

Phosphin und Phosphide

Torsten Arndt

Bioscientia Inst. f. Medizinische Diagnostik, 55218 Ingelheim; torsten.arndt@bioscientia.de

Die jüngst in diesem Mitteilungsblatt nur in einem Nebensatz erwähnte Freisetzung von Phosphin aus Metallphosphiden zur Bekämpfung schädlicher Nager [1] könnte in einem aktuellen Fall forensisch-toxikologische Bedeutung erlangen: In einem Haus im südlichen Spessart wurden zwei Kinder im Alter von 4 und 5 Jahren tot und deren Vater vergiftet aufgefunden. Ob das dort detektierte Phosphin todesursächlich war, ist noch Gegenstand der Ermittlungen [2,3].

Die Konstellation scheint jedoch nicht völlig unreal. Immerhin berichtet das Giftinformationszentrum Mainz von 188 Phosphin-Vergiftungen für die Jahre 1983 bis 2003, wovon 65% unbeabsichtigt im häuslichen Bereich, 28% im Zusammenhang mit Suizidversuchen und lediglich 5% im Arbeitsumfeld eintraten. Für 2% der Fälle blieb die auslösende Ursache unklar [4].

Sucht man unter www.gtfc.org in den Artikelüberschriften von Toxichem Krimtech von Heft 1 bis zum aktuellen Heft 1-2022 nach den Begriffen „Phosphin“, „Phosphan“ oder „Phosphid“, erhält man keinen Treffer. Der vorliegende Beitrag soll diese Lücke schließen.

1. Chemie

Phosphin (IUPAC-Name Phosphan, syn. Monophosphan, Phosphorwasserstoff, Wasserstoffphosphid, PH_3 , Molmasse 34,00 g/mol) ist ein farbloses und in reinem Zustand geruchloses Gas, mindestens bis zu einer (hochtoxischen) Konzentration von 282 mg/m^3 [5]. Ein fisch- oder knoblauchartiger Geruch von technischem Phosphin-Gas resultiert aus Verunreinigungen mit alkylierten oder arylierten Phosphinen oder auch Arsin (AsH_3) [5]. Die Wahrnehmungsgrenze für diese Stoffe liegt bei 0,14 bis 7 mg/m^3 [5]. Zum Geruch von Phosphin siehe auch die Anmerkung im Abschnitt 4.2. Reines Phosphin-Gas hat eine Selbstentzündungstemperatur von 38 °C . Sie wird im technischen Produkt durch Verunreinigungen insbesondere mit Diphosphin (P_2H_4) auf Raumtemperatur gesenkt. Phosphin-Gas bildet mit Luft explosive Gemische, ist schwerer als Luft und reichert sich deshalb am Boden an [5,6].

2. Verwendung

Phosphin wird weltweit als unselektives Begasungsmittel gegen Vorratsschädlinge in allen Entwicklungsstadien eingesetzt, indem ausgebrachte Metallphosphide (Aluminiumphosphid AlP , Calciumphosphid Ca_3P_2 , Zinkphosphid Zn_3P_2 und Magnesiumphosphid Mg_3P_2) durch Einwirkung von Boden-, Luft-, Produktfeuchtigkeit oder Magensäure (bei Einsatz als Fraßgift) in ihre Metallhydroxide und das toxische Phosphin (PH_3) zerfallen [7].

Metallphosphide zeichnen sich aus durch geringe Kosten, hohe Effizienz und das weitgehende Fehlen toxischer Rückstände und negativer Effekte auf die zu schützenden Produkte (z. B. in Getreidelagern) [7]. Phosphide sind deshalb, mit Methylbromid (CH_3Br), die am häufigsten eingesetzten Begasungsmittel, vor allem für Lebens- und Futtermittel, u. a. im Containerverkehr. (Vergiftungs-)Risiken resultieren u. a. daraus, dass begaste Container nicht hinreichend gekennzeichnet und/oder die Belüftungsregeln nicht ausreichend umgesetzt werden [8].

Phosphin-Gas findet auch Anwendung in der Produktion von Flammschutzmitteln, organischen Phosphorverbindungen, Pharmazeutika und Halbleitern [5,7].

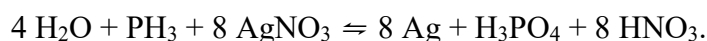
3. Analytik

Bei oraler Aufnahme von Metallphosphiden wird durch Körperwasser und insbesondere durch die Salzsäure im Magen rasch Phosphin freigesetzt. Damit steht auch bei diesem Vergiftungsweg, wie bei der inhalativen Aufnahme von Phosphin selbst, der Nachweis von Phosphin in Blut, Urin, Erbrochenem, Mageninhalt, Magenspülflüssigkeit und ggf. in Organproben im Zentrum der toxikologischen Analytik.

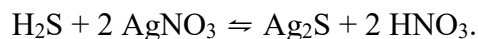
Schwierigkeiten resultieren hierbei u. a. aus der Instabilität des Analyten, der einerseits leicht flüchtig ist und andererseits schnell in Phosphoroxo-Verbindungen überführt wird, die sich dem Nachweis als Phosphin entziehen.

Ein knoblauchartiger Geruch im Atem Intoxikierter oder bei Leichenöffnung kann auf eine Phosphin-Vergiftung hinweisen [9].

Als schnelle Vor-Ort-Analysen seien beispielhaft der Silbernitrat-Test und Gasprüfröhrchen bzw. Gasdetektoren erwähnt (Übersicht in [10]). Im kolorimetrischen Silbernitrat-Test färbt sich mit 0,1 M Silbernitratlösung benetztes Filterpapier nach Einwirken einer phosphinhaltigen Probe schwarz, indem metallisches Silber entsprechend folgender Reaktionsgleichung ausfällt:



Die Detektionsgrenze liegt matrixabhängig (Luft, Getreideproben, Mageninhalt) bei 8 bis 50 µg/L [10]. Sulfidverbindungen, zum Beispiel Schwefelwasserstoff (H₂S), können zu falsch-positiven Befunden führen, da sich mit diesen Silbersulfid entsprechend der folgenden Reaktion bilden kann [10]:



Bei der Begasung von Getreidelagern kommen für die Sicherheitskontrollen Gasprüfröhrchen oder mobile Gasanalysatoren zum Einsatz. Sehr informative Videos findet man hierzu unter [11,12]. Für die Prüfung von Frachtcontainern werden Sonden durch die Gummidichtungen der Containertüren geschoben [8]. Je nach (Sensor)Typ und ggf. aufgesetztem Filtermodul kann man hiermit eine ganze Reihe von giftigen Gasen summarisch oder Phosphin allein nachweisen. Es werden semiquantitative oder quantitative Analysenergebnisse erhalten. Die Messbereiche liegen im niedrigem ppm-Bereich, die Alarmgrenzen schon bei 0,1 ppm (siehe hierzu die Webseiten der einschlägigen Hersteller und Anbieter).

Im forensischen Labor werden zumeist gaschromatographische Methoden eingesetzt. Musshoff et al. [9] erreichten mit einer Head-Space-GC mit Stickstoff-Phosphor-Detektor für Autopsiematerial eine Nachweisgrenze von 0,65 µg PH₃/kg und eine Quantifizierungsgrenze von 2 µg PH₃/kg. Allerdings werden solche Applikationen gewöhnlich nicht für den akuten klinischen Notfall vorgehalten.

4. Phosphin in der Umwelt

4.1. Nicht-anthropogene (natürliche) Phosphinquellen

Sensitive Analysenmethoden ermöglichen immer wieder den Nachweis von Phosphin in unserer Umwelt. Manche Autoren betrachten Phosphin als in der Natur ubiquitär vorkommende Substanz [13]. Ob allerdings diese globale Verbreitung nicht doch zu einem erheblichen Anteil auf menschliche Aktivitäten zurück geführt werden muss und damit streng genommen anthropogenes Phosphin erfasst wird, bleibt zu klären.

Nach [5] kommt Phosphin in der von menschlichen Aktivitäten unbeeinflussten Natur selten und nur in sehr geringen Konzentrationen vor. Hauptquelle ist die anaerobe Zersetzung phosphorhaltiger natürlicher Substanzen [5].^{1,2}

4.2. Anthropogene Phosphinquellen

Phosphin wird aus Abgasen und Abwässern industrieller Prozesse sowie aus der Verwendung von Metallphosphiden als Begasungs- und Nagergifte in die Umwelt abgegeben. Nach dem jüngsten Bericht des Bundesamtes für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit [16] wurden im Jahr 2019 in Deutschland maximal 58 t Metallphosphide als Pesticide verkauft und zwischen 355 bis 1270 t in das Ausland exportiert. (Die Zahlenangaben resultieren aus der Aufsummierung der in [16] für jede Substanz angegebenen Von-Bis-Absatzmengen.)

Akzidentielle Freisetzungen können eintreten zum Beispiel durch unerwünschten Zugang von Feuchtigkeit bei der Produktion und/oder Lagerung von Metallphosphiden oder Stoffen mit Metallphosphid-Verunreinigungen, z. B. Ferrosilizium, ein Zuschlagstoff für die Eisen- und Stahlgewinnung. Hierzu berichten Betz und König [17] über zwei tödliche Vergiftungen auf einem mit Ferrosilizium beladenen Lastkahn: In beschädigte Transportfässer war Regen eingedrungen und das sich dadurch entwickelnde Phosphin-Gas in die Mannschaftsräume gelangt. Im Schiffsbunker wurden ca. 6 ppm und im Mannschaftsraum 1 bis 2 ppm Phosphin gemessen [17]. Die max. Arbeitsplatzkonzentration ist 0,1 ppm (siehe Abschnitt 7). Der Phosphorgehalt des Ferrosiliziums betrug lediglich 0,05% [17].

Eine weitere Emissions-/Expositionsquelle ergibt sich aus der Bearbeitung (Schleifen, Fräsen, Drehen) von Sphäroguss (einer speziellen, besonders festen, Form von Grauguss) unter Anwendung wasserhaltiger Kühlmittel [17]. Joachim Lorenz [18] berichtet hierzu aus seiner Praxis als Fachkraft für Arbeitssicherheit:

„Zur Erzeugung des globularen Gefüges des Kohlenstoffes im Gusseisen (Grauguss mit globularem Graphit (GGG) auch Sphäroguss genannt) setzt man der Schmelze in einer speziellen Pfanne Magnesium in kg-Barren zu („impfen“), welches die Ausscheidung des Graphits steuert; die grellen Blitze durchzucken dann die Gießerei! Dabei kommt es in der Eisenschmelze zur Bildung von Mg-Phosphiden. Wenn man dieses hochfeste Gusseisen dann nass bearbeitet - insbesondere beim Schleifen - wird Phosphin frei. Das kann man riechen, besonders im Spänekübel, wo die kleinen Spänchen (große Oberfläche) mit dem Wasser des Kühlschmierstoffes reagieren können. Wir lagen knapp unter dem Grenzwert, aber man konnte das Phosphin gut riechen, auch wenn man es [eigentlich] nicht riechen kann. Oft wird ja Gusseisen trocken bearbeitet, so dass das Problem nicht da ist. Wenn man so ein Gussteil nass macht, kann man das auch riechen. Der Geruch ist charakteristisch und eigentlich nicht nach Knoblauch, denn das ist bei Arsen so. Es riecht nach „Guss“. Bei „normalem Gusseisen“ ist das vernachlässigbar. Das Problem wurde mit Absaugung gelöst. Aber die Frage war, wie hoch ist die Konzentration in eingehausten Maschinen und wenn da einer rein muss: Instandhalter, Werkzeugwechseln usw. Wir waren unter Grenzwert, knapp.“

Tatsächlich wurden bei der versuchsweisen Bearbeitung von Sphäroguss mit wasserhaltigem Kühlmittel direkt über dem Drehstuhl bis 5 ppm Phosphin gemessen und an einer DNC-Drehmaschine im Routineeinsatz bis 0,7 ppm [17].

¹Natürliche Phosphide sind häufige Bestandteile von Meteoriten, auf der Erde in Gesteinen, Mineralen und Sedimenten aber kaum präsent. Im ariden Levante-Gebiet (Nähe Totes Meer) wurden jedoch einige natürliche Nickel- und Eisenphosphide (max. Millimeter-Korngröße) nachgewiesen. Ob diese unter Einwirkung von (dort seltener) Feuchtigkeit Phosphin freisetzen (können), wird von den Autoren nicht diskutiert [14].

²Der „Nachweis“ von Phosphin in der Venusatmosphäre und damit Spekulationen um ehemaliges oder aktuelles anaerobes Leben auf unserem Nachbarplaneten beruhte auf einer Fehlinterpretation von Messdaten zweier Radioteleskope. Hier wurden offenbar Signale für Schwefelwasserstoff (H₂S), den es in der Venusatmosphäre in großen Mengen gibt, falsch als Phosphin-Signale gedeutet [15].

5. Eintrag in die Nahrungskette

Das Risiko einer Kontamination von Nahrungsstoffen und Futtermitteln mit Phosphin und Rückständen aus der Phosphinbegasung (ca. 10% wasserlösliche Hypophosphite und Pyrophosphate) ist bei sachgemäßer Durchführung gering. Die zulässigen Phosphin-Restkonzentrationen begaster Nahrungsmittel liegen bei 0,01 oder 0,1 mg/kg [5]. Selbst bei überwiegender Ernährung mit Lagerprodukten und Erhalt der Ausgangskonzentrationen bei der Essenzubereitung soll die Phosphin-/Phosphid-Aufnahme 0,1 mg/Tag nicht überschreiten [5].

Die Frage, wie vermieden werden kann, dass konventionell produziertes und gelagertes Getreide Biogetreide mit Phosphin- und Phosphidrückständen kontaminiert, ist nicht ohne Bedeutung: Für Biogetreide ist, zumindest in der Schweiz, die Phosphinbegasung leerer Lagerhallen zwar erlaubt, nicht aber für das Getreide selbst. Wenn dieses entsprechende Rückstände aufweist, kann das Bio-Label entzogen werden [19].

6. Phosphinvergiftung

Eine Phosphinvergiftung kann im Arbeitsumfeld, im privaten Haushalt, durch akzidentielle Freisetzung im öffentlichen Raum sowie in suizidaler Absicht eintreten. In Deutschland dominierten, wie einleitend erwähnt, akzidentielle Vergiftungen im häuslichen Umfeld [4].

In anderen Ländern, zum Beispiel in Indien, ist Aluminiumphosphid ein häufig angewandtes Selbstmordgift. Die Todesrate betrug 70-100% bei Aufnahme von mehr als 2 Tabletten zu je 3 g mit ca. 56% Aluminiumphosphid (entsprechend je 1 g Phosphin) [20]. Die Aufnahme von mehr als 3 Tabletten überlebte kein Patient [20].

Die nachfolgenden wenigen Beispiele sollen die Breite möglicher Szenarien für eine Phosphinvergiftung andeuten.

- Intoxikation durch Begasung von Getreide mit AIP (Phosphingehalt der Luft 0,17 bis 2,11 ppm), Symptome: Husten, Atemnot, Brustenge, Kopfschmerz, Schwindel, Benommenheit, Erbrechen, Oberbauchschmerzen [21],
- Inspektion (phosphinbegaster) Getreide-Eisenbahnwaggons, Symptome 1 Stunde nach dem Einsatz: Taubheit und Prickeln im Gesicht, Verwirrtheit, Übelkeit, Kurzatmigkeit; in den Waggons nach mindestens 20 min Belüftung: 159 bis 2029 ppm Phosphin [21],
- Phosphin-Intoxikation bei der Untersuchung des Magens von AIP-Opfern [21],
- Freisetzung von Phosphin mit 3facher Todesfolge bei der illegalen Methamphetamin-Synthese (Ephedrin, roter Phosphor, Flusssäure) [22],
- Inspektion eines Methamphetamin-Labors ohne Atemschutz, Phosphinkonzentration der Luft 2,7 ppm, Symptome: Verwirrtheit, Husten, Kopfschmerzen, Durchfall [21].

Dass nicht nur Menschen von Phosphinvergiftungen betroffen sein können, zeigt eine Episode aus der Tätigkeit von Herbert Desel als Gutachter [23]:

„Ich war ca. 1998 als Gutachter zu einer gerichtlichen Hauptverhandlung geladen. Der Angeklagte wurde beschuldigt, das Pferd seines Nachbarn durch Giftgetreide getötet zu haben. Zu meiner Überraschung hatte der Anwalt des Klägers das verdächtige Getreide in einem Eimer dabei und hielt mir den Eimer nach Öffnen des Deckels unter die Nase. Ich roch nichts auffälliges und rieb darum einige Körner zwischen meinen Fingern. Nun konnte ich Phosphin eindeutig riechen - und das Ergebnis dieser organoleptischen Prüfung zu Protokoll geben. Die Finger rochen noch einige Stunden weiter.“

Weitere Kasuistiken sowie fallspezifische Details zu z. B. Organschädigungen gibt u. a. [21]. Die nachfolgenden Abschnitte 6.1 bis 6.4 fassen eher Allgemeingültiges zusammen.

6.1. Toxikokinetik

Hauptbelastungsweg ist nach [7] die orale Aufnahme von Metallphosphiden, nach [6] die Inhalation von Phosphin selbst. Dies ist sicher von den jeweiligen Rahmenbedingungen abhängig, wie die o. g. Unterschiede zum Beispiel zwischen Deutschland und Indien zeigen.

Bei Benetzung der Haut mit Phosphin-Flüssiggas ist die Verdampfung und daraus resultierend die inhalative Phosphin-Aufnahme (und weniger die transdermale Resorption) bedeutsam [6].

Nach oraler Aufnahme werden Metallphosphide durch die Magensäure gespalten und das dabei freigesetzte Phosphin rasch resorbiert [7]. Über das Ausmaß der Resorption und die Verteilung im Körper ist für den Menschen wenig bekannt; Phosphin wird zum Teil abgeatmet [6,7,22] und vor allem als Hypophosphit mit dem Harn ausgeschieden [6].

Phosphin war im Blut asymptomatischer und beruflich exponierter Personen nicht messbar [22], aber im Blut stark intoxikierter Patienten sowie in Nieren, Gehirn und Leber Verstorbener [7]. Nach Aufnahme einer unbekannt Menge von AIP-Tabletten wurden im Leichenblut eines 27-Jährigen 0,5 µg/L Phosphin und in der Leber 3 µg/kg gemessen [22]. In einer etwa 1 Woche alten Leiche wurde mit Head-Space-GC-MS kein Phosphin-Gas in Blut und Urin gefunden, jedoch in Hirn 94 mL/g, Leber 24 mL/g und Niere 41 mL/g [24].

In-vitro-Studien zeigten eine irreversible „Interaktion“ von Phosphin mit dem Hämoglobin der Erythrozyten, mit Bildung von Heinz-Innenkörpern [7]. Dies sind nach geeigneter Anfärbung im Mikroskop sichtbare, an die innere Erythrozytenmembran angelagerte, Verklumpungen von Hämoglobin, die den Erythrozyten schädigen und seine Lebensdauer verkürzen. Sie können, neben anderem, auf eine schwere toxische Hämolyse hinweisen [25].

6.2. Toxikodynamik

Eine systematische Erforschung der Pathomechanismen der Phosphinwirkung am Menschen ist nicht möglich. Die Erkenntnisse beruhen deshalb auf Tiermodellen und Fallberichten. Als auch für den Menschen weitgehend gesichert gelten die folgenden beiden Wege [7,21]:

- Blockade von Enzymen, u. a. der Atmungskette und des Glutathion-Stoffwechsels, daraus folgend ATP-Mangel, Anhäufung zell(membran)-schädigender oxidativer Radikale (sog. erhöhter oxidativer Stress der Zelle), Schädigung von Lipidmembran und (Struktur-) Proteinen der Zellen mit Funktionseinschränkung oder -ausfall und ggf. Zelltod,
- Korrosive Schädigung der Alveolen(-Membranen), Entzündungsreaktionen, Infiltrationen in das Lungengewebe, eingeschränkter Gasaustausch ($pO_2 \downarrow$, $pCO_2 \uparrow$), Ausbildung eines akuten Atemnotsyndroms (engl. Acute Respiratory Distress Syndrome, ARDS).

6.3. Toxische und Letale Dosis

Toxische und letale Mengen sind substanz- und fallabhängig. Trizinkdiphosphid (Zn_3P_2): 1g (toxisch), 4 g (letal) [7], Aluminiumphosphid (AIP): 500 mg (letal) [7], 150-500 mg/70 kg Körpermasse (letal) [22]. Ein 16-Jähriger überlebte die orale Aufnahme von 3 g AIP [22]. Zwei Erwachsene überlebten die orale Aufnahme von (jeweils?) 12-17 g AIP [22]. Zu weiteren Angaben (fallspezifischer) toxischer oder letaler Dosen siehe zum Beispiel [21].

6.4. Symptomatik - Therapie - Prognose

Knoblauchartiger oder nach faulendem Fisch riechender Atem ist ein häufiges Symptom Phosphin-Intoxikierter [7,9]. Es ist ein Selbstschutz für medizinisches Personal erforderlich!

Die klinischen **Symptome** sind vielfältig. Erste Vergiftungssymptome treten nach oraler Aufnahme gewöhnlich nach 10 bis 15 min (AlP) bzw. 20 bis 40 min (Zn_3P_2) ein [7]. Allgemeine Symptome sind Unruhe, Angst, Verwirrtheit, Ataxie, Taubheit/Lähmungen und Zittern.

Zentralnervale Erscheinungen treten oft erst sekundär, zum Beispiel infolge der sich entwickelnden Hypoxie auf. Milde Intoxikationen zeigen häufig Übelkeit, wiederholtes Erbrechen, Durst, Durchfall, Oberbauchschmerzen und Tachykardie (alle Angaben nach [7]).

Milde bis schwere Intoxikationen führen gewöhnlich zu Gastrointestinalschmerzen, Herzklopfen, Dysrhythmien, Tachypnoe, einem Acute Respiratory Distress Syndrome (ARDS), Hypotension, Schock, kardiovaskulärem Kollaps. Späte und schwere neurologische Befunde sind Delir, Krämpfe, ischämischer/hämorrhagischer Schlaganfall, Koma. Komplikationen können sein: Hepatitis, Aszites, Pankreatitis, Herzinfarkt, Perikarditis, Lungeneffusion, Rhabdomyolyse, Leber- und Nierenversagen, Verbrauchskoagulopathie (alle Angaben nach [7], s. a. [21]).

Therapie. Es gibt derzeit **kein spezifisches Antidot!** Die Behandlung erfolgt symptomatisch-supportiv. Fallabhängig können Magenentleerung, Hämodialyse, Medikation zur Senkung des oxidativen Stresses (z. B. mit Acetylcystein, Vitamin E) oder Insulingaben indiziert sein [7].

Prognose. Die Mortalitätsrate nach oraler Aufnahme von Metallphosphiden beträgt 31 bis 77% [7], nach [20] 70-100%. Der Tod tritt zumeist innerhalb von 12 bis 24 Stunden infolge eines kardiovaskulären Schocks ein. Nach 24 Stunden führen oft ein refraktärer Schock, eine schwere (metabolische) Azidose und ARDS zum Tode. Ein fulminantes Leberversagen kann innerhalb von 72 Stunden eintreten und Ursache für einen späten letalen Ausgang sein (Angaben aus [7]).

7. Labordiagnostik - Referenz- und Grenzwerte

In den meisten Fällen wird ein Phosphin-Nachweis (außerhalb entsprechender Arbeitsbereiche) zeitnah nicht möglich sein. Geeignete Vor-Ort-Prüfmethoden sind Gasprüfröhrchen und Gasdetektoren (s. Abschnitt 3).

Im Bedarfsfall steht die im Bundesamt für Bevölkerungsschutz und Katastrophenhilfe (BBK) verankerte „Analytische Task Force“ (ATF) für einen Phosphin-Nachweis zur Verfügung. Es handelt sich dabei um hoch spezialisierte mobile Einsatzkräfte zur Unterstützung der örtlichen Einsatzleitung bei komplexen CBRN-Lagen (chemisch, biologisch, radiologisch und nuklear). Mit Stand November 2017 waren 8 Standorte aktiv, die zumeist bei den Feuerwehren aufgestellt wurden [26]. Im eingangs genannten Vergiftungsfall im südlichen Spessart kam offenbar die ATF-Mannheim zum Einsatz [2].

Probennahme, Probentransport und Probenbearbeitung erfordern, wegen der hohen Flüchtigkeit und Toxizität von Phosphin-Gas, besondere Arbeitstechniken und Sicherheitsvorkehrungen, auch bei Obduktionen.

Charakteristische klinisch-chemische Marker für eine Phosphin-Intoxikation fehlen. Die Labordiagnostik sollte umfassen: die Vitalparameter Glukose, Elektrolyte und Blutgase, das Blutbild, den Gerinnungsstatus sowie Kenngrößen der Leber- und Nierenfunktion und der Myocardschädigung [7,21]. Dies ermöglicht das frühzeitige Erkennen von Komplikationen und sich entwickelnder Organschäden und Organmalfunktionen. Über erhöhte Aluminium-Konzentrationen im Blut nach Aufnahme von Aluminiumphosphid-Tabletten wurden berichtet [22,24].

Phosphin war in Urin und Blut Unbelasteter nicht [22] oder in nur geringen Konzentrationen von 2 bis 42 pg/L [20] nachweisbar.

Phosphin-Arbeitsplatzgrenzwerte (Luft) Deutschland: 0,1 mL/m³ (ppm) bzw. 0,14 mg/m³ [27], USA: 0,3 ppm (Exposition von 10 Stunden/Tag, maximal 40 Stunden je Woche) [7].

8. Literatur

- [1] Arndt T, Jochem G, Stemmerich K. Von Crooke's grünen Zweig zu Christies fahlem Pferd. *Toxichem Krimtech* 2022;89(1):5-21.
- [2] Main-Echo. Unglück in Karlstein - Spezialeinheit im Einsatz. <https://www.main-echo.de/mediathek/main-echo-tv/unglueck-in-karlstein-neue-erkenntnisse-sts-20888>, eingesehen am 31.01.2022
- [3] Redaktionsnetzwerk Deutschland (RND). Tod zweier Kinder: Vergiftung durch Phosphorwasserstoff könnte Ursache sein. Meldung vom 27.01.2022. <https://www.rnd.de/panorama/karlstein-phosphorwasserstoff-koennte-ursache-fuer-tod-zweier-kinder-sein-JEJGPKSREIXIFPUKEKRKSU3APE.html>, eingesehen am 31.01.2022.
- [4] Lauterbach M, Solak E, Kaes J, Wiechelt J, von Mach M-A, Weilemann LS. Epidemiology of hydrogen phosphide exposures in humans reported to the poison center in Mainz, Germany, 1983-2003. *Clinical Toxicology* 2005;43(6):575-581.
- [5] Balali-Mood M. International Programme on Chemical Safety (IPCS) - Poisons Information Monograph 865. Phosphine. <https://incchem.org/documents/pims/chemical/pim865.htm>, eingesehen am 02.02.2022.
- [6] GESTIS-Stoffdatenbank. Phosphine. <https://gestis.dguv.de/data?name=003530>, eingesehen am 01.02.2022
- [7] Shadnia S, Soltaninejad K. Fumigants. In: Nelson LS, Howland MA, Lewin NA, Smith SW, Goldfrank LR et al. (eds.). *Goldfrank's Toxicologic Emergencies*. 11th ed., Mc Graw Hill Education, New York, 2015, 1457-1465.
- [8] European Agency for Safety and Health at Work. Gesundheitsgefahren und Präventionspraktiken beim Umgang mit begasten Containern. <https://osha.europa.eu/de/publications/handling-fumigated-containers-ports-health-risks-and-prevention-practices-0>, eingesehen am 01.02.2022.
- [9] Musshoff F, Preuss J, Lignitz E, Madea B. A gas chromatographic analysis of phosphine in biological material in a case of suicide. *Forensic Sci Int* 2008;177(2-3):e35-8.
- [10] Mohammadinejad A, Rizi KS, Oskuee RK, Aryan E, Meshkat Z et al. Development of detection methods for diagnosis and analysis of highly toxic metal phosphides: a comprehensive and critical review. *Biotechnol Appl Biochem* 2021 May 14, doi: 10.1002/bab.2190. Online ahead of print.
- [11] The United States Army. Pest control fumigating with aluminium phosphide. <https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=d-G4xZ-64wo>, eingesehen am 05.02.2022.
- [12] Fumigating On-Farm Grain Bins with Aluminum Phosphide. <https://www.youtube.com/watch?v=H5hkBTITKSI>, eingesehen am 07.02.2022.
- [13] Fu W, Zhang X. Global phosphorus dynamics in terms of phosphine. *Climate and Atmospheric Science* 2020;3:51.
- [14] Britvin SN, Murashko MN, Vapnik Y, Polekhovsky Y, Krivovichev SV. Earth's phosphides in Levant and insights into the source of Archean prebiotic phosphorus. *Sci Rep* 2015;5:8355.
- [15] Max-Planck-Gesellschaft. Phosphin in den Venuswolken? Keine Spur! <https://www.mpg.de/17208522/0716-aero-kein-phosphin-in-venus-wolken-151060-x>, eingesehen 23.02.2022.
- [16] Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit. Absatz an Pflanzenschutzmitteln in der Bundesrepublik Deutschland. Ergebnisse der Meldungen gemäß §64 Pflanzenschutzgesetz für das Jahr 2019. Korrigierte Version Oktober 2020. https://www.bvl.bund.de/SharedDocs/Berichte/06_Berichte_zu_PSM/meld_par_64_2019.pdf?__blob=publicationFile&v=3, eingesehen am 02.02.2022.
- [17] Betz B und König H. Gefährdung durch Phosphorwasserstoff (Phosphin, PH₃) bei der Bearbeitung von Grauguss - Endangering of phosphine (PH₃) during the machining of grey cast iron. *Zbl Arbeitsmed* 1986;36:365-367.
- [18] Lorenz J (Karlstein am Main). Persönliche Kommunikation vom 14.02.2022.
- [19] Bögli S und Bickel R. FiBL - Kontamination von Biogetreide mit Phosphin - Schlussbericht vom 26. Oktober 2018. https://orgprints.org/id/eprint/34125/1/boegli-bickel-2018-kontamination_von_Biogetreide_mit_Phosphin_Okt_2018.pdf, eingesehen am 14.02.2022.
- [20] Meena MC, Mittal S, Rani Y. Fatal aluminium phosphide poisoning. *Interdiscip Toxicol* 2015;8(2):65-67.
- [21] Poisindex Management Phosphine Gas. In: IBM Micromedex® POISINDEX® (electronic version). IBM Watson Health, Greenwood Village, Colorado, USA, last modified November 06, 2021. <https://www.micromedexsolutions.com/>, eingesehen am 14.03.2022.
- [22] Baselt RC. *Disposition of Toxic Drugs and Chemicals in Man*. Twelfth edition, Biomedical Publications, Seal Beach, California, USA, 2020, 1720.
- [23] Desel H (Berlin). Persönliche Kommunikation vom 14.03.2022.
- [24] Anger F, Paysant F, Brousse F, Le Normand I, Develay P et al. Fatal aluminum phosphide poisoning. *J Anal Toxicol* 2000;24(2):90-92.
- [25] Baum H. Heinz-Innenkörper. In: Gressner AM, Arndt T (Hrsg.). *Lexikon der Medizinischen Laboratoriumsdiagnostik*. 3. Aufl. (Band 2 G-O), Springer, Heidelberg, 2019, Seite 1081.
- [26] Bundesamt für Bevölkerungsschutz und Katastrophenhilfe. Die Analytische Task Force. https://www.bbk.bund.de/DE/Themen/CBRN-Schutz/CBRN-Faehigkeiten/Analytische-Task-Force/analytische-task-force_node.html, eingesehen am 28.02.2022.
- [27] Technische Regeln für Gefahrstoffe. Arbeitsplatzgrenzwerte. TRGS900. Fassung vom 02.07.2021. https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/TRGS-900.pdf?__blob=publicationFile&v=21, eingesehen am 01.02.2022.