein oder an solche anschließen. Die Lagerräume sind in regelmäßigen Abständen auf Gasspuren zu prüfen.

IV. Nachweismethoden in der Luft

Spuren von Methylbromid in der Luft können mit Prüfröhrchen oder einer Prüflampe (Halogen-Nachweislampe, Beilstein-Reaktion) mit ausreichender Genauigkeit nachgewiesen werden (Informationen zu den Geräten siehe Seite 25). Prüflampen bestehen aus einem Brenner, der durch Propan, Acetylen oder Spiritus gespeist wird und dessen nahezu farblose Flamme einen Kupferkörper (Netz oder Trichter) zum Glühen bringt. Wird dieser Flamme eine halogenhaltige Verbindung, also z. B. Methylbromid, zugeführt, so färbt sich die über das Kupfer streichende Flamme je nach der herrschenden Konzentration

grün bis blau. Die Farbreaktion ist nicht spezifisch für Methylbromid, da sie auch bei Anwesenheit anderer halogenhaltiger Stoffe auftritt. Es empfiehlt sich die regelmäßige Erneuerung oder Überprüfung des Ansaugschlauches der Halogenlampe, weil dieser Methylbromid aufnimmt und noch lange anzeigt, obwohl kein Methylbromid mehr in der angesaugten Luft ist. Wenn sich die Flamme der Prüflampe in einem Raum verfärbt, in dem Methylbromid verwendet oder gelagert wurde, so sind alle Vorsichtsmaßnahmen gemäß Abschnitt B (Allgemeine Schutzmaßnahmen, S. 9/10) zu treffen.

Bei jedem Gasrestnachweis muß das Atemschutzgerät (siehe Abschnitt B) getragen werden!

Die nachstehende Tabelle zeigt die Beziehung zwischen Methylbromidkonzentration und Flammenfärbung.

Methylbromidkonzentration

Vol.-%	mg/l	ppm (ml/m ³)	Flammenfärbung
0,005	= 0,2	= 50	schwach grüner Flammenrand
0,01	= 0,4	= 100	mäßig grün
0,02	= 0,8	= 200	stark grün mit Spuren von blau
0,05	= 2	= 500	blau-grün
0,1	= 4	= 1.000	blau-grüne Flamme mit deutlich blauem Rand

Bei höheren Gaskonzentrationen ist die Flamme rein blau gefärbt. Zur genauen Messung größerer Gaskonzentrationen (über 1 mg/l) werden elektrische Konzentrationsmesser verwendet.

V. Toxikologie

Da eine eigene Warnwirkung nicht vorhanden ist, muß Methylbromid trotz geringerer akuter Giftigkeit im Vergleich zu Blausäure als gefährlicher angesehen werden. Die Giftwirkung von Methylbromid hängt von der Konzentration sowie von der Dauer und Häufigkeit

der Einwirkung ab. Sehr gefährlich, unter Umständen tödlich, ist sowohl die kurze Einwirkung hoher Konzentrationen als auch die dauernde oder häufig wiederholte Einwirkung niedriger Konzentrationen. Vergiftungen können bei Verwendung von Methylbromid zur Schädlingsbekämpfung auf folgende Weise entstehen:

1. durch Benetzung der Haut oder der Kleidung, einschließlich Schuhwerk, mit flüssigem Methylbromid,
2. durch Einatmen von gasförmigem Methylbromid.

Flüssiges Methylbromid kann auf der Haut schwer heilende Verbrennungserscheinungen 2. Grades erzeugen, auch kann es bei längerer Einwirkung in das Blut gelangen und dann zu schwersten Vergiftungen führen. Sehr kurz dauernde Einwirkung kleiner Spritzer von flüssigem Methylbromid auf die unbedeckte Haut ist weniger kritisch zu sehen, weil diese kleinsten Flüssigkeitsmengen dort rasch verdampfen.

Die Einwirkung von flüssigem Methylbromid über benetzte, womöglich verschwitzte Kleidungsstücke ist besonders gefährlich, weil sie hierdurch längere Zeit anhalten kann.

Methylbromidkonzentrationen über 200 ppm können - über wenige Stunden eingeatmet - zum Lungenödem führen. Durch den Blutkreislauf wird Methylbromid zu den Gehirnzellen befördert und führt dort - oftmals erst nach Tagen oder Wochen - zu schweren Schädigungen, die u. U. tödlich sein können (s. Teil F, Ausrüstung für Erste Hilfe und Verhaltensmaßnahmen bei Vergiftungen, S. 21 - 23).

Bei längerfristiger Aufnahme geringer Konzentrationen treten degenerative Veränderungen des Zentralnervensystems auf, die umso deutlicher sind, je länger und öfter Expositionen stattfinden. Aufgrund der alkylierenden Eigenschaft kann Methylbromid auch auf das genetische Material einwirken und damit zu schwerwiegenden Auswirkungen auf Mensch und Tier führen.

VI. Einwirkung auf begaste Waren und Materialien

Je nach Zusammensetzung und Beschaffenheit der Ware kann Methylbromid sorbiert werden und auch mit Inhaltsstoffen reagieren (Methylierungsreaktionen); dabei ist auch die Entstehung von Bromid möglich. Bei fetthaltigen Waren wird Methylbromid stärker und länger adsorbiert als bei anderen; daher sind auch unterschiedliche Lüftungszeiten erforderlich, um die Waren von nicht umgesetztem Methylbromid zu befreien. Entsprechende Hinweise sind den jeweiligen Gebrauchsanleitungen zu entnehmen. Es muß auf jeden Fall sichergestellt sein, daß flüssiges Methylbromid nicht mit den Vorratsgütern in Berührung kommt. Hinsichtlich zulässiger Höchstmengen für Rückstände an Methylbromid und Bromid (aus der Anwendung bromhaltiger Begasungsmittel) in pflanzlichen Lebensmitteln wird auf die Bestimmungen der Pflanzenschutzmittel-Höchstmengenverordnung verwiesen. In Lebensmitteln sollten Rückstände an freiem (unzersetztem) Methylbromid nicht nachweisbar sein.

Methylbromid wird von bestimmten Kunststoffen, insbesondere von Polyethylen, bevorzugt und in beachtlichen Mengen aufgenommen und über längere Zeit gespeichert. Der Wiederaustritt des Gases aus Kunststoffteilen (Behälter, Verkleidungen, Rohre) kann Wochen oder Monate dauern. Sind offen oder verdeckt verlegte Wasserleitungsrohre aus Polyethylen vorhanden, so ist darüber hinaus mit einer Kontamination des Trinkwassers infolge Eindringens von Methylbromid durch das Rohrmaterial zu rechnen.

Es gibt einige Waren, die durch Methylbromid auch in verhältnismäßig niedriger Konzentration nachteilig verändert werden. Zu diesen Stoffen, die sich nicht für die Behandlung mit Methylbromid eignen, zählen z. B. Gummiwaren, vor allem Gummischwämme, Schaumgummi in Polstern, Kissen und Matratzen; Lederwaren, besonders helles Ziegenleder und solche Ledersorten, die mittels Schwefelverfahren gerbt sind; Roßhaar, Federkissen, Pelze und Wolle, besonders Angorawolle, sowie Viskose-Kunstseide und Watte.

B. ALLGEMEINE SCHUTZMASSNAHMEN

Personen, bei denen Verdacht auf Herz-, Leber-, Nieren- und Nervenkrankheiten besteht, die zum Schwitzen neigen oder einen Verband tragen, sind zu Begasungsarbeiten mit Methylbromid nicht heranzuziehen.

Jede Aufnahme von Methylbromid ist unbedingt zu vermeiden, da es bei Vergiftungen kein spezifisches Gegenmittel gibt und die vollständige Ausheilung einer Methylbromidvergiftung schwierig, langwierig und oft nicht möglich ist. Langanhaltende oder dauernde Gesundheitsschäden können die Folge sein. Nach Überstehen einer Vergiftung, auch in leichter Form, darf mit Methylbromid frühestens einen Monat nach Verschwinden aller Anzeichen wieder gearbeitet werden.

Bei der Begasung mit Methylbromid darf das Begasungspersonal weder beim Einbringen des Begasungsmittels noch bei der Lüftung genötigt sein, in gefahrbringender Gaskonzentration zu arbeiten. Begasungsanlagen müssen so konstruiert sein, daß das Bedienungspersonal mit dem Methylbromid überhaupt nicht in Berührung kommt.

Folgende Anweisungen sind unbedingt einzuhalten:

1. Niemand darf sich ohne Schutz eines gebrauchsfähigen, hygienisch einwandfreien Atemschutzgerätes (Vollmaske mit frischem Gasfilter DIN 3181 -AX, Kennfarbe: braun) an Orten aufhalten, an denen der MAK-Wert für Methylbromid überschritten wird (z. Z. 5 ml/m^3 oder 5 ppm , entsprechend 20 mg/m^3).
2. Ein geschlossener Raum mit einer Methylbromid-Konzentration über 500 ml/m^3 ($= 2000 \text{ mg/m}^3 = 2 \text{ mg/l}$) darf auch mit Vollmaske nicht betreten werden. Bei Konzentrationen über 100 ml/m^3 ($= 400 \text{ mg/m}^3 = 0,4 \text{ mg/l}$) ist ein Aufenthalt von längstens 10 Minuten unter Atemschutz zulässig. Bei mehrmaligem Betreten innerhalb eines Tages sind angemessene Pausen von 60 bis 90 Minuten einzulegen.

3. Nach der Begasung sind die Räume gründlich zu lüften; sie dürfen frühestens nach einer Stunde mit angelegtem Atemschutz betreten werden.
4. Der Gasfilter ist, ohne Rücksicht darauf, ob er erschöpft ist oder nicht, spätestens nach Abschluß einer Begasung (hierunter wird das Einbringen des Mittels, die Überwachung der Begasung, Lüftung bis zur Freigabe verstanden) zu erneuern, da seine Erschöpfung vom Benutzer nicht mit Sicherheit wahrgenommen werden kann.
5. Schutzhandschuhe dürfen nicht getragen werden, da sie Methylbromid anreichern und auf die Haut übertragen können. Aus dem gleichen Grund darf verschmutzte Arbeitskleidung (z. B. durch Fett, Öl u. a.) und Bekleidung aus Kunststoffen, die Methylbromid aufnehmen und speichern, sowie ungeeignetes Schuhwerk nicht getragen werden.
6. Mit flüssigem Methylbromid in Berührung gekommene Kleidungsstücke sind unverzüglich im Freien abzulegen und dürfen erst nach mehrstündiger gründlicher Lüftung im Freien wieder benutzt werden.
7. Bereithalten von Gasspürgerät (mit Prüfröhrchen) und Gasprüflampe

C. BEGASUNG VON GEBÄUDEN, SCHIFFEN UND ANDEREN FAHRZEUGEN UND WARENSTAPELN

I. Personal, Organisation

1. Nur solche Institutionen oder Unternehmen dürfen Begasungen von Gebäuden, Gebäudeteilen, von Schiffen oder Schiffsräumen, anderen Fahrzeugen wie Eisenbahnwaggons sowie von Warenstapeln unter gasdichten Planen ausführen, die über mindestens vier Befähigungsscheininhaber mit der behördlichen Erlaubnis zur Begasung derartiger Objekte verfügen (vgl. TRGS 512).

2. Bei jeder Begasung mit Methylbromid haben wenigstens zwei Befähigungsscheininhaber zusammenzuarbeiten. Einem ist die verantwortliche Leitung zu übertragen (Begasungsleiter).
3. Schiffsladeräume und Warenstapel unter Planen sowie schlecht zugängliche Räume sind nach Möglichkeit mit Hilfe von Rohrleitungen und Düsen von außen zu beschicken.
4. Müssen Räume (z. B. in Gebäuden oder Schiffen), die begast werden sollen, zum Öffnen von Flaschenventilen betreten werden, sind so viele Befähigungsscheininhaber einzusetzen, daß die Räume innerhalb von 10 Minuten nach Öffnen des ersten Flaschenventils verlassen werden können (Ausgangstür geschlossen!).

Wenn das Einbringen des Begasungsmittels nicht nach höchstens 10 Minuten beendet worden ist, muß die Begasung abgebrochen werden. Jedes Betreten eines bereits unter Gas stehenden Gebäudes ist wegen der hohen Vergiftungsgefahr unzulässig.

II. Begasung von Gebäuden, Waggons und Schiffen

1. Nur solche Gebäude dürfen mit Methylbromid begast werden, die entweder ausreichend gasdicht sind oder durch Abdichtung ausreichend gasdicht gemacht werden können. Keinesfalls dürfen Räume begast werden, in denen sich Wasserleitungen aus Polyethylen befinden. Zu beachten ist ferner, daß auch andere Gegenstände aus Polyethylen und bestimmten anderen Kunststoffen das während der Begasung aufgenommene Methylbromid nur langsam wieder an die Raumluft abgeben (vgl. A VI, S. 8). Teilbegasungen mit Methylbromid in bewohnten Gebäuden sind nur zulässig, wenn diese für die Dauer der Begasung von Menschen und Tieren geräumt werden. Außer dem zu begasenden Vorratsgut sind dort lagernde Lebensmittel oder gegen Methylbromid empfindliche Materialien zu entfernen. Auch Gebäude, die eine gemeinsame Wand zu einem zu begasenden Gebäude oder Raum haben, sind für die Dauer der Begasung von Menschen und Tieren völlig zu räumen. Eine Ausnahme ist nur möglich, wenn aus betrieblichen Gründen in angrenzenden Räumen (z. B. Lagerhallen) während dieser Zeit weitergearbeitet werden muß. Allerdings sind

in den Arbeitsbereichen laufend Messungen der Gaskonzentration in der Raumluft vorzunehmen. Die Intervalle sind in Kenntnis der jeweiligen Situation vom Begasungsleiter festzulegen. Jeder Einzelmeßwert darf den MAK-Wert nicht überschreiten.

Bei allen Gebäuden und Räumen, die begast werden sollen, ist vorher zu prüfen, ob ihr Bauzustand und ihre Lage eine Methylbromidanwendung zulassen.

2. Für die Beurteilung, ob ein Gebäude für eine Begasung mit Methylbromid geeignet ist oder durch Abdichtung hierfür geeignet gemacht werden kann, gelten folgende Kriterien:

Praktisch undurchlässig für Methylbromid sind z. B. Blech, Glas, einige Kunststoffe (Eignung durch Prüfung feststellen; als relativ widerstandsfähig gelten Plastikarten wie Polyethylen, Polypropylen, Neopren und Polytetrafluorethylen), neue Dachpappe, dicke Beton- oder gut verputzte Ziegelwände, wenn sie mit einem Anstrich versehen sind, der sich aufgrund einer Prüfung als ausreichend gasdicht erwiesen hat, sowie Abdichtungen mit zu verklebendem Papier.

Durchlässig für Methylbromid sind z. B. gewöhnliches Papier, auch in mehrfachen Lagen, Mauerwerk, Betonwände, Rabitzwände, Fachwerk-wände, Holzwände.

3. Die Abdichtung von Gebäuden, Waggons oder Schiffen, die mit Methylbromid begast werden sollen, ist besonders sorgfältig auszuführen. Falls das betreffende Objekt nicht vollständig mit einer ausreichend gasdichten Plane überzogen werden kann, müssen alle Fugen und Ritzen durch doppeltes Verkleben mit für Methylbromid undurchlässig gemachtem Papier oder durch Verkleben mit entsprechenden Klebestreifen ebenso abgedichtet werden. Größere Öffnungen, z. B. Windhutzen, Ventilatoröffnungen, Bretterverschläge usw. sind mittels Kunststoffolie zu verschließen, die sich aufgrund einer Prüfung als ausreichend gasdicht erwiesen hat.

4. Schon vor Einbringen des Begasungsmittels ist die Lüftung vorzubereiten. Einige Eingänge (Türen, Fenster oder sonstige Öffnungen) sind nach dem Verkleben zu entriegeln, so daß sie später von außen, also ohne Betreten der unter Gas stehenden Räume, geöffnet werden können. Wo es möglich ist, sind Exhaustor- oder Ventilationsanlagen so vorzubereiten, daß sie von außen oder in einem schnell lüftbaren Raum eingeschaltet werden können (Achtung: Explosionsgrenzwerte beachten).

5. Zur Beschickung von Gebäuden und Schiffen sind nur solche Druckgasstahlflaschen zu verwenden, die mit einem Steigrohr ausgerüstet sind und an deren Ventil eine oder mehrere Ausblasleitungen angebracht werden können. Das Methylbromid muß in der Druckgasstahlflasche unter Druck stehen (bei Temperaturen ab 25 °C genügt der Eigendruck, bei darunterliegenden Temperaturen wird der Druck mit Stickstoff erzeugt), so daß das Abblasen des in der Druckgasstahlflasche verflüssigten Gases allein durch Öffnen des Ventils und ohne Umdrehen der Druckgasstahlflaschen möglich ist. Bei Temperaturen unter 10 °C muß für die Ausbringung von Methylbromid ein Verdampfer eingesetzt werden.

Alle Druckgasstahlflaschen sind auf Dichtheit zu prüfen, ehe sie im Innern eines Gebäudes aufgestellt werden. Diese Prüfung kann geschehen, indem man im Freien das Ventil kurz aufdreht und feststellt, ob das Methylbromid einwandfrei abbläst. Dabei sollte nochmals die Gängigkeit der Ventile überprüft werden. Bei dieser Prüfung muß ein Atemschutzgerät (siehe B 1, S. 9) getragen werden. Undichte Druckgasstahlflaschen sind auszuschneiden. Die in den zu begasenden Gebäuden ggf. verlegten Rohrleitungen und Abblasdüsen sind vor der Beschickung mit Stickstoff auf Durchlässigkeit und Dichtigkeit der Verbindungen zu prüfen.

Innerhalb eines Objektes sind die Druckgasstahlflaschen so aufzustellen, daß das Begasungspersonal nicht genötigt ist, auf seinem Wege zum Ausgang bereits beschickte Räume zu passieren. Zwischen dem Flaschenventil und der Austrittsstelle des flüssigen oder gasförmigen Methylbromids muß ein Abstand von wenigstens 1 m liegen. Die Düsen sind so zu richten, daß sie von der Druckgasstahlflasche in den freien Raum (nicht gegen Vorräte!) wegsprühen.

Räume, deren Betreten nur unter Schwierigkeiten und mit besonderem Zeitaufwand möglich ist, sind möglichst nur von außen her durch geeignete Kunststoff- und Metalleitungen zu beschicken. Ist das nicht durchführbar, ist nach dem Aufstellen aller Druckgasstahlflaschen durch Vorbegehung mit einer Uhr zu kontrollieren, ob die Ventile tatsächlich innerhalb von maximal 10 Minuten geöffnet werden können.

6. Im Falle der Begasung von Eisenbahnwaggons und kleineren Wasserfahrzeugen, wie Schuten, Binnen- und Küstenmotorschiffen, wo Mitteleinbringung und Lüftungsarbeiten an der freien Luft von außen durchgeführt werden, sind die folgenden Sicherheitsbedingungen zu beachten:

Zur Begasung sind die Fahrzeuge von Menschen und Haustieren zu räumen. Dies gilt auch für Bootspersonal. Die Befähigungsscheininhaber müssen zum Schutz der Atemwege ein Atemschutzgerät in Form einer Vollmaske (siehe B 1, S.9) tragen. Das Atemschutzgerät muß bei der Begasung der Laderäume, bei ihrer Öffnung zur Durchzugslüftung nach der Einwirkungszeit und beim Gasrestnachweis angelegt werden. Die unter Gas stehenden Fahrzeuge sind durch Warnplakate kenntlich zu machen (vgl. hierzu GefStoffV, Anhang III, 5.5 (2)).

III. Einbringen des Begasungsmittels

Vor dem Öffnen des ersten Druckgasstahlflaschenventils ist durch Abrufen und Nachschau festzustellen, ob sowohl das Begasungsobjekt als auch die unmittelbar angrenzenden Räume völlig geräumt sind.

Der Begasungsleiter ist dafür verantwortlich, daß folgende Regeln genau eingehalten werden:

Anlegen der Atemschutzgeräte (siehe B 1, S.9), Einsetzen neuer - unbenutzter - Gasfilter, Öffnen der Flaschenventile und sofortiges Entfernen von der geöffneten Druckgasstahlflasche bzw. Verlassen des Raumes. Kürzesten Weg von Druckgasstahlflasche zu Druckgasstahlflasche bis zum Ausgang einhalten. Unter keinen Umständen wieder zurückgehen und begaste Räume wieder betreten.

Exakte Zusammenarbeit aller Beteiligten (optische oder akustische Signale) muß gewährleistet sein.

Atemschutzgerät erst in sicherer Entfernung nach Verlassen des Gebäudes oder Schiffes ablegen.

Abdichten der Außentür unter Atemschutz.

Anbringen von Warntafeln an allen Eingängen. Aus den Warntafeln muß ersichtlich sein, daß in dem betreffenden Gebäude, Fahrzeug oder Warenstapel eine Begasung mit Methylbromid stattfindet und daß das Betreten der begasten Räume oder das Entfernen der Abdichtung verboten und lebensgefährlich ist.

IV. Lüftung und Freigabe

Auch bei der Lüftung haben mindestens zwei Befähigungsscheininhaber zusammenzuarbeiten, von denen einer der verantwortliche Leiter ist.

Mit angelegtem Atemschutzgerät (siehe B 1, S. 9) sind zunächst von außen die dafür vorbereiteten Türen, Fenster usw. zu öffnen. Das Objekt darf dabei nicht betreten werden.

Frühestens nach einer Stunde und nachdem die Luftuntersuchung in der Nähe der geöffneten Eingangstür nicht mehr als 100 ml/m^3 ($= 400 \text{ mg/m}^3 = 0,4 \text{ mg/l}$) Methylbromid ergibt, darf das Gebäude mit angelegtem Atemschutzgerät für kurze Zeit betreten werden, um weitere Durchzugsöffnungen zu schaffen. Aufräumarbeiten, Kontrollen usw. sind erst nach völliger Durchlüftung in Angriff zu nehmen. Der Fortgang der Lüftung ist ständig zu kontrollieren. Wenn in dem zuerst betretenen Raum keinerlei Gasspuren mehr nachweisbar sind, darf das Gebäude - immer noch mit angelegtem Atemschutzgerät - für längere Zeit zum Öffnen sämtlicher Fenster, Ingangsetzen der Ventilationseinrichtungen usw. betreten werden.

Eine Freigabe des Gebäudes darf erst erfolgen, wenn nach mindestens zwölfstündiger Lüftung auch in den Zwischenräumen von Sackstapeln und in sonstigen schwer zugänglichen Hohlräumen keine Gasspuren mehr nachweisbar sind.

Bei Wasserfahrzeugen wie Schuten-, Binnen- und Küstenmotorschiffen muß zur Lüftung mit dem Öffnen der Abdeckung eines Laderaumes auf der dem Wind zugekehrten Seite (Luv) begonnen werden. Nach Ablauf eines Sicherheitszeitraumes von einer Stunde seit Lüftungsbeginn darf die Luft außerhalb des Laderaumes auf Gasfreiheit untersucht werden, um die Freigabe des Fahrzeuges aussprechen zu können. Sofern sich Wohnräume oder Aufenthaltsräume auf den Fahrzeugen befinden, sind auch diese auf Gasfreiheit zu untersuchen. Wichtig ist ferner die Kontrolle der am tiefsten gelegenen Bereiche (z. B. Bilgen).

V. Begasung von Warenstapeln unter gasdichten Planen

1. Derartige Begasungen sind im Freien nur an solchen Plätzen zulässig, an denen die Möglichkeit einer einwandfreien Lüftung ohne Gefährdung der Nachbarschaft besteht (vgl. GefStoffV Anhang III 5.2.1). In geschlossenen Hallen sind sie nur dann zulässig, wenn die ganze Halle für die Dauer der Einwirkungszeit von Menschen und Haustieren geräumt werden kann. Diese Halle darf während der Begasung der Warenstapel nicht und nach der Begasung nur dann betreten werden, wenn Methylbromid nicht mehr nachweisbar ist.
2. Zum Überdecken der Stapel sind nur gasdichte Planen (Kunststofffolien, die sich aufgrund einer Prüfung als gasdicht erwiesen haben, z. B. Polyethylenfolien von 0,1 mm Dicke oder Mehrschichten-Verbundfolien) zu verwenden. Die Dichtheit der Abdeckung muß vor Beginn der Beschickung geprüft werden, z. B. durch Entwicklung eines geeigneten Reizstoffes unter der Plane. Stoffplanen, auch solche aus geteertem oder imprägniertem Stoff, sind ungeeignet.
3. Warenstapel, die unter Planen begast werden sollen, müssen auf einem gasundurchlässigen Untergrund liegen und von allen Seiten frei zugänglich sein. Der Untergrund muß eben und möglichst glatt sein, damit eine einwandfreie Abdichtung der Plane gegen den Boden möglich ist. Die Planen müssen so beschwert sein, daß während der Einwirkungszeit auch ein kräftiger Wind sie nicht vom Boden abheben oder undicht machen kann.

Sofern keine geschlossenen Planen verwendet werden können, sondern mehrere Bahnen aneinander gelegt werden müssen, muß eine gasdichte Verbindung durch sorgfältiges Verkleben oder Verschweißen sichergestellt sein.

4. Vor dem Abdecken des Stapels mit einer Plane ist dafür zu sorgen, daß für die Gasentwicklung und -verteilung genügend freier Raum rund um die Einblasdüsen zur Verfügung steht. Flüssiges Methylbromid darf weder Plane noch Waren benetzen.
5. Für die Vorbereitungsarbeiten und für das Einbringen des Mittels gelten die für diese Arbeiten in Gebäuden und Schiffen gegebenen Vorschriften sinngemäß (s. C III, S. 14/15).

Während der Mitteleinbringung und der nachfolgenden zweiten Dichtheitskontrolle ist ein Atemschutzgerät (siehe B 1, S.9) zu tragen.

6. Bis zur vollständigen Freigabe ist der begaste Stapel an allen Seiten deutlich durch Warntafeln zu kennzeichnen. Wenn die Begasung in einer Halle stattfindet, sind an den verschlossenen Eingangstüren zur Halle Warntafeln anzubringen. Nicht abschließbare Türen sind so zu sichern, daß sie durch Unbefugte nicht geöffnet werden können (Vorhängeschloß).
7. Vor dem Lüften der Stapel in geschlossenen Hallen sind sämtliche Türen, Fenster, Lufteinlässe und sonstige Lüftungsmöglichkeiten zu öffnen. Mit angelegtem Atemschutzgerät ist zunächst die Abdeckung an mehreren Seiten zu lösen und dann die Halle möglichst rasch zu verlassen. Sie darf zum völligen Entfernen der Plane erst wieder unter Atemschutz betreten werden, wenn nur noch Gasspuren nachweisbar sind. Beim Lüften der Stapel, die im Freien begast werden, ist besonders auf die Windrichtung (z. B. in Richtung auf Wohnhäuser) zu achten. Die Umgebung ist auf Gasspuren zu kontrollieren.

D. FÜHRUNG EINER NIEDERSCHRIFT

Über jede Begasung außerhalb einer ortsfesten Begasungsanlage ist vom Begasungsleiter eine Niederschrift zu fertigen. Auf Verlangen ist der zuständigen Behörde eine Abschrift zu übersenden. Aus der Niederschrift sollen insbesondere Art und Menge der Begasungsmittel, Ort der Verwendung, das beteiligte Personal, Beginn und Ende der Verwendung und Zeitpunkt der Freigabe hervorgehen (GefStoffV Anhang III 5.2.4). Das in Anlage 2 wiedergegebene Formblatt kann als Muster für eine formalisierte Niederschrift dienen (Quelle: Benzing, L.; Das Handbuch des Begasungsleiters. Verlag Alfred Strothe, 1988).

Unabhängig hiervon sind selbstverständlich weitere Aufzeichnungen erforderlich, z. B. von Gaskonzentrationsmessungen in der Umgebung des begasteten Objektes bei der Überwachung der Begasung (vgl. hierzu TRGS 512, jeweils neueste Fassung).

E. ANWENDUNG IN BEGASUNGSANLAGEN

I. Allgemeines

Die mit der Handhabung einer Methylbromid-Begasungsanlage betrauten Personen sind gehalten, neben der besonderen Bedienungsvorschrift für die Begasungsanlage einschließlich der nachfolgenden Hinweise auch die "Allgemeinen Angaben" (vgl. A, S. 3 ff.) dieses Merkblattes zu beachten.

II. Vakuum-Begasungsanlagen

1. In einer Vakuum-Begasungsanlage muß ein Anfangsvakuum von mindestens 90 % (ca. 0,1 bar) erreichbar sein und während der gesamten Einwirkungszeit in allen gasführenden Teilen der Anlage ein Unterdruck von wenigstens 20 % aufrechterhalten werden.

2. Vakuüm-Begasungsanlagen dürfen im Innern eines Gebäudes aufgestellt und mit Methylbromid beschickt werden, wenn sie so ausgerüstet sind, daß kein Gas in die Umgebung der Anlage austreten kann. Ein gasdichtes Entlüftungsrohr muß von der Anlage direkt ins Freie führen, und zwar so, daß die Umgebung durch Methylbromid nicht gefährdet werden kann.
3. Vor Inbetriebnahme einer Vakuüm-Begasungsanlage ist zu prüfen, ob die Anlage unter Vakuüm bei stehender und bei laufender Pumpe völlig dicht ist (Messungen durch eingebautes Vakuümmeter).

Ferner ist zu prüfen, ob insbesondere die Dosierungs- und Verdampfungseinrichtung im Betrieb völlig dicht sind. Außerdem muß die Möglichkeit für einen Dichtigkeits- und Gasfreiheits-test gegeben sein.

4. Der Raum, in dem eine mit Methvlbromid betriebene Vakuüm-Begasungsanlage steht, muß direkt nach außen lüftbar sein, damit bei Stromausfall oder Maschinendefekt die Anlage gelüftet werden kann. Die Lüftung sollte bei der Reparatur von den Kundendiensttechnikern vorgenommen werden.
5. Bei jeder Vakuümanlage muß mindestens eine Bedienungsanleitung, eine betriebsbereite Prüflampe oder eine Meßeinrichtung mit geeigneten Prüfröhrchen sowie für Notfälle (Defekt oder Stromausfall) für jede mit der Bedienung betraute Person eine passende Vollmaske mit frischem Gasfilter (vgl. B 1, S. 9) vorhanden sein. Jede mit der Bedienung betraute Person muß selbst eine Bedienungsanleitung besitzen.

III. Atmosphärendruck-Begasungsanlagen (Normaldruckanlagen)

1. Solche Anlagen, die außerhalb eines Gebäudes aufgestellt werden, dürfen mit Methylbromid betrieben werden, wenn sie ausreichend gasdicht und mit einer Anlage zur Begasung und Lüftung ausgerüstet sind, so daß das Bedienungspersonal mit Methylbromid nicht in Berührung kommen kann (Kreislaufanlage). Im Freien stehende, gemauerte Begasungsanlagen dürfen keine gemeinsame Wand mit einem anderen Gebäude haben.

2. Im Innern eines geschlossenen Gebäudes dürfen solche Anlagen zur dann mit Methylbromid betrieben werden, wenn sie nicht nur ausreichend gasdicht und mit einer für das Bedienungspersonal völlig sicheren Beschickungs- und Entlüftungsanlage (Kreislaufanlage) ausgestattet, sondern auch von einem Vorraum (Gasschleuse) umgeben sind, der nicht zum Aufenthalt von Menschen bestimmt und gut lüftbar ist. Auf eine Gasschleuse kann in Ausnahmefällen verzichtet werden.
3. Die Entlüftung solcher Anlagen muß über Dach ins Freie vorgenommen werden, und zwar
 - bei Satteldächern 1 m über First,
 - bei Flach- und Sheddächern 5 m über der Dachoberkante, jedoch mindestens 10 m über dem Erdboden
4. Solche Anlagen sind vor Inbetriebnahme auf Dichtheit zu prüfen. Bei Anlagen, die im Freien stehen oder von einer Gasschleuse umgeben sind, genügt eine Dichtigkeitsprüfung bei gasgefüllter Kammer. Sie können als ausreichend gasdicht gelten, wenn ein im Innern erzeugter Überdruck von ca. 0,04 bar (400 mm Wassersäule) innerhalb 30 Minuten nicht unter ca. 0,02 bar (200 mm Wassersäule) und innerhalb von einer Stunde nicht auf 0 absinkt. In die Dichtigkeitsprüfung sind alle Teile der Begasungsanlage einzubeziehen, die während des Betriebes unter Gas stehen, insbesondere also alle Schieber, das Gebläse und eventuelle Dosierungs- und Heizvorrichtungen.

Die Dichtigkeitsprüfung ist vor jeder Begasung zu wiederholen. Über ihr Ergebnis ist eine Niederschrift anzufertigen.
5. Bei solchen Anlagen, vor allem aber bei Silo-Begasungsanlagen, muß der Apparateraum, in dem die Kreislaufanlage untergebracht ist, durch eine Tür direkt ins Freie lüftbar sein.
6. Druckgasstahlflaschen mit Methylbromid dürfen nicht in Silogebäuden und auch nicht in deren Kellerräumen gelagert werden.
7. Die Nr. 5 (S. 19) aus dem Abschnitt "Vakuum-Begasungsanlagen" findet auch für Atmosphärendruck-Begasungsanlagen Anwendung.

**F. AUSRÜSTUNG FÜR ERSTE HILFE
UND VERHALTENSMASSREGELN BEI VERGIFTUNGEN**

I. Ausrüstung

Der mitzuführende Verbandkasten soll den Vorgaben der UVV "Erste Hilfe" (VBG 109; Bezugsquelle: Carl Heymanns Verlag, Luxemburger Straße 449, 5000 Köln 1) entsprechend ausgerüstet sein. Mindestens müssen vorhanden sein:

- 3 keimfreie Verbandspäckchen mittlerer Größe
(zum Abdecken eventuell entstandener Brandblasen)
- 3 Mullkompressen, 20-fädig, 20 x 20 cm, einzeln verpackt,
steril (zum Abdecken eventuell entstandener Brandblasen)
- 3 Mullbinden 10 cm x 4 m (zum Abdecken eventuell
entstandener Brandblasen)

Ferner sind mitzuführen:

- 4 Wolldecken (Mindestausstattung)
- 1 Anleitung zur Wiederbelebung
- 2 Exemplare des "Merkblatt 22"

sowie Anschrift und Fernsprechanschluß des nächsten Krankenhauses mit fachinternistischer Behandlungsmöglichkeit oder der nächsten Rettungsstation mit entsprechender Einrichtung sowie Telefonnummer der nächstgelegenen Giftinformationszentrale.

Möglichkeiten für einen schnellen Transport müssen vorhanden sein.

II. Vergiftungsanzeichen

Es ist zu beachten, daß irgendwelche Symptome, die auf eine drohende Methylbromidvergiftung hinweisen, zunächst fehlen können. Die ersten Symptome einer Methylbromidvergiftung sind:

Kopfschmerzen
Gleichgewichtsstörungen
Übelkeit
Schläfrigkeit
Sprach- und Sehstörungen (undeutliche
Aussprache, Doppeltsehen u. ä.)

Bei stärkerer Einwirkung von Methylbromid treten ferner

Erbrechen
Leibschmerzen
Atemnot
Lungenödem
beschleunigter Puls und
Herzklopfen

auf.

Die Lippen und die Haut sind bläulich verfärbt, die Ausatemluft hat einen süßlichen Geruch.

Anzeichen für eine schwere Vergiftung sind zusätzlich Verwirrheitszustände mit Angstgefühlen, starke körperliche Unruhe mit ungeordneten Bewegungen, Krämpfen, Taubheitsgefühl oder Paralyse der Extremitäten und schließlich Bewußtlosigkeit.

Nur bei sehr schweren Vergiftungsfällen treten derartige Symptome sofort nach Aufnahme von Methylbromid auf. Meist dauert es mehrere Stunden, oft Tage oder Wochen, bis sich Vergiftungssymptome zeigen. Daher ist auf schleichende Vergiftungen mit kleinen Mengen von Methylbromid zu achten. Treten Symptome auf, die auf eine Vergiftung hinweisen, so ist die Arbeit mit Methylbromid sofort abubrechen.

Sie darf zunächst nicht wieder aufgenommen werden. Ein Arzt ist in jedem Falle aufzusuchen, ebenso bei allen Beschwerden, die in Zusammenhang mit Methylbromidbegasungen auch nur den Verdacht einer Vergiftung aufkommen lassen. Für Personal, das regelmäßig Methylbromid anwendet, wird die Überwachung des Bromspiegels im Blut als Vorsorgeuntersuchung empfohlen. Als Schwellenwert wird in der Literatur 10 mg/100 ml genannt. Höhere Werte deuten auf eine kritische Exposition hin. Bei der Differentialdiagnose muß die Aufnahme von Nahrungs- oder Arzneimitteln mit hohem Gehalt an anorganischen Bromverbindungen berücksichtigt werden. Wenn größere Spritzer von Methylbromid auf die Haut gelangen, ist ebenfalls unbedingt ärztliche Behandlung nötig.

G. THERAPIE

a) Erste Hilfe

1. Achtung vor Selbstvergiftung des Retters
(Atemspende/Kleiderkontakt/Gift im Raum)
2. Patient aus der Giftatmosphäre bringen
3. Kleider entfernen und ins Freie bringen
4. Stabile Seitenlage bei Bewußtlosen
5. Hautkontaktstellen mit viel Wasser und Seife abwaschen
6. Augen bei Giftkontakt mit Wasser (Augendusche) ausspülen
7. Sofort Einweisung in die Klinik, auch bei Verdacht auf Vergiftung
8. Telefonisch mit Hinweis auf die Art des Giftes anmelden

9. Dieses Merkblatt über Methylbromid und/oder
Telefonnummer des Herstellers/Zulassungsinhabers
in die Klinik mitnehmen

10. Ruhe und Wärme

b) Zusätzliche Maßnahmen

Auch vom Laien können lebensrettend Medikamente ver-
abreicht werden:

Cortison-Dosieraerosol (z. B. AUXILOSON^R) in kurzer
Zeit einatmen lassen (5 Hübe je 10 Minuten)

c) Therapie in der Klinik

1. Ausgleich von Wasser- und Elektrolyt-Haushalt
2. Nierenfunktion überprüfen: evtl. frühzeitig Dialyse
3. Lungenödem-Prophylaxe und -Therapie
4. Bei Bedarf parenterale Ernährung, Intubation,
Beatmung, Reanimation
5. Bei Unruhe und Krampfanfällen z. B. Diazepam
(z. B. VALIUM^R)
6. Therapie der Hautsymptome
7. Cystein-haltige oder N-Acetylcystein-haltige
Infusionslösungen
(Therapieerfolg noch nicht endgültig bewiesen)

**Niederschrift
über die Begasung**

vom

bis

Durchführende Firma

Name der Fa.

Telefon

Anschrift (Straße, Haus-Nr., Postleitzahl, Ort)

Ort der Anwendung

Anschrift (Straße, Haus-Nr., Postleitzahl, Ort) sowie Mieter (falls zutreffend)

Vermieter (falls zutreffend)

Gesamtvolumen in m³ (nur bei Gebäudebegasungen)
Menge der ausgebrachten Begasungsmittel

Brommethan in kg

Cyanwasserstoff in kg

Phosphorwasserstoff in Stückzahl (z.B. Beutel) oder kg

Beteiligte Personen

Verantwortlicher Begasungsleiter

Behördenvertreter

Personen mit Befähigungsschein

1

3

2

4

Personen mit Sachkunde

1

3

2

4

Anzahl der Hilfskräfte (siehe auch Rückseite)

Ausbringung der Begasungsmittel

Beginn (Tag, Uhrzeit)

Ende (Tag, Uhrzeit)

Vorläufige Freigabe (Tag, Uhrzeit)

Ergebnis der Konzentrationsmessungen

Sauerstoff: Vol.-% Begasungsmittel: ppm

Unterschrift des Begasungsleiters oder seines Stellvertreters

Ort und Datum der Ausstellung

Endgültige Freigabe (Tag, Uhrzeit)

Menge der wiedergefundenen Begasungsbeutel

Aspiration am (falls zutreffend)

Unterschrift des Begasungsleiters

Ort und Datum der Ausstellung

Zusammenstellung der eingesetzten Hilfskräfte für die umseitige Begasung

lfd. Nr.

Name, Vorname

Wohnort

GefStoffV Anhang III 5.2.4 Niederschrift: Über Begasungen außerhalb einer ortsfesten Begasungsanlage ist vom Begasungsleiter eine Niederschrift zu fertigen. Auf Verlangen ist der zuständigen Behörde eine Abschrift zu übersenden. Aus der Niederschrift sollen insbesondere Art und Menge der Begasungsmittel, Ort der Verwendung, das beteiligte Personal, Beginn und Ende der Verwendung und Zeitpunkt der Freigabe hervorgehen.