



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement des Innern EDI

Bundesamt für Gesundheit BAG

Abteilung Chemikalien
Anmeldestelle Chemikalien

Eidgenössisches Justiz- und Polizeidepartement EJPD

Bundesamt für Polizei fedpol

Zentralstelle Sprengstoff und Pyrotechnik (ZSP)

Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK

Bundesamt für Umwelt BAFU

Abteilung Luftreinhaltung und Chemikalien

Datum: 24.4.2013

Für ergänzende Auskünfte:

Anmeldestelle Chemikalien

Hexachlorbenzol und andere Stoffe in Feuerwerkskörpern (Resultate der Marktüberwachung 2011)

Autor

Urs von Arx, Bundesamt für Umwelt (BAFU)

Projektgruppe

Gisela Umbricht, Eidgenössische Zollverwaltung (EZV)

Claude Muller, Zentralstelle Sprengstoff und Pyrotechnik (ZSP)

Rolf von Wartburg, Zentralstelle Sprengstoff und Pyrotechnik (ZSP)

Konrad Schlatter, Wissenschaftlicher Forschungsdienst (WFD)

Simon Dellsperger, Wissenschaftlicher Forschungsdienst (WFD)

Heribert Bürgy, Bundesamt für Gesundheit (BAG)

Andreas Weber, Bundesamt für Umwelt (BAFU)

Urs von Arx, Bundesamt für Umwelt (BAFU)

Die Anmeldestelle Chemikalien ist die gemeinsame Anlauf- und Verfügungsstelle für Chemikalien des BAFU, BAG und SECO.

Weitere Informationen:

Bundesamt für Gesundheit, Direktionsbereich Verbraucherschutz, Anmeldestelle Chemikalien, Telefon +41 (0)31 322 73 05, Jeremie.Millot@bag.admin.ch
HCB und andere Stoffe in Feuerwerkskörpern (Resultate der Marktüberwachung 2011)

Zusammenfassung

Der Abbrand von Feuerwerk erfreut sich im In- und Ausland grosser Beliebtheit. Es wird geschätzt, dass in der Schweiz 500 – 600 unterschiedliche Feuerwerkskörper auf dem Markt sind.

Pyrotechnische Effektsätze von Feuerwerkskörpern enthielten früher auch Hexachlorbenzol (HCB) als Chlordonator zur Verstärkung der Lichteffekte. HCB ist ein persistenter organischer Schadstoff (POP) und seine Herstellung und das Inverkehrbringen unterliegt seit dem Inkrafttreten der Stockholmer Konvention im Jahr 2004 globalen Verboten.

Analysen in Österreich und Dänemark in den Jahren 2008 und 2009 haben ergeben, dass Feuerwerkskörper partiell immer noch erhebliche HCB-Gehalte aufwiesen. Aufgrund dieser Befunde hat das europäische Netzwerk zur Chemikalienkontrolle (Chemicals Legislation European Enforcement Network, CLEEN) beschlossen, eine gemeinsame Schwerpunktaktion über das Vorkommen von HCB in Feuerwerkskörpern durchzuführen (EUROPOP-Kampagne). Die Schweiz hat sich an dieser Marktkontrollaktion beteiligt. Die Arbeiten wurden vom Bundesamt für Polizei (fedpol) zusammen mit dem Bundesamt für Umwelt (BAFU) koordiniert. Das Prüfprogramm in der Schweiz wurde mit weiteren im Chemikalienrecht Totalverboten unterliegenden Stoffen (1,2,4-Trichlorbenzol, Pentachlorbenzol, Hexachlorcyclohexan), die als Chlorspender in Frage kommen könnten, sowie mit Arsen und Blei ergänzt. Letztere sind gestützt auf das Sprengstoffrecht in Feuerwerkskörpern verboten.

Zwischen Juli und September 2011 wurden in der Schweiz 47 Feuerwerkskörper zur Hauptsache bei Importeuren erhoben. Um ein repräsentatives Bild zu erhalten, wurde bei der Probenerhebung darauf geachtet, den Schweizer Markt abzubilden. Dabei wurden Feuerwerkskörper mit der ganzen Palette an Farbeffekten ausgewählt. Besonderes Augenmerk wurde zudem auf Feuerwerkskörper gerichtet, bei denen in der Vergangenheit HCB deklariert wurde. Ausgewählt wurden Römische Lichter (17 %), Raketen (19 %), Fontänen (23 %), Feuerwerksrohrbatterien (23 %), für professionelle Feuerwerker bestimmte Bomben (17 %) sowie ein Bengalfener (2 %). Die untersuchten Feuerwerkskörper stammten zu 81 % aus chinesischen, zu 10 % aus deutschen und zu 9 % aus Schweizer Produktionsstätten. Nach der sorgfältigen Delaborierung der Feuerwerkskörper wurden die Effektsätze analysiert. Enthielten die Feuerwerkskörper mehrere Effektsätze, wurden diese zu einer Probe vereint.

In vier so erhaltenen Proben wurden HCB-Gehalte zwischen 6 und 41 mg/kg gefunden. Nachdem im Rahmen des CLEEN-Projekts von den Inspektionsstellen aus 11 Staaten beschlossen wurde, dass in einem Feuerwerkskörper ein HCB-Gehalt im pyrotechnischen Satz von 50 mg/kg toleriert werden soll, musste in der Schweiz kein Feuerwerkskörper aufgrund des Vorkommens von HCB beanstandet werden. Die übrigen chlororganischen Verbindungen konnten in keiner Probe nachgewiesen werden (Nachweisgrenze: 1 mg/kg). Bei den Elementen kam Arsen in zwei Produkten vor (≤ 300 mg/kg). Blei wurde in 15 Produkten gefunden. Davon enthielten elf Produkte um 100 mg Pb/kg und vier Produkte zwischen 200 und 500 mg Pb/kg. Die Arsen- und Blei-Gehalte lagen in einem Bereich, deren Ursache auf Verunreinigungen und nicht auf eine absichtliche Zugabe dieser Elemente schliessen lässt. Von einer Beanstandung wurde abgesehen.

Demgegenüber wurden in der EUROPOP-Kampagne in 30 von 265 Feuerwerkskörpern in den pyrotechnischen Effektsätzen mehr als 50 mg HCB/kg gefunden. Bei den beanstandeten Produkten handelte es sich um Raketen (53 %), Batterien (17 %) und um Römische Lichter (7 %). Die Typen der übrigen nicht konformen Feuerwerkskörper (23 %) sind nicht bekannt.

Soweit Daten verfügbar sind, lagen häufig erhöhte HCB-Gehalte im Bereich von 300 – 10'500 mg/kg, wenn man als Mass dafür die 25 %- und 75 %-Perzentile bezieht. Die Ursache dieser Gehalte ist unklar. Sie sind für den bestimmungsgemässen Einsatz als Chlordonator zu tief und würden beispielsweise resultieren, wenn HCB einem anderen Chlordonator in einem Verhältnis von 1:10 bis 1:100 beigemischt wird.

Ergänzend zur Marktkontrolle wurden am Nationalfeiertag, an dem Feuerwerke traditionell ein Bestandteil der Festivitäten sind, von der EMPA Immissionsmessungen durchgeführt. Dabei wurden in der Stadt Zürich eine Woche vor und 2 Wochen nach dem 1. August während 24 Stunden und am 1. und 2. August über kürzere Perioden Luftproben gesammelt und darin u.a. Chlorbenzole (Tetra-, Penta- und Hexachlorbenzol) gemessen. Der HCB-Gehalt der Luft vor und nach dem Nationalfeiertag betrug um 60 pg/m^3 . Er liegt im unteren Teil des Bereichs mitteleuropäischer Hintergrundwerte. Die Luftkonzentrationen der übrigen Chlorbenzole lagen mit $10 - 30 \text{ pg/m}^3$ deutlich tiefer. In der Nacht

vom 1. auf den 2. August, also während der Festivitäten, wurden in 3h-Sammelproben bis 350 pg/m³ Chlorbenzole gemessen. Der höchste gemessene HCB-Gehalt betrug 300 pg/m³. Die HCB-Luftkonzentration stieg damit in städtischer Umgebung während kurzer Zeit auf maximal den fünffachen Wert der Hintergrundbelastung. Gesicherte Aussagen über die Gründe der erhöhten Immissionen sind nicht möglich. Verglichen mit Messungen in der Silvesternacht von 2009 auf 2010 in Dornbirn (A), wo für HCB ein 24h-Mittelwert von 1200 pg/m³ resultierte, sind die in Zürich gemessenen HCB-Gehalte tief. Sie stellen keine Gefährdung für die menschliche Gesundheit dar.

Résumé

Chez nous comme à l'étranger, les feux d'artifice jouissent d'une grande popularité. On estime qu'environ 500 à 600 différentes pièces d'artifice sont disponibles sur le marché suisse.

Par le passé, les éléments pyrotechniques des pièces d'artifice comportaient de l'hexachlorobenzène (HCB), donneur de chlore destiné à renforcer les effets lumineux. Le HCB est un polluant organique persistant (POP) ; sa fabrication et sa mise en circulation sont interdites au niveau international depuis l'entrée en vigueur de la Convention de Stockholm en 2004.

Des analyses réalisées en Autriche et au Danemark en 2008 et en 2009 ont montré que certains pièces d'artifice contenaient encore une quantité importante de HCB. Sur la base de ces observations, le réseau européen du contrôle de l'application de la législation sur les produits chimiques (Chemicals Legislation European Enforcement Network, CLEEN) a décidé de mener une opération concertée sur la présence de HCB dans les pièces d'artifice (projet EUROPOP) en vente dans le commerce, à laquelle la Suisse a participé. L'Office fédéral de la police (fedpol) a coordonné l'action avec l'Office fédéral de l'environnement (OFEV). En Suisse, le programme de contrôle a été complété par d'autres substances soumises à une interdiction totale dans la législation sur les produits chimiques (1,2,4-trichlorobenzène, pentachlorobenzène, hexachlorocyclohexane), qui peuvent être considérées comme donneurs de chlore, ainsi que par l'arsenic et le plomb. Ces deux derniers sont interdits dans les pièces d'artifice en vertu de la législation sur les explosifs.

Entre juillet et septembre 2011, 47 pièces d'artifice, importées pour la plupart, ont été examinées. A cette fin, le prélèvement d'échantillons était représentatif de l'ensemble du marché suisse. Les pièces d'artifice choisies couvraient toute la palette des couleurs produites. De plus, les pièces pour lesquelles du HCB a été déclaré par le passé ont fait l'objet d'une attention particulière. Le choix a porté sur des bougies romaines (17 %), des fusées (19 %), des fontaines (23 %), des batteries (23 %), des bombes pour artificiers professionnels (17 %) et des feux de bengale (2 %). Les produits examinés provenaient de Chine (81 %), d'Allemagne (10 %) et de Suisse (9 %). Après le démontage minutieux des pièces, on a analysé les différents éléments pyrotechniques. Si les pièces d'artifice comportaient plusieurs éléments, ceux-ci ont été regroupés dans un seul échantillon.

Parmi les échantillons ainsi obtenus, quatre présentaient une teneur en HCB entre 6 et 41 mg/kg. Les organismes d'inspection de 11 Etats ayant décidé, dans le cadre du projet CLEEN, qu'il fallait tolérer une teneur en HCB de 50 mg/kg dans une pièce d'artifice, il n'a pas été nécessaire d'en contester en Suisse. Aucune autre liaison organochlorée n'a été détectée dans les autres échantillons (seuil de détection : 1 mg/kg). L'analyse des éléments a montré la présence d'arsenic dans deux échantillons (\leq 300 mg/kg). Du plomb a été trouvé dans quinze produits, dont onze contenaient environ 100 mg Pb/kg et quatre entre 200 et 500 mg Pb/kg. Les teneurs en arsenic et en plomb constatées laissent supposer qu'il s'agit de contaminations et non d'ajouts délibérés. Il a dès lors été décidé de ne pas contester ces produits.

Par contre, lors de le projet EUROPOP, plus de 50 mg HCB/kg ont été découverts dans les éléments pyrotechniques de 30 pièces d'artifice parmi 265. Les produits en question sont des fusées (53 %), des batteries (17 %) et des bougies romaines (7 %). Les catégories des autres pièces d'artifice non conformes (23 %) ne sont pas connues.

Selon les données disponibles, les teneurs élevées en HCB étaient souvent comprises entre 300 et 10 500 mg/kg, sur la base des 25e et 75e centiles. Les raisons de ces teneurs ne sont pas claires. Si l'on voulait utiliser du HCB comme donneur de chlore, les valeurs seraient plus élevées. Pour atteindre les valeurs constatées, le HCB devrait, par exemple, être mélangé à un autre donneur de chlore dans un rapport situé entre 1:10 et 1:100.

En complément au contrôle du commerce, le Laboratoire fédéral d'essai des matériaux et de recherche (EMPA) a mesuré les immissions le jour de la fête nationale, lorsque les feux d'artifice sont traditionnellement lancés. Durant 24 h, on a collecté des échantillons en ville de Zurich, une semaine avant et deux semaines après le 1er août, et durant de plus courtes périodes le 1er et le 2 août, pour en mesurer notamment les teneurs en chlorobenzène (tetra-, penta- et hexachlorobenzène). Avant et après le fête nationale, la teneur de l'air en HCB s'élevait à environ 60 pg/m³. Elle se situe dans la partie inférieure de la valeur de fond d'Europe centrale. Les concentrations des autres chlorobenzènes dans l'air étaient nettement plus basses : 10 à 30 pg/m³. Dans la nuit du 1er au 2 août, au sommet des festivités, on a mesuré jusqu'à 350 pg/m³ de chlorobenzènes dans des lots d'échantillons prélevés durant 3 h. La teneur la plus élevée en HCB mesurée s'élevait à 300 pg/m³. En ville, la concentration maximale de HCB dans l'air a donc atteint, durant une courte période, le quintuple de la contamination de fond. Il n'est pas possible d'affirmer avec certitude quelles sont les raisons de l'augmentation des immissions. Les valeurs de HCB mesurées à Zurich sont toutefois basses par rapport à celles qui ont été relevées durant la nuit de la Saint-Sylvestre entre 2009 et 2010 à Dornbirn, en Autriche, où elles ont atteint 1200 pg/m³ en moyenne en 24h. Ces valeurs ne présentent pas de danger pour la santé.

Riassunto

Il lancio di fuochi d'artificio gode di grande popolarità in Svizzera e all'estero. Si stima che in Svizzera siano in commercio da 500 a 600 tipi diversi di artifici pirotecnici.

In passato le miscele pirotecniche dei fuochi d'artificio contenevano anche esaclorobenzene (HCB) come donatore di cloro per intensificare gli effetti luminosi. L'HCB è un inquinante organico persistente (POP) e la sua produzione e commercializzazione sono vietate in tutto il mondo dall'entrata in vigore della Convenzione di Stoccolma nel 2004.

Da analisi effettuate in Austria e Danimarca nel 2008 e 2009 è risultato che gli artifici pirotecnici presentano in parte un tenore ancora elevato di HCB. In base a tali risultati, la rete europea per l'applicazione della legislazione sulle sostanze chimiche (Chemicals Legislation European Enforcement Network, CLEEN) ha deciso di effettuare un'azione concertata sulla presenza di HCB negli artifici pirotecnici (campagna EUROPOP). La Svizzera ha partecipato a questa azione di controllo del mercato. I lavori sono stati coordinati dall'Ufficio federale di polizia (fedpol) insieme all'Ufficio federale dell'ambiente (UFAM). In Svizzera il programma di controlli è stato esteso ad altre sostanze, soggette a divieto totale nel diritto in materia di prodotti chimici (1,2,4-triclorobenzene, pentaclorobenzene, esaclorocicloesano), che potrebbero fungere da donatori di cloro, oltre che all'arsenico e al piombo. Questi ultimi sono vietati negli artifici pirotecnici in base al diritto in materia di esplosivi.

Tra luglio e settembre 2011 sono stati prelevati in Svizzera 47 artifici pirotecnici, soprattutto presso gli importatori. Per ottenere un quadro rappresentativo, durante il prelievo dei campioni si è badato a riprodurre la composizione del mercato svizzero. Sono stati selezionati artifici pirotecnici per l'intera gamma di effetti cromatici, prestando particolare attenzione a quelli per i quali, in passato, era stata dichiarata la presenza di HCB. Sono stati prelevati candele romane (17 %), razzi (19 %), fontane (23 %), batterie pirotecniche (23 %), bombe per uso professionale (17 %) e un bengala (2 %). Gli artifici pirotecnici esaminati erano per l'81 per cento di provenienza cinese, per il 10 per cento tedesca e per il 9 per cento svizzera. Dopo averli accuratamente disinnescati, sono state analizzate le miscele pirotecniche. Per gli artifici contenenti miscele diverse per più effetti, queste sono state riunite in un unico campione.

In quattro campioni ottenuti in questo modo è stato rinvenuto HCB in quantità comprese tra 6 e 41 mg/kg. Dopo che nell'ambito del progetto CLEEN gli organi ispettivi di 11 Paesi hanno deciso che in un artificio pirotecnico fosse tollerabile un contenuto di HCB nella miscela pirotecnica di 50 mg/kg, in Svizzera nessun artificio ha dovuto essere contestato per la presenza di HCB. Gli altri composti organici clorurati non sono stati rilevati in alcun campione (limite di rilevabilità: 1 mg/kg). Tra gli elementi, l'arsenico è stato riscontrato in due prodotti (≤ 300 mg/kg). Il piombo è stato rinvenuto in 15 prodotti. Undici di essi contenevano circa 100 mg Pb/kg e quattro da 200 a 500 mg Pb/kg. I tenori di arsenico e piombo rientravano in un intervallo per il quale è presumibile che si tratti di impurità e non di aggiunta intenzionale di questi elementi, per cui si è rinunciato a una contestazione.

Rispetto a ciò nella campagna EUROPOP sono stati rinvenuti più di 50 mg HCB/kg nelle miscele pirotecniche di 30 artifici su 265. Nel caso dei prodotti contestati si trattava di razzi (53 %), batterie (17 %) e candele romane (7 %). La tipologia degli altri articoli pirotecnici non conformi (23 %) non è nota.

Per i dati disponibili, spesso i tenori eccessivi di HCB si situavano nell'intervallo da 300 a 10 500 mg/kg, prendendo come misura il 25° e il 75° percentile. La causa di questi tenori non è chiara. Sono troppo bassi, infatti, per l'impiego previsto come donatori di cloro e risulterebbero – se per esempio l'HCB fosse stato miscelato con un altro donatore di cloro – in una proporzione da 1:10 a 1:100.

A integrazione del controllo del mercato sono state effettuate dall'EMPA misurazioni delle immissioni il giorno della festa nazionale, quando i fuochi d'artificio fanno tradizionalmente parte dei festeggiamenti. Sono stati raccolti campioni d'aria nella città di Zurigo per 24 ore una settimana prima e due settimane dopo il 1° agosto, nonché per periodi più brevi il 1° e il 2 agosto, misurandone tra l'altro il contenuto in clorobenzene (tetra-, penta- ed esaclorobenzene). Il tenore di HCB dell'aria prima e dopo la festa nazionale è stato di 60 pg/m³. Questo valore si colloca verso il limite inferiore dell'intervallo dei valori di fondo per l'Europa centrale. Con 10 – 30 pg/m³ la concentrazione degli altri clorobenzene nell'aria è risultata notevolmente inferiore. Nella notte da 1° al 2 agosto, cioè durante i festeggiamenti, sono stati misurati nei campioni raccolti in 3 ore fino a 350 pg/m³ di clorobenzene. È stato riscontrato un tenore massimo di HCB di 300 pg/m³. Ciò significa che per breve tempo la concentrazione di HCB nell'aria in ambiente cittadino ha superato al massimo di cinque volte il valore dell'inquinamento di fondo. Non è possibile affermare con certezza quali siano le cause delle maggiori immissioni. In confronto alle misurazioni effettuate durante la notte di Capodanno dal 2009 al 2010 a Dornbirn (A), con valori medi di HCB di 1200 pg/m³ nelle 24 ore, le concentrazioni di HCB misurate a Zurigo sono basse e non rappresentano alcun pericolo per la salute umana.

Summary

Firework displays enjoy great popularity in Switzerland and abroad. An estimated 500-600 different fireworks are on the market in Switzerland.

In the past, pyrotechnic effect charges of fireworks used to comprise hexachlorobenzene (HCB) as a chlorine donor for enhancing the lighting effects. HCB is a persistent organic pollutant (POP) and the manufacture and commercialisation of HCB has been banned throughout the world since the Stockholm Convention entered into force in 2004.

Analyses in Austria and Denmark in 2008 and 2009 showed that in some cases fireworks still have considerable HCB contents. Based on these findings, the European Network for the Control of Chemicals (Chemicals Legislation European Enforcement Network, CLEEN) decided to carry out a joint priority action on the presence of HCB in fireworks (EUROPOP Campaign). Switzerland was a participant in this market surveillance exercise. The work was coordinated by the Federal Office of Police (fedpol) together with the Federal Office for the Environment (FOEN). In Switzerland the testing programme was extended to include further substances that are totally prohibited under the chemicals legislation (1,2,4-trichlorobenzene, pentachlorobenzene, hexachlorocyclohexane) which could be considered as chlorine donors, as well as arsenic and lead. The last two are classified as prohibited in fireworks under the explosives legislation.

Between July and September 2011 a total of 47 fireworks were sampled, principally from importers. In order to obtain a representative picture, the sampling was carried out so as to reflect the Swiss market. For this, fireworks were selected to cover the whole spectrum of colour effects. In addition, particular emphasis was placed on fireworks, in which HCB had been declared in the past. The articles included roman candles (17 %), rockets (19 %), fountains (23 %), batteries (23 %) and bombs for use by professionals (17 %) as well as a Bengal fire (2 %). The origin of the investigated fireworks was China (81 %), Germany (10 %) and Switzerland (9 %). After the fireworks had been carefully disassembled, the effect charges were analysed. If the fireworks contained a plurality of effect charges, these were combined into one sample.

HCB contents between 6 and 41 mg/kg were found in four of the thus-obtained samples. In the scope of the CLEEN Project, the inspection sites from 11 states decided that an HCB content of 50 mg/kg in the pyrotechnic charge of a firework should be tolerated; consequently no firework in Switzerland had to be rejected on the basis of HCB. The other organochlorine compounds were not detected in any of

the samples (detection limit: 1 mg/kg). Elemental analyses showed that arsenic was present in two products (≤ 300 mg/kg). Lead was found in 15 products. Of these, eleven products contained about 100 mg Pb/kg and four products between 200 and 500 mg Pb/kg. The arsenic and lead contents were in the range that was considered to stem from impurities and not from an intentional addition of these elements. It was decided not to raise any objections.

In contrast, in the EUROPOP Campaign, 30 out of 265 fireworks were found to contain more than 50 mg HCB/kg in the pyrotechnic effect charges. The unsatisfactory products were rockets (53 %), batteries (17 %) and Roman candles (7 %). The types of the other non-conforming fireworks (23 %) are not known.

In so far as data are available, increased HCB contents were frequently in the range of 300 – 10 500 mg/kg, based on the 25 % and 75 % percentiles. The cause of these contents is not clear. They are too low for the intended use as a chlorine donor and would result, for example, if HCB had been mixed together with another chlorine donor in a ratio of 1: 10 to 1: 100.

In addition to the market control, emission measurements were carried out by EMPA on the national holiday, when fireworks are a traditional part of the festivities. Air samples were collected over 24 hours in Zurich City one week before and 2 weeks after the 1st of August and for shorter periods on the 1st and 2nd of August, and analysed *inter alia* for chlorobenzenes (tetra, penta and hexachlorobenzene). The HCB content of the air was approx. 60 pg/m³ before and after the national holiday. This is in the lower area of the background level found in Central Europe. The concentrations in air of the other chlorobenzenes were significantly lower at 10 – 30 pg/m³. In the night of 1st of August to the 2nd of August i.e. during the festivities, up to 350 pg/m³ of chlorobenzenes were measured in 3-hour collected samples. The highest measured HCB content was 300 pg/m³. Therefore, for a short time the HCB concentration in air rose in the city environment to a maximum of five times the background reading. Definite conclusions on the grounds for the increased emissions cannot be drawn. Compared with measurements on New Year's Eve 2009 to 2010 in Dornbirn (A), where the 24 hour mean value for HCB was 1200 pg/m³, the HCB contents measured in Zurich are low. They do not represent a hazard to human health.

1. Ausgangslage / Problemstellung

Wichtige farbgebende Elemente in Feuerwerkskörpern sind Barium (grün), Strontium (rot) und Kupfer (blau). Die lichtemittierenden Metallspezies, die beim Abbrand entstehen, sind unter anderen metastabile Chloride dieser Elemente (Steinhauser & Klapötke, 2008). Zu ihrer Erzeugung enthalten die pyrotechnischen Sätze Chlordonatoren (s. Anh. A3), die bei der thermischen Zersetzung Chlorwasserstoff und Chlor-Radikale liefern. Sie sind in den Sätzen in Konzentrationen zwischen 5 % und 15 % enthalten (s. Anh. A4). Bevorzugt wird heute PVC eingesetzt. Früher wurde auch Hexachlorbenzol (HCB) verwendet, das inzwischen in die Liste der weltweit verbotenen persistenten organischen Schadstoffe (POP) der Stockholmer Konvention aufgenommen wurde. Dieses Übereinkommen wurde von der Schweiz im Jahr 2003 ratifiziert und ist am 17.5.2004 in Kraft getreten. Insgesamt zählt die Konvention 168 Vertragsparteien¹.

Untersuchungen in Dänemark und Österreich in den Jahren 2008 und 2009 haben in einzelnen Feuerwerkskörpern HCB-Gehalte bis 4.4 % ergeben. In Dänemark fand man 2008 in 11 von 41 untersuchten Produkten aus China HCB. Tabelle 1 führt diese Produkte auf (Danish EPA, 2009).

Tabelle 1: HCB in pyrotechnischen Sätzen von Feuerwerkskörpern gemäss einer dänischen Untersuchung im Jahr 2008

Feuerwerkskörper	Anzahl	HCB-Gehalt im pyrotechnischen Satz
Raketen	4	Median: 2660 mg/kg Bereich: 247 - 5109 mg/kg
Bombette (5 Schüsse)	1	1035 mg/kg
Batterien (25 bzw. 9 Schüsse)	2	3425 bzw. 7075 mg/kg
Batterie (9 Schüsse) mit zwei Effekten	1	5430 mg/kg (grüner / violetter Effekt) 5470 mg/kg (grüner Knalleffekt)
Batterie (16 Schüsse) mit zwei Effekten	1	93 mg/kg (blauer / gelber Effekt)
Batterie (36 Schüsse) mit sechs Effekten	1	2900 mg/kg (roter / blauer Effekt) 4900 mg/kg (Goldeffekt)
Römische Lichter (8 Schüsse und zwei Effekte)	1	> 6000 mg/kg (blauer Effekt)

Aufgrund dieser Befunde hat das europäische Netzwerk zur Chemikalienkontrolle (CLEEN) beschlossen, eine gemeinsame Schwerpunktaktion über das Vorkommen von HCB in Feuerwerkskörpern durchzuführen. Die Schweiz hat sich an dieser Marktkontrollaktion beteiligt. Die Arbeiten wurden von der Zentralstelle Sprengstoff und Pyrotechnik (ZSP) im Bundesamt für Polizei (fedpol) zusammen mit dem Bundesamt für Umwelt (BAFU) koordiniert. Das Prüfprogramm in der Schweiz wurde mit weiteren im Chemikalienrecht Totalverboten unterliegenden Stoffen (1,2,4-Trichlorbenzol, Pentachlorbenzol, Hexachlorcyclohexan), die als Chlorspender in Frage kommen könnten, sowie mit Arsen und Blei ergänzt. Letztere sind gestützt auf das Sprengstoffrecht in Feuerwerkskörpern verboten. Bleioxide wurden früher zur Herabsetzung der Zersetzungstemperatur der Oxidationsmittel in Effektsätzen, vor allem der Chlorate und Perchlorate, verwendet; Arsensulfid diente als anorganischer Brennstoff² (Menke, 1978).

¹ Stockholmer Übereinkommen vom 22. Mai 2001 über persistente organische Schadstoffe (POP-Konvention), SR 0.814.03. Die Bestimmungen der POP-Konvention sind in der Schweiz direkt anwendbar. Im Sinne der Transparenz werden die Verbote für Handelsprodukte in die Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung (ChemRRV) überführt (vgl. dazu Kap. 2).

² Nachdem in einer Kontrollaktion im Jahr 2003 im Kanton Zürich in 12 Feuerwerkskörpern keine quecksilberhaltigen Bestandteile gefunden wurden (Kantonales Labor Zürich, 2003), bestand kein Anlass Quecksilber im Rahmen dieser Kampagne in das Prüfprogramm aufzunehmen. Es ist in Feuerwerkskörpern sowohl gestützt auf das Chemikalien- wie das Sprengstoffrecht unzulässig.

2. Gesetzliche Bestimmungen

Gemäss Anhang 1.1 Ziffer 1.1 in Verbindung mit Ziffer 3 Chemikalien-Risikoreduktions-Verordnung (ChemRRV, SR 814.81) dürfen Produkte jeder Art und somit auch Feuerwerkskörper die Verbindungen 1,2,4-Trichlorbenzol, Pentachlorbenzol, Hexachlorbenzol (HCB) sowie Hexachlorcyclohexan (HCH) nicht enthalten.

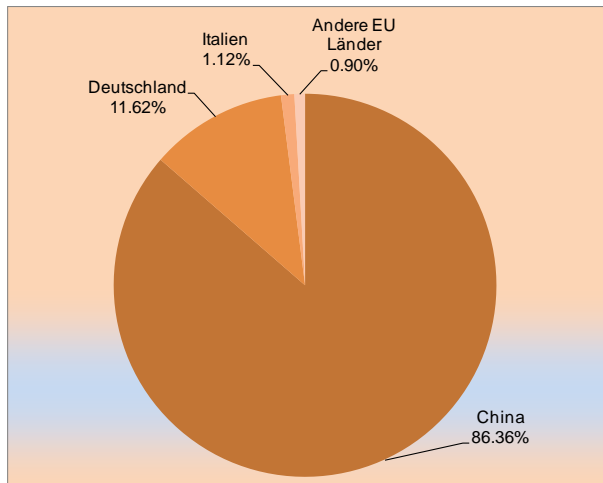
Im Einklang mit den Anforderungen der Stockholmer Konvention ist in Anhang 1.1 ChemRRV festgehalten, dass die geregelten Chlororganika in Zubereitungen (d.h. in den pyrotechnischen Sätzen) nur als unvermeidliche Verunreinigung vorkommen dürfen. Ein numerischer Grenzwert ist nicht festgelegt. Im Rahmen des CLEEN-Projekts wurde von den Inspektionsstellen aus 11 Staaten beschlossen, dass in einem Feuerwerkskörper ein HCB-Gehalt im pyrotechnischen Satz von 50 mg/kg toleriert werden soll.

Nach den Zulassungsvorschriften und Prüfkriterien für pyrotechnische Gegenstände des Wissenschaftlichen Forschungsdiensts (WFD) und der Zentralstelle Sprengstoff und Pyrotechnik (ZSP) dürfen pyrotechnische Sätze u.a. kein Arsen oder Arsenverbindungen sowie Bleiverbindungen enthalten. Auch nach der Anpassung der Sprengstoffverordnung (SprstV, SR 941.411) an die europäische Richtlinie 2007/23/EG bleiben diese Einschränkungen aufrechterhalten, da die massgebende Normung für Feuerwerk die Anwesenheit dieser Stoffe in Feuerwerkskörpern explizit ausschliesst³. Wie im Chemikalienrecht für die POP sind auch im Sprengstoffrecht keine Limiten für die zulässigen Gehalte der Elemente festgelegt. Feuerwerkskörper werden beanstandet, wenn Anhaltspunkte dafür bestehen, dass Arsen- oder Bleiverbindungen den pyrotechnischen Sätzen absichtlich zugesetzt werden.

3. Konzept und Durchführung der Kampagne

Laut Angaben des Bundesamt für Polizei betrug im Jahr 2011 der Verbrauch (Produktion + Einfuhr – Ausfuhr) von Feuerwerkskörpern 1850 t (fedpol, 2012).

Abb. 1: Herkunft der Feuerwerksimporte 2011



Über 80 % entsprechend 1530 t der im Jahr 2011 verbrauchten Feuerwerkskörper wurden importiert (Abb. 1). Rund 86 % der Importe stammten laut Aussenhandelsstatistik aus China, Einfuhren aus Deutschland und Italien hatten einen Anteil von ca. 12 % bzw. 1 %. Weitere 1 % wurden aus verschiedenen EU-Staaten, so aus Österreich (0.35 %), Frankreich (0.2 %), Polen (0.2 %) und aus den Niederlanden (0.1 %) importiert (EZV, 2012).

Die Schweizer Produktion von Feuerwerkskörpern betrug im Jahr 2011 ca. 380 t und umfasste Vulkane, bengalische Lichter, Raketen und Tischbomben. Feuerwerkskörper sind komplex

zusammengesetzte Produkte (s. Anh. A1). Vereinfacht kann zwischen pyrotechnischen Sätzen und der Hülle bestehend u.a. aus Karton, Kunststoffen, Holz oder Ton, welche die pyrotechnischen Sätze umschliesst, unterschieden werden. Die Materialien der Hülle, die den Produkten ihre Form und Stabilität verleihen, machen einen Grossteil des ausgewiesenen Feuerwerkskörperverbrauchs aus. Die Zerlegung der Feuerwerkskörper und Isolierung der pyrotechnischen Sätze, in denen die geregelten Stoffe vermutet werden, ist aus fachlichen und aus sicherheitstechnischen Gründen zwingend durch Spezialisten durchzuführen.

³ Mit der Angleichung der SprstV an die RL 2007/23/EG wurde das Zulassungssystem durch eine Konformitätsbewertung ersetzt. Gemäss dem neuen Konzept wird bei Feuerwerkskörpern, die nach harmonisierten Normen hergestellt werden, von einer Konformität mit den in der RL 2007/23/EG vorgeschriebenen Sicherheitsanforderungen ausgegangen. Die harmonisierte Norm EN 15947-5:2010 hält fest, dass Feuerwerkskörper der Kategorien 1 – 3 u.a. As, Hg und Pb nicht enthalten dürfen. Auch HCB ist unter den nicht zulässigen Stoffen aufgeführt. Entsprechende Anforderungen für Feuerwerkskörper der Kategorie 4 finden sich im Normenentwurf prEN 16261.

Es wird geschätzt, dass in der Schweiz 500 bis 600 unterschiedliche Feuerwerkskörper auf dem Markt erhältlich sind. Ausgehend von dieser Zahl wurde ein Probenumfang von ca. 50 Einheiten angestrebt. Um ein repräsentatives Bild zu erhalten, wurde bei der Probenerhebung darauf geachtet, den Schweizer Markt abzubilden. Dabei wurden Feuerwerkskörper mit der ganzen Palette an Farbeffekten ausgewählt. Besonderes Augenmerk wurde zudem auf Feuerwerkskörper gerichtet, bei welchen in der Vergangenheit HCB ausgewiesen wurde.

In der Silvesternacht von 2008 auf 2009 wurden im österreichischen Dornbirn im Vergleich zu den Werten davor und danach deutlich erhöhte HCB-Gehalte in der Luft gemessen (Umweltinstitut Vorarlberg, 2009). Es schien deshalb angebracht, die Marktkontrollaktion mit Immissionsmessungen am 1. August zu begleiten.

3.1 Beteiligte

Die Durchführung der Marktkontrolle erfolgte nach den Vorgaben und Bestimmungen der Sprengstoffgesetzgebung. Danach ist die Marktüberwachung Aufgabe der ZSP. Sie wählt stichprobenweise oder gestützt auf konkrete Hinweise regelmässig Produkte zur Nachprüfung aus. Die Spezialisten des WFD sind im Auftrag des Bundes für die praktische Untersuchung und somit auch fachkundige Zerlegung der Feuerwerkskörper zuständig.

Mit der Analyse der vom WFD isolierten pyrotechnischen Sätze wurde vom Bundesamt für Gesundheit (BAG) die Sektion „Chemisch-technische Kontrolle“ der Oberzolldirektion beauftragt. Auf Anfrage des BAFU erklärte sich die Abteilung Analytische Chemie der EMPA bereit, Immissionsmessungen im Zeitraum um den 1. August 2011 vorzunehmen. Basierend auf den gemessenen Daten wurden anhand eines Mehrkompartimentmodells Massenbilanzrechnungen durch die Gruppe für Sicherheits- und Umwelttechnologie an der ETH Zürich vorgenommen. Methodik und Resultate werden von den an den Immissionsmessungen Beteiligten in einer Fachzeitschrift publiziert. Im vorliegenden Bericht werden die Messresultate in Kurzform wiedergegeben.

3.2 Methodik

3.2.1 Probenerhebung

Zwischen Juli und September 2011 wurden 47 Feuerwerkskörper zur Hauptsache bei Importeuren erhoben. Ausgewählt wurden römische Lichter (17 %), Raketen (19 %), Fontänen (23 %), Feuerwerksrohrbatterien (23 %), Bomben (17 %) sowie ein Bengalf Feuer (2 %).

Tabelle 2: Ausgewählte Feuerwerkskörper, deren Herkunft und ihre Einteilung in Kategorien nach Sprengstoffrecht

Herkunft	Raketen	Römische Lichter	Fontänen und Vulkane	Bengalf Feuer	Feuerwerksrohr- batterien	Bomben
in der Schweiz hergestellt	1 (Kat. 3)		1 (Kat. 2) 2 (Kat. 3)			
aus Deutsch- land importiert	5 (Kat. 3)	1 (Kat. 2) 1 (Kat. 3)	1 (Kat. 2)			4 (Kat. 4)
in China her- gestellt	2 (Kat. 2) 1 (Kat. 3)	5 (Kat. 2) 1 (Kat. 3)	1 (Kat. 1) 5 (Kat. 2) 1 (Kat. 3)	1 (Kat. 2)	10 (Kat. 3)	4 (Kat. 4)
Total	9	8	11	1	10	8

Von den ausgewählten Feuerwerkskörpern entfielen 34 % auf Produkte, die eine geringe Gefahr (Kat. 2), 47 % auf Produkte, die eine mittlere Gefahr (Kat. 3) und 17 % auf Produkte, die eine grosse Gefahr (Kat. 4) im Sinne des Sprengstoffrechts darstellen (s. Anh. A2).

Die untersuchten Produkte wurden zu 72 % in chinesischen und zu 9 % in Schweizer Produktionsstätten hergestellt, 19 % der Produkte wurden aus Deutschland importiert.

Die vier Schweizer Produkte stammten von drei Herstellern und die zwölf Produkte aus Deutschland von vier Lieferanten. Von letzteren wurden vier Produkte (eine Rakete, zwei römische Lichter, eine Fontäne) sowie drei Bomben in China fabriziert, sodass letztlich die Produkte zu 81 % in chinesischen, zu 10 % in deutschen und zu 9 % in Schweizer Fabriken gefertigt wurden.

Von den direkt aus China importierten Produkten stammten 45 % und 15 % aus den Provinzen Hunan bzw. Guangxi. Fast 70 % der Weltproduktion von Feuerwerkskörpern soll in der Stadt Liuyang in der Provinz Hunan stattfinden (FAZ, 2010).

3.2.2 Probenaufbereitung

Insgesamt wurden 47 pyrotechnische Prüfmuster dem WFD in dreifacher Ausführung zugestellt und mit Probennummern versehen. Jeweils mindestens ein Stück wurde als Rückstellmuster aufbewahrt.

Für das Delaborieren der Feuerwerkskörper wurden spezielle, funkenfreie Werkzeuge in Kombination mit antistatischen Schutzvorrichtungen verwendet. Der gesamte pyrotechnische Satz eines Prüfmusters wurde einheitlich aufbereitet. Soweit möglich wurden farbgebende Elemente wie Sterne von Schwarzpulver oder Blitzknallsätzen separiert und diese Sätze, bei denen kein HCB zu erwarten ist, dem Analysengut nicht beigegeben.

Die entnommene Satzmenge wurde zwecks Homogenisierung in einem Achatmörser fein gemahlen und etwa 10 g zur Analyse in neue 50 ml Schott Duran Laborflaschen mit Schraubkappe abgewogen. Um Kontaminationen zwischen den verschiedenen Proben zu verhindern, wurden die verwendeten Werkzeuge nach jedem Einsatz mit reinen Lösungsmitteln gespült. Dazu wurde zuerst eine 1:1 Mischung aus Ethanol und destilliertem Wasser und anschliessend eine 1:1 Mischung aus Aceton und n-Hexan verwendet.

3.2.3 Analytik

Die vom WFD aus den Feuerwerkskörpern isolierten Sätze wurden mittels GC-MS auf HCB, 1,2,4-Trichlorbenzol, Pentachlorbenzol und Hexachlorcyclohexan und mittels ICP-OES auf Blei und Arsen geprüft.

Für die GC-MS Analyse wurden die Proben (ca. 2 g Probe auf 20 ml Lösungsmittel) in Aceton aufgeschlämmt, während ca. 45 bis 60 min. bei Raumtemperatur gerührt, anschliessend über einen Papierfilter und noch durch einen Spritzenfilter (Cellulose, 0,2 µm) filtriert. Das so erhaltene Extrakt wurde mittels GC-MS analysiert (ZB-5 MS, 30 m, 0,25 µm Film, 0,25 mm ID; Temperaturprogramm: 40°C, 1 min. Halten, dann mit einer Rate von 20°C pro min. auf 200°C, 2 min. Halten, dann mit 30°C pro min. auf 250°C, 1 min. Halten; Split: 10:1; Injektionsvolumen: 5 µl). Die Nachweisgrenze für die Analyten betrug etwa 1 ppm im Satz.

Die Bestimmung von Arsen und Blei erfolgte mittels ICP-OES. Zu diesem Zweck wurde jeweils 250 mg des gemörserten Satzes in 0,5 M Salpetersäure aufgeschlämmt, 2 Stunden gerührt und nach Sedimentation des Pulvers mittels ICP analysiert. Die Nachweisgrenze betrug 0,01 %.

Die Mahlung der isolierten Effektsätze und deren Aufschlammung in Aceton steht im Einklang mit dem von der EUROPOP-Arbeitsgruppe vorgeschlagenem Vorgehen (Cladrowa et al., 2012)

4. Resultate

4.1 Ergebnisse in der Schweiz

Die Verbindungen 1,2,4-Trichlorbenzol, Pentachlorbenzol und Hexachlorcyclohexan konnten in keinen Proben nachgewiesen werden. In vier Proben wurden HCB-Gehalte zwischen 6 und 41 mg/kg gefunden. Der höchste Gehalt wurde in einer in die Kategorie 1 eingeteilten und in China hergestellten Fontäne festgestellt. Hier wurden in einem zweiten Muster die vier Effekte (gelb, grün, rot und weiss) separat analysiert. Man fand noch zwischen < 1 und 7 mg HCB/kg. Die Abweichungen deuten auf Streuungen der Verunreinigungen in den Produkten hin. Weiter enthielten zwei Feuerwerksrohre aus China 6 bzw. 12 mg HCB/kg. Zudem wurden in einer aus Deutschland importierten Zylinder-Strabrakete 18 mg HCB/kg gefunden. Da alle HCB-Gehalte unter 50 mg/kg lagen, mussten keine Feuerwerkskörper beanstandet werden.

In der Feuerwerksrohrobatterie mit 6 mg HCB/kg kamen auch Arsen und Blei vor. In den Nachanalysen der nicht vereinten Sätze betrug der Blei-Gehalt in der Leuchtspur und der Arsen-Gehalt in den Sternen je ca. 300 mg/kg. In der HCB in Spuren enthaltenden Fontäne wurde auch ein leicht erhöhter Blei-Gehalt von 200 mg/kg festgestellt.

Arsen wurde nur in einem weiteren Produkt - einer römischen Kerze chinesischer Herkunft - in einer Konzentration von 100 mg/kg (in den vereinten Effektsätzen der 8 Schüsse) gefunden. Das Produkt enthielt auch Blei (100 mg/kg). Blei wurde in weiteren 12 Produkten festgestellt. Davon enthielten zehn Produkte um 100 mg Pb/kg sowie ein Vulkan 200 mg Pb/kg und ein römisches Licht mit 6 Schüssen 500 mg Pb/kg in den vereinten pyrotechnischen Sätzen. Die Arsen- und Blei-Gehalte liegen in einem Bereich, der darauf schliessen lässt, dass es sich um Verunreinigungen und nicht um eine zu beanstandende absichtliche Zugabe von Verbindungen dieser Elemente handelt.

4.2 Ergebnisse der EUROPOP-Kampagne

An der EUROPOP-Kampagne von CLEEN beteiligten sich elf Länder. Sie untersuchten jeweils zwischen 3 und 98 Feuerwerkskörper. Insgesamt wurden 265 Produkte erhoben, ihre Zerlegung lieferte 439 pyrotechnische Sätze (einschliesslich vereinte Sätze). In ca. 72 % der Sätze wurden HCB-Gehalte von weniger als 5 mg/kg, in ca. 18 % der Sätze HCB-Gehalte zwischen 5 und 50 mg/kg und in 10 % der Sätze HCB-Gehalte von mehr als 50 mg/kg gemessen. Tabelle 3 gibt die Resultate im Detail wieder. Die Daten stammen aus dem von der EUROPOP-Arbeitsgruppe veröffentlichten Schlussbericht (Cladowa et al., 2012).

Tabelle 3: Resultate der EUROPOP-Kampagne

Land	Produkte	Sätze n	HCB-Gehalt [mg/kg] in Sätzen			Betroffene Produkte	
			n < 5	5 ≤ n ≤ 50	n > 50		[%]
Belgien	11	11	9	-	2	2	18
Dänemark	29	74	41	25*	8*	4*	14
Deutschland	98	182	126	38	18	17	17
Estland	10	10	10	-	-	-	-
England	6	6	6	-	-	-	-
Finnland	18	18	14	2	2	2	11
Island	9	22	17	1	4	2	22
Niederlande	3	3	2	1	-	-	-
Österreich	22	22	18	4	-	-	-
Schweden	12	40	28	2	10	3	25
Schweiz	47	51	47	4	-	-	-
	265	439	318	77	44	30	12

* Nachdem in einem pyrotechnischen Satz der zulässige HCB-Gehalt nur um 20 % überschritten wurde, wurde das betroffene Produkt als konform klassiert.

Tabelle 3 zeigt, dass pyrotechnische Sätze mit HCB-Gehalten > 50 mg/kg in insgesamt 30 Feuerwerkskörpern vorhanden waren. Sie wurden in sechs Ländern gefunden, die insgesamt 177 Produkte untersuchten. In den fünf Ländern, in denen die Sätze immer weniger als 50 mg HCB/kg enthielten, wurden insgesamt 88 Produkte untersucht.

Zu den 30 von erhöhten HCB-Gehalten betroffenen Feuerwerkskörpern trugen in Deutschland analysierte Produkte rund die Hälfte bei. Zur Höhe der HCB-Gehalte der pyrotechnischen Sätze liegen keine Angaben vor. Erhöhte HCB-Gehalte in den Sätzen der Feuerwerkskörper anderer Länder streuen zwischen 62 mg/kg und 27'000 mg/kg. Auffällige HCB-Gehalte fand man oft in mehreren Sätzen desselben Produkts. Beispielsweise mass man in einer Batterie in fünf Sätzen zwischen 200 und 500 mg HCB/kg oder in einem nicht näher definierten Produkt in zwei Sätzen 10'500 bzw. 13'400 mg HCB/kg. Häufig lagen erhöhte HCB-Gehalte im Bereich von 300 – 10'500 mg/kg, wenn man als Mass dafür die 25 %- und 75 %-Perzentile bezieht. Der Medianwert beträgt 1350 mg HCB/kg (Cladrowa & Fankhauser, 2012).

4.3 Ergebnisse der Immissionsmessungen

Wie einleitend ausgeführt, wurde die Marktkontrolle mit einer von der EMPA durchgeführten Messkampagne am Schweizer Nationalfeiertag ergänzt. Am Standort der NABEL-Messstation⁴ Zürich-Kaserne wurden mit High Volume-Sammlern Luftproben gesammelt. Die Messkampagne war so angelegt, dass eine Woche vor (am 24. Juli) und 2 Wochen nach dem 1. August (am 14. August) während 24 Stunden und am 1. und 2. August über kürzere Perioden Luftproben gesammelt wurden. In diesen Proben wurden u.a. Chlorbenzole (Tetra-, Penta- und Hexachlorbenzol) gemessen. Der HCB-Gehalt betrug vor und nach dem Nationalfeiertag um 60 pg/m³. Damit liegt er im Rahmen mitteleuropäischer Hintergrundwerte. Die Luftkonzentrationen der übrigen Chlorbenzole lagen mit 10 – 30 pg/m³ deutlich tiefer. In der Nacht vom 1. auf den 2. August, also während der Festivitäten am Nationalfeiertag, wurden in 3h-Proben bis 350 pg/m³ Chlorbenzole gemessen. Der höchste gemessene HCB-Gehalt betrug 300 pg/m³ (Schmid et al., 2012).

5. Folgerungen und Erkenntnisse

Vorkommen von Blei und Arsen in Feuerwerkskörpern

Blei wurde in der Schweiz in 15 Feuerwerkskörpern gefunden. Davon enthielten elf Produkte um 100 mg Pb/kg und vier Produkte zwischen 200 und 500 mg Pb/kg. Arsen kam in zwei Produkten vor (\leq 300 mg/kg). Die Gehalte liegen in einem Bereich, der darauf schliessen lässt, dass es sich um Verunreinigungen und nicht um eine absichtliche Zugabe von Verbindungen dieser Elemente handelt, die zu beanstanden wäre.

Vorkommen von HCB in Feuerwerkskörpern

Im Rahmen der EUROPOP-Kampagne von CLEEN, an der sich auch die Schweiz beteiligte, wurden 265 Feuerwerkskörper erhoben und auf das Vorkommen von HCB in den pyrotechnischen Sätzen geprüft. In der Schweiz wurden 47 Produkte untersucht. Die Zerlegung der 265 Produkte ergab 439 pyrotechnische Sätze (einschliesslich der vereinten Sätze). In 10 % der Sätze wurden HCB-Gehalte von mehr als 50 mg/kg gemessen. Gemäss Abmachung im EUROPOP-Projekt waren Feuerwerkskörper mit solchen pyrotechnischen Sätzen zu beanstanden. Betroffen waren 30 Produkte in 6 der 11 teilnehmenden Ländern, sodass sich eine Beanstandungsquote von 11 % ergab. In den einzelnen betroffenen Ländern enthielten 11 % bis 25 % der untersuchten Feuerwerkskörper Sätze mit mehr als 50 mg HCB/kg.

Über die Hälfte der Beanstandungen (17 von 30) betrafen in Deutschland untersuchte Feuerwerkskörper. Bei den Dreissig beanstandeten Produkten handelte es sich um 16 Raketen (53 %), davon 15 aus Deutschland, um 5 Batterien (17 %) und um 2 Römische Lichter (7 %). Die Art der restlichen

⁴ Das Nationale Beobachtungsnetz für Luftfremdstoffe (NABEL) misst die Luftverschmutzung an 16 Standorten in der Schweiz.

7 (23 %) beanstandeten Feuerwerkskörper wurden nicht spezifiziert. Bis auf eine Ausnahme ist nicht bekannt, welche Farben die HCB enthaltenden Effekte erzeugen (Cladrowa & Fankhauser, 2012).

In der Schweiz enthielt kein pyrotechnischer Satz mehr als 50 mg HCB/kg, sodass kein Feuerwerkskörper beanstandet werden musste. Dies obschon die Auswahl der analysierten Produkte Feuerwerkskörper wie Römische Lichter, Batterien und Raketen einschloss, die im Ausland zu Beanstandungen führten. Mit ein Grund für das erfreuliche Resultat in der Schweiz könnte sein, dass

- der Schweizer Markt bei Feuerwerkskörpern eher im Hochpreissegment liegt;
- bekannt ist, dass in der Schweiz seit Jahren Zulassungskontrollen durchgeführt werden;
- Importeure daher Lieferanten meiden, die in der Vergangenheit nicht konforme Produkte anboten.

Im Nachgang der EUROPOP-Kampagne wurde von einigen Ländern beantragt, dass eine Liste der beanstandeten Produkte mit den exakten Produktnamen und den Namen der Hersteller zu erstellen sei. Diese (zurzeit nicht vorliegende) Liste würde die Prüfung ermöglichen, ob die nicht konformen Feuerwerkskörper und andere Produkte dieser Hersteller im eigenen Land auf dem Markt sind.

Die Effektsätze der im EUROPOP-Projekt beanstandeten Feuerwerkskörper enthielten HCB-Gehalte in den Sätzen – soweit verfügbar – zwischen 62 mg/kg und 27'000 mg/kg mit einer Häufung zwischen 300 – 10'500 mg/kg (Cladrowa & Fankhauser, 2012). Die Ursache dieser Gehalte ist unklar. Sie sind für den bestimmungsgemässen Einsatz als Chlordonator zu tief; sie würden resultieren, wenn HCB einem anderen Chlordonator in einem Verhältnis von 1:10 (was zu einem HCB-Gehalt im Effektsatz von 5000 – 15'000 mg/kg führt) bis 1:100 (was zu einem HCB-Gehalt im Effektsatz von 500 – 1500 mg/kg führt) beigemischt wird. Als weitere mögliche HCB-Quelle wird der Chlordonator PVC, der den Stoff als Additiv oder Verunreinigung enthält, diskutiert (Smith & Guest, 2011).

Vorkommen anderer chlororganischer Verbindungen in Feuerwerkskörpern

Andere Chorbenzole (1,2,4-Trichlorbenzol, Pentachlorbenzol) und Hexachlorcyclohexan, die aufgrund ihres Chlor-Gehalts als Chlordonatoren zum Einsatz kommen könnten, wurden in der Schweiz in keinen Proben nachgewiesen.

Immissionen chlororganischer Verbindungen beim Abbrand von Feuerwerkskörpern

Die begleitenden Immissionsmessungen haben gezeigt, dass die Luftkonzentrationen von Chlorbenzolen in Zürich während der Festivitäten am Nationalfeiertag während kurzer Zeit auf maximal den fünffachen Wert der Hintergrundbelastung anstiegen. In der Nacht vom 1. auf den 2. August wurden in 3h-Proben bis 300 pg HCB/m³ gemessen.

Verglichen mit Messungen in der Silvesternacht von 2009 auf 2010 in Dornbirn (A) sind die in Zürich gemessenen HCB-Gehalte tief. In Dornbirn wurde in geringerer Zeitauflösung für HCB ein 24h-Mittelwert (31.12., 12h bis 1.1., 12h) von 1200 pg/m³ gemessen (Umweltinstitut Voralberg, 2009), so dass die Spitzenwerte noch deutlich höher gelegen haben dürften.

Stichhaltige Schlüsse zu den Gründen der am 1. August erhöhten HCB-Belastung in städtischer Umgebung lassen sich nicht ziehen. Feuerwerkskörper sind eine mögliche direkte oder indirekte Quelle, jedoch nicht die einzige. Die Höhe der Immissionen ist für die menschliche Gesundheit als unbedenklich einzustufen⁵.

⁵ Basierend auf einer unbedenklichen oralen Aufnahmemenge von 0.83 µg pro kg Kilogramm Körpergewicht und Tag, einem Körpergewicht von 70 kg und einem Atemvolumen von 10 m³ über 8 Stunden schlägt das niederländische Expertenkomitee für Arbeitssicherheit eine Expositionslimite am Arbeitsplatz von 0.83 x (70/10) = 6 µg/m³ vor (DECOS, 2011). Dieser Wert, der für eine lebenslange Belastung am Arbeitsplatz toleriert wird, liegt um den Faktor 20'000 über dem in Zürich gemessenen maximalen 3h-Wert.

Betreffend des Krebsrisikos gibt die Umweltbehörde der USA das Unit Risk bei der Inhalation von HCB mit 4.64E-04 pro µg/m³ an. Bei einem Akzeptanzrisiko von 1 : 1'000'000 errechnet sich für die lebenslange Exposition eine akzeptierbare HCB-Konzentration von ca. 2 ng/m³ (IRIS, 1991). Dieser Gehalt liegt immer noch deutlich über dem 3h-Wert in Zürich.

6. Glossar

CLEEN	Chemicals Legislation European Enforcement Network
EUROPOP	Kontrollaktion HCB in Feuerwerkskörpern von CLEEN
HCB	Hexachlorbenzol
pg	Pikogramm (1 pg = 10 ⁻¹² g)
POP	persistent organic pollutants, persistente organische Schadstoffe
WFD	Wissenschaftlicher Forschungsdienst (eine im Auftrag des Bundes tätige Organisationseinheit des Forensischen Institutes Zürich)
ZSP	Zentralstelle Sprengstoff und Pyrotechnik des Bundesamt für Polizei

7. Literatur

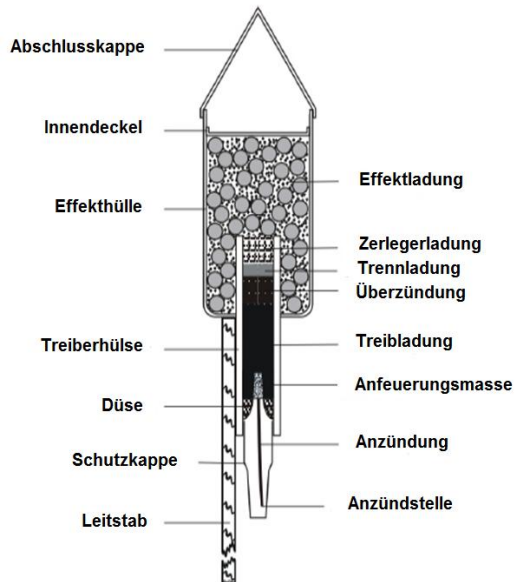
- Alenfelt, P., 2000. Chemical Analysis of Consumer Fireworks. Journal of Pyrotechnics, Issue 11.
- Cladrowa, S., Fankhauser, S., 2012. EUROPOP Final Report (Draft, unveröffentlicht)
- Cladrowa, S., Fankhauser, S., Klarskov, T., 2012. EUROPOP Final Report. Chemicals Legislation European Enforcement Network (CLEEN).
- Danish EPA, 11 March 2009. Control of fireworks undertaken by the Chemical Inspection Service of the Danish Environmental Protection Agency. Notat. Ref. MOMWE.
- DECOS (Dutch Expert Committee on Occupational Safety), 2011. Hexachlorobenzene – Health-based recommended occupational exposure limit. No. 2011/35, The Hague.
- EZV (Eidgenössische Zollverwaltung), 2012 (<http://www.ezv.admin.ch> > Themen > Aussenhandelsstatistik > Datenbank Swiss-Impex). Zugriff am 19.11.2012.
- FAZ (Frankfurter Allgemeine Zeitung), 31.12.2010. Feuerwerkskörper – Die zündelnden Erben des Li Tian.
- fedpol, 2011 (<http://www.fedpol.admin.ch> > Themen > Sicherheit > Sprengstoff / Pyrotechnik > Merkblätter & Zulassung > Merkblätter und Zulassungsverfahren Pyrotechnik). Letzte Änderung: 07.12.2011.
- fedpol, 2012 (<http://www.fedpol.admin.ch> > Dokumentation > Zahlen und Fakten > Pyrotechnik). Letzte Änderung: 25.06.2012.
- IRIS (Integrated Risk Information System), 1991 (<http://www.epa.gov/IRIS/> > Full List of IRIS Chemicals > Hexachlorobenzene). Last significant revision: 03/01/1991.
- Kantonales Labor Zürich, 2003. Jahresbericht.
- Menke, K., 1978. Die Chemie der Feuerwerkskörper. Chemie in unserer Zeit, Nr.1.
- Schmid, P., Bogdal, C., Azara, V., Haag, R., 2012. Freisetzung von Hexachlorbenzol (HCB) und weiteren chlororganischen Verbindungen beim Abbrennen von Feuerwerk (PyroPOP-Berichterstattung zuhanden des BAFU, unveröffentlicht).
- Smith, T., Guest, M., 2011. A proposal to quantify trace levels of hexachlorobenzene in fireworks. Journal of Pyrotechnics, Issue 30.
- Steinhauser, G., Klapötke, T.M., 2008. „Green“ Pyrotechnics: A Chemists' Challenge. Angew. Chem. Int. Ed., 47, 3330 – 3347.
- Umweltinstitut Voralberg, 2009. Luftgüte in Vorarlberg. In: Institut für Umwelt und Lebensmittelsicherheit des Landes Vorarlberg (Ed.). Luftgütemessnetz. Umweltinstitut Voralberg, Bregenz.

Anhänge

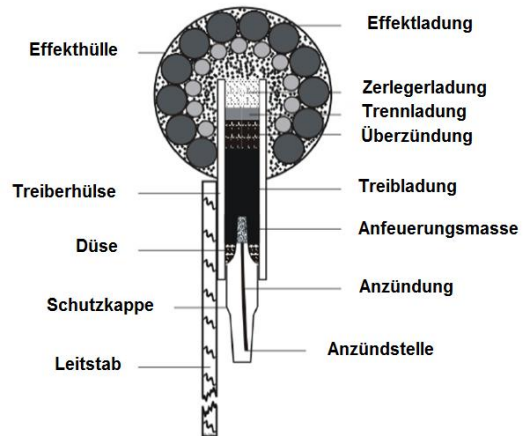
A1: Aufbauschemen der untersuchten Feuerwerkskörper

Quelle: (fedpol, 2011)

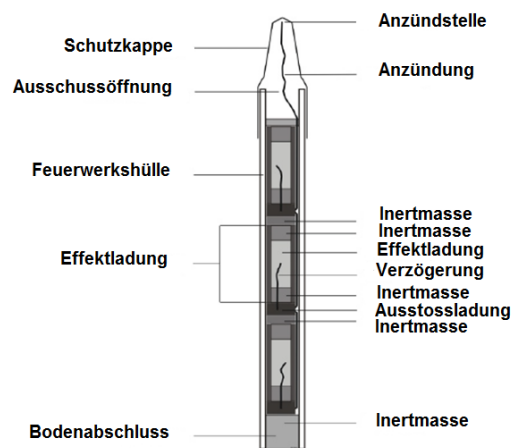
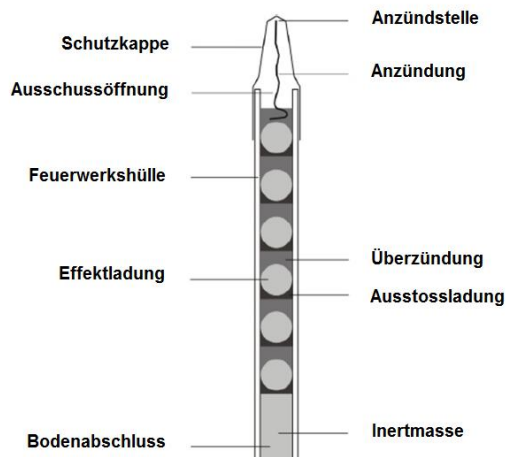
Zylinder-Stabrakete



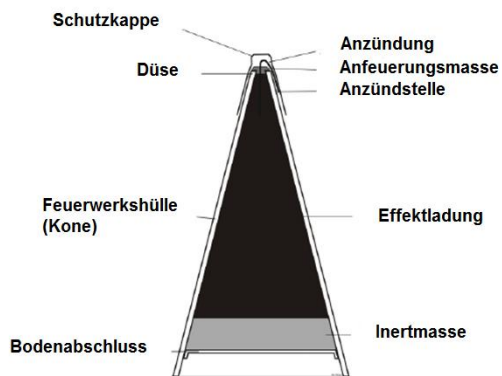
Kugelrakete



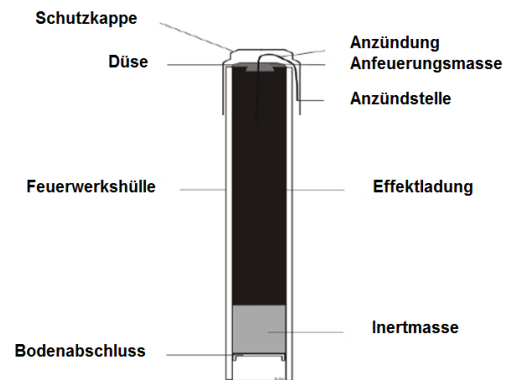
Römisches Licht



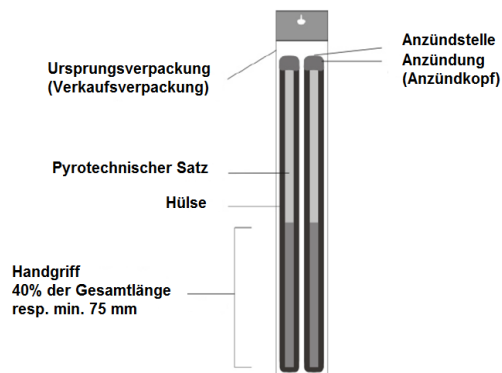
Vulkan



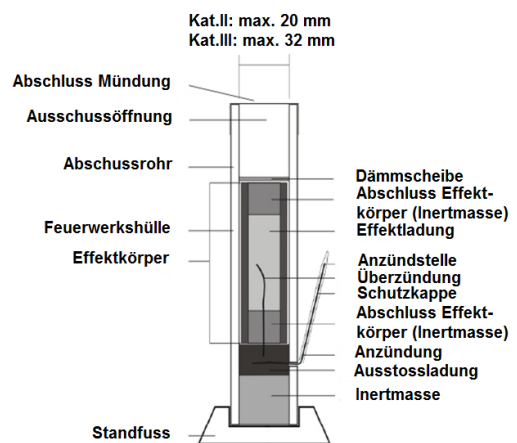
Fontäne mit vorstehender Zündung



Bengalfeuer



Feuerwerksrohr



A2: Kategorien von Feuerwerkskörpern

Kategorie 1

Feuerwerkskörper, die eine sehr geringe Gefahr darstellen, die einen vernachlässigbaren Lärmpegel erzeugen und die für die Verwendung in eingegrenzten Bereichen einschliesslich Wohngebäuden vorgesehen sind.

Kategorie 2

Feuerwerkskörper, die eine geringe Gefahr darstellen, die einen geringen Lärmpegel erzeugen und die für die Verwendung in eingegrenzten Bereichen im Freien vorgesehen sind.

Kategorie 3

Feuerwerkskörper, die eine mittlere Gefahr darstellen, die für die Verwendung in weiten offenen Bereichen im Freien vorgesehen sind und deren Lärmpegel bei bestimmungsgemässer Verwendung die menschliche Gesundheit nicht gefährdet.

Kategorie 4

Feuerwerkskörper, die eine grosse Gefahr darstellen, die nur für die Verwendung durch Personen mit Fachkenntnissen vorgesehen sind (sogenannte «Feuerwerkskörper im gewerblichen Gebrauch») und deren Lärmpegel bei bestimmungsgemässer Verwendung die menschliche Gesundheit nicht gefährdet.

A3: Chlordonatoren

Tabelle A3: Art und Eigenschaften von Chlordonatoren (Smith & Guest, 2011)

Chlordonator	Summenformel	Cl [%]	Bemerkungen
Hexachlorbenzol (HCB)	C_6Cl_6	74	von Stockholmer Konvention erfasst
Polyvinylchlorid (PVC)	$(C_2H_3Cl)_n$	57	
Saran	$(C_2H_2Cl_2)_n$	73	Handelsmarke für Polyvinylidenchlorid und Copolymerisate von Vinylidenchlorid und Vinylchlorid
Parlon	$(C_5H_6Cl_4)_n$	68	Handelsnamen für einen Chlorkautschuk
Hexachlorcyclohexan	$C_6H_6Cl_6$	73	von Stockholmer Konvention erfasst
Dechloran	$C_{10}Cl_{12}$		üblicherweise als Flammschutzmittel verwendet

A4: Zusammensetzung von Effektsätzen

Tabelle A4: Zusammensetzung typischer Farbkompositionen (Smith & Guest, 2011), (Klapötke & Steinhauser, 2008)

Inhaltsstoff	Rot	Rot	Grün	Grün	Gelb	Gelb	Blau	Violett
Magnesium	24		21		30			
Magnalium				13		6	6	
Kohle		2						
Schwefel								
Kaliumperchlorat	21	66	33	10	21	55	55	55
Strontiumnitrat	35							
Strontiumcarbonat		12						4
Bariumnitrat			22	50	20			
Natriumoxalat					20			
Natriumhexafluoridoaluminat						15		
Kupfer (Pulver)			7					
Kupferoxid							15	11
Bitumen	9				4			
Bindemittel (Schellack)		< 13		7		< 9	< 9	10
Bindemittel (generisch)		< 5	5	5	5	< 5	< 5	5
Chlordonator (PVC)	11		12					
Chlordonator (generisch)		< 5		15		< 15	< 15	15