

Dipl.-Chem. Andreas Dutschke

**Systematische Analyse
von Reaktionsprodukten beim Abbrand
von pyrotechnischen Gegenständen
aus dem Indoor-Bereich**

Die vorliegende Arbeit entstand an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Impressum

**Systematische Analyse von Reaktionsprodukten
beim Abbrand von pyrotechnischen Gegenständen
aus dem Indoor-Bereich**

2012

Herausgeber:

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Unter den Eichen 87

12205 Berlin

Telefon: +49 30 8104-0

Telefax: +49 30 8112029

E-Mail: info@bam.de

Internet: www.bam.de

Copyright © 2012 by

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Layout: BAM-Referat Z.8

ISSN 1613-4249

ISBN 978-3-9815134-9-3

Systematische Analyse von Reaktionsprodukten beim Abbrand von pyrotechnischen Gegenständen aus dem Indoor-Bereich

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl. Chem. Andreas Dutschke

21.05.1983, Berlin

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

Prof. Dr. Andreas Herrmann

Gutachter/innen: 1. Prof. Dr. Ulrich Panne
 2. Prof. Dr. Janina Kneipp

Tag der mündlichen Prüfung: 19.06.2012

Danksagung

Für die wissenschaftliche Betreuung und stetige Begleitung dieser Arbeit bedanke ich mich sehr herzlich bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Panne, Humboldt-Universität zu Berlin.

Ebenfalls bedanke ich mich sehr bei Herrn Dipl. Ing. Lutz Kurth, Leiter der Arbeitsgruppe „Pyrotechnik“ in der BAM, und Herrn Dr. Ing. Christian Lohrer, Leiter der Arbeitsgruppe „Normung von Explosivstoffen“ in der BAM, deren fachliches Wissen und geduldige Betreuung meine Arbeit stetig voranbrachte. Fragen und Probleme konnten dabei jederzeit in anregenden Diskussionen geklärt werden.

Ich danke der gesamten Fachgruppe 2.3 „Explosivstoffe“ für eine anstrengende, aber auch interessante Zeit. Die Erfahrungen, die ich hier sammeln durfte, haben mich für mein weiteres Berufsleben sehr geprägt. Weiterhin danke ich den Kollegen aus den Fachgruppen 1.1 „Anorganisch-chemische Analytik; Referenzmaterialien“, 1.2 „Organisch-chemische Analytik; Referenzmaterialien“, 2.2 „Reaktionsfähige Stoffe und Stoffsysteme“, 4.2 „Umweltrelevante Material- und Produkteigenschaften“ und 5.1 „Struktur und Gefüge von Werkstoffen“ für die Unterstützung meiner Arbeit. Ganz besonders danke ich Frau Dr. rer. nat. Anka Berger für die Einführung in die Gasmessungen mittels einer FTIR und Dr. rer. nat. Stefan Seeger für die Einführung in das komplexe Themengebiet der Aerosolmesstechnik.

Besonderer Dank gilt ebenfalls Frau Dipl. Chem. Romy Lutze für die Mitarbeit bei der Probennahme und -analyse der Aerosole im Rahmen einer erfolgreichen Diplomarbeit.

Ebenfalls danken möchte ich meinen Kooperationspartnern Herr Dr. rer. nat. Peter Stanislawski, Leiter der „mobilen Messeinheit“ vom DWD, Herrn Jasch von den Städtischen Bühnen Münster, Herrn Stockmann von der IFA, Herrn Dr. Uwe Nordmann von der GESA und Herrn Peter Scharf von der EAW.

Herrn Enrico Hadrich danke ich für einen spannenden Versuchstag auf den Bühnen des Friedrichstadtpalastes in Berlin.

Als letztes möchte ich meiner Familie und meinen Freunden für ihr Verständnis und ihre Unterstützung während dieses spannenden Abschnitts meines Lebens danken.

Am meisten danke ich meiner Lebensgefährtin Manja. Sie ist meine Inspiration und Quelle meines Glückes. Insbesondere danke ich ihr, da sie mir das größte „Feuerwerk“ meines Lebens schenkte: unseren Sohn Noah!

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der systematischen Untersuchung von gas- und aerosolförmigen Reaktionsprodukten beim Abbrand von pyrotechnischen Gegenständen für den Indoor-Bereich. Dazu wurden alle Parameter der in meiner Diplomarbeit eigens dafür konstruierten Messkammer optimiert und eine Vielzahl an pyrotechnischen Gegenständen vermessen. Die Resultate wurden mit Messungen unter realen Bedingungen verglichen. Zur besseren Beurteilung wurden zusätzlich Emissionsmessungen bei fünf verschiedenen Feuerwerksshows, sowohl Indoor als auch Outdoor, durchgeführt.

Als Hauptergebnis konnte festgestellt werden, dass die gas- und aerosolförmigen Reaktionsprodukte unabhängig von dem pyrotechnischen Gegenstand online und mit einer guten Zeitauflösung in der Messkammer detektierbar sind. Eine Korrelation der Resultate zu den Messungen unter realen Bedingungen konnte hergestellt werden. Des Weiteren wurde nachgewiesen, dass der Effekt der als raucharm deklarierten pyrotechnischen Gegenstände nicht durch geringere Anzahlkonzentrationen, sondern durch geringere Durchmesser der entstehenden Aerosole erzielt wurde. Resultierend daraus waren mehr Partikel alveolengängig.

Abstract

This work shows results of a systematic investigation of gaseous and aerosol-type reaction products emitted by pyrotechnical articles for indoor use. An optimization of all parameters of the measuring chamber, specially designed in my thesis, was done and various pyrotechnical articles were gauged. The results were compared with measurements under realistic conditions. For a better evaluation, emission measurements were done at five firework displays, indoor as well as outdoor.

As a main result, it was found that the gaseous and aerosol-type reaction products are detectable in the measuring chamber online and with a good demand interval, independent of the kind of pyrotechnical article. Also, correlations to the results under realistic conditions were found. Furthermore, it was verified that the effect of so-called smokeless pyrotechnical articles were not reached through smaller number concentrations, but through smaller diameters of the emitted aerosols. The outcome of this was that more particles were alveolar.

Inhaltsverzeichnis:

Abkürzungsverzeichnis	XI
Symbolverzeichnis	XIV
Tabellenverzeichnis.....	XV
Abbildungsverzeichnis	XIX
Gleichungsverzeichnis	XXV
1. Einleitung und Zielstellung	1
2. Grundlagen	2
2.1 Geschichte des Feuerwerks	2
2.2 Rechtlicher Hintergrund	3
2.3 Grenz- und Referenzwerte	5
2.4 Kategorisierung pyrotechnischer Gegenstände	6
2.5 Aufbau und Inhaltsstoffe von pyrotechnischen Gegenständen	7
2.6 Stand der Forschung.....	10
2.6.1 Chemische Reaktionen und Abbrandprodukte.....	10
2.6.2 Aerosole	15
2.6.3 Einflüsse von Feuerwerk auf Mensch und Umwelt	18
3. Experimentelles	34
3.1 Verwendete Geräte.....	34
3.2 Verwendete Chemikalien	36
3.3 Verwendete Proben	36
3.4 Bestimmung der Inhaltsstoffe	38
3.5 Bestimmung der Raumdichte	39
3.6 Versuche an einer manometrischen Bombe	40
3.7 Outdoor-Messungen	42
3.7.1 Pyronale® 2008.....	42
3.7.2 Pyronale® 2009.....	43
3.7.3 Pyromusikale® 2009	45
3.8 Indoor-Messungen.....	47
3.8.1 ADAC Super-Motocross 2008	47
3.8.2 Friedrichstadtpalast 2009	48
3.9 Messkammer	51
3.9.1 Planung, Bau und Optimierung	51
3.9.2 Messungen von diversen pyrotechnischen Gegenständen aus dem Bühnen- und Theaterfeuerwerk	53
3.9.3 Chemische Analyse der emittierten Aerosole	54
3.9.4 Bestimmung der Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	56
3.10 Verifizierung der erhaltenen Messdaten aus der Kammer	57
3.10.1 Ehemaliges Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau	57
3.10.2 „Kleiner Saal“ der Städtischen Bühnen Münster	61

4. Ergebnisse und Diskussion.....	66
4.1 Bestimmung der Inhaltsstoffe	66
4.2 Bestimmung der Rauchdichte	71
4.3 Versuche an der manometrischen Bombe	74
4.4 Outdoor-Messungen	79
4.4.1 Pyronale® 2008.....	79
4.4.2 Pyronale® 2009.....	85
4.4.3 Pyromusikale® 2009	89
4.5 Indoor-Messungen.....	102
4.5.1 ADAC Super-Motocross 2008	102
4.5.2 Friedrichstadtpalast 2009	110
4.6 Messkammer	124
4.6.1 Messergebnisse der einzelnen pyrotechnischen Gegenstände	126
4.6.2 Messergebnisse der PAK-Bestimmungen	167
4.7 Ehemaliges Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau.....	169
4.8 „Kleiner Saal“ der Städtischen Bühnen Münster	177
4.9 Vergleich der Ergebnisse von der Messkammer mit den Messungen unter realen Bedingungen.....	185
5. Zusammenfassung	202
6. Ausblick	204
7. Anhang	207
8. Literatur	216

Abkürzungsverzeichnis

4. SprengÄndG	viertes Gesetzes zur Änderung des Sprengstoffgesetzes
ADAC	Allgemeiner Deutscher Automobil Club e.V.
AGS	Ausschuss für Gefahrenstoffe
AGW	Arbeitsplatzgrenzwerte
AGW _{KZW}	Arbeitsplatzgrenzwert-Kurzzeitwert
AOK	Aromatische Organische Kohlenwasserstoffe
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BIA	Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz
BImSchR	Bundesimmissionsschutzrecht
BImSchV	Bundesimmissionsschutzverordnung
BUWAL	Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (der Schweiz)
DGVU	Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DWD	deutscher Wetterdienst
EAW	Energieversorgung und Anlagenbau Wildau GmbH
ED- μ RFA	Energiedispersive Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EEPS	Engine Exhaust Particle Sizer
EF	Emissionsfaktor
EG	Europäische Gemeinschaft
ETV	Electro Thermal Vaporisation
EV	Bindemittelgemisch aus Epon 813 und Versamid 140
FACT	Fully Automatic Calibration Technology
FEV	Forciertes Expiratorisches Volumen (Vitalkapazität der Lunge)
FEV ₁	Einsekundenkapazität
FEV _{25-75 %}	maximaler expiratorischer Fluss
FMPS	Fast Mobility Particle Sizer
FTIR	Fourier Transformations Infrarotspektroskopie
GC	Gas Chromatography
GefStoffV	Gefahrenstoffverordnung
GESA	Gesellschaft zur Entwicklung und Sanierung von Altstandorten mbH
IC	Ion Chromatography

ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy
IFA	Institut für Arbeitsschutz
$L_{AI,max}$	Maximaler Impuls (I)- und Kategorie A bewerteter Schalldruck
L_{Peak}	Maximaler Kategorie C bewerteter Schalldruck
LIDAR	Light detection and ranging
LL	Bindemittelgemisch aus Laminac 4116 und Lupersol
LPI	Low Pressure Impactor
MAK	Maximale Arbeitsplatzgrenzwerte
MB	manometrische Bombe
MESZ	Mitteleuropäische Sommerzeit
MI	Maximale Immissionswerte
MIK	Maximale Immissionskonzentrationen
MU	Messunsicherheit
n.v.	nicht vorhanden
NC	Nitrocellulose
NEM	Nettoexplosivstoffmenge
NiGu	Nitroguanidin
OPC	Optical Particle Counter
p. a.	pro analysi (lat., Reinheitsgrad einer Chemikalie)
PAK	Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCDD/F	polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane
PM	Particulate matter (Feinstaub)
prEN	draft European Standards (Europäische Norm Entwurf)
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
SEM	Sekundärelektronenmikroskop
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SODAR	Sonic Detecting And Ranging
SprengG	Sprengstoffgesetz
SprengV	Sprengstoffverordnung
TA Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
ÜF	Überschreitungs faktor

US EPA	United States Environmental Protection Agency
UTC	Coordinated Universal Time (Koordinierte Weltzeit)
WHO	World Health Organisation

Symbolverzeichnis

A	Austrittsfläche
c	mittlere Strömungsgeschwindigkeit
c_t	Tracergaskonzentration zum Zeitpunkt t
$c_{t=0}$	Tracergaskonzentration zu Beginn des Konzentrationsabfalls
$D_{50\%}$	Cutpoint, bei dem 50 % der angegebenen Partikelgrößen abgeschieden werden
L_{AI}	Schalldruck, Zeitimpuls (I)- und Kategorie A (A) bewertet
t	Zeit
t_{Effekt}	Effektzeit
V_{Ges}	Gesamtvolumen
\dot{V}	Volumenstrom
λ	Luftwechselzahl
Δs	Standardabweichung
$\Delta p/\Delta t$	Erste Ableitung des Druckes nach der Zeit (=Anstieg des Druckes)

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Inhaltsstoffe der pyrotechnischen Gegenstände für Bühne und Theater nach der Wirkung sortiert ^[23]	9
Tabelle 2: Geschätzte Emissionen beim Abbrand von Feuerwerkskörpern in der Schweiz ^[53]	20
Tabelle 3: Berechnete Emissionen durch Feuerwerk im Jahre 2000 in Großbritannien ^[57]	23
Tabelle 4: Ergebnisse der Gaskonzentrationsmessungen beim Abbrand von 5 g pyrotechnischem Satz im geschlosssem Raum	30
Tabelle 5: In der Promotion verwendete Geräte	34
Tabelle 6: In der Promotion verwendete Chemikalien.....	36
Tabelle 7: Übersicht verwendeter pyrotechnischer Gegenstände (Angaben laut Hersteller) ..	37
Tabelle 8: Abschussplan während der Pyromusikale® 2009 auf dem ehemaligen Flugplatz Tempelhof in Berlin, Deutschland	46
Tabelle 9: Verwendete pyrotechnische Artikel für den Indoor-Bereich im Friedrichstadtpalast in Berlin, Deutschland.....	50
Tabelle 10: Darstellung der 13 Stufen des Niederdruck Impaktors LPI mit den dazugehörigen aerodynamischen Cutpoints, bei denen 50 % der Partikel dieser Größe abgeschieden werden	53
Tabelle 11: Inhaltsstoffe der Sicherheitssturmstreichhölzer (Herstellerangaben).....	54
Tabelle 12: Legende zu den Messpunkten bei den Strömungsmessungen in dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau 2011.....	60
Tabelle 13: Ergebnisse der ICP-OES- und IC-Messungen zur Ermittlung der erfassbaren Inhaltsstoffe in den pyrotechnischen Sätzen, auffällige Proben sind grau hinterlegt	67
Tabelle 14: Angewandter Bewertungsmaßstab zur Beurteilung der Ergebnisse der ICP-OES- und IC-Messungen zur Ermittlung der erfassbaren Inhaltsstoffe in den pyrotechnischen Sätzen	70
Tabelle 15: Ergebnisse der Rauchdichtemessungen	71
Tabelle 16: Maximale Drücke und Anstiege beim Abbrand der Effektsätze aus den pyrotechnischen Gegenständen für Indoorfeuerwerk	75
Tabelle 17: Nachgewiesene Reaktionsgase beim Abbrand der Effektsätze in der manometrischen Bombe.....	78
Tabelle 18: Meteorologische Daten vom 05. und 06. September 2008 auf dem Maifeld in Berlin, Deutschland	80
Tabelle 19: Ergebnisse der Partikelmessungen am 6. September 2008 während der Pyronale® 2008 auf dem Maifeld, Berlin	82
Tabelle 20: Ergebnisse der Schalldruckmessungen während der Pyronale® 2008 (L _{max} = maximaler ungewichteter Schalldruck; L _{I,max} = Zeitbewerteter Schalldruck bei L _{max} ; L _{AImax} = Maximaler Impuls (I)- und Kategorie A bewerteter Schalldruck).....	84
Tabelle 21: Meteorologische Daten vom 04. und 05. September 2009 auf dem Maifeld in Berlin, Deutschland.....	86

Tabelle 22: Ergebnisse der Partikelmessungen am Samstag, den 5. September 2009 während der Pyronale® 2009 auf dem Maifeld, Berlin.....	89
Tabelle 23: Ergebnisse der Schalldruckmessungen während der Pyronale® 2009 (L _{AImax} = Maximaler Impuls (I)- und Kategorie A bewerteter Schalldruck)	89
Tabelle 24: Meteorologische Daten vom 09., 10. und 11. Juli 2009 auf dem ehemaligen Flugplatz Tempelhof in Berlin, Deutschland	90
Tabelle 25: Ergebnisse der Partikelmessungen während der Pyromusikale® 2009 auf dem ehemaligen Flughafen Tempelhof, Berlin.....	96
Tabelle 26: Ergebnisse der Schalldruckmessungen während der Pyromusikale® 2009 (L _{AImax} = Zeit und Kategorie A bewerteter Schalldruck)	97
Tabelle 27: Ergebnisse der Steig-, Effekt- und Rückfallhöhenmessungen der beiden in der Luft detonierten Hanabi während der Pyromusikale® 2009.....	97
Tabelle 28: Ergebnisse der Partikelmessungen aller drei Outdoor-Feuerwerke und der dazugehörigen Referenzwert.....	99
Tabelle 29: Ergebnisse der Schalldruckmessungen während der Pyronale® 2008, 2009 und der Pyromusikale® 2009 (L _{AImax} = Maximaler Impuls (I)- und Kategorie A bewerteter Schalldruck), bei der Pyromusikale® wurde der Abstand von Messpunkt 1 und der Hanabi gewählt, da dabei der stärkste Schalldruck der Veranstaltung auftrat	100
Tabelle 30: Zeitgemittelte meteorologische und Umgebungsbedingungen in der Martin-Schleyer-Halle in Stuttgart, Deutschland, während des ADAC Super-Motocross 2008	102
Tabelle 31: Relevante Ergebnisse der Gasmessungen während des ADAC Super-Motocross 2008 in der Martin-Schleyer-Halle in Stuttgart, Deutschland, und entsprechende Referenzwerte (AGW = Arbeitsplatzgrenzwert).....	103
Tabelle 32: Ergebnisse der Partikelmessungen während des ADAC Super-Motocross 2008 in der Martin-Schleyer-Halle in Stuttgart, Deutschland und der Referenzwert	109
Tabelle 33: Ergebnisse der Gasmessungen im Friedrichstadtpalast in Berlin, Deutschland .	112
Tabelle 34: Lokale Konzentrationsmaxima der einzelnen pyrotechnischen Effekte beim Abbrand im Friedrichstadtpalast in Berlin, Deutschland	113
Tabelle 35: Ergebnisse der Partikelmessungen im Friedrichstadtpalast in Berlin, Deutschland	117
Tabelle 36: Vergleich der Ergebnisse der maximalen Partikelmessungen beim ADAC Super-Motocross und im Friedrichstadtpalast und der dazugehörigen Referenzwert	122
Tabelle 37: Ergebnisse der Gasmessungen der Fontänen und des Vulkans an der Messkammer	128
Tabelle 38: Ergebnisse der Partikelmessungen beim Abbrand der Fontänen und des Vulkans in der Messkammer	131
Tabelle 39. Gemessene Elemente bei der chemischen Analyse mit der ICP-OES mit vorherigem Mikrowellenaufschluss der Fontänen und des Vulkans ^[4]	134
Tabelle 40: Ergebnisse der Gasmessungen der Fontänen und des Vulkans an der Messkammer	137
Tabelle 41: Ergebnisse der Partikelmessungen beim Abbrand der Wasserfälle in der Messkammer	140

Tabelle 42. Gemessene Elemente bei der chemischen Analyse mit der ICP-OES mit vorherigem Mikrowellenaufschluss der Wasserfälle ^[4]	141
Tabelle 43: Ergebnisse der Gasmessungen der pyrotechnischen Lichter an der Messkammer	145
Tabelle 44: Ergebnisse der Partikelmessungen beim Abbrand der pyrotechnischen Lichter in der Messkammer	148
Tabelle 45. Gemessene Elemente bei der chemischen Analyse mit der ICP-OES mit vorherigem Mikrowellenaufschluss der pyrotechnischen Lichter ^[4]	150
Tabelle 46: Ergebnisse der Gasmessungen der Bengalfeuer an der Messkammer	152
Tabelle 47: Ergebnisse der Partikelmessungen beim Abbrand der Bengalfeuer in der Messkammer	154
Tabelle 48. Gemessene Elemente bei der chemischen Analyse mit der ICP-OES mit vorherigem Mikrowellenaufschluss der Bengalfeuer ^[4]	155
Tabelle 49: Ergebnisse der Gasmessungen der Flammeneffekte in der Messkammer	158
Tabelle 50: Ergebnisse der Partikelmessungen beim Abbrand der Bengalfeuer in der Messkammer	160
Tabelle 51: Ergebnisse der Gasmessungen der Feuertöpfe in der Messkammer	162
Tabelle 52: Ergebnisse der Partikelmessungen beim Abbrand der Bengalfeuer in der Messkammer	164
Tabelle 53. Gemessene Elemente bei der chemischen Analyse mit der ICP-OES mit vorherigem Mikrowellenaufschluss der Bengalfeuer ^[4]	166
Tabelle 54: Ergebnisse der PAK-Messungen an der Messkammer und den beim Abbrand emittierten Mengen an Ethylen und Acetylen (1 = Fontäne grün, 2 = Fontäne rot, 3 = Bühnenfontäne silber-grün, 4 = Bühnenfontäne silber-rot, 5 = Fontäne silber raucharm, 6 = Vulkan silber raucharm, 7 = Wasserfall 15×15 silber, 8 = Wasserfall 15s silber raucharm, 9 = Wasserfall 30s silber raucharm, 10 = Mg- Flare blau, 11 = Mg-Flare rot, 12 = Farblanze blau, 13 = Farblanze rot, 14 = Blinkfackel rot, 15 = Feuerball, 16 = Flammensäule).....	168
Tabelle 55: Ergebnisse der Strömungsmessungen bei geschlossener Dachluke Nr. 5 in dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau, Deutschland	170
Tabelle 56: Ergebnisse der Strömungsmessungen bei geöffneter Dachluke Nr. 5 in dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau, Deutschland	171
Tabelle 57: Ergebnisse zur Ermittlung der Gaskonzentrationen in verschiedenen Höhen im ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau, Deutschland	172
Tabelle 58: Ergebnisse der Aerosolmessungen im ehemaligen Kesselhaus, Deutschland	176
Tabelle 59: Detektierte Luftwechselraten bei den Tracergasmessungen in den Städtischen Bühnen Münster, Deutschland	177
Tabelle 60: Ergebnisse der Tracergasmessungen in den Städtischen Bühnen Münster, Deutschland (Position der Messpunkte ist in Abbildung 21 zu erkennen)	178
Tabelle 61: gemessene Schalldrücke beim Abbrand pyrotechnischer Gegenstände im „Kleinen Saal“ in den Städtischen Bühnen Münster.....	179
Tabelle 62: Ergebnisse der Gasmessungen in den Städtischen Bühnen Münster, Deutschland	180

Tabelle 63: Ergebnisse der Aerosolmessungen einzelner Gegenstände aus dem Bühnen- und Theaterfeuerwerk im „Kleinen Saal“ der Städtischen Bühnen Münster, Deutschland.....	183
Tabelle 64: Vergleich der maximalen Partikelkonzentrationen der Kammer mit den Daten aus dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 und aus dem Theater	188
Tabelle 65: Vergleich der maximalen Massenkonzentrationen der Kammer mit den Daten aus dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 und aus dem Theater.....	190
Tabelle 66: Vergleich der maximalen Mittelwerte über 15 Minuten der Massenkonzentrationen der Kammer mit den Daten aus dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 und aus dem Theater	192
Tabelle 67: Vergleich der Partikelgrößenverteilungen in der Kammer mit den Daten aus dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 und aus dem Theater.....	194
Tabelle 68: Vergleich der Partikeldurchmesser mit der maximalen Anzahlkonzentration in der Kammer mit den Daten aus dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 und aus dem Theater.....	196

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Übersicht – Konformitätsbewertungsverfahren ^[8] nach Anhang II der Richtlinie 2007/23/EG ^[3]	4
Abbildung 2: Struktur von Nitrocellulose ^[4]	8
Abbildung 3: Nukleation und Koagulation von Aerosolen (DBCA = Diffusionsbegrenztes Clusteraggregat) ^[40]	16
Abbildung 4: links: Disposition von Partikeln in Abhängigkeit der Größe ^[49] , rechts: Größenvergleich zwischen Bronchialepithel, Zilien und Partikeln ^[50]	19
Abbildung 5: PM ₁₀ -Immissionen in Hanau, Deutschland (Jahresmittelwerte) ^[41]	21
Abbildung 6: Konzentrationsverläufe von Perchlorationen (die Feuerwerke wurden zum Zeitpunkt Null auf der Zeitachse gezündet), links im November 2005 (regionales Großfest) und rechts im Juli 2006 (amerikanischer Unabhängigkeitstag) ^[73]	27
Abbildung 7: Bildungsmechanismus für Benzo[a]pyren (1) aus C ₂ -Fragmenten ^[86]	32
Abbildung 8: Schematische Darstellung der Rauchdichteanlage bei den Messungen der Fontäne silber raucharm und der Fontäne silber-rot	40
Abbildung 9: Schematische Darstellung der Druck- und Reaktionsgasmessungen an der manometrischen Bombe	41
Abbildung 10: Karte des Maifeldes in Berlin, Deutschland, während der Pyronale® 2008 ...	43
Abbildung 11: Karte des Maifeldes in Berlin, Deutschland, während der Pyronale® 2009 ...	44
Abbildung 12: Karte des ehemaligen Flughafens Tempelhof in Berlin, Deutschland, während der Pyromusikale® 2009	46
Abbildung 13: Karte der Martin-Schleyer-Halle in Stuttgart, Deutschland, während der ADAC-Super-Motocross Veranstaltung 2008	48
Abbildung 14: Schematische Darstellung des Vorführraumes inklusive den Ventilationen im Friedrichstadtpalast in Berlin, Deutschland	49
Abbildung 15: links: Versuch 1 mit einem Liter Spiritus auf der ausgefahrenen Eisfläche auf der Vorbühne (M 1 = Messpunkt 1); rechts: Versuch 2 mit der Anordnung für alle Versuche mit pyrotechnischen Gegenständen für Indoor im Friedrichstadtpalast 2009 (M 2 = Messpunkt 2) ^[93]	50
Abbildung 16: Schematische Darstellung der Messkammer	52
Abbildung 17: Aufnahme des Sensorkopfes der ED μ -RFA von einem beladenen Membranfilter mit Zielfadenkreuz für den Messpunkt ^[4]	55
Abbildung 18: Grundriss des ehem. Kesselhauses der Werkshalle 21 in Wildau, Deutschland	58
Abbildung 19: Messpunkte der Ultraschallanemometer bei den Strömungsmessungen in dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau, Deutschland	59
Abbildung 20: Schematischer Schnitt des ehemaligen Kesselhauses der Werkshalle 21 in Wildau, Deutschland, bei den Voruntersuchungen zu den Gasmessungen, 2011	60
Abbildung 21: Lageplan des „Kleinen Saals“ der Städtischen Bühnen Münster, Deutschland	62

Abbildung 22: Skizze der Tracergasdosierung ^[96]	64
Abbildung 23: Bild des Messaufbaus im „Kleinen Saal“ in den Städtischen Bühnen Münster, Deutschland (1 = Abbrandort, 2 = Aerosolmessungen, 3 = Gasmessungen, 4 = Schalldruckmessungen).....	65
Abbildung 24: Rauchdichte-Zeit-Diagramm der vier Messungen der regulären Fontäne silberrot	72
Abbildung 25: Rauchdichte-Zeit-Diagramm der drei Messungen der Fontäne silber raucharm	72
Abbildung 26: Zeitabhängiger Druckverlauf bei der Reaktion des Effektsatzes aus der Flammensäule in der manometrischen Bombe	76
Abbildung 27: Maximaldrücke in Abhängigkeit der eingesetzten Masse in der manometrischen Bombe.....	76
Abbildung 28: Zeitabhängige Konzentrationsverläufe von Kohlenstoffdioxid und Chlorwasserstoff bei der Reaktion von 1 g des Effektsatzes des Bühnenblitzes grün in der manometrischen Bombe.....	77
Abbildung 29: Bilder von der Pyronale® 2008 auf dem Maifeld in Berlin, Deutschland; links: Fächerfontänen silber mit blauer Mitte; rechts: Höhenfeuerwerk mit silbernem Funkenausstoß	79
Abbildung 30: Windrichtung (grau) und -stärke (schwarz) am Freitag, den 05. September 2008 auf dem Maifeld in Berlin, Deutschland	80
Abbildung 31: Windrichtung (grau) und -stärke (schwarz) am Samstag, den 06. September 2008 auf dem Maifeld in Berlin, Deutschland	80
Abbildung 32: Konzentrations-Zeit-Verlauf des Gases Kohlenstoffdioxid (CO ₂) während der Messung bei der Pyronale® am 6. September 2008 auf dem Maifeld, Berlin (Abstand \geq 110 m)	81
Abbildung 33: Zeit- und größenabhängige Partikelanzahlkonzentration am Samstag, dem 6. September 2008 während der Pyronale® 2008; links: gesamtes Spektrum, rechts: Vergrößerung des Bereichs von 21:20 bis 21:45	83
Abbildung 34: Zeitabhängige Partikeltotalkonzentration am Samstag, den 6. September 2008 während der Pyronale® 2008.....	83
Abbildung 35: Zeitabhängige Partikelanzahlkonzentration (schwarz) in Korrelation zu der Windrichtung (grau) am Samstag, den 6. September 2008 während der Pyronale® auf dem Maifeld, Berlin	84
Abbildung 36: Zeitabhängiger unbewerteter Schalldruck während des Feuerwerks Nummer 5 bei der Pyronale® 2008 am 6. September 2008.....	85
Abbildung 37: Panoramabild von bodennahen Fontänen in V-Form und grünen Lichterlanzen auf dem Boden während der Pyronale® 2009 auf dem Maifeld in Berlin, Deutschland.....	86
Abbildung 38: Windrichtung und -stärke am Freitag, den 04. September 2009 auf dem Maifeld in Berlin, Deutschland	87
Abbildung 39: Windrichtung und -stärke am Samstag, den 05. September 2009 auf dem Maifeld in Berlin, Deutschland	87

Abbildung 40: Zeit- und größenabhängige Partikelanzahlkonzentration am Samstag, dem 5. September 2009 während der Pyronale® 2009; links: gesamtes Spektrum, rechts: Vergrößerung des Bereichs von 22:45 bis 22:56	88
Abbildung 41: Zeitabhängige Partikelkonzentration am Samstag, den 5. September 2009 während der Pyronale® 2009	88
Abbildung 42: Bild einer Hanabi während der Pyromusikale® 2009 auf dem ehemaligen Flugplatz Tempelhof in Berlin, Deutschland	90
Abbildung 43: Windrichtung und -stärke am Donnerstag, den 09. Juli 2009 auf dem ehemaligen Flughafen Tempelhof in Berlin, Deutschland.....	91
Abbildung 44: Windrichtung und -stärke am Samstag, den 11. Juli 2009 auf dem ehemaligen Flughafen Tempelhof in Berlin, Deutschland	91
Abbildung 45: Winddaten der SODAR-Messungen am 09.07.2009 auf dem ehemaligen Flughafen Tempelhof (ausgewertet mit Plausibilitätstest und Clusterbearbeitung)	93
Abbildung 46: Winddaten der SODAR-Messungen am 10.07.2009 auf dem ehemaligen Flughafen Tempelhof (ausgewertet mit Plausibilitätstest und Clusterbearbeitung)	94
Abbildung 47: Winddaten der SODAR-Messungen am 11.07.2009 auf dem ehemaligen Flughafen Tempelhof (ausgewertet mit Plausibilitätstest und Clusterbearbeitung)	94
Abbildung 48: Zeit- und größenabhängige Partikelanzahlkonzentration am Samstag, den 11. Juli 2009 während der Pyromusikale® 2009; links: gesamtes Spektrum, rechts: Vergrößerung des Bereichs von 22:38 bis 22:56	95
Abbildung 49: Zeitabhängige Partikelkonzentration am Samstag, den 11. Juli 2009 während der Pyromusikale® 2009	96
Abbildung 50: Steig-, Effekt- und Rückfallhöhe einer Hanabi bei der Pyromusikale® 2009 auf dem ehemaligen Flughafen Tempelhof Berlin, Deutschland.....	97
Abbildung 51: Bilder während des Eröffnungsfeuerwerks zum ADAC Super-Motocross 2008 in der Martin-Schleyer-Halle in Stuttgart, Deutschland.....	102
Abbildung 52: Konzentrationszeitverläufe der Gase Kohlenstoffdioxid, Stickstoffdioxid, Distickstoffmonoxid, Ethan, Propan und Acetylen am Freitag, den 14.11.2008 während des ADAC Super-Motocross 2008 in der Martin-Schleyer-Halle in Stuttgart, Deutschland.....	105
Abbildung 53: Konzentrationszeitverläufe der Gase Kohlenstoffdioxid, Stickstoffdioxid, Distickstoffmonoxid, Ethan, Propan und Acetylen am Samstag, den 15.11.2008 während des ADAC Super-Motocross 2008 in der Martin-Schleyer-Halle in Stuttgart, Deutschland.....	106
Abbildung 54: Konzentrationszeitverläufe und Mittelwerte aus 15 Minuten des Gases Kohlenstoffmonoxid während des ADAC Super-Motocross 2008 in der Martin-Schleyer-Halle in Stuttgart, Deutschland, und der entsprechende Referenzwert.....	106
Abbildung 55: Konzentrationszeitverläufe und Mittelwerte aus 10 Minuten des Gases Schwefeldioxid während des ADAC Super-Motocross 2008 in der Martin-Schleyer-Halle in Stuttgart, Deutschland, und der entsprechende Referenzwert.....	107
Abbildung 56: Zeit- und größenabhängige Partikelanzahlkonzentration während des ADAC Super-Motocross 2008 in der Martin-Schleyer-Halle in Stuttgart, Deutschland; links: am Freitag, den 14.11.2008; rechts: am Samstag, den 15.11.2008.....	108

Abbildung 57: Zeitabhängige Partikelkonzentration am Freitag, den 14.11.2008 und Samstag, den 15.11.2008 während des ADAC Super-Motocross 2008 in der Martin-Schleyer-Halle in Stuttgart, Deutschland	109
Abbildung 58: Effekte verschiedener pyrotechnischer Gegenstände auf der Hauptbühne des Friedrichstadtpalastes in Berlin, Deutschland; oben links: halbkreisförmiger Abbrand der Brennpaste auf der Eisfläche; oben rechts: Messinstrumente während des Abbrandes der fünf Mg-Flare rot; unten links: Figurenlichter grün in den Halterungen des Kostüms „Pfau“; unten rechts: Abbrand von zehn Eisfontänen.....	110
Abbildung 59: Konzentrationszeitdiagramme der Kohlenoxide und der Kohlenwasserstoffe während des Abbrandes der Brandpaste im Friedrichstadtpalast in Berlin, Deutschland	114
Abbildung 60: Konzentrationszeitdiagramme der Kohlenoxide und Methan während der Abbrände der pyrotechnischen Gegenstände im Friedrichstadtpalast in Berlin, Deutschland	114
Abbildung 61: Zeit- und größenabhängige Partikelanzahlkonzentration (links) und zeitabhängige Partikelkonzentration (rechts) beim Abbrand der Brennpaste im Friedrichstadtpalast in Berlin, Deutschland	116
Abbildung 62: Zeit- und größenabhängige Partikelanzahlkonzentration (links) und zeitabhängige Partikelkonzentration (rechts) beim Abbrand der Mg-Flare rot, im Friedrichstadtpalast in Berlin, Deutschland	116
Abbildung 63: Größenverteilung der Partikel beim Abbrand der Brennpaste zum Zeitpunkt der stärksten Emission im Friedrichstadtpalast in Berlin, Deutschland.....	118
Abbildung 64: Vergleich der Partikelkonzentrationen der Fontänen und des Vulkans bei den Versuchen im Friedrichstadtpalast in Berlin, Deutschland	120
Abbildung 65: Vergleich der Partikelkonzentrationen der Fontänen und des Vulkans bei den Versuchen im Friedrichstadtpalast in Berlin, Deutschland	120
Abbildung 66: Zeit- und größenabhängige Partikelanzahlkonzentration der Lanzenlichter, rot (links) und der Figurenlichter grün (rechts) bei den Messungen im Friedrichstadtpalast in Berlin, Deutschland.....	121
Abbildung 67: Stufe 5 (300 nm) Links: Fontäne silber raucharm, Rechts: Bühnenfontäne silber-grün ^[4]	125
Abbildung 68: Stufe 10 (2700 nm) Links: Fontäne silber raucharm, Rechts: Bühnenfontäne silber-grün ^[4]	125
Abbildung 69: Fontänen und Vulkan beim Abbrand im ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau (von links nach rechts: Fontäne grün und rot; Bühnenfontäne grün und rot; Fontäne silber raucharm, Vulkan silber raucharm)	126
Abbildung 70: Konzentrationszeitverläufe der emittierten Gase beim Abbrand der Fontänen und des Vulkans in der Messkammer (1=Fontäne grün, 2=Fontäne rot, 3=Fontäne silber-grün, 4= Fontäne silber-rot, 5=Fontäne silber raucharm, 6=Vulkan silber raucharm).....	129
Abbildung 71: Zeit- und Partikelgrößenabhängige Partikelanzahlkonzentration für die Bühnenfontäne silber-grün beim Abbrand in der Messkammer	132
Abbildung 72: Zeitabhängige Partikelkonzentrationen der Fontänen und des Vulkans beim Abbrand in der Messkammer	132

Abbildung 73: Beladungsmassen der mit dem LPI gesammelten 13 Stufen der Fontänen und des Vulkans (Daten aus der Diplomarbeit ^[4])	133
Abbildung 74: Wasserfälle beim Abbrand im ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau (links Wasserfall 15×15, mittig: Wasserfall 15s raucharm, rechts: Wasserfall 30s raucharm)	134
Abbildung 75: Konzentrationszeitverläufe einiger gasförmigen Emissionen beim Abbrand der Wasserfälle 15×15 silber, 15s silber raucharm und 30s silber raucharm in der Messkammer	138
Abbildung 76: Zeitabhängige Partikelkonzentrationen der Wasserfälle beim Abbrand in der Messkammer	140
Abbildung 77: Beladungsmassen der mit dem LPI gesammelten 13 Stufen der Wasserfälle (Daten aus der Diplomarbeit ^[4])	141
Abbildung 78: pyrotechnische Lichter beim Abbrand im ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau (von links nach rechts: Bühnenflare blau und rot; Farblanze blau und rot; Blinkfackel rot)	142
Abbildung 79: Konzentrationszeitverläufe einiger gasförmigen Emissionen beim Abbrand der pyrotechnischen Lichter in der Messkammer (1= Bühnenfontäne blau, 2= Bühnenfontäne rot, 3= Mg-Flare blau, 4= Mg-Flare rot, 5= Farblanze blau, 6= Farblanze rot, 7= Blinkfackel) .	146
Abbildung 80: Zeitabhängige Partikelkonzentrationen der pyrotechnischen Lichter beim Abbrand in der Messkammer	149
Abbildung 81: Beladungsmassen der mit dem LPI gesammelten 13 Stufen der pyrotechnischen Lichter (Daten aus der Diplomarbeit ^[4])	150
Abbildung 82: Bengalfeuer grün beim Abbrand im ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau	151
Abbildung 83: Konzentrationszeitverläufe der gasförmigen Emissionen beim Abbrand der Bengalfeuer in der Messkammer	153
Abbildung 84: Zeitabhängige Partikelkonzentrationen der Bengalfeuer beim Abbrand in der Messkammer	154
Abbildung 85: Beladungsmassen der mit dem LPI gesammelten 13 Stufen der Bengalfeuer (Daten aus der Diplomarbeit ^[4])	156
Abbildung 86: Flammeneffekte während der Umsetzung bei den Messungen in dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau; links: Feuerball, rechts: Flammensäule	157
Abbildung 87: Konzentrationszeitverläufe der gasförmigen Emissionen beim Abbrand der Bengalfeuer in der Messkammer	159
Abbildung 88: Zeitabhängige Partikelkonzentrationen der Flammeneffekte beim Abbrand in der Messkammer	161
Abbildung 89: Feuertöpfe während der Umsetzung bei den Messungen in dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau; links: Mine rot, rechts: Bühnenfeuertopf rot.....	161
Abbildung 90: Konzentrationszeitverläufe der gasförmigen Emissionen beim Abbrand der Feuertöpfe in der Messkammer	163

Abbildung 91: Zeitabhängige Partikelkonzentrationen der Bengalfeuer beim Abbrand in der Messkammer	165
Abbildung 92: Beladungsmassen der mit dem LPI gesammelten 13 Stufen der Bengalfeuer (Daten aus der Diplomarbeit ^[4]).....	166
Abbildung 93: Ultraschallanemometer bei den Strömungsmessungen in 1 m, 2,7 m und 6 m Höhe in dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau, Deutschland.....	169
Abbildung 94: Vergleich der detektierten Gaskonzentrationen in verschiedenen Abständen und Höhen zwischen der Farblanze, blau (nichttreibend), und der Flammensäule (treibend) in dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau, Deutschland (M=Messpunkt) ..	173
Abbildung 95: Bildliche Darstellung des Vergleichs der detektierten Gaskonzentrationen in verschiedenen Abständen und Höhen zwischen der Farblanze, blau (nichttreibend), und der Flammensäule (treibend) in dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau, Deutschland.....	174
Abbildung 96: pyrotechnische Effekte bei der Umsetzung auf der Bühne der Städtischen Bühnen Münster, Deutschland; links Fontäne silber raucharm; rechts: Mg-Flare blau.....	179
Abbildung 97: Konzentrations-Zeit-Diagramme der Gase Kohlenstoffdioxid (CO ₂ , schwarz) und nitrose Gase (NO _x , rot) beim Abbrand einer Flammensäule während der Versuche in dne Städtischen Bühnen Münster, Deutschland.....	181
Abbildung 98: Konzentrations-Zeit-Diagramme der Gase Kohlenstoffdioxid (CO ₂ , schwarz), nitrose Gase (NO _x , rot) und Kohlenstoffmonoxid (CO, blau) beim Abbrand eines Wasserfalls während der Versuche im „Kleinen Saal“ der Städtischen Bühnen Münster, Deutschland ..	181
Abbildung 99: Vergleich zwischen den beiden Partikelmessungen der Bühnenflare rot in den Städtischen Bühnen Münster, Deutschland.....	184
Abbildung 100: Zeit und größenabhängige Partikelkonzentration der Bühnenfontäne silbergrün (links) und der Fontäne silber raucharm (rechts) in den Städtischen Bühnen Münster, Deutschland.....	184
Abbildung 101: Zeit und größenabhängige Partikelkonzentration des Wasserfalls 15×15 silber (rechts) und des Wasserfalls 15s raucharm in den Städtischen Bühnen Münster, Deutschland	185
Abbildung 102: Vergleich der maximalen Partikelkonzentrationen der Kammer mit den Daten aus dem Theater.....	189
Abbildung 103: Vergleich der maximalen Partikelkonzentrationen der Kammer mit den Daten aus dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21	189
Abbildung 104: Vergleich der maximalen Partikelmassenkonzentrationen der Kammer mit den Daten aus dem Theater	191
Abbildung 105: Vergleich der maximalen Partikelmassenkonzentrationen der Kammer mit den Daten aus dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21	191
Abbildung 106: Vergleich der maximalen Mittelwerte über 15 Minuten der Massenkonzentrationen der Kammer mit den Daten aus dem Theater	193
Abbildung 107: Vergleich der maximalen Mittelwerte über 15 Minuten der Massenkonzentrationen der Kammer mit den Daten aus dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21	193

Abbildung 108: Vergleich der Partikelgrößenverteilungen in der Kammer, dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 und aus dem Theater	195
Abbildung 109: Partikeldurchmesser mit der maximalen Anzahlkonzentration in der Kammer im Vergleich mit den Daten aus dem Theater.....	197
Abbildung 110: Partikeldurchmesser mit der maximalen Anzahlkonzentration in der Kammer im Vergleich mit den Daten aus dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21	197
Abbildung 111: Vergleich der Partikeldurchmesser mit der max. Anzahlkonzentration in der Messkammer und beiden Hallen	198
Abbildung 112: Schematische Bauzeichnung zur Verbesserung der Gasmessungen an der manometrischen Bombe.....	206
Abbildung 113: Zeitabhängiger Druckverlauf bei der Reaktion des Effektsatzes aus der Bühnenflare rot in der manometrischen Bombe	207
Abbildung 114: Zeitabhängiger Druckverlauf bei der Reaktion des Effektsatzes aus der Bühnenflare blau in der manometrischen Bombe	207
Abbildung 115: Zeitabhängiger Druckverlauf bei der Reaktion des Effektsatzes aus der Bühnenflare rot in der manometrischen Bombe	208
Abbildung 116: Zeitabhängiger Druckverlauf bei der Reaktion des Effektsatzes aus der Bühnenflare blau in der manometrischen Bombe	208
Abbildung 117: Zeitabhängiger Druckverlauf bei der Reaktion des Effektsatzes aus der Farblanze rot in der manometrischen Bombe	209
Abbildung 118: Zeitabhängiger Druckverlauf bei der Reaktion des Effektsatzes aus der Farblanze blau in der manometrischen Bombe	209
Abbildung 119: Zeitabhängiger Druckverlauf bei der Reaktion des Effektsatzes aus dem Bühnenblitz grün in der manometrischen Bombe.....	210
Abbildung 120: Aufbau und Funktionsweise der FTIR Dx4000N der Firma Ansyco ^[97]	210
Abbildung 121: Schematischer Aufbau des SMPS 3936 der Firma TSI ^[98]	211
Abbildung 122: Schematischer Aufbau des EEPS und des FMPS ^[99]	211
Abbildung 123: Funktionsprinzip des OPC 1.108 ^[100]	212
Abbildung 124: links: Aufbau des Low Pressure Impaktors der Firma Dekati; rechts: Schema des Funktionsprinzip der Partikelabscheidung durch die Düsengröße und der damit verbundenen Trägheit der Partikel ^[101]	212
Abbildung 125: Skizze des Aerosolverdünner DIL 550 der Firma TOPAS ^[102]	213

Gleichungsverzeichnis

Gleichung 1.....	63
Gleichung 2.....	63
Gleichung 3.....	64

1. Einleitung und Zielstellung

Seit ca. 1000 Jahren nutzt der Mensch Feuerwerkskörper zu Unterhaltungszwecken^[1]. In den letzten Jahren stieg die Anzahl der Veranstaltungen, in denen pyrotechnische Gegenstände eingesetzt wurden, stetig an. Die Möglichkeiten der Alleinunterhaltung oder der Unterstützung von Emotionen und Situationen bei künstlerischen Vorführungen durch pyrotechnische Gegenstände eröffnen ein breites Spektrum der Verwendung. Verschiedene Effekte finden daher nicht nur im Freien, sondern auch in geschlossenen Vorführungshallen, wie z. B. in Theatern, Verwendung. Ob dadurch eine potentielle Gefährdung der beteiligten Personen (Darsteller, Techniker, Publikum) durch die gas- und aerosolförmigen Reaktionsprodukte entsteht^[2], ist bisher unzureichend untersucht worden. Für die Verwendung von pyrotechnischen Gegenständen im Innenbereich (engl. Indoor) sind lediglich die maximale Nettoexplosivstoffmenge, verbotene Effektsatzkombinationen und Mindestsicherheitsabstände vorgeschrieben. Eine potentielle Gefährdung durch die entstehenden gas- und aerosolförmigen Emissionen wurde bislang nicht bei den Baumusterprüfungen berücksichtigt. In der Richtlinie 2007/23/EG^[3] des Europäischen Parlaments und Rates zur europaweiten Vereinheitlichung der Zertifizierung von pyrotechnischen Gegenständen wurde gefordert, dass für Gegenstände für Bühne und Theater zukünftig gegebenenfalls mit der Aufschrift „Verwendung nur im Freien“ eine weitere Differenzierung durchzuführen ist.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein Messverfahren zur systematischen Erfassung aller relevanten Emissionen beim Abbrand von pyrotechnischen Gegenständen für den Indoor-Bereich zu entwickeln und zu testen. Des Weiteren sollen die erhaltenen Ergebnisse durch Messungen der gleichen pyrotechnischen Gegenstände unter realen Bedingungen verifiziert werden. Zusätzlich sollen Vergleichsmessungen bei Feuerwerksshows sowohl im Freien als auch in geschlossenen Hallen durchgeführt werden. Somit sind eine hohe Mobilität aller Messinstrumente sowie ein großer Detektionsbereich zwingend notwendig. Weiterhin soll ein wissenschaftlich fundierter Datensatz zur Beurteilung der entstehenden Emissionen durch das Vermessen mehrerer Effekttypen und -farben aufgebaut werden. Letztendlich soll geklärt werden, ob eine Berücksichtigung der entstehenden Gase und Aerosole im Indoor-Bereich bei der Erarbeitung zukünftiger Normen sinnvoll oder gar zwingend notwendig ist.

2. Grundlagen

2.1 Geschichte des Feuerwerks

Mit der Entdeckung des Schwarzpulvers begann die historische Entwicklung vom Feuerwerk. Dies geschah ca. 220 v. Chr. in China bei empirischen Versuchen mit Schwefel, Kalium und Kohlepulver^[4]. Schnell erkannte man die vor allem militärische Bedeutung dieser Entdeckung. Der nächste erwähnenswerte Schritt geschah ca. 600 n. Chr. in Griechenland. Durch die Mischung von Petroleum und Naphtha entstand das sogenannte „griechische Feuer“, eine Frühform des heutigen Napalms^[5]. Auch diese Entdeckung wurde vorwiegend militärisch genutzt. Ca. 1000 n. Chr. wurde in China bereits ein Treibpulver ähnlich dem heutigen Schwarzpulver verwendet, um Raketen zu beschleunigen, welche einen Sprengkopf oder sogar einen Giftgaskopf besaßen. Ein Rezept im Wu Ching Tsung Yau (dt. „Sammlung der wichtigsten Militärtechniken“) von 1044 n. Chr. beschreibt eine Mischung aus Schwefel, Salpeter, Arsensalzen, Bleisalzen, Ölen und Wachsen als toxischen Brandstoff für Katapulte. Ungefähr zur gleichen Zeit wurde die erste nachgewiesene zivile Nutzung von pyrotechnischen Gegenständen durch die Verwendung von sogenannten „fire cracker“ beschrieben. Diese Raketen waren lose befüllte und an beiden Enden straff zugezogene Pergamentrollen mit einem kleinen Loch für die Zündschnur. Der Satz enthielt Salpeter, Schwefel und Kohle aus verbrannter Weide, was dem heutigen Schwarzpulver sehr nahe kam. Diese Raketen mit Knalleffekt werden weithin als erstes Feuerwerk deklariert^[5]. Wann das Schwarzpulver nach Europa kam, ist nicht genau dokumentiert, aber vermutlich gelangte die Technologie über das arabische Reich im 8. Jh. n. Chr. nach Italien und von dort aus ins restliche Europa. Zu dieser Zeit wurden Feuerwerksvorstellungen vorwiegend zu religiösen Festen veranstaltet. Zwischen 1235 und 1290 n. Chr. beschäftigte sich ein Mönch namens Roger Bacon als Erster wissenschaftlich mit der Erforschung und Weiterentwicklung des Schwarzpulvers^[5]. Seine Arbeiten galten als wegweisend für die chemische Herstellung und Aufreinigung der benötigten Komponenten. Des Weiteren erkannte er, dass sich bei einer Verdämmung des Schwarzpulvers die physikalischen Eigenschaften des Abbrandes änderten. In den folgenden Jahrhunderten wurden die Grundkomponenten Kaliumnitrat, Schwefel und Kohle beibehalten, lediglich die Massenzusammensetzung, die Reinheit und die Korngrößen wurden variiert. Bis ins 17. Jh. hinein basierten alle Feuerwerke auf Schwarzpulver. Die Weiterentwicklung zu den heutigen Feuerwerken mit verschiedenen Effekttypen und Farben begann in der Epoche des Barock. Zu dieser Zeit wurden Feuerwerke als spektakuläre Höhepunkte bei großen Festivitäten, die meist mehrere Tage andauerten, zur allgemeinen

Unterhaltung abgebrannt. Dies galt als Zeichen der Macht und des Wohlstandes. Durch die Regelmäßigkeit der Feuerwerke entstand der Beruf des Pyrotechnikers. In der Zeit um die Jahrhundertwende des 18./19. Jh. wurde von James Pain „Pain´s Feuerwerksartikel“ zunächst in Amerika und anschließend in ganz Europa etabliert und damit zum ersten Mal großindustriell und international kommerzialisiert. Durch die Weltkriege und die ökonomische Depression dazwischen verlor das Unternehmen die Marktführung und viele kleine und mittelständige Unternehmen übernahmen die nationalen Produktionen und Weiterentwicklungen der Feuerwerksartikel. Alle bis heute gefundenen Stoffgemische und die daraus resultierenden Effekte sind rein empirisch bestimmt worden.

2.2 Rechtlicher Hintergrund

Der Umgang, Verkehr sowie die Einfuhr pyrotechnischer Gegenstände unterliegen in Deutschland dem Sprengstoffgesetz (SprengG^[6]) in der aktuellen Fassung durch die Ratifizierung des „Vierten Gesetzes zur Änderung des Sprengstoffgesetzes (4. SprengÄndG^[7])“. Damit wurde national umgesetzt, was in der Richtlinie 2007/23/EG^[3] des europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Mai 2007 über das Inverkehrbringen pyrotechnischer Gegenstände in Europa festgesetzt wurde. Um eine entsprechende Konformitätserklärung (verbunden mit der CE-Kennzeichnung) ausstellen zu dürfen, muss jeder pyrotechnische Gegenstand von einer benannten Stelle der europäischen Union, wie z. B. der BAM, einer EG-Baumusterprüfung (Modul B) und anschließend in der Regel einem frei wählbaren Qualitätssicherungsmodul (C, D oder E) unterzogen werden. Eine Übersicht über das Konformitätsbewertungsverfahren nach Anhang II der Richtlinie 2007/23/EG^[3] ist in Abbildung 1 dargestellt. Das Qualitätssicherungsmodul G kommt für pyrotechnische Gegenstände üblicherweise nicht in Frage, da dabei jeder Gegenstand auf seine Funktion überprüft werden müsste und damit verbraucht wäre. Für Feuerwerkskörper der Kategorie F4 kann zusätzlich als Alternative Modul H gewählt werden. Dabei ist durch eine umfassende Qualitätssicherung keine Baumusterprüfung notwendig.

2. Grundlagen

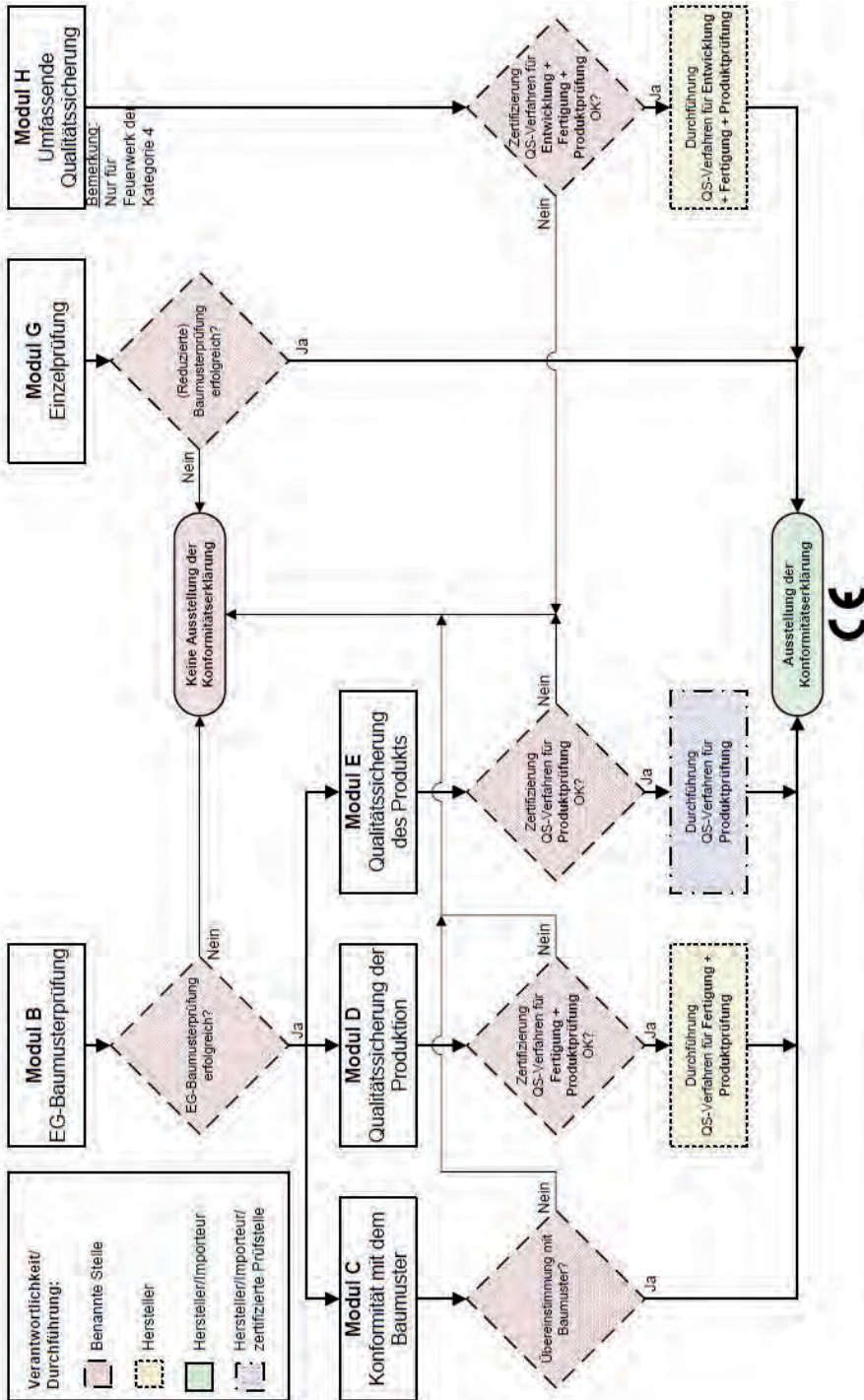


Abbildung 1: Übersicht – Konformitätsbewertungsverfahren^[8] nach Anhang II der Richtlinie 2007/23/EG^[3]

2.3 Grenz- und Referenzwerte

Um die gemessenen Daten bewerten zu können, sind Grenz- und Referenzwerte nötig. Eine Übersicht aller relevanten Referenzwerte wird jährlich von der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (DGUV) veröffentlicht (aktuelle Ausgabe: „IFA Report 1/2011 Grenzwertliste 2011, Sicherheit und Gesundheitsschutz am Arbeitsplatz“)^[9].

Da ein Pyrotechniker während der Arbeitszeit den Emissionen des Feuerwerks ausgesetzt sein kann, würden in diesem Fall die Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) greifen. Der AGW ist nach der TRGS 900^[10] wie folgt definiert:

„Nach der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV)^[11] ist der AGW der Grenzwert für die zeitlich gewichtete durchschnittliche Konzentration eines Stoffes in der Luft am Arbeitsplatz in Bezug auf einen gegebenen Referenzzeitraum. Er gibt an, bei welcher Konzentration eines Stoffes akute oder chronische schädliche Auswirkungen auf die Gesundheit im Allgemeinen nicht zu erwarten sind (§ 3 Abs. 6 GefStoffV)^[11]. Arbeitsplatzgrenzwerte sind Schichtmittelwerte bei in der Regel täglich achtstündiger Exposition an fünf Tagen pro Woche während der Lebensarbeitszeit. Expositionsspitzen während einer Schicht werden entsprechend Nummer 2.3 mit Kurzzeitwerten beurteilt.“

Die AGW werden jährlich durch die Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft angepasst und veröffentlicht. Beschließendes Organ ist der Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS), die rechtlich bindende Bekanntgabe der Grenzwerte erfolgt in der TRGS 900 "Arbeitsplatzgrenzwerte"^[10]. In der Regel wird die tatsächliche Fremdstoffkonzentration nicht konstant sein, sondern Schwankungen unterliegen, die aber in vielen Fällen einen Spitzenwert nicht überschreiten dürfen. Aus diesem Grund werden Kurzzeitwerte und Überschreitungsfaktoren definiert, die die AGW ergänzen und die Konzentrationsschwankungen um den Schichtmittelwert nach oben hin und in ihrer Dauer sowie Häufigkeit beschränken. Die Kurzzeitwertkonzentration ist das Produkt aus AGW und Überschreitungsfaktor.

Weitere relevante Referenzwerte aus verschiedenen Quellen werden in der oben genannten IFA Grenzwertliste 2011^[9] in Abs. 2 als „Gefahrstoffe in Innenräumen und in der Außenluft“ zusammengefasst. Quellen dafür sind:

- die EG-Richtlinien 2008/50/EG^[12] und 2004/107/EG^[13],

2. Grundlagen

- das Bundesimmissionsschutzrecht (BImSchR) mit der 39. Bundesimmissionsschutzverordnung (39. BImSchV)^[14] und ergänzend die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft)^[15],
- die WHO- Leitlinien (Air Quality Guidelines)^{[16] [17] [18]},
- und die Maximale Immissionskonzentrationen (MIK)^[19].

2.4 Kategorisierung pyrotechnischer Gegenstände

Ein pyrotechnischer Gegenstand wird in der Richtlinie 2007/23/EG^[3] im Artikel 2, Punkt 1 wie folgt definiert:

„Jeder Gegenstand, der explosionsgefährliche Stoffe oder Stoffgemische enthält, mit denen aufgrund selbständiger, unter Freiwerden von Wärme ablaufender chemischer Reaktionen Wärme, Licht, Schall, Gas oder Rauch oder eine Kombination dieser Wirkungen erzeugt werden soll.“

Die Kategorisierung ist in der Richtlinie 2007/23/EG^[3] in Artikel 3 aufgelistet. Die Anforderung der Zusammensetzung für die jeweilige Kategorie sind im Anlage 3 nach §6 Absatz 3 der ersten Verordnung zum Sprengstoffgesetz (SprengV^[20]) konkretisiert. In dieser Arbeit werden hauptsächlich pyrotechnische Gegenstände für Bühne und Theater untersucht. Diese werden definiert als (gemäß Richtlinie 2007/23/EG^[3], Artikel 2, Absatz 4):

„Pyrotechnische Gegenstände für die Verwendung auf Bühnen im Innen- und Außenbereich, einschließlich bei Film- und Fernsehproduktionen oder für eine ähnliche Verwendung.“

Sie sind den pyrotechnischen Gegenständen für technische Zwecke untergeordnet und in die Kategorien T1 und T2 unterteilt (gemäß Richtlinie 2007/23/EG^[3], Artikel 3, Abs. 1b, s. o.).

Des Weiteren ist in Artikel 12 der Richtlinie 2007/23/EG^[3], Abs. 2 die Mindestanforderung an die Kennzeichnung der Gegenstände definiert. Für Deutschland muss zusätzlich §14(1) der SprengV^[20] für die Kennzeichnung eingehalten werden.

Die Kennzeichnung für pyrotechnische Gegenstände für Bühne und Theater muss die folgenden Mindestinformationen enthalten (Richtlinie 2007/23/EG^[3], Artikel 12, Absatz 4):

„Kategorie T1: gegebenfalls „nur zur Verwendung im Freien“ und einen Mindestsicherheitsabstand;

Kategorie T2: „zur Verwendung nur durch Personen mit Fachkenntnissen“ und Mindestsicherheitsabstand/Mindestsicherheitsabstände.“

Eine datenbezogene Unterscheidung zwischen der Verwendung von T1-Gegenständen im Innenbereich (engl. Indoor) sowie dem Außenbereich (engl. Outdoor) basiert aktuell auf der enthaltenen Nettoexplosivstoffmasse (NEM), der Abbrandgeschwindigkeit, den Effektgrößen des Artikels und den erlaubten Elementkombinationen in T1 „indoor and outdoor use“. Die beim Abbrand entstehenden Emissionen werden dabei allenfalls subjektiv berücksichtigt (z. B. bei „zu starker“ Rauchentwicklung).

Entsprechende Bewertungskriterien werden im Rahmen der Entwicklung von harmonisierten Normen (prEN 16256 Teile 1–5) in Europa erarbeitet. Dabei werden die Kriterien sowie Toleranzbereiche für Konstruktionsmerkmale und Effektgrößen wie z. B. für die NEM und die Effektausmaße für T1 beschränkt. Zusätzlich erfolgt die Unterscheidung zwischen T1: „Outdoor use only“ und T1: „Indoor and Outdoor use“.

Da Gegenstände der Kategorie T1 mit der zusätzlichen Aufschrift „Indoor and Outdoor use“ auch in geschlossenen Räumen verwendet werden dürfen, wäre eine potentielle Erweiterung der EG-Baumusterprüfung auf die beim Abbrand entstehenden Emissionen sinnvoll. Mögliche dabei zu charakterisierende Größen könnten die Gaskonzentrationszeitverläufe, Partikelanzahl und -größe sowie deren Konzentrationszeitverläufe und die chemischen Zusammensetzungen sein. Grundlage dafür wäre ein einheitliches Verfahren für die Analyse dieser Größen.

2.5 Aufbau und Inhaltsstoffe von pyrotechnischen Gegenständen

Die einzelnen Bestandteile eines pyrotechnischen Gegenstandes sind in der Regel der Korpus, die Verdämmung, der Effektsatz, gegebenenfalls die Überzündung und die Sicherheitszündschnur bzw. der elektrische Anzünder. Der Korpus besteht meist aus Pappe oder Kunststoff (z. B. PVC). Durch die Form kann der Abbrandvorgang beeinflusst werden, z. B. wird durch eine Vergrößerung der Abbrandfläche die Abbrandintensität erhöht und die Abbrandzeit verringert. Besonders gut zu sehen ist dieser Effekt bei einem Vulkan (Fontäne mit kegelförmigen Korpus). Durch den kegelförmigen Aufbau wird die reagierende Fläche während des Abbrandes immer größer, dadurch steigt die Effekthöhe und -breite. Die Verdämmung ist am nicht reagierenden Ende des Korpus angebracht und dient zum einen als Schutz für den Effektsatz und zum anderen zur Richtungsvorgabe des entweichenden Druckes. Der eigentliche Effektsatz ist ein Stoff oder Stoffgemisch, der den oder die gewünschte(n) Effekt(e) wie z. B. Funkenflug, Rauch oder akustische Effekte erzeugt/erzeugen. Da der Effektsatz in der Regel reaktionsträge ist, wird meist ein Initiator benötigt. Diese sogenannte Überzündung liefert die benötigte Energie, um den Effektsatz zu

2. Grundlagen

entzünden. Meist besteht die Überzündung aus Schwarzpulver. Die eigentliche Zündung erfolgt über eine Sicherheitszündschnur oder einen elektrischen Anzünder.

Ein besonderer Effekttyp ist die sogenannte Blinkfackel. Das Blinken entsteht durch zwei Phasen einer chemischen Reaktion^[21]: in der Niedrigtemperatur-Schwelphase entsteht eine sich aufheizende Schlacke. Nach kurzer Zeit "zündet" diese Schlacke und wird in der sich anschließenden Hochtemperatur-Blitzphase fast vollständig aufgezehrt, es kommt wieder zu einer Schwelphase. Die beiden Phasen wechseln sich in rascher Folge ab, bis der pyrotechnische Satz aufgebraucht ist. Jeweils die Blitzphase wird als ein sichtbares Blinken wahrgenommen. Die Blink-Frequenz kann über das Mischungsverhältnis des Satzes oder über Katalysatoren eingestellt werden.

Die vorwiegend in den pyrotechnischen Gegenständen enthaltenen Substanzen und deren Wirkung sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Allgemein muss nicht jede Wirkungsgruppe in einem Gegenstand vorhanden sein, wobei immer mindestens ein Oxidationsmittel und mindestens ein Reduktionsmittel enthalten sein müssen. Klassisch wird Schwarzpulver als Überzündung oder Treibladung verwendet. Durch Variationen der Stoffzusammensetzung und der Korngröße können die physikalischen Eigenschaften beeinflusst werden^[4]. Eine weitere Möglichkeit besteht aus dem kombinierten Einsatz von Oxidations- und Reduktionsmittel in einer Verbindung. Ein Beispiel dafür ist Nitrocellulose (NC). Durch die Struktur (siehe Abbildung 2) sind sowohl die oxidativen (Nitrogruppen) als auch die reduktiven Komponenten (Cellulose) enthalten. Der Vorteil von NC gegenüber den herkömmlichen Stoffgemischen liegt in dem nahezu rückstandsfreien Abbrand, weshalb Produkte mit diesem Inhaltsstoff in der Pyrotechnik gerne als raucharme Gegenstände deklariert werden. Hergestellt wird NC durch die Reaktion von Cellulose mit Nitriersäure, wobei eine maximale Nitrierung von 12,6 % nicht überschritten werden darf. Der dabei verwendete Effekt ist, dass nitrierte Kohlenwasserstoffe fast aschefrei zu Kohlenstoffdioxid und Stickstoff (beide Gase nicht sichtbar)^[22] reagieren.

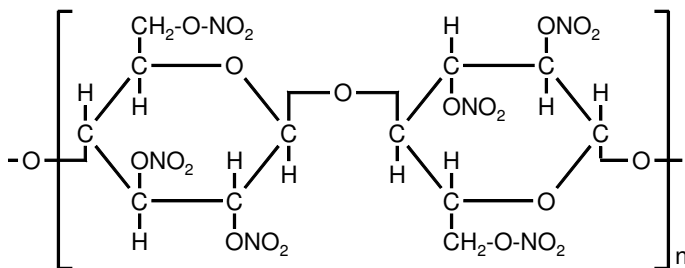


Abbildung 2: Struktur von Nitrocellulose^[4]

Tabelle 1: Inhaltsstoffe der pyrotechnischen Gegenstände für Bühne und Theater nach der Wirkung sortiert^[2,3]

Oxidationsmittel	Nitrate	KNO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , NH_4NO_3
	Perchlorate	KClO_4 , NH_4ClO_4 , $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$
	Sulfide	Sb_2S_3
	Oxide/Peroxide	Bi_2O_3 , CuO
	Dichromate	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Reduktionsmittel	Metalle	Al, Mg, Fe, Ti, Zr, Cu
	Nichtmetalle	C, S
	organische Verbindungen	Stärke, Kaliumbenzoat, Sorbitaol, Magnesiumstearat, Oxalate, nat. und tierische Harze, Dicyandiamid, Parafin
Bindemittel	Kleber	Pertigex, Gludan
	Naturharze	Accroides, Gummi arabium, Lycopodium, Resin, Schellack, Epoxidharze
	Kunststoffe	PVC, PE, PVAc, PVA, PP, PVB, PVdC, ABS
Zusatzstoffe	Fließmittel	pyrogenes SiO_2 bzw. Al_2O_3 , CaCO_3 , MgCO_3
	Schmiermittel	Graphit, Talkum, Wachse
Abbrandregler	Katalysatoren	Fe_2O_3 , CuO , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
	Inhibitoren	Graphit, Wachse, Parafine und Stearate
Flammenfärbung	rot	SrCO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, LiCl , Li_2CO_3
	gelb	Kryolith, NaOx , Na-benzoat, NaNO_3 , Na_2CO_3
	blau	CuO , Cu , CuCO_3 , CuCl
	grün	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, BaCO_3
	weiß	Mg, Al, Ti, Sb_2S_3
	violett	Mischung aus rot (Sr^{2+}) und blau (Cu^{2+})
	orange	CaCl_2 , CaSO_4
gold	glühendes Eisen mit Kohle	
Rauch	ZnO , $\text{ZnO-Al-C}_6\text{Cl}_6$	

2.6 Stand der Forschung

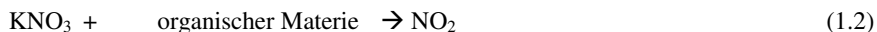
In der Literatur existieren einige Arbeiten, die die Auswirkungen vom Abbrand pyrotechnischer Gegenstände wie Feuerwerk auf die Umwelt und den Menschen untersuchen. Ein Großteil der Untersuchungen bezieht sich dabei auf Messungen im Anschluss an Festivitäten wie Fußballweltmeisterschaften, Silvesterfeiern und regionale Großfeiern wie z. B. dem nordamerikanischen Super Bowl. Hauptsächlich wurden dabei Outdoor-Feuerwerke analysiert, über die Auswirkungen beim Abbrand von Indoor-Pyrotechnik wurde bisher wenig veröffentlicht.

2.6.1 Chemische Reaktionen und Abbrandprodukte

Die chemisch und physikalisch ablaufenden Reaktionen beim Abbrand von pyrotechnischen Gegenständen sind komplex und im Nachfolgenden zum Teil beschrieben. Allgemein liegt eine exotherme Redoxreaktion zugrunde, wobei diese in mehrere einzelne Reaktionsschritte zerlegt werden kann.

Da Schwarzpulver nach wie vor Hauptbestandteil vieler pyrotechnischer Gegenstände ist, wird dessen Abbrandmechanismus genauer betrachtet^[5].

Als erstes reagiert der Schwefel (1.1) und gleichzeitig Kaliumnitrat (1.2) jeweils mit organischer Materie aus der Holzkohle:



Durch eine parallel ablaufende Reaktion von Schwefel mit Kaliumnitrat entsteht ebenfalls Stickstoffdioxid (1.3 und 1.4):



Anschließend erfolgt eine Gasreaktion der beiden Zwischenprodukte Schwefelwasserstoff und Stickstoffdioxid (1.5):



Es wird angenommen, dass die Reaktion solange anhält bis der Schwefelwasserstoff verbraucht ist. Danach reagiert der Schwefel mit dem Stickstoffdioxid ab (1.6):



Das durch Reaktion 1.6 hergestellte Schwefeldioxid reagiert unmittelbar weiter mit Kaliumnitrat (1.7), wobei das gebildete Stickstoffdioxid wieder in den Kreislauf eingeht (1.5 bzw. 1.6):

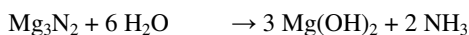
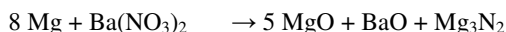


Die Reaktionen 1.5 und 1.6 sind endotherm, aber Reaktion 1.7 ist so stark exotherm, dass die Gesamtreaktion in Gang gehalten und das Pulver entzündet wird. Nachdem der Abbrand stabil etabliert ist, läuft folgende vereinfachte Reaktion ab (1.8):

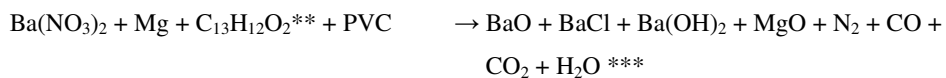


Im Gegensatz zum Schwarzpulver sind die ablaufenden chemischen Reaktionen bei einem pyrotechnischen Satz weniger genau bekannt, da es eine Vielzahl an Variationsmöglichkeiten der Inhaltsstoffe aber auch der Verdämmung gibt. Alle Mischungsverhältnisse und Vorschriften, die heute zur Verfügung stehen, sind durch Empirie entdeckt worden. Verschiedene Beispielreaktionen wurden für den Abbrand von pyrotechnischen Gegenständen aufgestellt.^{[24] [25] [23]} Auch hier ist die grundlegende Reaktion immer eine Redoxreaktion. Dabei werden unedle Metalle, Kohlenstoff, Schwefel oder organische Verbindungen (z. B. Harze) als Reduktionspartner und Metallnitratre, -chlorate, -perchlorate, -oxide und -peroxide als Oxidationspartner verwendet. Selten wird auch ein Metallsulfid oder -dichromat verwendet. Meist werden Chlorradikale zugegeben, um die Farbtintensität zu erhöhen, da freie Chlorradikale die Reaktion katalysieren (siehe Folgeseite). Im Folgenden sind einige Beispielreaktionen dargestellt^[24]:

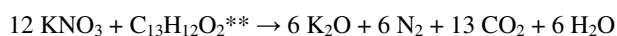
Metall–Nitrat–Gemisch



Metall–Nitrat–Gemisch mit org. Bestandteilen



Nitrat–Binder–Gemische

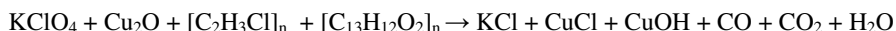


2. Grundlagen

Metall–Perchlorat–Gemische

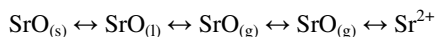
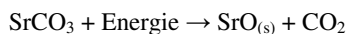


Metall–Perchlorat–Gemische mit org. Bestandteilen (aufgrund der organischen Bestandteile stöchiometrisch nicht korrekt)

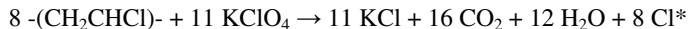


Die dabei freiwerdende Energie wird dann für die Erzeugung der Effekte genutzt. Im Folgendem ist eine vereinfachte Beispielreaktion für die Emission von rotem Licht dargestellt.

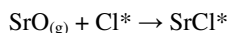
Verdampfen des Leuchtmittels:



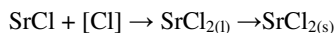
Reaktion eines Chlordonators wie PVC:



Reaktion der Chlorradikale mit den Strontiumteilchen:



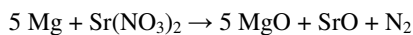
Reaktion des angeregten Partikels unter Aussendung von rotem Licht:



Dolota^[26] diskutierte die blaue Flammenfärbung durch Kupferchlorid. Allgemein wurde angenommen, dass diese durch das Monomer CuCl entsteht. In der Arbeit konnte nachgewiesen werden, dass das Monomer erst ab ca. 1800 K vorlag. Bei geringeren Temperaturen lag es als Trimer Cu_3Cl_3 vor. Da durch Shidlovskiy^[27] und Conkling^[28] bereits nachgewiesen war, dass sich die Möglichkeit blaues Licht mit Kupferchlorid zu erhalten ab einer Temperatur von ca. 1600 K rapide verschlechtert, geht der Autor davon aus, dass das Trimer für die blaue Flammenfärbung verantwortlich ist. Weiterhin wurden die Möglichkeiten diskutiert, dass das gemischte Oligomer KCu_2Cl_3 oder angeregtes CuCl durch

die thermische Dekomposition des Trimers für die Färbung verantwortlich seien. Um diese Möglichkeiten auszuschließen, plant der Autor weitere Experimente.

Tuukkanen et al.^[29] untersuchten ein Magnesium/Strontiumnitratgemisch bei variierender Menge an Magnesium (10–70 %) auf das Abbrandverhalten sowie die entstehenden Reaktionsprodukte. Als Ergebnis wurde festgestellt, dass Gemische mit einem Anteil von 20–70 % Magnesium zuverlässig abbrannten. Die maximale Abbrandrate ($16,5 \pm 0,2$ mm/s) sowie Lichtemission ($79,0 \pm 3,9$ kcd) waren bei einem Magnesiumgehalt von 70 % messbar. Die Initiationstemperatur fiel von 640 °C bei 20 % Magnesium auf 595 °C bei 40 %. Danach gab es keine signifikante Änderung mehr mit steigender Magnesiummenge. Die höchste exotherme Energie wurde mit $7,28 \pm 0,01$ kJ/g bei 40 % Magnesiummenge emittiert. Röntgenbeugungsmessungen ergaben, dass Magnesiumoxid und Strontiumoxid als Hauptreaktionsprodukte gebildet wurden. Anhand dieser Ergebnisse publizierten die Autoren folgende Reaktionsgleichung für dieses System:



Babu und Kaur^[30] untersuchten mittels einer Differential Scanning Calorimetry (DSC) Änderungen im Abbrandverhalten von Schwarzpulver durch Zugabe von Ammoniumchlorid. Als Ergebnis wurde festgestellt, dass durch die Zugabe von Ammoniumchlorid die Explosionstemperatur von der schwach explosiven Mischung signifikant gesenkt wurde und dadurch die länger dauernde Deflagration der Mischung in eine rasche Explosion gewandelt wurde. Als Grund dafür wurde die intermediäre Bildung von feinen Kaliumchloridpartikeln als Wolke im Temperaturbereich von 270–325 °C genannt, welche die Deflagrationsflamme erstickte und dadurch ein quasi-geschlossenes System bildete.

Steinhauser und Klapötke^[31] beschrieben ökologische Probleme von Feuerwerken, hauptsächlich den Einsatz von Schwermetallen, Perchloraten und polychlorierten organischen Substanzen. Als Lösung wurde vorgeschlagen, alternative Substanzen zur Farbgestaltung zu suchen (z. B. Seltenerdmetalle) und stärker auf stickstoffreiche Oxidationsmittel (z. B. Tetrazole, Tetrazine, Guanidine, Nitroformate und Dinitramide) zu setzen. Alternativ zur Verwendung von Perchloraten wurde der Einsatz von Nanometallpartikeln in Poren von amorphen Metalloxiden erwähnt. In einer weiteren Veröffentlichung^[32] ergänzten die Autoren die Argumentation durch die Verwendung von bleifreien elektrischen Anzündern durch die Verwendung von Molybdäntrioxid und Aluminium. Vergleichbare Untersuchungen wurden von Klapötke et al.^[33] veröffentlicht. Dabei wurden Möglichkeiten zur perchloratfreien Rotfärbung und bariumfreien Grünfärbung der Flamme untersucht. Es wurden das

2. Grundlagen

Abbrandverhalten, die Farbintensität und die Farbreinheit verglichen mit den regulären Effektsatzgemischen. Zur Rotfärbung wurden folgende Salze synthetisiert und untersucht:

- Strontiumtetrazolat-Pentahydrat (1),
- Strontium-bis(1-methyl-5-nitriminottetrazolat)-Monohydrat (2) und
- Strontium-1-(2-chloroethyl)-5-nitriminottetrazolat-Monohydrat (3).

Zur Grünfärbung wurden folgende Salze synthetisiert und untersucht:

- Kupfer(II)-bis(tertazolato)amin (4),
- Kupfer(II)-di(1-methyl-5-aminotetrazol)nitrat (5),
- Kupfer(II)-tera(1-methyl-5-aminotetrazol)nitrat (6) und
- Tetramin-Kupfer(II)dinitramid (7).

Als Ergebnis wurde festgestellt, dass alle drei stickstoffreichen Strontiumsalze, besonders aber (1) und (2) sich eignen, um eine umweltverträglichere Alternative zum regulären Effektsatzgemisch zu bieten. Auch die Kupfer(II)salze (4), (5) und (6) eignen sich als Ersatz für das umweltschädliche Barium. Salz (7) wäre aufgrund der sensitiven Eigenschaften nur bedingt einsatzfähig. In einem Artikel von Sabatini et al.^[34] wurde der Ersatz von Kaliumperchlorat durch Strontium-bis(1-methyl-5-aminotetrazolat)-Monohydrat (2) in der roten Standardhandfackel der US-Armee beschrieben. Dadurch konnte die Leuchtkraft verbessert sowie die Abbrandzeit verlängert werden, was die Autoren auf die höhere Energiebereitstellung von (2) zurückführten. In einer weiteren Veröffentlichung von Sabatini et al.^[35] wurde der Ersatz von Barium in Kombination mit PVC in den grünen Standardhandfackeln der US-Armee diskutiert. Da die Grünfärbung mit Barium durch intermediär gebildetes [BaCl] entsteht, könnte durch den Ersatz von Barium das PVC weggelassen werden, wodurch umweltschädliche Reaktionsprodukte, wie z. B. perchlorierte Biphenyle (PCB)^[36], vermieden werden könnten. Als Ersatz wurde intermediär gebildetes BO_2 diskutiert. Um einen kosteneffizienten Ersatz zu finden, wurde die Verwendung von Borcarbid in variierender Kombination mit amorphem Bor untersucht. Als Hauptergebnis wurde festgestellt, dass der Effektsatz bestehend aus Kaliumnitrat, reinem Borcarbid und einem Bindemittel eine längere Abbrandzeit und eine größere Leuchtkraft gegenüber dem Standard mit Barium und PVC erreichte.

Sabatini et al.^[37] untersuchten den Einfluss von Bindemittelgemischen in pyrotechnischen Sätzen auf die Verbrennungstemperaturen und -zeiten mit einem Bombenkalorimeter. Dafür wurden die Bindemittelgemische Laminac/Lupersol (LL) und Epon 813/Versamid 140 (EV) verwendet. Für die eigentliche Reaktion wurde der Effektsatz der roten Standardhandfackel

der US-Armee verwendet, welche aus Strontiumnitrat, Kaliumperchlorat, Magnesium (verschiedene Korngrößen) und PVC bestand. Als Ergebnis wurde festgestellt, dass mit LL das Gemisch bei einer höheren Temperatur und in kürzerer Zeit abbrennt als mit EV. Als Grund dafür nennen die Autoren die verschiedenen chemischen Strukturen und den dadurch für die Reaktion zur Verfügung gestellten Sauerstoff. Bei LL wurde mehr Sauerstoff für die eigentliche Reaktion freigesetzt als bei EV, was zu den oben genannten Resultaten führte. Es ist demnach möglich über die Wahl des Bindemittels bei einem pyrotechnischen Satz Einfluss auf die Abbrandgeschwindigkeit zu nehmen.

2.6.2 Aerosole

Ein Aerosol ist definiert als eine Suspension von festen oder flüssigen Teilchen in Gas.^[38, S. 6] Beim Gemisch von festen Partikeln und Luft spricht man von Staub, welcher nach DIN EN 13237^[39] definiert ist als:

„Kleine Feststoffpartikel in der Atmosphäre, die sich aufgrund ihres Eigengewichtes absetzen, aber noch für einige Zeit als Staub/Luft-Gemisch in der Atmosphäre erhalten bleiben können.“

Die Stabilität der Aerosole reicht dabei von einigen Sekunden bis mehrere Jahre. Die in der Gasphase (meist Luft) gelösten Partikel haben einen Größendurchmesser von 0,001–100 µm, wobei folgende Einteilung gilt:

Grobstaub:	$\varnothing > 10 \mu\text{m}$
Feinstaub:	$\varnothing < 10 \mu\text{m}$
ultrafeine Partikel:	$\varnothing < 0,1 \mu\text{m}$.

Meist werden die Staubwerte als PM₁₀, PM_{2,5} bzw. PM₁ (Particulate Matter < 10/2,5/1 µm) angegeben. Darunter wird die Feinstaubfraktion mit einem maximalen Partikeldurchmesser von 10/2,5/1 µm verstanden.

Partikel entstehen entweder durch eine Nukleation von kleineren Teilchen wie Atomen oder Molekülen (Sekundärpartikel) oder durch eine direkte Emission (Primärpartikel). Als direkte Emission ist dabei das Aussenden von kleinen Teilchen gemeint, die zuvor durch Krafteinwirkung auf ein großes Teilchen gebildet wurden. Anschließend wachsen die Partikel durch Anlagerung oder durch Kollisionen miteinander. Allgemein wird dieser Vorgang als Koagulation bezeichnet. Handelt es sich bei den Aerosolen um eine Suspension aus festen Teilchen in Luft wird dieser Vorgang als Agglomeration und die entstehenden Cluster als Agglomerate bezeichnet. Resultierend aus der Koagulation sinken die Partikelanzahl-

2. Grundlagen

konzentrationen korrelierend mit einem Wachstum der Partikeldurchmesser. Graphisch dargestellt sind diese Prozesse in Abbildung 3. Bei der Koagulation wird zwischen zwei Möglichkeiten unterschieden: der thermischen und der kinetischen Koagulation.^[38] Bei der thermischen Koagulation ist die relative Bewegung aller Partikel durch die Brownsche Bewegungstheorie erklärbar. Diese Koagulation ist ein spontan ablaufendes und überall präsenten Phänomen für Aerosole. Wenn die relative Bewegung aller Teilchen durch externe Kräfte, wie z. B. Gravitation oder elektrische Felder verursacht wird, spricht man von einer kinetischen Koagulation.

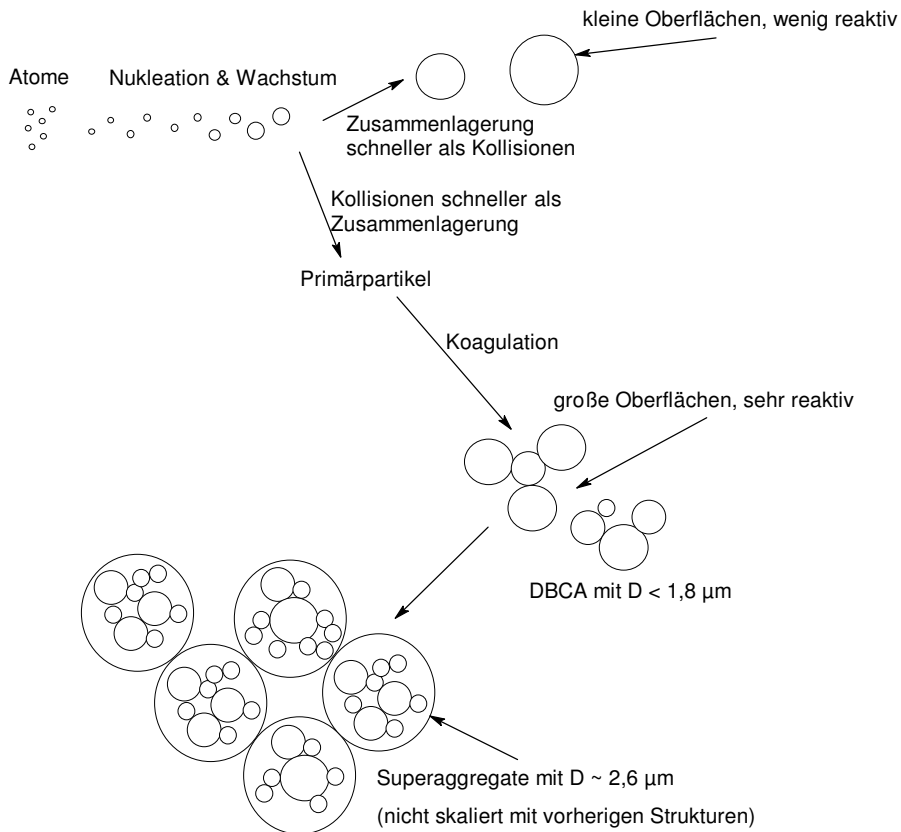


Abbildung 3: Nukleation und Koagulation von Aerosolen (DBCA = Diffusionsbegrenztes Clusteraggregat)^[40]

Die Theorie der Koagulation beschreibt also die Änderung der Partikelanzahlkonzentration und der Partikelgrößenverteilung als eine Funktion der Zeit. Dabei wird zwischen der monodispersen und der polydispersen Koagulation unterschieden. Bei einer monodispersen

Koagulation entsteht nur eine einzige Partikelgrößenverteilung eng um das Maximum. Wenn mehr als eine oder eine sehr breite Partikelgrößenverteilung auftreten, spricht man von einer polydispersen Verteilung.

Durch die permanente Neubildung kleinster Teilchen durch partikelbildende Gasreaktionen, die Koagulation kleiner Teilchen zu größeren Teilchen, das Sedimentieren der größeren Teilchen und weitere Prozesse, besteht ein dynamisches Gleichgewicht^[41]. Wegen der Verweilzeit von bis zu zehn Tagen in der Atmosphäre ist bei Feinstaub Ferntransport möglich. Kwon and Lee untersuchten das Verhalten von Aerosolen mit einem Durchmesser von 1–2 μm in einem Zylinder und simulierten den Versuch numerisch, wobei die Modelle der Brownschen Bewegung, der Gravitation sowie eine Kombination aus beiden verwendet wurden. Als Ergebnis wurde festgestellt, dass die Partikel hauptsächlich durch Gravitationskräfte beeinflusst, zuvor jedoch durch Brownsche Bewegungen geformt wurden.

Aerosole beeinflussen die Umwelt auf verschiedene Weise. Zum einen können Aerosole solare Einstrahlung zurück ins Weltall streuen (Albedo), was zu einer Abkühlung der Atmosphäre führt. Weiterhin können solare und terrestrische Strahlung adsorbiert werden, z. B. durch schwarze Russpartikel, was zu einer Erwärmung der Atmosphäre führt (Treibhauseffekt). Welcher dieser beiden Effekte überwiegt, ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung der Aerosole.^[42] Des Weiteren führen Aerosole zu einer verstärkten Mie-Streuung in der Atmosphäre, sie dienen als Kondensationskeime für die Bildung von Wolken durch heterogene Nukleation und an den Oberflächen der Aerosolpartikel können chemische Reaktionen ablaufen (Multiphasenchemie). Allgemein gibt es Aerosole natürlichen und anthropogenen Ursprungs. Die in dieser Arbeit untersuchten Aerosole stammen aus pyrotechnischen Gegenständen und sind daher eindeutig anthropogen entstanden. Es wird davon ausgegangen, dass diese Aerosole ein Gemisch aus Metalloxiden, organischen Komponenten und einer elementaren Kohlenstofffraktion (Ruß) sind.^[43, S. 665]

Pratsinis und Vemury^[44] zeigten unter anderem die Bildung von Siliziumdioxidpartikeln aus einer Gasphase in einer Flamme. Dabei wurde ausgesagt, dass in der ersten Phase bei Temperaturen von ca. 1600 °C Agglomerate mit 10–20 nm Durchmesser durch Koagulation und schnelles Sintern entstanden. In der zweiten Phase mit Temperaturen von ca. 1700 °C wurde der Sinterprozess schneller und die primäre Partikelgröße wuchs auf 30–100 nm. In der dritten Phase endete das Sintern durch ein Absinken der Temperaturen unter 1500 °C. Damit endete auch das Wachstum der Primärpartikel, das folgende Partikelwachstum war demnach nur noch durch Agglomeration möglich.

2.6.3 Einflüsse von Feuerwerk auf Mensch und Umwelt

Die bereits beschriebenen Abbrandprodukte haben auf Mensch und Umwelt unterschiedlichen Einfluss. Zu diesen Einflüssen von den Feuerwerken liegen einige Studien vor, welche sich mit toxisch relevanten Gasen und Aerosolen sowie der Toxizität der festen Rückstände beschäftigen. Die Aerosole stellen in höherer Konzentration eine potentielle gesundheitliche Gefährdung im Hinblick auf Atemwegserkrankungen dar, wovon einzelne Risikogruppen in besonderem Maße betroffen sein können^[45]. Becker et al.^[46] beschrieben zwei von einander unabhängige Fälle von akuten asthmatischen Anfällen nach dem Abbrand von pyrotechnischen Gegenständen. Bei beiden Patienten, ein 13-jähriger Junge und ein 9-jähriges Mädchen, war die Diagnose Asthma zuvor bereits gestellt worden, aber beide hatten keine akuten Symptome in den Monaten zuvor. Unmittelbar nachdem die Patienten den Feuerwerksschwaden ausgesetzt waren, bekamen beide akute Atemnot. Die Autoren führten diesen Effekt auf das in den Schwaden enthaltene Schwefeldioxid zurück, da bereits bekannt war, dass Schwefeldioxid bei Konzentrationen ab ca. 0,5 ppm bei Asthmapatienten solche Symptome auslösen kann^[47]. Hirai et al.^[48] zeigten einen Fallbericht, bei dem ein 16-jähriger Mann durch das Einatmen von Feuerwerksschwaden in drei aufeinanderfolgenden Nächten ein akute Eosinophile Pneumonie (Lungenentzündung aufgrund einer stark erhöhten Anzahl von eosinophiler Granulozyten in der Lunge) bekam. Obwohl der Mann Raucher war, wurde diese Quelle von den Autoren ausgeschlossen, da er sowohl in den Monaten vor als auch nach der Erkrankung ohne signifikante Lungeninsuffizienz rauchte. Allerdings wurde genannt, dass der Bildungsmechanismus dieser Erkrankung nicht bekannt wäre und die genauen Auslöser nicht ermittelbar sein.

Feinstäube sind besonders gesundheitsschädlich, zum einen aufgrund der direkten (z. B. entzündungsauslösenden) Wirkung bei ihrer Ablagerung in den Lungenbläschen und zum anderen, da schädliche Stoffe wie Schwermetalle oder Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) vorzugsweise an feineren Partikeln durch ihre große Anzahl an Oberflächenatomen angelagert sind. W. G. Kreyling et al.^[49] berichteten über die Gesundheitsgefährdung durch Partikel. Dabei wird ausgesagt, dass die Größenverteilung der Staubpartikel eine wichtige Rolle spielt. Vor allem Partikel mit einem Durchmesser von unter 100 nm dringen bis in die Aveolen ein. Von diesen Teilchen geht die größte Gefahr aus, da diese zum Absterben von Lungenbläschen führen oder in die Blutbahn und damit in sekundäre Organe eindringen können. In Abbildung 4 links ist die Disposition von Partikeln in den einzelnen Teilen der Atmungsorgane gezeigt. Vergleichbare Aussagen über den Einfluss der Größenverteilung wurden in dem BIA-Report 7/2003^[50] getroffen. In einem

direkten Größenvergleich (siehe Abbildung 4 rechts) wurde dargestellt, dass ultrafeine Partikel kleiner sind als die Zilien auf der Bronchialepithel und dementsprechend leicht in die Zellen eindringen können. Vergleichbare Ergebnisse veröffentlichten Nel et al.^[51]. Es wurde gesagt, dass Partikel mit einem Durchmesser < 100 nm aufgrund der geringen Größe, der großen Oberfläche und der Möglichkeit reaktive Sauerstoffspezies zu bilden Auswirkungen wie pulmonale Infiltration, oxidativer Stress oder die Beeinträchtigung weiterer Organe zu erwarten wären. Vergleichbare Aussagen wurden in einem Review von Oberdörster et al.^[52] getroffen. Dabei wurde zwischen der Einwirkart und den resultierenden Auswirkungen unterschieden. Laut den Autoren verteilten sich die Partikel bei Inhalation im gesamten respiratorischen Bereich, da die körpereigenen Abwehrmechanismen nicht griffen. Auch ein Eindringen in die Blutbahn über verschiedene Wege, wie z. B. Endozytose oder Transzytose, wurde diskutiert. Über die Haut aufgenommene Partikel konnten hauptsächlich in den ortsnahen Lymphknoten nachgewiesen werden. Eine Gefährdung durch Verschlucken der Partikel konnte negiert werden, da ein Großteil der Partikel mit der regulären Nahrung wieder ausgeschieden wurde. Nichtsdestotrotz konnte ein geringer Teil über Lymphgefäße in den Körper eindringen. Unabhängig von der Einwirkart konnte nachgewiesen werden, dass in die Blutbahn eingedrungen Partikel in die Leber, die Milz, das Knochenmark, das Herz und weitere Organe gelangten. Eine entsprechende Verlagerungsrate sei nicht bekannt. Die biologische Aktivität sowie die Biokinetik kann nicht verallgemeinert werden, da diese von mehreren Faktoren, wie z. B. Größe, Form, Zusammensetzung, Kristallisation, Oberflächenbeschaffenheit, Agglomerationsstatus, Biopersistenz und Dosis, abhängen.

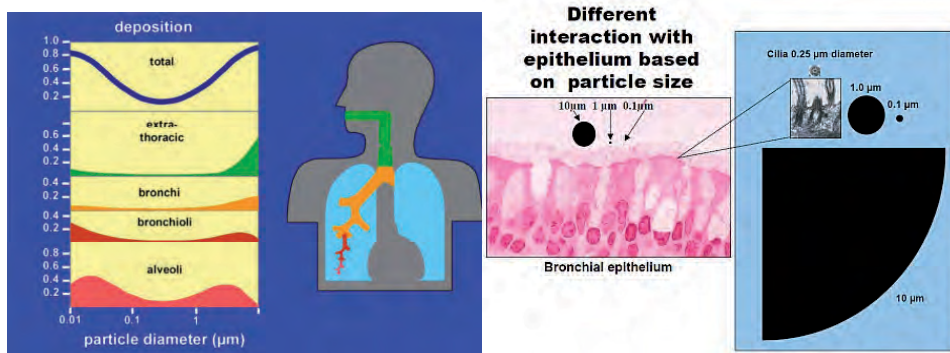


Abbildung 4: links: Disposition von Partikeln in Abhängigkeit der Größe^[49], rechts: Größenvergleich zwischen Bronchialepithel, Zilien und Partikeln^[50]

2. Grundlagen

M. Herrchen und D. Keller^[24] haben 1996 im Auftrag des Fraunhofer-Instituts für Umweltchemie und Ökotoxikologie eine Analyse der ökologischen Auswirkungen des Silvesterfeuerwerks durchgeführt. Demnach wurden im Jahr 1995 insgesamt 1266 t Schwarzpulver und 954 t Effektsatz eingesetzt. Bewertet wurden gleichermaßen die Kriterien Menge, (Öko)Toxizität, Bioakkumulation, Abbaubarkeit sowie Wahrscheinlichkeit für den Eintritt in die Umwelt. Als Reaktionsprodukte wurden Metalloxide, -carbonate, -chloride und -sulfate sowie Kohlenstoffdioxid, Stickstoff, Wasser und Kohlenstoffmonoxid benannt. In geringen Mengen entstanden auch Stickoxide, Schwefelwasserstoff und Schwefeloxide. Besonderes Augenmerk wurde auf die Bariumverbindungen gelegt. Die entstandenen Produkte waren dabei Bariumcarbonat und -sulfat. Beide sind schwer löslich und damit kaum bioverfügbar. Die Autoren gehen davon aus, dass aufgrund der hohen Temperaturen beim Abbrand der pyrotechnischen Gegenstände keine relevanten organischen Verbindungen auftreten. Bei den Partikelmessungen wurden zwar temporär in städtischen Gebieten erhöhte Werte um die Silvesternacht gemessen, aber der entsprechende zeitgemittelte Grenzwert wurde eingehalten. Als Schlussfolgerungen der Untersuchungen wurden keine nennenswerten Gefährdungen der Umwelt benannt. In Bezug auf die Gefährdung des Menschen sagten die Autoren aus, dass chronische Belastungen durch die geringe Expositionszeit und die starke Verdünnung weitgehend ausgeschlossen werden können. Weder die Reaktionsgase, die -feststoffe noch die Stäube waren auffällig.

Das Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft der Schweiz (BUWAL) hat 2001 ebenfalls eine Analyse zur Gefährlichkeit von Feuerwerk durchgeführt^[53]. In der Veröffentlichung wurde ein ähnliches Ergebnis festgestellt. Resultierende Boden- und Gewässerbelastungen durch umweltgefährdende Stoffe in den pyrotechnischen Sätzen werden als gering dargestellt, wobei Stäube die hauptsächliche Luftbelastung darstellen. Die geschätzten Gesamtemissionen sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Geschätzte Emissionen beim Abbrand von Feuerwerkskörpern in der Schweiz^[53]

Schadstoff	K	Al	Ba	Mg	Pb	Cu	Sr	Fe	Ti	Ca	Zn	Sb	Mn	Ni	Cr	Ag	As	Cd	Co	Hg
Emission [t/a]	66	16	13	10	2	2	1,5	1,3	0,6	0,5	0,4	0,13	0,08	0,05	0,05	0,03	0,01	0,003	0,001	0,0001

Eine Evaluation der akuten Toxizität und Genotoxizität von farbigem Rauch wurde von Hemmilä et al.^[54] veröffentlicht. Dabei wurden als grundlegende Reaktionspartner

Kaliumperchlorat, Laktose und Talkum verwendet. Für die Färbung wurden 1,4-Dihydroxy-anthraquinon (orange), 1-(*p*-tolylamino)-4-hydroxy-anthraquinon (violett), 1-Methylamino-anthraquinon (rot) oder 4,4'-Methyldiylne-bis-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on (gelb) zugemischt. Die Versuche fanden in Labormaßstab (150 l) und in einem großen Container (56 m³) statt. Dabei wurden menschliche bronchiale Epithelzellkulturen dem farbigen Rauch ausgesetzt. Zusätzlich wurden die Versuche im Labormaßstab mit Hexachlorethan (HCE) als Referenz durchgeführt, da die Toxizität und Genotoxizität von HCE bekannt war. Als Hauptergebnis nannten die Autoren, dass alle getesteten Rauchschwaden eine akute Toxizität aufweisen. Im Labormaßstab war die Reihenfolge der Toxizität orange>violett≈rot>HCE>gelb und im Container orange>violett≈gelb>rot. Der orange Rauch war bei allen Versuchen genotoxisch, bei dem gelben und dem violetten Rauch konnte eine Genotoxizität nicht vollständig ausgeschlossen werden. Der rote Rauch zeigte schwache Genotoxizität im höchsten Konzentrationsbereich des Rauches. Allerdings weisen die Autoren darauf hin, dass auch Kohlenstoffmonoxid gefunden wurde und dessen Einfluss auf die Toxizität des farbigen Rauchs in zukünftigen Studien genauer untersucht werden müsse.

In einer Veröffentlichung des Bundeslandes Hessen von 2005^[41] wird ein zeitlicher Verlauf der PM₁₀-Werte von 1980 bis 2007 aufgezeigt (siehe Abbildung 5). Man erkennt einen deutlichen Rückgang der Feinstaubbelastung um mehr als die Hälfte in den letzten 20 Jahren, wobei die Hauptabnahme der Staubimmissionswerte bereits in den 80er Jahren durch technische Neuerungen erfolgt ist. Daneben zeigt die Abbildung auch, dass zwischen einzelnen Messjahren Schwankungen auftreten können, die hauptsächlich mit unterschiedlichen meteorologischen Bedingungen zu erklären sind.

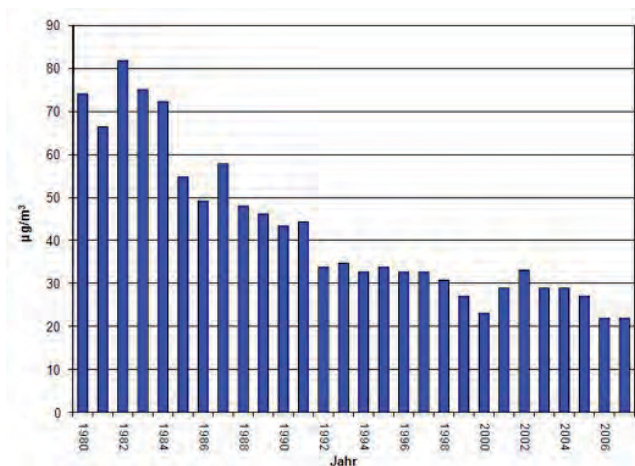


Abbildung 5: PM₁₀-Immissionen in Hanau, Deutschland (Jahresmittelwerte)^[41]

2. Grundlagen

Das Umweltbundesamt^[55] veröffentlichte die gemessene Belastung durch Feinstäube zur Silvesternacht 2005/2006 sowohl innerorts als auch außerorts. Die Ergebnisse zeigten einen starken Anstieg der Partikelkonzentrationen um 1 Uhr nachts innerorts, außerorts fand kaum eine Änderung der Werte statt. Um 10 Uhr morgens war innerorts der Wert bereits wieder auf Basisniveau gesunken.

R. M. Smith und V. D. Dinh^[56] untersuchten die Auswirkungen des Silvesterfeuerwerks im Jahre 1972 in Honolulu, USA, auf die Emission von gas- und aerosolförmigen Reaktionsprodukten. Die Partikel wurden mit einem Kaskadenimpaktor auf Aluminiumfolien gesammelt und mit einer Genauigkeit von $\pm 2 \mu\text{g}$ gravimetrisch bestimmt. Zusätzlich wurden die Partikelanzahlkonzentrationen im Größenbereich von $0,2\text{--}1,2 \mu\text{m}$ mit einem Fehler von $\pm 4\%$ kontinuierlich durch Trübungsmessungen ermittelt. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Partikelanzahlkonzentrationen 15 Minuten vor Mitternacht von $\sim 1 \text{ mg/m}^3$ auf $>3,8 \text{ mg/m}^3$ um Mitternacht anstieg. Die Konzentration war wahrscheinlich noch höher, lagen aber außerhalb des Messbereiches des Gerätes. Anschließend fielen die Konzentrationen bis 30 Minuten nach Mitternacht das Basisniveau wieder erreicht war. Die Messungen der mit dem Impaktor gesammelten Membranfilter bestätigten den Konzentrationsanstieg besonders bei Partikeln mit einem Durchmesser $<1,7 \mu\text{m}$. Mit einer SEM/EDX wurde der Großteil der Teilchen als Kaliumchlorid identifiziert. Des Weiteren wurden Testpersonen unterschiedlichen Geschlechts und Alters mit teilweise chronischen Atemwegserkrankungen ausgesucht, bei denen jeweils die Vitalkapazität FEV, der maximale expiratorische Fluss $\text{FEV}_{25-75\%}$ und die Einsekundenkapazität FEV_1 vor und nach Silvester gemessen wurden. Der FEV fiel bei allen Testpersonen im Vergleich zum 31. Dezember, besonders bei den beiden chronisch Atemwegserkrankten. Der FEV_1 blieb bei allen konstant und der $\text{FEV}_{25-75\%}$ fiel geringfügig bei den gesunden Testpersonen, bei zwei (von vier) Frauen stieg er sogar etwas an. Bei den beiden Atemwegserkrankten hingegen fiel er signifikant. Allerdings gab es einen Temperatursturz um $5 \text{ }^\circ\text{C}$ zwischen den Messtagen. Nachträglich in einer Klimakammer durchgeführte Experimente zeigten, dass allein durch diesen Effekt der FEV um ähnliche Größenordnungen wie beim Silvesterexperiment sank. Daher wird resümierend kein signifikanter Einfluss des Feuerwerks angenommen.

N. Passant^[57] fasst in seinem Report die Emissionen von Feuerwerk in Großbritannien im Jahre 2000 zusammen. Dabei wurde ausgesagt, dass Feuerwerk im Vergleich zu anderen Emissionsquellen auf ein Jahr gesehen bei weitem nicht so eine große Rolle spielt, aber dass gerade bei Massenfeuerwerken, wie z. B. am 5. November (Guy Fawkes Day) oder 31. Dezember (Silvester), kurzzeitig die Emissionswerte drastisch ansteigen und

gesundheitsgefährdende Größenordnungen erreichen könnten. Geschätzt wurde, dass 30 bis 100 Mio. pyrotechnische Artikel mit durchschnittlich 10 bis 20 g Satzmenge (entspricht 300 bis 2000 t Gesamtsatzmenge) pro Jahr abgebrannt wurden. Dazu kamen dann noch 450 bis 3000 t Satzmenge von professionellen Pyrotechnikern. Für die Berechnungen der Emissionen wurde von 2250 bis 30000 t (Optimum von 8750 t) Feuerwerk mit 450 bis 6000 t (Optimum von 1520 t) Satzmenge ausgegangen. Diese Werte schwanken sehr, da nur wenige Angaben über verkaufte Mengen vorhanden waren und dadurch viele Schätzungen durchgeführt werden mussten. Die Ergebnisse der geschätzten Emissionen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Berechnete Emissionen durch Feuerwerk im Jahre 2000 in Großbritannien^[57]

Element	Cu	K	Na	Mg	Ba	Sr	Al	Ti	CO	CO ₂
Emission [t]	2,8	100	5,5	73	65	9,9	86	5,3	160	120
Anteil an der jährlichen Gesamtemission [%]	6	9,3	0,5	7,6	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.	n.v.

n.v. = nicht vorhanden

Attri et al.^[58] zeigten mit ihren Untersuchungen die Möglichkeit der Entstehung des Treibhausgases Ozon beim Abbrand von Feuerwerk während des Diwali-Festes in Delhi, Indien. Beim Messen der Luftzusammensetzung hat sich eine ungewöhnliche Erhöhung der Ozonkonzentration in den Nächten gezeigt, in denen vorwiegend Wunderkerzen abgebrannt wurden. Als Erklärung wurde die Emission von Licht mit einer Wellenlänge unter 240 nm beim Abbrand der Wunderkerzen genannt, da dieses Licht genügend Energie besitzt, um molekularen Sauerstoff zu spalten und so die ozonbildende Reaktion ($O + O_2 \rightarrow O_3$) möglich macht. Dies zeigt, dass auch sekundäre, nicht direkt erzeugte Umweltgifte entstehen können. Singh et al.^[59] veröffentlichten die Ergebnisse ihrer Partikel- und Gasmessungen vor, während und nach dem Diwali-Fest in den Jahren 2002–2007 in Dehli, Indien. Dabei wurden die Totalkonzentration der Schwebepartikel (TSP), der PM₁₀ sowie die Konzentrationen der Gase Schwefeldioxid und Stickstoffdioxid in 24 h-Mittlwerten gemessen. In allen Jahren waren am Tag des Diwali starke Anstiege aller Konzentrationen um das zwei- bis sechsfache gegenüber regulären Tagen messbar. Die TSP erreichte dabei vergleichbare Werte wie in den Industriebereichen der Stadt. Alle vier Konzentrationen überschritten am Diwali die Grenzwerte des National Ambient Air Quality Standards. Weiterhin wurde ein Zusammenhang zwischen den gemessenen Konzentrationen und den Umgebungsbedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Wind) festgestellt. Vergleichbare Messergebnisse während

2. Grundlagen

des Diwali-Festes 2009 in Dehli wurden von Sarkar et al.^[60] vorgestellt. Die maximalen ermittelten PM₁₀-Mittelwerte über 24 h waren dabei zwischen 317,2–616,8 µg/m³, was einer 6–12-fachen Überschreitung des WHO-Standards entsprach. Hauptsächlich konnten die Metalle Barium, Aluminium, Kalium und Magnesium sowie elementarer Kohlenstoff in den Aerosolen nachgewiesen werden. Es konnte kein Zusammenhang zwischen den Feuerwerken und der Emission von Kohlenstoff in organischen Verbindungen hergestellt werden. Die Autoren bestimmten den Anteil der Gesamt-PM₁₀ durch die Feuerwerke auf 23–33 %. Alles in Allem wurde ausgesagt, dass die Feuerwerke während des Diwali einen signifikanten Einfluss auf die Schadstoffemission der Stadt Dehli hatten, obgleich dies nur für eine kurze Zeitperiode war. Agrawal et al.^[61] verglichen die Feuerwerksemissionen während des Diwali-Festes 2009 und des Holi-Festes 2010 in Dehli, Indien. Beim Holi-Fest wird die Verbrennung der Kannibalin Holika durch Sri Krishna gefeiert, was, laut der Legende, das Ende des Kannibalismus in Indien darstellte. Es wird traditionell in der letzten Märzwoche mit Feuern und Feuerwerk gefeiert. Die Analysen mit einer SEM/EDX ergaben, dass während des Diwali sehr hohe Metallanteile, hauptsächlich Aluminium und Kalium, in den sphärischen Aerosolen von bis zu 56,95 % nachgewiesen werden konnten. Weiterhin wurden Ruß mit 1,89 % und aromatische organische Kohlenstoffverbindungen (AOK) mit 1,11% gemessen. Erst nach 1,5 Tagen waren alle Konzentrationen wieder auf Basisniveau. Während des Holi konnte nur eine maximale Metallkonzentration, hauptsächlich Silizium, in den sphärischen Aerosolen von 12,91 % am Morgen und 5,53 % am Nachmittag festgestellt werden. Die AOK waren mit 2,46 % mehr als doppelt so groß wie während des Diwali. Ein weiterer Unterschied zu den Diwali war, dass keine Korrelation zwischen den Rußkonzentrationen und den AOK während des Holi festgestellt werden konnte, was auf verschiedene Quellen schließen lässt. Diesen Umstand führten die Autoren auf die Verwendung von kohlenstoffreichen Farbstoffen wie Malachitgrün der Dekorationen für die darstellenden Schauspiele zurück. Nach 12 h waren alle Konzentrationen wieder auf Basisniveau.

Mandal et al.^[62] konnten mit ihrer Studie zeigen, dass der Abbrand von Feuerwerk während des Diwali-Festes in Kalkutta, Indien, zu einem Anstieg der Konzentrationen von SO₂ und NO₂ führte. Dazu wurden verschiedene Proben sieben Tage vor dem Fest, am Morgen danach und sieben Tage danach genommen. Der entstandene Staub enthielt Anteile von verschiedenen Metallen und Metall-Ionen, wie Barium, Calcium, Eisen, Aluminium, Kalium und Magnesium, wobei die Verweilzeiten der einzelnen Partikel sehr unterschiedlich waren.

Wang et al.^[63] bestätigten mit vergleichbaren Untersuchungen bei einem Feuerwerk in Beijing, VR China, die Emission von SO₂, NO₂ sowie die Bildung von Stäuben. Es wurden

die $PM_{2,5}$ - und die PM_{10} -Werte für jeweils 12 h in der Nacht des Feuerwerks und den darauffolgenden 72 h mit den maximalen Werten $184,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $466,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ermittelt. Die Autoren berichten, dass sich die thermisch gebildeten Partikel eher in den feineren Moden, d. h. in Größenbereichen unter $2,5 \mu\text{m}$, befinden. Zusätzliche chemische Analysen der Partikel zeigten hauptsächlich das Vorhandensein von Barium, Kalium, Strontium, Blei und Magnesium.

Kosanke et al.^[64] untersuchten die Morphologie von durch die Umsetzung pyrotechnischer Gegenstände gebildeten Partikeln mittels einer SEM/EDX. Dabei wurde festgestellt, dass diese Partikel alle eine sphärische Form besaßen und die gefunden Metalle den in dem pyrotechnischen Gegenstand enthaltenen Metallen entsprach. In einer weiteren Veröffentlichung von Kosanke et al.^[65] wurde nachgewiesen, dass mit Hilfe der SEM/EDX eine Differenzierung zwischen Partikeln vom Feuerwerk und vom Untergrund möglich wäre. Des Weiteren beschreiben die Autoren die Möglichkeit einen Unfallhergang nachzustellen und so sichergestellte Proben von der Kleidung der betroffenen Person und der Umgebung des Unfallortes mit definiert hergestellten Proben zu vergleichen. Damit könnte eine Klärung des Unfallherganges erreicht werden.

Godri et al.^[66] untersuchten die Aerosole in 24 h-Mittelwerten vom 24. Oktober bis 06. November 2007 in London, UK. Während dieser Zeit fanden zwei große Festivitäten inklusive Feuerwerken statt: der Gye Fawkes Nacht und das Diwali-Fest. Gasförmige Reaktionsprodukte waren hauptsächlich nitrose Gase und Schwefeldioxid. Weiterhin konnten signifikant erhöhte Mengen an Partikeln (PM_{10}) nachgewiesen werden, welche hauptsächlich aus Strontium, Magnesium, Kalium, Barium und Blei bestanden.

Zhang et al.^[67] untersuchten die Partikelkonzentrationen in einem Größenbereich von 10 nm bis $10 \mu\text{m}$ in 12 h-Mittelwerten während der Neujahrsfeuerwerke 2009/2010 in Shanghai, China. Als Ergebnis konnte festgestellt werden, dass während der Feuerwerke die maximalen Partikelkonzentrationen mit $3,8 \times 10^4 \text{ Partikel}/\text{cm}^3$ gemessen wurden, was einen Anstieg um das ca. dreifache gegenüber dem Normalwert bedeutete. Die Größenverteilung der Partikel lag dabei zwischen 100–500 nm.

Croteu et al.^[68] untersuchten die Schwaden von 12 pyrotechnischen Gegenständen, die im Bodenbereich abgebrannt wurden. Als Ergebnis konnte festgestellt werden, dass die Partikel- und Schwefeldioxidkonzentration die Referenzwerte der occupational health guidelines überschritten. Weitere Reaktionsprodukte waren nitrose Gase, Kohlenstoffmonoxid und -dioxid und kurzkettige Aldehyde. Die Partikel bestanden hauptsächlich aus Aluminium, Eisen, Magnesium und den jeweiligen Flammenfärbungsmetallen Barium, Strontium oder

2. Grundlagen

Kupfer. Weitere Metalle wurden bei spezifischen Effekten gefunden, wie z. B. Zink bei Raucheffekten oder Antimon bei glitzernden Effekten. Um die Schwaden zu minimieren schlagen die Autoren vor, auf Kohle, Schwefel und metallbasierende Oxidationsmittel zu verzichten und dafür mehr stickstoffreiche Verbindungen zu verwenden.

Joly et al.^[69] untersuchten den Konzentrationsverlauf und die chemische Zusammensetzung der PM_{2,5} während der neun Feuerwerksshows der „International Firework Competition“ 2007 in Montréal, Kanada. Die in einem maximalen Abstand von 2 km genommenen Proben zeigten eine maximale Konzentration von 10 mg/m³ mit einer durchschnittlichen Konzentration von 1 mg/m³ während eines Feuerwerkes. Unmittelbar nach Ende der Feuerwerke fielen die Konzentrationen wieder auf Basisniveau (~ 10–40 µg/m³). Enthalten waren hauptsächlich Kalium, Chlor, Aluminium, Magnesium und Titan. Weiterhin konnten Barium, Strontium, Blei, Schwefel und Kupfer in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. Resümierend aus den Daten sagen die Autoren, dass eine potentielle Gefahr unmittelbar während des Feuerwerkes für alle beteiligten Personen vorhanden wäre, aber aufgrund der geringen Informationen über die Auswirkungen der entsprechenden Partikel auf den Menschen keine genauen Aussagen getroffen werden können.

R. Vecchi et al.^[70] hatten bei einem Feuerwerk nach der Fußballweltmeisterschaft 2006 in Milan, Italien, Untersuchungen zu den Partikelgrößen und der Zusammensetzung durchgeführt. Dabei wurden keine signifikanten Anstiege der Werte gemessen, die vorgeschriebenen Grenzwerte sind immer eingehalten worden. Allerdings verweist die Gruppe darauf, dass bei anderen atmosphärischen Bedingungen andere Ergebnisse erhalten werden können. Die Zusammensetzung bestand fast vollständig aus Metallen wie Strontium, Kalium, Magnesium, Barium und Kupfer.

D. van der Kamp et al.^[71] berichten über die Verbreitung des Rauches eines lokalen Großfeuerwerks in Vancouver, Kanada. Es wurden die Windrichtung und -stärke simuliert (dem entsprechend die Verteilung der Schwaden des Feuerwerks) und Messungen mit Hilfe eines LIDAR-Systems durchgeführt. Damit konnten die Schwaden bis zu 8 km (von der Quelle) verfolgt werden. Allerdings waren die Simulationen nicht hinreichend genau. Die Autoren führen diesen Aspekt auf zu wenige Daten über das örtliche Wetter zurück.

G. Steinhauser et al.^[72] zeigten mit ihren Messungen den enormen Anstieg verschiedener Metallkonzentrationen im Neuschnee während des Jahreswechsels 2007/2008. Dazu wurden in Österreich in städtischer und in ländlicher Umgebung Proben vom Schnee am 31. Dezember 2007 und am 1. Januar 2008 untersucht. Dabei wurden starke Konzentrationsanstiege von verschiedenen Metallen festgestellt, allen voran Barium,

Strontium und Natrium, wobei im ländlichen Bereich sehr viel weniger Belastung festgestellt wurde als im städtischen. Der Grund dafür ist die deutlich stärkere Verwendung von Feuerwerk in der Stadt. Des Weiteren wurde nachgewiesen, dass die Absorption von Feuerwerkemissionen am Schnee ein örtlich begrenzter Effekt ist. Nur dort wo Feuerwerk eingesetzt wurde, konnte der belastete Schnee gefunden werden. Als Quelle für das Natrium wird allerdings das in Österreich immer noch verwendete Streusalz angenommen, alle anderen Metalle stammten eindeutig vom Feuerwerk.

R. T. Wilkin et al.^[73] untersuchten den Perchloratanteil an der Oberfläche eines kleinen Sees (ca. 62 000 m²) von 2004 bis 2006 in Ada, USA. Da Perchlorate ökotoxikologisch relevant und in der Pyrotechnik weit verbreitet sind, wurde der Einfluss der Feuerwerke auf das umliegende Gewässer untersucht. Als Ergebnis wurde festgestellt, dass nach jedem Feuerwerk die Werte stark anstiegen und erst nach bis zu 80 Tagen wieder das Basisniveau erreichten (siehe Abbildung 6). Die maximale Konzentration von 44,2 µg/l wurde nach dem 4. Juli 2006 zur Feier der amerikanischen Unabhängigkeit gemessen (mittlerer Basiswert betrug 0,043 µg/l).

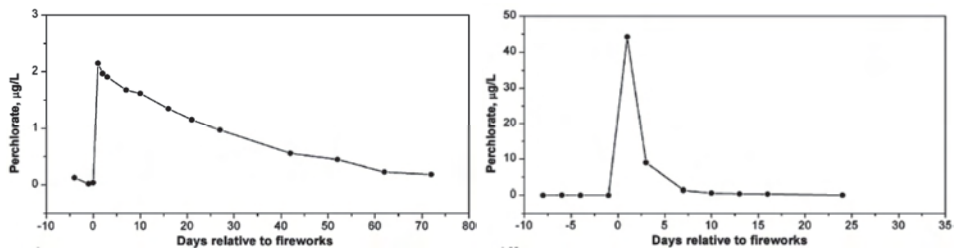


Abbildung 6: Konzentrationsverläufe von Perchlorationen (die Feuerwerke wurden zum Zeitpunkt Null auf der Zeitachse gezündet), links im November 2005 (regionales Großfest) und rechts im Juli 2006 (amerikanischer Unabhängigkeitstag)^[73]

Vergleichbare Ergebnisse veröffentlichten Munster et al.^[74] Dabei wurden die monatliche Gesamtmenge an perchlorathaltigen Stoffen über 2 Jahre an sechs Messstationen in New York, USA, gesammelt. Die durchschnittliche Konzentration betrug dabei $0,21 \pm 0,04$ µg/l mit einem Maximum bei 2,78 µg/l. Auffällig war, dass die jeweiligen Jahresmaxima im Juli ermittelt wurden. Die Autoren führen diesen Effekt auf das jährliche Großfeuerwerk zum amerikanischen Unabhängigkeitstag am 4. Juli zurück. Als Vergleich wurden zum Jahreswechsel nur Maximalwerte von ca. 0,5 µg/l gemessen. Shi et al.^[75] veröffentlichten ähnliche Ergebnisse über das Vorhandensein von Perchloratteilchen in Aerosolen. Dabei wurden zwischen PM₁₀ und PM₁₀₋₁₀₀ unterschieden. Um einen besseren Vergleich machen zu

2. Grundlagen

können, wurde an zwei Orten gleichzeitig gemessen, einem abgelegenen Ort ohne Industrie (Yuzhong Country, China) und einem Gebiet mit Industrieanlagen (Lanzhou City, China). Die 12 h-Messungen fanden vom 01. Februar bis zum 04. März 2007 statt, wobei während des Springfestivals in der Nacht vom 17. zum 18. Februar ein Großfeuerwerk abgebrannt wurde. Als Hauptergebnis wurde festgestellt, dass die Perchloratkonzentrationen im gesamten Zeitraum Schwankungen aufwiesen. Die maximalen Konzentrationen von $9,89 \text{ ng/m}^3$ für den PM_{10} bzw. von $39,16 \text{ ng/m}^3$ für den PM_{10-100} im Industriegebiet und $4,97 \text{ ng/m}^3$ für den PM_{10} bzw. $3,43 \text{ ng/m}^3$ für den PM_{10-100} im ländlichen Gebiet konnten während des Festivals ermittelt werden und stellten einen Anstieg der Werte um das 6,8–26,2-fache der regulären Perchloratkonzentration dar. Die Basiswerte wurden innerhalb eines Tages wieder erreicht. Bezugnehmend auf die Angaben der US EPA über die maximale Inhalationstagesdosis (DI) von $0,7 \mu\text{g/kg}$ wurde ein maximaler DI von $0,017 \mu\text{g/kg}$ für einen 60 kg schweren Erwachsenen ermittelt und damit der Referenzwert um ca. eine Zehnerpotenz unterschritten. Daraus resultierend gehen die Autoren nicht von einer Gefährdung der beteiligten Personen bei einem Großfeuerwerk durch Perchloratteilchen aus.

J. Nicolás et al.^[76] verglichen die Partikelmassenkonzentration in Elche, Spanien, an drei besonderen Tagen (Eindringen von Wüstenstaub aus der Sahara, einem windigen Tag und einem Tag mit Feuerwerk) mit einem regulären Tag. Hauptergebnis dieser Arbeit war, dass obwohl die Nettomenge bei allen drei Events sehr ähnlich war (zw. $35\text{--}40 \mu\text{g/m}^3$) gab es signifikante Unterschiede in der Massengrößenverteilung zu den regulären Tagen. Durch die Stäube aus der Sahara wurden hauptsächlich Partikel mit einem Durchmesser von $\geq 2 \mu\text{m}$ und bei den starken Winden von $\geq 5 \mu\text{m}$ detektiert. Im Gegensatz dazu wurde publiziert, dass durch eine Feuerwerkshow Partikel mit einem Durchmesser $\leq 500 \text{ nm}$ gebildet wurden. Moreno et al.^[77] zeigten den Einfluss eines Großfeuerwerks auf die urbane $\text{PM}_{2,5}$ -Konzentrationen in Girona, Spanien. Dazu wurden 24 h-Mittelwerte über acht Wochen im Sommer 2008 ermittelt und analysiert. Während dieser Zeit, am 23.06.2008, wurde die Sant Joan Fiesta zelebriert, wobei mit Lagerfeuern und Großfeuerwerken die kürzeste Nacht des Jahres als symbolischer Sieg des Lichtes über die Dunkelheit gefeiert wurde. Als Hauptergebnis nannten die Autoren, dass die durchschnittliche Tagesmenge des $\text{PM}_{2,5}$ von $13 \mu\text{g/m}^3$ am Tag der Feier auf $25 \mu\text{g/m}^3$ anstieg. Hauptbestandteile der Partikel waren Metalle wie Blei, Kobalt, Nickel, Zink, Arsen und Aluminium.

D. Majumdar und P. Nema^[78] untersuchten den Einfluss durch den Abbrand von Knallkörpern auf die Staubkonzentrationen in einem Abstand zwischen 2 m und 5 m. Als Ergebnis wurde festgestellt, dass während des Abbrandes der kleinste Messkanal

(0,25–1,0 μm) die höchsten Partikelanzahlkonzentrationen mit einem Maximum von $8,96 \times 10^6$ Partikel/ cm^3 und einem Mittelwert von $4,45 \times 10^6$ Partikel/ cm^3 aufwies. Die maximale Massenkonzentration während des Abbrandes betrug $623 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Zuvor durchgeführte Referenzmessungen, um die Untergrundkonzentrationen in der Luft zu bestimmen, zeigten einen Gesamtwert von $232 \mu\text{g}/\text{m}^3$ innerhalb von 24 h. Eine weitere 24 h-Messung unmittelbar nach dem Abbrand ergab eine Masse von $287 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Zusammengefasst wurde gesagt, dass Partikel, welche durch das Abbrennen von Knallkörpern produziert wurden, schnell dispergieren und die Untergrundkonzentrationen innerhalb von 24 h wieder erreicht wurden.

Vermeij et al.^[79] untersuchten den Einfluss der Verdämmung auf die Morphologie und die Zusammensetzung von Aerosolen beim Abbrand von drei verschiedenen Blitzknallsätzen (KClO_4/Al , KClO_3/Al und NaClO_3/Al). Die Stoffgemische wurden in einem Stahlgefäß zur Reaktion gebracht und die entstehenden Aerosole auf Carbonscheiben mit einem Adhesivklebmittel sowie auf Siliziumscheiben in 0,5–1,5 m Abstand gesammelt und anschließend mit einer SEM/EDX und einer XRF untersucht. Bei der Reaktion von KClO_4/Al wurden Reaktionsdrücke von 210 bar und 600 bar erreicht, wobei eine Verschiebung der Hauptpartikelgröße von ca. 200 nm zu ca. 150 nm stattfand. Es wurden vorwiegend sphärische Formen identifiziert. Es konnten Kaliumchloridkristalle in diesem Größenbereich nachgewiesen werden. Aluminium und Sauerstoff wurden nur in den Agglomeraten gemessen, aber nicht als einzelne Aluminiumoxidpartikel. Bei der Reaktion von KClO_3/Al wurden Reaktionsdrücke von 140 bar und 500 bar erreicht. Bei beiden Versuchen war die Hauptpartikelgröße bei ca. 100–300 nm. Erneut konnten vorwiegend sphärische Formen identifiziert werden, wobei Kaliumchlorid als einzelne Kristalle und Aluminium und Sauerstoff nur in Agglomeraten nachgewiesen wurden. Bei der Reaktion von NaClO_3/Al wurden Reaktionsdrücke von 120 bar und 450 bar erreicht, wobei die Hauptpartikelgröße bei beiden Versuchen bei ca. 20–500 nm lag. Ein signifikanter Unterschied war, dass beim höheren Druck hauptsächlich sphärische Formen (Gemisch aus Na, Al, Cl, O) entstanden, beim niedrigeren Druck kubische (NaCl). Die Autoren resümieren aus den Ergebnissen, dass der Grad der Verdämmung im Bereich von 120–600 bar nur einen geringen Einfluss auf die entstehenden Aerosole hat.

Alle bisher dargestellten Ergebnisse basieren auf Messungen bei Feuerwerken im Außenbereich. Vergleichbare Messungen im Innenbereich sind deutlich seltener angefertigt worden und werden im Folgenden behandelt.

2. Grundlagen

A. Lohmann^[80] untersuchte in ihrer Diplomarbeit die gasförmigen Verbrennungsprodukte eines pyrotechnischen Vergleichssatzes in mehreren geschlossenen Räumen. Es wurde auf Kohlenstoffmonoxid und -dioxid, nitrose Gase und Schwefeldioxid geprüft und die ermittelten Daten durch die damals gültigen Referenzwerte MI, MIK, und MAK bewertet. Die maximalen Konzentrationen bei einer Satzmenge von 5 g sind in Tabelle 4 dargestellt. Zusätzlich wurden Maßnahmen zur Minderung der Luftschadstoffe wie z. B. die Verwendung verschiedener Lüftungsanlagen diskutiert.

Tabelle 4: Ergebnisse der Gaskonzentrationsmessungen beim Abbrand von 5 g pyrotechnischem Satz im geschlossenen Raum

Gas	CO ₂	CO	NO _x	SO ₂
Max. Konzentration	0,1 vol%	5 ppm	2 ppm	22 ppm

M. Rosso^[81] beschrieb in einem Artikel die toxikologischen Einflüsse von Bühnen- und Theaterfeuerwerk. Dabei wurde darauf hingewiesen, dass einige toxische oder kanzerogene Stoffe und Partikel entstehen können. Ausgelöst wurden Untersuchungen zu diesem Thema durch Beschwerden von Darstellern bei Bühnenshows mit pyrotechnischen Effekten. Als mögliche Lösungen des Problems wurden in dem Artikel die Verwendung von emissionsarmen Feuerwerken und eine Aufklärung aller beteiligten Personen vorgeschlagen. Des Weiteren prangert die Autorin an, dass die Problematik ignoriert wird. Darüber hinaus verhindert das Fehlen einer einheitlichen Nomenklatur für potentiell gefährliche Substanzen, dass Laien die Gefahren rechtzeitig erkennen. Als Ziel fordert die Autorin ein Umdenken, so dass die Gesundheit der beteiligten Personen Vorrang vor beeindruckenden Spezialeffekten oder finanziellen Aspekten haben muss.

Dutcher et al.^[82] sammelten Grob-(PM_{1,5}) und Feinstäube (PM_{2,5}) während eines Baseballspiels inklusive eines Feuerwerks und einem Kontrollspiel ohne Feuerwerk im Houston Astrodome in Houston, USA. Es wurden Maximalwerte von 141 µg/m³ für die Grob- und 173 µg/m³ für die Feinstäube gemessen. Bei den Kontrollmessungen während eines Spiels ohne Feuerwerk wurden lediglich 10 µg/m³ bzw. 7 µg/m³ ermittelt, so dass die Autoren davon ausgehen, dass der Großteil der gesammelten Proben von dem Feuerwerk stammte. Eine dritte Messung erfolgte bei einem Feuerwerk ohne Spiel bei abgeschalteter Lüftung. Dabei wurden für die groben Stäube 224 µg/m³ und für die feineren Stäube 182 µg/m³ detektiert. Diese Werte repräsentieren demnach den „worst case“. Chemische Analysen dieser Proben ergaben, dass hauptsächlich Kalium (53,3 µg/m³) und Schwefel (19,3 µg/m³)

enthalten waren. Als Hauptquelle dieser beiden Elemente nennen die Autoren das verwendete Schwarzpulver. Weitere Bestandteile waren Magnesium, Titan, Silicium, Aluminium und Strontium.

Neben den Hauptkomponenten, die beim Abbrand von pyrotechnischen Gegenständen entstehen, können auch toxische Nebenprodukte gebildet werden. Bei der Verbrennung von organischen Verbindungen in Gegenwart von organischen oder anorganischen Halogenverbindungen können sich in einem bestimmten Temperaturbereich (etwa 300–600 °C) polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD/F) bilden. Diese sind persistent und reichern sich in der Nahrungskette an. Katalysiert wird die Reaktion durch Kupfer, welches oft zum Erzeugen von blauen Effekten im Feuerwerk verwendet wird.^[83] Aufgrund der hohen Verbrennungstemperaturen bei pyrotechnischen Gegenständen von bis zu 2500 °C nahm man bisher an, dass die Bildung von organischen Schadstoffen vernachlässigbar sei. Allerdings werden die PCDD/F meist nicht in der Mitte der Verbrennungszonen generiert, sondern in den angrenzenden Gebieten mit niedrigeren Temperaturen und längeren Verweilzeiten.

In einem Artikel von P. Dyke, P. Coleman und R. James^[84] wurde die Belastung durch Dioxine während der Bonfire Night in Großbritannien beschrieben, bei dem Feuerwerke und Lagerfeuer abgebrannt wurden. Die Messungen ergaben einen signifikanten Anstieg der verschiedenen PCDD/F-Konzentrationen um bis zu einem Faktor von vier während der Festivitäten. O. Fleischer, H. Wichmann und W. Lorenz^[85] berichteten in einem Artikel über Untersuchungen im Labormaßstab. Dabei wurde festgestellt, dass nur bei den kupferhaltigen Gegenständen Dioxine in geringen Konzentrationen messbar waren und diese sich in den zurückbleibenden Feststoffen befanden. Die hohen Werte bei den Untersuchungen von Dyke et al.^[84] wurden mit dem Abbrennen der Lagerfeuer begründet. Es wurde vermutet, dass neben naturbelassenem Holz auch verschiedene Abfälle mitverbrannt wurden. Dass dabei hohe Werte von Dioxinen gemessen werden, ist bereits hinreichend bekannt und in der Literatur dokumentiert. Als Ergebnis der Experimente wurde angegeben, dass keine Luftverschmutzung durch Dioxine beim Abbrand von Feuerwerk zu erwarten sei.

Werden Kohlenwasserstoffe Temperaturen oberhalb von 700 °C ausgesetzt, so bilden sich durch Pyrolysereaktionen stets Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK).^[86, S. 213] Bei der Pyrolyse (Reaktion unter Sauerstoffausschluss) bzw. bei der unvollständigen Verbrennung entstehen unabhängig vom Einsatzmaterial die gleichen PAK. Lediglich die Menge der einzelnen PAK ist abhängig vom Einsatzmaterial und von der Temperatur.^[87] Prinzipiell bilden sich C₂-Fragmente, die sich zu größeren aromatischen

des Diwali-Festes 2009 in Dehli, Indien. Es konnte dabei kein Zusammenhang zwischen den Feuerwerken und den PAK-Konzentrationen festgestellt werden. Stattdessen korrelierten die Konzentrationen mit den Hauptverkehrszeiten in der Stadt, so dass nicht die Feuerwerke, sondern der Verkehr als Hauptquelle für PAK identifiziert werden konnte.

3. Experimentelles

3.1 Verwendete Geräte

Tabelle 5: In der Promotion verwendete Geräte

Bezeichnung	Hersteller	Beschreibung
Messkammer	BAM	Kammer mit definierten Bedingungen zur Emissionsanalyse von Indoorpyrotechnik
RR100A	Helios	Radial-Rohrventilator
405	testo	Thermoanemometer
DIL 550	TOPAS	Aerosolverdünnung
FTIR Spektrometer Dx4000N	Ansyco	Gasanalyse
SMPS 3936	TSI	Partikelanalyse
FMPS 3091	TSI	Partikelanalyse
EEPS 3090	TSI	Partikelanalyse
OPC 1.108	Grimm	Partikelanalyse
LPI	Dekati	Niederdruckimpaktor
PC MB 25 mm	Whatman	porenfreie Polycarbonat Membranfilter
UMX2	Mettler Toledo	Ultramikrowaage
861 Advanced Compact	Metrohm	Ionenanalysen
ETV 4000	Thermo Jarrell Ash Cooperation	Ofeneinheit, zur Verdampfung fester Proben
ICP-OES IRIS Advantage	Thermo Electron Corperation	Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma
Multiwave 3000	Anton Paar	Mikrowelle für Säureaufschluss
ICP-OES 725 ES	Varian	Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma
SPS 3	Varian	Autosampler für ICP-OES 725 ES
ED- μ RFA MikroTAX	Bruker	Röntgenfluoreszenzspektrometer
REM-EDX 1530 VP	Zeiss/Oxford Instruments	Elektronenmikroskop inkl. Röntgenfluoreszenzspektrometer
CED 030	BAL-TEC	Kohlenstoffverdampfer

Bezeichnung	Hersteller	Beschreibung
Manometrische Bombe	BAM	Gefäß zur Druckuntersuchung
Typ 6215	Kistler	Quarzkristall-Hochdrucksensor
Typ 5011	Kistler	Ladungsverstärker
Typ BNC-2110	National Instruments	Adaptermodul
Type 830	Nortronic	Schalldruckmessung und Bewertung
Typ 4190	Brüel & Kjaer	Mikrofon
Typ 4231	Brüel & Kjaer	Schalldruckkalibrator
Typ 2260 Observer	Brüel & Kjaer	Schalldruckmessung
Typ 4189	Brüel & Kjaer	Mikrofon
Rauchdichteanlage	BAM/Taurus	optische Rauchdichtemessung
SODAR DSDPA90-64	Metek	Sonic Detecting And Ranging
Typ 1.006.001	anemometerbau GmbH	Flügelradanemometer
Typ 2.004.01	anemometerbau GmbH	Windrichtungssensor
WindMaster	Gill	Ultraschallanemometer
PCE-T395	Thermocoax	speicherndes Temperaturmesselement
Thermometer Typ K	Thermocoax	Mantelthermometer
35.1045.IT	TFA Dostmann/Wertheim	Wetterstation mit Angabe der Temperatur, des Luftdruckes und der Luftfeuchte
Höhenmessanlage	Dr. Clauß Bild- und Datentechnik GmbH	Steig-, Effekt- und Rückfallhöhenmessanlage
LaserAce 300	MDL	Laserentfernungsmesser
G190	Honold Umweltmesstechnik	Gasprobennehmer
T 293	Munktell	Quarzmikrofaserfilter (Ø 50 mm)
Accelerated Solvent Extraction ASE®	Dionex	Gerät zur beschleunigten Lösemittelextraktion
GC-2010 + QP 2010	Shimadzu	Gaschromatograph + Quadrupoldetektor

3. Experimentelles

3.2 Verwendete Chemikalien

Alle Chemikalien wurden, wenn nicht anders deklariert, über Sigma Aldrich bezogen.

Tabelle 6: In der Promotion verwendete Chemikalien

Bezeichnung	Beschreibung
ICP- Multielement- standard IV	23 Elemente in verd. Salpetersäure mit 1000 mg/l: Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In , K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn
Titanstandard	Standard in verd. Salpetersäure mit 1000 mg/l
16-EPA-PAK	Standardlösung von 16 deuterierten Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 500 ng/ml
Salzsäure	37%, p. a.
Salpetersäure	65%, p. a.
Schwefelsäure	96%, p. a.
Aceton	p. a.
Toluol	p. a.

3.3 Verwendete Proben

Insgesamt wurden 24 pyrotechnische Gegenstände für die Untersuchungen verwendet (siehe Tabelle 7). Bei der Auswahl der Effekte wurde darauf geachtet, dass häufig verwendete und zuvor auffällige Artikel (durch z. B. starke Rauchbildung) vertreten waren. Innerhalb einer Gruppe wurden außerdem gleiche Farben zum besseren Vergleich ausgewählt. Weiterhin wurde ein breites Spektrum an Anbietern verwendet. Alle gegenstandsspezifischen Angaben stammen vom Hersteller. Alle als raucharm deklarierten pyrotechnischen Gegenstände basieren auf Nitrocellulose. Dabei wird der Effekt ausgenutzt, dass eine schnelle Reaktion bei hohen Abbrandtemperaturen stattfindet und dass bei der nahezu aschefreien Reaktion hauptsächlich Kohlenstoffdioxid, nitrose Gase und Wasser entstehen. Der Begriff „raucharm“ ist nicht definiert oder rechtlich geschützt.

Tabelle 7: Übersicht verwendeter pyrotechnischer Gegenstände (Angaben laut Hersteller)

	Name und Farbe	Effekt- höhe [m]	Effekt- dauer [s]	NEM [g]	Inhaltsstoffe
Fontänen und Vulkan	Fontäne grün	3	10	32,0	NC, NiGu, Ti, NH_4ClO_4 , BaCO_3 , PVC
	Fontäne rot	3	10	32,0	NC, NiGu, Ti, NH_4ClO_4 , SrCO_3 , PVC
	Bühnenfontäne grün silber	3	10	6,0	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, KClO_4 , Ti, Mg, Accroides, Vinnol, Schellack
	Bühnenfontäne rot silber	3	10	5,0	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, SrCO_3 , Ti, KClO_4 , Mg, Vinnol, Accroides, Schellack
	Fontäne silber raucharm	3	10	15,0	NC, NH_4ClO_4 , Ti
	Vulkan silber-rot raucharm	3	30	14,0	NC, NH_4ClO_4 , Ti, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
Wasserfälle	15x15 silber	10 (fallend)	15	15,0	KClO_4 , K-benzoat, Al, Ti, C, S
	15s silber raucharm	5 (fallend)	15	20,0	Ti, Al, Mg, KClO_4 , C, Stearin, NC
	30s silber raucharm	4 (fallend)	30	24,0	NC, NH_4ClO_4 , Ti
	Bühnenflare blau	0,01	60	8,0	NH_4ClO_4 , CuO, Stearinsäure
Pyrotechnische Lichter	Bühnenflare rot	0,01	10	8,0	NH_4ClO_4 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Stearinsäure
	Mg-Flare blau	0,01	45	82,0	NH_4ClO_4 , CuO, KClO_4 , Al, Mg, Schellack, PVC
	Mg-Flare rot	0,01	45	54,0	NH_4ClO_4 , NC, KClO_4 , SrCO_3 , Mg, Schellack
	Farblanze blau	0,01	60	7,2	KClO_4 , KNO_3 , CuO, PVC, S, Accroides
	Farblanze rot	0,01	60	7,2	KClO_4 , SrCO_3 , NC, Accroides
	Blinklicht rot	0,01	120	136,0	KClO_4 , Al, SrSO_4 , SrCO_3

3. Experimentelles

	Name und Farbe	Effekt- höhe [m]	Effekt- dauer [s]	NEM [g]	Inhaltsstoffe
Bengalfeuer	Prometheusfeuer grün	0,01	~60	50,0	Ba(NO ₃) ₂ , Schellack
	Theaterfeuer grün	0,01	~ 60	50,0	Ba(NO ₃) ₂ , BaClO ₃ , Laktose, Schellack, PVC
Flammen- effekte	Feuerball	2,5	~3	29,0	KNO ₃ , Al, Akroidharz, SiO ₂ , Urotropin
	Flammensäule	2	~3	212,0	NC, C
Feuertöpfe	Mine rot	10	~3	6,1	Mg, Sr(NO ₃) ₂ , KClO ₄ , Dextrin, Chlorkautschuk
	Bühnenfeuertopf rot	6,5	~3	4,9	KClO ₄ , SrCO ₃ , Mg, Al, Dextrin, Gummi, PVdC
	Bühnenblitz grün	1,5	~1	14,6	Mg, Ba(NO ₃) ₂ , PVC
	Bühnenfunkenblitz grün	1	~1	6,0	Mg, Al, Ba(NO ₃) ₂ , KNO ₃ , Ti

3.4 Bestimmung der Inhaltsstoffe

Um eine Aussage über den Zusammenhang zwischen den enthaltenden Stoffgemischen und den emittierten Reaktionsprodukten treffen zu können, ist die ablaufende Reaktion zu klären. Prinzipiell ist jeder Antragsteller zur Übermittlung der genauen Stoffzusammensetzung verpflichtet. Zur Klärung der tatsächlichen Stoffzusammensetzung wurden in dieser Arbeit alle untersuchten Artikel delaboriert und analysiert. Beim Delaborieren wurde der pyrotechnische Gegenstand zuerst als Ganzes abgemessen (Höhe, Durchmesser, Gewicht, Position des Etiketts und der Zündschnur). Anschließend wurde der Gegenstand vorsichtig geöffnet und auf die korrekte Anordnung aller Komponenten untersucht. Zuletzt wurden die Effektsätze vom Rest getrennt, gewogen und die chemische Zusammensetzung analysiert. Als Methoden wurden die ICP-OES und die IC eingesetzt. Da ein Großteil der Bestandteile mit diesen Methoden ermittelt werden konnte, wurde davon ausgegangen, dass die Angaben des Herstellers hinsichtlich der nichtlöslichen Komponenten korrekt waren, sofern die Angaben der untersuchten Bestandteile fehlerfrei waren.

Bei den Messungen mit dem ICP-OES wurde das Gerät 725 ES der Firma Varian verwendet. 1 g von jedem Effektsatz wurde durch sequenzielle Zugabe von insgesamt 10 ml Salzsäure (30 %, p. a.) gelöst. Nach der exothermen Reaktion wurde das Gemisch filtriert und das Filtrat in einem 250 ml-Messkolben mit dest. Wasser aufgefüllt. Von diesen Lösungen wurden je drei Verdünnungen von jeweils 1:100 oder 1:1000 hergestellt, abhängig von der Menge des gesuchten Elementes. Vor dem Gebrauch der ICP-OES wurde die Präzision des Gerätes über eine Testreihe mit einer Manganlösung überprüft. Nach einer gehaltsspezifischen Kalibrierung wurden die drei Verdünnungen mit jeweils fünf Wiederholungen vermessen. Zur Kalibrierung wurde der ICP-Multielementstandard IV sowie der Titan-Standard verwendet. Der Kalibrierbereich orientierte sich dabei an den zu erwartenden Konzentration der jeweiligen Probe \pm ca. 50%.

Ergänzend wurden mit der IC 861 Advanced Compact IC der Firma Metronom Untersuchungen zu den Metallsalzgehalten durchgeführt. Dabei wurden 2 g der Probe mit destilliertem Wasser oder mit Salzsäure (30%, p. a.), abhängig von der Löslichkeit der gesuchten Metallsalze, gelöst, filtriert und auf 250 ml aufgefüllt. Anschließend wurde die Lösung mit einem Volumen von 100 μ l für Anionen und 20 μ l für Kationen auf die Säule aufgebracht und analysiert. Für die Anionentrennung wurde die Säule Metrosep Anion Dual 3 und als Eluent Phthalsäure (5 mmol/l) mit 2 % Acetonitril verwendet. Für die Kationentrennung wurde die Säule Metrosep Cation Dual 1–2 und als Eluent eine Mischung aus Weinsäure (4 mmol/l) und Dipicolinsäure (1 mmol/l) verwendet. Zur Detektion wurde der im Gerät integrierte Leitfähigkeitsdetektor genutzt. Diese Messung wurde pro Probe doppelt durchgeführt. Beim Theaterfeuer grün wurden die festen Rückstände der sauren Lösung zusätzlich mit Schwefelkohlenstoff behandelt, wodurch potentiell enthaltener Schwefel ausgewaschen wurde. Der getrocknete Schwefel wurde anschließend gravimetrisch vermessen. Bei dem nicht wasser-, säure- und schwefelkohlenstofflöslichen Rückstand wurde ein Soda-Pottasche-Aufschluss durchgeführt.

3.5 Bestimmung der Rauchdichte

Es wurde ein Eigenbau der BAM in Kooperation mit der Firma Taurus nach ISO Standard 15736^[92] verwendet (siehe Abbildung 8). Dabei wurden die Proben über einem Wasserfass aus Metall eingespannt und der entstehende Rauch mittels einer Ventilation mit einer Geschwindigkeit von 11 m/s in das Messrohr (\varnothing 19 cm) gesogen. Darin befand sich die optische Messanlage zur Erfassung der Rauchdichte. Die Rauchdichte beschreibt dabei den Intensitätsverlust des Messlichtes durch den passierenden Rauch. Wenn sich kein Rauch im

3. Experimentelles

Rohr befindet, ist die Rauchdichte 0 % (kein Intensitätsverlust), bei 100 % konnte der Messlichtempfänger kein Licht des Messlichtgebers detektieren. Um eine Verfälschung der Rauchdichtemessung durch Funkenflug zu vermeiden, wurden die pyrotechnischen Gegenstände seitlich mit ca. 45° Neigung nach unten in das leere Wasserfass gezündet. Die Messungen fanden im Freien bei einer Temperatur von -5 °C statt. Für diesen Versuch wurde die Bühnenfontäne silber-rot vierfach und zum Vergleich die raucharme Fontäne silber dreifach vermessen.

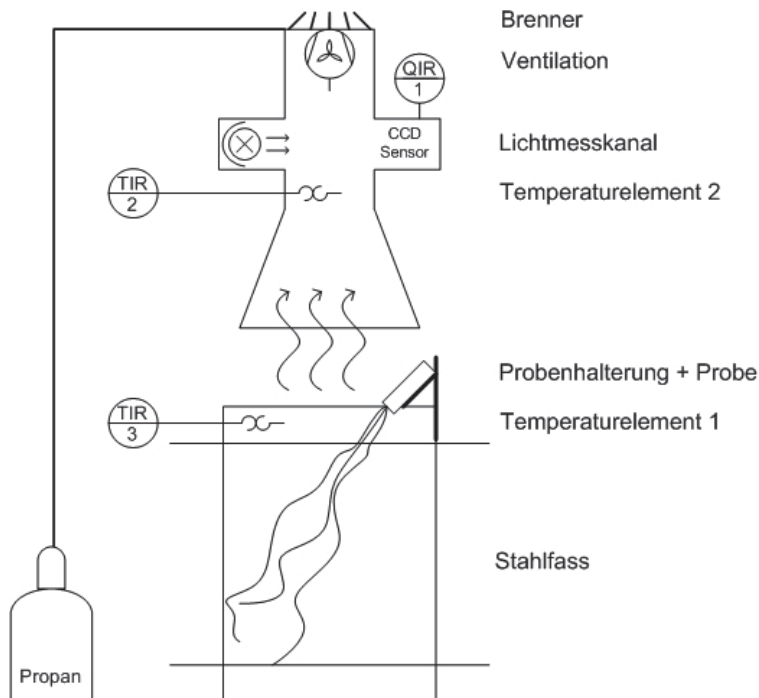


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Rauchdichteanlage bei den Messungen der Fontäne silber raucharm und der Fontäne silber-rot

3.6 Versuche an einer manometrischen Bombe

Es wurde ein Eigenbau der BAM verwendet (siehe Abbildung 9), welcher in Anlehnung an Apparaturen aus dem militärischen Bereich konstruiert wurde. Als erstes wurde das Ventil zusammengesetzt und zusammen mit dem Adapter für den Druckaufnehmer inklusive dem Druckaufnehmer an der Unterseite des Korpus befestigt, wobei das Ventil nicht geschlossen wurde. Der Ausgang des Ventils wurde mit der FTIR zur Gasanalyse verbunden. Danach wurde der Deckel zusammengesetzt und in einem Standfuß mit Dreifingerklemme

eingeschraubt. Die Kabel des elektrischen Anzünders wurden auf ca. 10 cm gekürzt, entmantelt und an den beiden Polen des Deckels befestigt. An den äußeren Pol wurde mittels eines Kupferdrahtes ein Porzellantiegel mit der Probe darin so angebracht, dass der Anzünder leicht in die Probe eintauchte. Anschließend wurde der Deckel in die Oberseite des Korpus eingeschraubt. Danach wurde das Ventil geschlossen und die Zündkabel an dem Deckel befestigt. Es wurde 10 Sekunden lang nach der Zündung der Druck-Zeit-Verlauf mit einer Frequenz von 10^6 Hz aufgezeichnet. Anschließend wurde das Ventil geöffnet und durch den entstandenen Überdruck die Gase zur FTIR geleitet. Nachdem kein Überdruck mehr feststellbar war, wurde der Deckel der manometrischen Bombe geöffnet und die Pumpe am FTIR (Funktionsprinzip siehe Anhang Abbildung 120) eingeschaltet. Dabei wurde ein Wellenlängenbereich von $900\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von 8 cm^{-1} verwendet. Die Messzelle der FTIR hatte ein Volumen von 0,5 l, eine optische Weglänge von 5 m, einen Nullgasstrom von 2,3 l/min und eine Temperatur von 50 °C . Die Auswertung erfolgte mit der Software Calmet 2005 (V 1.2). Wenn nicht anders diskutiert, wurden diese Parameter für alle folgenden Untersuchungen mit der FTIR verwendet. Als Proben wurden die Sätze einiger ausgewählter pyrotechnischer Gegenstände verwendet (Blinkfackel rot, Prometheusfeuer grün, Theaterfeuer grün, Bühnenflare rot und blau, Mg-Flare rot und blau, Farblanze rot und blau, Bühnenblitz grün und Flammensäule). Alle Proben wurden mit den Massen 0,5 g, 1 g und 2 g vermessen. Die Versuche mit der manometrischen Bombe fanden im Freien bei trockenem, frostfreiem Wetter statt.

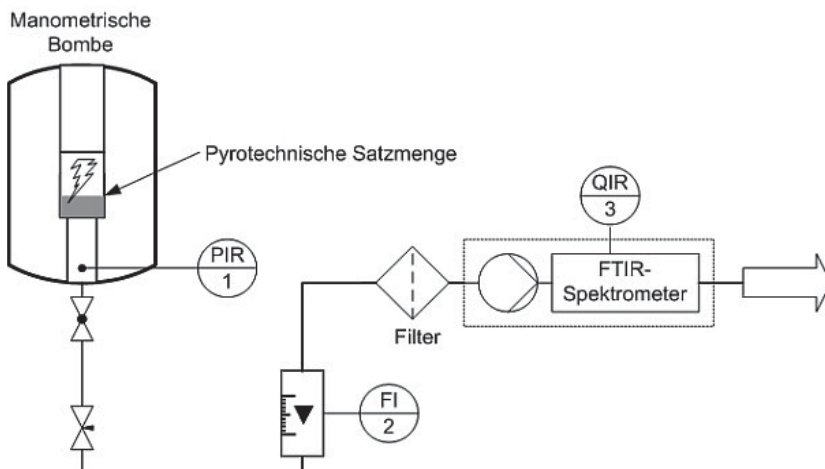


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Druck- und Reaktionsgasmessungen an der manometrischen Bombe

3. Experimentelles

3.7 Outdoor-Messungen

3.7.1 Pyronale® 2008

Während der Pyronale® 2008 wurden Emissionsmessungen in unmittelbarer Nähe zum Zuschauerbereich und zum Pyrotechnikerbereich durchgeführt. Ziel war es, die potentielle Belastung der betroffenen Person abschätzen zu können. Die Pyronale® 2008 fand auf dem Maifeld nahe dem Olympiastadium in Berlin, Deutschland, am 5. und 6. September 2008 statt. Eine Karte des Maifeldes ist in Abbildung 10 dargestellt. Der Stehbereich und der Feuerwerksbereich wurde durch einen Sicherheitsbereich von ca. 130 m getrennt. Der Messpunkt lag im Sicherheitsbereich mit einem Abstand von ca. 110 m zur ersten Feuerwerksbatterie. Wie in Abbildung 10 zu erkennen ist, war Westwind nötig, um die Reaktionsprodukte der Feuerwerke zu erfassen. Insgesamt wurden sieben Feuerwerke mit einer Dauer von je 15 Minuten an zwei Tagen vorgeführt, drei am ersten und vier am zweiten Tag. Für kontinuierliche Gasanalysen wurde das portable FTIR Spektrometer Gaset D_x-4000N der Firma Ansyco verwendet. Die Aerosolmessungen wurden mit zwei verschiedenen Geräten mit überlappenden Messbereichen durchgeführt; zum einen mit dem SMPS 3936 der Firma TSI und zum anderen mit dem OPC 1.108 der Firma Grimm. So konnte ein Messbereich von 11 nm bis 20 µm abgedeckt werden. Das SMPS (siehe Anhang Abbildung 121) bestand aus den drei Hauptkomponenten Steuer- und Kontrollgerät 3080, Mobilitätsanalysator (Differential Mobility Analyser DMA) 3081 und dem Kondensationspartikelzähler (Condensation Particle Counter CPC) 3785. Das SMPS bot einen Messbereich von 11–461 nm, einen Probenvolumenstrom von 1 l/min, eine Messfrequenz von 1 Spektrum/min und insgesamt 105 Größenkanäle. Die Auswertung erfolgte mit der Software AIM (Version 5.5.2). Das OPC (siehe Anhang Abbildung 123) hat einen Messbereich von 300–20000 nm, einen Probenvolumenstrom von 1 l/min, eine Messfrequenz von 10 Spektren/min und insgesamt 15 Größenkanäle. Die Auswertung erfolgte mit der Software Advanced Evaluation Program (V 1.0). Wenn nicht anders diskutiert, wurden diese Parameter für alle folgenden Untersuchungen mit dem SMPS bzw. dem OPC verwendet. Zusätzlich wurden Windrichtung und -stärke kontinuierlich mit dem Flügelradanemometer Typ 1.006.001 und dem Windrichtungsanzeiger Typ 2.004.01 in einer Höhe von 2 m mit einer Frequenz von 1 Hz gemessen. Schalldruckmessungen wurden mit dem real-time Analyser Type 830 der Firma Nortronic und einem Mikrofon des Typs 4190 der Firma B&K durchgeführt. Die Temperaturverläufe wurden mit dem Datenlogger PCE-

T295 und zwei Thermofühlern vom Typ K aufgezeichnet, Luftdruck und -feuchte wurden an der kalibrierten Wetterstation 35.1045.IT der Firma TFA Dostmann/Wertheim abgelesen.

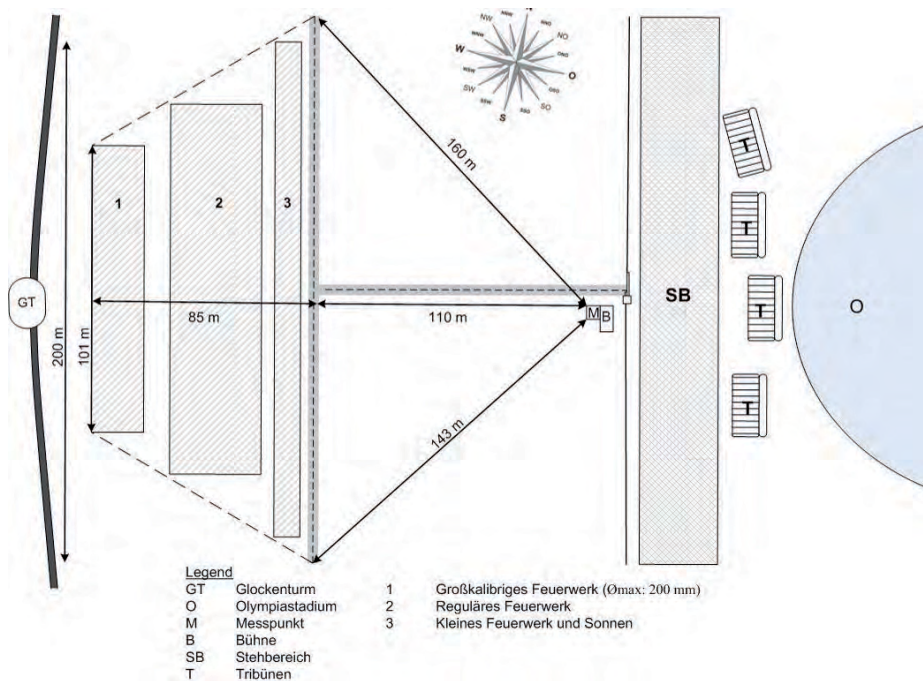


Abbildung 10: Karte des Maifeldes in Berlin, Deutschland, während der Pyronale® 2008

3.7.2 Pyronale® 2009

Die Messungen bei der Pyronale® 2009 wurden wie schon in 3.7.1 in unmittelbarer Nähe zum Zuschauerbereich und zum Pyrotechnikerbereich durchgeführt. Die Pyronale® 2009 fand auf dem Maifeld nahe dem Olympiastadium in Berlin, Deutschland, am 4. und 5. September 2009 statt. Eine Karte des Maifeldes ist in Abbildung 11 dargestellt. Der Stehbereich und der Feuerwerksbereich wurde durch einen Sicherheitsbereich von ca. 100 m getrennt. Dieser war damit deutlich geringer als im Vorjahr. Der Messpunkt lag im Sicherheitsbereich mit einem Abstand von ca. 76 m zur ersten Feuerwerksbatterie. Wie in Abbildung 11 zu erkennen ist, war Westwind nötig, um die Reaktionsprodukte der Feuerwerke zu erfassen. Insgesamt wurden sechs Feuerwerke a 15 Minuten an zwei Tagen vorgeführt, drei täglich. Zusätzlich wurde an beiden Tagen ein Abschlussfeuerwerk mit einer Dauer von ca. fünf Minuten vom Veranstalter abgebrannt. Für kontinuierliche Gasanalysen wurde das portable FTIR Spektrometer Gasmet DX-4000N der Firma Ansyco verwendet. Die

3. Experimentelles

Aerosolmessungen wurden mit zwei verschiedenen Geräten mit überlappenden Messbereichen durchgeführt; zum Einen mit dem EEPS 3090 der Firma TSI und zum Anderen mit dem OPC 1.108 der Firma Grimm. Das EEPS hat einen Messbereich von 5,6–560 nm, einen Probenvolumenstrom von 10 l/min, eine Messfrequenz von 10 Hz und insgesamt 32 Größenkanälen. Die Auswertung erfolgte mit der Software Engine Exhaust Particle Sizer Software (V 3.0.0). Wenn nicht anders diskutiert, wurden diese Parameter für alle folgenden Untersuchungen mit dem EEPS verwendet. So konnte ein Messbereich von 5,6 nm bis 20 µm abgedeckt werden. Außerdem wurden Windrichtung und -stärke kontinuierlich mit einem Flügelradanemometer und einem Windrichtungsanzeiger in einer Höhe von 2 m mit einer Frequenz von 1 Hz gemessen. Schalldruckmessungen wurden mit dem real-time Analysator Type 830 der Firma Nortronic und einem Mikrofon des Typs 4190 der Firma B&K durchgeführt. Die Temperaturverläufe wurden mit dem Datenlogger PCE-T295 und 2 Thermofühlern vom Typ K aufgezeichnet, Luftdruck und -feuchte wurden an der kalibrierten Wetterstation 35.1045.IT der Firma TFA Dostmann/Wertheim abgelesen.

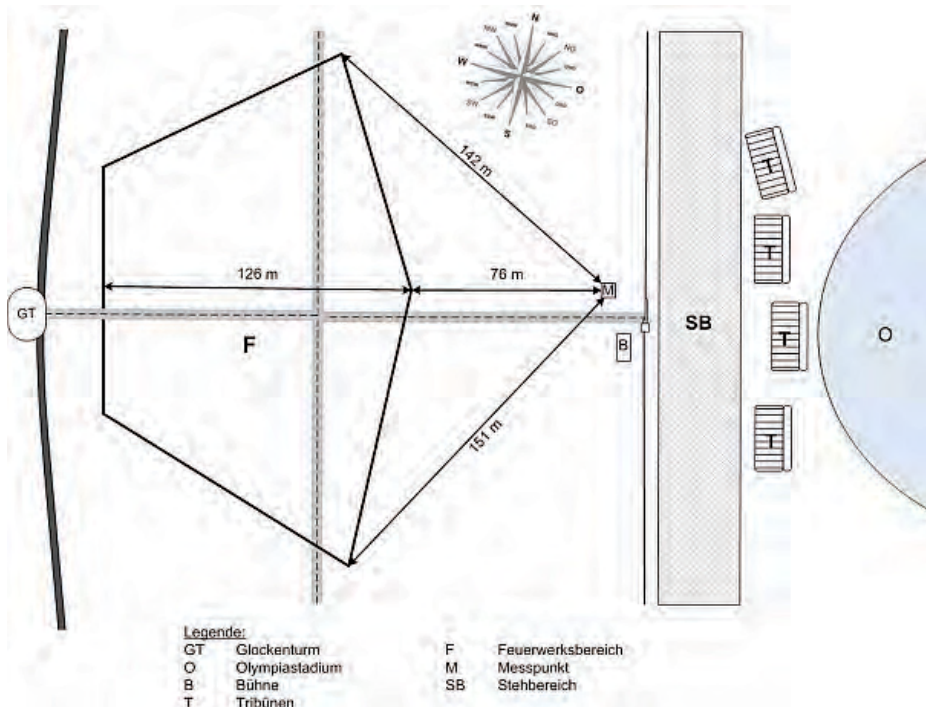


Abbildung 11: Karte des Maifeldes in Berlin, Deutschland, während der Pyronale® 2009

3.7.3 Pyromusikale® 2009

Die Pyromusikale® 2009 fand im Zeitraum vom 09. bis 11. Juli 2009 auf dem ehemaligen Flughafen Tempelhof in Berlin, Deutschland, statt. Eine Karte des Areal ist in Abbildung 12 dargestellt. Insgesamt gab es neun Feuerwerke mit einer Dauer von je ca. 20 Minuten, drei Hanabi Feuerblumen und ein Lichterbild (ca. 60 s). Der Abschussplan ist in Tabelle 8 dargestellt, wobei nur zwei der drei Hanabi in der Luft detonierten, die dritte reagierte auf dem Boden. Der Messpunkt wurde nach dem ersten Tag aufgrund der herrschenden Windbedingungen und des geringeren Abstands zum regulären Feuerwerksbereich gewechselt. Wie aus der Karte ersichtlich waren Westwinde zum Erfassen der Feuerwerksemission an beiden Messpunkten erforderlich. Für kontinuierliche Gasanalysen wurde das portable FTIR Spektrometer Gaset DX-4000N der Firma Ansyco verwendet. Die Aerosolmessungen wurden mit zwei verschiedenen Geräten mit überlappenden Messbereichen durchgeführt; zum einen mit dem EEPS 3090 der Firma TSI und zum anderen mit dem OPC 1.108 der Firma Grimm. So konnte ein Messbereich von 5,6 nm bis 20 µm abgedeckt werden. Außerdem wurden Windrichtung und -stärke kontinuierlich mit einem Flügelradanemometer und einem Windrichtungsanzeiger in einer Höhe von 2 m mit einer Frequenz von 1 Hz gemessen. In Kooperation mit dem Deutschen Wetterdienst wurde das SODAR DSDPA90-64 der Firma Metek ungefähr mittig auf dem Gelände aufgestellt. Damit wurden die Windrichtungen und -stärken in 20 m-Schritten vertikal von 20 m bis zu einer Höhe von 280 m mit einer Frequenz von 1900 Hz aufgezeichnet und als Mittelwerte über 10 Minuten angegeben. Schalldruckmessungen wurden mit dem real-time Analysator Type 830 der Firma Nortronic und einem Mikrofon des Typs 4190 der Firma B&K durchgeführt. Für die drei Hanabi Feuerblumen wurde die Steig-, Effekt- und Rückfallhöhe mit dem Gerät der Firma Dr. Clauß Bild- und Datentechnik GmbH bestimmt. Die Temperaturverläufe wurden mit dem Datenlogger PCE-T295 und zwei Thermofühlern vom Typ K aufgezeichnet. Luftdruck und -feuchte wurden an der kalibrierten Wetterstation 35.1045.IT der Firma TFA Dostmann/Wertheim abgelesen.

3. Experimentelles

Tabelle 8: Abschussplan während der Pyromusikale® 2009 auf dem ehemaligen Flugplatz Tempelhof in Berlin, Deutschland

	Uhrzeit	Event	Dauer
Donnerstag, der 09.07.2009	22:32–22:33	Feuerbild	1 min
	22:34–22:40	erstes Feuerwerk	6 min
	22:40	3 × Hanabi	1 min
	22:43–22:51	Abschlussfeuerwerk	8 min
Freitag, der 10.07.2009	21:51–22:11	erstes Feuerwerk	20 min
	22:14–22:35	zweites Feuerwerk	21 min
	22:40–23:00	drittes Feuerwerk	20 min
Samstag, der 11.07.2009	21:48–22:08	erstes Feuerwerk	20 min
	22:11–22:32	zweites Feuerwerk	21 min
	22:35–22:56	drittes Feuerwerk	21 min
	23:00–23:11	Abschlussfeuerwerk	11 min

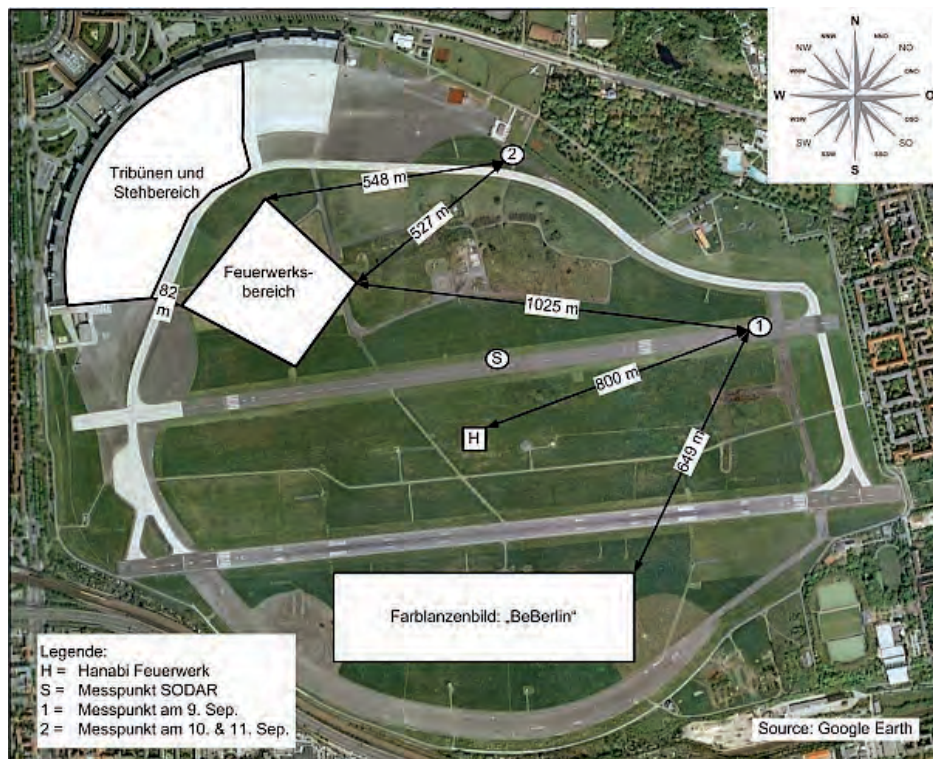


Abbildung 12: Karte des ehemaligen Flughafens Tempelhof in Berlin, Deutschland, während der Pyromusikale® 2009

3.8 Indoor-Messungen

3.8.1 ADAC Super-Motocross 2008

Am 15. und 16. November 2008 wurde in der Martin-Schleyer-Halle in Stuttgart, Deutschland, das ADAC Super-Motocross 2008 zelebriert. Eingeleitet wurden beide Tage durch ein neunminütiges Eröffnungsfeuerwerk in der Halle, wobei das Feuerwerk an beiden Tagen identisch war. Eine schematische Darstellung der Halle ist in Abbildung 13 zu sehen. Darin ist zu erkennen, dass der Vorführungsbereich rundherum von Zuschauertribünen umgeben war. Der Messpunkt lag am oberen Ende der Tribünen direkt unter einer Ansaugöffnung der Ventilation. Der Luftzustrom wurde ausschließlich über die Hallentüren realisiert. Mit einem Gesamtvolumen von ca. 200 000 m³ und einer Ventilationsleistung von ca. 446 000 m³/h wurde ein ungefähre Luftaustausch von 2,2 h⁻¹ erreicht. Am ersten Messtag (14. November 2008) war die Lüftung ab- und am zweiten Messtag (15. November 2008) eingeschaltet. Für die beiden Eröffnungsfeuerwerke wurden die pyrotechnischen Artikel für den Indoor-Bereich auf dem Grundniveau direkt vor den Zuschauern und teilweise von der Deckenkonstruktion gezündet, so dass der geringste Sicherheitsabstand ca. 10 m betrug. Dabei wurden Höhenblitze, drehende Effekte, Blitzlichter, fallende Feuereffekte, Wasserfälle, Theaterknaller, Kanonenschläge, Feuertöpfe, Seilraketen, Blinklichter und Fontänen verwendet. Alles in allem wurden insgesamt 212 pyrotechnische Artikel für den Indoor-Bereich mit einer Nettoexplosivstoffmenge von 4,2 kg umgesetzt. Zusätzlich wurde das Indoor-Feuerwerk mit gasbetriebenen Flammenprojektoren unterstützt. Für kontinuierliche Gasanalysen wurde das portable FTIR Spektrometer Gasmet DX-4000N der Firma Ansyco verwendet. Die Aerosolmessungen wurden mit dem OPC 1.108 der Firma Grimm realisiert. So konnte ein Messbereich von 300 nm bis 20 µm abgedeckt werden. Die Temperaturverläufe wurden mit dem Datenlogger PCE-T295 und zwei Thermofühlern vom Typ K aufgezeichnet, Luftdruck und -feuchtigkeit wurden an der kalibrierten Wetterstation 35.1045.IT der Firma TFA Dostmann/Wertheim abgelesen.

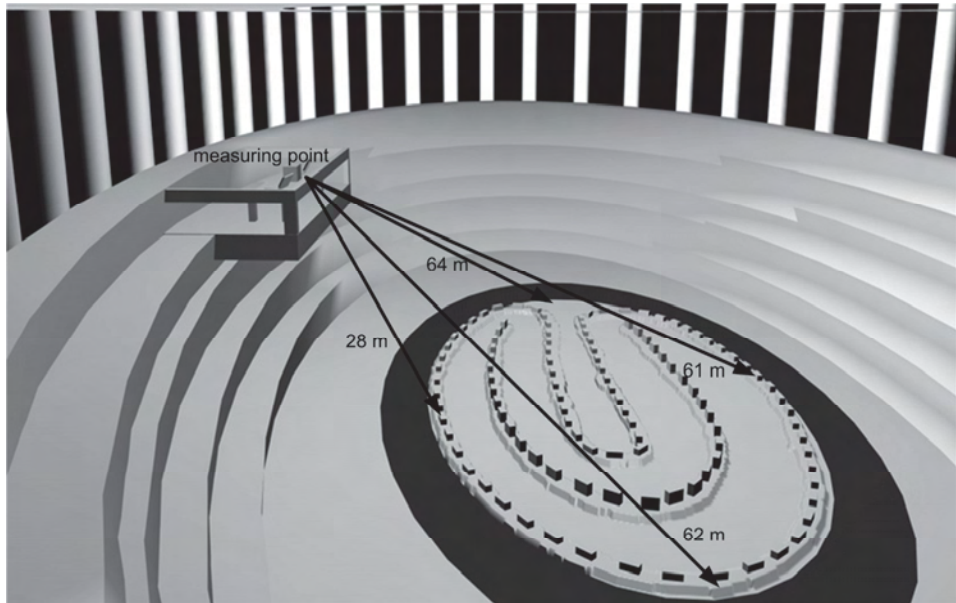


Abbildung 13: Karte der Martin-Schleyer-Halle in Stuttgart, Deutschland, während der ADAC-Super-Motocross Veranstaltung 2008

3.8.2 Friedrichstadtpalast 2009

Am 06.07.2009 wurden verschiedene pyrotechnische Gegenstände für den Indoor-Bereich im Friedrichstadtpalast in Berlin, Deutschland, abgebrannt und die entstandenen Emissionen gemessen. Um ein Vermischen der Bühnenluft mit der Zuschauerluft zu vermeiden, sind zwei verschiedene Lüftungssysteme installiert. Bei der Bühnenventilation wird unmittelbar hinter dem Vorhang zwischen der Vor- und der Hauptbühne frische Luft vertikal in Richtung des Bühnenbodens mit einem Volumenstrom von max. 25 000 m³/h zugeführt und am hinteren Ende der Hauptbühne an der Decke abgesaugt. Dadurch wird eine bühneneigene Zirkulation erreicht (siehe Abbildung 14). Die Saalventilation wird angetrieben von zwei identischen Ventilatoren mit einem Volumenstrom von jeweils max. 36 000 m³/h. Die Frischluft wird dabei, mit Ausnahme der ersten zwei Sitzreihen, aus den Rückenlehnen der Sitze geblasen und von insgesamt 26 Punkten an der Decke verteilt abgesaugt. Es fanden drei verschiedene Messungen statt. Beim ersten Versuch wurde auf der bis zur Vorbühne ausgefahrenen Eisfläche (ca. 250 m²) ein Liter Spiritus in einer ca. 15 m langen Linie entzündet (siehe Abbildung 15 links). Emissionsmessungen wurden dabei in der vordersten Reihe ganz links bei den Stellplätzen für Rollstuhlfahrer durchgeführt. Beim zweiten Versuch wurden fünf Mg-Flare rot parallel bei abgeschalteter Lüftung gezündet. Nach 10 Minuten wurde die Lüftung

auf der Bühne mit 50%iger Leistung eingeschaltet. Alle weiteren Versuche fanden bei einer typischen Einstellung für eine Vorführung inklusive dem Einsatz von pyrotechnischen Artikeln statt. Die Saalventilation wurde dabei auf 100 % geschaltet und die Bühnenventilation auf 100% Abluft und 50 % Zuluft. Dadurch sollte ebenfalls verhindert werden, dass Rauchschwaden von der Bühne in den Zuschauerbereich gelangen. Der Messaufbau für alle Versuche mit pyrotechnischen Gegenständen für Indoor ist in Abbildung 15 (rechts) zu sehen. Die pyrotechnischen Artikel wurden in einer Reihe auf dem hinteren Teil der Hauptbühne gezündet und die Messapparaturen waren direkt unter dem Lufteinlass hinter dem Vorhang auf der Hauptbühne in einem Abstand von 10 m zu dem Abbrandort lokalisiert. Die dabei verwendeten Artikel sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Für kontinuierliche Gasanalysen wurde das portable FTIR Spektrometer Gasmet DX-4000N der Firma Ansyco verwendet. Die Aerosolmessungen wurden mit zwei verschiedenen Geräten mit überlappenden Messbereichen durchgeführt; zum einen mit dem EEPS 3090 der Firma TSI und zum anderen mit dem OPC 1.108 der Firma Grimm. So konnte ein Messbereich von 5,6 nm bis 20 μm abgedeckt werden. Die Probennahmehöhe für alle Messungen war 160 cm um die Atemhöhe der Darsteller zu simulieren. Die Temperaturverläufe wurden mit dem Datenlogger PCE-T295 und 2 Thermofühlern vom Typ K aufgezeichnet, Luftdruck und -feuchte wurden an der kalibrierten Wetterstation 35.1045.IT der Firma TFA Dostmann/Wertheim abgelesen.

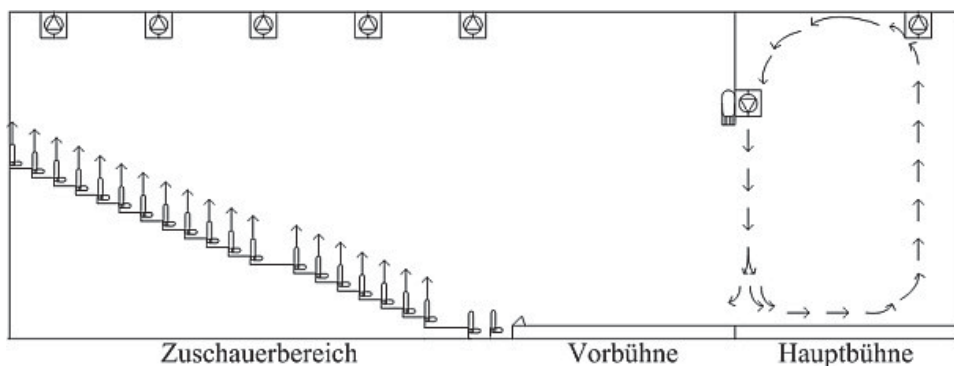


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Vorführraumes inklusive den Ventilationen im Friedrichstadtpalast in Berlin, Deutschland

3. Experimentelles

Tabelle 9: Verwendete pyrotechnische Artikel für den Indoor-Bereich im Friedrichstadtpalast in Berlin, Deutschland

Effekttyp	Farbe	Anzahl	raucharm	Effektzeit [s]	Effekthöhe [m]
Mg-Flare	rot	5		45	0,2
Figurenlichter	grün	18	x	60	0,2
Lanzenlichter	rot	8		60	0,2
Vulkan	silber rot	10	x	60	3,5
Fontäne 1	silber rot	9		15	2,5
Fontäne 2	silber	10		45	1,5
Fontäne 3	silber	10		15	2,5
Fontänenmix	silber	6	x	≤10	≤8
Jetfontäne 1	silber	9		0,25	2
Jetfontäne 2	silber	9		1,5	2
Jetfontäne 3	silber	7		0,5	6
Eisfontäne	silber	10		60	3
Wasserfall	silber	10		20	10 (fallend)
Flammensäule 1	/	11		5	2
Flammensäule 2	/	11		5	2,5
Airburst	silber	5		2	/
Blitzknall 2K	/	1g		1	/

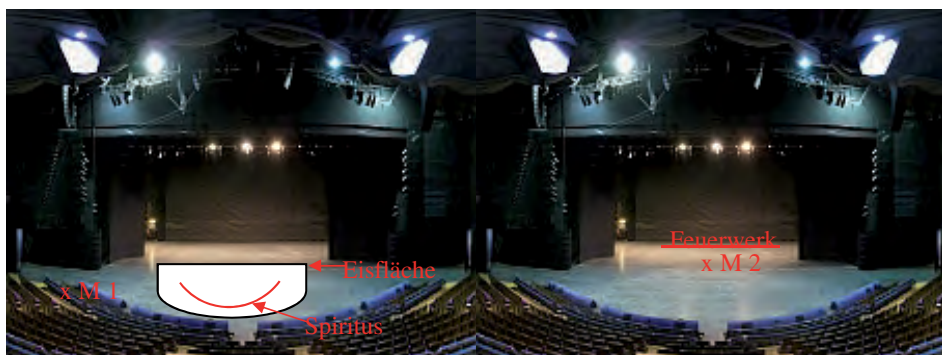


Abbildung 15: links: Versuch 1 mit einem Liter Spiritus auf der ausgefahrenen Eisfläche auf der Vorbühne (M 1 = Messpunkt 1); rechts: Versuch 2 mit der Anordnung für alle Versuche mit pyrotechnischen Gegenständen für Indoor im Friedrichstadtpalast 2009 (M 2 = Messpunkt 2)^[93]

3.9 Messkammer

Ein wichtiger Teil dieser Arbeit war es, eine Messkammer mit definierten Bedingungen zu konstruieren, um die entstehenden Emissionen beim Abbrand von pyrotechnischen Gegenständen aus dem Bühnen- und Theaterfeuerwerk parallel und reproduzierbar ermitteln zu können.

3.9.1 Planung, Bau und Optimierung

Die grundlegende Planung wurde im Rahmen einer Diplomarbeit^[23] durchgeführt und der Korpus aufgestellt. Als erste Baumaßnahme während der Promotion wurde ein Abzugsschlauch aus flexiblem Stahl an der Decke der Messkammer installiert und die Lüftungsstärke durch Variation der Leistung des Abzugventilators RR100A der Firma Helios bestimmt. Dazu wurde vor dem Ventilator in einem 1 m langen Stahlrohr mittig mit dem Thermoanemometer 405 der Firma testo der Luftstrom bei zehn verschiedenen Abluftleistungen ermittelt. Als Ergebnis dieser Messungen wurden alle folgenden Experimente mit der maximalen Lüftungsleistung von $110 \text{ m}^3/\text{h}$, was einer Luftwechselrate von 50 h^{-1} entspricht, durchgeführt. Unter Luftwechselrate versteht man das Verhältnis des stündlich in einem Raum zugeführten Luftvolumenstromes, bezogen auf das Raumvolumen.^[94] Weiterhin wurden insgesamt drei Edelstahlrohre auf der rechten Seite der Kammer in den Höhen 10 cm, 170 cm und 300 cm mittig der Kammerbreite angebracht. Die Rohre hatten eine Länge von 80 cm, wovon 40 cm innerhalb der Messkammer waren, so dass aus den Flächenmittelpunkten dieser Höhen Proben genommen werden konnten. An allen drei Rohren wurde seriell voneinander die FTIR Gasmet Dx4000N angeschlossen, um die entstehenden Reaktionsgase zu ermitteln. Ziel dieser Untersuchungen war es, herauszufinden, ob ein Unterschied der Gaszusammensetzung bei homogener Durchmischung in Bodennähe, mittig der Kammer oder knapp unter der Decke vorliegt. Für diese Vorversuche wurde die Farblanze blau verwendet, da diese eine ausreichende Menge an Partikeln und Gasen ohne zusätzliche Schubwirkung, wie beispielsweise bei einer Fontäne, freisetzt. Auf der linken Seite der Messkammer wurden für Aerosolmessungen drei Edelstahlrohre in einer Höhe von 200 cm gleichmäßig auf die Kammerbreite verteilt montiert. Diese Rohre ragten ebenfalls 40 cm tief in die Kammer und dienten zum Schutz der speziellen leitfähigen Silikonschläuche mit denen die Aerosolproben abgesaugt wurden. Um die Verluste durch Adsorption oder Koagulation beim Probentransport von der Kammer zum Messinstrument möglichst gering zu halten, wurden die leitfähigen Silikonschläuche kurz und kurvenfrei gehalten. Ein eigens dafür konstruierter Messwagen bot Platz für den Fast Mobility Particle Sizer (FMPS) 3091

3. Experimentelles

der Firma TSI, den Optical Particle Counter (OPC) 1.108 der Firma Grimm und den Niederdruckimpaktor LPI der Firma Dekati. Das FMPS (siehe Anhang Abbildung 122) hat einen Messbereich von 5,6–560 nm, einen Probenvolumenstrom von 10 l/min, eine Messfrequenz von 1 Hz und insgesamt 32 Größenkanäle. Die Auswertung erfolgte mit der Software Fast Mobility Particle Sizer Software (V 3.1.0). Wenn nicht anders diskutiert, wurden diese Parameter für alle folgenden Untersuchungen mit dem FMPS verwendet. Aufgrund der zeitweise sehr hohen Partikelkonzentrationen während der Versuche wurden für das FMPS zunächst alle Partikel $\geq 1 \mu\text{m}$ mit einem Zyklonimpaktor herausgefiltert und der übrige Probenstrom 1:3000 verdünnt. Die Verdünnung erfolgte mehrstufig (1:10 + 1:300) mit den Kapillarverdünnern DIL 550 der Firma TOPAS (siehe Anhang Abbildung 125). Für das OPC 1.108 wurde der Probenstrom mehrstufig (1:10 und 1:100 = 1:1000) mit den Kapillarverdünnern DIL 550 der Firma TOPAS verdünnt. In Abbildung 16 ist der Aufbau der Messkammer schematisch dargestellt. Der Niederdruckimpaktor LPI (siehe Anhang Abbildung 124) konnte Partikel in 13 Stufen größen aufgelöst sammeln. Die Zuordnung der aerodynamischen Cutpoints $D_{50\%}$ der Stufen des LPI sind in Tabelle 10 dargestellt. $D_{50\%}$ bedeutet dabei, dass 50% der Partikel mit diesem Durchmesser auf der Stufe abgeschieden werden.

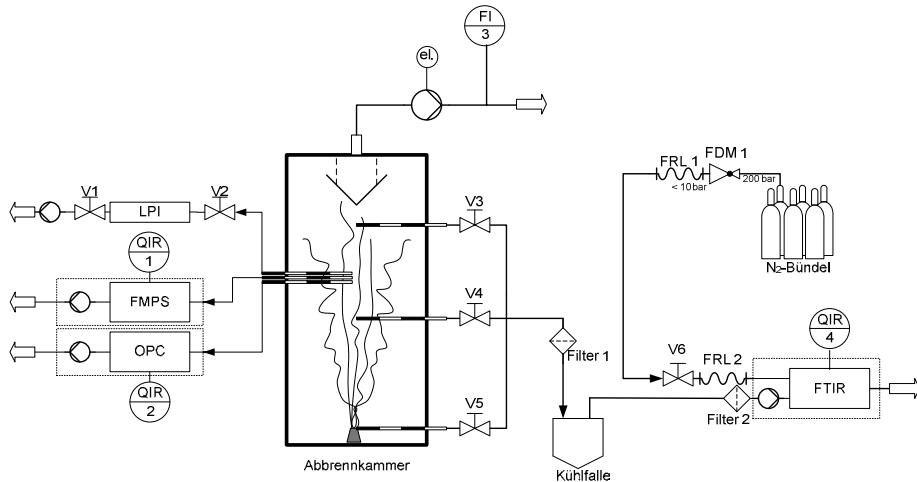


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Messkammer

Tabelle 10: Darstellung der 13 Stufen des Niederdruck Impaktors LPI mit den dazugehörigen aerodynamischen Cutpoints, bei denen 50 % der Partikel dieser Größe abgeschieden werden

Stufe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$D_{50\%}$ [μm]	0,03	0,06	0,1	0,2	0,3	0,4	0,7	1,1	1,8	2,7	4,3	7,0	10,0

3.9.2 Messungen von diversen pyrotechnischen Gegenständen aus dem Bühnen- und Theaterfeuerwerk

Alle Experimente an der Kammer wurden bei einer Luftwechselrate von 50 h^{-1} durchgeführt, die Gasmessungen fanden in einer Höhe von 170 cm (Kammermitte) statt. Der pyrotechnische Gegenstand wurde mittig auf dem Kammerboden platziert, die elektrischen Anzünder mit der gesicherten Spannungsquelle verbunden und die Kammer verschlossen. Für den Abbrand der Bengalfener Prometheusfeuer grün und Theaterfeuer grün wurden jeweils 50 g des Effektsatzes aus dem Vorratsbehälter abgewogen und in ein U-Profil aus Edelstahl überführt. Gezündet wurde in diesen Fällen mit einem Sicherheitssturmstreichholz (Zusammensetzung siehe Tabelle 11). Als erstes wurde der Niederdruckimpaktor LPI zusammengesetzt und alle 13 Stufen mit porenfreien Polycarbonatmembranfiltern bestückt. Diese Membranfilter wurden zuvor zwei Tage lang in einem Klimaschrank bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$, 50 % rel. Luftfeuchte und 1013 hPa konditioniert und anschließend mit der Ultrafeinwaage UMX2 dreifach eingewogen. Vor jeder Benutzung erfolgten eine automatische Justierung der Empfindlichkeit der Waage im FACT (*engl.* Fully Automatic Calibration Technology) Modus sowie ein interner Test der Genauigkeit mit einem Referenzwägestück. Nach dem Zusammenbau des LPI wurde ein Test auf Dichtheit durchgeführt. Dazu wurde der Probeneinlass luftdicht verschlossen und die Vakuumpumpe eingeschaltet. Beim Erreichen des Enddrucks der Pumpe wurde das Pumpenventil geschlossen. Um einen positiven Nachweis der Dichtheit zu erhalten, sollte der Druckanstieg unter 10 mbar/min liegen. Das dichte Impaktorsystem wurde belüftet und über eine Schlauchschelle an die Kammer angeschlossen. Die Beladungszeit wurde im Rahmen eines Vorversuches auf 30 s festgesetzt, da dadurch einerseits eine Überladung des Membranfilters ($m \geq 1 \mu\text{g}$, Herstellerangaben) im Größenbereich mit den maximalen emittierten Massen vermieden und andererseits genügend Masse in den anderen Größenbereichen gesammelt werden konnte. Die Arbeiten mit dem LPI (Vorbereitungen, Probennahmen, Auswiegen) wurden im Rahmen einer Diplomarbeit^[4] getätigt. Nach dem Nachweis der Dichtheit des LPI wurden die Messungen am FTIR, FMPS und OPC gestartet und nach ca. 60 s Vorlaufzeit zur Aufzeichnung des Untergrundes erfolgte

3. Experimentelles

die Zündung. Nach 30 s wurde die Probenahme mit dem LPI beendet, indem die Ventile V1 und V2 verschlossen wurden (siehe Abbildung 16). Die Messzeit bei den restlichen Geräten variierte je nach verwendetem Produkt bis zur Herstellung der Basiswerte, sie betrug jedoch immer mindestens 15 Minuten. Die beladenen Membranfilter aus dem LPI wurden erneut zwei Tage lang im Klimaschrank konditioniert und mit derselben Ultrafeinwaage ausgewogen. Die Probenahme mit dem LPI erfolgte einmal pro pyrotechnischem Artikel (siehe Tabelle 9). Die Emissionsmessungen mit dem FMPS, dem OPC und dem FTIR wurden jeweils mindestens dreimal durchgeführt.

Tabelle 11: Inhaltstoffe der Sicherheitssturmstreichhölzer (Herstellerangaben)

Reibekopf	Bengalsatz
KClO ₃ (61%), K ₂ Cr ₂ O ₇ (2%), S (2%), Glaspulver (20%), Tier. Leime (11%), Farbstoff (4%)	KClO ₃ (60%), K ₂ Cr ₂ O ₇ (4%), Pb ₃ O ₄ (10%), S (4%), Glaspulver (6%), Harz (5%), Dextrin (11%)

3.9.3 Chemische Analyse der emittierten Aerosole

Alle Versuche zur chemischen Analyse der beladenen Membranfilter wurden im Rahmen einer Diplomarbeit^[4] getätigt. Dazu wurden bei Vorversuchen mehrere Methoden getestet und mit der am besten geeigneten die systematische Analyse aller gesammelten Proben durchgeführt.

Zunächst wurde mittels der ED μ -RFA MikroTAX ein qualitatives Screening der beladenen Membranfilter durchgeführt. Die für eine quantitative Auswertung notwendigen Kalibrierdaten waren für die Probenform (feine Pulver) nicht vorhanden. Wegen des zerstörungsfreien Charakters dieser Methode konnten die gemessenen Proben im Nachhinein für eine weitere chemische Analyse verwendet werden, wodurch ein direkter Vergleich der Analysenergebnisse möglich war. Zum einen wurde durch das Vermessen mehrerer Beladungspunkte auf einem Membranfilter (siehe Abbildung 17) auf die Homogenität innerhalb einer Größenstufe geprüft. Zum anderen wurden je ein leicht und ein stark beladener Membranfilter der regulären Fontäne silber-rot und der raucharmen Fontäne silber vermessen und verglichen. Um die leichteren Elemente (Ordnungszahl 11 bis 13) detektieren zu können, wurde mit Helium als Messgas gearbeitet. Vor Messbeginn wurde zur Kalibrierung ein Spektrum eines Eisen-Referenzstandards aufgezeichnet und mit den Literaturdaten abgeglichen. Anschließend wurde der Membranfilter unter dem Messkopf

platziert. Es wurde je ein Linescan, eine Messreihe mehrerer Punkte entlang einer Linie, mit drei bis sechs Punkten für zwei Beladungen pro Membranfilter mit einer Messdauer von 60 s/Punkt durchgeführt.

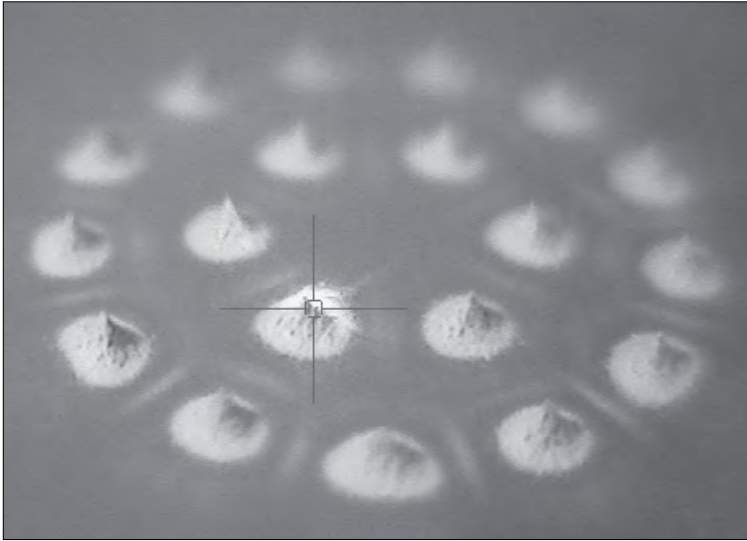


Abbildung 17: Aufnahme des Sensorkopfes der ED μ -RFA von einem beladenen Membranfilter mit Zielfadenkreuz für den Messpunkt^[4]

Des Weiteren wurde das ICP-OES IRIS Advantage mit der Ofeneinheit ETV-4000 verwendet. Dabei wurden die Proben auf die Elemente Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na und Zn untersucht. Da die Größe des zu analysierenden Objektes gerätebedingt begrenzt war, konnten nur Ausschnitte des Membranfilters, sogenannte Spots, untersucht werden. Diese Spots wurden mit Hilfe einer Handstanze mit einem Durchmesser von 2 oder 3 mm aus dem Membranfilter gestanzt. Die dabei aufgewendete Kraft betrug 400 N. Der Spot wurde auf einem Graphitsschiffchen eingewogen und in den Probensteller mit 50 Plätzen gelegt. Zur Kalibrierung wurde der Multielementstandard IV der Firma Merck in verschiedenen gehaltsspezifischen Volumina auf Graphitsschiffchen dotiert und auf einem Thermoelement getrocknet. Die Graphitsschiffchen wurden in die Ofeneinheit eingeführt und dort mit einem Temperaturprogramm verdampft. Um eine vollständige Freisetzung der Analyten zu erreichen, wurde während der Atomisierung FREON R12 als Reaktionsgas zugemischt. Da diese Methode normalerweise für die Ultrapurenanalytik eingesetzt wird, mussten für die Auswertung weniger empfindliche elementspezifische Detektionslinien herausgesucht werden.

3. Experimentelles

Eine Variation der eben genannten Methode war die Verwendung der ICP-OES 725 ES. Da diese Methode flüssige Proben voraussetzt, wurden die Proben mittels eines sauren Aufschlusses, bestehend aus 5 ml Salpetersäure (p. a., 65%), 3 ml Salzsäure (p. a., 32%) und 2 ml Schwefelsäure (p. a., 97%), in der Mikrowelle Multiwave 3000 gelöst. Das verwendete Temperaturprogramm war wie folgt:

- 10 Minuten heizen mit 1200 W,
- 30 Minuten halten bei 60 bar Innendruck,
- 30 Minuten abkühlen.

Die Kombination aus Säuren und Temperaturprogramm waren vom Hersteller empfohlene Einstellungen für das Lösen von Metalloxiden.

Als erstes wurden Salz- und Salpetersäure in einem Teflongefäß vorgelegt und der Membranfilter dazugegeben. Nach dem Abreagieren der Lösung wurde die Schwefelsäure zugesetzt, das Gemisch vorsichtig geschwenkt und anschließend für zehn Minuten unter einem Abzug stehengelassen. Die abgekühlten Teflongefäße wurden verschlossen und in eine Schutzummantelung eingebettet. Je acht davon wurden in einem Rotor in die Mikrowelle eingesetzt. Nach dem Verschluss dieser wurde das Programm gestartet. Nach Beendigung des Programms wurde der Rotor unter einem Abzug vorsichtig entlüftet. Die erhaltenen Lösungen wurden in Kolben überführt und mit destilliertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Alle Teflongefäße wurden nach jedem Durchgang mit 10 ml Salpetersäure (p. a., 65 %) durch ein 30-minütiges Programm regeneriert. Anschließend wurde eine gehaltsspezifische Kalibrierungsreihe, bestehend aus dem Multielementstandard IV und dem Titanstandard, sowie die Proben mittels eines Autosamplers mit der ICP-OES qualitativ und quantitativ dreifach vermessen.

Die letzte getestete Methode war die REM-EDX. Hierfür wurden alle 13 Stufen der Bühnenfontäne silber-rot und der Fontäne silber raucharm untersucht und verglichen. Die Proben wurden auf eine spezielle Klebefolie aufgebracht und mit Kohlenstoff bedampft. Insgesamt konnten neun Proben auf einen Probenteller platziert und in das Hochvakuum der REM überführt werden. Zusätzlich wurde mit der im Gerät integrierten EDX stichprobenartig eine qualitative Analyse eines zuvor festgelegten Areal durchgeföhrt.

3.9.4 Bestimmung der Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Zur qualitativen Bestimmung eventuell enthaltener PAK in den Aerosolen wurden alle Aerosole mit Hilfe des Gasprobennehmers G190 der Firma Honold Umweltmesstechnik auf

Quarzmikrofaserfiltern T 293 (Ø 50 mm) gesammelt und analysiert. Dazu wurden über einen leitenden Silikonschlauch auf der linken Seite der Messkammer in einer Höhe von 200 cm Proben gezogen. Alle Aerosole mit einem Durchmesser $\geq 1\mu\text{m}$ wurden dabei durch einen Zyklonabscheider ausgesondert. Die Beladungszeit betrug 30 s mit einem Luftstrom von 10 l/min, das Gesamtvolumen war demnach 5 l. Es wurden jeweils zwei Filter pro getestetem pyrotechnischem Gegenstand verwendet, um die Nachweisbarkeit der PAKs zu erhöhen. Die beladenen Quarzfilter wurden in Extraktionszellen eingewogen, die Zellen mit Sand aufgefüllt und mittels beschleunigter Lösemittelextraktion im ASE® der Firma Dionex zweifach mit Toluol (p. a.) extrahiert (T = 150 °C, p = 14 mbar). Das Extrakt wurde auf 1 ml eingengt und gaschromatographisch mit dem GC-2010 der Firma Shimadzu analysiert. Dabei wurde die GC-Säule Agilent DB-5MS mit dem Temperaturprogramm 90 °C (1 Minuten isotherm) → Aufheizen mit 50 °C/min bis 120 °C → Aufheizen mit 5 °C/min bis 310 °C → 310 °C (10 Minuten isotherm) und einer Injektion von 1 μl (splitlos) verwendet. Als Messmodus wurde der SIM-Mode mit Massen der nativen und deuterierten PAKs angewendet. Zusätzlich zu den Proben wurden zur Blindwertbestimmung eine Zelle nur mit Sand und Standard und eine Zelle nur mit Sand gefüllt und unter gleichen Bedingungen vermessen. Die Nachweisgrenzen aller 16 PAK wurden bei jeder Messreihe durch die Bestimmung der Blindwerte ermittelt. Getestet wurden dabei insgesamt 16 pyrotechnische Gegenstände (Fontäne grün und rot, die Bühnenfontäne silber-grün und silber-rot, Fontäne silber raucharm, Vulkan silber raucharm, Wasserfall 15×15, Wasserfall 15s raucharm, Wasserfall 30s raucharm, Mg-Flare blau und rot, Farblanze blau und rot, Blinkfackel rot, Feuerball, Flammensäule).

3.10 Verifizierung der erhaltenen Messdaten aus der Kammer

Mit diesen Messungen sollte ein potentieller Zusammenhang zwischen der Messkammer und einem Vorführungsraum mit bzw. ohne Ventilation hergestellt werden. Dafür wurden in dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau (ohne Ventilation) und im „Kleinen Saal“ der Städtischen Bühnen Münster (mit Ventilation) einige der in der Kammer getesteten pyrotechnischen Gegenstände abgebrannt und die dabei entstehenden Reaktionsgase und -aerosole detektiert.

3.10.1 Ehemaliges Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau

Im ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau, Deutschland, wurden Emissionsmessungen durchgeführt und damit ein Vorführungsort ohne Ventilation simuliert.

3. Experimentelles

Ein Grundriss der Halle ist in Abbildung 18 dargestellt. Die Halle war $20,9 \times 19,2 \times 8,0$ m groß (Volumen $\approx 3200 \text{ m}^3$) und hatte zwei permanent offene Schornsteine und sechs Doppeldachluken, die manuell geöffnet werden konnten. Für alle Versuche mit pyrotechnischen Artikeln wurde die Dachluke 5 geöffnet (siehe Abbildung 18). Zwischen den beiden Deckenstützpfeilern befand sich ein halbkugelförmiges Strömungshindernis mit den Grundmaßen $7,5 \times 4,5$ m und einer maximalen Höhe von 1,5 m. Während der Messungen waren alle Türen und Fenster geschlossen. Die auf in der Abbildung 18 rechte und untere Seite des Raumes waren Außenwände. An der oberen Seite des Raumes befand sich die Werkshalle und links ein Vorraum zum Kesselhaus.

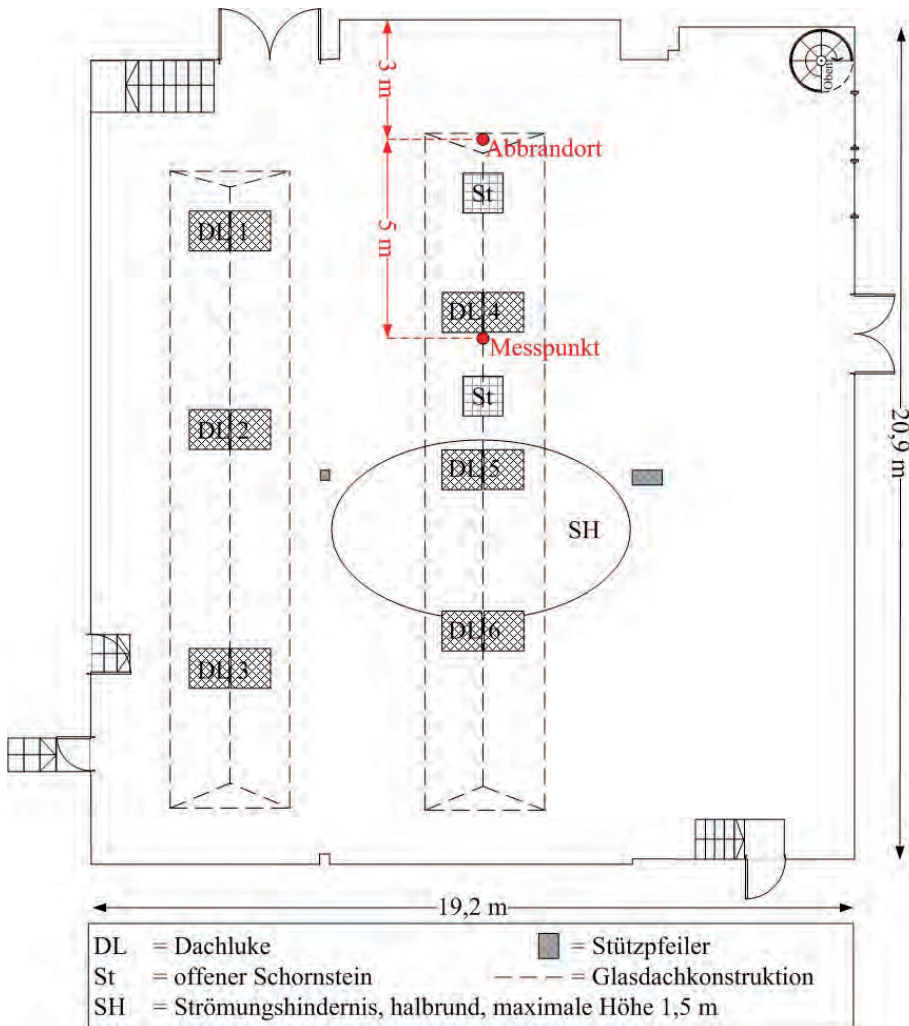


Abbildung 18: Grundriss des ehem. Kesselhauses der Werkshalle 21 in Wildau, Deutschland

Im Rahmen von Vorversuchen wurden in Kooperation mit dem deutschen Wetterdienst die Luftströmungen im Raum mit Hilfe von fünf Ultraschallanemometern WindMaster der Firma Gill mit einer Frequenz von 32 Hz ermittelt und in Mittelwerten über eine Minute angegeben. Eine Skizze aller Messpunkte ist in Abbildung 19 und die dazugehörige Legende in Tabelle 12 dargestellt. Jede der drei Messkampagnen wurde für 30 Minuten einmal mit geöffneter und einmal mit geschlossener Dachluke 5 durchgeführt. Als Referenzwerte wurden die in Baruth aufgezeichneten Wetterdaten verwendet (ca. 35 km süd-südwestlich von Wildau).

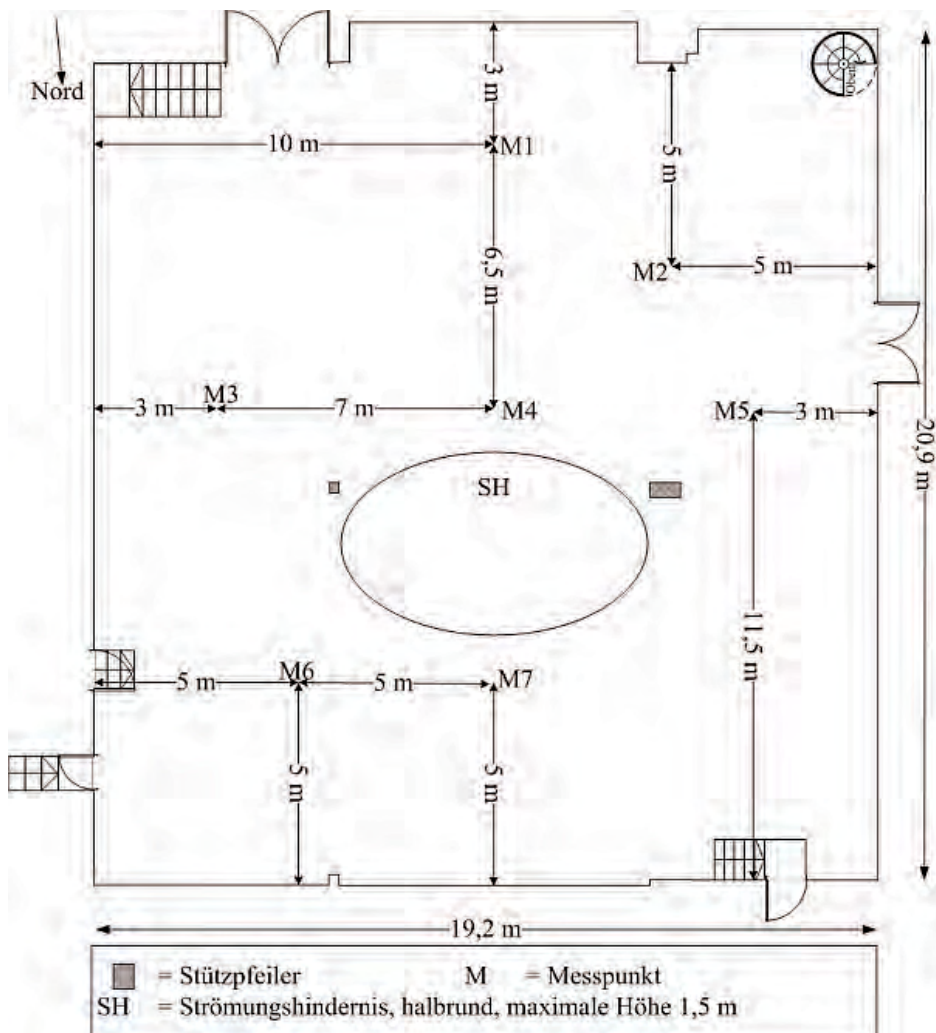


Abbildung 19: Messpunkte der Ultraschallanemometer bei den Strömungsmessungen in dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau, Deutschland

3. Experimentelles

Tabelle 12: Legende zu den Messpunkten bei den Strömungsmessungen in dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau 2011

	Messkampagne 1					Messkampagne 2					Messkampagne 3				
Gerät	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Messpunkt	1	1	1	4	7	4	4	4	3	5	7	7	7	2	6
Messhöhe [m]	6,0	2,7	1,0	0,8	0,8	6,0	2,7	1,0	0,8	0,8	6,0	2,7	1,0	0,8	0,8

In einem weiteren Vorversuch wurden die Reaktionsgase mittels der FTIR an verschiedenen Punkten für einen treibenden (Flammensäule) und einen nichttreibenden (Farblanze, blau) pyrotechnischen Artikel gemessen. Bei einem nichttreibenden Artikel steigen die Emissionen lediglich durch die thermische Energie auf. Bei treibenden werden die Emissionen zusätzlich durch den Ausstoß beschleunigt. Der schematische Versuchsaufbau ist in Abbildung 20 dargestellt.

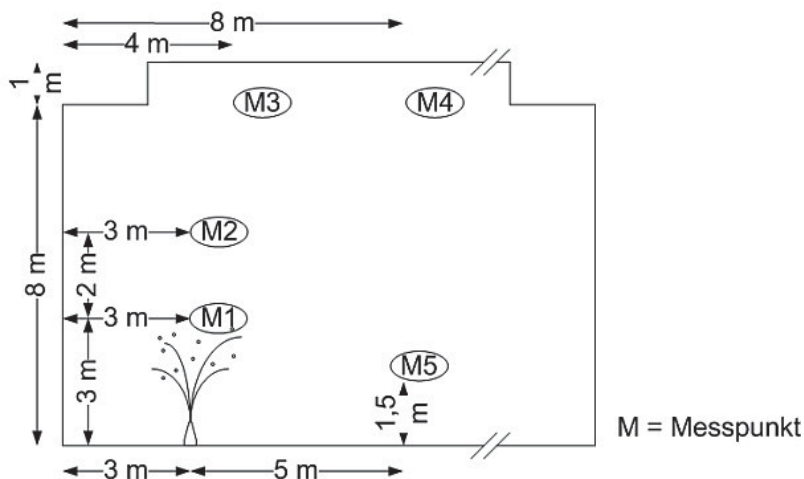


Abbildung 20: Schematischer Schnitt des ehemaligen Kesselhauses der Werkshalle 21 in Wildau, Deutschland, bei den Voruntersuchungen zu den Gasmessungen, 2011

Nach den Vorversuchen wurden die pyrotechnischen Gegenstände mittig dem simulierten Bühnenbereich auf dem Boden abgebrannt und die entstehenden Emissionen am Messpunkt (siehe Abbildung 18) in 1,5 m Höhe gemessen, um die Atemhöhe der Darsteller zu simulieren.

3.10.2 „Kleiner Saal“ der Städtischen Bühnen Münster

Im „Kleinen Saal“ der Städtischen Bühnen Münster, dargestellt in Abbildung 21, wurden vom 02.08.2010 bis 06.08.2010 mehrere Messungen durchgeführt. Der „Kleine Saal“ fasst zwischen 270 und 305 Zuschauer. Die Ventilation erfolgte mittels zwei kombinierten Systemen. Das Erste war eine Umwälzanlage, in der die Luft gereinigt und ein Teil der Gesamtluft durch Frischluft ersetzt wurde. Die Luft wurde dafür durch insgesamt zehn Abzugsschächte (80×40 cm) am Boden der rechten und linken Wand eingesogen und die wiederaufbereitete Luft wurde durch drei große Zuluftschächte (300×50 cm) unter der Decke in Richtung Boden ausgestoßen. Zusätzlich sind an der Decke, versetzt zu den Lufteinlässen der Umwälzanlage, drei Abluftschächte installiert. Die Zuluft wurde dabei durch Zugluft undichter Türen und anderer Öffnungen gewährleistet. Der so entstehende Unterdruck im Raum soll ein potentielles Austreten von Emissionen in die Flure und Fluchtwege verhindern. Für alle Versuche wurde die Umwälzanlage auf Stufe 2 von 2 (ca. 15000 m³/h) und die Abluftanlage auf Stufe 1 von 2 (ca. 1925 m³/h) gestellt, da diese Einstellungen typischer Weise bei einer Vorstellung inkl. Bühnenpyrotechnik verwendet werden. Der Abbrandort wurde nach Absprache mit den örtlichen Effektspezialisten im hinteren Drittel der Bühne festgelegt (5 m Abstand zu den Seiten und 8,5 m Abstand zum hinteren Ende der Bühne), da hier ein genügender Sicherheitsabstand zu den Darstellern und dem Publikum gewährleistet wurde und sich unmittelbar über diesem Bereich eine Abzugsklappe für die Abluft befand. In diesem Bereich werden in einer realen Vorstellung eingesetzte pyrotechnische Gegenstände abgebrannt.

3. Experimentelles

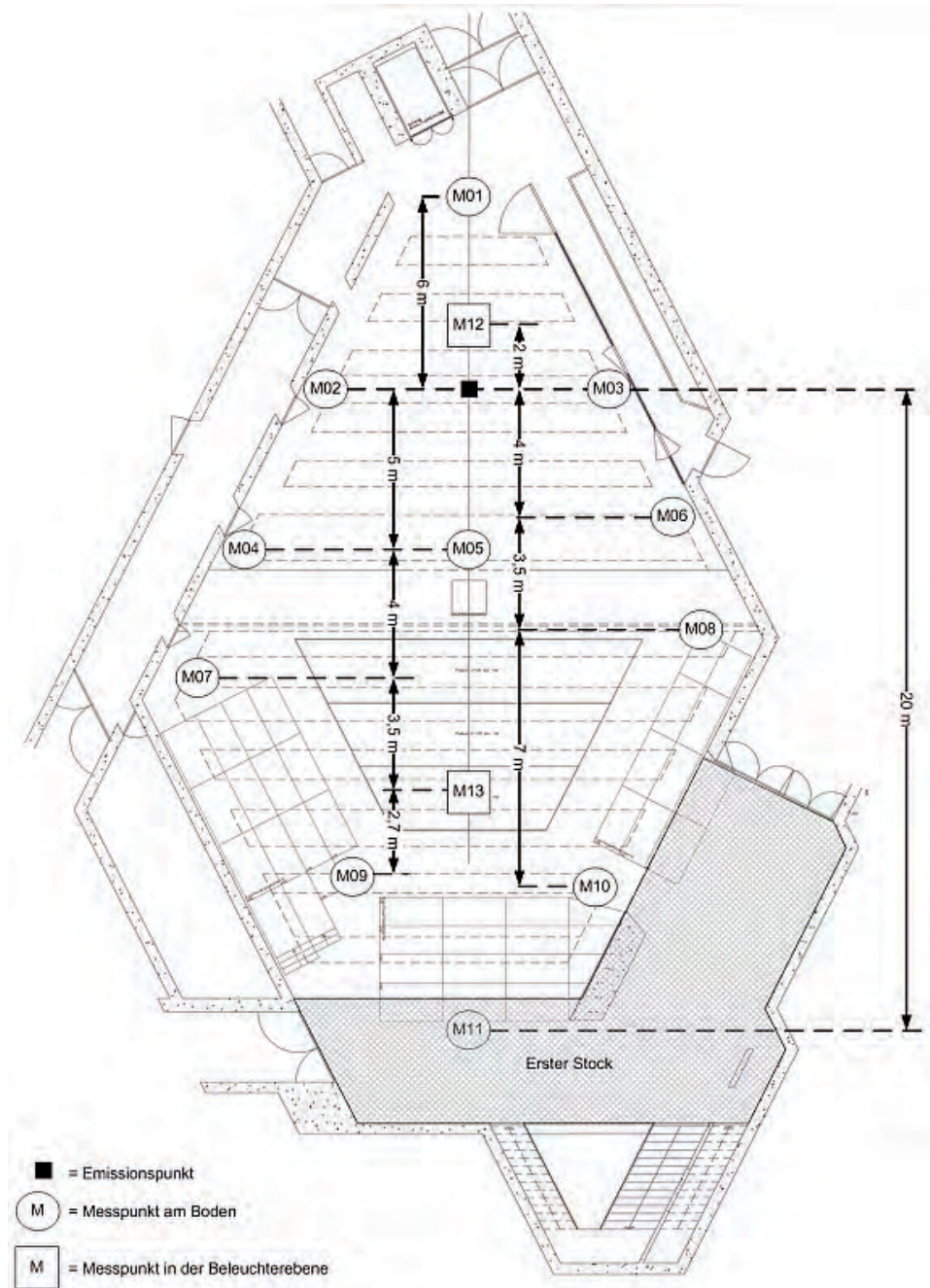


Abbildung 21: Lageplan des „Kleinen Saals“ der Städtischen Bühnen Münster, Deutschland

An den ersten beiden Tagen wurde in Kooperation mit dem IFA (Institut für Arbeitsschutz der deutschen gesetzlichen Unfallversicherung) mit Hilfe eines Tracergassystems die räumliche und zeitliche Veränderung der Raumluft bei einer Exposition durch einen stark emittierenden Gegenstand gemessen. Ziel dieser Messung war es, das Verhalten der austretenden Feuerwerksschwaden im Raum zu simulieren und so die Stärke der Belastung in Abhängigkeit vom Abstand und der Zeit zu ermitteln. Dazu wurde das Gas Schwefelhexafluorid (SF_6 , chemisch und thermisch inert bis $500\text{ }^\circ\text{C}$, farb- und geruchlos, nicht toxisch, ozonschädigend) verwendet. Im Rahmen eines Vorversuches wurde die durchschnittliche Austrittsgeschwindigkeit einer typischen Fontäne mehrfach mit einem Flügelradanemometer ermittelt. Über die Austrittsfläche A und die mittlere Strömungsgeschwindigkeit c konnte der Volumenstrom \dot{V} mit folgender Gleichung^[95] bestimmt werden:

$$\dot{V} = c \cdot A \quad \text{Gleichung 1}$$

Das Gesamtvolumen V_{Ges} an ausgestoßenen Emissionen wurde mit folgender Gleichung^[95] berechnet, wobei t_{Effekt} die Effektdauer war:

$$V_{\text{Ges}} = \dot{V} \cdot t_{\text{Effekt}} \quad \text{Gleichung 2}$$

Als Ergebnis wurde eine Gesamtemission von 8 l in 10 s zum Berechnen der Austrittsgeschwindigkeit und -dauer des Tracergases SF_6 verwendet. Da mit der Anlage maximal eine Strömungsrate von 4 l/min erreicht werden konnte, musste eine Exposition von 2 Minuten erfolgen, um eine äquivalente Menge an Gas ausströmen zu lassen. Da SF_6 schwerer als Luft ist und nicht die thermische Energie wie die Schwaden eines pyrotechnischen Gegenstandes besitzt, wurde das austretende Gas mit Hilfe von Luftdruck in senkrechter Wirkrichtung auf 5 m/s beschleunigt (Druckluftmenge könnte nicht variiert werden, siehe Abbildung 22). Die Konzentrationsanalyse erfolgte mit sechs Einstrahl-Infrarot-Analysatoren vom Typ Miran Saphir 5E (Messbereich: $0\text{--}1000\text{ ppb}$, Genauigkeit: $\pm 50\text{ ppb}$) bzw. 100E (Messbereich: $1000\text{--}10000\text{ ppb}$, Genauigkeit: $\pm 300\text{ ppb}$) von der Firma Foxboro (USA).

3. Experimentelles

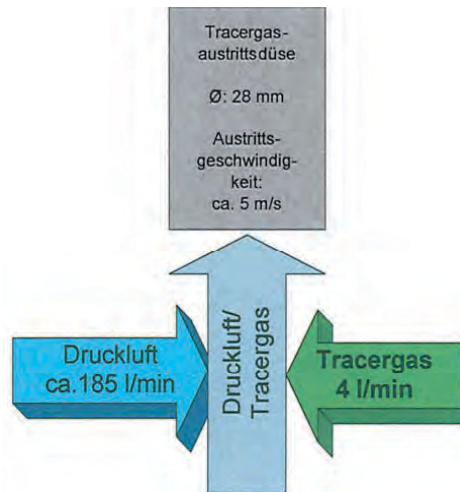


Abbildung 22: Skizze der Tracergasdosierung^[96]

Insgesamt wurden fünf Versuche durchgeführt, wobei der zweite Versuch eine Wiederholung des ersten war. Der vierte Versuch erfolgte über Nacht und diente der Bestimmung der Luftwechselzahlen bei abgeschalteter Lüftung. In den anderen Versuchen wurden die Positionen der Analytoren dahingehend variiert, dass zum Ersten die Bühne (Darsteller), zum Zweiten der Sitzbereich (Publikum) und zum Dritten die Beleuchterebene sowie die Abluftschächte (Techniker) vermessen wurden. Die einzelnen Messpunkte sind in Abbildung 21 zu erkennen. An jedem Analysator wurde parallel die Lufttemperatur und -feuchte detektiert. Die Luftwechselraten an den Messpunkten wurden mit der Konzentrationsabklungsmethode mit folgender Gleichung^[95] berechnet:

$$c_t = c_{t=0} \cdot e^{-\lambda t} \quad \text{Gleichung 3}$$

Mit:

- c_t Tracergaskonzentration zum Zeitpunkt t
- $c_{t=0}$ Tracergaskonzentration zu Beginn des Konzentrationsabfalls
- λ Luftwechselzahl [h^{-1}]
- t Zeit [h]

Durch Anpassen einer Exponentialkurve an den ermittelten Konzentrationsabfall wird die Luftwechselzahl bestimmt.

Vom 04.08.2010 bis einschließlich dem 06.08.2010 wurden an dem Punkt mit der stärksten Belastung, welcher mit Hilfe der Tracergasversuche an den beiden Vortagen ermittelt wurde, Emissionsmessungen beim Abbrand einzelner pyrotechnischer Gegenstände aus dem Bühnen- und Theaterfeuerwerk durchgeführt. Dieser Punkt befand sich 5 m vom Abbrandpunkt entfernt (Messpunkt 5, siehe Abbildung 21). Ein Bild des Messaufbaus auf der Bühne ist in Abbildung 23 dargestellt. Für die Emissionsmessungen wurden pyrotechnische Gegenstände aus dem klassischen Sortiment des Bühnen- und Theaterfeuerwerks abgebrannt. Zum Vergleich wurden auch explizit raucharme pyrotechnische Gegenstände gezündet. Für die Gasuntersuchungen wurde das mobile FTIR-Gerät Gasmeter Dx4000N der Firma Ansyco verwendet. Um den gesamten relevanten Größenbereich bei den Aerosolmessungen von 5,6 nm bis 20 µm zu erfassen, wurde mit zwei Geräten gearbeitet, zum einem mit dem FMPS 3091 der Firma TSI und zum anderen mit dem OPC 1.108 der Firma Grimm. Zusätzlich zu den Gas- und Aerosolkonzentrationen wurden die Schalldrücke der einzelnen Effekte mit dem 2260 Observer der Firma Brüel & Kjaer in 8 m Entfernung ermittelt.



Abbildung 23: Bild des Messaufbaus im „Kleinen Saal“ in den Städtischen Bühnen Münster, Deutschland (1 = Abbrandort, 2 = Aerosolmessungen, 3 = Gasmessungen, 4 = Schalldruckmessungen)

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Bestimmung der Inhaltsstoffe

Die wesentlichen Ergebnisse der Messungen der Inhaltsstoffe sind in Tabelle 13 dargestellt. Dabei entspricht das „Soll“ den Herstellerangaben und das „Ist“ den in dieser Arbeit gemessenen Konzentrationen. Die in der Tabelle jeweilige angegebene eingesetzte Masse bezieht sich auf die Herstellerangaben. Tabelle 14 zeigt den in der Pyrotechnik angewandten Bewertungsmaßstab zur Beurteilung der Ergebnisse. Die Toleranzen sind gerade bei kleineren Mengen sehr hoch, da die pyrotechnischen Sätze in großen Mengen angemischt und dann in kleinen Portionen in den pyrotechnischen Gegenständen verarbeitet werden. Da es sich hierbei um Feststoffgemische handelt, sind diese inhomogen verteilt und können so Diskrepanzen zwischen zwei baugleichen Gegenständen erzeugen, welche die Funktion nicht beeinträchtigen. Unter Anwendung dieses Bewertungsmaßstabes stimmte ein Teil der gemessenen Daten in hinreichender Genauigkeit mit den Herstellerangaben überein. Allerdings gab es auch abweichende Proben.

Es weichen alle gemessenen Elemente der Blinkfackel rot von den Herstellerangaben stark ab. Trotz mehrmaliger Probennahme konnte weder das Aluminium noch das Kalium, welche beide in hohen Konzentrationen hätten vorliegen sollen, nachgewiesen werden. Lediglich Strontium konnte bestimmt werden, allerdings lag der gemessene Wert unter dem des Herstellers. Eine Analyse mit der IC bestätigte die ICP-OES-Messung und ergab, dass statt dem angegebenen Kaliumperchlorat Ammoniumperchlorat mit $28,8 \pm 3,0 \%$ sowie Magnesium statt dem angegebenen Aluminium mit $20,0 \pm 1,0 \%$ enthalten waren. Beim Theaterfeuer grün konnte mit Hilfe der IC kein Chlorat nachgewiesen werden. Nachdem das Bariumnitrat ausgewaschen war, konnte eine weitere schwerlösliche Bariumverbindung qualitativ mit der IC nach einem Soda-Pottasche-Aufschluss nachgewiesen werden. Aufgrund der Schwerlöslichkeit liegt die Vermutung nahe, dass es sich dabei um Bariumsulfat handelte. Zusätzlich konnte Schwefel nachgewiesen werden. Bei der Mg-Flare blau wurde fast ein Viertel weniger Ammoniumperchlorat gefunden als vom Hersteller deklariert. Beim Wasserfall 15s raucharm waren der Magnesium- und Aluminiumgehalt zu gering bzw. nicht nachweisbar. Sowohl beim Wasserfall 30s raucharm als auch bei der Fontäne silber raucharm wurden ungefähr die doppelten Mengen an Ammoniumperchlorat im Vergleich zu den Herstellerangaben detektiert. Bei der Mine rot war das Kaliumperchlorat nur anteilig und das Magnesium gar nicht nachweisbar. Die Fontäne grün enthielt geringfügig mehr Bariumcarbonat als vom Hersteller angegeben. Beim Vulkan silber raucharm konnte mit der

ICP-OES kein Strontium nachgewiesen werden, deswegen wurde der Effektsatz mit der IC untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass 60% mehr Ammoniumperchlorat enthalten war als angegeben. Es konnte kein Nitrat nachgewiesen werden. Da bei der wässrigen Extraktion auch kein Strontium nachgewiesen werden konnte, wurde eine saure Extraktion mit Salzsäure (HCl 32 %, p. a.) durchgeführt. Dabei kam es zu einer Gasentwicklung und Strontium konnte in der Lösung mit ca. 25 % des angegebenen Wertes nachgewiesen werden. Aufgrund der Ergebnisse war davon auszugehen, dass das Strontium nicht wie angegeben als Strontiumnitrat, sondern als Strontiumcarbonat vorlag. Da die Flammensäule laut Herstellerangaben aus 100 % Nitrocellulose bestand, konnten mit der ICP-OES und der IC keine Elemente nachgewiesen werden. Mit dieser Messung wurde lediglich ausgeschlossen, dass andere, nicht angegebene Elemente enthalten waren.

Tabelle 13: Ergebnisse der ICP-OES- und IC-Messungen zur Ermittlung der erfassbaren Inhaltsstoffe in den pyrotechnischen Sätzen, auffällige Proben sind grau hinterlegt

Bezeichnung und Farbe	Element / Ion	Verbindung	Soll [%]	Ist [%]	± [%]	MU [%]	Δs [%]	eingesetzte Masse [g]
Blinkfackel rot	Al	Al	22,0	0,01	±	0,1	-99,9	29,2
	K	KClO ₄	57,0	0,5	±	0,1	-99,2	75,8
	Sr	SrCO ₃ , SrSO ₄	24,0	15,3	±	0,3	-36,5	27,9
	NH ₄ *	NH ₄ ClO ₄	0,0	28,8	±	3,0	99,9	
	Mg*	Mg	0,0	20,0	±	1,0	99,9	
Theaterfeuer grün	Ba	Ba(NO ₃) ₂ , Ba(ClO ₃) ₂	78,6	72,0	±	4,5	-8,1	342,2
	NO ₃ *	Ba(NO ₃) ₂	74,0	72,7	±	4,4	-1,8	329,7
	ClO ₃ *	Ba(ClO ₃) ₂	2,7	0,0	±	0,3	-99,9	12,0
	S**	S	0,0	11,2	±	0,8	99,9	
Prometheusfeuer grün	Ba	Ba(NO ₃) ₂	80,2	78,0	±	0,1	-2,7	402,4
Flare rot	Sr	Sr(NO ₃) ₂	12,1	12,0	±	0,1	-1,0	0,8
Flare blau	Cu	CuO	12,8	11,5	±	0,1	-10,3	1,0

4. Ergebnisse und Diskussion

Bezeichnung und Farbe	Element / Ion	Verbindung	Soll [%]	Ist	±	MU [%]	Δs [%]	eingesetzte Masse [g]
Mg-Flare rot	K	KClO ₄	20,0	20,5	±	0,1	2,5	10,7
	NH ₄ *	NH ₄ ClO ₄	30,0	29,4	±	1,4	-2,0	16,0
	Mg	Mg	12,0	11,5	±	0,1	-4,0	6,4
	Sr	SrCO ₃	13,0	11,4	±	0,1	-12,1	6,9
Mg Flare blau	K	KClO ₄	11,0	11,2	±	0,1	1,5	9,0
	NH ₄ *	NH ₄ ClO ₄	45,0	34,3	±	1,6	-23,9	36,6
	Mg	Mg	4,5	4,7	±	0,1	3,3	3,7
	Al	Al	4,5	4,3	±	0,1	-5,3	3,7
	Cu	CuO	24,0	22,6	±	0,1	-6,0	19,5
Farblanze rot	Sr	SrCO ₃	18,0	16,9	±	0,1	-6,0	1,1
	K	KClO ₄	70,0	70,9	±	0,1	1,3	4,2
Farblanze blau	Cu	CuO	5,8	5,3	±	0,1	-8,4	0,4
	K	KNO ₃ , KClO ₄	74,4	76,1	±	4,2	-2,2	4,5
Bühnenblitz grün	Mg	Mg	48,0	46,7	±	0,1	-2,7	4,8
	Ba	Ba(NO ₃) ₂	42,0	39,6	±	0,1	-5,7	4,2
Bühnen-funkenblitz	K	KNO ₃	8,3	8,4	±	0,1	1,1	0,5
	Mg	Mg	25,7	24,8	±	0,1	-3,4	1,5
	Al	Al	12,8	12,0	±	0,1	-6,9	0,8
	Ba	Ba(NO ₃) ₂	8,3	7,7	±	0,1	-7,1	0,5
Wasserfall 15×15	K	KClO ₄ , K-benzoat	74,4	72,8	±	4,1	-12,3	24,4
	Al	Al	18,6	16,7	±	0,1	-10,1	7,5
Wasserfall 15s raucharm	K	KClO ₄	3,0	3,4	±	0,2	12,0	0,6
	Al	Al	6,5	3,9	±	0,1	-40,0	1,2
	Mg	Mg	1,5	0,01	±	1,7	-99,3	0,3
Wasserfall 30s raucharm	NH ₄ *	NH ₄ ClO ₄	25,0	47,6	±	2,5	90,4	24,7

Bezeichnung und Farbe	Element / Ion	Verbindung	Soll [%]	Ist	±	MU [%]	Δs [%]	eingesetzte Masse [g]
Mine rot	K	KClO ₄	10,0	9,8	±	0,7	-2,0	0,4
	Mg	Mg	42,0	32,3	±	0,1	-23,1	1,5
	Sr	Sr(NO ₃) ₂	38,0	36,3	±	0,1	-4,4	1,3
Bühnenfeuertopf rot	K	KClO ₄	53,0	75,3	±	0,1	42,1	1,7
	Al	Al	3,0	0,01	±	23,2	-99,7	0,1
	Mg	Mg	3,0	2,2	±	0,1	-25,3	0,1
	Sr	SrCO ₃	14,0	11,1	±	0,1	-20,8	0,5
Flammensäule	nicht messbar							
Flammenball	K	KNO ₃	9,9	10,1	±	0,3	1,8	2,8
	Al	Al	9,9	9,7	±	0,1	-1,9	2,8
Fontäne rot	Sr	SrCO ₃	9	6,9	±	0,1	-23	2,7
Fontäne grün	Ba	BaCO ₃	7,9	5,1	±	0,1	-35,2	2,4
Bühnenfontäne silber-rot	K	KClO ₄	4,5	4,6	±	0,2	3,1	0,2
	Mg	Mg	11,1	11,5	±	0,1	3,3	0,5
	Sr	Sr(NO ₃) ₂ , SrCO ₃	44,4	40,3	±	1,1	-8,8	1,9
Bühnenfontäne silber-grün	K	KClO ₄	4,5	4,3	±	0,3	-4,0	0,2
	Mg	Mg	11,1	12	±	0,2	8,3	0,6
	Ba	Ba(NO ₃) ₂	44,5	43,7	±	0,8	-1,8	2,3
Fontäne silber raucharm	NH ₄ *	NH ₄ ClO ₄	20	45,1	±	2,5	125,5	14,9
Vulkan silber raucharm	NH ₄ *	NH ₄ ClO ₄	25	35,9	±	2,6	69,6	4,8
	NO ₃ *	Sr(NO ₃) ₂	5	0	±	0,2	-100	1,0
	Sr*	Sr(NO ₃) ₂	5	1,2	±	0,1	-76	1,0

* mit der Ionenchromatographie nachgewiesen

** gravimetrisch nachgewiesen

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 14: Angewandter Bewertungsmaßstab zur Beurteilung der Ergebnisse der ICP-OES- und IC-Messungen zur Ermittlung der erfassbaren Inhaltsstoffe in den pyrotechnischen Sätzen

eingesetzte Masse	Toleranzen [%]
bis 1 g	± 50
1 g bis 5 g	± 25
5 g bis 15 g	± 20
15 g bis 50 g	± 15
ab 50 g	± 10

Fazit:

Von insgesamt 57 überprüften Elementen stimmten 68,4 % aller gemessenen Werte im Rahmen des Bewertungsmaßstabes mit den Herstellerangaben überein. Auffällig dabei war, dass 87,5 % aller gemessenen Komponenten der raucharmen pyrotechnischen Gegenstände nicht mit den Herstellerangaben übereinstimmten. Von 24 getesteten pyrotechnischen Gegenständen waren neun fehlerhaft (37,5 %), wobei alle vier untersuchten raucharmen Artikel Fehler aufwiesen. Auf die Funktionalität haben diese Abweichungen keinen großen Einfluss, da jeweils genügend Oxidations- und Reduktionsmittel vorhanden waren. Auch die Färbungen der Flammen waren ausreichend trotz der abweichenden Angaben. Jedoch war davon auszugehen, dass die Sauerstoffbilanzen durch die veränderten Satzzusammensetzungen teilweise nicht mehr positiv waren und damit reduktive Nebenreaktionen ermöglichten. Signifikante Konzentrationen weiterer Schwermetalle, wie z.B. Quecksilber, konnten nicht ermittelt werden. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass eine Überprüfung der Inhaltsstoffe notwendig ist, wenn man Aussagen über die chemischen Reaktionen und die daraus resultierenden Reaktionsprodukte treffen möchte.

4.2 Bestimmung der Rauchdichte

Die Ergebnisse der Rauchdichtemessungen der regulären und der raucharmen Fontäne sind in Tabelle 15 gegenübergestellt. Die Rauchdichte-Zeit-Diagramme sind in Abbildung 24 für die reguläre und in Abbildung 25 für die raucharme Fontäne dargestellt. Das Kurvenverhalten der Rauchdichte beim Abbrand der regulären Fontäne war wie zu erwarten ein breiter Peak. Nach der Zündung steigt die Rauchdichte zügig an, bleibt dann während der Abbrandphase in einem relativ konstanten Bereich und sinkt mit dem Ende des Abbrands nahezu exponentiell. Ca. 45 s nach der Zündung ist das Basisniveau wieder erreicht. Das Maximum von durchschnittlich 37,4 % ist bei allen Versuchen während der Hauptabbrandphase. Die Fläche des Rauchdichtepeaks bildet das Gesamtrauchverhältnis, bei der Fontäne silber-rot betrug diese ~ 5000.

Die Fontäne silber raucharm zeigte ein anderes Kurvenverhalten. Unmittelbar nach der Zündung stieg der Verlauf bis zum Maximum an, anschließend fiel dieser in den Bereich zwischen 10 % und 15 % und stieg zum Ende hin noch einmal. Die maximale Rauchdichte betrug 52,4 % und das Gesamtrauchverhältnis ~ 2500. Der erste sprunghafte und der letzte Anstieg der Werte waren bei den drei Messungen inkonstant. Der hintere Anstieg konnte auf die brennende Verpackung des Korpus zurückgeführt werden. Vermutlich war der erste Anstieg, der in allen drei Fällen auch das Maximum erreichte, der elektrische Anzünder. Eine genauere Aussage darüber könnte nur im Rahmen von Folgearbeiten erreicht werden, aber es ist davon auszugehen, dass die Rauchdichte des reinen Effektsatzes dem mittleren Kurvenverlauf zwischen 10 % und 15 % entspricht. Ein weiterer Effekt des inkonstanten Kurvenverlaufes war die Erhöhung des Messfehlers. Während bei der regulären Fontäne der Messfehler des Maximums bei ~ 13 % lag, betrug der Wert für die raucharme Fontäne ~ 35 %. Durch den relativ langen Zeitraum des vergleichbaren Verlaufes im mittleren Teil der Kurve war der Messfehler des Gesamtrauchverhältnisses bei der raucharmen Fontäne mit ~ 17 % ähnlich dem der regulären Fontäne mit ~ 14 %.

Tabelle 15: Ergebnisse der Rauchdichtemessungen

	Ø Maximalwert [%]	Ø Integralwert
Fontäne silber raucharm	52,36 ± 18,31	2566,81 ± 434,87
Fontäne silber-rot	37,43 ± 4,83	5014,86 ± 721,97

4. Ergebnisse und Diskussion

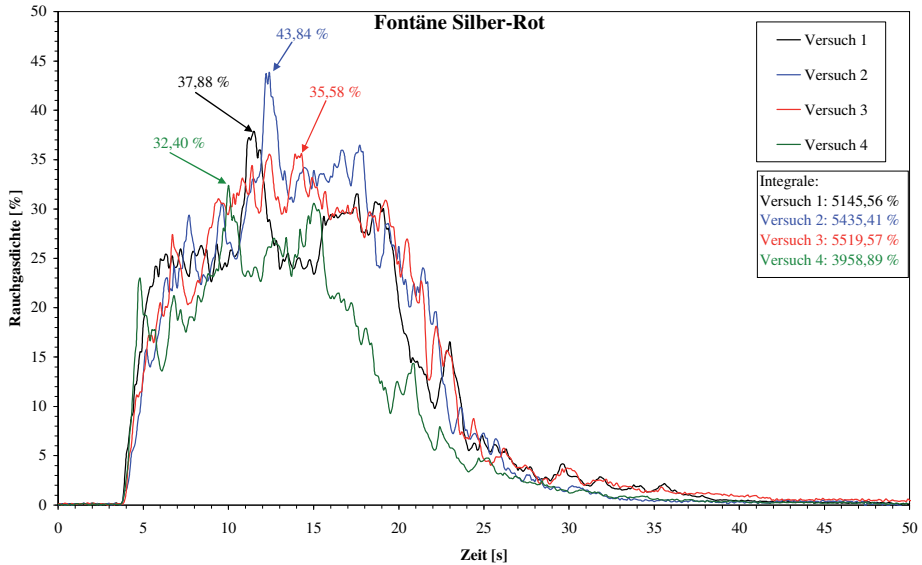


Abbildung 24: Rauchdichte-Zeit-Diagramm der vier Messungen der regulären Fontäne Silber-Rot

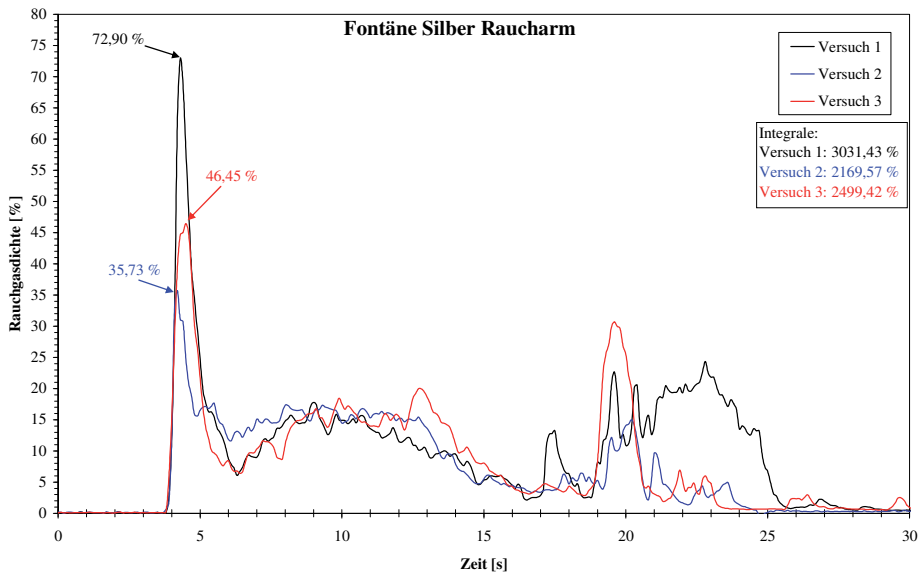


Abbildung 25: Rauchdichte-Zeit-Diagramm der drei Messungen der Fontäne Silber Raucharm

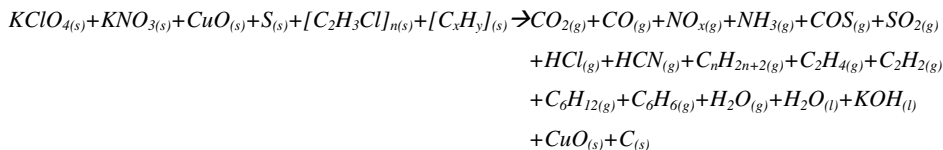
Fazit:

Es wurden die Fontäne silber raucharm und die Bühnenfontäne silber-rot in der Rauchdichtemessanlage jeweils mehrfach vermessen. Im Gesamtvergleich war das Gesamtrauchverhältnis (Integral der Rauchdichte) bei der regulären Bühnenfontäne silber-rot ungefähr doppelt so groß wie bei der Fontäne silber raucharm, allerdings war das Rauchdichtemaximum bei der raucharmen Fontäne höher. Beide pyrotechnischen Gegenstände zeigten einen charakteristischen Kurvenverlauf, ein Trend war jeweils trotz kurzfristiger Variationen aufgrund des Abbrandes erkennbar. Zur genaueren Klärung des Kurvenverlaufes sind weitere Versuche notwendig. Es war deutlich zu erkennen, dass durch die Verwendung von Nitrocellulose eine signifikant geringere Rauchdichte entstand. Der dabei verwendete Effekt ist, dass nitrierte Kohlenwasserstoffe fast aschefrei zu Kohlenstoffdioxid und Stickstoff (beide Gase nicht sichtbar)^[21] reagiert. Ebenfalls fanden nur geringe Kondensationsprozesse statt. Es ist also möglich über die Wahl der Inhaltsstoffe auf die Rauchdichte Einfluss zu nehmen.

4.3 Versuche an der manometrischen Bombe

In Tabelle 16 sind die Maximaldrücke und die maximalen Anstiege des Druckes bei den Versuchen in der manometrischen Bombe (MB) zusammengefasst. Dabei wurde versucht die komplexe Kinetik auf die zwei charakteristische Punkte Maximaldruck und maximaler Anstieg (Treibkraft) zu reduzieren. Die Effektsätze der Blinkfackel rot, des Prometheusfeuers grün und des Theaterfeuers grün konnten unter den verdämmten Bedingungen nicht zur Reaktion gebracht werden und sind deshalb nicht dargestellt. Wie zu erwarten war, stiegen beide Werte mit zunehmender eingesetzter Masse an, beispielhaft dargestellt in Abbildung 26 (Flammensäule, die zeitabhängigen Druckkurven aller anderen Effektsätze befinden sich im Anhang in Abbildung 113 bis Abbildung 119). In Abbildung 27 sind die Maximaldrücke in Abhängigkeit der eingesetzten Masse aller pyrotechnischen Gegenstände gezeigt, wobei kein einheitlicher Trend der Kurven zu erkennen war, abgesehen von der Tatsache, dass bei steigender eingesetzter Masse der Maximaldruck stieg.

In Tabelle 17 sind die ermittelten Reaktionsgase qualitativ zusammengefasst. Aufgrund häufiger Überschreitungen der Kalibrierungsbereiche war eine quantitative Auswertung nicht möglich. Es war zu erkennen, dass neben den erwarteten Gasen Kohlenstoffmonoxid und -dioxid, Schwefeldioxid sowie nitrose Gase ein Vielzahl weitere gasförmiger Reaktionsprodukte, wie z. B. saure Gase und Kohlenwasserstoffe, entstand. Dies deutete auf sauerstoffunterversorgten Reaktionen hin. Als Beispiel könnte eine mögliche Reaktionsgleichung für die Farblanze blau wie folgt aussehen (stöchiometrisch nicht korrekt, da Polymere enthalten):



Ein weiteres Problem bei den Gasmessungen waren Kondensationsprozesse. Ein solches Beispiel ist in Abbildung 28 dargestellt (Bühnenblitz grün, 1 g). Während die Kohlenstoffdioxidkonzentration, hier stellvertretend für den Verlauf fast aller Reaktionsgase, unmittelbar nach der Reaktion das Maximum und anschließend rasch das Basisniveau wieder erreichte entstand beim Chlorwasserstoff nach ca. 35 s ein zweiter, sehr breiter Peak. Durch die verdämmte Reaktion in der MB entsteht auch Kondenswasser, worin sich einige der Gase lösen können. Durch den anhaltenden Luftstrom der FTIR- Pumpe wurden diese Gase

verspätet und unscharf detektiert. Diesbezüglich auffällig während der Versuche waren vor allem die Gase Chlorwasserstoff und Ammoniak. Ob und wie sich die Mengenverhältnisse mit zunehmender eingesetzter Masse ändern könnte eventuell durch einen veränderten Messaufbau realisiert werden (siehe Ausblick).

Tabelle 16: Maximale Drücke und Anstiege beim Abbrand der Effektsätze aus den pyrotechnischen Gegenständen für Indoorfeuerwerk

Pyrotechnischer Gegenstand	$m_{\text{verwendet}}$ [g]	p_{max} [bar]	$(\Delta p/\Delta t)_{\text{max}}$ [bar/s]
Bühnenflare blau	0,5	11,5 ± 0,9	275,4 ± 69,6
	1,0	25,4 ± 1,0	660,9 ± 150,4
	2,0	57,7 ± 0,4	2072,0 ± 601,9
Bühnenflare rot	0,5	9,3 ± 0,5	142,7 ± 0,6
	1,0	22,0 ± 1,3	305,5 ± 31,3
	2,0	65,7 ± 0,9	4086,5 ± 592,9
Mg-Flare blau	0,5	4,9 ± 0,4	44,3 ± 5,6
	1,0	9,7 ± 0,7	48,0 ± 5,5
	2,0	30,6 ± 2,7	350,5 ± 63,1
Mg-Flare rot	0,5	6,1 ± 1,0	42,9 ± 16,8
	1,0	13,0 ± 1,4	50,8 ± 8,7
	2,0	34,1 ± 2,6	284,0 ± 41,3
Farblanze blau	0,5	2,5 ± 0,1	15,5 ± 2,3
	1,0	7,3 ± 0,6	39,9 ± 9,5
	2,0	15,1 ± 0,6	64,9 ± 21,7
Farblanze rot	0,5	5,2 ± 0,8	118,6 ± 26,6
	1,0	10,7 ± 0,5	292,1 ± 83,3
	2,0	17,6 ± 0,5	711,0 ± 79,0
Bühnenblitz grün	0,5	4,3 ± 0,7	247,4 ± 83,1
	1,0	8,7 ± 0,8	532,9 ± 83,3
	2,0	19,3 ± 2,2	1524,7 ± 367,7
Flammensäule	0,5	16,1 ± 0,6	264,0 ± 28,4
	1,0	37,5 ± 1,0	1276,5 ± 123,9
	2,0	85,7 ± 3,6	7030,8 ± 1657,9

4. Ergebnisse und Diskussion

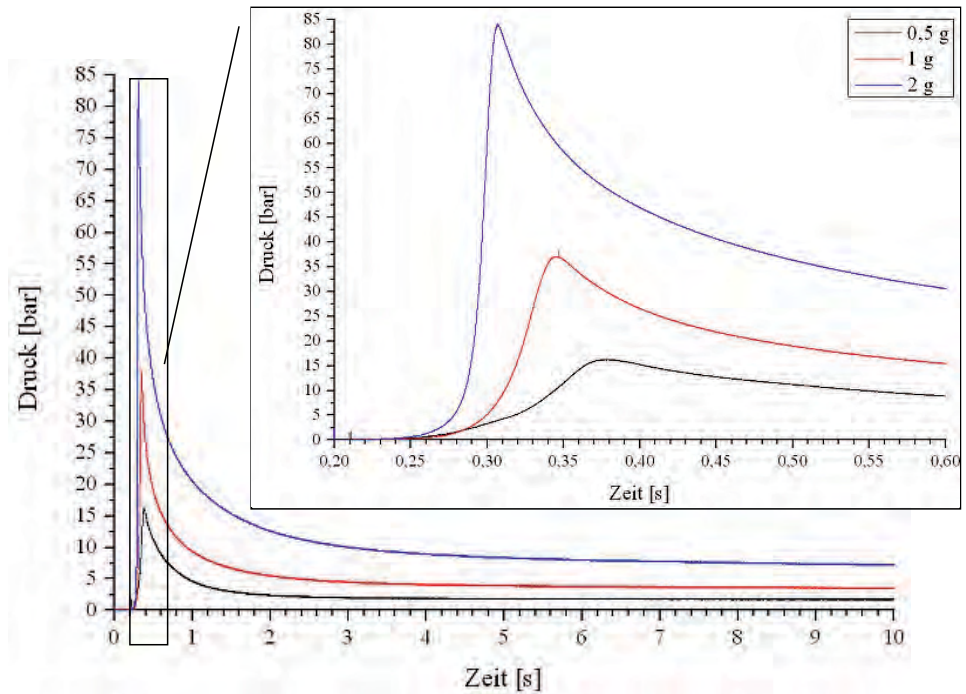


Abbildung 26: Zeitabhängiger Druckverlauf bei der Reaktion des Effektsatzes aus der Flammensäule in der manometrischen Bombe

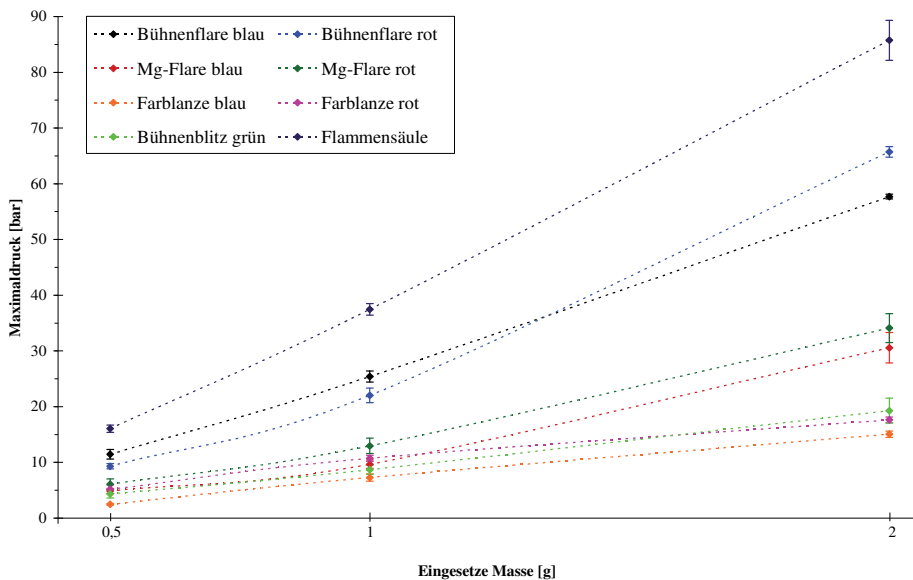


Abbildung 27: Maximaldrücke in Abhängigkeit der eingesetzten Masse in der manometrischen Bombe

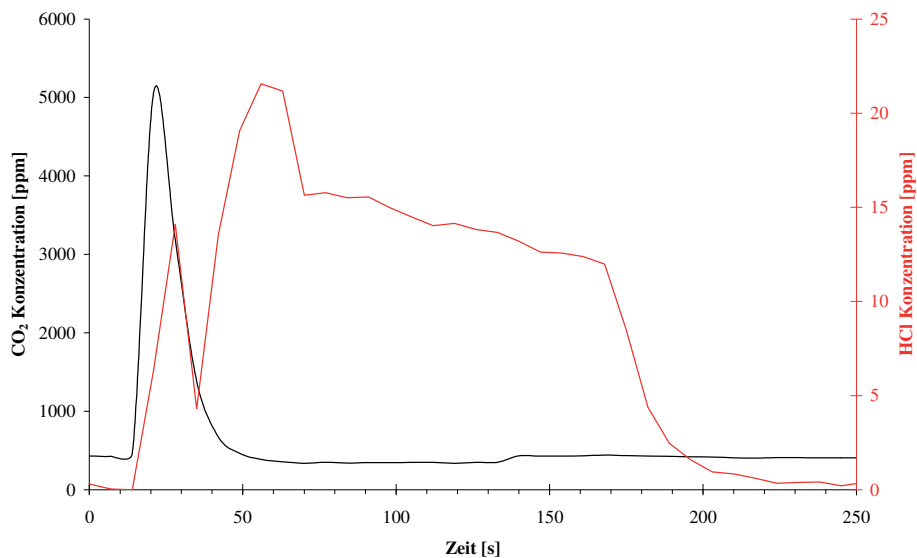


Abbildung 28: Zeitabhängige Konzentrationsverläufe von Kohlenstoffdioxid und Chlorwasserstoff bei der Reaktion von 1 g des Effektsatzes des Bühnenblitzes grün in der manometrischen Bombe

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 17: Nachgewiesene Reaktionsgase beim Abbrand der Effektsätze in der manometrischen Bombe

Effekttyp	Bühnenflare		Mg-Flare		Farblanze		Bühnenblitz		Flammensäule			
	blau	rot	blau	rot	blau	rot	grün	rot	blau	rot		
Effektfarbe	0,5	1,0	2,0	0,5	1,0	2,0	0,5	1,0	2,0	0,5	1,0	2,0
Eingesetzte Masse [g]	0,5	1,0	2,0	0,5	1,0	2,0	0,5	1,0	2,0	0,5	1,0	2,0
CO ₂	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
CO	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
NO _x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
NH ₃		x					x		x			
COS	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x	x
SO ₂	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
HCl	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
HCN	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
CH ₄	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
C ₂ H ₆	x						x			x	x	x
C ₃ H ₈	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
C _n H _{2n+2} (n>3)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
C ₂ H ₄	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
C ₂ H ₂	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
C ₆ H ₁₂		x					x				x	x
C ₆ H ₆	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
HCHO			x									

4.4 Outdoor-Messungen

4.4.1 Pyronale® 2008

Abbildung 29 zeigt Aufnahmen von einem bodennahen Effekt und einem Höhenfeuerwerk. In der Tabelle 18 sind die gemittelten meteorologischen Daten während den Messungen dargestellt. Temperaturen, Luftdrücke und die rel. Luftfechtigkeiten waren an beiden Tagen vergleichbar, der einzige relevante Unterschied war das Auftreten von konstantem Regen am zweiten Tag während der Feuerwerksshow. Detaillierte Informationen über die Windbedingungen sind in Abbildung 30 für Freitag, den 05.08.2008 und in Abbildung 31 für Samstag, den 06.08.2008 dargestellt, wobei die linke Ordinate jeweils die Windstärke und die rechte Ordinate die Windrichtung mit der folgenden Definition beschreibt:

0/360° = Süden; 90° = Westen; 180° = Norden; 270° = Osten.

Wie aus Abbildung 30 zu erkennen ist, konnten am Freitag, den 05.09.2008, keine Feuerwerks-emissionen gemessen werden, da hauptsächlich Süd-Ostwind herrschte und dadurch die Schwaden von den Messinstrumenten weg transportiert wurden.

Am Samstag, den 06.09.2008 hatten sich die Windbedingungen signifikant geändert. Die Windgeschwindigkeit war mit einem Durchschnitt von $< 0,8$ m/s während des gesamten Abends sehr gering. Lediglich zwischen 21:15 und 21:30 kam Wind mit einer maximalen Geschwindigkeit von 4,5 m/s aus West-Südwest auf. Zu erkennen war dies auch an der geringen Streuung der Windrichtung. Genau während dieser Zeitspanne wurde das Feuerwerk Nummer 5 abgebrannt. Die Ergebnisse der Windmessung in Betracht ziehend werden im Folgenden nur noch die Ergebnisse vom 06. September 2008 diskutiert.

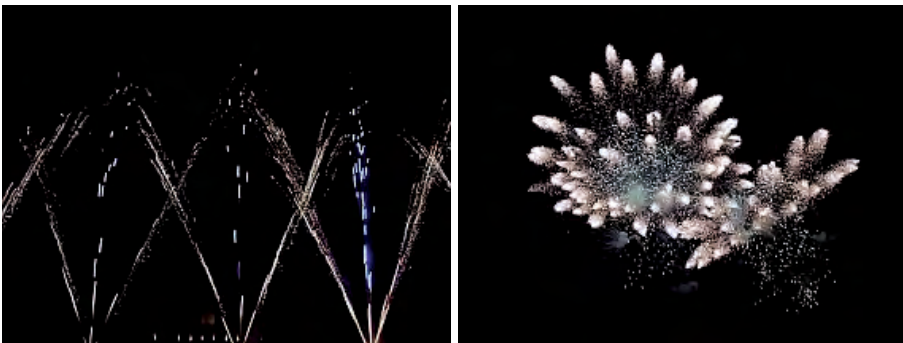


Abbildung 29: Bilder von der Pyronale® 2008 auf dem Maifeld in Berlin, Deutschland; links: Fächerfontänen silber mit blauer Mitte; rechts: Höhenfeuerwerk mit silbernem Funkenausstoß

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 18: Meteorologische Daten vom 05. und 06. September 2008 auf dem Maifeld in Berlin, Deutschland

	05.09.2008	06.09.2008
Temperatur [°C]	18 ± 0,5	18 ± 0,5
Luftdruck [hPa]	1001	1002
rel. Luftfeuchte [%]	70–75	70–80
Regen?	Nein	ab 21:06 Ja

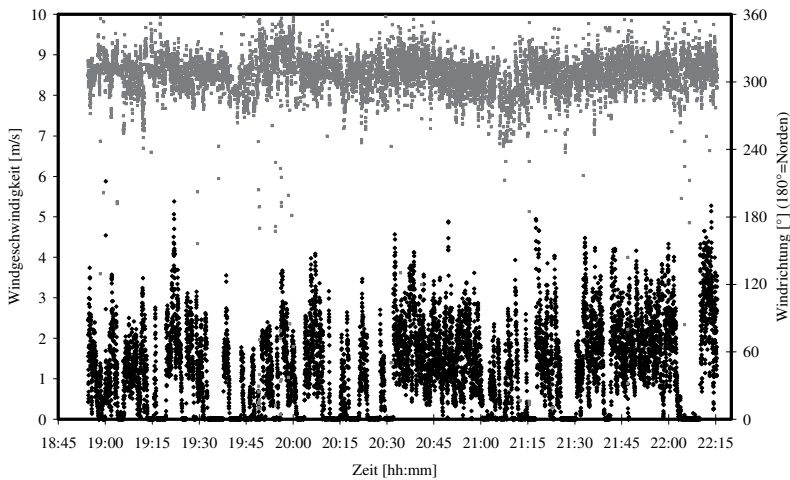


Abbildung 30: Windrichtung (grau) und -stärke (schwarz) am Freitag, den 05. September 2008 auf dem Maifeld in Berlin, Deutschland

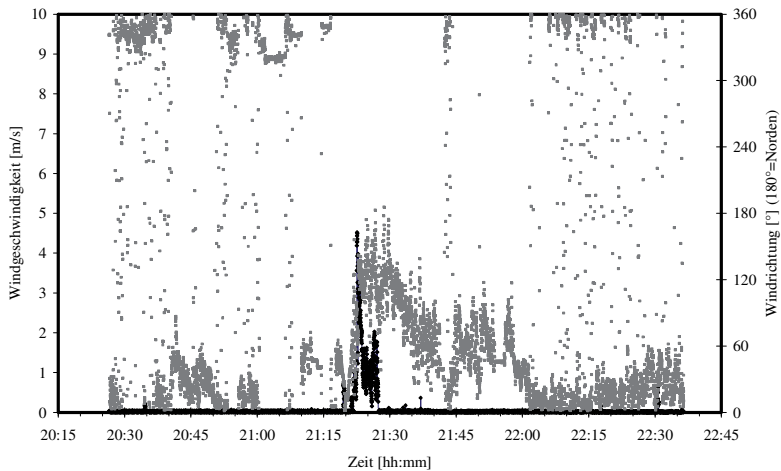


Abbildung 31: Windrichtung (grau) und -stärke (schwarz) am Samstag, den 06. September 2008 auf dem Maifeld in Berlin, Deutschland

Es wurden während der gesamten Zeit keinerlei signifikante Änderungen der Gaskonzentrationen ermittelt, auch nicht in besagtem Zeitraum mit Wind. Dies ist auf die große Entfernung zwischen Emissionsbereich und Messpunkt (≥ 110 m) und die daraus resultierenden Verdünnungseffekte zurückzuführen. Zusätzlich kann davon ausgegangen werden, dass die heißen Reaktionsgase umgehend durch Auftriebskräfte emporstiegen und teilweise in Regentropfen gelöst werden. Beispielhaft für alle Gase ist in Abbildung 32 der Konzentrations-Zeit-Verlauf für Kohlenstoffdioxid (CO_2) dargestellt.

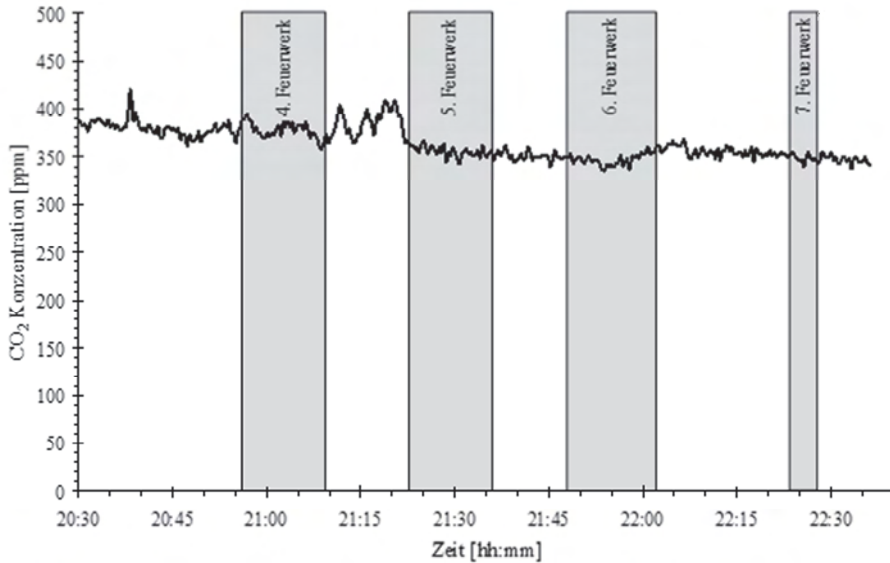


Abbildung 32: Konzentrations-Zeit-Verlauf des Gases Kohlenstoffdioxid (CO_2) während der Messung bei der Pyronale® am 6. September 2008 auf dem Maifeld, Berlin (Abstand ≥ 110 m)

Im Gegensatz zu den Gasmessungen wurden signifikante Mengen an Aerosolen am Messpunkt während der windigen Phase ermittelt. Die Ergebnisse der Partikelmessungen sind in Abbildung 33 bis Abbildung 35 dargestellt. Abbildung 33 zeigt die zeit- und größenabhängige Partikelanzahlkonzentration für den relevanten Größenbereich (≤ 500 nm). Summiert man die Partikelanzahlkonzentrationen der einzelnen Größenkanäle auf, so erhält man die Partikeltotalkonzentration (siehe Abbildung 34). Dass die gemessenen Aerosole höchstwahrscheinlich vom Feuerwerk stammten, lässt sich deutlich erkennen, wenn man die Partikeltotalkonzentration gegen die Windrichtung aufträgt (siehe Abbildung 35). In dem Zeitraum der Westwinde (geringe Streuung \rightarrow Windgeschwindigkeiten $\geq 0,8$ m/s) war die

4. Ergebnisse und Diskussion

Totalkonzentration der Aerosole stark gestiegen. Da zu dieser Zeit das fünfte Feuerwerk abgebrannt wurde und der Wind die Reaktionsprodukte in Richtung des Messstandes transportierte, war davon auszugehen, dass die gemessenen Aerosole Abbrandprodukte der Feuerwerksshow waren. In Tabelle 19 sind die Ergebnisse der Partikelmessungen zusammengefasst. Insgesamt wurden Partikel im Größenbereich von 40 bis 400 nm mit Konzentrationsmaxima zwischen 145 nm und 170 nm detektiert. Die maximale Partikeltotalkonzentration betrug $\sim 5,5 \times 10^5$ Partikel/cm³. Um die Daten mit den Referenzwerten vergleichen zu können, mussten die Anzahlkonzentrationen in Massenkonzentrationen umgerechnet werden. Dazu wurden zwei fundamentale Annahmen getroffen: zum Ersten, dass alle Partikel ideale Kugelform und zum Zweiten eine mittlere Standarddichte von 1200 kg/m³ besitzen. Mit diesen Annahmen errechnet sich eine maximale Gesamtmasse von 3,95 mg/m³ um 21:38. Die zeitgemittelten Werte waren 1,58 mg/m³ für 15 Minuten und 0,90 mg/m³ für 30 Minuten. Der Vergleich mit den Referenzwerten aus der Literatur erfolgt nach Punkt 4.4.3 in einer Zusammenfassung aller gemessenen Outdoor-Feuerwerke.

Tabelle 19: Ergebnisse der Partikelmessungen am 6. September 2008 während der Pyronale® 2008 auf dem Maifeld, Berlin

Maximale Partikeltotalkonzentration [Partikel/cm ³]	$\sim 5,5 \times 10^5$
Konzentrationsmaxima bei Partikeldurchmesser [nm]	145–170
Maximale Partikelmassenkonzentration* [mg/m ³]	3,95
Maximaler Mittelwert der Partikelmassenkonzentration* über 15 Minuten [mg/m ³]	1,58
Maximaler Mittelwert der Partikelmassenkonzentration* über 30 Minuten [mg/m ³]	0,90

* bei einer Dichte von 1200 kg/m³

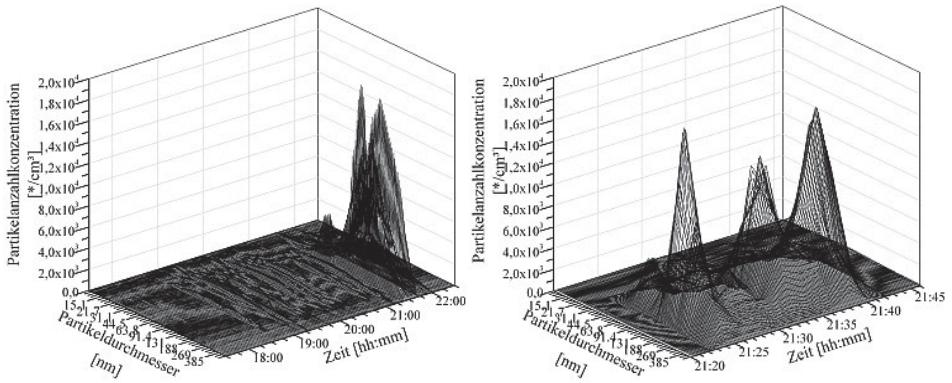


Abbildung 33: Zeit- und größenabhängige Partikelanzahlkonzentration am Samstag, dem 6. September 2008 während der Pyronale® 2008; links: gesamtes Spektrum, rechts: Vergrößerung des Bereichs von 21:20 bis 21:45

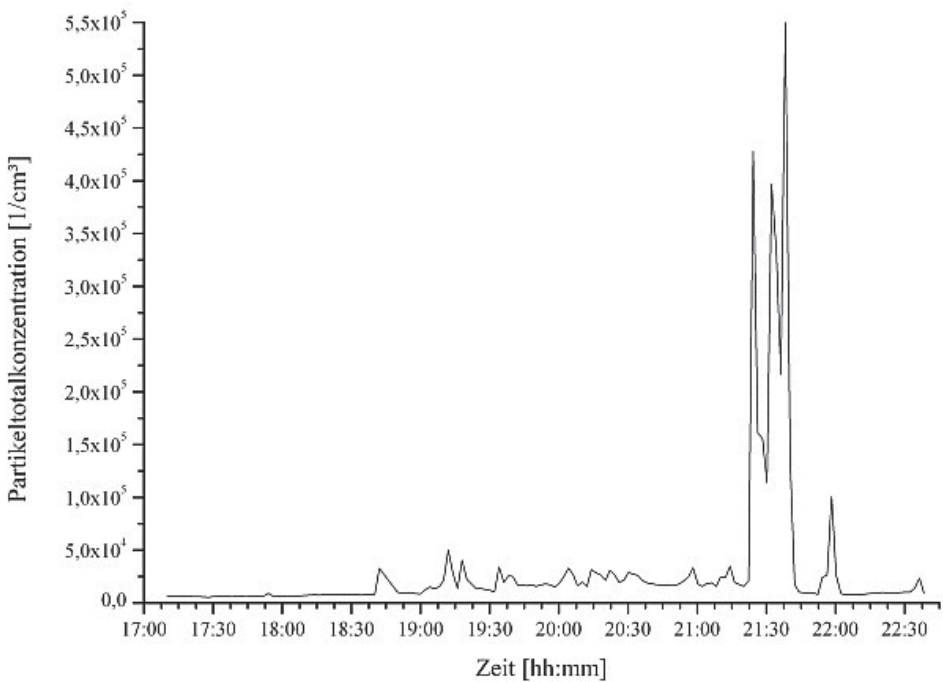


Abbildung 34: Zeitabhängige Partikelkonzentration am Samstag, den 6. September 2008 während der Pyronale® 2008

4. Ergebnisse und Diskussion

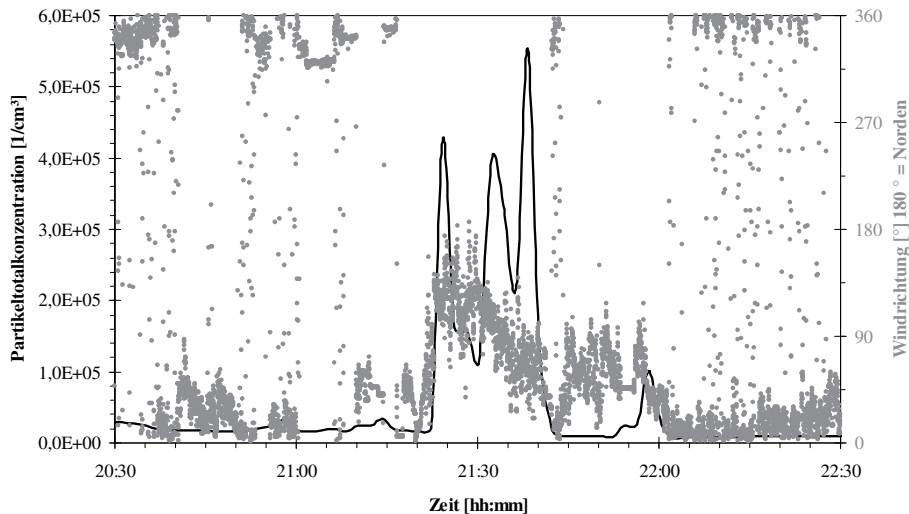


Abbildung 35: Zeitabhängige Partikelanzahlkonzentration (schwarz) in Korrelation zu der Windrichtung (grau) am Samstag, den 6. September 2008 während der Pyronale® auf dem Maifeld, Berlin

Die Ergebnisse der Schalldruckmessungen sind in Tabelle 20 dargestellt. Exemplarisch ist die unbewertete Schalldruckmessung des Feuerwerks Nummer 5 (6. September 2008) in Abbildung 36 illustriert. Um einen Vergleich mit dem Referenzwert der pyrotechnischen Gegenstände der Kategorie 2 machen zu können, wurde eine Bewertung der Zeit ($L_{I\max}$) und der Frequenz nach Kategorie A ($L_{AI\max}$) durchgeführt. Die bewerteten Schalldrücke unterscheiden sich kaum voneinander. Der maximale Wert wurde während des dritten Feuerwerks mit 115,5 dB(AI) und der minimale Wert während des fünften Feuerwerks mit 111,8 dB(AI) gemessen. Der Vergleich mit den Referenzwerten erfolgt nach Punkt 4.4.3 in einer Zusammenfassung aller gemessenen Outdoor-Feuerwerke.

Tabelle 20: Ergebnisse der Schalldruckmessungen während der Pyronale® 2008 (L_{\max} = maximaler ungewichteter Schalldruck; $L_{I\max}$ = Zeitbewerteter Schalldruck bei L_{\max} ; $L_{AI\max}$ = Maximaler Impuls (I)- und Kategorie A bewerteter Schalldruck)

Feuerwerk	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Abschluss
L_{\max} [dB]	157,6	156,8	153,0	147,4	164,6	159,4	150,5
$L_{I\max}$ [dB]	121,1	121,6	125,5	120,7	120,1	120,6	125,9
$L_{AI\max}$ [dB]	114,6	113,2	115,5	113,2	111,8	113,0	114,5

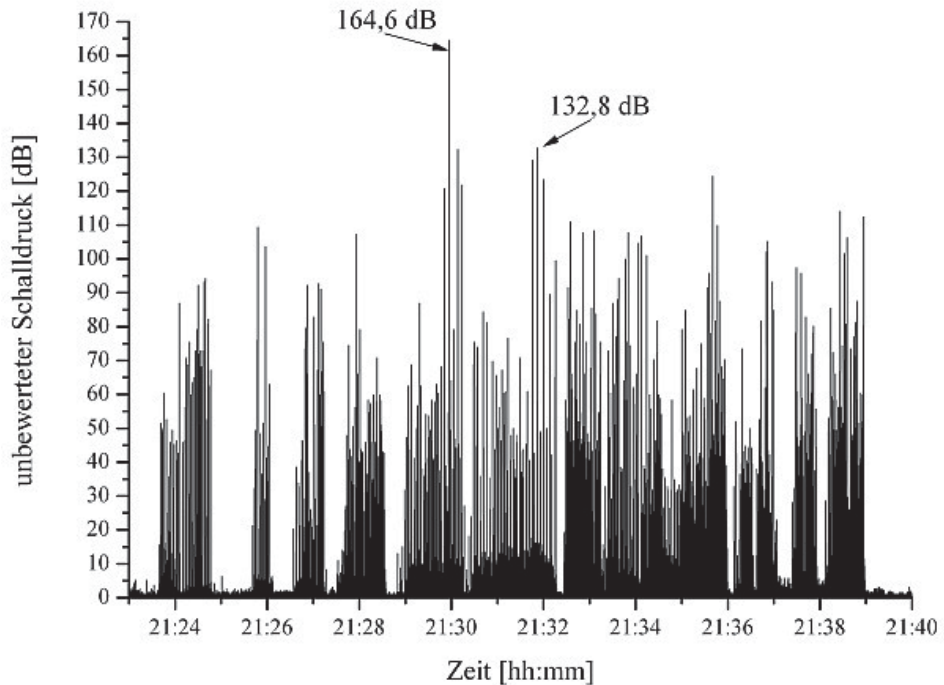


Abbildung 36: Zeitabhängiger unbewerteter Schalldruck während des Feuerwerks Nummer 5 bei der Pyronale® 2008 am 6. September 2008

4.4.2 Pyronale® 2009

Abbildung 37 zeigt den Abbrand von silbernen Fontänen in V-Form, unterstützt durch grüne Lichterlanzen am Boden während der Pyronale® 2009. In der Tabelle 21 sind die gemittelten meteorologischen Daten während der Messungen dargestellt. Die Temperaturen sowie der inkonstante leichte Nieselregen waren an beiden Tagen vergleichbar, Unterschiede waren bei den Luftdrücken und den rel. Luftfeuchten zu erkennen. Detaillierte Informationen über die Windbedingungen sind in Abbildung 38 für Freitag, den 04.08.2009 und in Abbildung 39 für Samstag, den 05.08.2009 dargestellt, wobei die linke Ordinate jeweils die Windstärke und die rechte Ordinate die Windrichtung mit der folgenden Definition beschreibt:

0/360° = Süden; 90° = Westen; 180° = Norden; 270° = Osten.

Wie aus Abbildung 38 zu erkennen ist, konnten am Freitag, den 04.09.2009 keine Feuerwerks-emissionen gemessen werden, da der Wind hauptsächlich von Süden wehte, wodurch die Abbrandprodukte von den Messinstrumenten weg transportiert wurden.

4. Ergebnisse und Diskussion

Am Samstag, den 05.09.2009 hatten sich die Windbedingungen signifikant geändert. Während des gesamten Abends wehte ein konstanter Wind aus Südwesten mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 2,4 m/s und einem Maximum von 7,7 m/s. Dadurch war eine kontinuierliche Messung der Feuerwerksschwaden möglich. Die Ergebnisse der Windmessung in Betracht ziehend werden im Folgenden nur noch die Ergebnisse vom 05. September 2009 diskutiert.

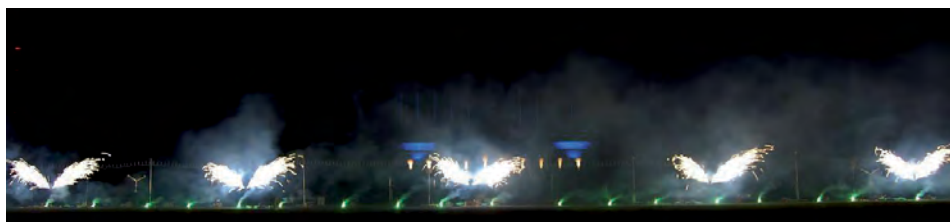


Abbildung 37: Panoramabild von bodennahen Fontänen in V-Form und grünen Lichterlanzen auf dem Boden während der Pyronale® 2009 auf dem Maifeld in Berlin, Deutschland

Tabelle 21: Meteorologische Daten vom 04. und 05. September 2009 auf dem Maifeld in Berlin, Deutschland

	04.09.2009	05.09.2009
Temperatur [°C]	18 ± 0,5	17 ± 0,5
Luftdruck [hPa]	1013	1024
rel. Luftfeuchte [%]	54	68–79
Regen?	leichter Nieselregen	leichter Nieselregen

Obwohl der Abstand im Vergleich zum Vorjahr verringert wurde (≥ 76 m), konnten während der gesamten Zeit keinerlei signifikante Änderungen der Gaskonzentrationen ermittelt werden. Die Erklärungen dafür sind die gleichen wie unter 4.4.1 „Pyronale® 2008“. Die Ergebnisse der Aerosolmessungen sind in Tabelle 22 zusammengefasst und in Abbildung 40 und Abbildung 41 dargestellt. In Abbildung 40 ist die zeit- und größenabhängige Partikelanzahlkonzentration im relevanten Größenbereich (≤ 560 nm) am Samstag, dem 5. September 2009 während der Pyronale® 2009 illustriert. Addiert man die Anzahlkonzentrationen der einzelnen Größenkanäle auf, so erhält man die Partikeltotalkonzentration (siehe Abbildung 41). Es sind vier separierte Partikelemissionen zu erkennen, zeitlich passend zu den vier Feuerwerken, die an diesem Tag abgebrannt wurden. Das Maximum wurde fast immer am Ende der einzelnen Feuerwerksshow gemessen, was durch den erhöhten Einsatz von pyrotechnischen Gegenständen bei den „großen Finalen“ der

Feuerwerkshows zu erklären ist. Der Hauptemissionsbereich lag zwischen 30 nm und 400 nm mit Maxima zwischen 80 nm und 130 nm. Die maximale Partikelkonzentration lag bei $\sim 1,3 \times 10^6$ Partikel/cm³. Unter der Annahme, dass es sich um ideale sphärische Kugeln mit einer Standarddichte von 1200 kg/m³ handelt, entspricht das 1,78 mg/m³. Der maximale Mittelwert über 15 Minuten betrug 0,37 mg/m³. Der Vergleich mit den Referenzwerten erfolgt nach Punkt 4.4.3 in einer Zusammenfassung aller gemessenen Outdoor-Feuerwerke.

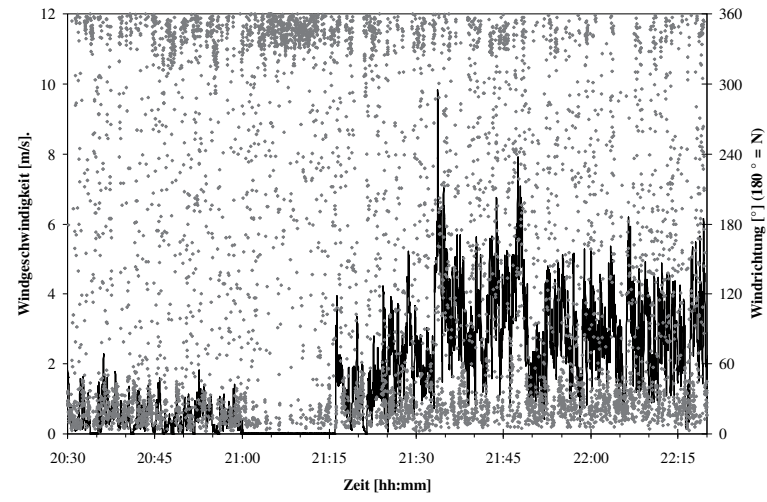


Abbildung 38: Windrichtung und -stärke am Freitag, den 04. September 2009 auf dem Maifeld in Berlin, Deutschland

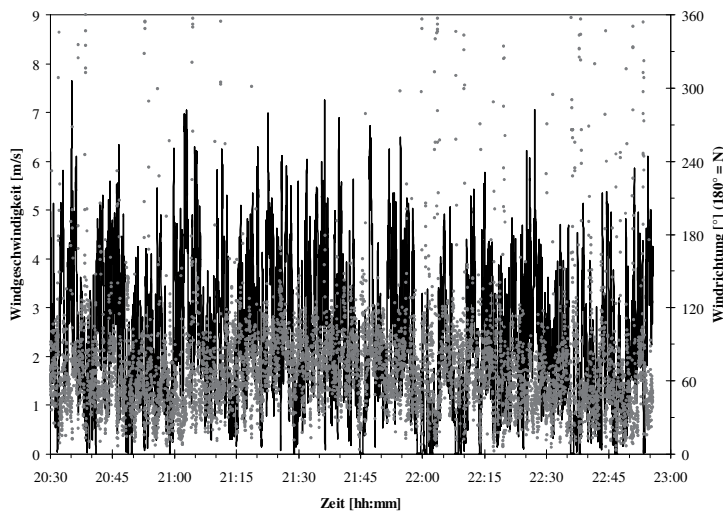


Abbildung 39: Windrichtung und -stärke am Samstag, den 05. September 2009 auf dem Maifeld in Berlin, Deutschland

4. Ergebnisse und Diskussion

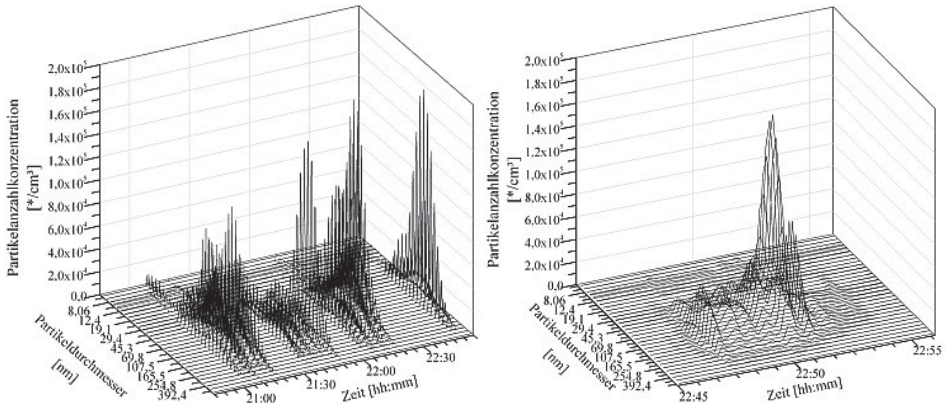


Abbildung 40: Zeit- und größenabhängige Partikelanzahlkonzentration am Samstag, dem 5. September 2009 während der Pyronale® 2009; links: gesamtes Spektrum, rechts: Vergrößerung des Bereichs von 22:45 bis 22:56

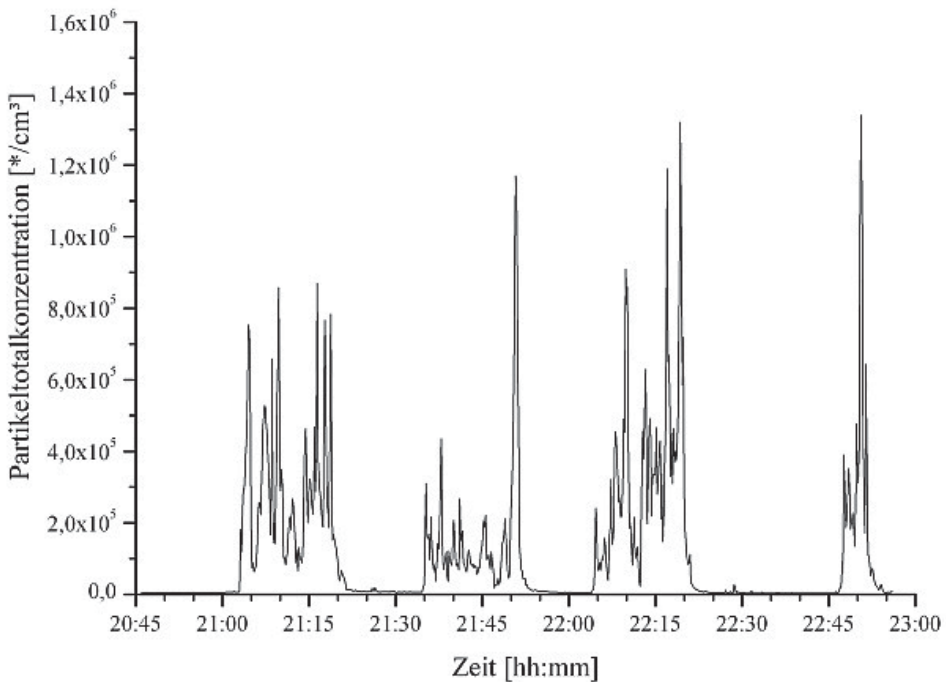


Abbildung 41: Zeitabhängige Partikelkonzentration am Samstag, den 5. September 2009 während der Pyronale® 2009

Tabelle 22: Ergebnisse der Partikelmessungen am Samstag, den 5. September 2009 während der Pyronale® 2009 auf dem Maifeld, Berlin

Maximale Partikelkonzentration [Partikel/cm ³]	~ 1,3×10 ⁶
Konzentrationsmaxima bei Partikeldurchmesser [nm]	80–130
Maximale Partikelmassenkonzentration* [mg/m ³]	1,78
Maximaler Mittelwert der Partikelmassenkonzentration* über 15 Minuten [mg/m ³]	0,37
Maximaler Mittelwert der Partikelmassenkonzentration* über 30 Minuten [mg/m ³]	0,25

* bei einer Dichte von 1200 kg/m³

Die Ergebnisse der Schallmessungen sind in Tabelle 23 dargestellt. Da zur Bewertung lediglich der L_{AImax} von Bedeutung ist, wird ab sofort nur noch dieser Wert angegeben. Bis auf Feuerwerk Nr. 3 und Nr. 6 unterscheiden sich die Zeit und Kategorie A bewerteten Schalldrücke kaum, der maximale Wert wurde während des sechsten Feuerwerks mit 125,9 dB(AI) und der minimale Wert während des Abschlussfeuerwerks mit 113,1 dB(AI) gemessen. Der Vergleich mit den Referenzwerten erfolgt nach Punkt 4.4.3 in einer Zusammenfassung aller gemessenen Outdoor-Feuerwerke.

Tabelle 23: Ergebnisse der Schalldruckmessungen während der Pyronale® 2009 (L_{AImax} = Maximaler Impuls (I)- und Kategorie A bewerteter Schalldruck)

Feuerwerk	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Abschluss
L_{AImax} [dB]	116,4	117,1	122,4	115,7	115,7	125,9	113,1

4.4.3 Pyromusikale® 2009

Abbildung 42 zeigt eine Hanabi nach der Umsetzung. Aufgrund des mehrschaligen Musters wird dieser Effekt auch als Feuerblume bezeichnet. In der Tabelle 24 sind die gemittelten meteorologischen Daten während der Messungen dargestellt. Detaillierte Informationen über die Windbedingungen sind in Abbildung 43 für Donnerstag, den 09.07.2009 und in Abbildung 44 für Samstag, den 11.07.2009 dargestellt. Die Winddaten für Freitag, den 10.07.2009 stehen aufgrund eines technischen Problems an diesem Tag nicht zur Verfügung. Wie aus Abbildung 43 zu erkennen ist, konnten am Freitag, den 09.07.2009 keine

4. Ergebnisse und Diskussion

Feuerwerksemissionen gemessen werden, da der Wind hauptsächlich aus süd/südwestlicher Richtung wehte und dadurch die Schwaden an den Messinstrumenten vorbei transportiert wurden. Durch die Verlagerung des Messplatzes und die konstante Südwestwinde konnten die Schwaden an den beiden anderen Tagen erfasst werden.



Abbildung 42: Bild einer Hanabi während der Pyromusikale® 2009 auf dem ehemaligen Flugplatz Tempelhof in Berlin, Deutschland

Tabelle 24: Meteorologische Daten vom 09., 10. und 11. Juli 2009 auf dem ehemaligen Flugplatz Tempelhof in Berlin, Deutschland

	09.07.2009	10.07.2009	11.07.2009
Temperatur [°C]	15 ± 1	14 ± 1	15 ± 1
Luftdruck [hPa]	1005	1004	1008
rel. Luftfeuchte [%]	65	86	73
Regen?	Nein	Nein	Nein

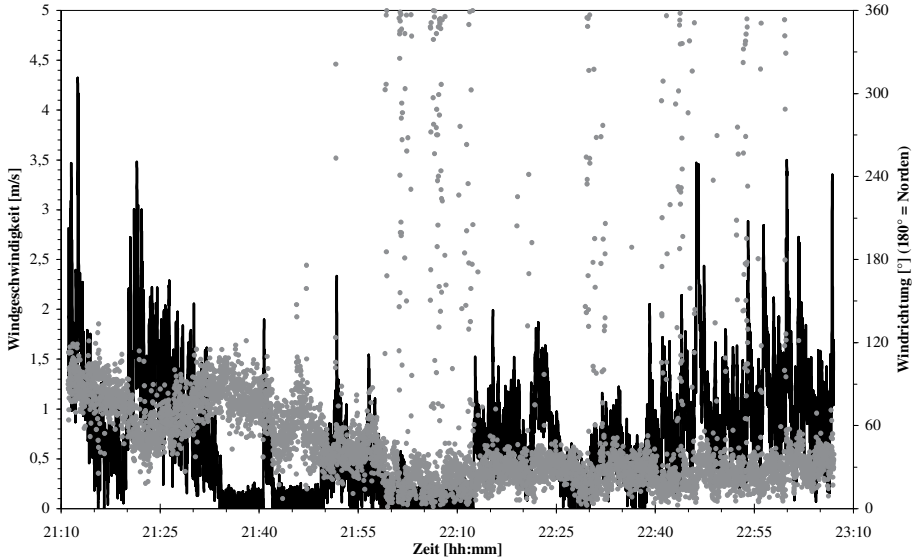


Abbildung 43: Windrichtung und -stärke am Donnerstag, den 09. Juli 2009 auf dem ehemaligen Flughafen Tempelhof in Berlin, Deutschland

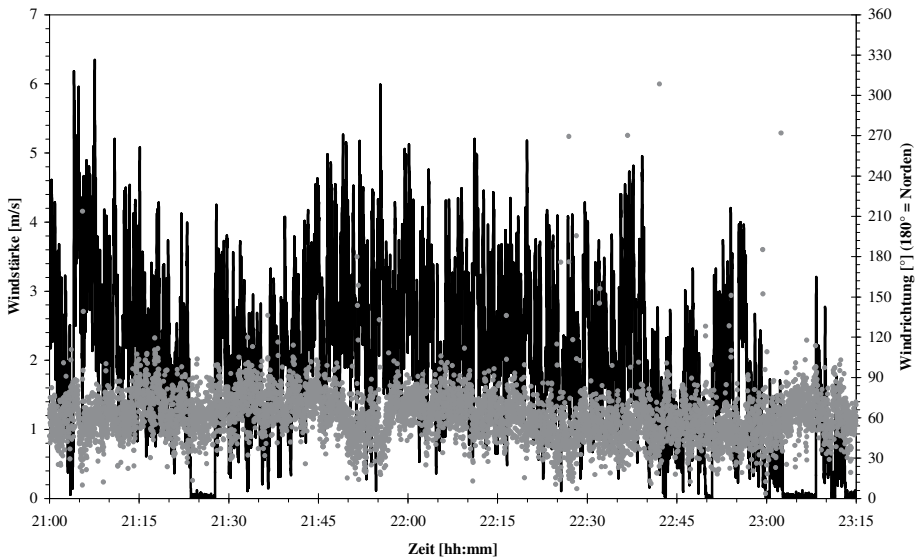


Abbildung 44: Windrichtung und -stärke am Samstag, den 11. Juli 2009 auf dem ehemaligen Flughafen Tempelhof in Berlin, Deutschland

4. Ergebnisse und Diskussion

Zusätzlich wurden die Windbedingungen mit dem SODAR ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 45 bis Abbildung 47 dargestellt, wobei die Messergebnisse mit einem Plausibilitätstest und einer Clusterberechnung (beides Metek-Software) geprüft und aufgearbeitet wurden. Ein weiterer Effekt der Clusterberechnung war, dass die Kurve geglättet wurde, d. h., es wurde ein Trend berechnet und die einzelnen Messwerte an diesen angepasst. In den Abbildungen sind die Windrichtung (Winkel des Pfeils) und die Windgeschwindigkeit (Länge des Pfeils, Legende unten rechts) bis zu einer Höhe von 280 m in 20 m Schritten gegen die Uhrzeit (UTC-Zeit) aufgetragen (Vektordarstellung). Die tatsächliche Uhrzeit vorort war die Mitteleuropäische Sommerzeit MESZ (UTC + 2). In Abbildung 45 ist zu erkennen, dass am 09.07.2009 in der Zeit der Feuerwerksshows (zwischen 20:00 und 21:00 UTC-Zeit) West- bis Südwestwinde mit ca. 5 m/s in Bodennähe und maximal ca. 11 m/s in einer Höhe zwischen 200 m und 280 m herrschten. Dass die Windstärke mit zunehmender Höhe steigt ist normal, da in den niedrigeren Bereichen Hindernisse („Bebauung und Bewuchs“) den Wind abbremsen. Die Windrichtung änderte sich mit zunehmender Höhe geringfügig nach Westen. Die Ursache für die Winddrehung mit zunehmender Höhe in Richtung Westen ist die Corioliskraft. Die Ergebnisse decken sich mit den am Boden durchgeführten Windmessungen. Am 10.07.2009 wurde im relevanten Zeitraum von 19:45 bis 21:00 UTC-Zeit ein Südwestwind in allen Höhen ermittelt, der in Bodennähe mit ca. 5 m/s wehte und mit zunehmender Höhe bis auf ca. 10 m/s anstieg (siehe Abbildung 46). Ein Vergleich mit den am Boden durchgeführten Messdaten war aufgrund technischer Probleme an diesem Tag nicht möglich. Die Winddaten der SODAR-Messungen für den 11.07.2009 sind in Abbildung 47 dargestellt. In der Höhe 280 m fehlen einige Werte, dies ist darauf zurückzuführen, dass trotz Clusterberechnung die Werte den Plausibilitätstest nicht bestanden haben und daher nicht angegeben wurden. In dem relevanten Zeitraum von 19:45 bis 21:15 UTC-Zeit war ein West-Südwestwind mit ca. 4 m/s in Bodennähe messbar, der mit zunehmender Höhe bis auf ca. 8 m/s anstieg. Um 19:00 und 20:20 UTC-Zeit gab es in den Höhen > 220 m spontane Richtungswechsel. Die Ergebnisse sind mit den am Boden durchgeführten Windmessungen in guter Übereinstimmung. Zusammenfassend kann man sagen, dass eine SODAR-Messung, welche auf der Frequenzverschiebung von Schallimpulsen (Dopplereffekt) basiert, auch während eines schalldruckemittierenden Events wie einem Feuerwerk funktioniert. Dies ist auf die kurze Zeitdauer der Schalldrücke vom Feuerwerk zurückzuführen, die zwar eine einzelne Messung stören können, aber auf die zeitlich gemittelten Werte keinen signifikanten Einfluss haben. Eine weitere Möglichkeit der Verbesserung der Ergebnisse stellt die Multifrequenzmessung dar, bei der vier Frequenzen

zur Analyse verwendet werden, so dass, falls eine, zwei oder drei Frequenzen gestört werden, der Fehler durch die verbleibende(n) Frequenz(en) ausgeglichen werden kann/können. Die Messwerte in 20 m Höhe decken sich hinreichend gut mit den am Boden genommenen Winddaten. Die SODAR bietet eine gute Möglichkeit die Windverhältnisse auch in den für das Kategorie 4 Feuerwerk relevanten Höhen zu ermitteln. Dies könnte von besonderem Interesse sein, wenn man z. B. eine Messung mit einem LIDAR zur Erfassung des Weitertransports und der Verdünnung der Emissionen vornehmen möchte.

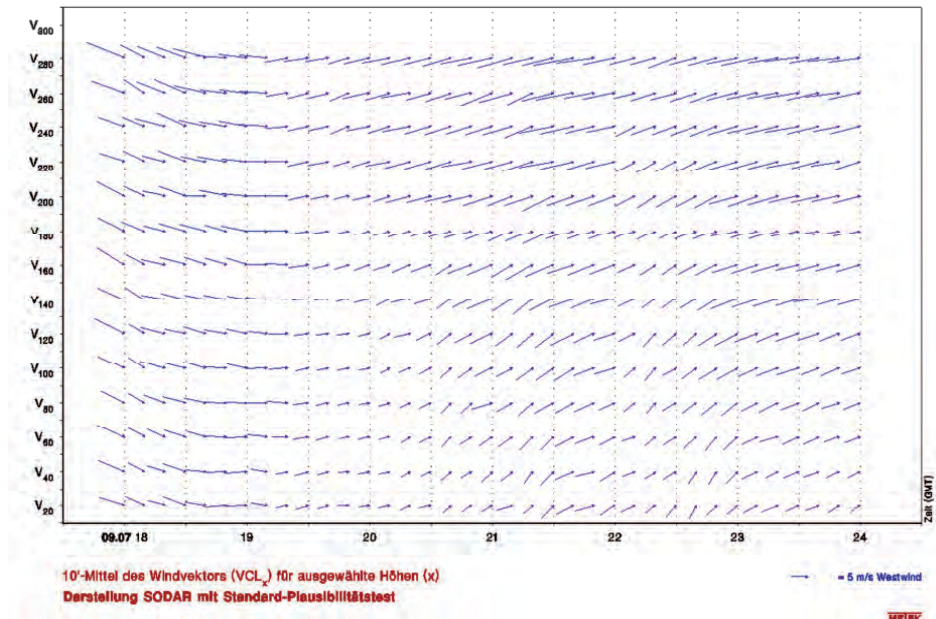


Abbildung 45: Winddaten der SODAR-Messungen am 09.07.2009 auf dem ehemaligen Flughafen Tempelhof (ausgewertet mit Plausibilitätstest und Clusterbearbeitung)

4. Ergebnisse und Diskussion

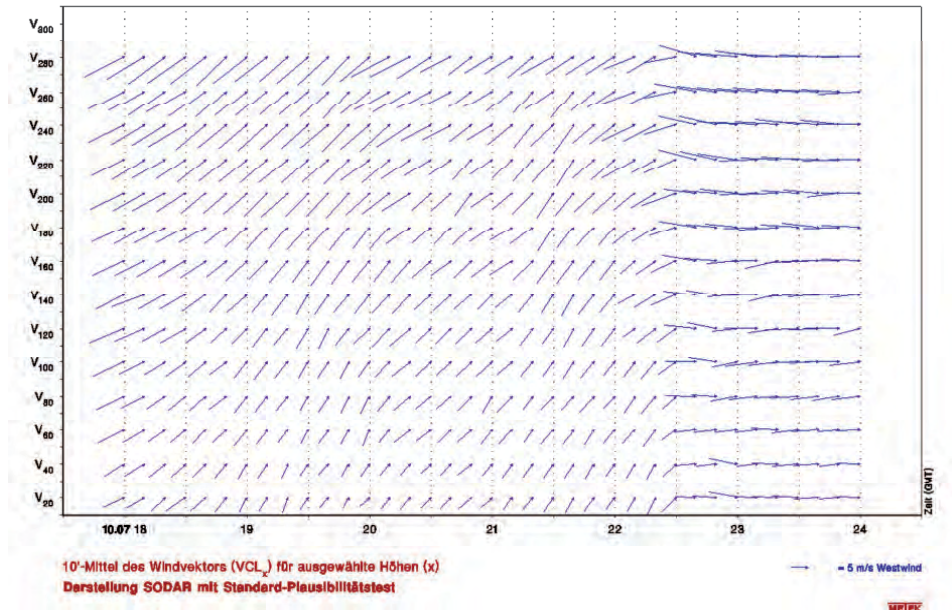


Abbildung 46: Winddaten der SODAR-Messungen am 10.07.2009 auf dem ehemaligen Flughafen Tempelhof (ausgewertet mit Plausibilitätstest und Clusterbearbeitung)

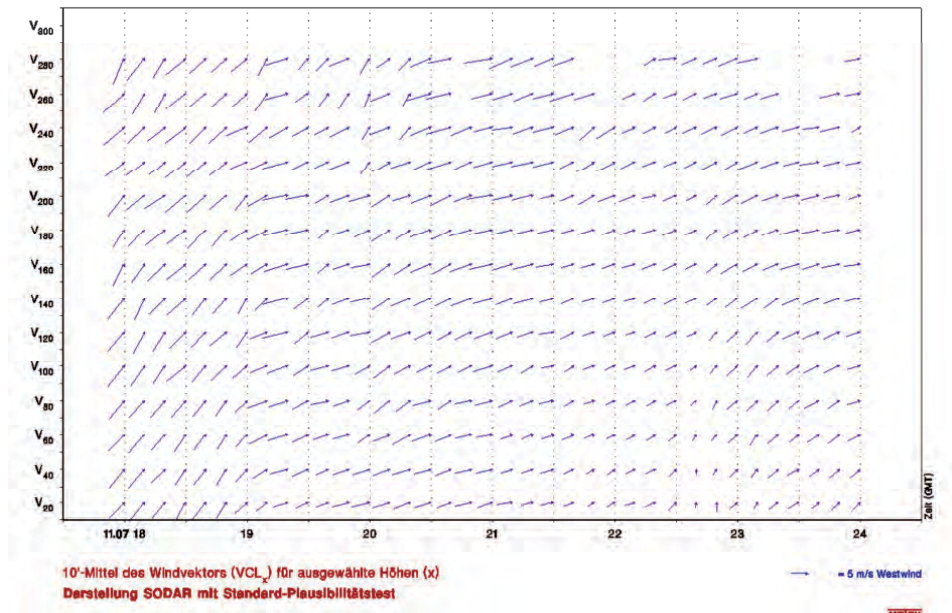


Abbildung 47: Winddaten der SODAR-Messungen am 11.07.2009 auf dem ehemaligen Flughafen Tempelhof (ausgewertet mit Plausibilitätstest und Clusterbearbeitung)

An keinem der drei Tage konnten Änderungen der Gaskonzentrationen während oder nach den Feuerwerkshows festgestellt werden. Im Gegensatz dazu wurden an allen drei Tagen erhöhte Aerosolkonzentrationen gemessen. Am Donnerstag, den 09. Juli 2009 wurde ein Anstieg der Partikelkonzentration unmittelbar nach dem Abbrand des großen Lichterbilds „be Berlin“ bis zum Maximalwert von $1,48 \times 10^5$ Partikel/cm³ (entspricht einer Masse von $0,30 \text{ mg/m}^3$) detektiert. Anschließend fiel der Konzentrationsverlauf nahezu exponentiell und erreichte nach ca. 10 Minuten das Basisniveau. Weitere signifikante Partikelkonzentrationen wurden an diesem Tag nicht mehr gemessen. Am Freitag, den 10.07.2009, wurden während und unmittelbar nach den Feuerwerken signifikante Änderungen der Partikelkonzentrationen erfasst. Das Maximum an diesem Tag mit $1,31 \times 10^5$ Partikel/cm³ (entspricht $0,22 \text{ mg/m}^3$) wurde während des dritten Tagesfeuerwerks detektiert. Die größten Anzahl- und Massenkonzentrationen wurden am 11. Juli 2009 gemessen. Abbildung 48 zeigt die zeit- und größenabhängige Partikelanzahlkonzentration an diesem Tag. Addiert man die Konzentrationen der einzelnen Größenkanäle zusammen, erhält man die Partikelkonzentration, dargestellt in Abbildung 49. Der maximale Wert für die Pyromusikale® 2009 war $4,45 \times 10^5$ Partikel/cm³, was einer maximalen Masse von $1,25 \text{ mg/m}^3$ entspricht. Zur Berechnung der Masse wurde erneut die Annahme der idealen sphärischen Kugel mit der Standarddichte von 1200 kg/m^3 verwendet. Der maximale Mittelwert über 15 Minuten betrug $0,72 \text{ mg/m}^3$, über 30 Minuten $0,48 \text{ mg/m}^3$. Der dabei relevante Größenbereich war zwischen 40 nm und 560 nm mit Maxima zwischen 107 nm und 140 nm. Alle Ergebnisse der Partikelmessungen aller drei Tage sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

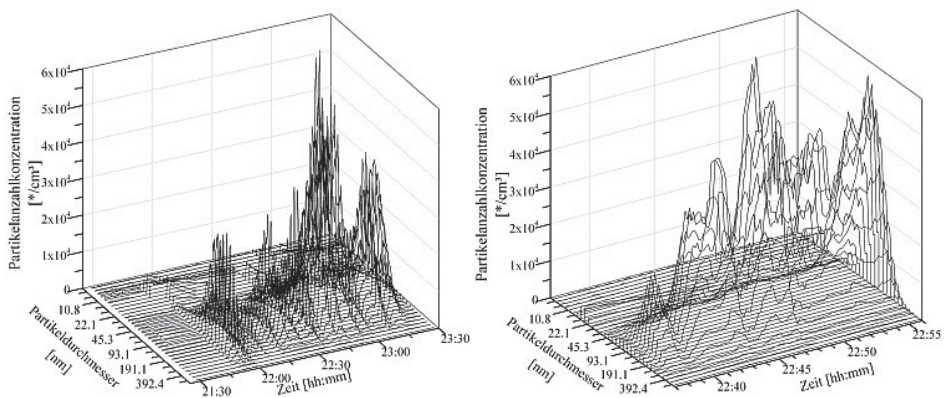


Abbildung 48: Zeit- und größenabhängige Partikelanzahlkonzentration am Samstag, den 11. Juli 2009 während der Pyromusikale® 2009; links: gesamtes Spektrum, rechts: Vergrößerung des Bereichs von 22:38 bis 22:56

4. Ergebnisse und Diskussion

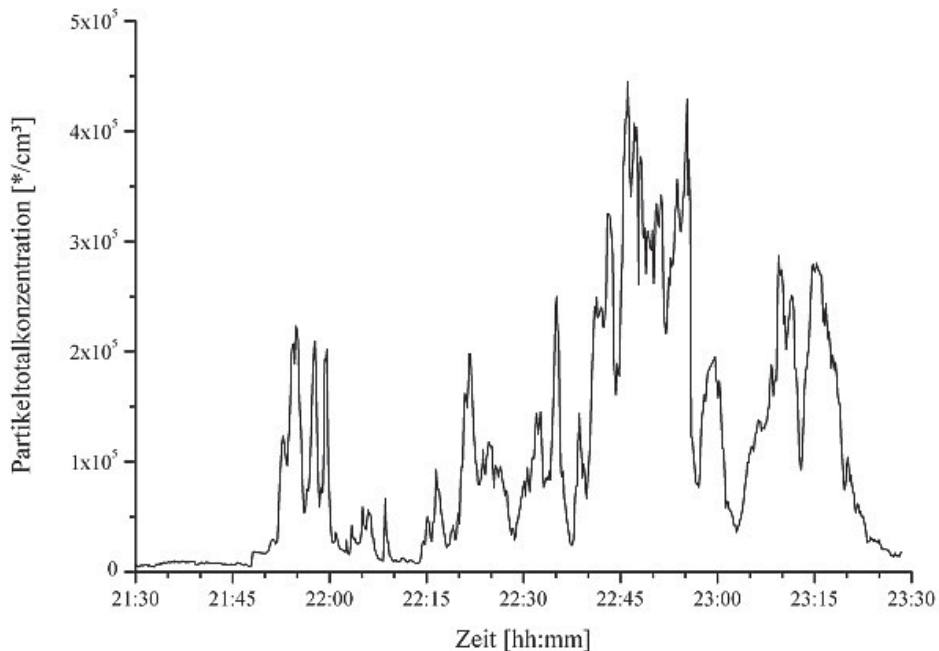


Abbildung 49: Zeitabhängige Partikelkonzentration am Samstag, den 11. Juli 2009 während der Pyromusikale® 2009

Tabelle 25: Ergebnisse der Partikelmessungen während der Pyromusikale® 2009 auf dem ehemaligen Flughafen Tempelhof, Berlin

	09.07.2009	10.07.2009	11.07.2009
Maximale Partikelkonzentration [Partikel/cm ³]	~ 1,48*10 ⁵	~ 1,31*10 ⁵	~ 4,45*10 ⁵
Konzentrationsmaxima bei Partikeldurchmesser [nm]	124–135	124–130	107–140
Maximale Partikelmassenkonzentration* [mg/m ³]	0,30	0,22	1,25
Maximaler Mittelwert der Partikelmassenkonzentration* über 15 Minuten [mg/m ³]	0,08	0,07	0,72
Maximaler Mittelwert der Partikelmassenkonzentration* über 30 Minuten [mg/m ³]	0,04	0,06	0,48

*bei einer Dichte von 1200 kg/m³

Die Ergebnisse der Schallmessungen sind in Tabelle 26 dargestellt. Die Zeit und Kategorie A bewerteten Schalldrücke der Feuerwerke unterscheiden sich kaum. Der maximale Wert wurde während des fünften Feuerwerks mit 108,6 dB(AI) und der minimale Wert während des Abschlussfeuerwerks (Nr. 8) mit 106,1 dB(AI) gemessen. Der Schalldruck für die Hanabi war

lediglich ~ 4 dB(AI) höher, das liegt höchstwahrscheinlich an der Kategorie A Bewertung, da dabei vor allem die tiefen Frequenzen stark diskriminiert werden.

Die Ergebnisse der Steighöhenmessungen der beiden in der Luft detonierten Hanabi sind in Tabelle 27 aufgelistet und in Abbildung 50 dargestellt. Beide Hanabi sind bei fast 300 m detoniert. Hanabi 1 hatte einen Effektradius von 195 m und Hanabi 2 von 214 m.

Tabelle 26: Ergebnisse der Schalldruckmessungen während der Pyromusikale® 2009 (L_{AImax} = Zeit und Kategorie A bewerteter Schalldruck)

Feuerwerk	Hanabi	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
L_{AImax} [dB]	111,3	106,2	107,4	107,5	107,2	108,6	106,9	106,9	106,1

Tabelle 27: Ergebnisse der Steig-, Effekt- und Rückfallhöhenmessungen der beiden in der Luft detonierten Hanabi während der Pyromusikale® 2009

	Hanabi 1	Hanabi 2
Steighöhe [m]	287,3	292,5
Effekthöhe [m]	432,0	486,7
Rückfallhöhe [m]	41,9	59,1

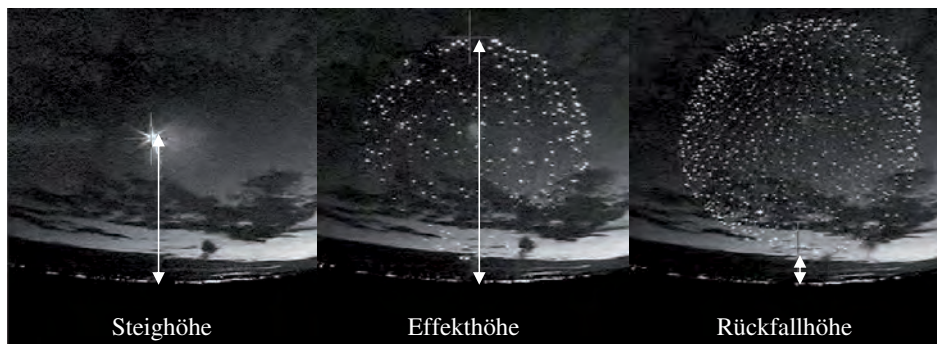


Abbildung 50: Steig-, Effekt- und Rückfallhöhe einer Hanabi bei der Pyromusikale® 2009 auf dem ehemaligen Flughafen Tempelhof Berlin, Deutschland

Zusammenfassung der Outdoor-Feuerwerke und Vergleich mit Literaturdaten

Bei allen Feuerwerksshows konnte zu keiner Zeit eine signifikante Änderung der Gaskonzentration festgestellt werden. Durch die großen Abstände zu den Abschussflächen waren die Verdünnungseffekte zu hoch. In Tabelle 28 sind alle Ergebnisse der

4. Ergebnisse und Diskussion

Partikelmessungen gegenübergestellt. Allgemein lag der Größenbereich, in dem Partikel emittiert wurden, zwischen 40 nm und 450 nm. Während der Pyronale® 2009 wurde die höchste Partikelanzahlkonzentration mit $\sim 1,3 \times 10^6$ Partikel/cm³ gemessen. Die höchste Massenkonzentration jedoch wurde während der Pyronale® 2008 mit 3,95 mg/m³ detektiert. Dies ist durch die größeren Partikel bei der Pyronale® 2008 zu erklären. Die Maxima der Größenverteilung lagen 2008 bei 145 nm bis 170 nm, in 2009 nur bei 80 nm bis 130 nm. Da der Partikeldurchmesser bei der Massenberechnung dreifach gewertet wird, ergibt eine Verschiebung zu größeren Partikeln eine deutlich höhere Massenkonzentration. Grundsätzlich war davon auszugehen, dass die bei diesen Versuchsaufbauten am Boden gemessenen Werte auch nur die Aerosolemissionen der am Boden gezündeten Effekte (Bodenfeuerwerk und Ausstoßladungen des Höhenfeuerwerks) darstellen. Als Referenzwert wird der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) für allgemeine Stäube, definiert durch die TRGS 900^[10], herangezogen. Da dieser für eine Exposition von 8 h täglich über fünf Tage definiert ist, wird der sogenannte Kurzzeitwert (AGW_{KZW}) bestimmt. Dieser berechnet sich aus dem Produkt des AGW und einem Überschreitungsfaktor (ÜF, für allgemeine Stäube = 2). Dadurch lässt sich der AGW_{KZW15} für den Mittelwert über 15 Minuten als Produkt des ÜF und des AGW errechnen. Weitere zeitlich begrenzte Referenzwerte sind berechenbar, solange das Produkt des ÜF und der Überschreitungsdauer gleichbleibt. So erhält man einen Referenzwert von 6 mg/m³ für den Mittelwert über 15 Minuten und 3 mg/m³ für den Mittelwert über 30 Minuten. Die gemessenen Massenkonzentrationen waren ungefähr um das Vierfache kleiner für 15 Minuten und ungefähr um das Dreifache kleiner für 30 Minuten. Allerdings muss ergänzt werden, dass die chemische Zusammensetzung der Stäube nicht bekannt war. Der AGW darf nicht angewendet werden auf Stäube, „[...]bei denen erbgutverändernde, krebserzeugende, fibrogene, allergisierende oder sonstige toxische Wirkungen zu erwarten sind.“^[10] Daher ist nicht bestimmbar, ob der AGW für allgemeine Stäube bei diesen Ergebnissen anwendbar ist.

Insgesamt stimmten die beobachteten Partikelgrößenbereiche von 30 nm und 450 nm gut mit den veröffentlichten Ergebnissen von Wang et al.^[63] überein. Allerdings waren die darin genannten maximalen zeitlich gemittelten Massenkonzentrationen von 184,3 µg/m³ für PM_{2,5} und 466,2 µg/m³ für PM₁₀ um ca. eine Dekade kleiner als die hier vorgestellten Werte. Der Grund dafür lag vermutlich in dem signifikant längeren Mittelungszeitraum von 12 h. Vergleichbare Ergebnisse wurden in der Arbeit von Nicolás et al.^[76] und Zhang et al.^[67] erlangt, in der gezeigt wurde, dass die durch ein Feuerwerk emittierten Partikeldurchmesser kleiner als 500 nm waren. Die Unterschiede der Massenkonzentrationen verglichen mit den

LIDAR-Messungen von van der Kamp et al.^[71] stammten vermutlich aus der großen Distanz von 8,5 km vom Messgerät zum Emissionsort. Die Ergebnisse der Partikelgrößenverteilung von Majumdar und Nema^[78] waren in guter Übereinstimmung mit den hier vorgestellten Daten. Jedoch waren die vorgestellten Massenkonzentrationen ca. eine Dekade größer. Der Grund dafür lag vermutlich in dem signifikant kleineren Abstand von nur maximal 5 m.

Tabelle 28: Ergebnisse der Partikelmessungen aller drei Outdoor-Feuerwerke und der dazugehörigen Referenzwert

	Pyronale® 2008	Pyronale® 2009	Pyromusi- kale® 2009
Maximale Partikelkonzentration [Partikel/cm ³]	$\sim 5,5 \times 10^5$	$\sim 1,3 \times 10^6$	$\sim 4,45 \times 10^5$
Konzentrationsmaxima bei Partikeldurchmesser [nm]	145–170	80–130	107–140
Maximale Partikelmassenkonzentration [mg/m ³]	3,95	1,78	1,25
Maximaler Mittelwert der Partikelmassen- konzentration über 15 Minuten [mg/m ³]	1,58	0,37	0,72
Maximaler Mittelwert der Partikelmassen- konzentration über 30 Minuten [mg/m ³]	0,90	0,25	0,48
Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) für allgemeine Stäube [mg/m ³]	3		
Arbeitsplatzgrenzwert-Kurzzeitwert (AGW _{KZW15}) für den Mittelwert über 15 Minuten [mg/m ³]		AGW _{KZW15} = AGW × 2 = 6	
Arbeitsplatzgrenzwert-Kurzzeitwert (AGW _{KZW30}) für den Mittelwert über 30 Minuten [mg/m ³]		AGW _{KZW30} = AGW × 1 = 3	

Ein Vergleich der Schalldruckmessungen ist in Tabelle 29 dargestellt. Als Referenzwert dient dabei der Grenzwert der Kategorie 2 Feuerwerke mit 120 dB(AI) (bei Feuerwerken der Kategorie 4 ist kein Grenzwert für den Schalldruck vorgeschrieben). Bei einem höheren Schalldruck droht die Gefahr einer Schädigung des Gehörs, wie z. B. ein Tinnitus oder der partielle oder gar vollständige Hörverlust. Dieser Referenzwert wurde lediglich bei der Pyronale® 2009 überschritten, als der Sicherheitsabstand um $\sim 30\%$ im Verhältnis zum Vorjahr verkleinert wurde.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 29: Ergebnisse der Schalldruckmessungen während der Pyronale® 2008, 2009 und der Pyromusikale® 2009 (L_{AImax} = Maximaler Impuls (I)- und Kategorie A bewerteter Schalldruck), bei der Pyromusikale® wurde der Abstand von Messpunkt 1 und der Hanabi gewählt, da dabei der stärkste Schalldruck der Veranstaltung auftrat

	Pyronale® 2008	Pyronale® 2009	Pyromusikale® 2009
L_{AImax} [dB]	115,5	125,9	111,3
Abstand zum Feuerwerkabschussplatz [m]	≥ 110	≥ 76	800
Referenzwert $L_{AImax, Ref}$ [dB]	120		

Fazit:

Es wurden bei der Pyronale® 2008 und 2009 sowie der Pyromusikale® 2009 die meteorologischen Bedingungen, die Partikelanzahl- und Partikelmassenkonzentration im Größenbereich zwischen 5,6 nm und 20 µm sowie die Gaszusammensetzung detektiert. Bei allen drei Veranstaltungen wurde im Abstand des Publikumsbereichs gemessen, um eine potentielle Gefährdung der Teilnehmer und Besucher abschätzen zu können. Bei den Reaktionsgasen und -aerosolen wurden die Referenzwerte in keinem Fall überschritten. Insgesamt konnten aufgrund des großen Abstandes und der daraus resultierenden Verdünnung keinerlei gasförmige Emissionen festgestellt werden. Im Gegensatz dazu waren die Partikelanzahlkonzentrationen kurzzeitig sehr hoch (Maximum bei $1,3 \times 10^6$ Partikel/cm³), so dass im Einzelfall die Funktion der Lunge beeinträchtigt worden sein könnte. Erschwerend kommt hinzu, dass einige der gemessenen Partikel im sogenannten alveolaren Größenbereich lagen (≤ 100 nm), was ein direktes Absterben der betroffenen Alveolen zur Folge haben kann.^[49] Auch die unbekannt chemische Zusammensetzung der Partikel erschwert die Beurteilung. Allgemein lagen die detektierten Partikel im Größenbereich zwischen 40 nm und 500 nm mit den Konzentrationsmaxima zwischen 80 nm und 170 nm.

Im Vergleich mit den in der Literatur veröffentlichten Daten konnte eine gute Übereinstimmung der Partikelgrößenverteilung gefunden werden. Die Diskrepanzen der maximalen zeitlich gemittelten Massenkonzentrationen lagen vermutlich an den verschiedenen Abständen zur Emissionsquelle und den verschiedenen Mittlungszeiträumen. Es konnte bei der Pyromusikale® 2009 die Einsatzmöglichkeit der SODAR zur höhenaufgelösten Bestimmung der Windrichtung und -geschwindigkeit nachgewiesen werden. Dies ist von besonderem Interesse bei zukünftigen Arbeiten zur Detektion der Schwaden von Höhenfeuerwerken (z. B. mit einer LIDAR).

Bei den Schalldrücken wurde der Referenzwert von 120 dB(AI) lediglich bei den Messungen zur Pyronale® 2009 überschritten. Da der Schalldruck stark abstandsabhängig ist, lag die Vermutung nahe, dass die Reduzierung des Sicherheitsabstandes um ca. 30 % im Vergleich zum Vorjahr als Ursache anzusehen ist. Unter Berücksichtigung aller ermittelten Daten ist nicht von einer direkten Gefahr durch Emissionen eines Outdoor-Feuerwerks bei einem dem Feuerwerk angepassten Sicherheitsabstand auszugehen.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.5 Indoor-Messungen

4.5.1 ADAC Super-Motocross 2008

Abbildung 51 zeigt zwei Bilder während des Eröffnungsfeuerwerks in der Martin-Schleyer-Halle. Links ist die Rennbahn, die gleichzeitig als Abbrandplatz verwendet wurde, beim Abbrand von roten Blinklichtern zu sehen. Rechts ist der Moderator der Show auf dem größten Sprunghügel zu erkennen, unmittelbar hinter ihm waren mehrere Flammenprojektoren. In Tabelle 30 sind die zeitgemittelten meteorologischen Daten sowie die Randbedingungen in der Martin-Schleyer-Halle während der beiden Tage der Veranstaltung dargestellt. Der einzige Unterschied zwischen den Tagen war die Ventilation, die am ersten Tag deaktiviert war.

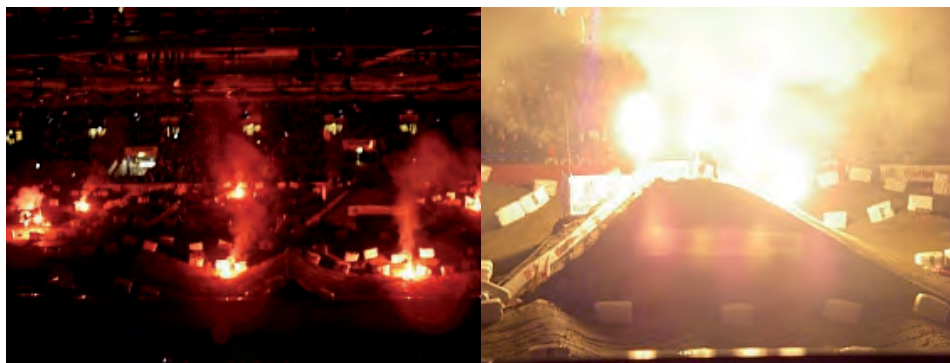


Abbildung 51: Bilder während des Eröffnungsfeuerwerks zum ADAC Super-Motocross 2008 in der Martin-Schleyer-Halle in Stuttgart, Deutschland

Tabelle 30: Zeitgemittelte meteorologische und Umgebungsbedingungen in der Martin-Schleyer-Halle in Stuttgart, Deutschland, während des ADAC Super-Motocross 2008

	14.11.2008	15.11.2008
Temperatur [°C]	$18,5 \pm 0,5$	$18,5 \pm 0,5$
Luftdruck [hPa]	1003	1002
relative Feuchte [%]	35	37
Ventilation	Nein	Ja

In Tabelle 31 sind die relevanten Ergebnisse der Gaskonzentrationsmessungen und die entsprechenden Referenzwerte dargestellt. Obwohl die Ventilation erst am zweiten Tag aktiviert wurde, waren die Ergebnisse ähnlich.

Tabelle 31: Relevante Ergebnisse der Gasmessungen während des ADAC Super-Motocross 2008 in der Martin-Schleyer-Halle in Stuttgart, Deutschland, und entsprechende Referenzwerte (AGW = Arbeitsplatzgrenzwert)

	CO ₂	CO	NO ₂	N ₂ O	SO ₂	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₂ H ₂	
14.11.2008	Max. Konzentration [mg/m ³]	1421,2	37,5	9,3	42,4	4,1	16,5	21,1	5,6
	Max. Mittelwert der Konzentration über 10 Minuten [mg/m ³]	1349,9	27,7	7,8	32,4	1,8	13,4	17,4	4,0
	Max. Mittelwert der Konzentration über 15 Minuten [mg/m ³]	1334,3	26,9	7,7	29,4	1,5	12,8	16,7	3,5
	Max. Mittelwert der Konzentration über 30 Minuten [mg/m ³]	1330,4	22,8	7,6	26,8	1,4	11,7	15,4	3,0
15.11.2008	Max. Konzentration [mg/m ³]	1578,0	29,1	18,9	54,2	2,6	14,6	15,5	7,9
	Max. Mittelwert der Konzentration über 10 Minuten [mg/m ³]	1473,6	18,5	10,5	26,8	1,4	10,6	14,4	3,2
	Max. Mittelwert der Konzentration über 15 Minuten [mg/m ³]	1444,3	13,9	9,8	25,8	1,3	10,3	14,0	3,0
	Max. Mittelwert der Konzentration über 30 Minuten [mg/m ³]	1391,3	7,7	9,1	23,5	1,2	9,6	13,8	2,3
AGW _{KZW15} für den Mittelwert über 15 Minuten [mg/m ³]	18 200	35	-	360	-	-	-	-	
WHO Air Quality Guidelines für den Mittelwert über 10 Minuten [mg/m ³]	-	-	-	-	0,5	-	-	-	
WHO Air Quality Guidelines für den Mittelwert über 15 Minuten [mg/m ³]	-	100	-	-	-	-	-	-	
Kommission Innenraumlufthygiene für den Mittelwert über 30 Minuten [mg/m ³]	-	60	350	-	-	-	-	-	

Allgemein ist zu sagen, dass trotz der geschlossenen Halle und den geringen Sicherheitsabständen relativ geringe Mengen an Reaktionsgasen gemessen werden konnten. Hauptsächlich wurden Kohlenstoffmonoxid und -dioxid, nitrose Gase, Schwefeldioxid sowie einige Kohlenwasserstoffverbindungen detektiert. Die Konzentrationszeitverläufe der Gase

4. Ergebnisse und Diskussion

sind in Abbildung 52 bis Abbildung 55 dargestellt. Der maximale Mittelwert über 15 Minuten für Kohlenstoffdioxid war um den Faktor 12 geringer als der Referenzwert AGW_{KZW15} . Wie in Abbildung 52 und Abbildung 53 zu erkennen ist, stieg die Konzentration während des Feuerwerks auf den maximalen Wert an und fiel anschließend ab. Nach Beginn der Motorradrennen stieg die Konzentration wieder an und schwankte danach stark. Im Vergleich zu der durchschnittlichen Konzentration von Kohlenstoffdioxid in der Außenluft ($\sim 770 \text{ mg/m}^3$) war die Konzentration in der Halle permanent erhöht. Da die Kohlenstoffmonoxidkonzentrationen in der Größenordnung des Referenzwertes AGW_{KZW15} lagen, wurde der Verlauf, der gleitende Durchschnitt über 15 Minuten und der Referenzwert separat in Abbildung 54 dargestellt. Während des Feuerwerks bzw. unmittelbar danach sind keine signifikanten Konzentrationen detektiert worden. Erst nach Beginn der Motocross-Show stiegen die Werte an. Deswegen kann davon ausgegangen werden, dass die Quelle des CO nicht das Feuerwerk war, sondern die Verbrennungsmotoren der Motorräder. Die gleitenden Durchschnitte über 15 Minuten zeigten keine Übertretung des AGW_{KZW15} . Stickstoffdioxid war mit einem maximalen Mittelwert über 30 Minuten von $9,1 \text{ mg/m}^3$ um ca. das 38-fache geringer als der Referenzwert aus der Kommission Innenraumlufthygiene. An beiden Tagen war keine größere Schwankung des Kurvenverlaufs nachweisbar, so dass davon auszugehen ist, dass während der Messzeit eine konstante Konzentration in der Halle vorhanden war. Interessant war, dass an beiden Tagen relativ hohe Mengen an Distickstoffmonoxid detektiert wurden. Wie in Abbildung 52 und Abbildung 53 deutlich zu erkennen ist, stieg die Konzentration während des Feuerwerks bis zum Maximum an und fiel anschließend wieder ab. Der Basiswert wurde an beiden Tagen nicht wieder erreicht, da während der Motocross-Shows ebenfalls geringe Mengen freigesetzt wurden. Die Schwefeldioxidkonzentrationen lagen in der Größenordnung der Referenzwerte, daher wurde eine separate Darstellung der Konzentrationszeitverläufe, der gleitenden Durchschnitte über 10 Minuten und des Referenzwertes aus den WHO Air Quality Guidelines vorgenommen (siehe Abbildung 55). An beiden Tagen stieg die Konzentration während und unmittelbar nach dem Feuerwerk an und fiel anschließend wieder. Dieser Peak stammt höchstwahrscheinlich vom Feuerwerk. Der Unterschied war, dass am ersten Tag ein klar definierter Peak mit einem Maximum von $4,1 \text{ mg/m}^3$ messbar war, am zweiten Tag war der Konzentrationszeitverlauf konfuser und das Maximum war auch nur halb so groß wie am Vortag. Hier ist der Einfluss der eingeschalteten Ventilation am zweiten Tag erkennbar. Des Weiteren erkennt man in den Verläufen, dass während der Motorradrennen ebenfalls SO_2 emittiert wurde. Trotz des Tagesunterschiedes wurde an beiden Messtagen der Referenzwert

der WHO Air Quality Guidelines über 10 Minuten sowohl während des Feuerwerks als auch des Motorradrennens fast permanent überschritten. Die drei gemessenen Kohlenwasserstoffe, Ethan, Propan und Acetylen zeigen an beiden Tagen einen ähnlichen Verlauf (siehe Abbildung 52 und Abbildung 53), wobei nur bei Acetylen eine signifikante Konzentrationsänderung während des Feuerwerks, aber auch teilweise bei den Motorradrennen zu sehen ist. Zu allen diesen drei Gasen existieren in den verwendeten Referenzdaten keine Werte. Allerdings sind alle drei nicht oder nur schwach toxisch. Da zusätzlich zu den pyrotechnischen Gegenständen für den Indoor-Bereich noch gasbetriebene Flammenprojektoren eingesetzt wurden, sind diese als Quelle für die relativ konstanten Werte der Kohlenwasserstoffe möglich.

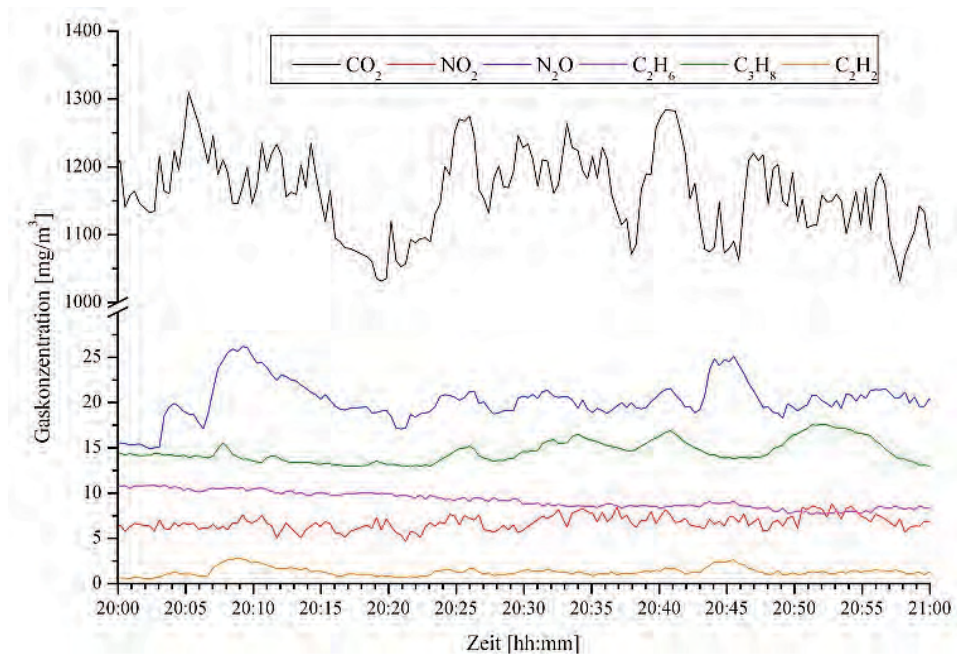


Abbildung 52: Konzentrationszeitverläufe der Gase Kohlenstoffdioxid, Stickstoffdioxid, Distickstoffmonoxid, Ethan, Propan und Acetylen am Freitag, den 14.11.2008 während des ADAC Super-Motocross 2008 in der Martin-Schleyer-Halle in Stuttgart, Deutschland

4. Ergebnisse und Diskussion

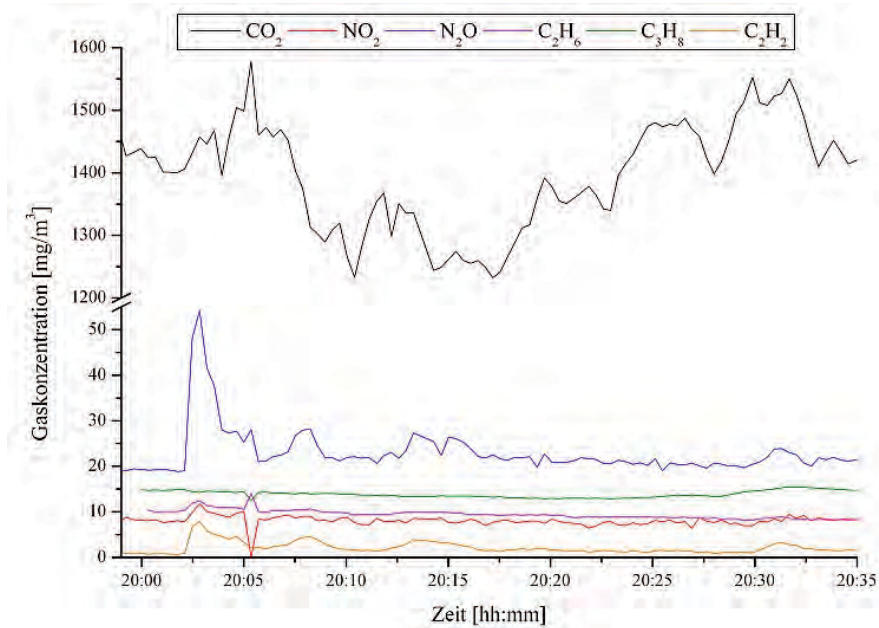


Abbildung 53: Konzentrationszeitverläufe der Gase Kohlenstoffdioxid, Stickstoffdioxid, Distickstoffmonoxid, Ethan, Propan und Acetylen am Samstag, den 15.11.2008 während des ADAC Super-Motocross 2008 in der Martin-Schleyer-Halle in Stuttgart, Deutschland

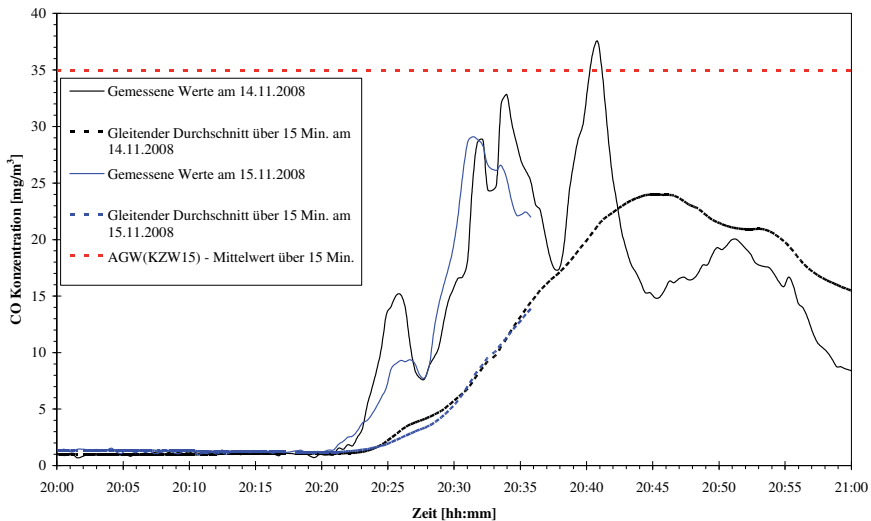


Abbildung 54: Konzentrationszeitverläufe und Mittelwerte aus 15 Minuten des Gases Kohlenstoffmonoxid während des ADAC Super-Motocross 2008 in der Martin-Schleyer-Halle in Stuttgart, Deutschland, und der entsprechende Referenzwert

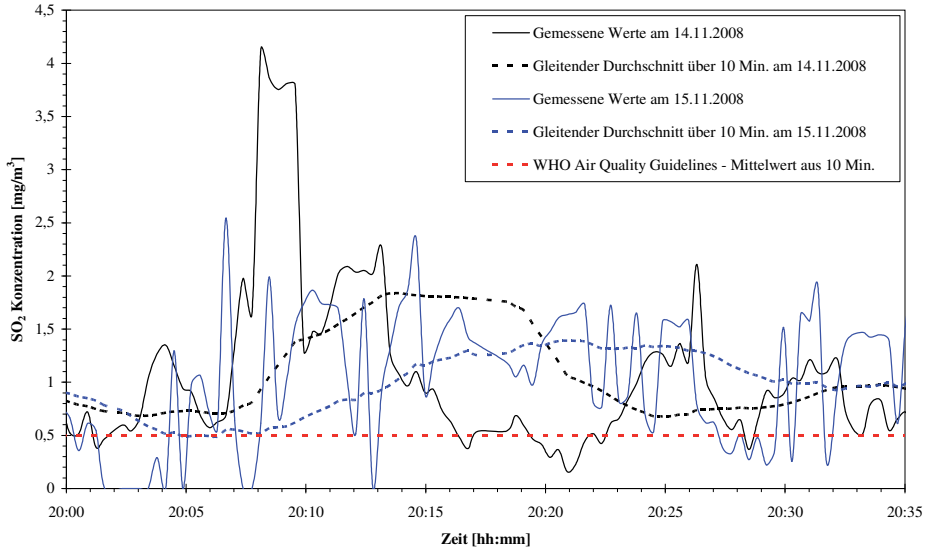


Abbildung 55: Konzentrationszeitverläufe und Mittelwerte aus 10 Minuten des Gases Schwefeldioxid während des ADAC Super-Motocross 2008 in der Martin-Schleyer-Halle in Stuttgart, Deutschland, und der entsprechende Referenzwert

In Abbildung 56 sind die zeit- und größenabhängigen Partikelanzahlkonzentrationen vom 14. und 15. November 2008 während der Messungen in der Martin-Schleyer Halle dargestellt. Summiert man die Anzahlkonzentrationen der einzelnen Größenkanäle auf, so erhält man die zeitabhängigen Partikelkonzentrationen, zu sehen in Abbildung 57. An beiden Tagen stieg die Partikelkonzentration während und unmittelbar nach dem Feuerwerk schnell an und fiel nach dem Maximum nahezu exponentiell ab. Am ersten Tag, an dem die Lüftung deaktiviert war, wurde ein Maximalwert von $\sim 2,38 \times 10^4$ Partikel/cm³ detektiert, am zweiten Tag betrug der Wert mit $1,12 \times 10^4$ Partikel/cm³ nur noch knapp die Hälfte. Im Gegensatz zu den Gasmessungen ist der Einfluss der eingeschalteten Ventilation bei den Partikelkonzentrationen maßgeblich. Überraschenderweise fiel die Partikelkonzentration nach ca. 1 h fast auf Basisniveau, obwohl die Motorradrennen zu dieser Zeit stattfanden. Dieser Umstand zeigt, dass nahezu alle der gemessenen Aerosole durch die Feuerwerksshow emittiert wurden. Der gemessene relevante Größenbereich lag zwischen 300 nm und 900 nm. Da der kleinste messbare Größenkanal (300–400 nm) die maximalen Konzentrationen aufwies, war davon auszugehen, dass noch mehr Partikel mit einem Durchmesser ≤ 300 nm entstanden sind. Die Ergebnisse der Aerosolmessungen und der entsprechende Referenzwert

4. Ergebnisse und Diskussion

sind in Tabelle 32 zusammengefasst. Obwohl am ersten Tag die maximale Partikelkonzentration größer war, wurden am zweiten Tag die größere maximale Massenkonzentration und der größere Mittelwert über 15 Minuten gemessen. Der Grund dafür war die längere Emissionszeit von Partikeln mit größerem Durchmesser (700 nm bis 1000 nm) am zweiten Tag, welche durch die dreifache Bewertung bei der Massenkonzentrationsberechnung eine größere Gewichtung als die hohen Partikelanzahlkonzentrationen in den niederen Größenkanälen am ersten Tag erhalten. Der maximale Mittelwert über 15 Minuten war mit $0,56 \text{ mg/m}^3$ ungefähr um den Faktor 10 kleiner als der Referenzwert $\text{AGW}_{\text{KZW}15}$. Die Anwendbarkeit des AGW war aufgrund der unbekanntenen Partikelzusammensetzung nicht bestimmbar.

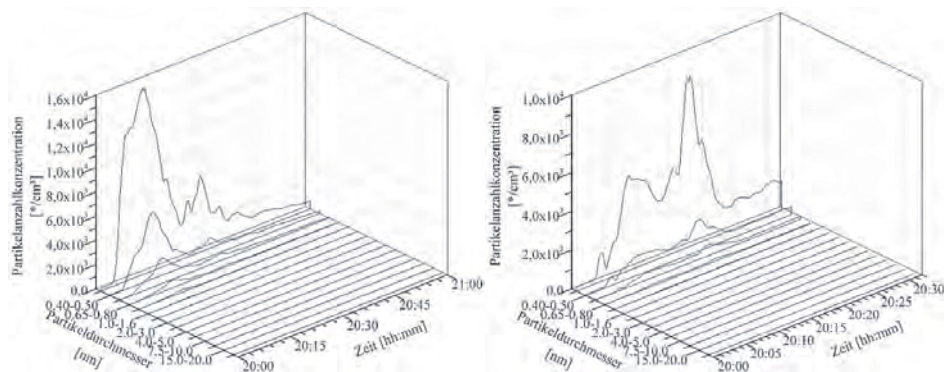


Abbildung 56: Zeit- und größenabhängige Partikelanzahlkonzentration während des ADAC Super-Motocross 2008 in der Martin-Schleyer-Halle in Stuttgart, Deutschland; links: am Freitag, den 14.11.2008; rechts: am Samstag, den 15.11.2008

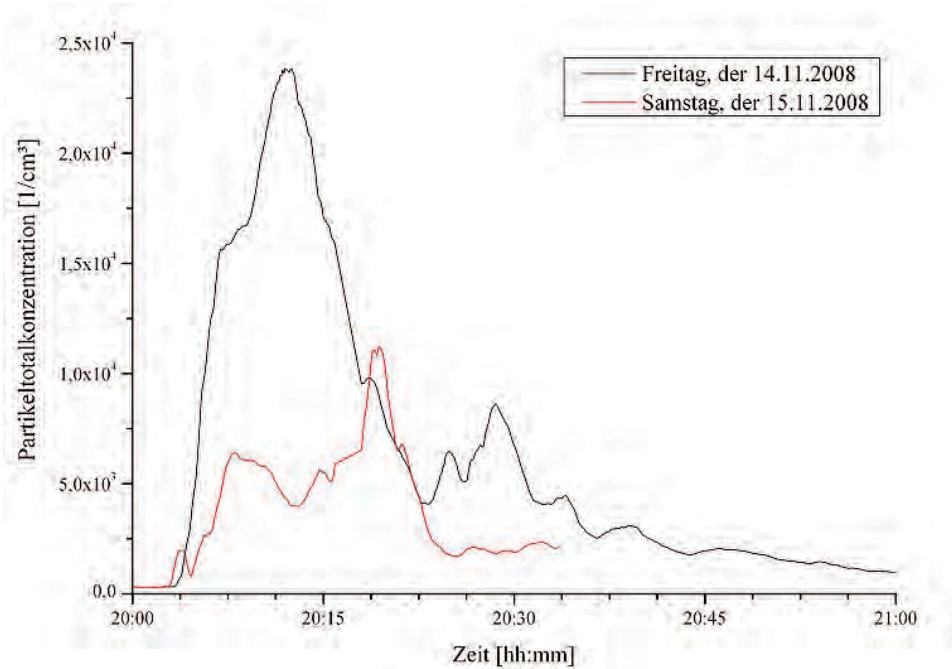


Abbildung 57: Zeitabhängige Partikelkonzentration am Freitag, den 14.11.2008 und Samstag, den 15.11.2008 während des ADAC Super-Motocross 2008 in der Martin-Schleyer-Halle in Stuttgart, Deutschland

Tabelle 32: Ergebnisse der Partikelmessungen während des ADAC Super-Motocross 2008 in der Martin-Schleyer-Halle in Stuttgart, Deutschland und der Referenzwert

	14.11.2008	15.11.2008
Max. Partikelkonzentration [Partikel/cm ³]	~ 2,38x10 ⁴	~ 1,12x10 ⁴
Emittierter Größenbereich [nm]	300–900	300–1000
Konzentrationsmaximum bei Partikeldurchmesser [nm]	300	300
Max. Partikelmassenkonzentration* [mg/m ³]	0,41 mg/m ³	1,18 mg/m ³
Max. Mittelwert der Massenkonzentration* über 15 Minuten [mg/m ³]	0,31	0,56
Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) [mg/m ³]	3	
AGW _{KZW15} für den Mittelwert über 15 Minuten [mg/m ³]	AGW _{KZW15} = AGW×2 = 6	

* bei einer Dichte von 1200 kg/m³

4. Ergebnisse und Diskussion

4.5.2 Friedrichstadtpalast 2009

Abbildung 58 zeigt vier verschiedene Effekte beim Abbrand auf der Hauptbühne des Friedrichstadtpalastes. Oben links erkennt man den halbkreisförmigen Abbrand der Brennpaste auf der Eisfläche. Oben rechts ist die Messtechnik während der Messung der fünf Mg-Flare rot zu sehen. Unten links sind die Figurenlichter grün in den Halterungen des Kostüms „Pfau“ und rechts die Eisfontänen silber während der Umsetzung abgebildet.

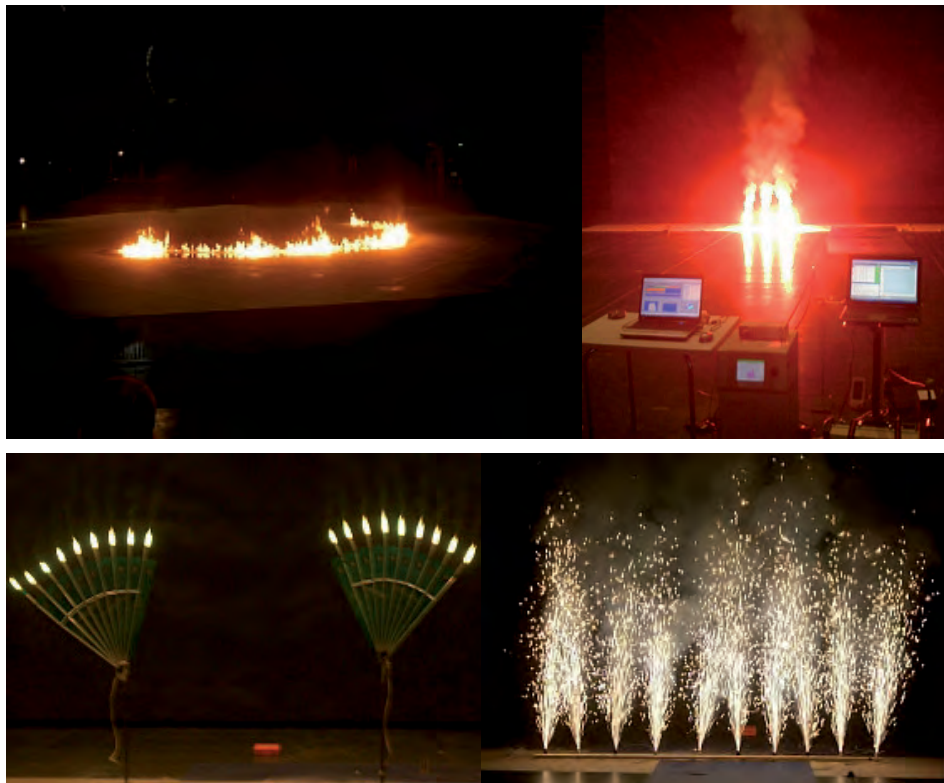


Abbildung 58: Effekte verschiedener pyrotechnischer Gegenstände auf der Hauptbühne des Friedrichstadtpalastes in Berlin, Deutschland; oben links: halbkreisförmiger Abbrand der Brennpaste auf der Eisfläche; oben rechts: Messinstrumente während des Abbrandes der fünf Mg-Flare rot; unten links: Figurenlichter grün in den Halterungen des Kostüms „Pfau“; unten rechts: Abbrand von zehn Eisfontänen

In Tabelle 33 sind die Ergebnisse der Gasmessungen während der Versuche im Friedrichstadtpalast aufgelistet. Zusätzlich sind die Konzentrationsmittelwerte über

15 Minuten und bei den pyrotechnischen Gegenständen auch über 30 Minuten sowie die entsprechenden Referenzwerte dargestellt. Die Konzentrationszeitdiagramme der relevanten Gase sind in Abbildung 59 für den Abbrand der Brennpaste und in Abbildung 60 für den Abbrand der pyrotechnischen Gegenstände illustriert. Während aller Messungen wurde Methan mit einer konstanten Konzentration von $\sim 1,4 \text{ mg/m}^3$ detektiert, was dem natürlichen Vorkommen in der Luft entspricht. Man erkennt in Abbildung 59, dass sowohl vor als auch nach dem Abbrand der Brennpaste die Kohlenstoffdioxidkonzentration schwankt. Da bei diesem Versuch die Ventilation deaktiviert war, kann es sein, dass Turbulenzen, ausgelöst durch die Techniker auf der Bühne bei den letzten Vorbereitungen dafür verantwortlich waren. Da unmittelbar nach dem Anzünden der Paste alle Personen in einen sicheren Abstand zum Feuer gegangen und da zur gleichen Zeit weitere Gase zu messen waren, wurde der letzte Peak nach ca. 10 Minuten, der das globale Maximum von $\sim 940 \text{ mg/m}^3$ darstellt, als Emission gewertet. Erstaunlicherweise waren diese anderen Gase keine weiteren gasförmigen Reaktionsprodukte, sondern die Kohlenwasserstoffe Propan (Maximum bei $4,3 \text{ mg/m}^3$), höherwertige Alkane ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ mit $n>3$, Maximum bei $6,5 \text{ mg/m}^3$) und in geringen Mengen auch Cyclohexan (Maximum bei $\sim 1 \text{ mg/m}^3$). Diese stammen vermutlich aus der Brennpaste und sind zwischen dem Verteilen und dem Anzünden der Paste verdampft. In Tabelle 34 sind die lokalen Maxima der einzelnen pyrotechnischen Effekte dargestellt (Untergrund des Gases CO_2 betrug $850\text{--}870 \text{ mg/m}^3$). Interessant war, dass die beiden akustischen Effekte, der Airburst und der Blitzknall, die höchsten CO_2 -Emissionen zur Folge hatten. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen könnte die starke Beschleunigung der Emissionsgase durch den Effektsatz sein. Akustische Effekte werden meist durch eine Reaktion von Kaliumperchlorat mit Aluminium erreicht, da dabei eine hohe kinetische Energie erreicht wird. Daher haben diese Effektsätze eine hohe Treibkraft. So könnten die Gase schneller zum Messgerät transportiert und dadurch nicht so stark verdünnt worden sein. Ein weiteres unerwartetes Ergebnis war die stetige Konzentrationszunahme von Kohlenstoffmonoxid nach der Aktivierung der Ventilation. Da kein direkter Einfluss der Versuche feststellbar war und die Konzentration sich einem Maximum bei ca. $2,6 \text{ mg/m}^3$ annäherte, wurden die pyrotechnischen Gegenstände als Emissionsquelle ausgeschlossen. Vermutlich wurde das CO während des Luftumwälz- und -aufreinigungsprozesses der Zuluft zugemischt und mit dieser in den Raum transportiert. Alle Referenzwerte (Arbeitsplatzgrenzwert und WHO Air Quality Guidelines) wurden deutlich unterschritten.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 33: Ergebnisse der Gasmessungen im Friedrichstadtpalast in Berlin, Deutschland

	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C _n H _{2n+2} (n>3)	C ₆ H ₁₂	HCHO	
Brempaste	Max. Konzentration* [mg/m ³]	939,46	<0,01	1,36	0,43	4,32	6,54	0,98	0,07
	Max. Mittelwert der Konzentration* über 15 Minuten [mg/m ³]	883,56	<0,01	1,28	0,01	0,83	1,04	0,12	0,01
Pyrotechnische Gegenstände	Max. Konzentration* [mg/m ³]	1032,31	2,56	1,33	<0,01	0,63	0,65	0,11	0,07
	Max. Mittelwert der Konzentration* über 15 Minuten [mg/m ³]	921,64	2,31	1,25	<0,01	0,34	<0,01	0,01	0,03
	Max. Mittelwert* der Konzentration über 30 Minuten [mg/m ³]	916,75	2,25	1,24	<0,01	0,32	<0,01	<0,01	0,03
AGW _{KZW15} für den Mittelwert über 15 Minuten [mg/m ³]	18 200	35	-	-	6400	-	2800	-	
WHO Air Quality Guidelines für den Mittelwert über 15 Minuten [mg/m ³]	-	100	-	-	-	-	-	-	
WHO Air Quality Guidelines für den Mittelwert über 30 Minuten [mg/m ³]	-	60	-	-	-	-	-	100	

* bei einer Dichte von 1200 kg/m³

Tabelle 34: Lokale Konzentrationsmaxima der einzelnen pyrotechnischen Effekte beim Abbrand im Friedrichstadtpalast in Berlin, Deutschland

Effekttyp	Max. CO ₂ -Konzentration [mg/m ³]
Mg-Flare	969,20
Figurenlichter raucharm	900,90
Lanzenlichter	953,07
Vulkan, raucharm	951,5
Fontäne 1	926,10
Fontäne 2	903,50
Fontäne 3	940,54
Fontänenmix, raucharm	939,32
Jetfontäne 1	945,12
Jetfontäne 2	930,91
Jetfontäne 3	951,70
Eisfontäne	953,09
Wasserfall	955,72
Flammensäule 1	915,40
Flammensäule 2	948,42
Airburst	1001,28
Blitzknall 2K	1032,31

4. Ergebnisse und Diskussion

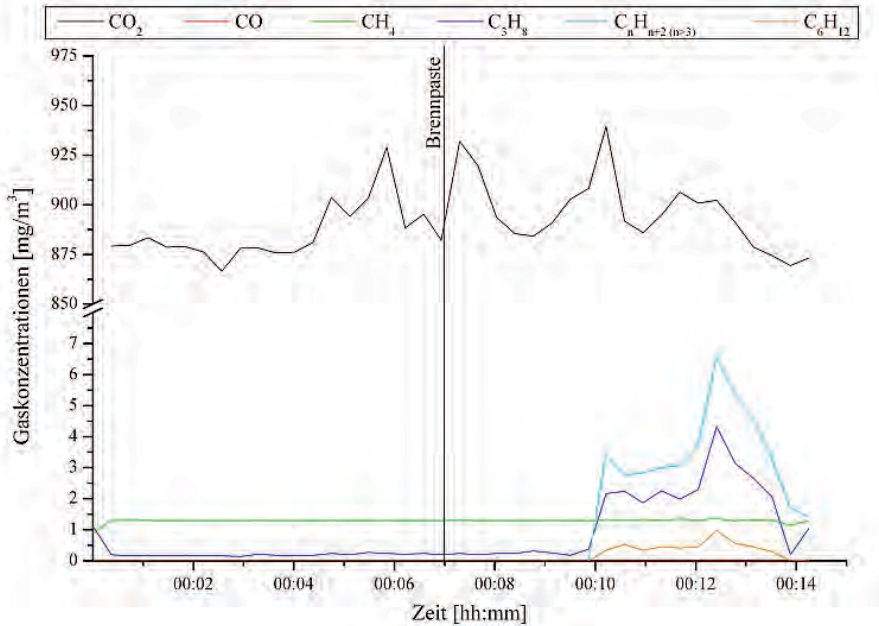


Abbildung 59: Konzentrationszeitdiagramme der Kohlenoxide und der Kohlenwasserstoffe während des Abbrands der Brandpaste im Friedrichstadtpalast in Berlin, Deutschland

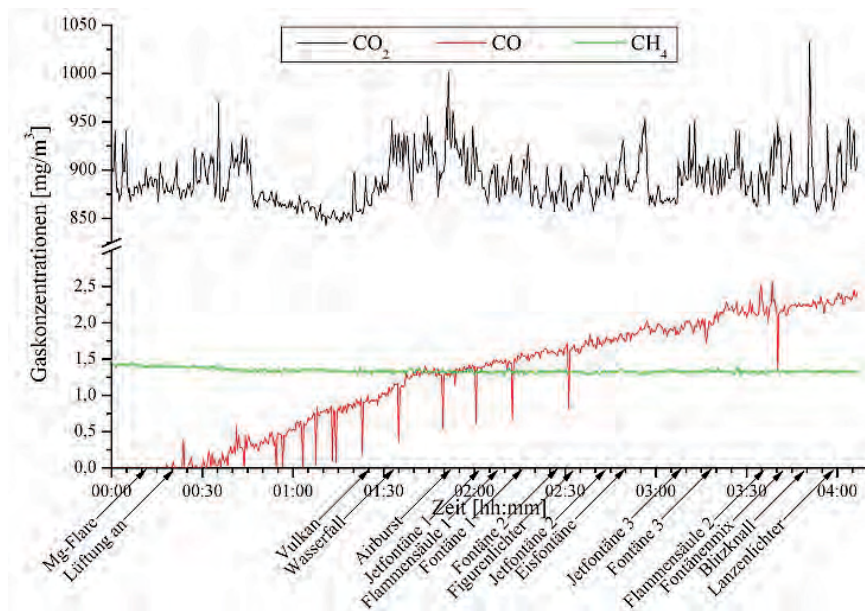


Abbildung 60: Konzentrationszeitdiagramme der Kohlenoxide und Methan während der Abbrände der pyrotechnischen Gegenstände im Friedrichstadtpalast in Berlin, Deutschland

In Tabelle 35 sind die Ergebnisse der Partikelmessungen im Friedrichstadtpalast zusammengefasst. Beim Abbrand der Brennpaste sind nur geringe Mengen an Partikeln entstanden (max. $1,41 \times 10^4$ Partikel/cm³), allerdings ist darauf hinzuweisen, dass die Ventilation während dieses Versuches deaktiviert war. In Abbildung 61 sind die zeit- und größenabhängige Partikelanzahlkonzentration (links) und die zeitabhängige Partikelkonzentration (rechts) dargestellt. In Abbildung 63 ist zu erkennen, dass eine bimodale Verteilung der Partikel vorlag, die erste Mode war im Bereich zwischen 15 nm und 40 nm mit einem Maximum bei 25 nm. Diese sogenannte Nukleationsmode, auch Aitkenmode genannt, dominiert in diesem Fall über der zweiten, sogenannten Akkumulationsmode. Diese hatte einen Emissionsbereich von 50 nm bis 330 nm mit einem Maximum bei 60 nm. Die sehr geringen Durchmesser resultierten in einer sehr geringen Partikelmassenkonzentration von maximal 0,01 mg/m³.

Bei dem Versuch mit den 5 Mg-Flare rot, wurde die Lüftung erst 10 Minuten nach der Zündung aktiviert, um den Einfluss dieser einschätzen zu können. Visuell wurde beobachtet, dass ohne Ventilation die Emissionen sich unter der Decke sammelten und dort ausbreiteten. Es wurde zu dieser Zeit keinerlei Emissionen gemessen. Nach Aktivierung der Ventilation war sofort die Umwälzung auf der Hauptbühne zu sehen. Am „Eisernen Vorhang“ wurden die Schwaden zum Bühnenboden gedrückt und im hinteren Bühnenbereich nach oben gesogen. In Abbildung 62 sind die zeit- und größenabhängige Partikelanzahlkonzentration (links) und die zeitabhängige Partikelkonzentration (rechts) dargestellt. Ca. 1 Minute nach Aktivierung der Ventilation (siehe Abbildung 62 rechts) wurde ein starker Partikelanstieg gemessen. Wieder war temporär eine bimodale Verteilung vorhanden. Die Nukleationsmode war zwischen 15 nm und 35 nm mit einem Maximum bei 20 nm. Die Partikelanzahlkonzentration in dieser Mode fiel nach dem Maximum schnell wieder auf Basisniveau. In der gleichen Zeit stieg die Konzentration der Akkumulationsmode stark an. Die Partikel waren dabei zwischen 30 nm und 560 nm mit einem Maximum bei 191 nm. Nachdem bei der Totalkonzentration das erste (globale) Maximum von $3,56 \times 10^4$ Partikel/cm³ erreicht war, fiel die Partikelkonzentration nahezu exponentiell, stagnierte kurzzeitig zwischen 11:26 und 11:38, stieg anschließend auf das zweite (lokale) Maximum von $3,25 \times 10^4$ Partikel/cm³ an und fiel anschließend erneut nahezu exponentiell ab. Das zweite Maximum entstand durch ein erneutes Auftreten von Partikeln in der Nukleationsmode. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen wäre, dass die Partikel in dieser Zeit (ca. 35 Minuten) eine Zirkulationsrunde der Ventilation zurückgelegt hatten und erneut abgeschwächt detektiert wurden. Interessant war auch, dass das Basisniveau, welches nach dem Versuch vorlag ($\sim 1 \times 10^4$ Partikel/cm³),

4. Ergebnisse und Diskussion

ungefähr doppelt so hoch war wie vor dem Versuch ($\sim 5 \times 10^3$ Partikel/cm³). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass bei einer derart drastischen Partikelemission der Raum trotz eingeschalteter Lüftung längerfristig mit Partikeln belastet wird. Die maximale Partikeltotalkonzentration wurde nach dem Abbrand der Fontäne 3 mit $1,61 \times 10^5$ Partikel/cm³ gemessen, genauso wie die maximale Massenkonzentration von $0,59$ mg/m³ und der maximale Mittelwert über 15 Minuten mit $0,31$ mg/m³. Damit wurde der Referenzwert des Arbeitsplatzgrenzwertes (6 mg/m³ für einen Mittelwert über 15 Minuten) um ca. das 20-fache unterschritten. Die Anwendbarkeit des AGW war aufgrund der unbekanntenen Partikelzusammensetzung nicht bestimmbar.

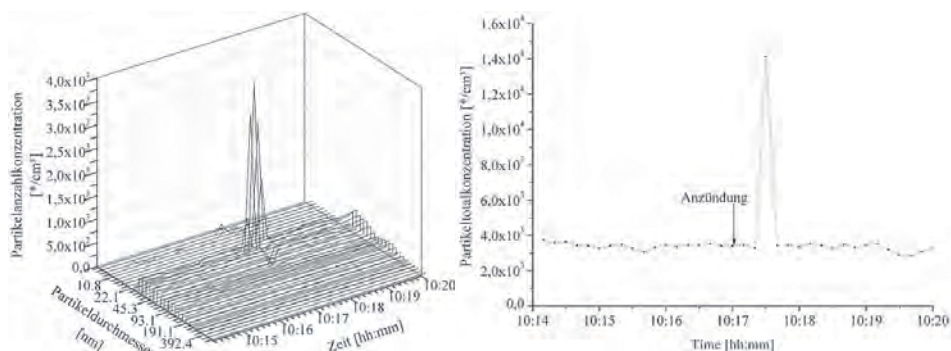


Abbildung 61: Zeit- und größenabhängige Partikelanzahlkonzentration (links) und zeitabhängige Partikeltotalkonzentration (rechts) beim Abbrand der Brennpaste im Friedrichstadtpalast in Berlin, Deutschland

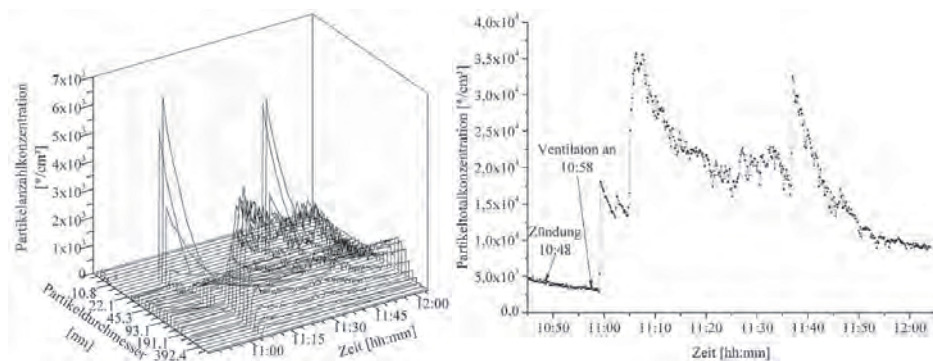


Abbildung 62: Zeit- und größenabhängige Partikelanzahlkonzentration (links) und zeitabhängige Partikeltotalkonzentration (rechts) beim Abbrand der Mg-Flare rot, im Friedrichstadtpalast in Berlin, Deutschland

Tabelle 35: Ergebnisse der Partikelmessungen im Friedrichstadtpalast in Berlin, Deutschland

Effekttyp	Max. Partikel- totalkonzentration [*/cm ³]	Emittierter Größen- bereich [nm]	Konzentra- tionsmax. bei [nm]	Max. Massen- konzentration [mg/m ³]	Max. Mittelwert (15 Min) [mg/m ³]
Brennpaste	1,41×10 ⁴	16–330	25	0,01	< 0,01
Mg-Flare	3,56×10 ⁴	15–560	191	0,28	0,22
Figurenlichter raucharm	1,46×10 ⁴	14–450	107	0,27	0,13
Lanzenlichter	1,14×10 ⁴	29–560	165	0,51	0,15
Vulkan, raucharm	7,05×10 ⁴	29–560	80	0,13	0,10
Fontäne 1	6,59×10 ⁴	25–450	143	0,21	0,08
Fontäne 2	4,51×10 ⁴	25–560	165	0,15	0,12
Fontäne 3	1,61×10 ⁵	25–450	143	0,59	0,31
Fontänenmix, raucharm	6,69×10 ⁴	14–560	124	0,19	0,15
Jetfontäne 1	6,66×10 ⁴	39–450	143	0,21	0,11
Jetfontäne 2	7,32×10 ⁴	16–560	165	0,28	0,12
Jetfontäne 3	1,06×10 ⁵	29–450	143	0,36	0,12
Eisfontäne	1,13×10 ⁵	25–450	80	0,18	0,14
Wasserfall	7,60×10 ⁴	22–560	165	0,31	0,22
Flammen- säule 1	4,15×10 ⁴	25–560	80	0,11	0,08
Flammen- säule 2	6,69×10 ⁴	14–450	165	0,17	0,14
Airburst	2,74×10 ⁴	39–450	143	0,14	0,11
Blitzknall 2K	1,19×10 ⁵	16–450	124	0,28	0,14

4. Ergebnisse und Diskussion

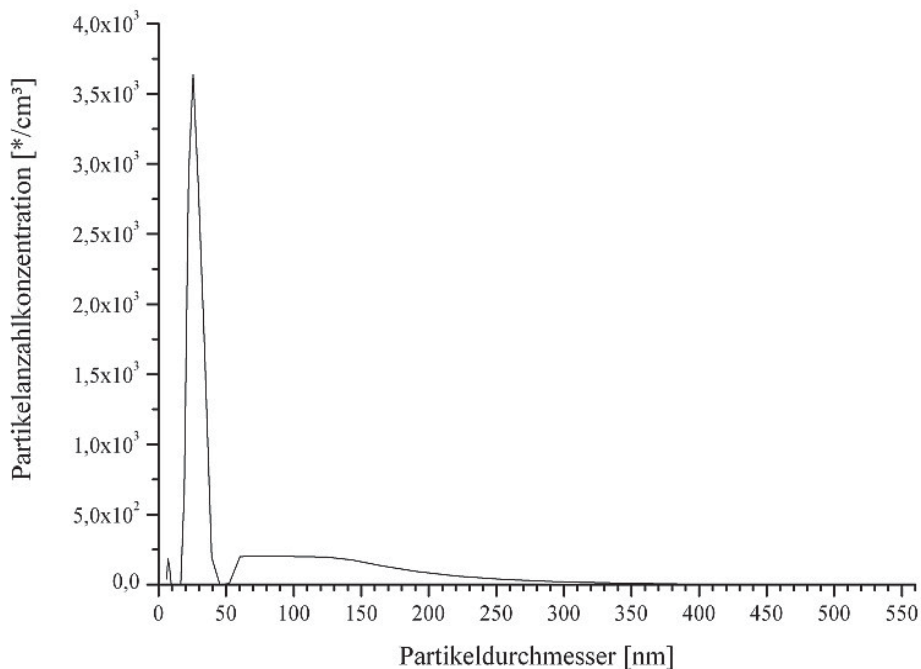


Abbildung 63: Größenverteilung der Partikel beim Abbrand der Brennpaste zum Zeitpunkt der stärksten Emission im Friedrichstadtpalast in Berlin, Deutschland

Bei den Messungen der pyrotechnischen Gegenstände für den Indoor-Bereich wurden partiell auch raucharme Gegenstände zum Vergleich mit regulären Gegenständen verwendet. In Abbildung 64 sind die Partikelkonzentrationen des Vulkans und der Fontänen gegenübergestellt, wobei der Untergrund abgezogen wurde um ein einheitliches Basisniveau zu schaffen. Bis auf Fontäne 2 waren die Kurvenverläufe alle sehr ähnlich. Zuerst stiegen die Konzentrationen stark bis zum Maximum an, fielen dann nahezu exponentiell, stiegen dann erneut schwach an und fielen letzten Endes nahezu linear auf Basisniveau. Der größte Wert wurde nach dem Abbrand der Fontäne 3 ermittelt. Im direkten Vergleich emittierten die raucharmen Effekte ähnliche Mengen an Partikel wie die regulären. Überraschenderweise war es die reguläre Fontäne 2, die die geringste Totalkonzentration aufwies. Die Unterschiede waren nicht die Totalkonzentrationen, sondern die Größenverteilungen (siehe Tabelle 35). Die als raucharm deklarierten pyrotechnischen Gegenstände, besonders der Vulkan, wiesen einen Drift zu kleineren Durchmessern auf. Dies wird durch die verwendete Nitrocellulose erreicht, da diese nahezu aschefrei bei hohen Temperaturen verbrennt, was die Bildung kleiner Partikel begünstigt. Im Endeffekt wird also nicht die Anzahl der Partikel verringert, sondern nur die

Anzahl der sichtbaren. Dieser Fakt hat zwei Konsequenzen. Zum einen wurde die Masse deutlich verringert, da der Durchmesser bei der Massenberechnung dreifach gewertet wird und zum anderen wurden mehr Partikel im sogenannten alveolaren Bereich (≤ 100 nm) emittiert, von welchen eine erhöhte Gefahr ausgeht, da sie zum direkten Absterben der Alveolen führen können oder zum Eintritt der Partikel in die Blutbahn^[49].

Ein ähnliches Ergebnis erhält man beim Vergleich der raucharmen Figurenlichter und der regulären Lanzenlichter. Der Kurvenverlauf bei beiden war ähnlich denen der Fontänen. Zunächst stieg die Konzentration stark an und fiel nach dem Maximum erst nahezu exponentiell und anschließend linear ab. Beachtet man, dass mehr als doppelt so viele Figurenlichter verwendet wurden als Lanzenlichter, kann man in erster Näherung davon ausgehen, dass die Partikeltotalkonzentrationen von beiden nahezu gleich waren. Auch hier war ein Drift der Partikeldurchmesser zu kleineren Werten bei den raucharmen Figurenlichtern zu erkennen (siehe Abbildung 66), besonders bei dem detektierten Größenkanal mit der maximalen Partikelanzahlkonzentration. Bei den regulären Lanzenlichtern betrug dieser 165 nm, bei den raucharmen Figurenlichtern nur 107 nm. Dieses Ergebnis spiegelte sich auch in den Massenkonzentrationen wieder. Die regulären Lanzenlichter hatten eine maximale Masse von $0,51 \text{ mg/m}^3$ und einen maximalen Mittelwert über 15 Minuten von $0,15 \text{ mg/m}^3$, während die raucharmen Figurenlichter ein maximale Masse von nur $0,27 \text{ mg/m}^3$ mit einem maximalen Mittelwert über 15 Minuten von $0,13 \text{ mg/m}^3$ aufwiesen. Auch in diesem Beispiel wurden bei dem raucharmen Gegenstand mehr Partikel im alveolaren Bereich emittiert, mit den oben bereits genannten Konsequenzen.

4. Ergebnisse und Diskussion

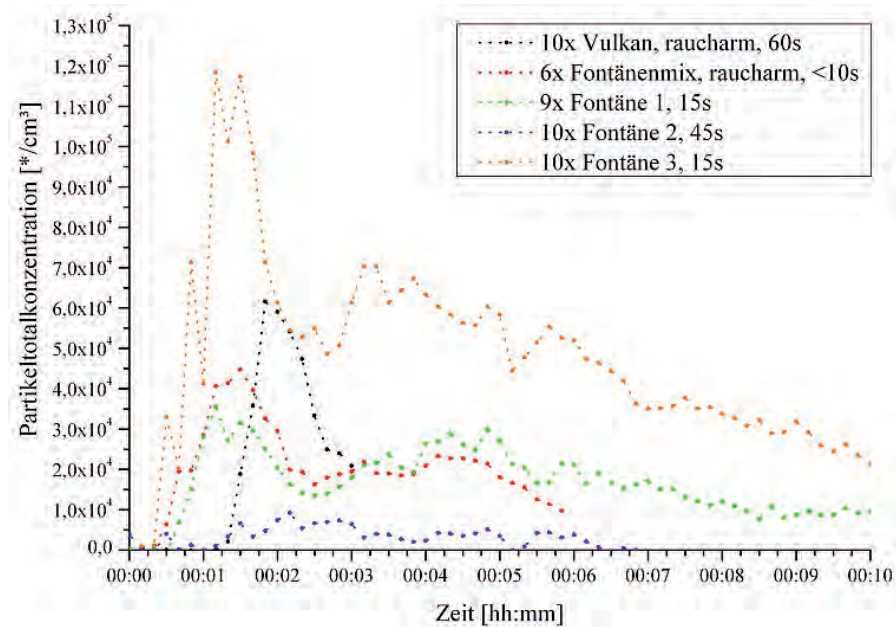


Abbildung 64: Vergleich der Partikelkonzentrationen der Fontänen und des Vulkans bei den Versuchen im Friedrichstadtpalast in Berlin, Deutschland

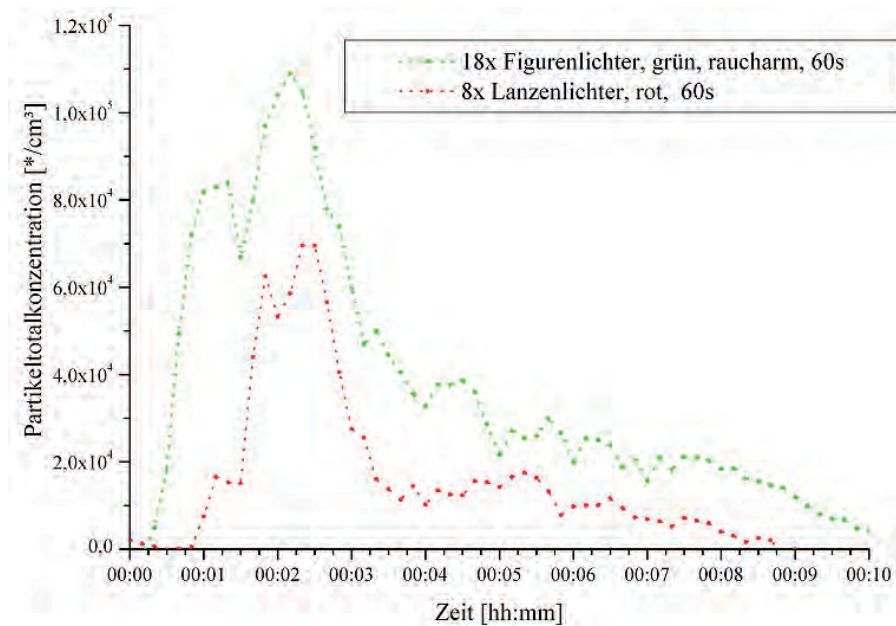


Abbildung 65: Vergleich der Partikelkonzentrationen der Fontänen und des Vulkans bei den Versuchen im Friedrichstadtpalast in Berlin, Deutschland

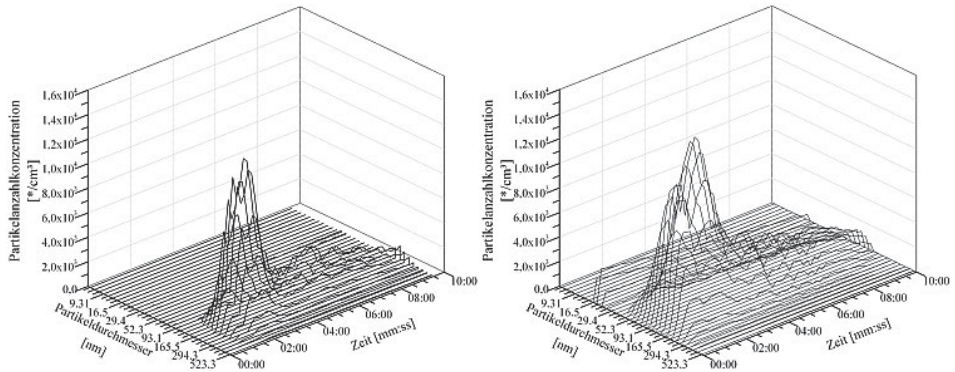


Abbildung 66: Zeit- und größenabhängige Partikelanzahlkonzentration der Lanzenlichter, rot (links) und der Figurenlichter grün (rechts) bei den Messungen im Friedrichstadtpalast in Berlin, Deutschland

Zusammenfassung der Indoor-Feuerwerke und Vergleich mit Literaturdaten

Mit den Messungen der beiden Eröffnungsfeuerwerke (identisch) des ADAC Super-Motocross in der Martin-Schleyer-Halle und den Versuchen im Friedrichstadtpalast konnten unter realen Bedingungen die Emissionen beim Abbrand von mehreren pyrotechnischen Gegenständen im Rahmen von Indoor-Feuerwerken detektiert werden. Dabei konnten Kohlenstoffmonoxid und -dioxid, nitrose Gase, Schwefeldioxid sowie einige Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden. Die genaue Zuordnung der Emissionsquellen war jedoch nicht immer möglich, da teilweise mehrere potentielle Quellen vorhanden waren. Dennoch zeigt dieses Ergebnis, dass im Vergleich zum Outdoor-Bereich im Indoor-Bereich andere Emissionsmengen erhalten werden. Aufgrund der geschlossenen Hallen und des daraus resultierenden signifikant geringeren Abstand zwischen Messpunkt und Emissionsquelle sowie eingeschränkter Möglichkeiten der Ausbreitung waren die Verdünnungseffekte geringer.

Die Ergebnisse der Partikelmessungen sind in Tabelle 36 zusammengefasst. Jedoch wurde beim ADAC Super-Motocross lediglich das OPC 1.108 verwendet (Messbereich von 300 nm bis 20 μm). Die maximale Partikelanzahlkonzentration war im Messkanal mit der geringsten Größe (300 nm), so dass die Vermutung nahe lag, dass eine signifikante Menge an Partikeln mit kleinerem Durchmesser vorhanden war, aber nicht detektiert wurde. Berücksichtigt man diesen Umstand, waren die erhaltenen Partikelanzahl- und -massenkonzentrationen mit den Messungen der drei Outdoor-Feuerwerksshows (Pyronalen® 2008/2009 und Pyromusikale® 2009) in vergleichbaren Größenordnungen.

4. Ergebnisse und Diskussion

Insgesamt stimmten die beobachteten Partikelgrößenbereiche von 30 nm und 450 nm gut mit den veröffentlichten Ergebnissen von Wang et al.^[63] sowie Nicolás et al.^[76] überein. Die ermittelten Partikelmassen waren geringfügig höher als von Dutcher et al.^[82] bei einem Baseballspiel in Houston Astrodome gemessen, was vermutlich an der deutlich größeren Halle in Houston lag.

Tabelle 36: Vergleich der Ergebnisse der maximalen Partikelmessungen beim ADAC Super-Motocross und im Friedrichstadtpalast und der dazugehörigen Referenzwert

	ADAC Super-Motocross 2008	Friedrichstadtpalast
Maximale Partikelkonzentration [Partikel/cm ³]	~ 2,23×10 ⁴	~ 1,61×10 ⁵
Konzentrationsmaximum/-maxima bei [nm]	300*	80–165
Maximale Partikelmassenkonzentration [mg/m ³]	1,18	0,59
Maximaler Mittelwert der Partikelmassenkonzentration über 15 Minuten [mg/m ³]	0,56	0,31
Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) für allgemeine Stäube [mg/m ³]	3	
Arbeitsplatzgrenzwert-Kurzzeitwert (AGW _{KZW15}) für den Mittelwert über 15 Minuten [mg/m ³]	AGW _{KZW15} = AGW×2 = 6	

* nur im Messbereich von 300–20 000 nm gemessen

Fazit:

Es wurden bei beiden gleich gestalteten Eröffnungsfeuerwerken des ADAC Super-Motocross 2008 die Partikelanzahl- und Partikelmassenkonzentration für Aerosole im Größenbereich zwischen 300 nm und 20 µm sowie die Gaszusammensetzung detektiert. Ferner wurden im Friedrichstadtpalast beim Abbrand mehrerer pyrotechnischer Gegenstände die Partikelanzahl- und Partikelmassenkonzentration für Aerosole im Größenbereich zwischen 5,6 nm und 20 µm sowie die Gaszusammensetzung gemessen. Bei beiden Feuerwerksshows wurden die Messungen im Abstand der Darsteller durchgeführt, um eine potentielle Gefährdung der Schauspieler und Bühnentechniker abschätzen zu

können. Dabei konnten Kohlenstoffmonoxid und -dioxid, nitrose Gase, Schwefeldioxid sowie einige Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden. Die genaue Zuordnung der Emissionsquellen war jedoch nicht immer möglich, da teilweise mehrere potentielle Quellen vorhanden waren. Bei den Messungen während der Eröffnungsfeuerwerke der ADAC Super-Motocross 2008 konnte im Vergleich zum Referenzwert der WHO ein permanent erhöhter Schwefeldioxidgehalt nachgewiesen werden. Des Weiteren konnte der Einfluss der Lüftung untersucht werden, da am ersten Messtag die Lüftung ab- und am zweiten Tag angeschaltet war. Als Resultat waren die maximalen Gaskonzentrationen z. T. nur halb so groß bei eingeschalteter Lüftung. Insgesamt zeigt dieses Ergebnis, dass im Vergleich zum Outdoor-Bereich im Indoor-Bereich andere Emissionsmengen an Gasen erhalten werden. Aufgrund der geschlossenen Hallen und des daraus resultierenden signifikant geringerem Abstand zwischen Messpunkt und Emissionsquelle sowie eingeschränkter Möglichkeiten der Ausbreitung waren die Verdünnungseffekte geringer.

Bei keinem der untersuchten Feuerwerksshows wurde der Referenzwert des Arbeitsplatzgrenzwertes ($AGW_{KZW15} = 6 \text{ mg/m}^3$) für Aerosole überschritten. Aufgrund der unbekanntem chemischen Zusammensetzung der Partikel war die Beurteilung mit Hilfe des Referenzwertes erschwert. Die Aerosolkonzentrationsverläufe waren dem der Outdoor-Feuerwerke sehr ähnlich. Auch die Partikelgrößenverteilung von 40-500 nm mit Konzentrationsmaxima zwischen 80-165 nm war vergleichbar mit den Ergebnissen der Outdoor-Feuerwerksshows. Kurzzeitig wurden sehr hohe Partikelanzahlkonzentrationen (Maximum bei $1,61 \cdot 10^5 \text{ Partikel/cm}^3$) detektiert. Erschwerend kam hinzu, dass einige der gemessenen Partikel im sogenannten alveolaren Größenbereich lagen ($\leq 100 \text{ nm}$). Diese Tatsachen kombinierend bestand im Einzelfall eine erhöhte Chance auf eine Beeinträchtigung der Lungenfunktion.

Im Vergleich mit den in der Literatur veröffentlichten Daten konnte eine gute Übereinstimmung der Partikelgrößenverteilung gefunden werden. Die Diskrepanzen der maximalen zeitlich gemittelten Massenkonzentrationen lagen vermutlich an den verschiedenen Abständen zur Emissionsquelle und den verschiedenen Hallenvolumina.

Unter Berücksichtigung aller ermittelten Daten ist nicht von einer direkten Gefahr durch Emissionen eines Indoor-Feuerwerks bei einer dem Feuerwerk angepassten Ventilation auszugehen.

4.6 Messkammer

Die Vorversuche ergaben eine optimale Lüftungsleistung von $110 \text{ m}^3/\text{h}$, was einen Luftaustausch von 50 h^{-1} entsprach. Bei den Untersuchungen der Messhöhen der Reaktionsgase wurden in der Höhe von 10 cm signifikant weniger Gaskonzentrationen detektiert. Einige Gase, die in den anderen beiden Höhen gut messbar waren, konnten gar nicht ermittelt werden. Zwischen den Höhen 170 cm und 300 cm war kein signifikanter Unterschied in den gemessenen Gaskonzentrationen feststellbar, aber die Wiederholbarkeit war in der Höhe von 170 cm geringfügig besser. Deswegen wurden die Reaktionsgase bei den Emissionsmessungen über dem mittleren Probennahmepunkt in einer Höhe von 170 cm entnommen. Voruntersuchungen zur Beladungszeit des LPI ergaben ein Optimum bei 30 s, da dadurch eine Überladung der Polycarbonat-Membranfilter im Hauptemissionsbereich ($m \geq 1 \text{ mg}$, Herstellerangaben) vermieden und in den Nebengrößenbereichen noch genügend Masse zur gravimetrischen Detektion und chemischen Analyse gesammelt werden konnte.^[4]

Im Rahmen einer Diplomarbeit^[4] wurden die mit dem LPI gesammelten Aerosole der Fontäne silber raucharm und der Bühnenfontäne silber-grün mit einer REM untersucht.^[4] In Abbildung 67 sind die aufgenommen Bilder der Stufe 5 ($D_{50\%}=300 \text{ nm}$) und in Abbildung 68 der Stufe 10 ($D_{50\%}=2700 \text{ nm}$) der Fontäne silber raucharm und der Bühnenfontäne silber-grün gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass auf der Stufe 5, was bei beiden Fontänen im Hauptemissionsbereich lag, Aerosole in nicht genau definierbaren Formen vorlagen, wohingegen auf der Stufe 10 (Nebenemissionsbereich) deutliche Kugelformen erkennbar waren. Alle Aerosole ab der Stufe 7 (700 nm) für die Fontäne silber raucharm und ab Stufe 8 (1100 nm) für die Bühnenfontäne silber-grün waren kugelförmig. Da die Anzahl der aktiven Oberflächenatome mit sinkendem Durchmesser zunimmt, steigt auch die Reaktivität. Daher war davon auszugehen, dass zunächst alle beim Abbrand entstandenen Aerosole kugelförmig waren, aber aufgrund der hohen Partikeldichte eine Koagulation in den unteren Stufen stattfand. Die Annahme der idealen sphärischen Kugel zur Massenberechnung durch die Partikelanzahlkonzentration konnte unter Berücksichtigung der eben erwähnten These bestätigt werden, welche in guter Übereinkunft mit der Daten veröffentlicht von Kosanke et al.^[64] ist. Des Weiteren wurden mit der im Gerät integrierten EDX stichprobenartig qualitative Messungen der Aerosole durchgeführt. Diese Messmethode eignet sich besonders für leichte Elemente. Bei der Fontäne silber raucharm konnten die Kugeln den Elementen Titan und Sauerstoff zugeordnet werden. Anhand der weißen Farbe der Beladung lag es nahe, dass es

sich dabei um Titandioxid (TiO_2) handelte, da alle anderen bekannten Titanoxide farbig sind. Dieses Ergebnis untermauert die Annahme, dass fast alle in der Diplomarbeit gemessenen Metallteilchen als Metalloxide vorlagen.

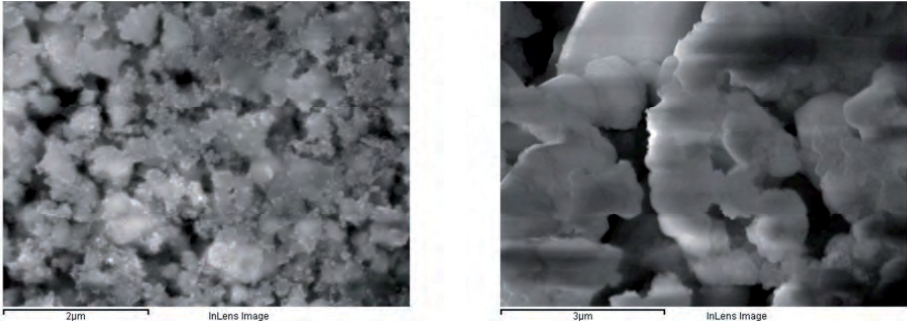


Abbildung 67: Stufe 5 (300 nm) Links: Fontäne silber raucharm, Rechts: Bühnenfontäne silber-grün^[4]

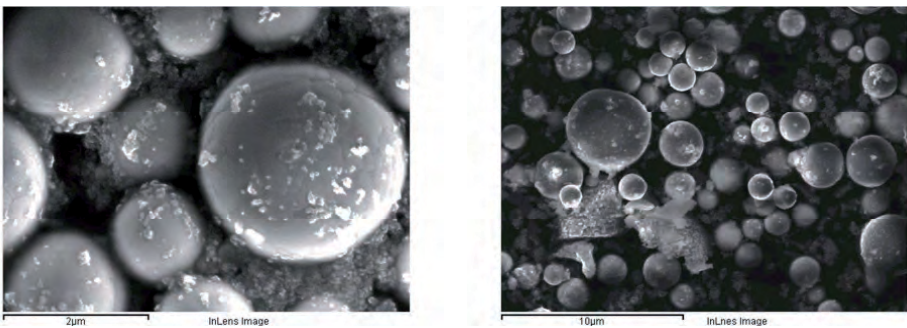


Abbildung 68: Stufe 10 (2700 nm) Links: Fontäne silber raucharm, Rechts: Bühnenfontäne silber-grün^[4]

Ein Vergleich der drei Analyseverfahren ED- μ RFA, ETV-ICP-OES und der flüssig ICP-OES mit vorherigem Mikrowellenaufschluss zur Charakterisierung der gesammelten Partikel war ebenfalls Bestandteil der Diplomarbeit^[4]. Bei allen drei Methoden wurden die Metallkonzentrationen ermittelt und die Annahme getroffen, dass es sich größtenteils um Metalloxide handelt. Die Vorversuche mit der REM-EDX unterstützen diese Annahme (siehe oben). Dabei konnte die ETV-ICP-OES als Messmethode für diese Thematik ausgeschlossen werden. Da diese Methode für Analysen von Spurenelementen angewendet wird, fand durch die hohen Konzentrationen der Hauptkomponenten eine Kontamination der Probenkammer

4. Ergebnisse und Diskussion

statt, so dass ein kontinuierliches Messen aller Proben nicht möglich war. Die ED- μ RFA war besonders für die Bestimmung schwerer Elemente geeignet. Allerdings konnte aufgrund fehlender Standards für diese Probenform nur qualitative Aussagen getroffen werden. Dadurch, und durch den zerstörungsfreien Charakter, wurde diese Methode als qualitative Referenzmethode ausgewiesen. Mit der ICP-OES und dem vorherigem Mikrowellenaufschluss konnten alle relevanten Metallkonzentrationen simultan ermittelt werden. Daher wurde zur systematischen Analyse der gesammelten Partikel die ICP-OES mit vorherigem Mikrowellenaufschluss verwendet. Eine ausführliche Beschreibung der Messunsicherheit dieses Verfahrens ist in der Diplomarbeit zu finden.^[4]

4.6.1 Messergebnisse der einzelnen pyrotechnischen Gegenstände

Fontänen und Vulkan

Bilder der Fontänen und des Vulkans während des Abbrandes sind in Abbildung 69 dargestellt.

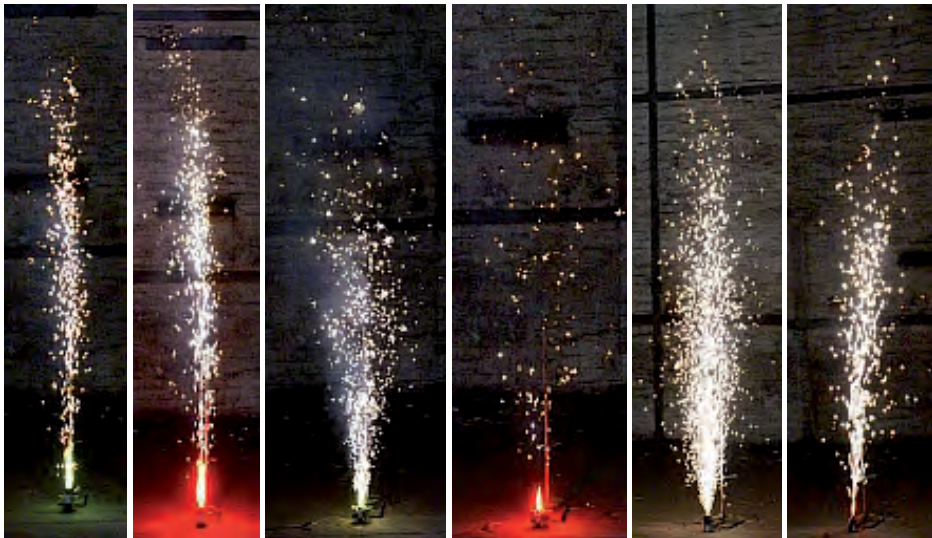


Abbildung 69: Fontänen und Vulkan beim Abbrand im ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau (von links nach rechts: Fontäne grün und rot; Bühnenfontäne grün und rot; Fontäne silber raucharm, Vulkan silber raucharm)

Die Ergebnisse aller relevanten Gasmessungen beim Abbrand der Fontänen und des Vulkans sind in aufgelistet und in Abbildung 70 dargestellt. Es war deutlich zu erkennen, dass Kohlenstoffmonoxid und -dioxid sowie nitrose Gase die Hauptkomponenten der Gasemissionen darstellten. Die Konzentrationszeitverläufe zeigten einen raschen Konzentrationsanstieg unmittelbar nach der Zündung bis zum Maximum und anschließend einen nahezu exponentiellen Abfall bis zum Basisniveau. Durch diesen Verlauf waren die Mittelwerte über 15 Minuten deutlich geringer im Vergleich zu den Maximalwerten.

Die Fontänen grün und rot emittierten jeweils maximal $\sim 10000 \text{ mg/m}^3 \text{ CO}_2$, $\sim 19 \text{ mg/m}^3 \text{ CO}$ und $\sim 82 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}_x$. Das Verhältnis CO/CO_2 von 2×10^{-3} zeigt eine beinahe vollständige Oxidation der gasförmigen Kohlenstoffteilchen (Ruß) und damit eine ausreichende Sauerstoffzufuhr während der Reaktion.

Die Fontänen silber-grün und silber-rot emittierten maximal $\sim 2000 \text{ mg/m}^3$ bzw. $\sim 2400 \text{ mg/m}^3 \text{ CO}_2$, $\sim 185 \text{ mg/m}^3$ bzw. $\sim 94 \text{ mg/m}^3 \text{ CO}$ und jeweils $\sim 50 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}_x$ sowie $\sim 2,5 \text{ mg/m}^3 \text{ CH}_4$. Das Verhältnis CO/CO_2 von 0,09 bzw. 0,04 zeigt insbesondere bei der Fontäne silber-grün eine teilweise unvollständige Oxidation der gasförmigen Kohlenstoffteilchen und damit eine sauerstoffunterversorgte Reaktion. Ein weiteres Indiz dafür ist die Emission von CH_4 , was auf eine unvollständige Verbrennung der Harze schließen lässt.

Bei der Fontäne silber raucharm wurden maximal $\sim 8000 \text{ mg/m}^3 \text{ CO}_2$, $\sim 57 \text{ mg/m}^3 \text{ CO}$, $\sim 280 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}_x$ und $\sim 1,6 \text{ mg/m}^3 \text{ CH}_4$ detektiert. Das Verhältnis CO/CO_2 von 7×10^{-3} zeigt eine beinahe vollständige Oxidation der gasförmigen Kohlenstoffteilchen und damit eine ausreichende Sauerstoffzufuhr während der Reaktion. Trotzdem konnte eine geringe Menge emittierten Methans erfasst werden.

Beim Vulkan silber raucharm wurden maximal $\sim 6600 \text{ mg/m}^3 \text{ CO}_2$, $\sim 72 \text{ mg/m}^3 \text{ CO}$, $\sim 447 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}_x$ und $\sim 2,9 \text{ mg/m}^3 \text{ N}_2\text{O}$ gemessen. Das Verhältnis CO/CO_2 von 0,01 sowie das Auftreten von N_2O zeigt eine suboptimale Oxidation während der Reaktion.

Allgemein konnten bei den Fontänen grün und rot sowie den als raucharm deklarierten pyrotechnischen Gegenständen sehr viel mehr Kohlenstoffdioxid und nitrose Gase detektiert werden als bei den Bühnenfontänen silber-grün und silber-rot, was durch die Reaktion der enthaltenen Nitrocellulose verursacht wurde. Das im Vergleich mit den raucharmen pyrotechnischen Gegenständen bei den Fontänen grün und rot mehr Kohlenstoffdioxid als nitrose Gase gebildet wurden lag vermutlich an einem geringeren Nitrierungsgrad (vom Hersteller nicht angegeben).

Tabelle 37: Ergebnisse der Gasmessungen der Fontänen und des Vulkans an der Messkammer

Alle Angaben in [mg/m ³]	Fontäne grün	Fontäne rot	Bühnenfontäne		Bühnenfontäne		Fontäne silber		Vulkan silber	
			silber-grün	silber-rot	silber-rot	raucharm	raucharm	raucharm		
Max. CO ₂ Konzentration	10073,6 ± 1067,0	10692,5 ± 467,7	2006,3 ± 244,9	2386,2 ± 219,4	8071,3 ± 885,5	6632,2 ± 648,3				
Max. CO ₂ Mittelwert über 15 Minuten	1554,4 ± 49,8	1512,5 ± 32,3	951,5 ± 41,3	970,0 ± 11,4	1569,3 ± 131,0	1368,5 ± 47,8				
Max. CO Konzentration	18,8 ± 2,3	19,8 ± 1,0	184,8 ± 60,7	93,5 ± 13,0	57,0 ± 10,3	71,5 ± 10,1				
Max. CO Mittelwert über 15 Minuten	1,7 ± 0,2	1,6 ± 0,1	14,3 ± 6,2	8,1 ± 0,9	6,8 ± 2,1	6,2 ± 1,3				
Max. NO _x Konzentration	79,2 ± 8,0	85,8 ± 5,2	49,4 ± 2,3	54,1 ± 6,8	280,3 ± 16,1	447,2 ± 26,3				
Max. NO _x Mittelwert über 15 Minuten	5,7 ± 0,4	6,8 ± 0,6	4,7 ± 0,9	4,5 ± 1,0	31,5 ± 8,6	37,9 ± 2,2				
Max. CH ₄ Konzentration	-	-	2,7 ± 0,8	2,3 ± 0,4	1,6 ± 0,2	-				
Max. CH ₄ Mittelwert über 15 Minuten	-	-	1,4 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,3 ± 0,1	-				
Max. N ₂ O Konzentration	-	-	-	-	-	2,9 ± 0,3				
Max. N ₂ O Mittelwert über 15 Minuten	-	-	-	-	-	1,1 ± 0,1				

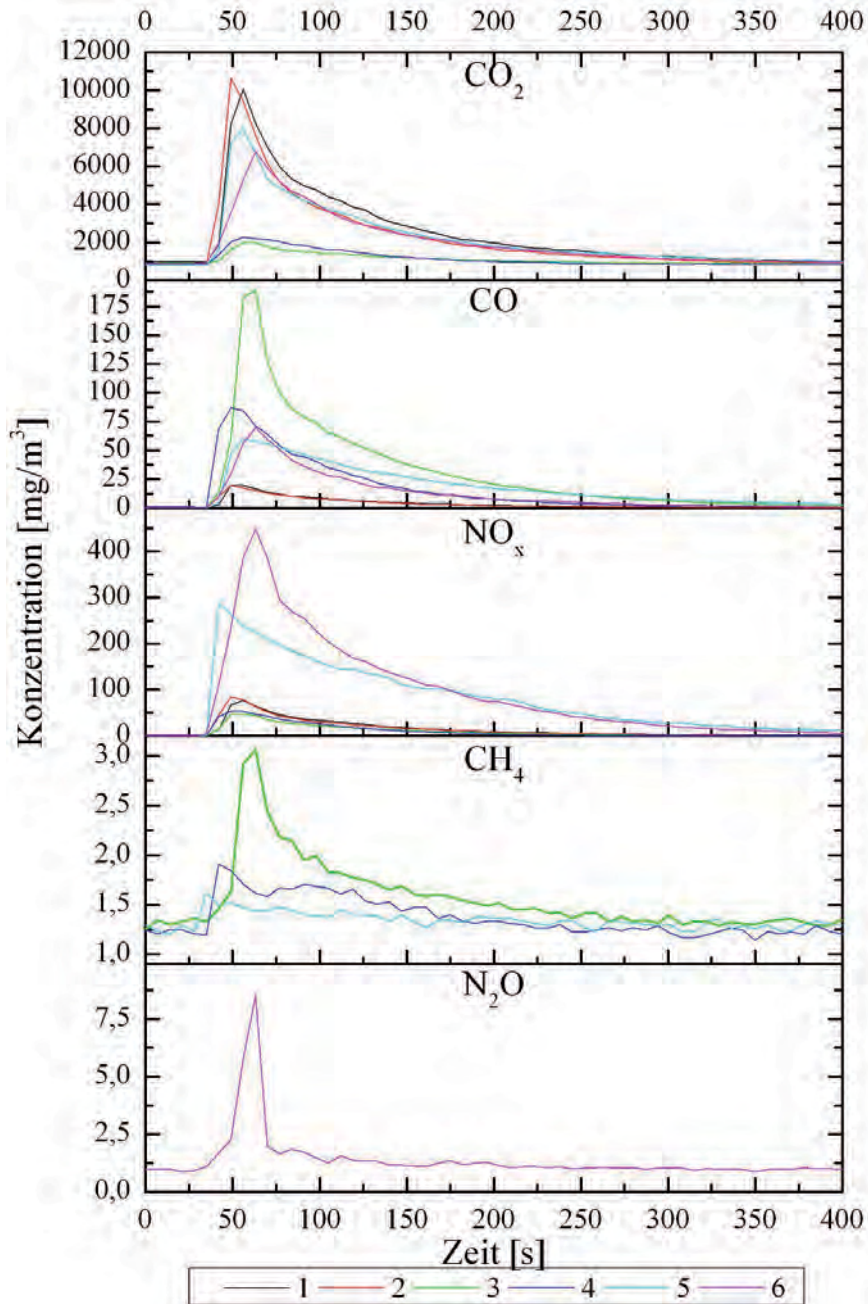


Abbildung 70: Konzentrationszeitverläufe der emittierten Gase beim Abbrand der Fontänen und des Vulkans in der Messkammer (1=Fontäne grün, 2=Fontäne rot, 3=Fontäne silber-grün, 4= Fontäne silber-rot, 5=Fontäne silber raucharm, 6=Vulkan silber raucharm)

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Partikelmessungen beim Abbrand der Fontänen und des Vulkans in der Messkammer sind in Tabelle 38 zusammengefasst. Die Partikelkonzentrationsverläufe aller gemessener Fontänen und des Vulkans sind in Abbildung 72 dargestellt. Allgemein lag der Hauptemissionsbereich in der sogenannten Akkumulationsmode (Partikeldurchmesser zwischen 30 nm und 1000 nm), wobei bei allen getesteten pyrotechnischen Gegenständen eine zweite, die sogenannte Nukleationsmode (Partikeldurchmesser ≤ 30 nm) zu Beginn der Emission zu erkennen war (beispielhaft dargestellt für die Bühnenfontäne silber-grün in Abbildung 71). Durch Koagulation dieser kleinen und sehr reaktiven Teilchen war diese Mode jedoch nur von kurzer Dauer. Man erkennt, dass der Vulkan $\sim 1 \times 10^7$ Partikel/cm³ und alle Fontänen im Rahmen der Messunsicherheit $\sim 8 \times 10^7$ Partikel/cm³ emittierten. Der Unterschied zwischen den regulären Bühnenfontänen und den restlichen, auf Nitrocellulose basierenden, pyrotechnischen Gegenständen lag in der Größenverteilung. Auch wenn die Fontäne grün und rot nicht als raucharm deklariert sind, basierten diese pyrotechnischen Gegenstände auf den gleichen Grundbausteinen, nämlich nitrierten Kohlenwasserstoffen, und können daher gleichbedeutend mit den raucharmen Artikeln behandelt werden. Während der Größenbereich bei den regulären Bühnenfontänen von 35 nm bis 560 nm mit den Maxima bei 124 nm war, konnte bei den restlichen Fontänen eine Verschiebung zu kleineren Partikelgrößen festgestellt werden. Da die Partikelgröße bei der Massenberechnung dreifach bewertet wird, erhält man bei kleineren Partikeln eine deutlich geringere Masse. Daher waren die Massenkonzentrationswerte der Bühnenfontänen, insbesondere der Mittelwert über 15 Minuten, signifikant höher. Die geringsten Massenmittelwerte über 15 Minuten der Fontänen hatten die Fontäne grün und rot. Ein weiterer Effekt der Größenverschiebung war, dass bei den raucharmen Artikeln mehr Partikel in sogenannten alveolaren Bereich (≤ 100 nm) emittiert wurden, von welchen eine erhöhte Gefahr ausgeht, da sie zum direkten Absterben der Alveolen oder zum Eintritt der Partikel in die Blutbahn führen können.^[49]

Die Beladungsmassen der mit dem LPI gesammelten 13 Stufen der Fontänen und des Vulkans sind in Abbildung 73 dargestellt (Daten aus der Diplomarbeit^[4]). Man erkennt, dass die Hauptemissionen zwischen Stufe 2 ($D_{50\%} = 60$ nm) und 8 ($D_{50\%} = 1100$ nm) und eine zweite Nebenemission zwischen Stufe 9 ($D_{50\%} = 1800$ nm) und 13 ($D_{50\%} = 10000$ nm) bestimmbar waren. Im Vergleich produzierten die als raucharm deklarierten pyrotechnischen Gegenstände deutlich weniger Masse als die regulären. Des Weiteren konnte beim Vulkan silber raucharm nur eine sehr geringe Beladung im Nebenemissionsbereich festgestellt werden. Die Diskrepanz zwischen den Messungen der Partikelgrößenverteilung mit dem FMPS und dem

LPI war auf die verschiedenen Messmethoden zurückzuführen. Mit dem FMPS wurde der elektrische, mit dem LPI der aerodynamische Mobilitätsdurchmesser gemessen. Des Weiteren wurden beim LPI nur 50 % der Partikel mit dem angegebenen Größenbereich auf der Stufe abgeschieden, was eine Verschleppung der Partikel zur Folge hatte. Die Messungen mit dem OPC, welches den optischen Durchmesser bestimmt, ergaben keine signifikanten Emissionen im Größenbereich > 700 nm. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen war ein direkter Vergleich zwischen den Messmethoden nur bedingt möglich.

Tabelle 38: Ergebnisse der Partikelmessungen beim Abbrand der Fontänen und des Vulkans in der Messkammer

	Max. Partikel- totalkonzentration [$*/\text{cm}^3$]	Emittierter Größen- bereich [nm]	Konzentra- tionsmax. bei [nm]	Max. Massenkonzentration [mg/m^3]	Max. Mittelwert (15 Min) [mg/m^3]
Fontäne grün	$(8,40 \pm 3,16) \times 10^7$	35–340	103 ± 9	$78,7 \pm 51,6$	$1,2 \pm 0,4$
Fontäne rot	$(5,62 \pm 4,58) \times 10^7$	35–340	108 ± 5	$77,0 \pm 54,0$	$1,3 \pm 0,2$
Bühnenfontäne silber-grün	$(7,96 \pm 1,21) \times 10^7$	35–440	124 ± 5	$188,2 \pm 26,7$	$22,8 \pm 1,8$
Bühnenfontäne silber-rot	$(8,09 \pm 2,72) \times 10^7$	35–560	124 ± 5	$233,5 \pm 59,5$	$20,1 \pm 1,1$
Fontäne silber raucharm	$(7,91 \pm 2,96) \times 10^7$	14–450	76 ± 23	$155,8 \pm 19,1$	$13,7 \pm 3,0$
Vulkan silber raucharm	$(1,42 \pm 0,21) \times 10^7$	22–370	65 ± 10	$12,1 \pm 4,0$	$0,75 \pm 0,3$

4. Ergebnisse und Diskussion

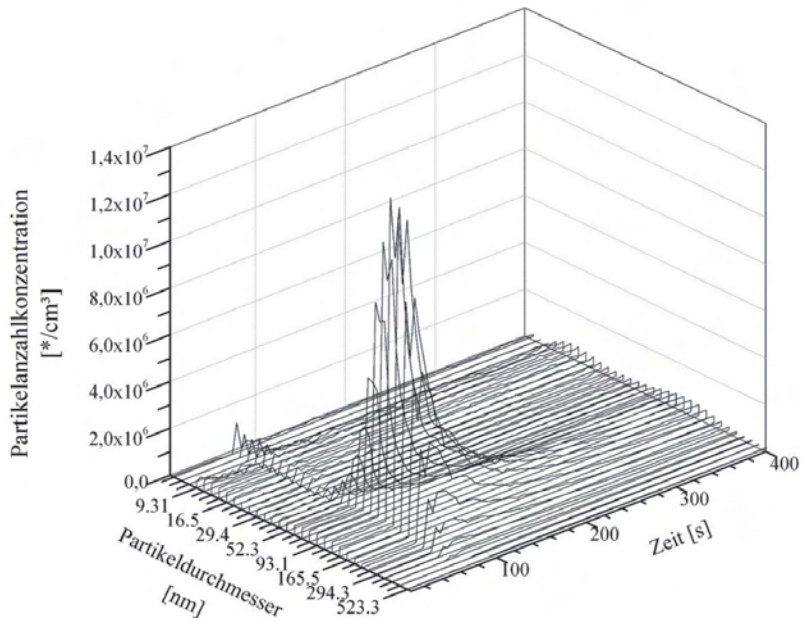


Abbildung 71: Zeit- und Partikelgrößenabhängige Partikelanzahlkonzentration für die Bühnenfontäne silber-grün beim Abbrand in der Messkammer

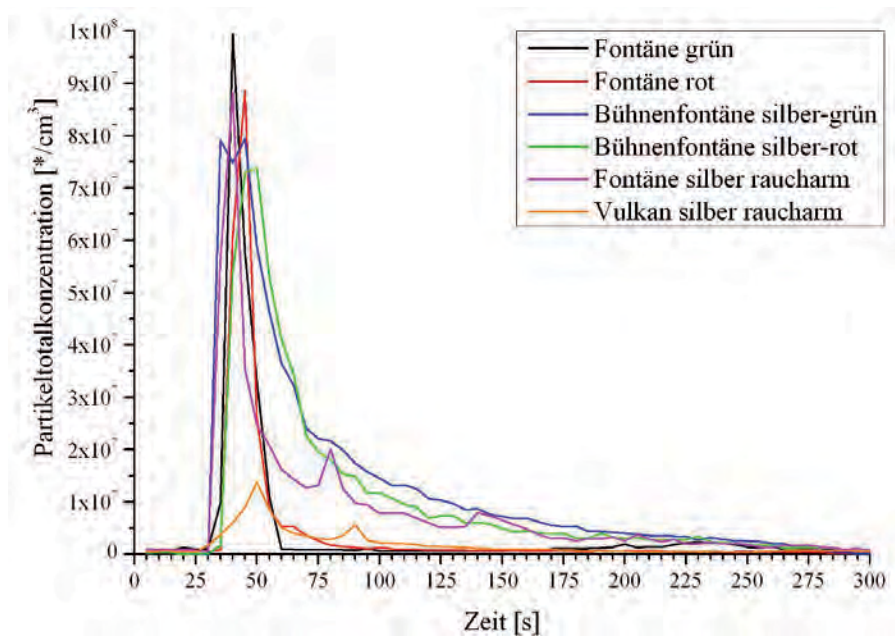


Abbildung 72: Zeitabhängige Partikelkonzentrationen der Fontänen und des Vulkans beim Abbrand in der Messkammer

In Tabelle 39 sind die gefundenen Haupt- und Nebenelemente (Masse $\leq 1 \mu\text{g}$ auf allen 13 Stufen) der Fontänen und des Vulkans zusammengefasst. Eine ausführliche Darstellung der stufenaufgelösten quantitativen Messung ist in der Diplomarbeit^[4] zu finden. Es wurde zur besseren Visualisierung statt Balkendiagramme Punktdiagramme verwendet, die eingezeichneten gestrichelten Linien stellen dabei lediglich einen möglichen Trend dar. Diese Darstellungsmethode wurde im Folgenden, wenn nicht anders deklariert, beibehalten. Vergleicht man die gemessenen Hauptelemente, die vermutlich als Oxide vorlagen, mit den in den pyrotechnischen Gegenständen enthaltenen Satzzusammensetzungen (siehe dazu Tabelle 7 und Tabelle 13) stellt man fest, dass alle gemessenen Hauptkomponenten als Salze oder in metallischer Form als Edukt vorlagen. Die einzige Ausnahme war das Kalium, welches nur in den Bühnenfontänen im Effektsatz vorhanden war. Die Lösung dieses Phänomens liegt in den Überzündungen, welche bei allen Fontänen und dem Vulkan aus Schwarzpulver (überwiegend Kaliumnitrat) bestanden. Die Nebenelemente waren vermutlich Verunreinigungen, die entweder bereits in den Eduktsalzen vorlagen oder nachträglich bei der Verarbeitung eingebracht wurden (Aluminium, Barium, Strontium, Magnesium, Kupfer und Eisen sind häufig eingesetzte Komponenten in der Pyrotechnik).

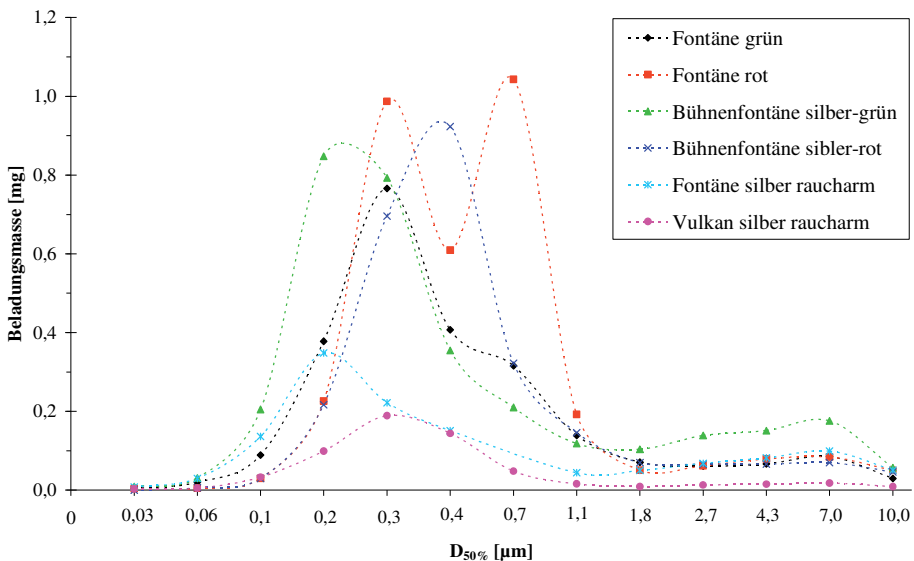


Abbildung 73: Beladungsmassen der mit dem LPI gesammelten 13 Stufen der Fontänen und des Vulkans (Daten aus der Diplomarbeit^[4])

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 39. Gemessene Elemente bei der chemischen Analyse mit der ICP-OES mit vorherigem Mikrowellenaufschluss der Fontänen und des Vulkans^[4]

	Fontäne grün	Fontäne rot	Bühnenfontäne silber-grün	Bühnenfontäne silber-rot	Fontäne silber raucharm	Vulkan silber raucharm
Haupt- elemente	Ba, K, Ti	K, Sr, Ti	Ba, K, Mg, Ti	K, Mg, Sr, Ti	K, Ti	Al, K, Sr, Ti
Neben- elemente	Al, Fe, Mg	Al, Fe, Mg, Pb	Al, Fe, Pb, Sr, Zn	Al, Ba, Cu, Fe, Pb, Zn	Al, Cu, Fe, Mg, Pb, Zn	Ba, Fe, Pb, Zn

Wasserfälle

Bilder der Wasserfälle während des Abbrandes sind in Abbildung 74 dargestellt. Dabei wurden die Wasserfälle nicht hängend, sondern stehend aufgebaut.

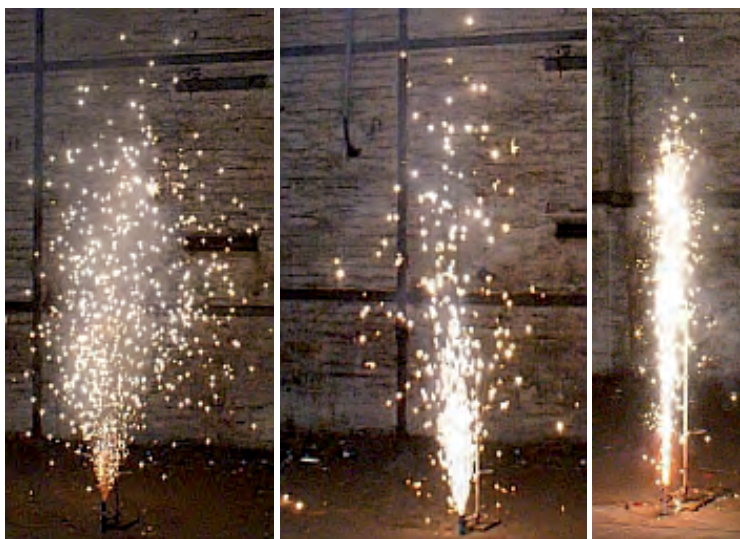


Abbildung 74: Wasserfälle beim Abbrand im ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau (links Wasserfall 15×15, mittig: Wasserfall 15s raucharm, rechts: Wasserfall 30s raucharm)

Die Ergebnisse aller relevanten Gasmessungen beim Abbrand der Wasserfälle sind in Tabelle 40 aufgelistet und teilweise in Abbildung 75 dargestellt. Es war deutlich zu erkennen, dass

Kohlenstoffmonoxid und -dioxid sowie nitrose Gase die Hauptkomponenten der Gasemissionen darstellten. Die Konzentrationszeitverläufe zeigten einen raschen Konzentrationsanstieg unmittelbar nach der Zündung bis zum Maximum und anschließend einen nahezu exponentiellen Abfall bis zum Basisniveau. Da bei allen drei Wasserfällen kein Schwefel im Effektsatz vorlag waren die detektierten Schwefeldioxidkonzentrationen höchstwahrscheinlich Reaktionsprodukte der jeweiligen Überzündung, welche aus Schwarzpulver bestanden.

Der Wasserfall 15×15 silber emittierte maximal $\sim 3000 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffdioxid, $\sim 1375 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffmonoxid und $\sim 13 \text{ mg/m}^3$ nitrose Gase. Das Verhältnis CO/CO_2 von 0,46 zeigt eine unvollständige Oxidation der gasförmigen Kohlenstoffteilchen und damit eine sauerstoffunterversorgte Reaktion. Ein weiteres Indiz dafür war das Auftreten der vielen Nebenprodukte, wie Carbonylsulfid, Distickstoffmonoxid, Cyanwasserstoff, Methan, Ethylen und Acetylen. Zusätzlich wurde Benzol mit max. $\sim 125 \text{ mg/m}^3$ detektiert. All diese Gase wurden durch reduktive Nebenreaktionen gebildet.

Der Wasserfall 15s silber raucharm emittierte $\sim 2750 \text{ mg/m}^3 \text{ CO}_2$, $\sim 2860 \text{ mg/m}^3 \text{ CO}$ und $\sim 1200 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}_x$. Das sehr große Verhältnis von CO/CO_2 mit 1,04 deutet auf eine stark sauerstoffunterversorgte Reaktion. Ebenfalls die große Anzahl an reduktiv gebildeten Nebenprodukten, allen voran Methan, Cyanwasserstoff und Benzol, untermauert diese These. Beim Wasserfall 30s silber raucharm wurden $\sim 5400 \text{ mg/m}^3 \text{ CO}_2$, $\sim 29 \text{ mg/m}^3 \text{ CO}$ sowie $\sim 96 \text{ mg/m}^3 \text{ NO}_x$ detektiert. Das Verhältnis CO/CO_2 von $5,4 \times 10^{-3}$ zeigt eine fast vollständige Oxidation der gasförmigen Kohlenstoffteilchen. Ein weiterer Hinweis dafür war die Abwesenheit weiterer gasförmiger Reaktionsprodukte.

Allgemein konnten bei zwei von drei getesteten Wasserfällen eine hohe Anzahl von z. T. gesundheitsgefährdenden Nebenprodukten detektiert werden. Diese entstanden durch eine negative Sauerstoffbilanz und damit durch reduktive Nebenreaktionen. Lediglich der Wasserfall 30s silber raucharm zeigte eine vollständige Reaktion der Ingredienzien zu den erwarteten Produkten. Beim Wasserfall 15×15 silber stellte das Auftreten von Benzol mit $\sim 125 \text{ mg/m}^3$ die größte Gesundheitsgefährdung dar. Allerdings war der Mittelwert über 15 Minuten mit $\sim 12 \text{ mg/m}^3$ um eine Dekade geringer, so dass eine akute Reaktion nur in den ersten Minuten nach der Zündung zu erwarten wären. Beim Wasserfall 15s silber raucharm stellte das Auftreten von Cyanwasserstoff mit $\sim 67 \text{ mg/m}^3$ die größte Gesundheitsgefährdung dar. Der LD_{50} für $\text{HCN}_{(\text{g})}$ beträgt 135 ppm ($\sim 162 \text{ mg/m}^3$) in 30 Minuten. Da der Maximalwert um den Faktor 2,4 und der maximalen Mittelwert über 15 Minuten sogar um den Faktor 20 geringer waren, war nur durch eine längerfristige Exposition eine Gefahr für die Gesundheit

4. Ergebnisse und Diskussion

zu erwarten. Dies gilt insbesondere, wenn man bedenkt, dass bei einem Effektbild wie dem Wasserfall in der Regel mehrere pyrotechnische Gegenstände der gleichen Bauart parallel abgebrannt werden. Zusammengefasst konnten durch die Verwendung von Nitrocellulose in Kombination mit Titanspänen und einen zusätzlichen Oxidationsmittel anstatt der klassischen Ingredienzien die reduktive Nebenreaktionen minimiert werden.

Tabelle 40: Ergebnisse der Gasmessungen der Fontänen und des Vulkans an der Messkammer

Alle Angaben in [mg/m ³]	Wasserfall 15×15	Wasserfall 15s	Wasserfall 30s
	silber	silber raucharm	silber raucharm
Max. CO ₂ Konzentration	3016,9 ± 167,5	2756,2 ± 223,2	5409,7 ± 201,0
Max. CO ₂ Mittelwert (15 Min.)	1044,1 ± 65,3	1033,2 ± 52,8	1312,7 ± 23,2
Max. CO Konzentration	1377,5 ± 71,2	2861,0 ± 147,1	28,5 ± 1,1
Max. CO Mittelwert (15 Min.)	123,0 ± 40,9	288,6 ± 80,4	3,3 ± 0,6
Max. COS Konzentration	3,6 ± 1,5	5,5 ± 1,0	-
Max. COS Mittelwert (15 Min.)	0,6 ± 0,1	0,4 ± 0,1	-
Max. NO _x Konzentration	12,8 ± 2,0	1207,3 ± 49,8	95,5 ± 8,6
Max. NO _x Mittelwert (15 Min.)	4,4 ± 1,8	123,7 ± 24,6	19,5 ± 4,0
Max. N ₂ O Konzentration	2,6 ± 0,7	13,0 ± 2,2	-
Max. N ₂ O Mittelwert (15 Min.)	1,4 ± 0,4	4,2 ± 0,8	-
Max. SO ₂ Konzentration	3,9 ± 1,4	9,1 ± 1,4	-
Max. SO ₂ Mittelwert (15 Min.)	0,6 ± 0,4	1,6 ± 0,7	-
Max. HCl Konzentration	-	2,8 ± 1,5	-
Max. HCl Mittelwert (15 Min.)	-	1,1 ± 0,8	-
Max. HCN Konzentration	1,4 ± 0,4	67,3 ± 36,5	-
Max. HCN Mittelwert (15 Min.)	0,5 ± 0,3	8,1 ± 3,1	-
Max. CH ₄ Konzentration	24,4 ± 2,3	61,5 ± 6,3	-
Max. CH ₄ Mittelwert (15 Min.)	3,5 ± 0,8	7,4 ± 1,9	-
Max. C ₂ H ₄ Konzentration	6,4 ± 0,8	75,0 ± 2,3	-
Max. C ₂ H ₄ Mittelwert (15 Min.)	0,7 ± 0,1	7,7 ± 1,9	-
Max. C ₂ H ₂ Konzentration	5,3 ± 1,2	52,5 ± 2,2	-
Max. C ₂ H ₂ Mittelwert (15 Min.)	0,5 ± 0,1	5,0 ± 1,0	-
Max. C ₆ H ₆ Konzentration	125,6 ± 17,4	40,0 ± 7,9	-
Max. C ₆ H ₆ Mittelwert (15 Min.)	12,0 ± 3,5	4,8 ± 1,1	-

4. Ergebnisse und Diskussion

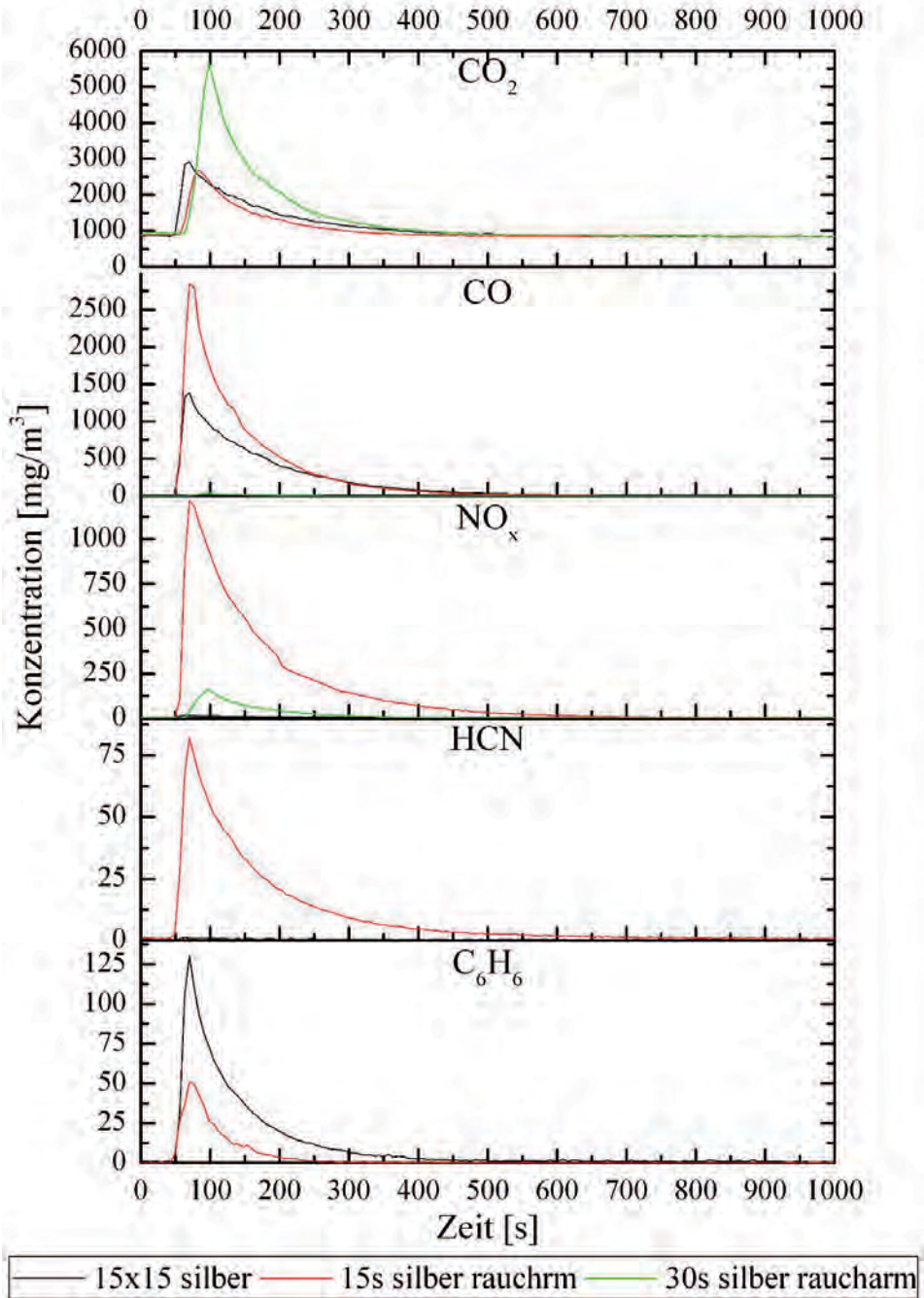


Abbildung 75: Konzentrationszeitverläufe einiger gasförmigen Emissionen beim Abbrand der Wasserfälle 15×15 silber, 15s silber raucharm und 30s silber raucharm in der Messkammer

Die Ergebnisse der Partikelmessungen beim Abbrand der Wasserfälle in der Messkammer sind in Tabelle 41 zusammengefasst. Die Partikelkonzentrationszeitverläufe sind in Abbildung 76 dargestellt. Allgemein lag der Hauptemissionsbereich in der sogenannten Akkumulationsmode (Partikeldurchmesser zwischen 30 nm und 1000 nm), wobei bei allen getesteten pyrotechnischen Gegenständen eine zweite, die sogenannte Nukleationsmode (Partikeldurchmesser ≤ 30 nm) zu Beginn der Emission zu erkennen war. Durch Koagulation dieser kleinen und sehr reaktiven Teilchen war diese Mode jedoch nur von kurzer Dauer. Die Konzentrationszeitverläufe sehen bei allen drei Wasserfällen ähnlich aus, zunächst steigt die Konzentration der Aerosole unmittelbar nach der Zündung bis zum Maximum an und anschließend fällt diese nahezu exponentiell ab. Obwohl die Wasserfälle 15×15 silber und 15s silber raucharm vergleichbare Partikelkonzentrationen emittierten war die maximale Massenkonzentration beim Wasserfall 15×15 silber mehr als dreimal so groß wie beim 15s silber raucharm, der maximale Mittelwert über 15 Minuten war um den Faktor 2 größer. Das lag an der unterschiedlichen Partikelgrößenverteilung, zu sehen an den Größenkanälen mit dem Konzentrationsmaximum. Mit 143 nm war dieser bei dem regulären Wasserfall 15×15 silber deutlich größer. Wie bei den Fontänen schon erklärt, wurde der Partikeldurchmesser dreifach zur Massenberechnung gewertet. Dadurch ergibt sich bei einer Verschiebung der Partikeldurchmesser in den kleineren Bereich eine signifikant geringere Masse. Beim Wasserfall 30s silber raucharm war diese Verschiebung ebenfalls zu erkennen. Allerdings emittierte dieser Wasserfall signifikant geringere Partikelkonzentration, was in Kombination die geringste Massenexposition zur Folge hatte. Auch hier war der Effekt des raucharmen Feuerwerks lediglich, die Partikel kleiner, und damit nicht sichtbar, zu machen. Nachteilig daran war aber die Tatsache, dass erneut mehr Aerosole im alveolaren Bereich mit den bereits bei den Fontänen genannten Folgen entstanden.^[49]

Die Beladungsmassen der mit dem LPI gesammelten 13 Stufen der Wasserfälle sind in Abbildung 77 dargestellt (Daten aus der Diplomarbeit^[4]). Die Hauptemissionen beim regulären Wasserfall 15×15 silber lag zwischen Stufe 1 ($D_{50\%} = 30$ nm) und 9 ($D_{50\%} = 1,8$ μ m) und eine zweite Nebenemission zwischen Stufe 10 ($D_{50\%} = 2,7$ μ m) und 13 ($D_{50\%} = 10$ μ m). Die beiden raucharmen Wasserfälle emittierten hauptsächlich zwischen Stufe 2 ($D_{50\%} = 60$ nm) und 9 ($D_{50\%} = 1800$ nm) und nebensächlich zwischen Stufe 10 ($D_{50\%} = 2,7$ μ m) und 13 ($D_{50\%} = 10$ μ m). Im Vergleich produzierten die als raucharm deklarierten pyrotechnischen Gegenstände deutlich weniger Masse als die regulären.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 41: Ergebnisse der Partikelmessungen beim Abbrand der Wasserfälle in der Messkammer

Wasserfall	Max. Partikel- totalkonzentration [*/cm ³]	Emittierter Größen- bereich [nm]	Konzentra- tionsmax. bei [nm]	Max. Massenkonzentration [mg/m ³]	Max. Mittelwert (15 Min.) [mg/m ³]
15x15 silber	$(1,57 \pm 0,25) \times 10^8$	45–560	143 ± 5	$497,8 \pm 41,6$	$28,1 \pm 3,6$
15s silber raucharm	$(1,27 \pm 0,15) \times 10^8$	30–460	93 ± 5	$151,8 \pm 5,2$	$14,4 \pm 1,5$
30s silber raucharm	$(6,49 \pm 0,84) \times 10^7$	7–430	66 ± 6	$59,8 \pm 3,2$	$7,9 \pm 1,4$

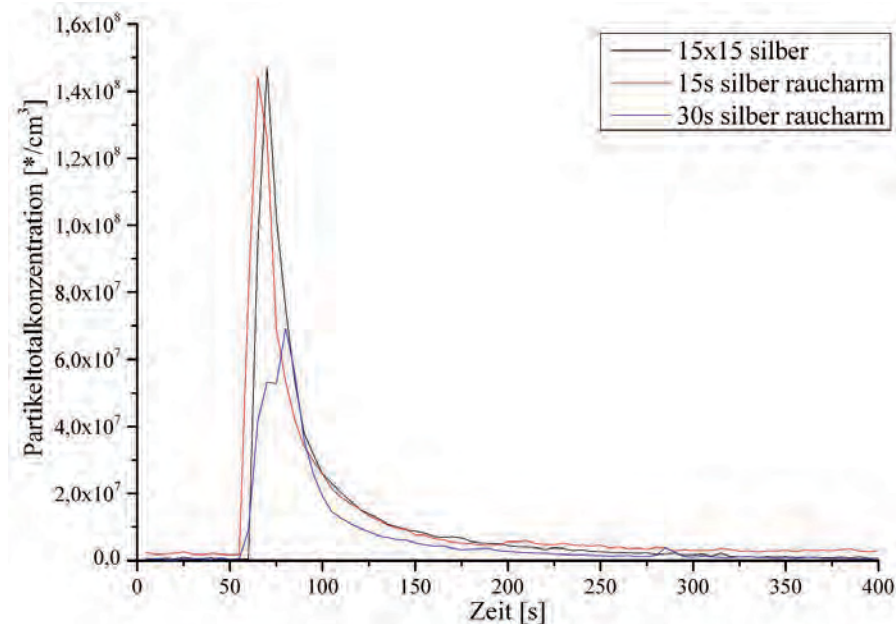


Abbildung 76: Zeitabhängige Partikel totalkonzentrationen der Wasserfälle beim Abbrand in der Messkammer

In Tabelle 42 sind die gefunden Haupt- und Nebenelemente (Masse $\leq 1 \mu\text{g}$ auf allen 13 Stufen) der Wasserfälle zusammengefasst. Eine ausführliche Darstellung der stufenaufgelösten quantitativen Messung ist in der Diplomarbeit^[4] zu finden. Im direkten Vergleich mit den in den pyrotechnischen Gegenständen enthaltenen Satzzusammensetzungen

(siehe dazu Tabelle 7 und Tabelle 13) stellt man fest, dass beim Wasserfall 15x15 silber und 15s silber alle gemessenen Hauptelemente als Salze oder in metallischer Form im Edukt vorlagen. Im Gegensatz dazu war beim Wasserfall 30s silber raucharm lediglich das Titan als Edukt vorhanden. Das Kalium stammt höchstwahrscheinlich aus der Überzündung (Schwarzpulver) und das Aluminium von der Aluminiumverpackung, in der der pyrotechnische Gegenstand eingewickelt war. In dem Bereich des Abbrandes könnte sich etwas Aluminium gelöst oder mitreagiert und daher signifikant messbare Mengen erzeugt haben. Die Nebenelemente waren vermutlich Verunreinigungen, die entweder bereits in den Edukten vorlagen oder nachträglich bei der Verarbeitung eingebracht wurden (Aluminium, Barium, Strontium, Magnesium, Kupfer und Eisen sind häufig eingesetzte Komponenten in der Pyrotechnik).

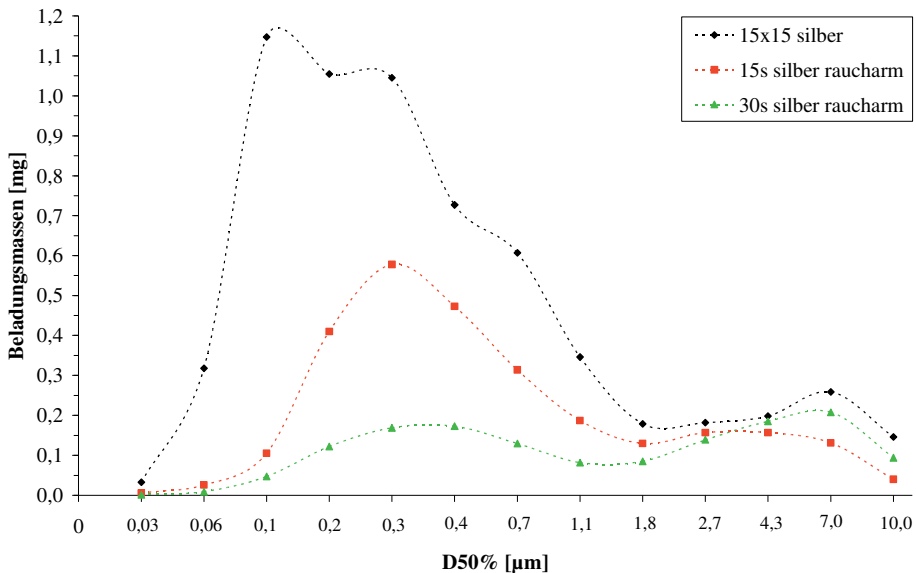


Abbildung 77: Beladungsmassen der mit dem LPI gesammelten 13 Stufen der Wasserfälle (Daten aus der Diplomarbeit^[4])

Tabelle 42. Gemessene Elemente bei der chemischen Analyse mit der ICP-OES mit vorherigem Mikrowellenaufschluss der Wasserfälle^[4]

	15x15 silber	15s silber raucharm	30s silber raucharm
Hauptelemente	Al, K, Ti	Al, K, Ti	Al, K, Ti
Nebenelemente	Fe, Mg, Pb	Fe, Mg, Ni, Pb, Zn	Fe, Mg, Pb, Zn

4. Ergebnisse und Diskussion

Pyrotechnische Lichter

Bilder der pyrotechnischen Lichter während des Abbrandes sind in Abbildung 78 dargestellt.

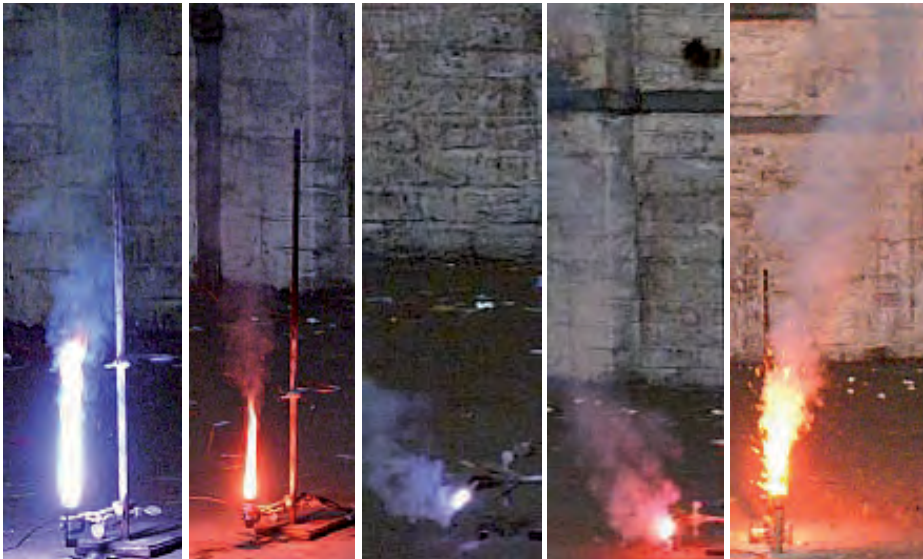


Abbildung 78: pyrotechnische Lichter beim Abbrand im ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau (von links nach rechts: Bühnenflare blau und rot; Bühnenflare blau und rot; Farblanze blau und rot; Blinkfackel rot)

Die Ergebnisse der Gasanalysen beim Abbrand der pyrotechnischen Lichter sind in Tabelle 43 zusammengefasst und teilweise in Abbildung 79 dargestellt. Als Hauptemission konnte bei allen getesteten pyrotechnischen Gegenständen Kohlenstoffmonoxid und -dioxid sowie nitrose Gase detektiert werden. Mit Ausnahme der Blinkfackel zeigten die Konzentrationszeitverläufe einen raschen Konzentrationsanstieg unmittelbar nach der Zündung bis zum Maximum und anschließend einen nahezu exponentiellen Abfall bis zum Basisniveau. Bei der Blinkfackel waren die Anstiege der Kohlenstoffdioxidkonzentration sowie die der nitrosen Gase deutlich langsamer, aber stetig bis zum Maximum, wonach beide nahezu exponentiell bis zum Basisniveau abfielen. Der langsamere Anstieg war vermutlich auf die zweiphasige Reaktion zurückzuführen, bei der nicht kontinuierlich, sondern schubweise, die Gase emittiert wurden. Die Kohlenstoffmonoxidkonzentration stieg rasch bis zu dem lokalen Maximum an, fiel dann nahezu exponentiell bis zum lokalen Minimum ab und stieg anschließend nach ca. 120 s erneut rasch bis zum globalen Maximum an.

Anschließend fiel die Konzentration nahezu exponentiell bis zum Basisniveau ab. Da der zweite Anstieg der Kohlenstoffmonoxidkonzentration genau am Ende der Abbrandzeit messbar war, liegt die Vermutung nahe, dass die Verbrennungsreaktion am Anfang und zum Ende hin sauerstoffunterversorgter war und daher mehr Kohlenstoffmonoxid produziert wurde.

Die Bühnenflare blau emittierte maximal $\sim 3000 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffdioxid, $\sim 3 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffmonoxid und $\sim 20 \text{ mg/m}^3$ nitrose Gase. Das Verhältnis CO/CO_2 von 10^{-3} sowie das Fehlen weiterer Reaktionsprodukte deuten auf eine fast vollständige Verbrennung und damit einer ausreichenden Sauerstoffzufuhr. Die Bühnenflare rot emittierte maximal $\sim 2500 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffdioxid, $\sim 2 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffmonoxid und $\sim 70 \text{ mg/m}^3$ nitrose Gase. Das Verhältnis CO/CO_2 von 8×10^{-4} sowie das Fehlen weiterer Reaktionsprodukte deuten ebenfalls auf eine fast vollständige Verbrennung und damit einer ausreichenden Sauerstoffzufuhr. Die nitrosen Gase stammen bei beiden Bühnenflares aus der Überzündung (Schwarzpulver), zusätzlich lag bei der Bühnenflare rot das Flammenfärbungselement Strontium als Nitrat vor, was die um den Faktor 3,5 erhöhte Emission von nitrosen Gasen erklärt.

Die Mg-Flare blau emittierte maximal $\sim 20000 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffdioxid, $\sim 3500 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffmonoxid, $\sim 420 \text{ mg/m}^3$ nitrose Gase, $\sim 1,8 \text{ mg/m}^3$ Methan und $4,3 \text{ mg/m}^3$ Distickstoffmonoxid. Das Verhältnis CO/CO_2 von 0,175 sowie das Vorhandensein von Methan und Distickstoffmonoxid deuten auf eine partiell unvollständige Verbrennung und damit einer unzureichenden Sauerstoffzufuhr. Die Mg-Flare rot emittierte maximal $\sim 18000 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffdioxid, $\sim 3000 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffmonoxid, $\sim 150 \text{ mg/m}^3$ nitrose Gase, $\sim 1,3 \text{ mg/m}^3$ Methan und $3,3 \text{ mg/m}^3$ Distickstoffmonoxid. Das Verhältnis CO/CO_2 von 0,167 sowie das Vorhandensein von Methan und Distickstoffmonoxid deuten auf eine partiell unvollständige Verbrennung und damit einer unzureichenden Sauerstoffzufuhr.

Die Farblanze blau emittierte maximal $\sim 2000 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffdioxid, $\sim 20 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffmonoxid, $\sim 120 \text{ mg/m}^3$ nitrose Gase und $\sim 1,8 \text{ mg/m}^3$ Methan. Das Verhältnis CO/CO_2 von 0,01 sowie die geringen Mengen an Methan deuten auf eine geringfügig unvollständige Verbrennung und damit einer fast ausreichenden Sauerstoffzufuhr. Die Farblanze rot emittierte maximal $\sim 2200 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffdioxid, $\sim 17 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffmonoxid, $\sim 9 \text{ mg/m}^3$ nitrose Gase und $\sim 1,4 \text{ mg/m}^3$ Methan. Das Verhältnis CO/CO_2 von $7,73 \times 10^{-3}$ deutet auf eine vollständige Verbrennung. Trotzdem konnten geringe Mengen an Methan ermittelt werden. Im Vergleich wurden bei der Farblanze blau mehr nitrose Gase detektiert, was auf die große Menge an Kaliumnitrat als Edukt zurückzuführen

4. Ergebnisse und Diskussion

war. In der Farblanze rot war zwar Nitrocellulose enthalten, allerdings nur in geringen Mengen.

Die Blinkfackel rot emittierte maximal $\sim 10000 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffdioxid, $\sim 70 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffmonoxid, $\sim 110 \text{ mg/m}^3$ nitrose Gase, $\sim 110 \text{ mg/m}^3$ Schwefeldioxid und $\sim 2,1 \text{ mg/m}^3$ Methan. Das Verhältnis CO/CO_2 von 0,01 sowie das Vorhandensein von Methan deuten auf eine partiell unvollständige Verbrennung und damit einer unzureichenden Sauerstoffzufuhr. Der zeitliche Verlauf von Kohlenstoffmonoxid zeigt zwei Maxima. Da das erste Maximum unmittelbar nach der Anzündung und das zweite Maximum gegen Ende des Effektes auftraten, ist anzunehmen, dass bei der Initiation und dem Abklingen der Reaktion die Verbrennung jeweils sauerstoffunterversorgt war. Zusätzlich wurde Schwefeldioxid mit maximal $\sim 350 \text{ mg/m}^3$ detektiert. Potentielle Quellen waren das Strontiumsulfat sowie das Schwarzpulver der Überzündung. Da der Konzentrationszeitverlauf im Vergleich zu den anderen Gasen signifikant abweichend war und eine ungewöhnlich große Menge an Schwarzpulver von 3,1 g verwendet wurde, liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um das Reaktionsprodukt der Überzündung handelt.

Zusammengefasst kann man sagen, dass bei den sieben getesteten pyrotechnischen Lichtern in summa alle eine ausreichende Sauerstoffzufuhr hatten, nur teilweise wurden Nebenprodukte durch Reduktionsreaktion in geringen Mengen gebildet.

Tabelle 43: Ergebnisse der Gasmessungen der pyrotechnischen Lichter an der Messkammer

Alle Angaben [mg/m ³]	Bühnenflare		Mg-Flare		Farblanze		Farblanze		Blinkfackel	
	blau	rot	blau	rot	blau	rot	blau	rot	blau	rot
Max. CO ₂ Konzentration	3090,2 ± 55,7	2481,4 ± 112,7	19508,1 ± 1281,0	17832,9 ± 941,8	1997,3 ± 131,4	2210,6 ± 77,0	10184,5 ± 624,5			
Max. CO ₂ Mittelwert (15 Min.)	1106,3 ± 5,6	1040,1 ± 5,0	3534,2 ± 228,7	2943,0 ± 277,2	1077,0 ± 40,3	1121,5 ± 36,7	2939,5 ± 228,6			
Max. CO Konzentration	3,3 ± 0,2	2,3 ± 0,4	62,1 ± 12,3	19,2 ± 2,4	19,9 ± 3,1	17,0 ± 4,2	69,6 ± 15,5			
Max. CO Mittelwert (15 Min.)	1,2 ± 0,1	0,9 ± 0,1	10,5 ± 1,0	3,3 ± 0,2	4,1 ± 0,9	3,3 ± 0,9	18,7 ± 4,0			
Max. NO _x Konzentration	20,3 ± 3,2	71,5 ± 3,7	421,3 ± 51,9	157,2 ± 13,3	121,0 ± 24,7	9,0 ± 2,3	110,5 ± 25,3			
Max. NO _x Mittelwert (15 Min.)	1,0 ± 0,1	3,0 ± 0,1	24,9 ± 2,3	9,3 ± 1,5	9,8 ± 3,3	0,6 ± 0,2	10,3 ± 3,0			
Max. SO ₂ Konzentration	-	-	-	-	-	-	347,1 ± 8,8			
Max. SO ₂ Mittelwert (15 Min.)	-	-	-	-	-	-	6,5 ± 2,0			
Max. CH ₄ Konzentration	-	-	1,8 ± 0,3	1,7 ± 0,2	1,8 ± 0,3	1,4 ± 0,1	2,1 ± 0,6			
Max. CH ₄ Mittelwert (15 Min.)	-	-	1,3 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,2 ± 0,1			
Max. N ₂ O Konzentration	-	-	4,3 ± 0,4	3,3 ± 0,4	-	-	-			
Max. N ₂ O Mittelwert (15 Min.)	-	-	1,1 ± 0,2	1,1 ± 0,2	-	-	-			

4. Ergebnisse und Diskussion

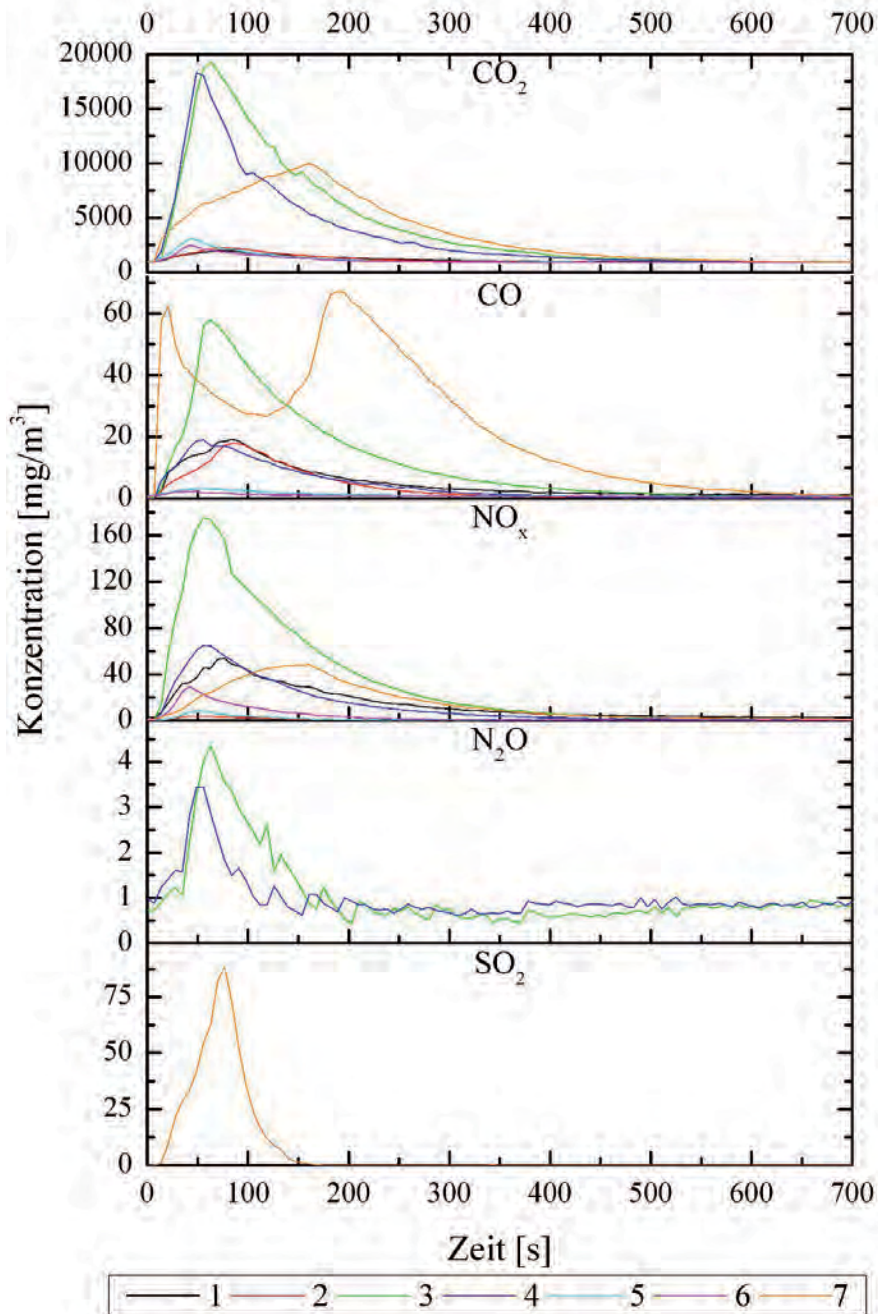


Abbildung 79: Konzentrationszeitverläufe einiger gasförmigen Emissionen beim Abbrand der pyrotechnischen Lichter in der Messkammer (1= Bühnenfontäne blau, 2= Bühnenfontäne rot, 3= Mg-Flare blau, 4= Mg-Flare rot, 5= Farblanze blau, 6= Farblanze rot, 7= Blinkfackel)

Die Ergebnisse der Partikelmessungen beim Abbrand der pyrotechnischen Lichter in der Messkammer sind in Tabelle 44 zusammengefasst. Die Partikelkonzentrationszeitverläufe sind in Abbildung 80 dargestellt. Allgemein lag der Hauptemissionsbereich in der sogenannten Akkumulationsmode (Partikeldurchmesser zwischen 30 nm und 1000 nm), wobei bei allen getesteten pyrotechnischen Gegenständen eine zweite, die sogenannte Nukleationsmode (Partikeldurchmesser ≤ 30 nm) zu Beginn der Emission zu erkennen war. Durch Koagulation dieser kleinen und sehr reaktiven Teilchen war diese Mode jedoch nur von kurzer Dauer. Die Konzentrationszeitverläufe waren bei allen pyrotechnischen Lichtern ähnlich, zunächst stieg die Konzentration der Aerosole nach der Zündung bis zum Maximum an und anschließend fällt diese bis zum Basisniveau ab. Im Vergleich zu den Wasserfällen oder den Fontänen schwankten die Verläufe mehr, was vermutlich an den signifikant längeren Abbrandzeiten von 45 s bis 120 s lag. Die Bühnenflare blau und rot emittierten sowohl die geringste Partikelkonzentration von jeweils $\sim 5,5 \times 10^6$ Partikel/cm³ als auch die geringste Massenkonzentration (Mittelwert über 15 Minuten betrug jeweils ~ 1 mg/m³). Die Mg-Flare blau emittierte die größte Menge an Partikeln mit $\sim 2,3 \times 10^8$ Partikel/cm³ und einem Mittelwert über 15 Minuten von $\sim 33,6$ mg/m³. Dass die Mg-Flare rot trotz ähnlicher Satzzusammensetzung nur Partikelkonzentrationen mit einem Faktor von $\sim 0,5$ emittierte, lag höchstwahrscheinlich an der signifikant geringeren Menge des Effektsatzes (NEM_{rot} : 54 g gegenüber NEM_{blau} : 82 g, siehe dazu Tabelle 7). Bei den Farblanzen blau und rot wurde eine große Messunsicherheit von bis zu 60 % festgestellt. Daran zeigt sich wie unterschiedlich der Abbrand ein und desselben pyrotechnischen Gegenstands sein kann, obwohl der optische Effekt bei allen gleich war. Ein direkter Vergleich zwischen den Farben war dadurch nicht möglich. Bei der Blinkfackel rot konnten keine Besonderheiten festgestellt werden. Die emittierten Aerosolmengen waren ähnlich dem der Mg-Flare und der Farblanze.

Die Beladungsmassen der mit dem LPI gesammelten 13 Stufen der pyrotechnischen Lichter sind in Abbildung 81 dargestellt (Daten aus der Diplomarbeit^[4]). Die Hauptemission lag bei allen pyrotechnischen Lichtern zwischen Stufe 4 ($D_{50\%} = 200$ nm) und 9 ($D_{50\%} = 1800$ nm). Bei einigen gab es eine zweite Nebenemission zwischen Stufe 10 ($D_{50\%} = 2700$ nm) und 13 ($D_{50\%} = 10000$ nm). Die Mg-Flare blau und rot sowie die Blinkfackel rot emittierten im Hauptbereich sehr hohe Massenkonzentrationen, so dass die vom Hersteller empfohlene maximale Beladung von 1 mg überschritten wurden. In Tabelle 45 sind die gefundenen Haupt- und Nebenelemente (Masse $\leq 1 \mu$ g auf allen 13 Stufen) der pyrotechnischen Lichter zusammengefasst. Eine ausführliche Darstellung der stufenaufgelösten quantitativen Messung

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 44: Ergebnisse der Partikelmessungen beim Abbrand der pyrotechnischen Lichter in der Messkammer

	Max. Partikel- totalkonzentration [$*/\text{cm}^3$]	Emittierter Größen- bereich [nm]	Konzentra- tionsmax. bei [nm]	Max. Massen- konzentration [mg/m^3]	Max. Mittelwert (15 Min.) [mg/m^3]
Bühnenflare blau	$(5,77 \pm 1,48) \times 10^6$	34–340	113 ± 10	$10,4 \pm 2,9$	$0,9 \pm 0,1$
Bühnenflare rot	$(5,27 \pm 1,77) \times 10^6$	30–450	138 ± 10	$14,0 \pm 4,9$	$1,2 \pm 0,5$
Mg-Flare blau	$(2,31 \pm 0,90) \times 10^8$	34–500	130 ± 11	$589,5 \pm 271,9$	$33,6 \pm 11,1$
Mg-Flare rot	$(6,85 \pm 0,20) \times 10^7$	34–560	134 ± 13	$237,7 \pm 14,0$	$18,5 \pm 2,0$
Farblanze blau	$(7,54 \pm 2,88) \times 10^7$	45–560	155 ± 16	$300,2 \pm 138,7$	$13,1 \pm 2,1$
Farblanze rot	$(2,52 \pm 0,55) \times 10^7$	22–560	124 ± 60	$143,3 \pm 60,4$	$6,8 \pm 4,2$
Blinkfackel rot	$(4,40 \pm 0,84) \times 10^7$	45–500	134 ± 13	$110,3 \pm 25,8$	$13,0 \pm 1,8$

ist in der Diplomarbeit^[4] zu finden. Im direkten Vergleich mit den in den pyrotechnischen Gegenständen enthaltenen Satzzusammensetzungen (siehe dazu Tabelle 7 und Tabelle 13) stellt man fest, dass bei der Bühnenflare blau und rot, der Mg-Flare blau und rot sowie der Farblanze blau alle gemessene Hauptkomponenten als Metalle oder Metallsalze im Edukt vorlagen. Bei der Farblanze rot konnte zusätzlich Aluminium hauptsächlich in Stufe 6 ($D_{50\%} = 400\text{nm}$) und 8 ($D_{50\%} = 1100\text{nm}$) ermittelt werden. Da im Effektsatz der Farblanze rot kein Aluminium nachgewiesen wurde und im Aufbau des pyrotechnischen Gegenstandes kein Aluminium verbaut war sind weitere Untersuchungen nötig, um die Quelle zu identifizieren. Möglich wäre, dass die Probe für die Analyse der Aerosole aus einer anderen Charge kam als die Probe bei der Analyse des Effektsatzes und deswegen Aluminium als Verunreinigung enthielt. Auch eine Verunreinigung während der Analyse der Aerosole kann nicht ausgeschlossen werden. Des Weiteren konnte bei der Blinkfackel rot signifikante Mengen an

Blei hauptsächlich in den Stufen 6 bis 8 ($D_{50\%} = 400\text{nm}$ bis 1100) nachgewiesen werden. Da das die drei Stufen mit der höchsten Beladungsmenge waren, stammte das Blei vermutlich aus verunreinigten Edukten. Bei allen pyrotechnischen Lichtern waren die enthaltenen Nebenelemente vermutlich Verunreinigungen, die entweder bereits in den Edukten vorlagen oder nachträglich bei der Verarbeitung eingebracht wurden (Aluminium, Barium, Strontium, Magnesium, Kupfer und Eisen sind häufig eingesetzte Komponenten in der Pyrotechnik).

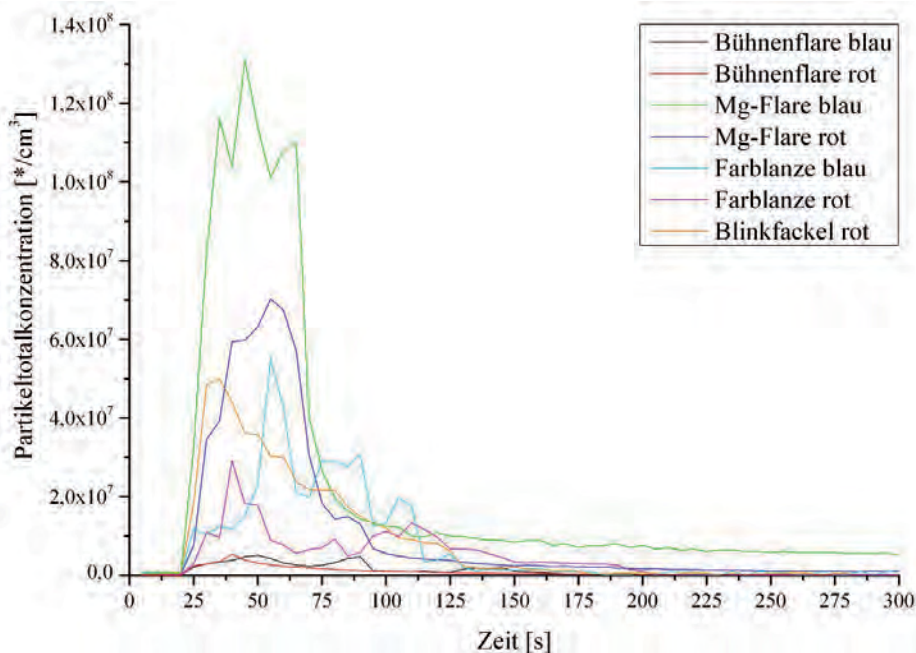


Abbildung 80: Zeitabhängige Partikelkonzentrationen der pyrotechnischen Lichter beim Abbrand in der Messkammer

4. Ergebnisse und Diskussion

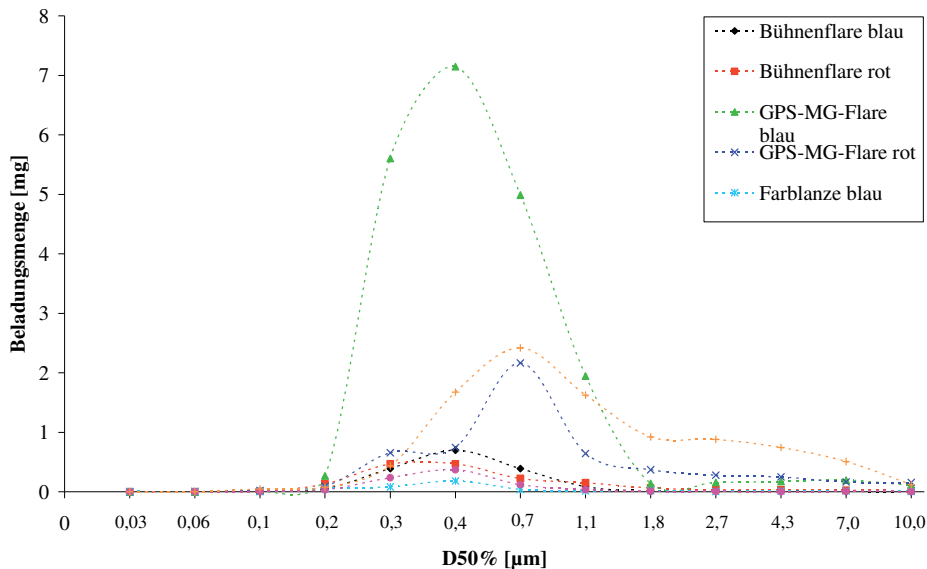


Abbildung 81: Beladungsmassen der mit dem LPI gesammelten 13 Stufen der pyrotechnischen Lichter (Daten aus der Diplomarbeit^[4])

Tabelle 45. Gemessene Elemente bei der chemischen Analyse mit der ICP-OES mit vorherigem Mikrowellenaufschluss der pyrotechnischen Lichter^[4]

	Bühnen- flare	Bühnen- flare rot	Mg-Flare blau	Mg-Flare rot	Farblanze blau	Farblanze rot	Blink- fackel rot
Haupt- elemente	Cu	Sr	Al, Cu, K, Mg	K, Mg, Sr	Cu, K	Al, K, Sr	Al, Mg, K, Pb, Sr
Neben- elemente	Al, K, Mg, Zn	Al, Ba, K, Mg, Zn	Ba, Fe, Ni, Pb, Ti, Zn	Al, Ba, Fe, Pb, Ti, Zn	Al, Fe, Pb, Mg, Zn	Ba, Mg, Pb, Ti, Zn,	Ba, Cu, Fe, Ti, Zn

Bengalfeuer

Ein Bild eines Bengalfeuers grün während des Abbrandes ist in Abbildung 82 dargestellt.



Abbildung 82: Bengalfeuer grün beim Abbrand im ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau

Die Ergebnisse aller relevanten Gasmessungen beim Abbrand der getesteten Bengalfeuer sind in Tabelle 46 aufgelistet und teilweise in Abbildung 83 dargestellt. Die Konzentrationszeitverläufe zeigten einen raschen Konzentrationsanstieg unmittelbar nach der Zündung bis zum Maximum und anschließend einen nahezu exponentiellen Abfall bis zum Basisniveau.

Das Prometheusfeuer grün emittierte als Hauptkomponenten maximal $\sim 8200 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffdioxid und $\sim 360 \text{ mg/m}^3$ nitrose Gase. Des Weiteren konnten $\sim 6 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffmonoxid, $\sim 3,5 \text{ mg/m}^3$ Distickstoffmonoxid und $\sim 7 \text{ mg/m}^3$ Schwefeldioxid ermittelt werden. Das Verhältnis CO/CO_2 von $4,3 \times 10^{-04}$ zeigt eine fast vollständige Oxidation der gasförmigen Kohlenstoffteilchen (Ruß). Die gemessenen Konzentrationen von Schwefeldioxid stammten höchstwahrscheinlich von der Anzündung, da im Effektsatz kein Schwefel enthalten war. Das Distickstoffmonoxid entstand vermutlich durch partielle Sauerstoffunterversorgung.

Das Theaterfeuer grün emittierte hauptsächlich $\sim 5150 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffdioxid, $\sim 1150 \text{ mg/m}^3$ Schwefeldioxid und $\sim 300 \text{ mg/m}^3$ nitrose Gase. Ferner entstanden $\sim 13,5 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffmonoxid und $\sim 3,5 \text{ mg/m}^3$ Distickstoffmonoxid. Das Verhältnis von CO/CO_2 von $2,6 \times 10^{-03}$ deutet auf eine fast vollständige Verbrennung. Die geringen Mengen an Distickstoffmonoxid stammten vermutlich aus dem Anzünder, da der gleiche Anzünder wie bei dem Prometheusfeuer grün verwendet wurde. Die hohen Mengen an Schwefeldioxid waren bis dato nicht zu erklären, da Schwefel in keinerlei Form Verwendung fand, außer dem Anzünder, welcher aber nur geringe Mengen an Schwefeldioxid freisetzte (siehe Prometheusfeuer grün). Deswegen wurde der Rückstand der wässrigen Extraktion mit Schwefelkohlenstoff behandelt um evtl. enthaltenen Schwefel zu lösen. Dabei ergab sich ein elementarer Schwefelgehalt von $\sim 11 \%$. Des Weiteren wurde mit der IC das wässrige Extrakt

4. Ergebnisse und Diskussion

auf Chlorationen getestet, welcher negativ war. Nachdem das Bariumnitrat ausgewaschen war, konnte nach einem Soda-Potasche-Aufschluss eine weitere Schwefelverbindung qualitativ nachgewiesen werden. Ausgehend von diesen Ergebnissen und der Schwerlöslichkeit der Schwefelverbindung war naheliegend, dass in der Probe nicht wie vom Hersteller angegeben Bariumchlorat, sondern Bariumsulfat vorlag.

Tabelle 46: Ergebnisse der Gasmessungen der Bengalfeuer an der Messkammer

Alle Angaben in [mg/m ³]	Prometheusfeuer grün	Theaterfeuer grün
Max. CO ₂ Konzentration	8173,1 ± 428,2	5157,9 ± 25,1
Max. CO ₂ Mittelwert (15 Min.)	2070,6 ± 49,1	1633,4 ± 11,2
Max. CO Konzentration	5,9 ± 0,1	13,6 ± 1,7
Max. CO Mittelwert (15 Min.)	1,9 ± 0,1	3,1 ± 0,3
Max. NO _x Konzentration	364,6 ± 89,8	296,5 ± 43,8
Max. NO _x Mittelwert (15 Min.)	65,9 ± 11,0	58,8 ± 3,3
Max. N ₂ O Konzentration	3,4 ± 1,5	3,5 ± 2,4
Max. N ₂ O Mittelwert (15 Min.)	0,7 ± 0,1	0,7 ± 0,1
Max. SO ₂ Konzentration	7,0 ± 0,1	1152,2 ± 425,9
Max. SO ₂ Mittelwert (15 Min.)	0,7 ± 0,2	155,7 ± 63,2

Die Ergebnisse der Partikelmessungen beim Abbrand der Bengalfeuer in der Messkammer sind in Tabelle 47 zusammengefasst. Die Partikelkonzentrationszeitverläufe sind in Abbildung 84 dargestellt. Allgemein lag der Hauptemissionsbereich in der sogenannten Akkumulationsmode (Partikeldurchmesser zwischen 30 nm und 1000 nm), wobei bei allen getesteten pyrotechnischen Gegenständen eine zweite, die sogenannte Nukleationsmode (Partikeldurchmesser ≤ 30 nm) zu Beginn der Emission zu erkennen war. Durch Koagulation dieser kleinen und sehr reaktiven Teilchen war diese Mode jedoch nur von kurzer Dauer. Die Konzentrationszeitverläufe zeigten nach der Anzündung einen leicht schwankenden Konzentrationsanstieg der Aerosole bis zum globalen Maximum. Anschließend fiel der Verlauf rapide bis zu einem lokalen Minimum. Danach konnten vereinzelt leicht erhöhte Partikelkonzentrationen (lokale Maxima) detektiert werden und zum Schluss erreichten die Konzentrationen wieder das Basisniveau. Im Vergleich zu den Wasserfällen oder den

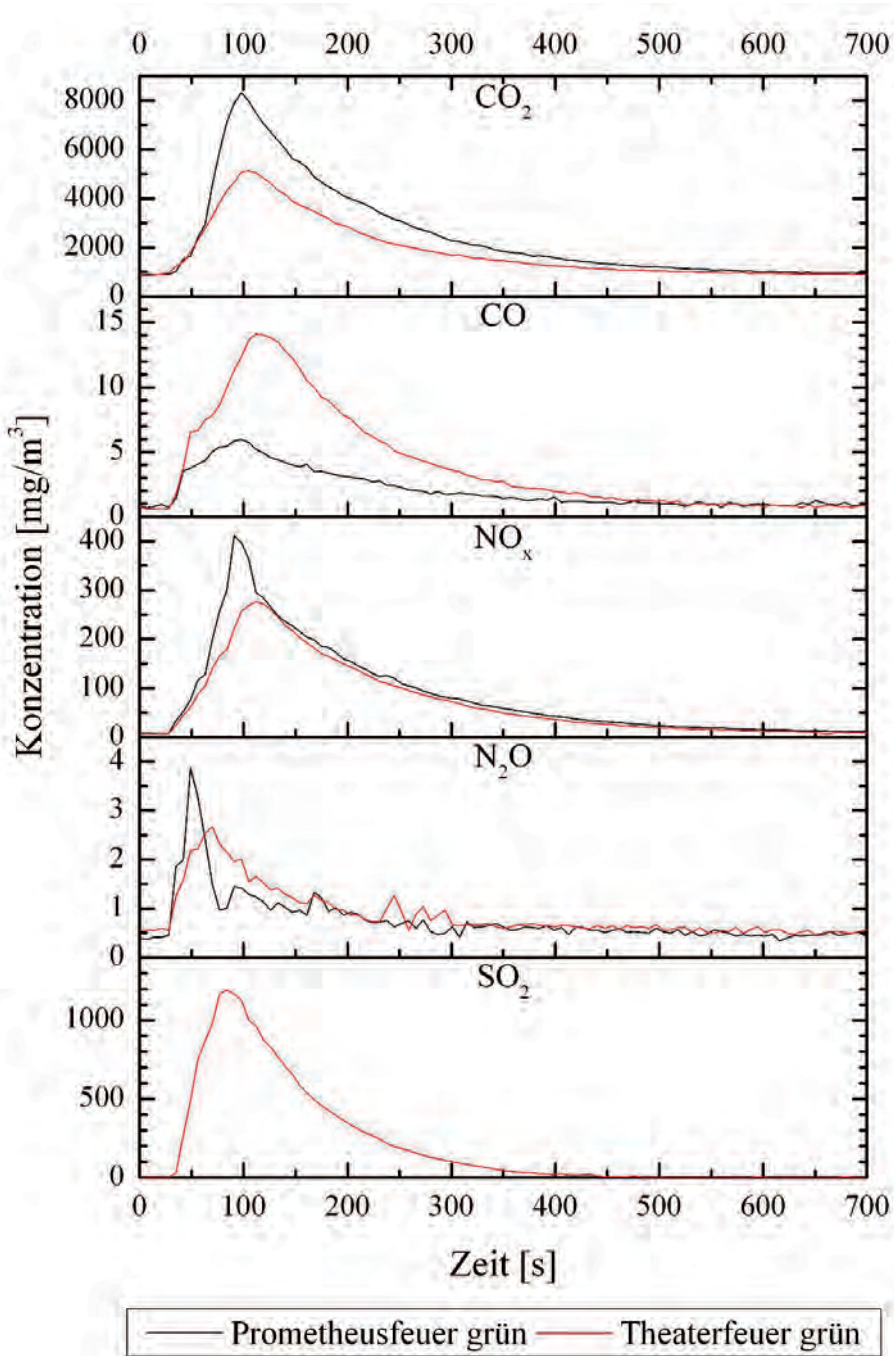


Abbildung 83: Konzentrationszeitverläufe der gasförmigen Emissionen beim Abbrand der Bengalfeuer in der Messkammer

4. Ergebnisse und Diskussion

Fontänen unterliegen die Verläufe jedoch größeren Schwankungen, was vermutlich an den längeren Abbrandzeiten von ca. 60 s und den inkonstanten Abbrandoberflächen lag. Bei beiden Bengalfeuern, aber insbesondere bei dem Prometheusfeuer grün, wurden große Messunsicherheiten von bis zu 75 % festgestellt. Daran zeigt sich, wie unterschiedlich der Abbrand ein und desselben pyrotechnischen Gegenstands sein kann, obwohl der optische Effekt bei allen gleich war.

Tabelle 47: Ergebnisse der Partikelmessungen beim Abbrand der Bengalfeuer in der Messkammer

	Max. Partikel- totalkonzentration [$*/\text{cm}^3$]	Emittierter Größen- bereich [nm]	Konzentra- tionsmax. bei [nm]	Max. Massen- konzentration [mg/m^3]	Max. Mittelwert (15 Min.) [mg/m^3]
Prometheusfeuer grün	$(4,91 \pm 3,15) \times 10^7$	20–440	110 ± 29	$55,4 \pm 24,8$	$3,9 \pm 0,8$
Theaterfeuer grün	$(5,31 \pm 2,21) \times 10^7$	20–470	116 ± 11	$142,0 \pm 3,0$	$13,2 \pm 1,7$

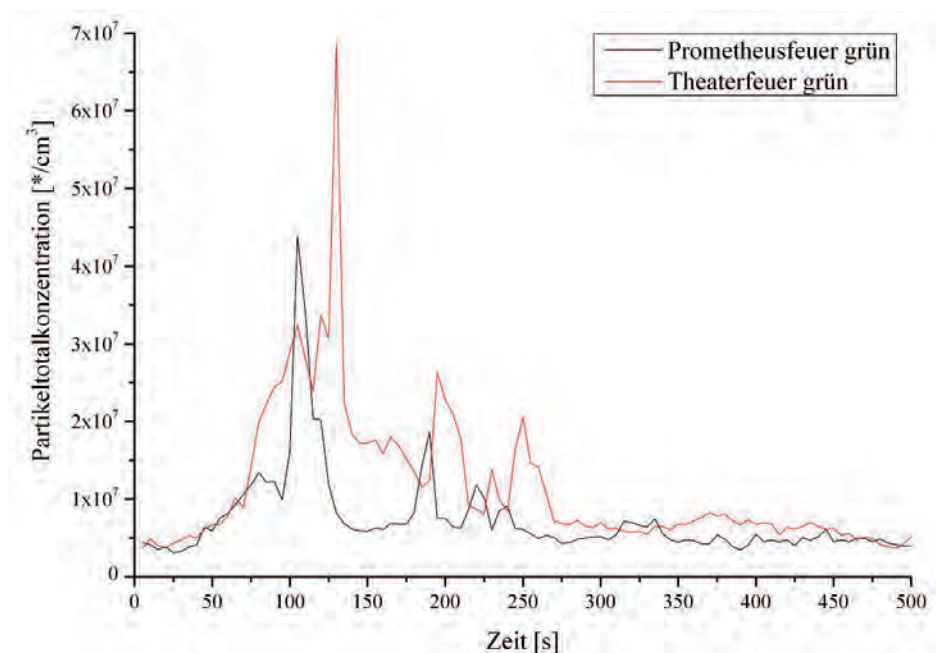


Abbildung 84: Zeitabhängige Partikeltotalkonzentrationen der Bengalfeuer beim Abbrand in der Messkammer

Die Beladungsmassen der mit dem LPI gesammelten 13 Stufen der Bengalfeuer sind in Abbildung 85 dargestellt (Daten aus der Diplomarbeit^[4]). Die Hauptemissionen lag bei beiden Bengalfeuern zwischen Stufe 3 ($D_{50\%} = 100\text{nm}$) und 7 ($D_{50\%} = 700\text{ nm}$) mit dem Maximum bei Stufe 5 ($D_{50\%} = 300\text{ nm}$). Das Theaterfeuer grün emittierte mit max. 0,47 mg in etwa die dreifache Menge wie das Prometheusfeuer grün mit max. 0,14 mg. In Tabelle 48 sind die gefundenen Haupt- und Nebenelemente (Masse $\leq 1\mu\text{g}$ auf allen 13 Stufen) der Bengalfeuer zusammengefasst. Eine ausführliche Darstellung der stufenaufgelösten quantitativen Messung ist in der Diplomarbeit^[4] zu finden. Im direkten Vergleich mit den in den pyrotechnischen Gegenständen enthaltenen Satzzusammensetzungen (siehe dazu Tabelle 7 und Tabelle 13) stellt man fest, dass bei beiden Effektsätzen lediglich das Barium als Salz enthalten war. Zusätzlich konnte jedoch jeweils Aluminium und Kalium nachgewiesen werden. Das Kalium kann auf die zur Anzündung verwendeten Sicherheitssturmstreichhölzer zurückgeführt werden, da der Reibkopf und der Bengalsatz größtenteils aus Kaliumsalzen bestand (siehe Tabelle 11). Um die Quelle des Aluminiums zu identifizieren sind weitergehende Untersuchungen nötig.

Bei beiden Bengalfeuer waren die enthaltenen Nebenelemente vermutlich Verunreinigungen, die entweder bereits in den Edukten vorlagen oder nachträglich bei der Verarbeitung eingebracht wurden (Aluminium, Barium, Strontium, Magnesium, Kupfer und Eisen sind häufig eingesetzte Komponenten in der Pyrotechnik). Ein Teil des detektierten Bleis könnte ebenfalls von den Anzündhölzern stammen.

Tabelle 48. Gemessene Elemente bei der chemischen Analyse mit der ICP-OES mit vorherigem Mikrowellenaufschluss der Bengalfeuer^[4]

	Prometheusfeuer grün	Theaterfeuer grün
Hauptelemente	Al, Ba, K	Al, Ba, K
Nebenelemente	Mg, Pb, Zn	Mg, Pb, Zn

4. Ergebnisse und Diskussion

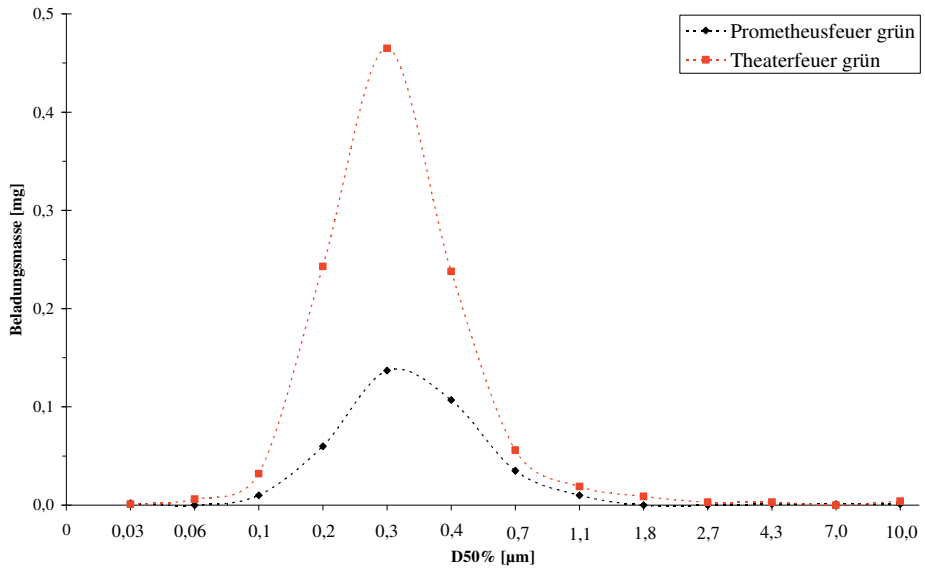


Abbildung 85: Beladungsmassen der mit dem LPI gesammelten 13 Stufen der Bengalfeuer (Daten aus der Diplomarbeit^[4])

Flammeneffekte

Bilder der Flammeneffekte während des Abbrandes sind in Abbildung 86 dargestellt.



Abbildung 86: Flammeneffekte während der Umsetzung bei den Messungen in dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau; links: Feuerball, rechts: Flammensäule

Die Ergebnisse aller relevanten Gasmessungen beim Abbrand der getesteten Flammeneffekte sind in Tabelle 49 aufgelistet und teilweise in Abbildung 90 dargestellt. Die Konzentrationszeitverläufe zeigten einen raschen Konzentrationsanstieg unmittelbar nach der Zündung bis zum Maximum und anschließend einen nahezu exponentiellen Abfall bis zum Basisniveau.

Der Feuerball emittierte als Hauptkomponenten maximal $\sim 8400 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffdioxid, $\sim 100 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffmonoxid und $\sim 145 \text{ mg/m}^3$ nitrose Gase. Des Weiteren konnten $\sim 6,6 \text{ mg/m}^3$ Distickstoffmonoxid, $\sim 4,0 \text{ mg/m}^3$ Cyanwasserstoff, $\sim 4,0 \text{ mg/m}^3$ Methan und $\sim 4,6 \text{ mg/m}^3$ Ethylen ermittelt werden. Das Verhältnis CO/CO_2 von 0,012 zeigt eine partiell unvollständige Oxidation während der Reaktion. Ein weiteres Indiz dafür war das Vorhandensein von den reduktiv gebildeten Nebenprodukten.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Flammensäule emittierte hauptsächlich $\sim 84000 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffdioxid, $\sim 87 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffmonoxid und $\sim 1450 \text{ mg/m}^3$ nitrose Gase. Ferner entstanden $\sim 16,1 \text{ mg/m}^3$ Distickstoffmonoxid und $\sim 4,3 \text{ mg/m}^3$ Ethylen. Das Verhältnis von CO/CO_2 von $1,0 \times 10^{-03}$ deutet auf eine fast vollständige Verbrennung. Dennoch konnten geringen Mengen an Distickstoffmonoxid und Ethylen nachgewiesen werden. Beide Gase entstanden vermutlich in einem reduktiven Randbereich der Flamme. Im Vergleich emittierte die Flammensäule zehnmal mehr Kohlenstoffdioxid und nitrose Gase als der Feuerball. Das lag zum einem an den bei der Flammensäule verwendeten Hauptinhaltsstoff Nitrocellulose, welcher große Mengen an dieser Gase beim Abbrand produziert und zum anderen an der deutlich größeren Menge des Effektsatzes (Faktor 7,3).

Tabelle 49: Ergebnisse der Gasmessungen der Flammeneffekte in der Messkammer

Alle Angaben in [mg/m^3]	Feuerball	Flammensäule
Max. CO_2 Konzentration	$8445,6 \pm 1889,0$	$83882,1 \pm 16959,6$
Max. CO_2 Mittelwert (15 Min.)	$1408,9 \pm 12,4$	$7807,4 \pm 1746,9$
Max. CO Konzentration	$97,9 \pm 21,0$	$86,9 \pm 44,7$
Max. CO Mittelwert (15 Min.)	$7,3 \pm 2,9$	$6,1 \pm 1,5$
Max. NO_x Konzentration	$145,0 \pm 48,9$	$1451,6 \pm 420,4$
Max. NO_x Mittelwert (15 Min.)	$9,7 \pm 1,7$	$133,5 \pm 48,7$
Max. N_2O Konzentration	$6,6 \pm 2,1$	$16,1 \pm 2,2$
Max. N_2O Mittelwert (15 Min.)	$1,2 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,4$
Max. HCN Konzentration	$4,0 \pm 2,2$	-
Max. HCN Mittelwert (15 Min.)	$0,7 \pm 0,4$	-
Max. CH_4 Konzentration	$4,0 \pm 0,6$	-
Max. CH_4 Mittelwert (15 Min.)	$1,6 \pm 0,1$	-
Max. C_2H_4 Konzentration	$4,6 \pm 0,8$	$4,3 \pm 0,5$
Max. C_2H_4 Mittelwert (15 Min.)	$0,3 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$

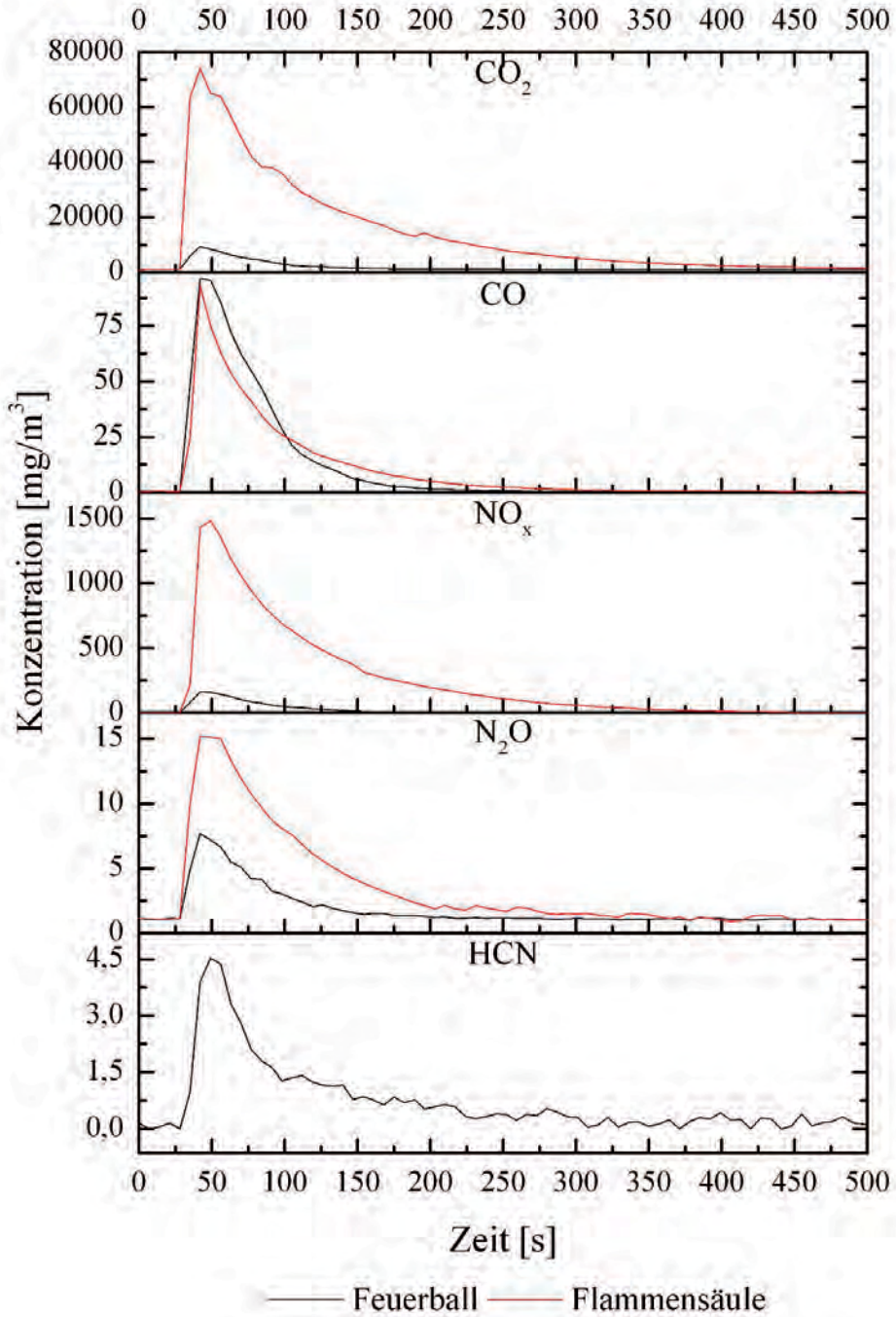


Abbildung 87: Konzentrationszeitverläufe der gasförmigen Emissionen beim Abbrand der Bengalfener in der Messkammer

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Partikelmessungen beim Abbrand der Flammeneffekte in der Messkammer sind in Tabelle 50 zusammengefasst. Die Partikelkonzentrationszeitverläufe sind in Abbildung 88 dargestellt. Allgemein lag der Hauptemissionsbereich in der sogenannten Akkumulationsmode (Partikeldurchmesser zwischen 30 nm und 1000 nm), wobei bei allen getesteten pyrotechnischen Gegenständen eine zweite, die sogenannte Nukleationsmode (Partikeldurchmesser ≤ 30 nm) zu Beginn der Emission zu erkennen war. Durch Koagulation dieser kleinen und sehr reaktiven Teilchen war diese Mode jedoch nur von kurzer Dauer. Die Konzentrationszeitverläufe steigen unmittelbar nach der Anzündung bis zum Maximum und fielen anschließend nahezu exponentiell bis zum Basisniveau. Die Flammensäule emittierte eine ungefähr doppelt so große Partikelanzahl und maximale Partikelmasse wie der Feuerball, was vermutlich auf die sehr viel größere Menge an Effektsatz zurückgeführt werden kann. Beide hatten eine sehr diskrete Größenverteilung mit einem Konzentrationsmaximum bei niedrigen Partikelgrößen, was zu geringen Massenkonzentrationen über 15 Minuten führte, vergleichbar mit denen der raucharmen Fontänen und Wasserfälle. Bei der Flammensäule war dieser Umstand auf den gleichen Inhaltstoff Nitrocellulose zurückzuführen. Bei dem Feuerball wurden ebenfalls Nitrate und organische Kohlenwasserstoffe zur Reaktion gebraucht, allerdings lagen die Komponenten dabei getrennt voneinander als Gemisch vor. Das Ergebnis der Partikelgrößenverteilung war trotzdem bei beiden ähnlich. Die Partikel der Flammeneffekte wurden nicht mit dem LPI gesammelt und chemisch analysiert.

Tabelle 50: Ergebnisse der Partikelmessungen beim Abbrand der Bengalfeuer in der Messkammer

	Max. Partikel- totalkonzentration [*/cm ³]	Emittierter Größen- bereich [nm]	Konzentra- tionsmax. bei [nm]	Max. Massen- konzentration [mg/m ³]	Max. Mittelwert (15 Min.) [mg/m ³]
Feuerball	$(1,69 \pm 0,31) \times 10^7$	22–450	75 ± 7	$11,2 \pm 1,4$	$1,2 \pm 0,1$
Flammensäule	$(3,15 \pm 0,71) \times 10^7$	11–440	89 ± 16	$24,5 \pm 1,2$	$1,9 \pm 0,5$

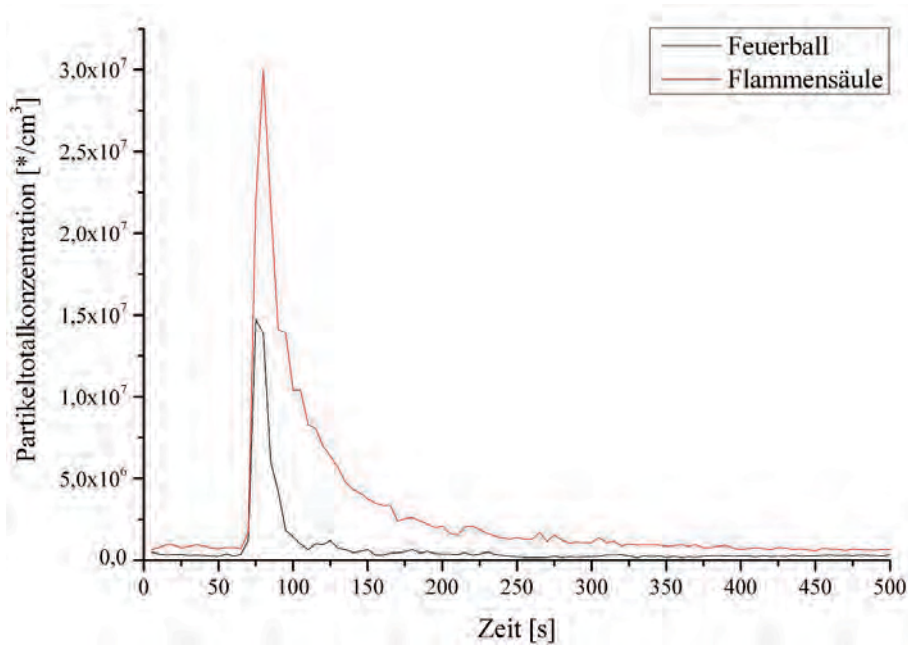


Abbildung 88: Zeitabhängige Partikelkonzentrationen der Flammeneffekte beim Abbrand in der Messkammer

Feuertöpfe

Bilder der Feuertöpfe während des Abbrandes sind in Abbildung 89 dargestellt.



Abbildung 89: Feuertöpfe während der Umsetzung bei den Messungen in dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau; links: Mine rot, rechts: Bühnenuertopf

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse aller relevanten Gasmessungen beim Abbrand der getesteten Feuertöpfe sind in Tabelle 51 aufgelistet und in Abbildung 90 dargestellt. Die Konzentrationszeitverläufe zeigten rasche Konzentrationsanstiege unmittelbar nach der Zündung bis zum Maximum und anschließend nahezu exponentielle Abfälle bis zum Basisniveau.

Die Mine rot emittierte maximal $\sim 1700 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffdioxid, $\sim 22 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffmonoxid und $\sim 58 \text{ mg/m}^3$ nitrose Gase. Das Verhältnis CO/CO_2 von 0,013 sowie das Fehlen weiterer gasförmiger Reaktionsprodukte weist auf eine fast vollständige Oxidation während der Reaktion hin.

Der Bühnenfeuertopf rot emittierte $\sim 1880 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffdioxid, $\sim 13 \text{ mg/m}^3$ Kohlenstoffmonoxid und $\sim 150 \text{ mg/m}^3$ nitrose Gase. Das Verhältnis von CO/CO_2 von $6,9 \times 10^{-3}$ deutet auf eine fast vollständige Verbrennung. Ein weiteres Indiz dafür war das Fehlen weiterer gasförmiger Reaktionsprodukte.

Im Vergleich produzierten beide getesteten Feuertöpfe lediglich Kohlenstoffoxide und nitrose Gase. Die Gründe dafür waren vermutlich die geringen Satzmengen von wenigen Gramm (siehe Tabelle 7) und die schnelle Umsetzung.

Tabelle 51: Ergebnisse der Gasmessungen der Feuertöpfe in der Messkammer

Alle Angaben in [mg/m^3]	Mine rot	Bühnenfeuertopf rot
Max. CO_2 Konzentration	$1696,6 \pm 58,6$	$1880,0 \pm 226,9$
Max. CO_2 Mittelwert (15 Min.)	$941,6 \pm 8,9$	$944,9 \pm 10,1$
Max. CO Konzentration	$22,5 \pm 2,9$	$12,7 \pm 2,7$
Max. CO Mittelwert (15 Min.)	$2,4 \pm 0,7$	$1,4 \pm 0,1$
Max. NO_x Konzentration	$57,7 \pm 7,4$	$151,2 \pm 32,1$
Max. NO_x Mittelwert (15 Min.)	$7,6 \pm 1,5$	$17,9 \pm 0,9$

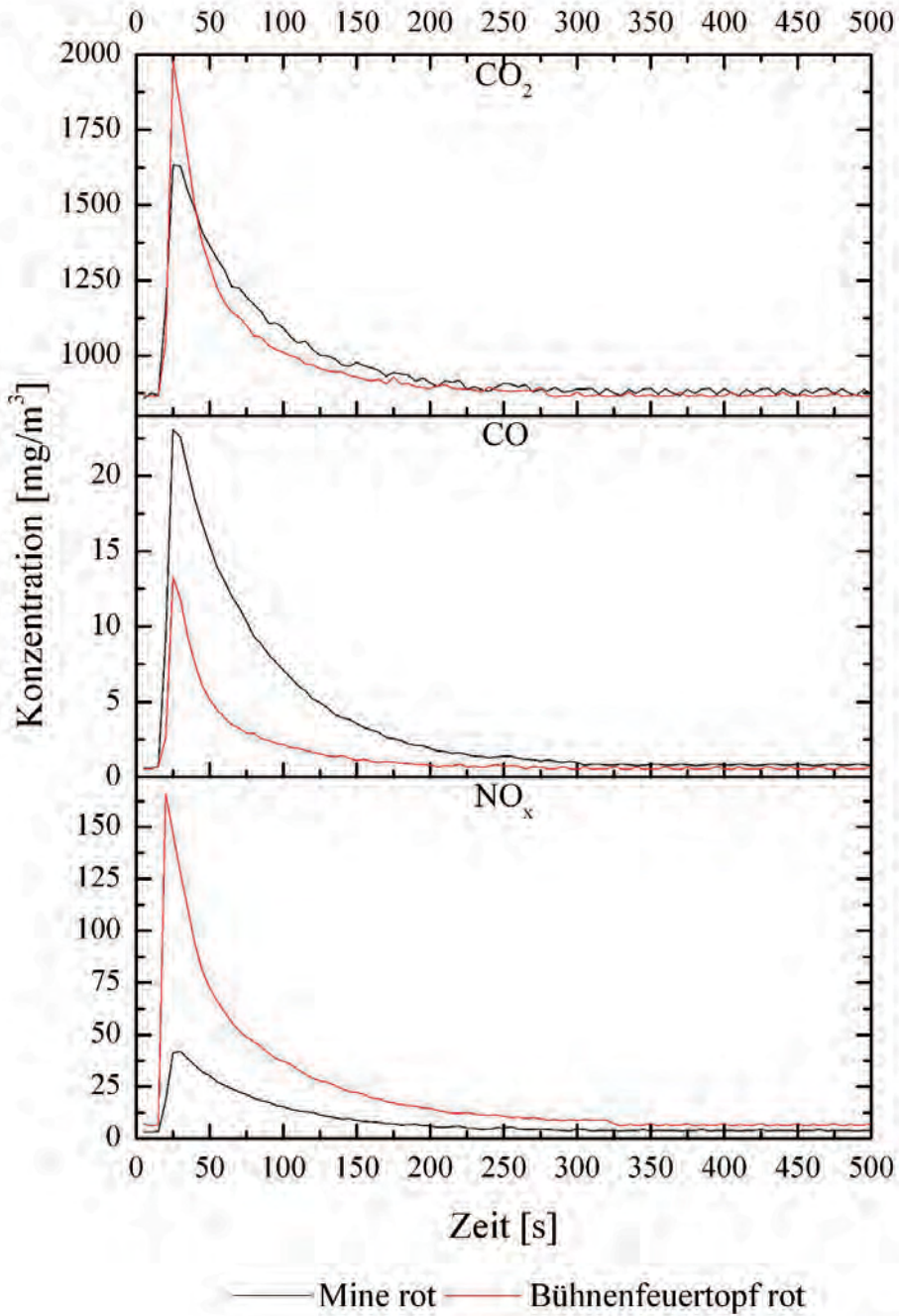


Abbildung 90: Konzentrationszeitverläufe der gasförmigen Emissionen beim Abbrand der Feuertöpfe in der Messkammer

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Partikelmessungen beim Abbrand der Feuertöpfe in der Messkammer sind in Tabelle 52 zusammengefasst. Die Partikelkonzentrationszeitverläufe sind in Abbildung 91 dargestellt. Allgemein lag der Hauptemissionsbereich in der sogenannten Akkumulationsmode (Partikeldurchmesser zwischen 30 nm und 1000 nm), wobei bei allen getesteten pyrotechnischen Gegenständen eine zweite, die sogenannte Nukleationsmode (Partikeldurchmesser ≤ 30 nm) zu Beginn der Emission zu erkennen war. Durch Koagulation dieser kleinen und sehr reaktiven Teilchen war diese Mode jedoch nur von kurzer Dauer. Die Konzentrationszeitverläufe steigen unmittelbar nach der Anzündung bis zum Maximum an. Anschließend fiel der Verlauf nahezu exponentiell. Bei dem Bühnenfeuertopf rot konnte bei ca. 50s ein zweites lokales Maximum gemessen werden. Dieser Verlauf ist vermutlich durch den Effekt zu erklären. Der erste Peak entstand nach dem Ausstoß der Sterne, anschließend trat kurzzeitig ein lokales Konzentrationsminimum auf und anschließend verteilten sich die Aerosole in der Messkammer, so dass das zweite lokale Maximum entstand. Da dieser Effekttyp beim Ausstoß der Sterne von Gegenstand zu Gegenstand inkonstant war, variiert ebenfalls die maximale Partikelanzahlkonzentration stark (ca. 68 % beim Bühnenfeuertopf). Die ermittelten Partikelmassen, insbesondere über die Zeit gemittelt, waren jedoch sehr ähnlich.

Tabelle 52: Ergebnisse der Partikelmessungen beim Abbrand der Bengalfeuer in der Messkammer

	Max. Partikel- totalkonzentration [$*/\text{cm}^3$]	Emittierter Größen- bereich [nm]	Konzentra- tionsmax.bei [nm]	Max. Massen- konzentration [mg/m^3]	Max. Mittelwert (15 Min.) [mg/m^3]
Mine rot	$(1,52 \pm 0,24) \times 10^7$	7–560	125 ± 18	$46,5 \pm 7,5$	$5,2 \pm 0,6$
Bühnenfeuer- topf rot	$(2,86 \pm 1,95) \times 10^7$	45–560	166 ± 16	$74,8 \pm 10,6$	$3,6 \pm 0,1$

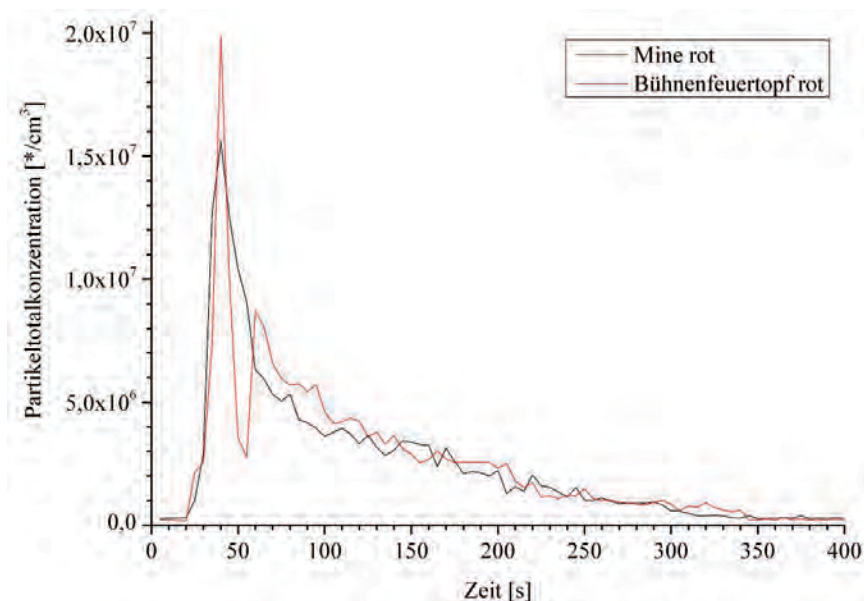


Abbildung 91: Zeitabhängige Partikelkonzentrationen der Bengalfeuer beim Abbrand in der Messkammer

Die Beladungsmassen der mit dem LPI gesammelten 13 Stufen der Bengalfeuer sind in Abbildung 92 dargestellt (Daten aus der Diplomarbeit^[4]). Die Hauptemissionen lag bei beiden Bengalfeuern zwischen Stufe 4 ($D_{50\%} = 200\text{nm}$) und 11 ($D_{50\%} = 4300\text{nm}$) mit dem Maximum von $\sim 0,7\text{ mg}$ bei Stufe 6 ($D_{50\%} = 400\text{ nm}$). In Tabelle 53 sind die gefundenen Haupt- und Nebenelemente (Masse $\leq 1\mu\text{g}$ auf allen 13 Stufen) der Bengalfeuer zusammengefasst. Eine ausführliche Darstellung der stufenaufgelösten quantitativen Messung ist in der Diplomarbeit^[4] zu finden. Im direkten Vergleich mit den in den pyrotechnischen Gegenständen enthaltenen Satzzusammensetzungen (siehe dazu Tabelle 7 und Tabelle 13) stellt man fest, dass alle detektierten Hauptkomponenten als Edukte vorlagen. Die enthaltenen Nebenelemente waren vermutlich Verunreinigungen, die entweder bereits in den Edukten vorlagen oder nachträglich bei der Verarbeitung eingebracht wurden (Aluminium, Barium, Strontium, Magnesium, Kupfer und Eisen sind häufig eingesetzte Komponenten in der Pyrotechnik).

4. Ergebnisse und Diskussion

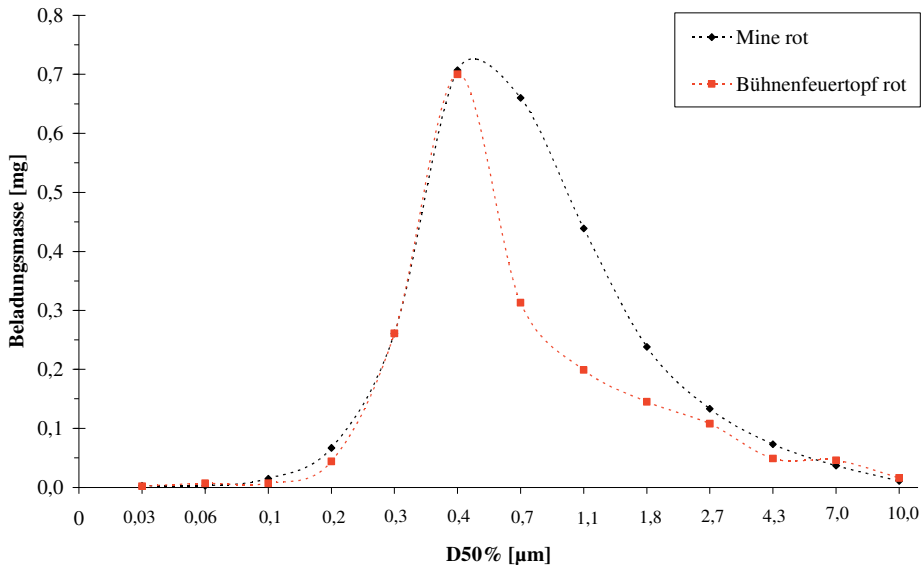


Abbildung 92: Beladungsmassen der mit dem LPI gesammelten 13 Stufen der Bengalfeuer (Daten aus der Diplomarbeit^[4])

Tabelle 53. Gemessene Elemente bei der chemischen Analyse mit der ICP-OES mit vorherigem Mikrowellenaufschluss der Bengalfeuer^[4]

	Mine rot	Bühnenfeuertopf rot
Hauptelemente	K, Mg, Sr	Al, K, Mg, Sr
Nebenelemente	Al, Pb	Ba, Pb, Ti, Zn

4.6.2 Messergebnisse der PAK-Bestimmungen

Die Ergebnisse der PAK-Messungen sind in Tabelle 54 zusammengefasst. Insgesamt konnten bei 4 der 16 Proben ein oder mehrere PAK nachgewiesen werden. Bei der Bühnenfontäne silber-grün konnte Fluoranthren und Pyren und beim Wasserfall 30s silber raucharm Phenanthren detektiert werden. Herausstechend waren der Wasserfall 15x15 silber und der Wasserfall 15s silber raucharm. Bis auf Acenaphthen bei beiden und Perylen beim Wasserfall 15x15 silber wurden alle restlichen PAK positiv getestet. Zusätzlich sind in der Tabelle 54 die emittierten Mengen an Ethylen und Acetylen dargestellt. Da davon ausgegangen werden kann, dass die PAK beim Abbrand von pyrotechnischen Gegenständen primär durch eine Pyrolyse gebildet wurden, war auf das Vorhandensein von weiteren Reaktionsprodukten von C₂-Fragmenten geprüft. Vergleicht man die Ergebnisse der Ethylen- bzw. Acetylen-Messungen durch die FTIR beim Abbrand der pyrotechnischen Gegenstände in der Messkammer und das Vorhandensein von PAK, so fällt auf, dass insbesondere bei den beiden auffälligen Wasserfällen große Mengen dieser Gase gebildet wurden. Auch bei der Bühnenfontäne silber-grün konnte leicht erhöhte Mengen an Ethylen festgestellt werden. Im Gegensatz dazu wurden beim Wasserfall 30s silber raucharm keine signifikanten Mengen der beiden Gase gefunden. Auch wurden beim Feuerball, der Flammensäule und der Mg-Flare blau erhöhte Mengen an Ethylen gefunden, aber es konnten keine PAK nachgewiesen werden. Resultierend aus diesen Ergebnissen kann man sagen, dass die Entstehung von Ethylen oder Acetylen als Indiz für potentiell entstandene PAK gedeutet werden können, aber noch weitere Faktoren, wie z. B. Abbrandzeit und -temperatur, aber auch die Sauerstoffzufuhr während der Reaktion eine Rolle spielen. Des Weiteren wurde kein direkter Zusammenhang zwischen nitrierten Kohlenwasserstoffen (z.B. NC) als Inhaltsstoff, hauptsächlich verwendet bei raucharmen Gegenständen, und der Entstehung von PAK gefunden.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 54: Ergebnisse der PAK-Messungen an der Messkammer und den beim Abbrand emittierten Mengen an Ethylen und Acetylen (1 = Fontäne grün, 2 = Fontäne rot, 3 = Bühnenfontäne silber-grün, 4 = Bühnenfontäne silber-rot, 5 = Fontäne silber raucharm, 6 = Vulkan silber raucharm, 7 = Wasserfall 15x15 silber, 8 = Wasserfall 15s silber raucharm, 9 = Wasserfall 30s silber raucharm, 10 = Mg- Flare blau, 11 = Mg-Flare rot, 12 = Farblanze blau, 13 = Farblanze rot, 14 = Blinkfackel rot, 15 = Feuerball, 16 = Flammensäule)

PAK	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Naphthalin	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Acenaphthylen	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Acenaphthen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoren	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Phenanthren	-	-	-	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-
Anthracen	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoranthren	-	-	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Pyren	-	-	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Benz(a)anthracen	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Triphenylen	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Chrysen	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(b)fluoranthen	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(k)fluoranthen	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(e)pyren	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(a)pyren	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Perylen	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Indeno(1,2,3-cd)pyren	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Dibenz(a,h)anthracen	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)perylen	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Emittierte Menge an Ethylen [mg/m ³]	<1	<1	1,3	<1	<1	<1	5,2	60,0	<1	1,26	<1	<1	<1	<1	2,4	2,2
Emittierte Menge an Acetylen [mg/m ³]	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4,6	45,3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

4.7 Ehemaliges Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau

In Abbildung 93 sind drei der fünf Ultraschallanemometer während der Strömungsmessungen im ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau in 1 m, 2,7 m und 6 m Höhe dargestellt.



Abbildung 93: Ultraschallanemometer bei den Strömungsmessungen in 1 m, 2,7 m und 6 m Höhe in dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau, Deutschland

Die Ergebnisse der Strömungsmessungen sind in Tabelle 55 bei geschlossener Dachluke und in Tabelle 56 bei geöffneter Dachluke aufgelistet. Bei geschlossener Dachluke war festzustellen, dass am Boden nur in der Nähe der rechten Außenseite eine deutliche Strömung in Richtung Südosten messbar war. Vermutlich wurde Außenluft durch die Tür, die zwei Fenster und dem teilweise löchrigen Mauerwerk an- und in Richtung Werkshalle abgezogen. Ebenfalls eine deutliche Strömung war in 6 m Höhe messbar. Vermutlich zog ein Teil des am Boden gemessenen Luftstroms in Richtung der beiden permanent geöffneten Schornsteine im Mittelgang. Die restlichen Messungen am Boden, aber auch in 2,7 m Höhe, zeigten eine nördliche Richtung mit einer sehr geringen Windgeschwindigkeit von maximal 0,03 m/s an. Diese Ergebnisse bedeuten, dass an diesen Messpunkten eine Grundströmung in der Halle mit niedrigen Geschwindigkeiten erfasst werden konnte. Die Tatsache, dass durch das Öffnen der

4. Ergebnisse und Diskussion

Dachluke Nr. 5 am Messpunkt 2 die Strömung abnahm, während diese am Messpunkt 5 zunahm, deuten darauf hin, dass der Luftstrom stärker in Richtung Schornsteine/Dachluken zog als zuvor. Ganz besonders signifikant war die Änderung der Windrichtung am Messpunkt 4 in 6 m Höhe. Nach dem Öffnen der Dachluke drehte sich die Windrichtung von OSO (dem Schornstein) nach SW (der Dachluke). Die Dachluke hatte demnach einen signifikant stärkeren Sog als der Schornstein. Die restlichen Messungen am Boden und in 2,7 m Höhe zeigten keine Veränderungen. Die Referenzmessungen der Wetterstation in Baruth ergaben im relevanten Zeitraum einen Ost-Südostwind mit durchschnittlich 4,5 m/s (Temperatur: ~ 13 °C, relative Luftfeuchte: ~ 83 %). Die in der Halle vorherrschende Grundströmung war demnach unabhängig von der äußeren Windbedingungen. Es war davon auszugehen, dass der gemessene Sog in der näheren Umgebung der Schornsteine bzw. der Dachluke aufgrund des äußeren Windes entstand. Dadurch würde der stärkere Sog in Richtung der Dachluke erklärt werden, da der äußere Wind hier direkter wirkt als bei den Schornsteinen.

Tabelle 55: Ergebnisse der Strömungsmessungen bei geschlossener Dachluke Nr. 5 in dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau, Deutschland

	Gerät	Messpunkt	Messhöhe [m]	Ø v [m/s]	Ø Richtung
Mess- kampagne 1	1	1	6	0,1	N
	2	1	2,7	0,02	N
	3	1	1	0,03	N
	4	4	0,8	0,09	NNW
	5	7	0,8	0,02	N
Mess- kampagne 2	1	4	6	0,12	OSO
	2	4	2,7	0,03	N
	3	4	1	0,01	N
	4	3	0,8	0,03	N
	5	5	0,8	0,19	SO
Mess- kampagne 3	1	7	6	0,08	ONO
	2	7	2,7	0,02	N
	3	7	1	0,02	N
	4	2	0,8	0,15	SSO
	5	6	0,8	0,05	N

Tabelle 56: Ergebnisse der Strömungsmessungen bei geöffneter Dachluke Nr. 5 in dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau, Deutschland

	Gerät	Messpunkt	Messhöhe [m]	\bar{v} [m/s]	$\bar{\theta}$ Richtung
Mess- kampagne 1	1	1	6	0,1	NNO
	2	1	2,7	0,03	N
	3	1	1	0,02	N
	4	4	0,8	0,03	N
	5	7	0,8	0,04	N
Mess- kampagne 2	1	4	6	0,14	SW
	2	4	2,7	0,02	N
	3	4	1	0,01	N
	4	3	0,8	0,03	N
	5	5	0,8	0,22	SO
Mess- kampagne 3	1	7	6	0,07	NO
	2	7	2,7	0,01	N
	3	7	1	0,02	N
	4	2	0,8	0,09	SSO
	5	6	0,8	0,02	N

Zusammenfassend kann man sagen, dass eine Grundströmung in nördlicher Richtung mit niedrigen Geschwindigkeiten vorhanden war. Nur im Bereich der rechten Außenwand und unter der Decke in der Nähe der Schornsteine bzw. der geöffneten Dachluke konnte signifikante Strömungen ($v \geq 0,05$ m/s), welche die Grundströmung diskriminierte, festgestellt werden. Ein weiteres wichtiges Ergebnis war, dass durch das Öffnen der Dachluke Nr. 5 die Strömungsverhältnisse in der näheren Umgebung der Dachluke verändert wurden.

Da mit diesem Versuch ein Vorführungsraum ohne aktive Lüftung simulieren werden sollte und da davon auszugehen war, dass an solchen Orten alle Fenster oder Lüftungsluken geöffnet werden bei Vorführungen, die den Abbrand von pyrotechnischen Gegenständen beinhalten, wurden alle Emissionsmessungen beim Abbrand der pyrotechnischen Gegenstände für den Indoor-Bereich bei geöffneter Dachluke durchgeführt.

4. Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 57 sind die Ergebnisse zur Gaskonzentrationsbestimmung in verschiedenen Höhen und Abständen zur Emissionsquelle dargestellt (siehe dazu Versuchsaufbau in Abbildung 20). Verglichen werden sollte dabei ein nichttreibender Effekt (Farblanze, blau) und ein treibender Effekt (Flammensäule). Man erkennt, dass bei der Farblanze die Konzentrationen von Kohlenstoffmonoxid und -dioxid sowie von den nitrosen Gasen nur schwach bis gar nicht änderten, wohingegen bei der Flammensäule die Werte stark anstiegen, besonders am Messpunkt 2 (5 m senkrecht über dem Abbrandpunkt). Graphisch dargestellt sind diese Ergebnisse in Abbildung 94 und bildlich in Abbildung 95. Effekte, bei denen die Emissionen zusätzlich zu der thermischen Energie eine Beschleunigung durch den Ausstoß erfahren (kinetische Energie), bildet sich eine konzentrierte und gerichtete Schwadenwolke, in der diffusionsbedingte Verdünnungen eine untergeordnete Rolle spielen. Nach dem Erreichen der Decke verteilen sich die Emissionen, wobei der größte Teil in Richtung der geöffneten Dachluke zog. Dies erklärt auch, warum am Messpunkt 4 (direkt unter der offenen Dachluke) höhere Konzentrationen gemessen wurden als am Messpunkt 3. Die zuvor verteilten Schwaden trafen dort aufgrund der Luftströmung zur Dachluke wieder zusammen. Am Messpunkt 5, also in 1,5 m Höhe mit einem Abstand von 5 m zum Abbrandort, konnten keine signifikanten Gasänderungen festgestellt werden.

Tabelle 57: Ergebnisse zur Ermittlung der Gaskonzentrationen in verschiedenen Höhen im ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau, Deutschland

	Höhe [m]	Farblanze			Flammensäule		
		CO ₂	CO	NO _x	CO ₂	CO	NO _x
		[mg/m ³]	[mg/m ³]	[mg/m ³]	[mg/m ³]	[mg/m ³]	[mg/m ³]
Basiswerte	1,5	884	1,0	0,1	885	0,9	0,1
Messpunkt 1	3,0	904	1,8	0,1	1998	1,7	54,3
Messpunkt 2	5,0	919	1,5	0,2	4398	3,6	128,7
Messpunkt 3	8,0	884	1,1	0,1	1306	1,0	10,5
Messpunkt 4	8,0	892	1,2	0,1	1454	1,2	17,4
Messpunkt 5	1,5	839	1,0	0,1	867	1,1	0,6

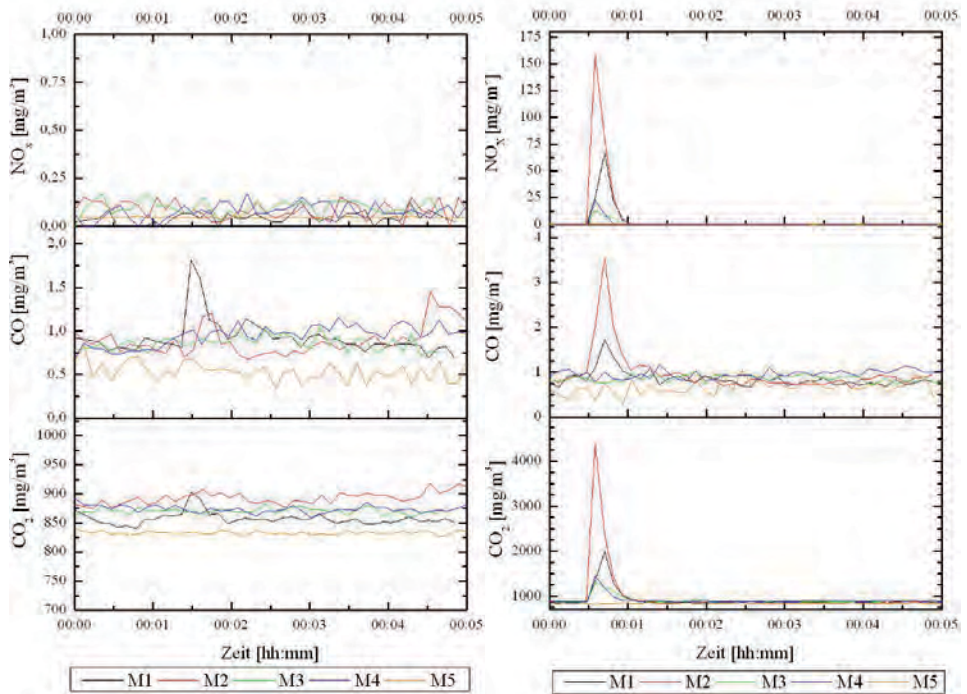


Abbildung 94: Vergleich der detektierten Gaskonzentrationen in verschiedenen Abständen und Höhen zwischen der Farblanze, blau (nichttreibend), und der Flammensäule (treibend) in dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau, Deutschland (M=Messpunkt)

4. Ergebnisse und Diskussion

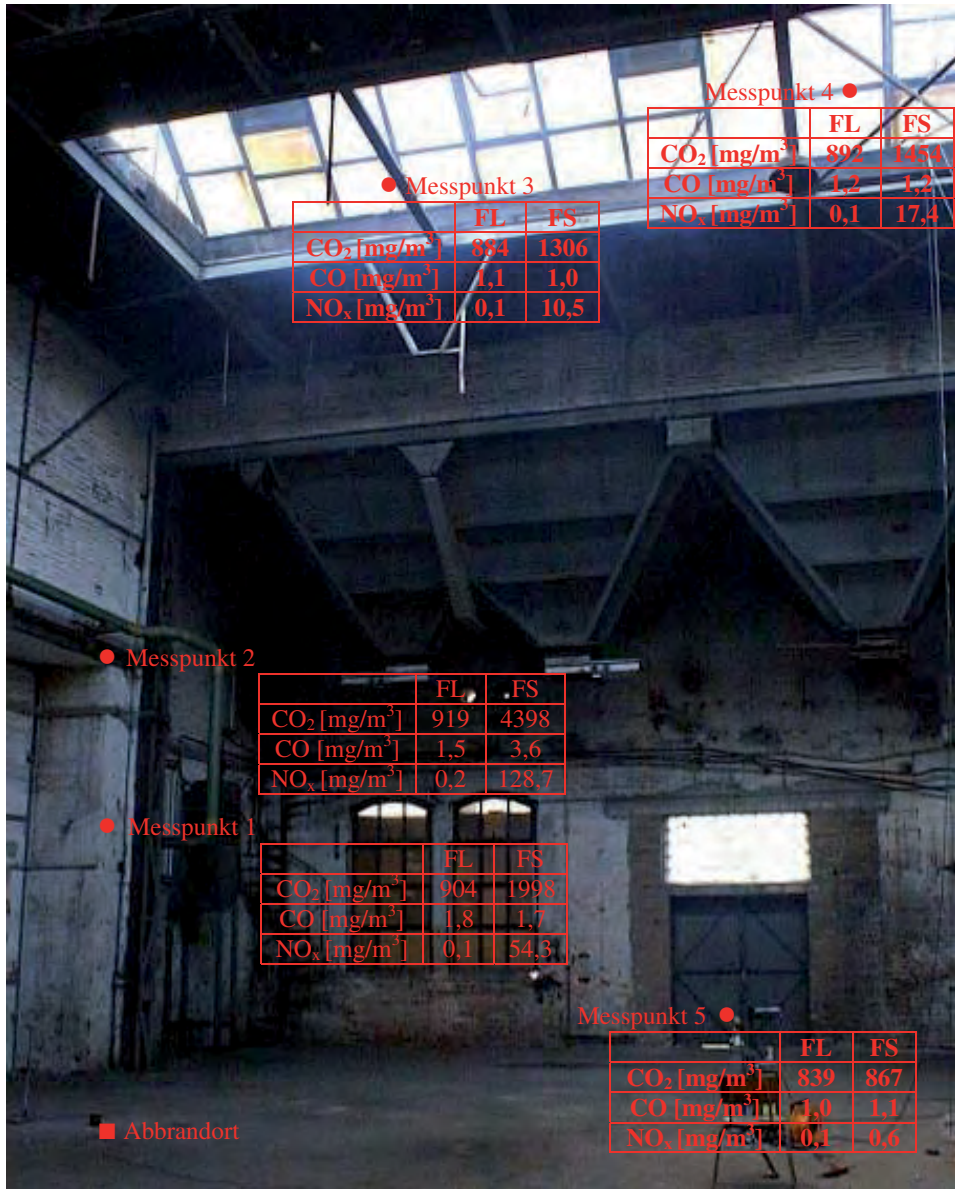


Abbildung 95: Bildliche Darstellung des Vergleichs der detektierten Gaskonzentrationen in verschiedenen Abständen und Höhen zwischen der Farblanze, blau (nichttreibend), und der Flammensäule (treibend) in dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau, Deutschland

Die Ergebnisse der Partikelmessungen im ehemaligen Kesselhaus sind in Tabelle 58 zusammengefasst. Allgemein lag der Hauptemissionsbereich in der sogenannten Akkumulationsmode (Partikeldurchmesser zwischen 30 nm und 1000 nm), wobei bei allen getesteten pyrotechnischen Gegenständen eine zweite, die sogenannte Nukleationsmode (Partikeldurchmesser ≤ 30 nm) zu Beginn der Emission zu erkennen war. Durch Koagulation dieser kleinen und sehr reaktiven Teilchen war diese Mode jedoch nur von kurzer Dauer. Die maximale Partikelkonzentration ($\sim 2,5 \times 10^5$ Partikel/cm³), die maximale Massenkonzentration ($\sim 33,1$ mg/m³) und der maximale Mittelwert über 15 Minuten ($\sim 17,8$ mg/m³) war bei der Blinkfackel rot messbar. Der Kurzzeitwert über 15 Minuten des Arbeitsplatzgrenzwertes für allgemeine Stäube (APG_{KZW} = 6 mg/m³) wurde demnach um das ca. dreifache überschritten. Der Wasserfall 15×15 silber und Mg-Flare rot emittierten beide geringfügig mehr als der AGW_{KZW15}, allerdings lag die Unterschreitung des Wertes im Rahmen der Messunsicherheit. Die Anwendbarkeit des AGW war aufgrund der unbekanntem Partikelzusammensetzung nicht bestimmbar.

Im Vergleich zwischen den vier regulären und der raucharmen Fontäne sowie dem raucharmen Vulkan konnten überraschenderweise bei den raucharmen Effekten höhere Partikelanzahlkonzentrationen nachgewiesen werden. Bei der Fontäne silber raucharm waren zudem die höchsten Partikelmassenkonzentrationen bei diesem Effektyp messbar. Ein signifikanter Unterschied konnte bei der Partikelgrößenverteilung festgestellt werden. Bei beiden als raucharm deklarierten Gegenständen war eine Verschiebung in kleinere Größenbereiche zu erkennen (Maximum bei ~ 74 nm bzw. 81 nm). Da der Partikeldurchmesser dreifach bei der Berechnung der Massen zählt war beim Vulkan silber raucharm trotz der erhöhten Partikelanzahlkonzentration die maximale Massenkonzentrationen und die Massenmittelwerten über 15 Minuten vergleichbar mit denen der regulären Bühnenfontänen. Bei der Fontäne silber raucharm reichte dieser Effekt nicht aus um die hohen Partikelanzahlkonzentrationen auszugleichen, so dass bei diesem pyrotechnischen Gegenstand die größten Partikelmassenmittelwerte über 15 Minuten im Vergleich der Fontänen gemessen wurden.

Bei den getesteten Wasserfällen wurden bei den als raucharm deklarierten Gegenständen signifikant geringere Partikelanzahl- und Massenkonzentrationen detektiert. Wie auch bei den Fontänen konnte eine Verschiebung des Größenbereichs zu kleineren Durchmessern bei den als raucharm deklarierten Gegenständen ermittelt werden. Der Effekt der raucharmen Artikel war demnach nur visuell, die Anzahlkonzentrationen waren ähnlich, nur die Anzahl der sichtbaren Aerosole wurde durch die Verwendung von NC minimiert.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 58: Ergebnisse der Aerosolmessungen im ehemaligen Kesselhaus, Deutschland

	Max. Partikel- totalkonzentration [* /cm ³]	Emittierter Größen- bereich [nm]	Konzentra- tionsmax. bei [nm]	Max. Massen- konz. [mg/m ³]	Max. Mittelwert (15 Min.) [mg/m ³]
Fontäne grün	$(1,05 \pm 0,15) \times 10^4$	26–560	94 ± 14	$0,37 \pm 0,07$	$0,22 \pm 0,05$
Fontäne rot	$(1,60 \pm 0,42) \times 10^4$	29–560	124 ± 4	$0,65 \pm 0,04$	$0,44 \pm 0,09$
Bühnenfontäne silber-grün	$(2,11 \pm 0,69) \times 10^4$	22–560	166 ± 6	$1,25 \pm 0,47$	$0,74 \pm 0,22$
Bühnenfontäne silber-rot	$(3,49 \pm 1,00) \times 10^4$	22–560	124 ± 4	$1,24 \pm 0,52$	$0,69 \pm 0,24$
Fontäne silber raucharm	$(9,41 \pm 3,74) \times 10^4$	22–560	81 ± 2	$2,87 \pm 1,08$	$1,28 \pm 0,28$
Vulkan silber raucharm	$(7,66 \pm 3,42) \times 10^4$	22–530	74 ± 6	$1,25 \pm 0,48$	$0,75 \pm 0,08$
Wasserfall 15×15 silber	$(1,80 \pm 0,68) \times 10^5$	34–560	166 ± 6	$13,49 \pm 6,95$	$6,83 \pm 2,54$
Wasserfall 15s silber raucharm	$(5,45 \pm 1,92) \times 10^4$	22–560	90 ± 16	$1,33 \pm 0,44$	$0,76 \pm 0,16$
Wasserfall 30s silber raucharm	$(6,28 \pm 0,51) \times 10^4$	22–560	108 ± 3	$2,23 \pm 0,12$	$1,35 \pm 0,10$
Blinkfackel rot	$(2,47 \pm 1,14) \times 10^5$	34–600	166 ± 6	$33,09 \pm 10,4$	$17,80 \pm 4,85$
Farblanze blau	$(2,12 \pm 0,75) \times 10^4$	6–560	166 ± 6	$1,72 \pm 0,19$	$0,78 \pm 0,09$
Farblanze rot	$(4,90 \pm 2,20) \times 10^4$	34–560	166 ± 6	$3,23 \pm 1,48$	$1,71 \pm 0,41$
Bühnenflare blau	$(5,96 \pm 5,03) \times 10^4$	29–560	130 ± 11	$2,01 \pm 1,16$	$1,08 \pm 0,27$
Bühnenflare rot	$(3,63 \pm 1,05) \times 10^4$	29–470	113 ± 9	$1,01 \pm 0,16$	$0,68 \pm 0,02$
Mg-Flare blau	$(1,00 \pm 0,35) \times 10^5$	29–560	166 ± 6	$7,51 \pm 3,06$	$3,92 \pm 1,18$
Mg-Flare rot	$(1,55 \pm 0,28) \times 10^5$	34–560	143 ± 5	$12,46 \pm 2,86$	$6,57 \pm 2,24$
Theaterfeuer grün	$(1,01 \pm 0,20) \times 10^5$	29–440	108 ± 3	$2,67 \pm 0,45$	$1,47 \pm 0,40$

	Max. Partikel- totalkonzen- tration [$*/\text{cm}^3$]	Emittierter Größen- bereich [nm]	Konzentra- tionsmax. bei [nm]	Max. Massen- konz. [mg/m^3]	Max. Mittelwert (15 Min.) [mg/m^3]
Prometheus- feuer grün	$(8,70 \pm 2,03) \times 10^4$	22–490	81 ± 2	$1,62 \pm 0,24$	$0,87 \pm 0,05$
Feuerball	$(6,17 \pm 1,09) \times 10^4$	39–560	158 ± 13	$5,89 \pm 0,84$	$2,77 \pm 0,57$
Flammensäule	$(1,71 \pm 0,62) \times 10^5$	29–560	130 ± 11	$8,45 \pm 3,57$	$5,43 \pm 1,26$
Mine rot	$(6,80 \pm 1,09) \times 10^4$	14–600	151 ± 13	$6,43 \pm 0,86$	$2,98 \pm 0,60$
Bühnenfeuer- topf rot	$(5,25 \pm 1,77) \times 10^4$	22–600	158 ± 13	$4,95 \pm 1,77$	$2,27 \pm 0,47$

4.8 „Kleiner Saal“ der Städtischen Bühnen Münster

In dem Saal ergaben Umgebungsmessungen Temperaturen von 22,6 °C bis 24,8 °C, Luftdrücke von 1023 hPa bis 1027 hPa und Luftfeuchten von 58,2 rel% bis 64,2 rel% während der gesamten Versuche. Die bei den Tracergasmessungen detektierten Luftwechselraten sind in Tabelle 59 dargestellt. Ohne Ventilation war eine Luftwechselrate von 0,4 h⁻¹, mit Ventilation von 2,6 h⁻¹ messbar. Da sich sowohl die Lufteinlässe der Umwälzventilation als auch die Abzugsschächte der separaten Abluftventilation unter der Decke befanden war die Luftwechselrate in der Beleuchterebene mit 3,4 h⁻¹ wie erwartet höher. Hier zeigt sich eine Schwäche des gesamten Be- und Entlüftungssystems des kleinen Saals in den Städtischen Bühnen Münster. Ein Teil der wiederaufbereiteten Luft wurde direkt nach dem Einströmen in den Raum durch die separate Abluft wieder hinausgesogen.

Tabelle 59: Detektierte Luftwechselraten bei den Tracergasmessungen in den Städtischen Bühnen Münster, Deutschland

	Boden mit Ventilation	Boden ohne Ventilation	Beleuchterebene	in den Abluftrohren
Luftwechselrate [1/h]	$2,6 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,4$	$2,8 \pm 0,4$

Die Ergebnisse der Tracergasmessungen sind in Tabelle 60 zusammengefasst. Das Schwefelhexafluorid wurde auf der rechten Seite (siehe Abbildung 21) schneller und in deutlich höheren Konzentrationen detektiert als auf der linken. Trotz der eingeschalteten

4. Ergebnisse und Diskussion

Lüftung wurde eine signifikante Strömung in Richtung der Ein- und Ausgänge des Theaters, welche sich auf dieser Seite befanden, ermittelt. Insgesamt wurde an drei Messpunkten der maximale Wert von 10000 ppb überschritten. Da der Messpunkt 5 mittig auf der Bühne in einem Bereich lag, indem sich Schauspieler während einer Aufführung befinden, wurde dieser Messpunkt für die Emissionsmessungen beim Abbrand der pyrotechnischen Gegenstände für den Indoor-Bereich ausgewählt. Ausschlaggebend war dabei die Tatsache, dass Schauspieler bei Ihrer Arbeit permanent den Emissionen ausgesetzt werden, während die Zuschauer nur eine einmalige Exposition haben.

Tabelle 60: Ergebnisse der Tracergasmessungen in den Städtischen Bühnen Münster, Deutschland (Position der Messpunkte ist in Abbildung 21 zu erkennen)

Messpunkt	Max. Konzentration [ppb]	Zeit zwischen dem Freisetzen und der maximalen Konzentration des SF6 [s]
M1	8999	223
M2	3510	437
M3	> 10000	124
M4	2377	410
M5	> 10000	241
M6	> 10000	187
M7	1585	545
M8	4884	286
M9	2064	492
M10	3682	357
M11	2115	563
M12	3781	243
M13	1717	548

In Abbildung 96 sind Bilder bei der Umsetzung der Fontäne silber raucharm und der Mg-Flare blau dargestellt. In Tabelle 61 sind die Ergebnisse der Schalldruckmessungen zusammengefasst. Bei fast allen Produkten wurde der maximale Schalldruck durch die Zündpille verursacht, lediglich beim Feuerball war ein signifikanter Anstieg des Schalldrucks bei der Umsetzung des Effektsatzes messbar. Dies war durch die ablaufenden chemischen Reaktionen zu erklären. Außer beim Feuerball sollte ein kontinuierlicher Abbrand und damit ein gleichbleibendes Effektbild erzeugt werden. Beim Feuerball wurde der Effekt durch eine schnelle Reaktion und dadurch ein höherer Schalldruck erreicht.



Abbildung 96: pyrotechnische Effekte bei der Umsetzung auf der Bühne der Städtischen Bühnen Münster, Deutschland; links Fontäne silber raucharm; rechts: Mg-Flare blau

Tabelle 61: gemessene Schalldrücke beim Abbrand pyrotechnischer Gegenstände im „Kleinen Saal“ in den Städtischen Bühnen Münster

Artikel	L_{AImax} [dB(AI)]			L_{peak} [db(C)]		
	1	2	3	1	2	3
Fontäne grün	53	55		84	86	
Fontäne rot	56	56		86	84	
Bühnenfontäne silber-grün	55	55	54	75	74	75
Bühnenfontäne silber-rot	56	56	56	76	75	75
Fontäne silber raucharm	58	54	58	86	82	91
Vulkan silber-rot raucharm	55	55	56	86	85	79
Wasserfall 15×15 silber	53	57		92	99	
Wasserfall 15s silber raucharm	50	61		88	98	
Wasserfall raucharm	51	51		77	76	
Blueflare	n. m.	n. m.		n. m.	n. m.	
Redflare	n. m.	n. m.		n. m.	n. m.	
Mg-Flare blau	n. m.			89		
Mg-Flare rot	n. m.			81		
Feuerball	77	66		109	98	
Flammensäule	n. m.	n. m.		85	84	

n. m. = nicht messbar

4. Ergebnisse und Diskussion

Bei fast allen pyrotechnischen Gegenständen konnte nach dem Abbrand keine Änderungen der Gaskonzentrationen festgestellt werden. Auffällig waren die Flammensäule und der raucharme Wasserfall 15s. Bei beiden wurde Kohlenstoffdioxid und nitrose Gase nachgewiesen, beim Wasserfall 15s konnte zusätzlich Kohlenstoffmonoxid detektiert werden (siehe Tabelle 62). Das diese Gase messbar waren lässt sich durch den Inhaltsstoff Nitrocellulose erklären, welcher fast rückstandslos zu Kohlenstoffoxide, nitrose Gase und Wasser reagiert. Die Konzentrationszeitdiagramme sind in Abbildung 97 für die Flammensäule und in Abbildung 98 für den Wasserfall 15s dargestellt. Die Referenzwerte des Arbeitsplatzgrenzwertes und der WHO Air Quality Guidelines wurde in allen Fällen unterschritten.

Tabelle 62: Ergebnisse der Gasmessungen in den Städtischen Bühnen Münster, Deutschland

		CO ₂	CO	NO _x
Flammensäule	Max. Konzentration [mg/m ³]	1051,3	-	3,3
	Max. Mittelwert der Konzentration über 15 Min [mg/m ³]	978,3	-	1,9
Wasserfall 15s silber raucharm	Max. Konzentration [mg/m ³]	1051,7	1,9	1,8
	Max. Mittelwert der Konzentration über 15 Min [mg/m ³]	891,9	0,9	1,0
AGW _{KZW15} für den Mittelwert über 15 Min [mg/m ³]		18 200	35	-
WHO Air Quality Guidelines für den Mittelwert über 15 Min [mg/m ³]		-	100	-

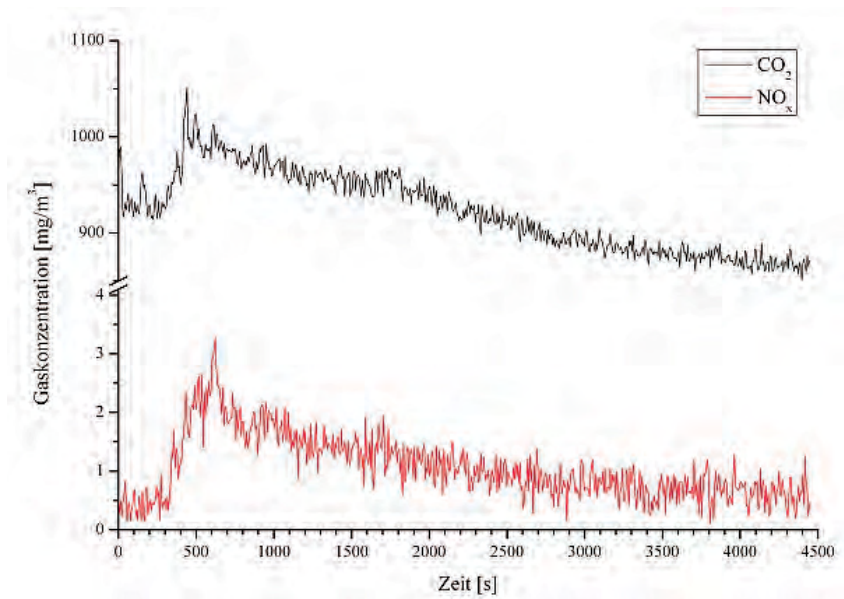


Abbildung 97: Konzentrations-Zeit-Diagramme der Gase Kohlenstoffdioxid (CO₂, schwarz) und nitrose Gase (NO_x, rot) beim Abbrand einer Flammensäule während der Versuche in dne Städtischen Bühnen Münster, Deutschland

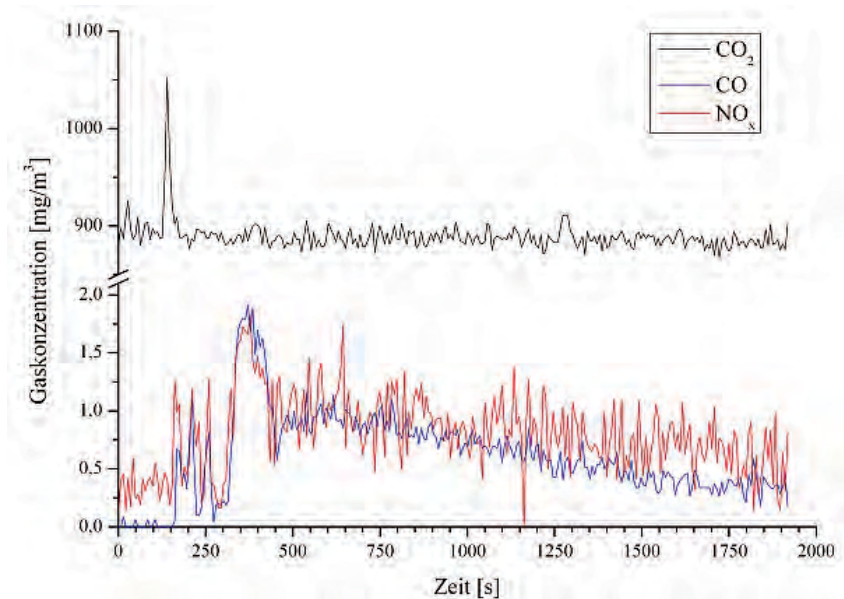


Abbildung 98: Konzentrations-Zeit-Diagramme der Gase Kohlenstoffdioxid (CO₂, schwarz), nitrose Gase (NO_x, rot) und Kohlenstoffmonoxid (CO, blau) beim Abbrand eines Wasserfalls während der Versuche im „Kleinen Saal“ der Städtischen Bühnen Münster, Deutschland

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Partikelmessungen in den Städtischen Bühnen Münster sind in Tabelle 63 zusammengefasst. Allgemein lag der Hauptemissionsbereich in der sogenannten Akkumulationsmode (Partikeldurchmesser zwischen 30 nm und 1000 nm), wobei bei allen getesteten pyrotechnischen Gegenständen eine zweite, die sogenannte Nukleationsmode (Partikeldurchmesser ≤ 30 nm) zu Beginn der Emission zu erkennen war. Durch Koagulation dieser kleinen und sehr reaktiven Teilchen war diese Mode jedoch nur von kurzer Dauer. Bei der zweiten Messung der Bühnenflare rot war, im Gegensatz zur ersten Messung, ein starker Anstieg der Partikelanzahlkonzentration und damit auch der -massenkonzentration unmittelbar nach der Zündung zu erkennen (siehe Abbildung 99). Hierbei konnten die Emissionen direkt beim Ausstoß detektiert werden. Da diese noch sehr konzentriert vorlagen waren die gemessenen Werte im Versuch 2 sehr viel höher als im ersten Versuch, bei dem lediglich die zeitliche Verteilung nach dem Ausstoß aufgezeichnet wurde. Daran ist zu erkennen, dass die Strömungsverhältnisse im Theater trotz eingeschalteter Lüftung nicht immer konstant waren. Bemerkbar macht sich dieser Effekt durch die teilweise großen Standardabweichungen. Die maximale Partikelkonzentration war bei dem Wasserfall 15s silber raucharm mit $3,2 \times 10^5$ Partikel/cm³ messbar. Die maximale Massenkonzentration und der maximale Mittelwert über 15 Minuten hingegen wurden bei dem Wasserfall 15x15 silber mit $0,60$ mg/m³ bzw. $0,34$ mg/m³ detektiert. Dieser Wert unterschreitet den Kurzzeitwert über 15 Minuten des Arbeitsplatzgrenzwertes für allgemeine Stäube (6 mg/m³) mehr als das 15-fache. Die Anwendbarkeit des AGW war aufgrund der unbekanntem Partikelzusammensetzung nicht bestimmbar.

Im Vergleich zwischen den vier regulären und der raucharmen Fontäne sowie dem raucharmen Vulkan entstanden bei allen Effekten und Farben $\sim 1 \times 10^5$ Partikel/cm³. Während die regulären Fontänen im Bereich von 34 nm bis 420 nm mit den jeweiligen Maximum bei ~ 120 nm emittierten war bei der raucharmen Fontäne und dem Vulkan eine Verschiebung in kleinere Größenbereiche zu erkennen (zwischen 22 nm und 400 nm mit den Maximum bei ~ 88 nm, siehe Abbildung 100). Da der Partikeldurchmesser dreifach bei der Berechnung der Massen zählt waren die maximalen Massenkonzentrationen und die Massenmittelwerten über 15 Minuten bei der raucharmen Fontäne und dem raucharmen Vulkan signifikant geringer.

Bei dem getesteten regulären Wasserfall wurden $\sim 1,5 \times 10^5$ Partikel/cm³ im Größenbereich zwischen 30 nm bis 360 nm mit einem Maximum bei 165 nm gemessen. Ähnlich wie bei den Fontänen emittierten die raucharmen Wasserfälle vergleichbare Mengen an Partikeln pro cm³, aber mit einer Verkleinerung des Größenbereiches (zwischen 30 nm und 360 nm mit einem Maximum bei ~ 95 nm, siehe Abbildung 101). Auch hier sind die maximale Massen- und die

Massenmittelwertkonzentrationen über 15 Minuten deutlich kleiner als bei dem regulären Artikel.

Tabelle 63: Ergebnisse der Aerosolmessungen einzelner Gegenstände aus dem Bühnen- und Theaterfeuerwerk im „Kleinen Saal“ der Städtischen Bühnen Münster, Deutschland

	Max. Partikel- totalkonzentration [$*/\text{cm}^3$]	Emittierter Größen- bereich [nm]	Konzentra- tionsmax. bei [nm]	Max. Massen- konzentration [mg/m^3]	Max. Mittelwert (15 Min.) [mg/m^3]
Fontäne grün	$(9,38 \pm 1,16) \times 10^4$	34–380	116 ± 12	$0,15 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,01$
Fontäne rot	$(2,05 \pm 1,42) \times 10^5$	34–370	120 ± 6	$0,34 \pm 0,13$	$0,13 \pm 0,01$
Bühnenfontäne silber-grün	$(2,14 \pm 0,43) \times 10^5$	40–390	126 ± 4	$0,49 \pm 0,08$	$0,17 \pm 0,02$
Bühnenfontäne silber-rot	$(1,48 \pm 0,23) \times 10^5$	34–420	124 ± 1	$0,31 \pm 0,07$	$0,13 \pm 0,01$
Fontäne silber raucharm	$(1,46 \pm 0,89) \times 10^5$	22–400	83 ± 9	$0,18 \pm 0,08$	$0,08 \pm 0,01$
Vulkan silber raucharm	$(7,36 \pm 1,69) \times 10^4$	30–375	93 ± 1	$0,09 \pm 0,06$	$0,06 \pm 0,03$
Wasserfall 15x15 silber	$(1,48 \pm 0,25) \times 10^5$	45–470	165 ± 1	$0,60 \pm 0,11$	$0,34 \pm 0,05$
Wasserfall 15s silber	$(3,22 \pm 1,98) \times 10^5$	30–360	100 ± 10	$0,43 \pm 0,28$	$0,11 \pm 0,01$
Wasserfall 30s silber	$(7,58 \pm 0,40) \times 10^4$	20–360	93 ± 1	$0,07 \pm 0,00$	$0,05 \pm 0,01$
Bühnenflare blau	$(1,34 \pm 1,05) \times 10^5$	30–420	116 ± 12	$0,20 \pm 0,08$	$0,10 \pm 0,01$
Bühnenflare	$(1,79 \pm 2,04) \times 10^5$	34–380	124 ± 1	$0,34 \pm 0,36$	$0,07 \pm 0,02$
Mg-Flare	$2,16 \times 10^5$	30–400	124	0,69	0,51
Mg-Flare rot*	$1,52 \times 10^5$	39–500	143	0,50	0,31
Feuerball	$(5,56 \pm 2,62) \times 10^4$	25–560	134 ± 13	$0,14 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,01$
Flammensäule	$(2,59 \pm 0,77) \times 10^5$	34–480	124 ± 1	$0,51 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,01$

* = keine Wiederholungsmessung durchgeführt, daher keine Standardabweichungen

4. Ergebnisse und Diskussion

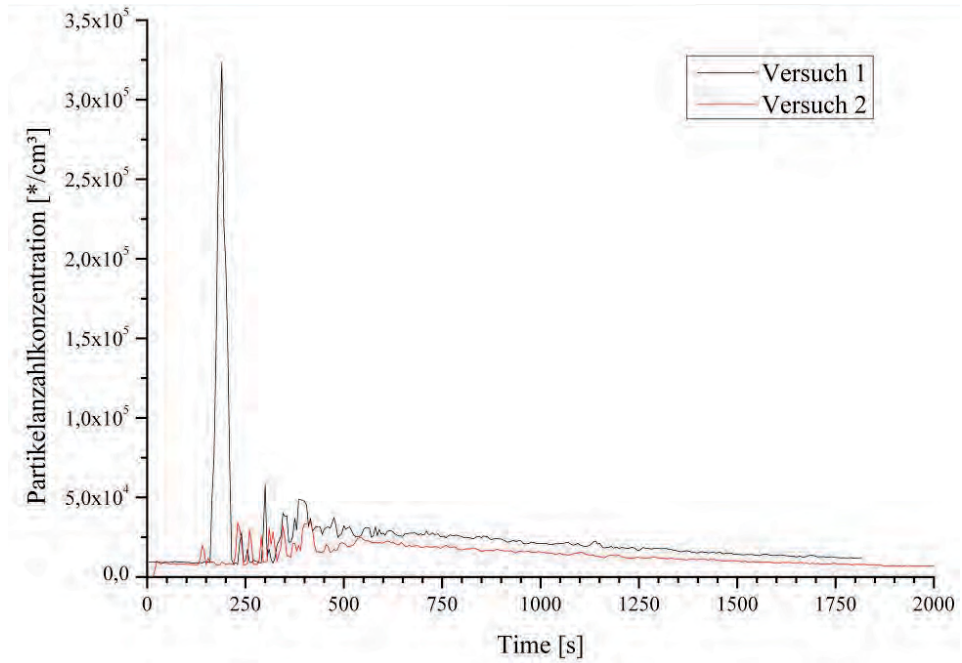


Abbildung 99: Vergleich zwischen den beiden Partikelmessungen der Bühnenflare rot in den Städtischen Bühnen Münster, Deutschland

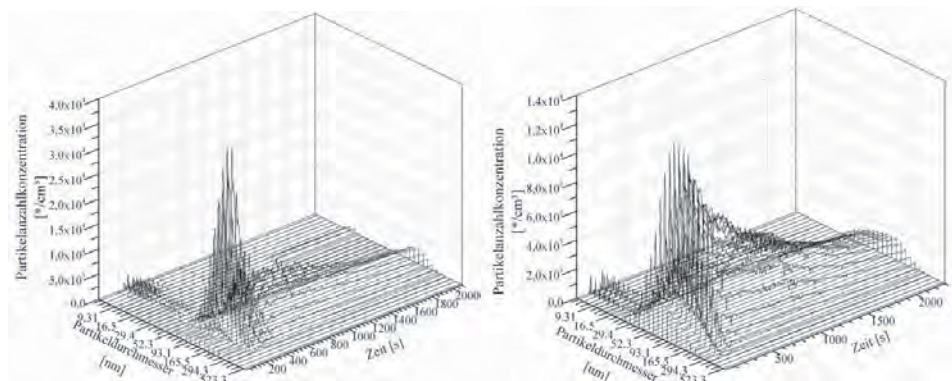


Abbildung 100: Zeit und größenabhängige Partikelkonzentration der Bühnenfontäne silbergrün (links) und der Fontäne silber raucharm (rechts) in den Städtischen Bühnen Münster, Deutschland

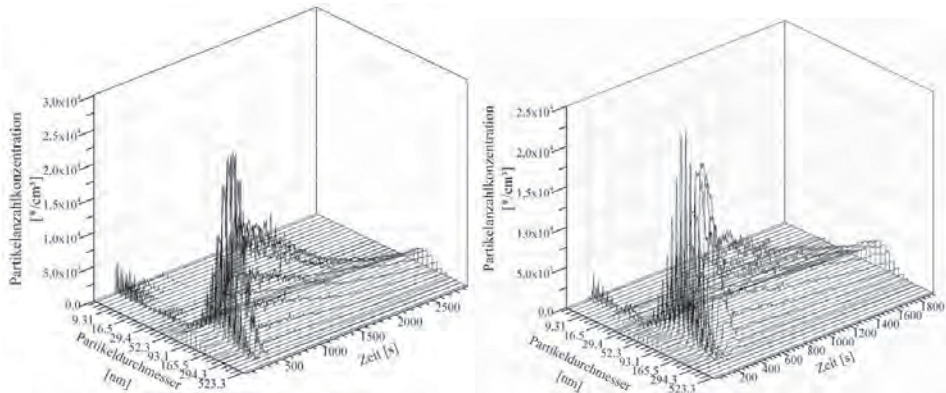


Abbildung 101: Zeit und größenabhängige Partikelkonzentration des Wasserfalls 15×15 Silber (rechts) und des Wasserfalls 15s raucharm in den Städtischen Bühnen Münster, Deutschland

4.9 Vergleich der Ergebnisse von der Messkammer mit den Messungen unter realen Bedingungen

Im Folgenden werden die Messungen in der Messkammer, dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau (Halle ohne Lüftung) und in dem „Kleinen Saal“ der Städtischen Bühnen Münster (Halle mit Lüftung) verglichen, wobei im Theater nur 15 pyrotechnische Gegenstände vermessen wurden. Die daraus resultierenden Zusammenhänge sind jedoch nicht allgemeingültig zum Übertragen der Daten aus der Kammer in reale Räume. Sie gelten nur für genau diese untersuchten Räume mit genau diesen Geometrien und genau diesen verwendeten Lüftungseingestellungen.

Grundsätzlich waren alle detektierten Werte in der Messkammer deutlich größer als in den beiden Hallen, was an dem signifikant geringeren Volumen der Kammer lag. In der Kammer wurden Kohlenstoffmonoxid und -dioxid und nitrose Gase als Hauptemissionen bei allen pyrotechnischen Gegenständen ermittelt. Bei Gegenständen die Schwarzpulver oder andere Schwefelverbindungen enthielten konnten zusätzlich Schwefeldioxid nachgewiesen werden. Vereinzelt wurden bei sauerstoffunterversorgten Abbrandvorgängen saure Gase, wie z. B. Chlor- und Cyanwasserstoff, und Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Methan, Ethylen, Acetylen oder Benzol, detektiert. Es konnte festgestellt werden, dass fast keine gasförmigen Reaktionsprodukte, welche z. T. mit mehreren vol% in der Messkammer detektiert worden waren, in dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 bzw. dem Theater messbar waren. Lediglich beim Wasserfall 15s Silber raucharm und der Flammensäule konnten Kohlenstoffoxide und nitrose Gase im Theater in geringen Mengen erfasst werden. Es ist naheliegend, dass die Gase durch die thermische und z. T. auch kinetische Energie (Ausstoß)

4. Ergebnisse und Diskussion

zunächst zu den Decken der entsprechenden Räume gelangten und sich dort verteilten bzw. von der Lüftung abgesogen wurden. Die dabei entstehenden Verdünnungen waren so stark, dass in jeweils 5 m Entfernung von der Emissionsquelle in Atemhöhe der Darsteller keine signifikanten Gaskonzentrationsanstiege ermittelt werden konnten. Untermauert wird diese These durch den Gasmessungen in verschiedenen Höhen und Abständen im Rahmen der Vorversuche im ehemaligen Kessraum mit der Farblanze und der Flammensäule. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Aerosolmessungen diskutiert. Verglichen werden dabei:

- die maximal Partikelkonzentration (Tabelle 64),
- die maximalen Massenkonzentration (Tabelle 65),
- der maximale Mittelwert über 15 Minuten der Massenkonzentration (Tabelle 66),
- die Partikelgrößenverteilung (Tabelle 67) sowie
- der Durchmesser mit der maximalen Anzahlkonzentration (Tabelle 68).

Allgemein kann man erkennen, dass bei allen Messungen hohe Standardabweichungen von teilweise über 50% detektiert wurden. Die Gründe dafür lagen bei den inkonstanten Abbränden (inkonstante Feststoffgemische mit verschiedenen Verdichtungen) und den teilweisen variable Strömungsbedingungen (detaillierte Beschreibungen dazu sind den Einzelauswertungen der Versuche zu entnehmen). Deswegen und aufgrund der starken Streuung der Werte konnte bei den maximalen Partikelkonzentrationen sowie den maximalen Massenkonzentrationen weder in der Halle noch im Theater ein Zusammenhang mit den in der Kammer gemessenen Werten gefunden werden. Ebenso verhielt es sich mit den maximalen Mittelwerten über 15 Minuten der Massenkonzentrationen in dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21. Im Gegenteil dazu wurde bei einer grafischen Darstellung der Mittelwerte aus der Kammer gegen denen aus dem Theater (siehe Abbildung 106) ein deutlicher Trend sichtbar. Mit Ausnahme der beiden rot markierten Ausreißer nahm bei steigenden Werten in der Kammer auch die Konzentration im Theater zu. Vor allen war dies sichtbar bei den stärker emittierenden pyrotechnischen Gegenständen, bei denen höchstwahrscheinlich ein polynomischer Trend dritter Ordnung oder ein exponentieller Trend vorlag. Die beiden Ausreißer waren die Flammensäule (Koordinaten 1,9/3,3) und die Mg-Flare rot (Koordinaten 18,5/0,31). Bei letzterer konnte im Theater nur eine Einfachmessung durchgeführt werden, weswegen keine Standardabweichung bestimmt werden konnte. Daher konnte dieser Messwert als nicht relevant eingestuft werden. Bei der Flammensäule war unabhängig vom Ort bei jedem Abbrand eine sehr starke vertikale Beschleunigung der Emissionen erkennbar. Vermutlich dominierte diese Beschleunigung die im Theater vorherrschenden Strömungen kurzzeitig und fiel deswegen aus dem für die anderen

Messungen typischem Muster heraus. Der Unterschied zwischen dem ehemaligen Kesselhaus und dem Theater lässt sich durch das Fehlen der Ventilation in dem ehemaligen Kesselhaus erklären. Während in der Kammer und dem Theater den austretenden Emissionen durch die Ventilation eine dominierende Strömung aufgezwungen wurde, verbreiteten sich die Emissionen im ehemaligen Kesselhaus nur in Abhängigkeit vom Ausstoß des jeweiligen pyrotechnischen Gegenstandes. Durch die verschiedenen thermischen und kinetischen Komponenten bei den Abbränden konnte kein raumspezifischer Trend festgestellt werden. Im Vergleich der Partikelgrößenverteilungen fällt auf, dass in der Messkammer und dem Theater bei allen getesteten pyrotechnischen Gegenständen eine diskrete Verteilung vorlag (siehe Abbildung 108). Im Rahmen der Messunsicherheit sind die Ergebnisse vergleichbar. Im Gegensatz dazu konnten in dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 zum Teil deutlich größere Partikel detektiert werden. Der Grund dafür lag erneut an dem Nichtvorhandensein einer Ventilation. Resultierend aus dem Transport der Aerosole durch Konvektion verlängerte sich zum Teil die Reaktionszeit vom Abbrand bis zur Detektion, abhängig von den gegenstandsspezifischen Austrittsenergien der Emissionen. Eine fortgeschrittene Koagulation der Partikel war die Folge. Nichtsdestotrotz waren die Partikeldurchmesser mit der maximalen Anzahlkonzentration im Rahmen der Messunsicherheit vergleichbar, grafisch dargestellt in Abbildung 109 bis . Es war sowohl im Theater als auch im ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 ein linearer Zusammenhang zu erkennen. Verantwortlich dafür war höchstwahrscheinlich eine langsame Koagulation im Hauptgrößenbereich, welches eine quasistationäre monodisperse Verteilung dieser Teilchen entsprach.

Vergleicht man die Mittelwerte über 15 Minuten der Massenkonzentrationen aus dem ehemaligen Kesselhaus und dem Theater mit dem Referenzwert des AGW, so stellt man fest, dass im ehemaligen Kesselhaus mehrfach eine Überschreitung zu beobachten war. Im Theater konnte keine Überschreitung des AGW nachgewiesen werden. Auch hier war der Einfluss einer Ventilation deutlich erkennbar, da gerade die maximalen Mittelwerte über 15 Minuten der Massenkonzentration der stark emittierenden pyrotechnischen Gegenstände im Vergleich zum ehemaligen Kesselhaus um bis zu einer Dekade kleiner waren. Der Vollständigkeit halber sei auch hier noch einmal erwähnt, dass aufgrund der nicht vollständig geklärten chemischen Zusammensetzung der Aerosole die Anwendbarkeit des AGW nicht eindeutig ist.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 64: Vergleich der maximalen Partikelkonzentrationen der Kammer mit den Daten aus dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 und aus dem Theater

	Max. Partikelkonzentration [$*/\text{cm}^3$]		
	Kammer	Halle	Theater
Fontäne grün	$(8,40 \pm 3,16) \times 10^7$	$(1,05 \pm 0,15) \times 10^4$	$(9,38 \pm 0,16) \times 10^4$
Fontäne rot	$(5,62 \pm 4,58) \times 10^7$	$(1,60 \pm 0,42) \times 10^4$	$(2,05 \pm 1,42) \times 10^5$
Bühnenfontäne grün silber	$(7,96 \pm 1,21) \times 10^7$	$(2,11 \pm 0,69) \times 10^4$	$(2,14 \pm 0,43) \times 10^5$
Bühnenfontäne rot silber	$(8,09 \pm 2,72) \times 10^7$	$(3,49 \pm 1,00) \times 10^4$	$(1,48 \pm 0,23) \times 10^5$
Fontäne silber raucharm	$(7,91 \pm 2,96) \times 10^7$	$(1,05 \pm 0,15) \times 10^4$	$(1,46 \pm 0,89) \times 10^5$
Vulkan silber-rot raucharm	$(1,42 \pm 0,21) \times 10^7$	$(9,41 \pm 3,74) \times 10^4$	$(7,36 \pm 1,69) \times 10^4$
15x15 silber	$(1,57 \pm 0,25) \times 10^8$	$(1,05 \pm 0,15) \times 10^5$	$(1,48 \pm 0,25) \times 10^5$
15s silber raucharm	$(1,27 \pm 0,15) \times 10^8$	$(7,66 \pm 3,42) \times 10^4$	$(3,22 \pm 1,98) \times 10^5$
30s silber raucharm	$(6,49 \pm 0,84) \times 10^7$	$(1,80 \pm 0,68) \times 10^4$	$(7,58 \pm 0,40) \times 10^4$
Bühnenflare blau	$(5,77 \pm 1,48) \times 10^6$	$(5,96 \pm 5,03) \times 10^4$	$(1,34 \pm 1,45) \times 10^5$
Bühnenflare rot	$(5,27 \pm 1,77) \times 10^6$	$(3,63 \pm 1,05) \times 10^4$	$(1,79 \pm 2,04) \times 10^5$
Mg-Flare blau	$(2,31 \pm 0,90) \times 10^8$	$(1,00 \pm 0,35) \times 10^5$	$2,16 \times 10^5 *$
Mg-Flare rot	$(6,85 \pm 0,20) \times 10^7$	$(1,55 \pm 0,28) \times 10^5$	$1,52 \times 10^5 *$
Farblanze blau	$(7,54 \pm 2,88) \times 10^7$	$(2,12 \pm 0,74) \times 10^4$	
Farblanze rot	$(2,52 \pm 0,55) \times 10^7$	$(4,90 \pm 2,20) \times 10^4$	
Blinkfackel rot	$(4,40 \pm 0,84) \times 10^7$	$(2,47 \pm 1,14) \times 10^5$	
Prometheusfeuer grün	$(4,91 \pm 3,15) \times 10^7$	$(8,70 \pm 2,03) \times 10^4$	
Theaterfeuer grün	$(5,31 \pm 2,21) \times 10^7$	$(1,01 \pm 0,20) \times 10^5$	
Feuerball	$(1,69 \pm 0,31) \times 10^7$	$(6,17 \pm 1,09) \times 10^4$	$(5,56 \pm 2,62) \times 10^4$
Flammensäule	$(3,15 \pm 0,71) \times 10^7$	$(1,05 \pm 0,15) \times 10^4$	$(2,59 \pm 0,77) \times 10^5$
Mine rot	$(1,52 \pm 0,24) \times 10^7$	$(1,71 \pm 0,62) \times 10^5$	
Bühnenfeuertopf rot	$(2,86 \pm 1,95) \times 10^7$	$(5,25 \pm 1,77) \times 10^4$	

* Keine Standardabweichung angegeben, da keine Wiederholungsmessungen durchgeführt wurden

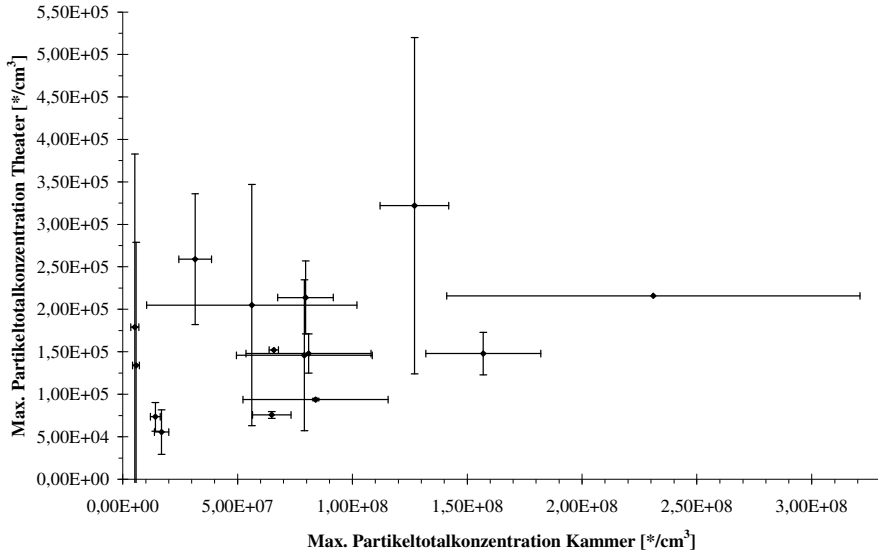


Abbildung 102: Vergleich der maximalen Partikelkonzentrationen der Kammer mit den Daten aus dem Theater

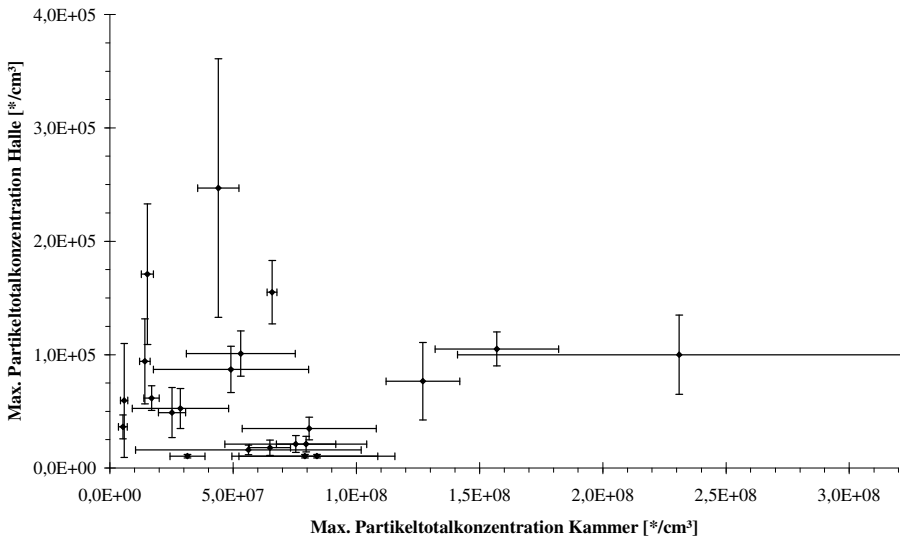


Abbildung 103: Vergleich der maximalen Partikelkonzentrationen der Kammer mit den Daten aus dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 65: Vergleich der maximalen Massenkonzentrationen der Kammer mit den Daten aus dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 und aus dem Theater

	Max. Massenkonzentration [mg/m ³]		
	Kammer	Halle	Theater
Fontäne grün	78,7 ± 51,6	0,37 ± 0,07	0,15 ± 0,01
Fontane rot	77,0 ± 54,0	0,65 ± 0,04	0,34 ± 0,13
Bühnenfontäne grün silber	188,2 ± 26,7	1,25 ± 0,47	0,49 ± 0,08
Bühnenfontäne rot silber	233,5 ± 59,5	1,24 ± 0,52	0,31 ± 0,07
Fontäne silber raucharm	155,8 ± 19,1	2,87 ± 1,08	0,18 ± 0,08
Vulkan silber-rot raucharm	12,1 ± 4,0	1,25 ± 0,48	0,09 ± 0,06
15×15 silber	497,8 ± 41,6	13,49 ± 6,95	0,60 ± 0,11
15s silber raucharm	151,8 ± 5,2	1,33 ± 0,44	0,43 ± 0,28
30s silber raucharm	59,8 ± 3,2	2,23 ± 0,12	0,07 ± 0,00
Bühnenflare blau	10,4 ± 2,9	2,01 ± 1,16	0,20 ± 0,08
Bühnenflare rot	14,0 ± 4,9	1,01 ± 0,16	0,34 ± 0,36
Mg-Flare blau	589,5 ± 271,9	7,51 ± 3,06	0,69*
Mg-Flare rot	237,7 ± 14,0	12,46 ± 2,86	0,50*
Farblanze blau	300,2 ± 138,7	1,72 ± 0,19	
Farblanze rot	143,3 ± 60,4	3,23 ± 1,48	
Blinkfackel rot	110,3 ± 25,8	33,09 ± 10,4	
Prometheusfeuer grün	55,4 ± 24,8	1,62 ± 0,24	
Theaterfeuer grün	142,0 ± 3,0	2,67 ± 0,45	
Feuerball	11,2 ± 1,4	5,89 ± 0,84	0,14 ± 0,02
Flammensäule	24,5 ± 1,2	8,45 ± 3,57	0,51 ± 0,01
Mine rot	46,5 ± 7,5	6,43 ± 0,86	
Bühnenfeuertopf rot	74,8 ± 10,6	4,95 ± 1,77	

* Keine Standardabweichung angegeben, da keine Wiederholungsmessungen durchgeführt wurden

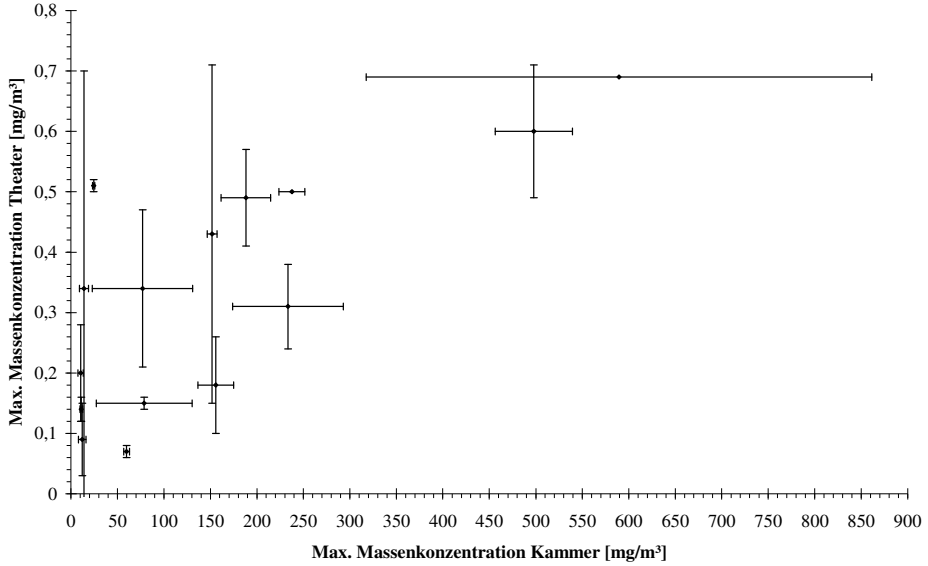


Abbildung 104: Vergleich der maximalen Partikelmassenkonzentrationen der Kammer mit den Daten aus dem Theater

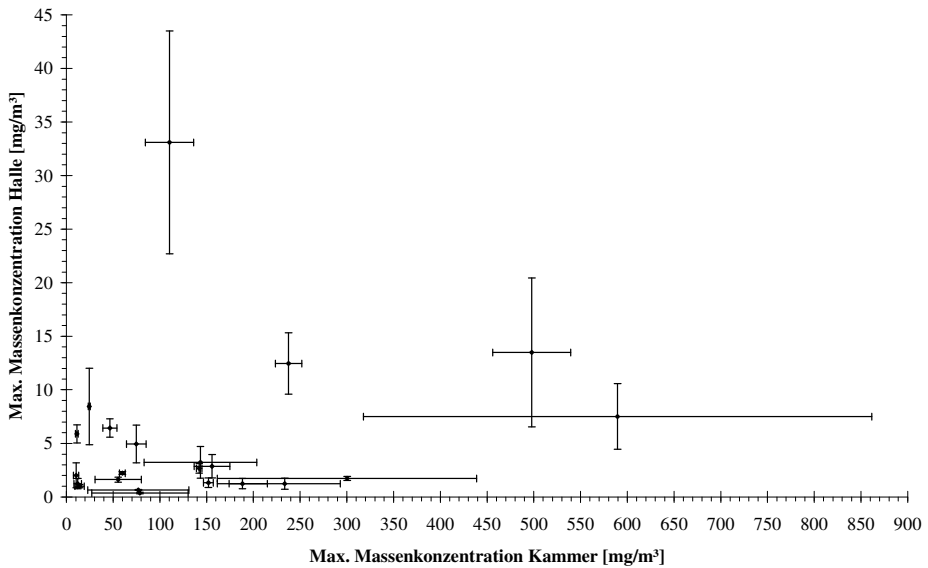


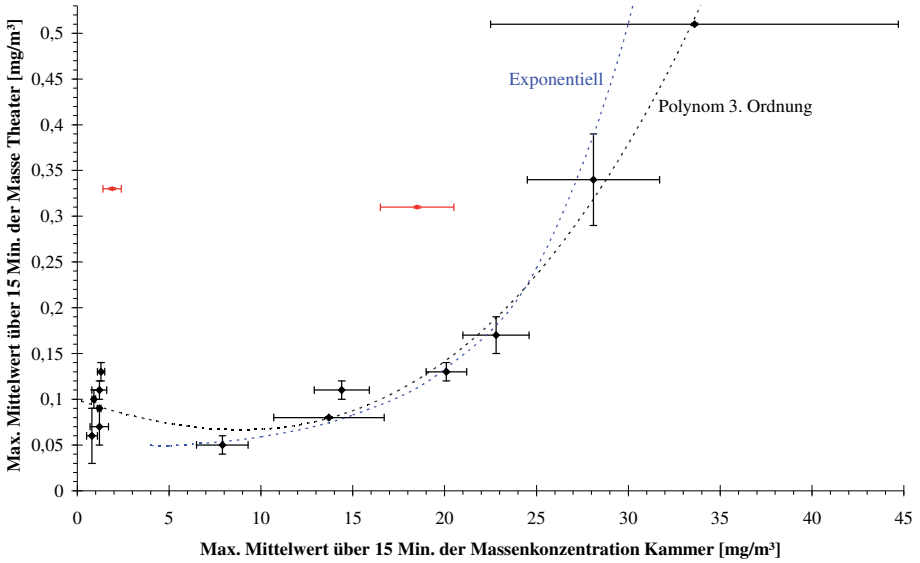
Abbildung 105: Vergleich der maximalen Partikelmassenkonzentrationen der Kammer mit den Daten aus dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 66: Vergleich der maximalen Mittelwerte über 15 Minuten der Massenkonzentrationen der Kammer mit den Daten aus dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 und aus dem Theater

	Mittelwert über 15 Minuten [mg/m ³]		
	Kammer	Halle	Theater
Fontäne grün	1,2 ± 0,4	0,22 ± 0,05	0,11 ± 0,01
Fontane rot	1,3 ± 0,2	0,44 ± 0,09	0,13 ± 0,01
Bühnenfontäne grün silber	22,8 ± 1,8	0,74 ± 0,22	0,17 ± 0,02
Bühnenfontäne rot silber	20,1 ± 1,1	0,69 ± 0,24	0,13 ± 0,01
Fontäne silber raucharm	13,7 ± 3,0	1,28 ± 0,28	0,08 ± 0,01
Vulkan silber-rot raucharm	0,8 ± 0,3	0,75 ± 0,08	0,06 ± 0,03
15×15 silber	28,1 ± 3,6	6,83 ± 2,54	0,34 ± 0,05
15s silber raucharm	14,4 ± 1,5	0,76 ± 0,16	0,11 ± 0,01
30s silber raucharm	7,9 ± 7,9	1,35 ± 0,10	0,05 ± 0,01
Bühnenflare blau	0,9 ± 0,1	1,08 ± 0,27	0,10 ± 0,01
Bühnenflare rot	1,2 ± 0,5	0,68 ± 0,02	0,07 ± 0,02
Mg-Flare blau	33,6 ± 11,1	3,92 ± 1,18	0,51*
Mg-Flare rot	18,5 ± 2,0	6,57 ± 2,24	0,31*
Farblanze blau	13,1 ± 2,1	0,78 ± 0,09	
Farblanze rot	6,8 ± 4,2	1,71 ± 0,41	
Blinkfackel rot	13 ± 1,8	17,8 ± 4,85	
Prometheusfeuer grün	3,9 ± 0,8	0,87 ± 0,05	
Theaterfeuer grün	13,2 ± 1,7	1,47 ± 0,40	
Feuerball	1,2 ± 0,1	2,77 ± 0,57	0,09 ± 0,01
Flammensäule	1,9 ± 0,5	5,43 ± 1,26	0,33 ± 0,01
Mine rot	5,2 ± 0,6	2,98 ± 0,60	
Bühnenfeuertopf rot	3,6 ± 0,1	2,27 ± 0,47	

* Keine Standardabweichung angegeben, da keine Wiederholungsmessungen durchgeführt wurden

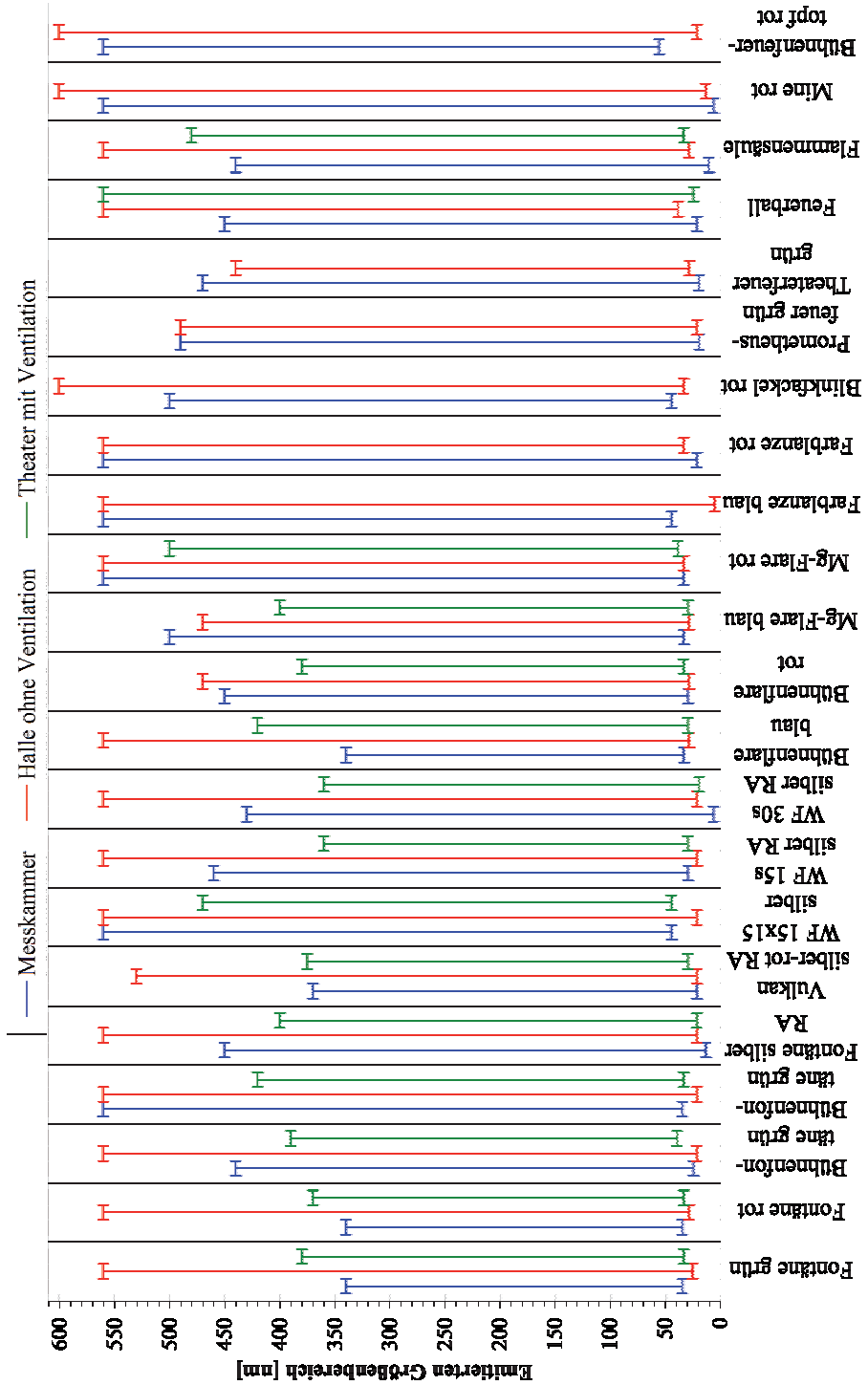


4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 67: Vergleich der Partikelgrößenverteilungen in der Kammer mit den Daten aus dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 und aus dem Theater

	Partikelgrößenverteilung [nm]		
	Kammer	Halle	Theater
Fontäne grün	35–340	26–560	34–380
Fontane rot	35–340	29–560	34–370
Bühnenfontäne grün silber	35–440	22–560	40–390
Bühnenfontäne rot silber	35–560	22–560	34–420
Fontäne silber raucharm	14–450	22–560	22–400
Vulkan silber-rot raucharm	22–370	22–530	30–375
15×15 silber	45–560	22–560	45–470
15s silber raucharm	30–460	22–560	30–360
30s silber raucharm	7–430	22–560	20–360
Bühnenflare blau	34–340	29–560	30–420
Bühnenflare rot	30–450	29–470	34–380
Mg-Flare blau	34–500	29–560	30–400
Mg-Flare rot	34–560	34–560	39–500
Farblanze blau	45–560	6–560	
Farblanze rot	22–560	34–560	
Blinkfackel rot	45–500	34–600	
Prometheusfeuer grün	20–490	22–490	
Theaterfeuer grün	20–470	29–440	
Feuerball	22–450	39–560	25–560
Flammensäule	11–440	29–560	34–480
Mine rot	7–560	14–600	
Bühnenfeuertopf rot	45–560	22–600	

Abbildung 108: Vergleich der Partikelgrößenverteilungen in der Kammer, dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 und aus dem Theater



4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 68: Vergleich der Partikeldurchmesser mit der maximalen Anzahlkonzentration in der Kammer mit den Daten aus dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 und aus dem Theater

	Durchmesser mit der maximalen Anzahlkonzentration [nm]		
	Kammer	Halle	Theater
Fontäne grün	103 ± 9	94 ± 14	116 ± 12
Fontane rot	108 ± 5	124 ± 4	120 ± 6
Bühnenfontäne grün silber	124 ± 5	166 ± 6	126 ± 4
Bühnenfontäne rot silber	124 ± 5	124 ± 4	124 ± 1
Fontäne silber raucharm	76 ± 23	81 ± 2	83 ± 9
Vulkan silber-rot raucharm	65 ± 10	74 ± 6	93 ± 1
15×15 silber	143 ± 5	166 ± 6	165 ± 1
15s silber raucharm	93 ± 5	90 ± 16	100 ± 10
30s silber raucharm	66 ± 6	108 ± 3	93 ± 1
Bühnenflare blau	113 ± 10	130 ± 11	116 ± 12
Bühnenflare rot	138 ± 10	113 ± 9	124 ± 1
Mg-Flare blau	130 ± 11	166 ± 6	124*
Mg-Flare rot	134 ± 13	143 ± 5	143*
Farblanze blau	155 ± 16	166 ± 6	
Farblanze rot	124 ± 60	166 ± 6	
Blinkfackel rot	134 ± 13	166 ± 6	
Prometheusfeuer grün	110 ± 29	81 ± 2	
Theaterfeuer grün	116 ± 11	108 ± 3	
Feuerball	75 ± 7	158 ± 13	134 ± 13
Flammensäule	89 ± 16	130 ± 11	124 ± 1
Mine rot	125 ± 18	151 ± 13	
Bühnenfeuertopf rot	166 ± 16	158 ± 13	

* Keine Standardabweichung angegeben, da keine Wiederholungsmessungen durchgeführt wurden

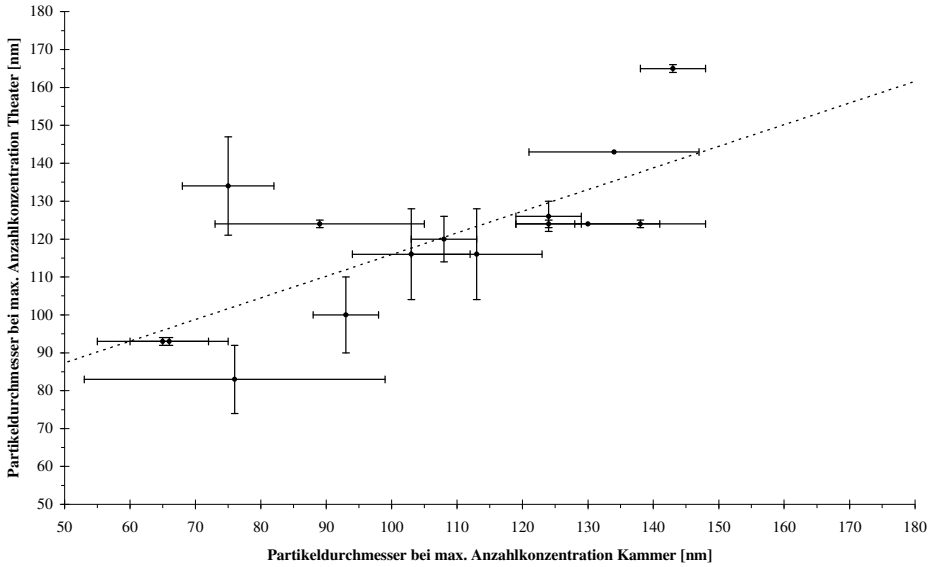


Abbildung 109: Partikeldurchmesser mit der maximalen Anzahlkonzentration in der Kammer im Vergleich mit den Daten aus dem Theater

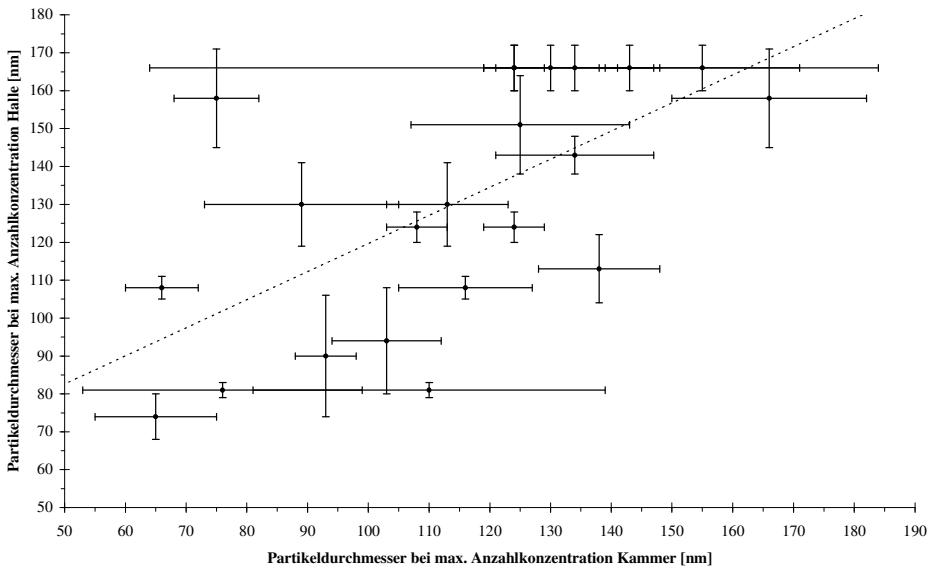
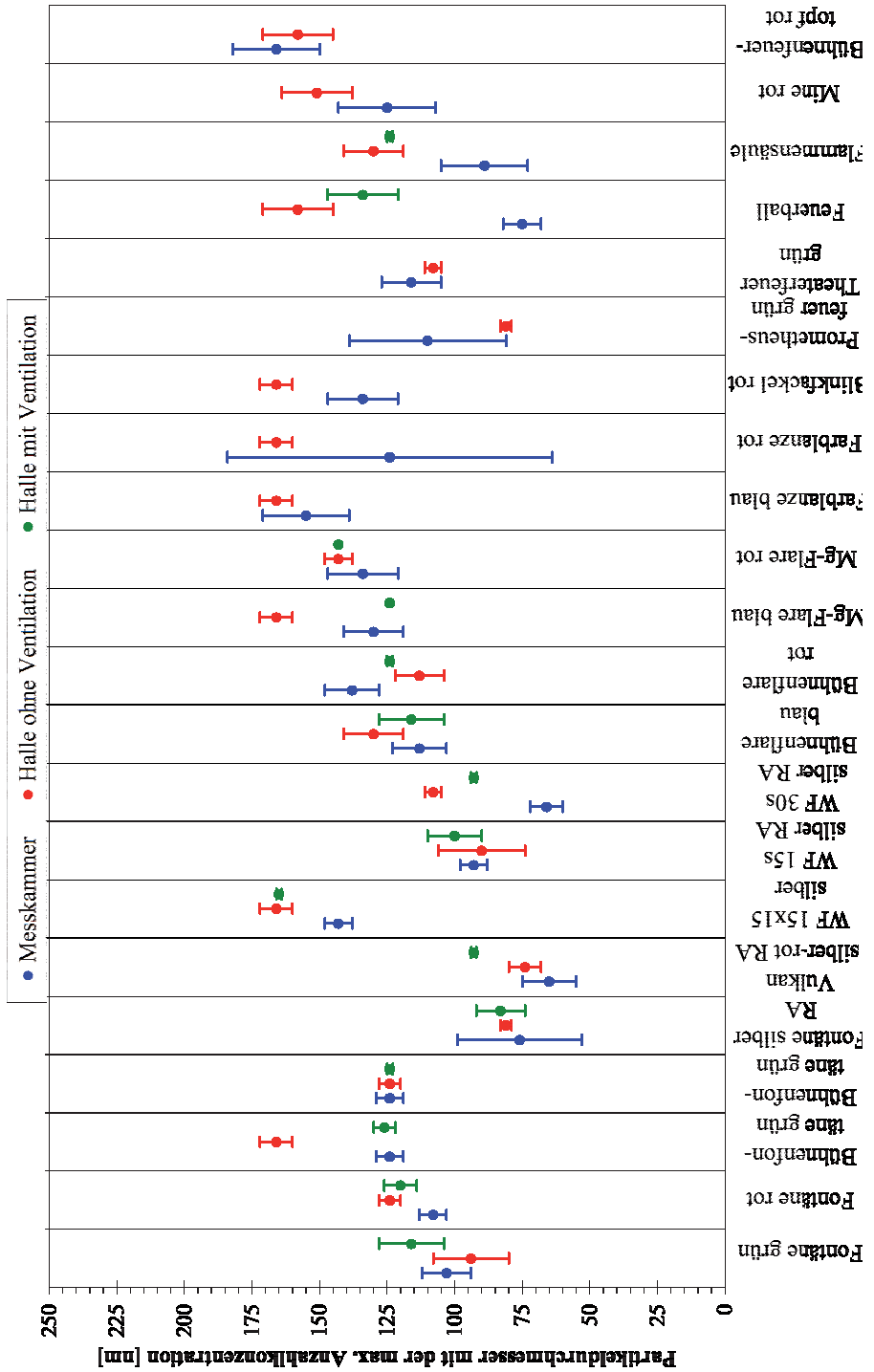


Abbildung 110: Partikeldurchmesser mit der maximalen Anzahlkonzentration in der Kammer im Vergleich mit den Daten aus dem ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21

Abbildung 111: Vergleich der Partikeldurchmesser mit der max. Anzahlkonzentration in der Messkammer und beiden Hallen



Fazit:

Im Rahmen von Vorversuchen wurde im ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau mit mehreren Ultraschallanemometern in verschiedenen vertikalen und horizontalen Anordnungen die Grundströmung im Raum sowie die Änderung der lokalen Strömungsverhältnisse beim Öffnen einer Dachluke detektiert. Im „Kleinen Saal“ in den Städtischen Bühnen Münster wurden das Austreten von Emissionen aus einer Punktquelle und die Ausbreitung im Raum simuliert. Dafür wurde das Tracergas Schwefelhexafluorid auf der Bühne freigesetzt und mit mehreren Infrarotsensoren mit variierender vertikalen und horizontalen Anordnung im Raum detektiert. Durch die lokalen Konzentrationsan- und abstiege und der Zeit bis zur Detektion können zum einen die Luftwechselraten und zum anderen die gesamtäumliche Ausbreitung ermittelt werden. Beide Verfahren eignen sich, um Vorhersagen über das Verhalten von Emissionen im vermessenen Raum abschätzen zu können.

Zusammengefasst wurden die Emissionen von insgesamt 22 pyrotechnischen Gegenständen systematisch in der Messkammer untersucht und mit den Emissionsmessungen im ehemaligen Kesselhaus der Werkshalle 21 in Wildau (Halle ohne Lüftung) und in dem „Kleinen Saal“ der Städtischen Bühnen Münster (Halle mit Lüftung) verglichen.

Grundsätzlich waren alle detektierten Emissionskonzentrationen in der Messkammer deutlich größer als in den beiden Hallen, was an dem signifikant geringeren Volumen der Kammer lag.

In der Messkammer wurden hauptsächlich Kohlenstoffoxide und nitrose Gase detektiert. Bei Gegenständen die Schwefelverbindungen, wie z. B. Schwarzpulver, enthielten, konnte zusätzlich Schwefeldioxid nachgewiesen werden. Vereinzelt wurden bei sauerstoffunterversorgten Abbrandvorgängen saure Gase, wie z. B. Chlor- oder Cyanwasserstoff, und Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Methan, Ethylen, Acetylen oder Benzol, detektiert. Allerdings konnte festgestellt werden, dass fast keine gasförmigen Reaktionsprodukte, welche z. T. mit mehreren vol% in der Messkammer detektiert worden waren, in den beiden Hallen messbar waren, was auf zu große Verdünnungseffekte zurückzuführen war.

Allgemein lagen die Hauptemissionen der Aerosole zwischen 30 nm und 560 nm, was der Akkumulationsmode entsprach. Unmittelbar nach der Anzündung konnte hauptsächlich in der Messkammer eine zweite Mode im Größenbereich von 7 nm bis 30 nm nachgewiesen

4. Ergebnisse und Diskussion

werden, was der Nukleationsmode entsprach. Diese zweite Mode verschwand jedoch nach kurzer Zeit aufgrund der Koagulation dieser reaktiven Partikel.

Bei den emittierten Aerosolen wurden im Allgemeinen hohe Standardabweichungen von teilweise über 50% detektiert, was höchstwahrscheinlich an den inkonstanten Abbränden (inkonstante Feststoffgemische mit verschiedenen Verdichtungen) und den teilweisen fluktuierenden Strömungsbedingungen lag.

Im direkten Vergleich zwischen der Messkammer und den beiden Hallen konnte weder bei den maximalen Partikelanzahlkonzentrationen noch bei den maximalen Massenkonzentrationen ein Zusammenhang gefunden werden. Ebenso verhielt es sich mit den maximalen Mittelwerten über 15 Minuten der Massenkonzentrationen in dem ehemaligen Kesselhaus, wohingegen die Mittelwerte über 15 Minuten der Massenkonzentrationen aus der Kammer und dem Theater in direkter Korrelation standen (vermutlich exponentiell oder polynomisch 3. Ordnung). Hier konnte ein eindeutiger Nachweis des Einflusses einer dominierenden Strömung durch die Ventilation nachgewiesen werden. Ohne diese Vorgabe war das entstehende Strömungsbild der Emissionen artikelspezifisch, nicht umgebungsspezifisch. Ein weiterer Effekt der Ventilation war, dass die Partikelgrößenverteilung in der Kammer und dem Theater im Rahmen der Messunsicherheit vergleichbar waren, während im ehemaligen Kesselhaus z. T. signifikant größere Partikel messbar waren. Resultierend aus der fehlenden dominierenden Strömung verlängerte sich der Transport der Aerosole vom Abbrand bis zur Detektion in Abhängigkeit von den gegenstandsspezifischen Austrittsenergien der Emissionen, so dass partiell eine Koagulation der Teilchen stattfand. Nichtsdestotrotz waren die Partikeldurchmesser mit der maximalen Anzahlkonzentration im Rahmen der Messunsicherheit der Kammer vergleichbar mit denen der beiden Hallen.

Im Vergleich zwischen regulären und als raucharm deklarierten Artikeln zeigte sich, dass eine Verschiebung der Partikeldurchmesser in kleinere Bereiche bei raucharmen pyrotechnischen Gegenständen stattfand. Dies hatte zur Folge, dass zum einem die entstehende Masse deutlich geringer war, da der Partikeldurchmesser dreifach in der Massenberechnung gewertet wurde, und zum anderem mehr Partikel im alveolaren Bereich ($\varnothing \leq 100 \text{ nm}$) gebildet wurden, von denen eine erhöhte Gefährdung ausgeht.^[49] Der hierbei ausgenutzte Effekt war demnach nur visuell, die Anzahl der sichtbaren Partikel wurde reduziert, die Gesamtanzahl blieb vergleichbar.

Zusätzlich wurden die entstehenden Aerosole im Rahmen einer Diplomarbeit^[4] hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung untersucht. Resultat dieser Messungen war, dass der

Großteil der analysierten Masse den Metallteilchen zugeordnet werden konnte, die Elementar oder als Salze in den pyrotechnischen Gegenstand vorlagen. Vorversuche mit der REM-EDX untermauerten dabei die These, dass die detektierten Metalle hauptsächlich Metalloxide waren. Vergleicht man die mit dem LPI gesammelten Gesamtmassen mit den mittels der ICP-OES gemessenen Metallmassen und setzt man voraus, dass diese Metalle als Metalloxide vorlagen, kann man erkennen, dass gemittelt nur ca. 35-40 % der Gesamtmasse durch die Metalloxide erklärt wurde. Die restliche Masse wurde als Asche angesehen.^[43, S. 665] Da allg. Asche eine Dichte von $\sim 300 \text{ kg/m}^3$ hat, wurden die hohen Dichten der Metalloxide damit ausgeglichen. Die verwendete Standarddichte von 1200 kg/m^3 zur Berechnung der Partikelmassenkonzentration über die Partikelanzahlkonzentration konnte demnach bestätigt werden.

Der AGW für den Mittelwert über 15 Minuten der Massenkonzentration von 6 mg/m^3 wurde im ehemaligen Kesselhaus um bis zu dem Dreifachen überschritten, im Theater um ca. eine Dekade unterschritten. Obwohl dieser pyrotechnische Gegenstand nicht im Theater getestet wurde, wiesen die Ergebnisse der anderen Artikel darauf hin, dass im Theater deutlich geringere Mittelwerte über 15 Minuten vorhanden waren. Der Grund dafür liegt ebenfalls im Vorhandensein der Ventilation, die die Emissionen stetig verdünnte. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass aufgrund der nicht vollständig geklärten chemischen Zusammensetzung die Anwendbarkeit des AGW unklar war.

Als letztes wurden die Aerosole auf das Vorhandensein von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen getestet. Dabei konnten bei vier von 14 Proben PAK nachgewiesen werden, insbesondere beim Wasserfall 15x15 silber und dem Wasserfall 15s silber raucharm. Interessant war dabei die Tatsache, dass beim Abbrand dieser beiden pyrotechnischen Gegenstände erhöhte Konzentrationen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie z. B. Ethylen nachgewiesen werden konnten, welche auf temporär vorhandene C_2 -Fragmente hinwiesen (für die Bildung von PAK notwendig). Allerdings wurden bei anderen Artikeln ebenfalls leicht erhöhte Werte dieser Gase festgestellt aber keine signifikanten Mengen an PAK gefunden. Daher wurde das Vorhandensein ungesättigter Kohlenwasserstoffgase als Indiz, aber nicht als Nachweis deklariert. Es konnte kein Zusammenhang zwischen verwendeter NC und dem Auftreten von PAK nachgewiesen werden.

5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde eine Messkammer zur systematischen Analyse der relevanten gas- und aerosolförmigen Reaktionsprodukte online, parallel und mit einer hinreichend guten Zeitauflösung beim Abbrand pyrotechnischer Gegenstände für den Indoor-Bereich entwickelt und getestet.

Die Reaktionsgase wurden mittels eines Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometers detektiert. Aerosole mit einem Durchmesser zwischen 5,6 nm und 560 nm wurden mit dem Fast Mobility Particle Sizer bzw. mit einem Durchmesser zwischen 300 nm und 20 µm mit einem Optical Particle Counter ermittelt. Die Vorgabe der Mobilität aller dieser Instrumente konnte durch mehrere Außenmessungen (sowohl Outdoor, als auch Indoor) nachgewiesen werden. Zusätzlich wurden die entstehenden Aerosole mit einem 13-stufigen Kaskadenimpaktor gesammelt und auf darin enthaltene Metalle mittels einer ICP-OES mit vorherigem saurem Mikrowellenaufschluss untersucht. Versuche mit einer REM-EDX untermauerten dabei die These, dass diese Metallteilchen als Metalloxide vorlagen. Auch die Messung von potentiell entstandenen Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde durchgeführt.

Hauptsächlich entstanden beim Abbrand Kohlenstoffoxide, nitrose Gase und, falls in den Edukten Schwefelverbindungen (z. B. Schwarzpulver) enthalten waren, auch Schwefeldioxid. Bei sauerstoffunterversorgten Abbrandreaktionen konnten des Weiteren saure Gase, wie z. B. Chlor- oder Cyanwasserstoff, und Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Methan, Ethylen, Acetylen oder Benzol, nachgewiesen werden. Die ermittelten Aerosole waren im Größenbereich zwischen 30 nm und 560 nm (Akkumulationsmode) und z. T. zwischen 7 nm und 30 nm (Nukleationsmode) mit Anzahlkonzentrationsmaxima in den Partikelgrößen zwischen 66 nm und 166 nm. Die maximalen Anzahlkonzentrationen lagen im Bereich von 10^7 Partikel/cm³ bis 10^9 Partikel/cm³, die maximalen Massenkonzentrationen zwischen 10 mg/m³ und 590 mg/m³ und die maximalen Mittelwerte der Massenkonzentration über 15 Minuten zwischen 0,8 mg/m³ und 34 mg/m³.

Im Vergleich zwischen regulären und als raucharm deklarierten Artikeln zeigte sich, dass eine Verschiebung der Partikeldurchmesser in kleinere Bereiche bei raucharmen pyrotechnischen Gegenständen stattfand. Dies hatte zur Folge, dass zum einem die entstehende Masse deutlich geringer war, da der Partikeldurchmesser dreifach in der Massenberechnung gewertet wurde, und zum anderem mehr Partikel im alveolarem Bereich ($\varnothing \leq 100$ nm) gebildet wurden, von

denen eine erhöhte Gefährdung ausgeht^[49]. Der hierbei ausgenutzte Effekt war demnach nur visuell, die Anzahl der sichtbaren Partikel wurde reduziert, die Gesamtanzahl blieb ähnlich.

Zur Verifizierung der Ergebnisse aus der Messkammer wurden die gleichen pyrotechnischen Artikel in zwei Vorführungshallen (eine mit und eine ohne Ventilation) vermessen. Dabei konnte kein Zusammenhang zwischen der maximalen Anzahlkonzentrationen und der maximalen Massenkonzentrationen festgestellt werden. Eine Korrelation der maximalen Mittelwerte über 15 Minuten der Massenkonzentrationen und der Partikelgrößenverteilung konnte nur zwischen der Messkammer und der Halle mit Ventilation gefunden werden, was einen Nachweis über den Einfluss einer dominierenden Strömung erbrachte. Ohne diese war die Ausbreitung der Schwaden lediglich artikelspezifisch. Nichtsdestotrotz waren die Partikeldurchmesser mit der maximalen Anzahlkonzentration in der Messkammer im Rahmen der Messunsicherheit vergleichbar mit denen der beiden Hallen. Resultierend aus diesen Ergebnissen kann bei genau definierten Bedingungen ein raumspezifischer Zusammenhang der Emissionsmessungen zur Messkammer hergestellt werden.

Zuvor durchgeführte Analysen zur Verifizierung der von den Herstellern angegebenen Inhaltsstoffe der einzelnen pyrotechnischen Gegenstände ergaben insbesondere bei den als raucharm deklarierten Artikeln teilweise große Diskrepanzen. Eine regelmäßige Überprüfung im Rahmen der Qualitätssicherung sollte daher stichprobenartig durchgeführt werden.

Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse sollen zukünftige Gefährdungsbeurteilungen für die Verwendung von pyrotechnischen Gegenständen im Indoor-Bereich erleichtern. Eine Einbeziehung der entstehenden Emissionen zur Baumusterprüfung für die Erlaubnis der Verwendung im Indoor-Bereich wäre nach den Resultaten dieser Arbeit sinnvoll. Geeignete Größen zur Charakterisierung könnten dafür der Mittelwert über 15 Minuten der Partikelmassenkonzentration sowie ein maximales CO/CO₂ Verhältnis sein. Durch ein reguliertes CO/CO₂ Verhältnis könnten Nebenreaktionen durch unvollständige Abbrände aufgrund einer Sauerstoffunterversorgung ebenso wie eine damit verbundene verstärkte Produktion von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen vermieden werden. Des Weiteren sollte ein generelles Verbot der Verwendung von pyrotechnischen Gegenständen in Hallen ohne Ventilation genauer untersucht werden. Für pyrotechnische Gegenstände, die nur zur Verwendung im Freien gedacht sind, erscheint eine vorgeschriebene Überprüfung der Emissionen nicht für notwendig.

6. Ausblick

In dieser Arbeit wurde jeweils nur ein pyrotechnischer Gegenstand zur Reaktion gebracht und vermessen. Durch zukünftige Emissionsmessungen mit mehreren pyrotechnischen Gegenständen soll das Verhalten der Schwaden in Abhängigkeit von der Anzahl der eingesetzten pyrotechnischen Gegenstände analysiert werden. Dies soll erneut sowohl in der Messkammer als auch in realen Räumen stattfinden. Weiterhin könnte durch das Vermessen einer großen Anzahl von pyrotechnischen Gegenständen aus dem Indoor-Bereich mit verschiedenen Effekttypen und -farben eine Datenbasis geschaffen werden, mit dessen Hilfe die beim Abbrand ablaufenden chemischen Reaktionen besser verstanden werden könnten. Durch eine solche Datenbank könnten zukünftig Vorhersagen über die Emissionen in Abhängigkeit des Effekttyps und der enthaltenen Inhaltsstoffe getroffen und zukünftige Gefahregutachten erleichtert werden. Auch im Rahmen der Normung könnte ein größerer Datensatz eine fundamentale Basis zur Entscheidungsfindung darstellen.

Zusätzlich könnte man versuchen die Zwischenprodukte beim Abbrand mittels einer Matrixisolation abzufangen und anschließend zu analysieren. Durch die damit erhaltenen Informationen könnte man Aussagen über die ablaufenden Reaktionsmechanismen treffen.

In dieser Arbeit konnte ein direkter Zusammenhang zwischen dem Inhaltstoff Nitrocellulose und der verstärkten Emission von Aerosolen mit toxisch relevanten Durchmessern ($\varnothing \leq 100$ nm) hergestellt werden. Weitere stickstoffreiche Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Tetrazole, Tetrazine, Guanidine, Nitroformate oder Dinitramide, sollten dahingehend ebenfalls untersucht werden. Es ist zu klären, ob dies ein generelles Phänomen beim Abbrand von stickstoffreichen Kohlenwasserstoffen ist oder nur vereinzelt, wie bei Nitrocellulose, auftritt.

Als alternatives Messverfahren zur Ermittlung der Zusammensetzung könnte eine Kombination der REM-EDX- μ RFA verwendet werden. Dadurch könnten die bildgebende REM mit zwei sich ergänzenden Röntgenverfahren kombiniert werden. Während die EDX vor allem die leichte Elemente detektiert, kann man mit der μ RFA hauptsächlich die schwereren Elemente messen. Dadurch könnte mit Hilfe der EDX ebenfalls geklärt werden, ob die mit der μ RFA gemessenen Metalle als Oxide vorliegen. Zusätzlich könnte durch eine Herstellung eines Standards für diese Probenform (feine Stäube) eine quantitative Messung

durchgeführt werden. Die Vorteile eines solchen etablierten Verfahrens wären die geringe Probenpräparation, die kurze Messzeit und die geringe Menge an benötigter Probe.

Zusätzlich zu den Reaktionsgasen und -aerosolen könnte die Zusammensetzung der festen Rückstände sowie die Belastung durch organische Produkte, wie z. B. PAK oder PCDD/PCDF, ermittelt werden. Dadurch könnte geklärt werden, ob eine gesonderte Abfallentsorgung aufgrund von Toxinen oder kanzerogenen Stoffen notwendig ist.

Die im Theater durchgeführten Versuche könnten durch numerische Simulation nachgestellt werden. Ein dadurch entwickeltes Simulationsverfahren könnte bei zukünftigen Gefahrgutachten von Gebäuden, in den pyrotechnische Gegenstände abgebrannt werden sollen, helfen.

Die Anwendbarkeit der SODAR zur höhenaufgelösten Ermittlung der Windrichtung und -geschwindigkeit in Höhen von bis zu 300 m könnten in dieser Arbeit bei den Emissionsmessungen während der Pyromusikale® 2009 nachgewiesen werden. Theoretisch sind Messungen in noch größeren Höhen möglich. In Kombination mit einer LIDAR könnten damit sowohl die Einzelkonzentrationen als auch das Verhalten der gas- und aerosolförmigen Reaktionsprodukte von Höhenfeuerwerk untersucht werden.

Der Versuchsaufbau zur Detektion der Reaktionsgase unter verdämmten Bedingungen in der MB müsste variiert werden. Ein Vorschlag dazu ist in Abbildung 112 illustriert. Dabei sollten zwischen der MB und der FTIR ein Zwischengasbeutel mit zwei Ventilen und anschließend ein Mischventil installiert werden. Der Zwischengasbeutel würde den Überdruck aus der MB abfangen. Danach sollte der Deckel der MB und das zweite Ventil am Zwischengasbeutel (V3 in Abbildung 112) geöffnet werden. Die Pumpe an der FTIR würde dann die Reaktionsgase, definiert verdünnt mit Stickstoff über das Mischventil, ansaugen. Dadurch wäre eine quantitative Analyse der Gase möglich. Ferner könnte man Rückschlüsse über den Einfluss eines Vordruckes auf die ablaufende Reaktion in der geschlossenen MB über die entstandenen Reaktionsgase ziehen. Dafür könnten Vorüber- bzw. -unterdrücke über das Ventil an der MB eingestellt werden. Ergebnisse dieser Untersuchungen könnten zukünftige Gefahrgutachten über die Lagerung und Produktion von pyrotechnischen Gegenständen erleichtern.

6. Ausblick

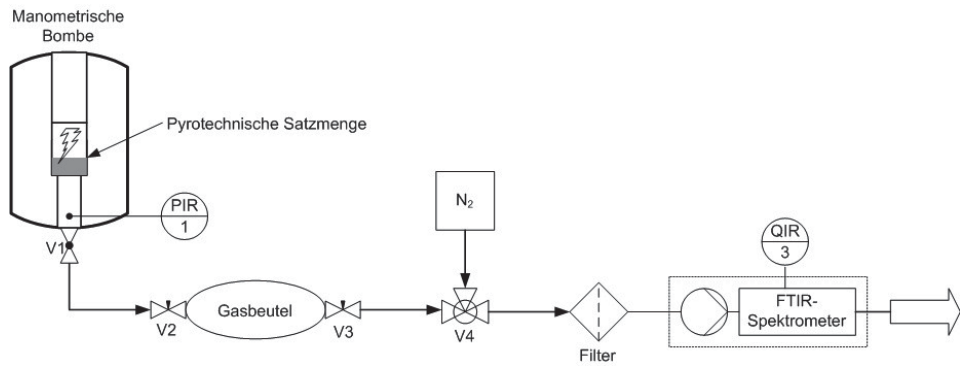


Abbildung 112: Schematische Bauzeichnung zur Verbesserung der Gasmessungen an der manometrischen Bombe

7. Anhang

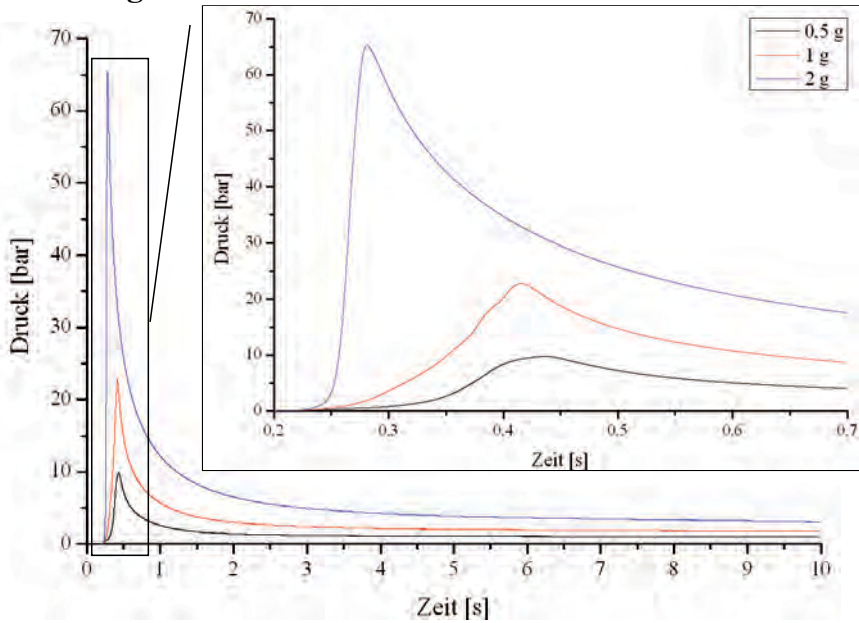


Abbildung 113: Zeitabhängiger Druckverlauf bei der Reaktion des Effektsatzes aus der Bühnenflare rot in der manometrischen Bombe

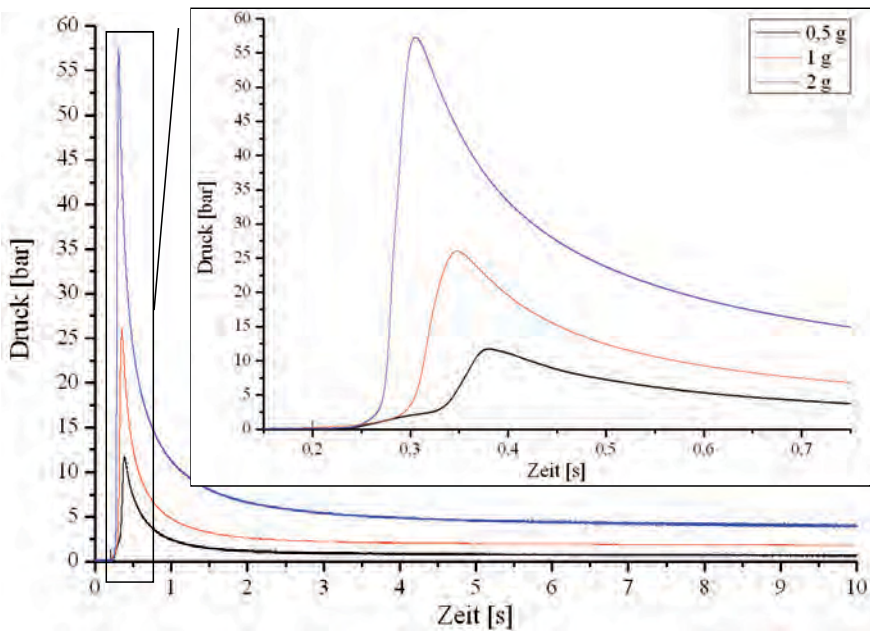


Abbildung 114: Zeitabhängiger Druckverlauf bei der Reaktion des Effektsatzes aus der Bühnenflare blau in der manometrischen Bombe

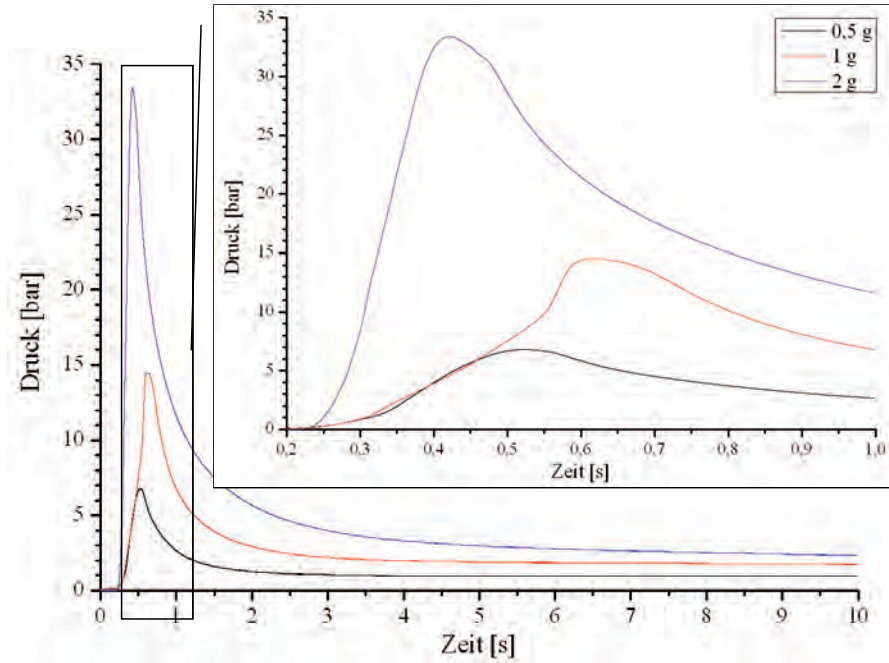


Abbildung 115: Zeitabhängiger Druckverlauf bei der Reaktion des Effektsatzes aus der Bühnenflare rot in der manometrischen Bombe

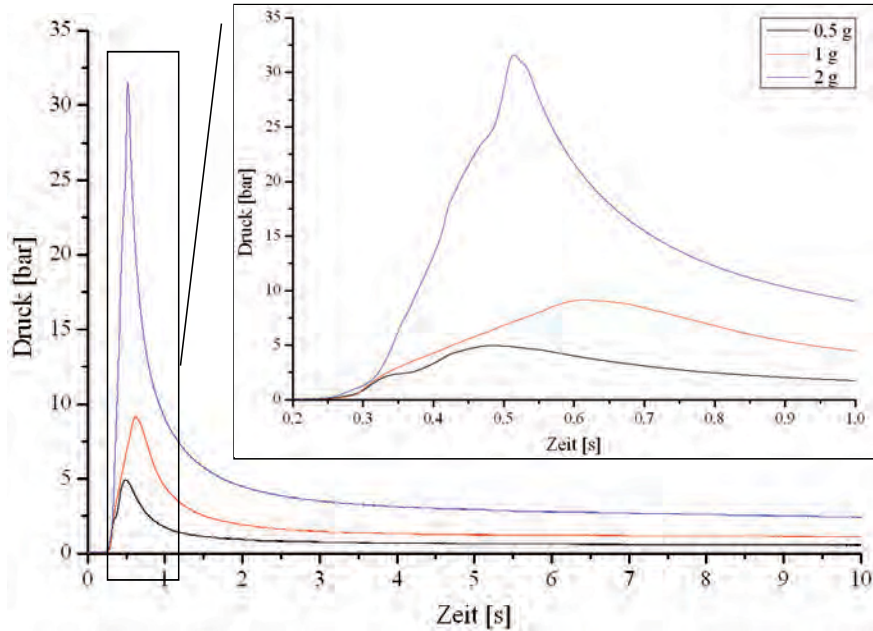


Abbildung 116: Zeitabhängiger Druckverlauf bei der Reaktion des Effektsatzes aus der Bühnenflare blau in der manometrischen Bombe

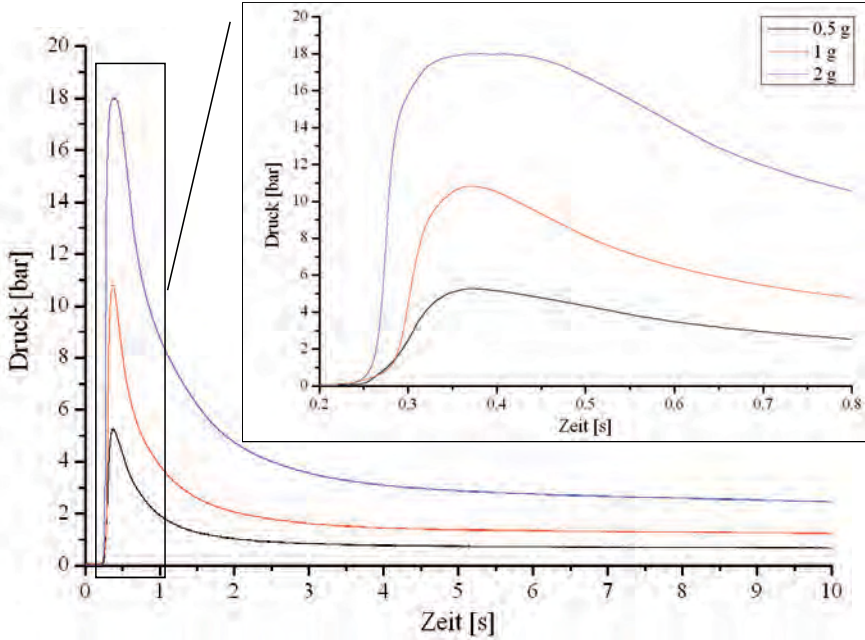


Abbildung 117: Zeitabhängiger Druckverlauf bei der Reaktion des Effektsatzes aus der Farblanze rot in der manometrischen Bombe

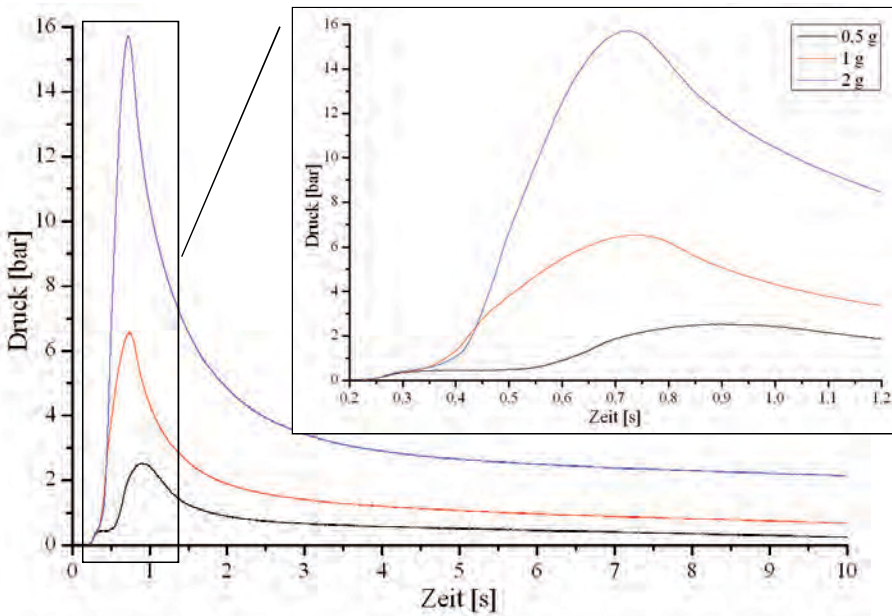


Abbildung 118: Zeitabhängiger Druckverlauf bei der Reaktion des Effektsatzes aus der Farblanze blau in der manometrischen Bombe

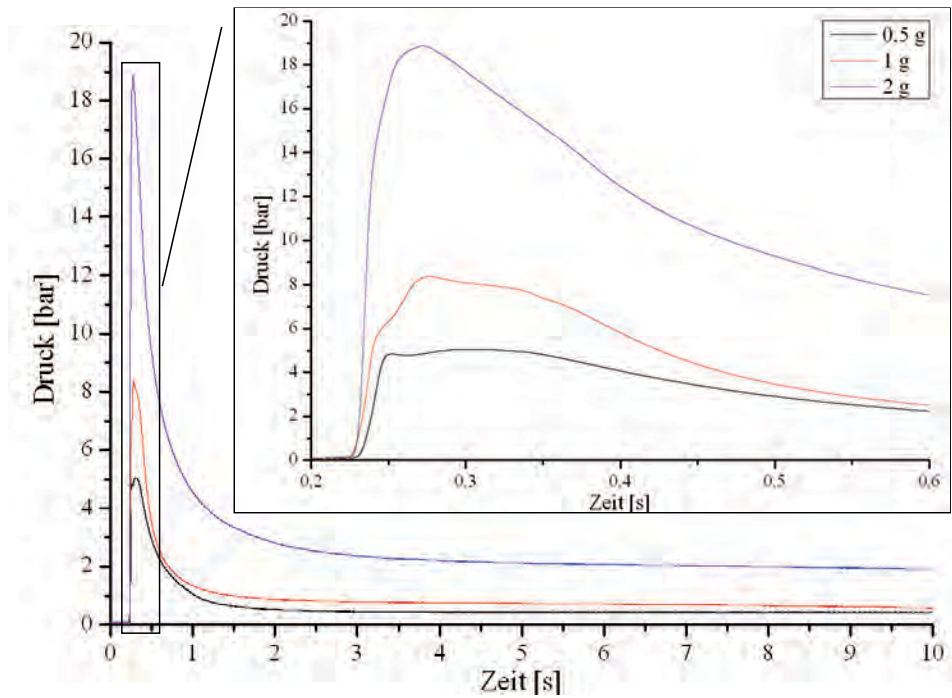


Abbildung 119: Zeitabhängiger Druckverlauf bei der Reaktion des Effektsatzes aus dem Bühnenblitz grün in der manometrischen Bombe

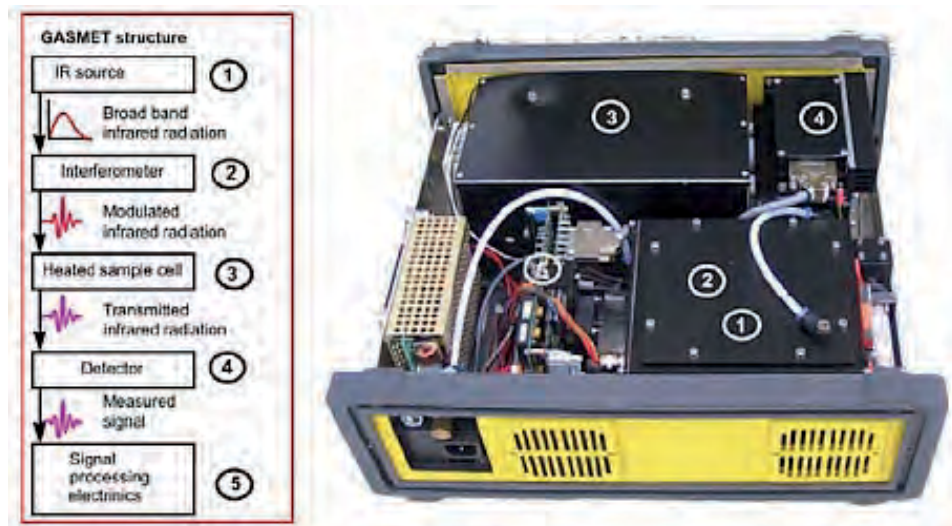
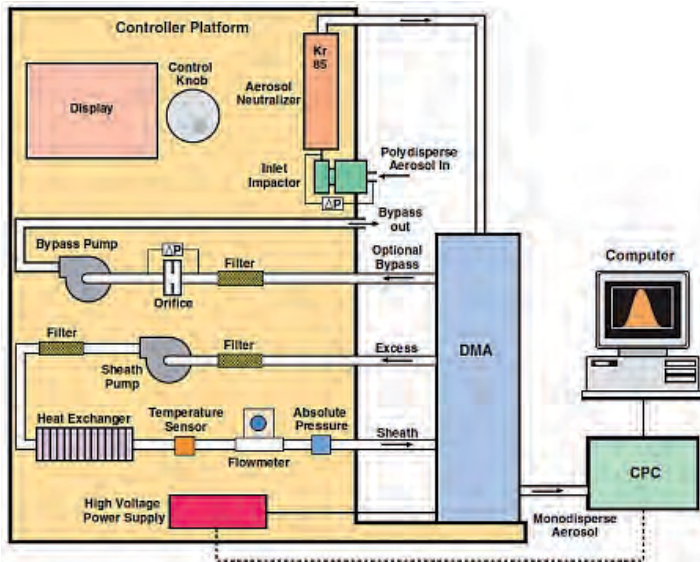
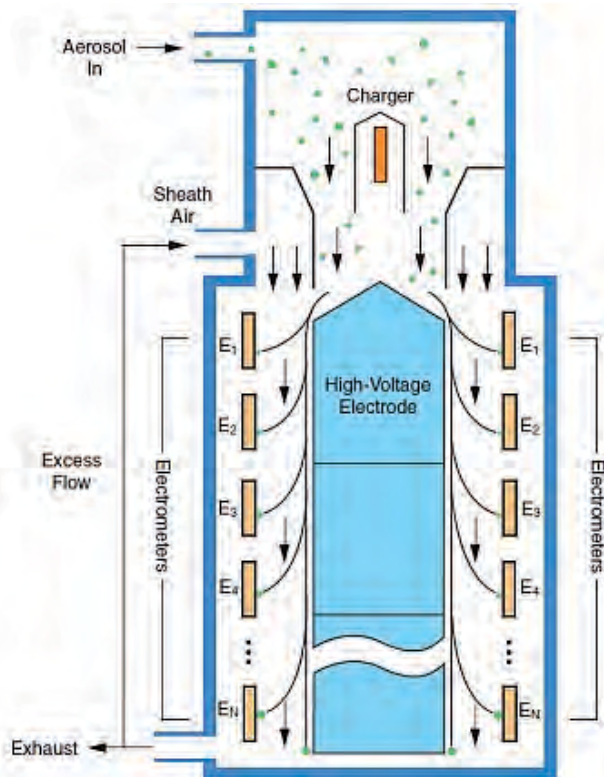


Abbildung 120: Aufbau und Funktionsweise der FTIR Dx4000N der Firma Ansyco^[97]

Abbildung 121: Schematischer Aufbau des SMPS 3936 der Firma TSI^[98]Abbildung 122: Schematischer Aufbau des EEPS und des FMPS^[99]

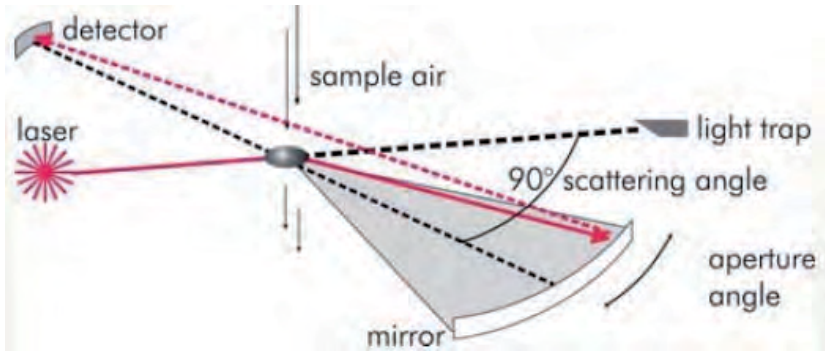


Abbildung 123: Funktionsprinzip des OPC 1.108^[100]

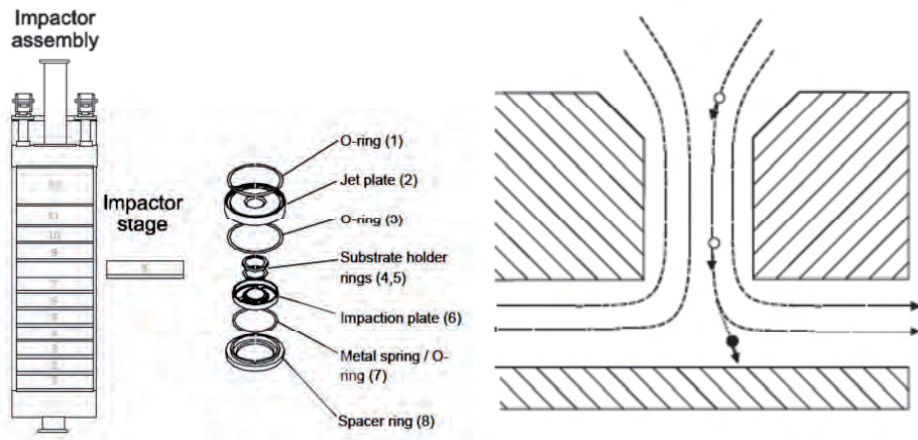


Abbildung 124: links: Aufbau des Low Pressure Impactors der Firma Dekati; rechts: Schema des Funktionsprinzips der Partikelabscheidung durch die Düsengröße und der damit verbundenen Trägheit der Partikel^[101]

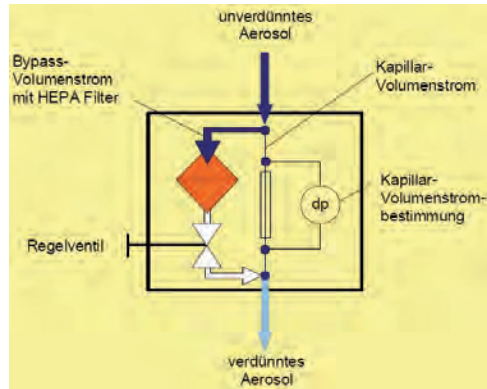


Abbildung 125: Skizze des Aerosolverdüner DIL 550 der Firma TOPAS^[102]

Veröffentlichungen während der Promotion:

Publikation:

A. Dutschke, C. Lohrer, S. Seeger and L. Kurth, *Chemie - Ingenieur - Technik* **2009**, 81, 167-175.

A. Dutschke, , L. Kurth, U. Panne and C. Lohrer, *Journal of pyrotechnics* **2009**, 78-93

A. Dutschke, C. Lohrer, L. Kurth, S. Seeger, M. Barthel and U. Panne, *Chemical engineering and Technology* **2011**, 34,12, 2044-2050

Buchbeiträge:

A. Dutschke, C. Lohrer, S. Seeger, L. Kurth, M. Schmidt, M. Kaiser, K. Stattaus and U. Panne in *Determination of reaction products during a large firework display in Germany*, International Symposium on Fireworks Society, Puerto Vallarta, México, **2009**, pp. 50-63.

A. Dutschke, C. Lohrer, S. Seeger and L. Kurth in *Towards the reaction products of indoor fireworks*, International Symposium on Fireworks Society, Puerto Vallarta, México, **2009**, pp. 66-79

A. Dutschke, C. Lohrer, S. Seeger, L. Kurth, M. Schmidt, M. Kaiser, K. Stattaus and U. Panne in *Determination of reaction products during a large firework display in Germany*, International Symposium on Fireworks Society, Puerto Vallarta, México, **2009**, pp. 50-63

R. Lutze, A. Dutschke, C. Lohrer and L. Kurth in *Emission studies of the theatrical pyrotechnic articles under defined boundary conditions*, International Symposium on Fireworks Society, Porto/Gaia, Portugal, **2010**, pp. 190-206

K. Stattaus, L. Kurth, A. Dutschke, N. Kästorf and C. Lohrer in *Impacts of various conditionings on performance parameters of category 4 fireworks shells*, International Symposium on Fireworks Society, Porto/Gaia, Portugal, **2010**, pp. 290-300

Poster:

A. Dutschke, C. Lohrer, S. Seeger and L. Kurth in *Emission von gasförmigen und festen Reaktionsprodukten beim Abbrand pyrotechnischer Gegenstände*, Köthen, Deutschland, **2008**.

A. Dutschke, C. Lohrer and L. Kurth in *Systematische Emissionsanalyse von Indoorpyrotechnik mit einer eigens dafür entwickelten Messapparatur*, BAM / PTB, Berlin, **2010**.

Vorträge:

A. Dutschke, C. Lohrer, S. Seeger, L. Kurth, M. Schmidt, M. Kaiser and K. Stattaus in *Emission von Reaktionsprodukten und Schall beim Abbrand eines Großfeuerwerks*, BAM, Berlin, **2009**

C. Lohrer, A. Dutschke, S. Seeger and L. Kurth in *Towards the Reaction Products of Indoor Fireworks*, Puerto Vallarta, Mexiko, **2009**

C. Lohrer, L. Kurth, A. Dutschke and R. Lutze in *Emission studies of theatrical pyrotechnic articles under defined boundray conditions*, Porto/Gaia, Portugal, **2010**

A. Dutschke, L. Kurth, C. Lohrer, M. Kaiser, K. Stattaus and N. Kästorf in *Emissionsmessungen bei der Pyronale 2009*, NH Hotel, Berlin-Mitte, **2010**

C. Lohrer, K. Stattaus, L. Kurth, A. Dutschke and N. Kästorf in *Impacts of various conditionings on performance parameters of categroy 4 fireworks shells*, Porto/Gaia, Portugal, **2010**.

8. Literatur

- [1] M. S. Russell, *The Chemistry of Fireworks*, **2009**.
- [2] A. Dutschke, C. Lohrer, S. Seeger and L. Kurth, *Chemie Ingenieur Technik* **2009**, 81, 167-176.
- [3] *Richtlinie 2007/23/EG des europäischen Parlaments und Rates vom 23. Mai 2007 über das Inverkehrbringen pyrotechnischer Gegenstände*, **2007**.
- [4] R. Lutze, *Diplomarbeit an der Humboldt-Universität zu Berlin* **2011**.
- [5] M. S. Russel, *The Chemistry of Fireworks*, **2009**.
- [6] *Sprengstoffgesetz (SprengG) in der aktuellen Fassung durch die Ratifizierung des „vierten Gesetzes zur Änderung des Sprengstoffgesetzes (4. SprengÄndG)“*, **1976**.
- [7] *Viertes Gesetz zur Änderung des Sprengstoffgesetzes (4. SprengÄndG) vom 17. Juli 2009*, **2009**.
- [8] http://www.bam.de/de/service/aml_mitteilungen/sprengstoffrecht/sprengstoffrecht_medie/modulverfahren_zertifizierungen.pdf, 18.10.2011.
- [9] *IFA-Report 1/2011, Grenzwertliste 2011, Sicherheit und Gesundheitsschutz am Arbeitsplatz*, Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), **2011**.
- [10] *TRGS 900 „Arbeitsplatzgrenzwerte“*, Januar 2006, (Ed. A. f. G. (AGS)), **2006**.
- [11] *Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) vom 23. Dezember 2004 (BGBl. I S. 3758)*, **2004**.
- [12] *Richtlinie 2008/50/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft für Europa. ABl. EG Nr. L 152 vom 11. Juni 2008*, **2008**.
- [13] *Richtlinie 2004/107/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 15. Dezember 2004 über Arsen, Cadmium, Quecksilber, Nickel und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in der Luft. ABl. EG Nr. L 23 vom 26. Januar 2005; geändert durch VO (EG) Nr. 219/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 11. März 2009. ABl. EG Nr. L 87 vom 31. März 2009*, **2004**.
- [14] *Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (39. BImSchV) - Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen vom 02. August 2010. BGBl. I (2010), Nr. 40, S. 1065*, **2010**.
- [15] *Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes- Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) vom 24. Juli 2002. GMBL. Nr. 25-29 vom 30. Juli 2002, S. 511*, **2002**.
- [16] *WHO Air Quality Guidelines for Europe*, Weltgesundheitsorganisation, Kopenhagen, **2001**.

- [17] WHO Air Quality Guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide., Weltgesundheitsorganisation, Genf, **2006**.
- [18] WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants. , Weltgesundheitsorganisation, Kopenhagen, **2010**.
- [19] VDI 2309: Ermittlung von Maximalen Immissions-Werten (MIK), VDI- Kommission Reinhaltung der Luft, DIN VDI Taschenbuch 338, blatt 1, 11, 12, 15, 19, **1999**.
- [20] Erste Verordnung zum Sprengstoffgesetz (SprengV) in der Fassung der Bekanntmachung vom 31. Januar 1991 (BGBl. I S. 169), zuletzt geändert durch Artikel 390 der Verordnung vom 31. Oktober 2006 (BGBl. I S. 2407), **1991**.
- [21] K. Menke, *Chemie in unserer Zeit* **1978**, 12, 13-22.
- [22] <http://www.feuerwerk.net/wiki/Raucharm>, **2011**.
- [23] A. Dutschke in *Entwicklung und Test eines Verfahrens zur Bestimmung der Reaktionsgleichungen von pyrotechnischen Gegenständen für technische Zwecke – Bühnen und Theaterfeuerwerk – für den „Indoor“-Bereich*, Diplomarbeit an der Humboldt Universität zu Berlin, **2008**.
- [24] M. Herrchen and D. Keller, *Fraunhofer-Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie* **1996**.
- [25] V. Obendrauf, *Chem.Sch.(Salzbbg.)* **1999**, 14, 7.
- [26] D. P. Dolata, *Propellants Explosives Pyrotechnics* **2005**, 30, 63-66.
- [27] A. Shidlovskiy, *Principles of Pyrotechnics*, **1964**.
- [28] J. Conkling, *Chemistry of Pyrotechnics*, **1985**.
- [29] I. M. Tuukkanen, E. L. Charsley, P. G. Laye, J. J. Rooney, T. T. Griffiths and H. Lemmetyinen, *Propellants Explosives Pyrotechnics* **2006**, 31, 110-115.
- [30] E. S. Babu and S. Kaur, *Propellants Explosives Pyrotechnics* **2004**, 29, 50-55.
- [31] G. Steinhauser and T. Klapötke, *Angew. Chem.* **2008**, 12/2008, 28.
- [32] G. Steinhauser and T. M. Klapoetke, *Journal of Chemical Education* **2010**, 87, 150-156.
- [33] T. M. Klapoetke, H. Radies, J. Stierstorfer, K. R. Tarantik, G. Chen and A. Nagori, *Propellants Explosives Pyrotechnics* **2010**, 35, 213-219.
- [34] J. J. Sabatini, A. V. Nagori, E. A. Latalladi, J. C. Poret, G. Chen, R. Damavarapu and T. M. Klapoetke, *Propellants Explosives Pyrotechnics* **2011**, 36, 373-378.
- [35] J. J. Sabatini, J. C. Poret and R. N. Broad, *Angewandte Chemie-International Edition* **2011**, 50, 4624-4626.
- [36] T. Katami, A. Yasuhara, T. Okuda and T. Shibamoto, *Environmental Science & Technology* **2002**, 36, 1320-1324.

8. Literatur

- [37] J. J. Sabatini, C. T. Freeman, J. C. Poret, A. V. Nagori and G. Chen, *Propellants Explosives Pyrotechnics* **2011**, 36, 145-150.
- [38] W. C. Hinds, *Aerosol Technology*, Wiley-Interscience Publication, **1982**.
- [39] *Explosionsgefährdete Bereiche - Begriffe für Geräte und Schutzsysteme zur Verwendung in explosionsgefährdeten Bereichen; Deutsche Fassung EN 13237*, **2003**.
- [40] S. Friedlander, M. Zachariah, G. Mulholland, C. Sorensen and R. Turco in *Fundamentals of Nanoparticle Aerosols Formation*, University of California, Los Angeles, **2003**.
- [41] <http://atlas.umwelt.hessen.de/servlet/Frame/atlas/luft/ik/qualitaet/pm10/pm10.htm> (10.04.2008).
- [42] J. Schneider in *Physik und Chemie des atmosphärischen Aerosols*, **2006**.
- [43] K. Willeke and P. A. Baron, *Aerosol Measurement - Principles, Techniques, and Applications*, Van Nostrand Reinhold, **1992**.
- [44] S. E. Pratsinis and S. Vemury, *Powder Technology* **1996**, 88, 267-273.
- [45] *VDI-Richtlinie 2463: Messen von Partikeln, Blatt 1, Ausgabe 11: Gravimetrische Bestimmung der Massenkonzentration von Partikeln in der Außenluft, Grundlagen*, **1999**.
- [46] J. M. Becker, S. Iskandrian and J. Conkling, *Annals of Allergy Asthma & Immunology* **2000**, 85, 512-513.
- [47] D. Sheppard, W. S. Wong, C. F. Uehara, J. A. Nadel and H. A. Boushey, *American Review of Respiratory Disease* **1980**, 122, 873-878.
- [48] K. Hirai, T. Yamazaki, K. Okada, S. Furuta and K. Kubo, *Internal Medicine* **2000**, 39, 401-403.
- [49] W. G. Kreyling, M. Semmler-Behnke and W. Möller, *Journal of Nanoparticle Research* **2006**, 8, 543-562.
- [50] *BIA-Report 7/2003 Workshop "Ultrafeine Aerosole am Arbeitsplatz"*, **2003**.
- [51] A. Nel, T. Xia, L. Madler and N. Li, *Science* **2006**, 311, 622-627.
- [52] G. Oberdorster, E. Oberdorster and J. Oberdorster, *Environmental Health Perspectives* **2005**, 113, 823-839.
- [53] E. Plinke, G. Wolff and U. v. Arx in *Feuerwerkskörper: Umweltauswirkungen und Sicherheitsaspekte*, **2001**.
- [54] M. Hemmila, M. Hihkio and K. Linnainmaa, *Propellants Explosives Pyrotechnics* **2007**, 32, 415-422.
- [55] Umweltbundesamt, **2007**.
- [56] R. M. Smith and V.-D. Dinh, *Environmental Research* **1975**, 9, 321-331.

- [57] N. Passant in *Emission factors programme Task 1 - Summery of simple desk studies (2003); Appendix 1 - Fireworks briefing note*, AEAT/ENV/R/1421 Issue 1, **2003**.
- [58] A. K. Attri, U. Kumar and V. K. Jain, *Nature* **2001**, 411.
- [59] D. P. Singh, R. Gadi, T. K. Mandal, C. K. Dixit, K. Singh, T. Saud, N. Singh and P. K. Gupta, *Environmental Monitoring and Assessment* **2010**, 169, 1-13.
- [60] S. Sarkar, P. S. Khillare, D. S. Jyethi, A. Hasan and M. Parween, *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 184, 321-330.
- [61] A. Agrawal, V. K. Upadhyay and K. Sachdeva, *Atmospheric Environment* **2011**, 45, 3640-3644.
- [62] B. K. S. a. S. S. R. Mandal, *JEP* **1997**, 17, 850-853.
- [63] Y. Wang, G. Zhuang, C. Xu and Z. An, *Atmospheric Environment* **2007**, 41, 417-431.
- [64] K. L. Kosanke, R. C. Dujay and B. Kosanke, *Journal of Forensic Sciences* **2003**, 48, 531-537.
- [65] K. L. Kosanke, R. C. Dujay and B. J. Kosanke, *Journal of Forensic Sciences* **2006**, 51, 296-302.
- [66] K. J. Godri, D. C. Green, G. W. Fuller, M. Dall'Osto, D. C. Beddows, F. J. Kelly, R. M. Harrison and I. S. Mudway, *Environmental Science & Technology* **2010**, 44, 8295-8301.
- [67] M. Zhang, X. Wang, J. Chen, T. Cheng, T. Wang, X. Yang, Y. Gong, F. Geng and C. Chen, *Atmospheric Environment* **2010**, 44, 5191-5198.
- [68] G. Croteau, R. Dills, M. Beaudreau and M. Davis, *Atmospheric Environment* **2010**, 44, 3295-3303.
- [69] A. Joly, A. Smargiassi, T. Kosatsky, M. Fournier, E. Dabek-Zlotorzynska, V. Celo, D. Mathieu, R. Servranckx, R. D'Amours, A. Malo and J. Brook, *Atmospheric Environment* **2010**, 44, 4325-4329.
- [70] R. Vecchi, V. Bernardoni, D. Cricchio, A. D'Alessandro, P. Fermo, F. Lucarelli, S. Nava, A. Piazzalunga and G. Valli, *Atmospheric Environment* **2008**, 42, 1121-1132.
- [71] D. van der Kamp, I. McKendry, M. Wong and R. Stull, *Atmospheric Environment* **2008**, 42, 7174-7178.
- [72] G. Steinhauser, J. H. Sterba, M. Foster, F. Grass and M. Bichler, *Atmospheric Environment* **2008**, 42, 8616-8622.
- [73] R. T. Wilkin, D. D. Fine and N. G. Burnett, *Environmental Science & Technology* **2007**, 41, 6.
- [74] J. Munster, G. N. Hanson, W. A. Jackson and S. Rajagopalan, *Water Air and Soil Pollution* **2009**, 198, 149-153.

8. Literatur

- [75] Y. Shi, N. Zhang, J. Gao, X. Li and Y. Cai, *Atmospheric Environment* **2011**, *45*, 1323-1327.
- [76] J. Nicolas, E. Yubero, N. Galindo, J. Gimenez, R. Castaner, A. Carratala, J. Crespo and C. Pastor, *Journal of Environmental Monitoring* **2009**, *11*, 394-399.
- [77] T. Moreno, X. Querol, A. Alastuey, F. Amato, J. Pey, M. Pandolfi, N. Kuenzli, L. Bouso, M. Rivera and W. Gibbons, *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *183*, 945-949.
- [78] D. Majumdar and P. Nema, *Journal of Scientific & Industrial Research* **2011**, *70*, 225-229.
- [79] E. Vermeij, W. Duvalois, R. Webb and M. Koeberg, *Forensic Science International* **2009**, *186*, 68-74.
- [80] A. Lohmann in *Grundlagen der sicherheitstechnischen Bewertung der Verbrennungsprodukte von pyrotechnischen Gegenständen bei der Anwendung in Theatern und anderen Versammlungsstätten*, Technische Fachhochschule Berlin, Diplomarbeit, **1993**.
- [81] M. Rossol, *Journal of Pyrotechnics* **1996**, *8*.
- [82] D. D. Dutcher, K. D. Perry, T. A. Cahill and S. A. Copeland, *Air & Waste Manage. Assoc.* **1999**, *49*, 156-160.
- [83] C. Rappe, *Chemosphere* **1993**, *27*, 211-225.
- [84] P. Dyke, P. Coleman and R. James, *Chemosphere* **1997**, *34*, 1191-1201.
- [85] O. Fleischer, H. Wichmann and W. Lorenz, *Chemosphere* **1999**, *39*, 925-932.
- [86] M. Zander, *Polycyclische Aromaten*, Teubner Studienbücher, **1995**.
- [87] G. grimmer, *Environmental Carcinogens: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, CRC Press, **1983**.
- [88] F. D. Kopinke, B. Ondruschka, G. Zimmermann and J. Dermietzel, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1988**, *13*, 259-275.
- [89] G. Zimmermann, M. Remmler, B. Ondruschka, F. D. Kopinke and B. Olk, *Chemische Berichte-Recueil* **1988**, *121*, 1855-1860.
- [90] R. K. Wolff, J. D. Sun, E. B. Barr, S. J. Rothenberg and H. C. Yeh, *Journal of Toxicology and Environmental Health* **1989**, *26*, 309-325.
- [91] J. D. Sun and J. G. Dent, *Chemico-Biological Interactions* **1980**, *32*, 41-61.
- [92] *ISO 15736: Ships and marine technology - Pyrotechnic life-saving appliances - Testing, inspection and marketing of production units*, **2006**.
- [93] <http://www.tour-blog.de/2009/03/Spatzen/Berlin%203%203000.jpg>; 07.04.2011.
- [94] J. Krooss, U. Siemers, P. Stolz, N. Weis and K. D. Clausnitzer, *Gefahrstoffe Reinhaltung Der Luft* **1997**, *57*, 357-362.

- [95] A. Zenger, A. Ruhling, W. Bachlin and A. Lohmeyer, *Staub Reinhaltung Der Luft* **1994**, 54, 51-54.
- [96] BGIA, *BGIA- Report* **2005**, 5/2005, 20.
- [97] *Bedinungsanleitung GASMET™ DX4000N FT-IR Gas Analysator tragbar*, **2006**.
- [98] *Datenblatt Scanning Mobility Particle Sizer™ Spectrometers*, TSI Incorporated.
- [99] *Datenblatt Model 3091 Fast Mobility Particle Sizer™ Spectrometer*.
- [100] *Datenblatt Optical Particle Counter (OPC) 1.108*, **2011**.
- [101] *DLPI USER MANUAL ver. 3.60*, **2009**.
- [102] *Datenblatt Verdünnungssysteme für Aerosole Serien DIL, DDS und HDS*.