

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungskennzahl 3708 95 301
UBA-FB 001743

**Erfassung der Zahl feiner und
ultrafeiner Partikel aus Bürogeräten
während der Druckphase zur
Entwicklung eines Prüfverfahrens für
das Umweltzeichen Blauer Engel für
Bürogeräte mit Druckfunktion**

Kurzfassung

von

Dr. Mathias Barthel

Dr. Stefan Seeger

Dipl.-Ing. Monika Rothhardt

Dr. Olaf Wilke

Dr. Wolfgang Horn

Elevtheria Juritsch

Dr. Oliver Hahn

Dr. Oliver Jann

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

UMWELTBUNDESAMT

Diese Publikation ist ausschließlich als Download unter <http://www.uba.de/uba-info-medien/4566.html> verfügbar. Hier finden Sie auch den kompletten Band sowie eine englische Fassung.

Die in der Studie geäußerten Ansichten und Meinungen müssen nicht mit denen des Herausgebers übereinstimmen.

ISSN 1862-4804

Durchführung
der Studie: Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Fabeckstr. 44-46
12203 Berlin

Abschlussdatum: August 2011

Herausgeber: Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel.: 0340/2103-0
Telefax: 0340/2103 2285
E-Mail: info@umweltbundesamt.de
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>
<http://fuer-mensch-und-umwelt.de/>

Redaktion: Fachgebiet III 1.3 Ökodesign, Umweltkennzeichnung,
Umweltfreundliche Beschaffung
Dr. Jörn-Uwe Thurner

Dessau-Roßlau, August 2013

Vor dem Hintergrund der anhaltenden öffentlichen Diskussion um mögliche gesundheitliche Risiken von Ultrafein- und Feinstaubemissionen aus Bürogeräten mit Laserdruckfunktion (LPD, Laser Printing Device) wurde vom Umweltbundesamt ein Forschungsvorhaben zur Entwicklung einer Prüfprozedur für die Quantifizierung der emittierten Partikel durch Zählung unter Standardbedingungen in Emissionsmesskammern, sowie zur physikalischen und chemischen Charakterisierung dieser Aerosole initiiert. Als Ergebnis konnte die Partikelzählung in den Entwurf des Prüfverfahrens für die Bestimmung von Emissionen (RAL-UZ-122, Anhang S-M) des Umweltzeichens ‚Blauer Engel‘ für Bürogeräte sowie in den Prüfstandards ECMA-328 und den Entwurf der ISO/IEC 28360 integriert werden. Die Methode wurde in einem internationalen Ringversuch erfolgreich getestet. Auf dieser Basis können Vergabekriterien und -werte für die Emission von Fein- und Ultrafeinpartikeln im Rahmen der Vergabe des Umweltzeichens Blauer Engel vereinbart und Produktprüfungen vorgenommen werden.

Im zweiten Themenschwerpunkt wurden an einem Gerätepool die Partikelemissionen chemisch analysiert. Durch eine Kombination von Aerosolbeprobungsmethoden und Analyseverfahren konnten Partikelemissionsquellen identifiziert werden. Die ermittelten Quantitäten, Größenverteilungen, chemischen Zusammensetzungen und Quellen liefern einen Beitrag zur detaillierten Beschreibung der Aerosolemissionen und schaffen eine Grundlage für eine Bewertung im Vergleich mit anderen Aerosolemissionsquellen. Diesem Projekt gingen zwei von der BAM-Fachgruppe 4.2 bearbeitete Forschungsvorhaben voraus, deren Ergebnisse bereits in der Reihe UBA-Texte unter den Nummern 71/03 sowie 35/08 veröffentlicht wurden.

Die aktuell (im Jahr 2011) gültige Version der Vergabegrundlage RAL-UZ-122 behandelt unter anderem die Emissionen von TVOC, Ozon, Benzol, Styrol und gravimetrisch messbarem Staub unter standardisierten Bedingungen in Emissionsmesskammern. Für die Integration der anzahlbasierten Messung von Partikelemissionen mussten u. A. die folgenden Aspekte im Rahmen eines Untersuchungsprogramms abgeklärt werden:

- Klärung der Einflüsse methodischer Faktoren: Messungen mit verschiedenen Aerosolmessgeräten und in Emissionsmesskammern unterschiedlicher Größe und Art
- Vergleich von Druckern mit unterschiedlichem Emissionsverhalten
- Vergleich unterschiedlicher Methoden der Datenauswertung

Für die Untersuchungen wurde ein Referenzpool von ausgewählten Druckgeräten gebildet, deren wichtigste technische Parameter in Tabelle Z1 aufgeführt sind.

Tabelle Z1: Referenzpool für Bürogeräte

LPD	Typ	Hersteller	Volumen (m ³)	Druckgeschwindigkeit (Seiten/Minute)		Lüftungstyp
				f	s/w	
1	Drucker	A	0,09	20	20	k. A.
2	MFD	B	0,09	5	24	k. A.
3	Drucker	C	0,04	-	25	Blower
4	Drucker	A	0,05	-	32	Sauger
5	Drucker	D	0,04	-	18	Blower
6	Drucker	E	0,05	7,5	7,5	k. A.
7	Drucker	B	0,08	-	33	Blower
8	Drucker	F	0,09	21	21	Blower
9	Drucker	G	0,03	-	23	Blower
10	MFD	A	0,11	-	21	Blower

MFD: Multifunktionsgerät; A,B,C,D,E,F,G: Herstellercode

Die Poolgeräte wurden ab Frühjahr 2009 beschafft. Im Pool sind sieben Hersteller vertreten. Der Pool repräsentiert neuere Fusertechniken und Toner Systeme. Eine individuelle Analyse der in den Poolgeräten vorhandenen Fusertechniken und Toner Systeme wurde im Rahmen des Vorhabens nicht durchgeführt. Die Geräte haben kleinere bis mittlere Volumina und Leistungen. Sie erfüllen alle die Voraussetzungen der geltenden RAL-UZ-122 zur Prüfung in einer 1 m³-Kammer. Den Lüftungstyp *Blower* kennzeichnet ein aktiver Luftausstoß aus mindestens einer Gehäuseöffnung durch einen Ventilator. Entsprechend wird beim Lüftungstyp *Sauger* an mindestens einer Gehäuseöffnung aktiv über einen Ventilator Luft angesaugt. Bei den mit k. A. gekennzeichneten Geräten konnte der Lüftungstyp ohne Öffnung des Gehäuses nicht festgestellt werden.

Modellbildung:

Im Laserdruckprozess gelangen schwarze und/oder farbige Tonerpulver mit typischen Korngrößen oberhalb 1 µm aus den Tonerkartuschen durch elektrische Aufladung auf das Papier. Dadurch entsteht das Druckbild welches unmittelbar anschließend auf dem Papier in der sogenannten Fixiereinheit thermisch bei ca. 150-200 °C fixiert wird. Damit verbunden sind das Aufschmelzen des aufgetragenen Tonerpulvers, eine erhebliche thermische und mechanische Einwirkung auf das Papier sowie die Aufheizung einiger Bauteile des Laserdruckers, wie z. B. Fixiereinheit, Transportwalzen etc.. Während des

Druckvorgangs werden volatile Substanzen verdampft und als Gase freigesetzt, einige dieser Gase bilden dann durch Abkühlung und Rekondensation Partikel. Durch den in Laserdrucksystemen vorhandenen Luftstrom werden die Partikel als Aerosole aus den Gehäusen heraus transportiert und gelangen in die Umgebung.

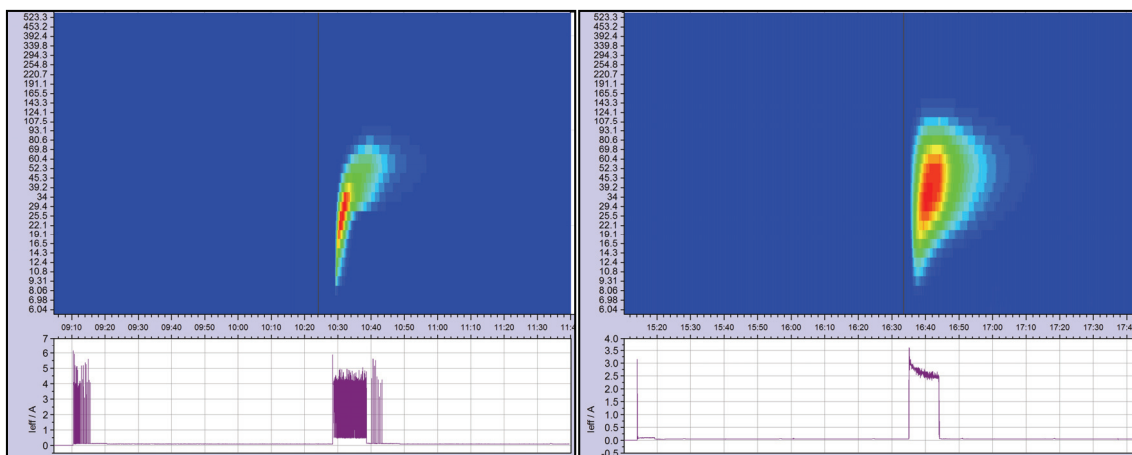
Die Aerosolemissionen der LPD des Gerätepools wurden mehrfach unter vergleichbaren Bedingungen in Emissionsmesskammern mit 1 und 5 m³ Volumen und mit verschiedenen Aerosolmessgeräten gemessen. Hierbei wurden zeitabhängig sowohl akkumulierte Partikelanzahlkonzentrationen als auch Größenverteilungen der Anzahlkonzentration von Partikeln bis 20 µm Durchmesser erfasst. Bei sämtlichen Messungen wurde vorkonditioniertes Büropapier nur einer Sorte sowie ausschließlich OEM-Tonerkartuschen verwendet.

Physikalische Analyse der Partikelemissionen:

Partikelemissionen aus LPD unterscheiden sich hinsichtlich Zeitverlauf, Anzahl und Größenverteilung erheblich voneinander. Diese Unterschiede sind nicht bedingt durch methodische Faktoren und Randbedingungen der Messungen wie z.B. Kammergröße, Luftwechsel, Aerosolmessgerätetypen, sondern reflektieren in erster Linie intrinsische Produkteigenschaften der LPD. Die Abbildung Z1 zeigt exemplarisch zwei unterschiedliche Partikelemissionsspektren, jeweils aufgezeichnet während der Bereitschafts- und Druckphase (Definitionen siehe unten).

Die aus LPD emittierten Partikel haben Durchmesser unterhalb 300 nm. Beiträge oberhalb 300 nm Partikeldurchmesser zur Gesamtzahl emittierter Partikel liegen ausnahmslos im Bereich der Nachweisgrenze der eingesetzten zählenden Aerosolmessverfahren und können bei anzahlbasierter Betrachtung vernachlässigt werden. Insbesondere wurden im untersuchten Pool generell keine Beiträge im Größenbereich ab 1 µm zur Partikelanzahlkonzentration nachgewiesen. Damit ist Tonerpulver mit typischen Durchmessern > 1 µm in von LPD emittierten Aerosolen als Partikelfraktion nicht nachweisbar. Dieser Befund bestätigt frühere Ergebnisse der BAM, die an einer größeren Auswahl an Bürogeräten ermittelt wurden.

Die Partikelemissionen sind bezüglich Zeitverläufen, Größenverteilungen und Anzahlkonzentrationen gut reproduzierbar, wenn die im Prüfverfahren im Detail festgelegten Konditionierungsschritte und Randbedingungen eingehalten werden. Die Streuung der quantitativen Ergebnisse ist LPD-typenabhängig.



LPD7, Spektrentyp 1

LPD10, Spektrentyp 2

Vertikale Achsen oben: Partikeldurchmesser D_p [nm] in 32 logarithmisch verteilten Partikelgrößenklassen, Partikelanzahlkonzentration: lineare Farbkodierung, dunkelblau kleinste Werte, rot höchste Werte. Horizontale Achsen: Zeit [hh:mm]. Vertikale Achsen unten: Stromaufnahme [Ampere].

Abbildung Z1: Partikelgrößenspektren von LPD7 und LPD10

Ein Messgerätevergleich ergab eine gute Übereinstimmung von Butanol-Kondensationspartikelzählern (B-CPC) und sogenannten Fast Sizern (wie z.B. EEPS, FMPS). Wasserbasierte CPCs (W-CPC) zeigen für die Aerosole aus LPD eine partiell eingeschränkte Zähleffizienz. Sie sind deshalb nicht zur Verwendung im Prüfverfahren vorgesehen.

Prüfverfahren und Bewertungskriterien:

Die beobachteten unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen und ihre raschen zeitlichen Veränderungen machen ein nach Partikelgrößenklassen differenzierendes Bewertungskriterium nicht sinnvoll. Als primäre Messgröße wird daher die akkumulierten Partikelanzahlkonzentration $C_p(t)$ in einem Partikelgrößenbereich betrachtet, der mindestens das für die Partikelemission aus LPD relevante Größenintervall 7-300 nm umfasst. Im Vorhaben wurde ein quantitatives Auswerteverfahren auf Basis der primären Messgröße $C_p(t)$ entwickelt. Dieser Vorschlag wurde von der BAM bereits während der Projektlaufzeit in das Technical Committee TC38 „Product-related environmental attributes / TG1 „Chemical Emissions“ des Industrieverbands ECMA eingebracht, dort beraten und nach Modifizierungen im Dezember 2010 als Standard ECMA 328 „Determination of Chemical Emission Rates from Electronic Equipment (5th edition)“ verabschiedet. Der zum Abschluss des UFOPLAN-Vorhabens vorgelegte Entwurf des Prüfverfahrens RAL-UZ-122, Anhang S-M ist in wesentlichen Teilen mit ECMA 328 harmonisiert, enthält jedoch für die Prüfungen im Rahmen des Blauen Engels sinnvolle spezifische Optionen und Vereinfachungen.

Die Integration der Partikelemissionsmessung in RAL-UZ-122, Anhang S-M sowie in ECMA 328 war als Ergänzung des Prüfkatalogs unter Beibehaltung des bisherigen Prüfablaufs für chemische Emissionen möglich. Eine separate Messung der Partikelemission ist daher nicht erforderlich. Das Auswerteverfahren für die Partikelemission nach RAL-UZ 122, Anhang S-M berechnet aus der primären Messgröße die Anzahl der in der Druckphase emittierten Partikel, TP , als primäre Vergleichsgröße für die Quantifizierung von Partikelemissionen. Hierbei werden das Volumen der Prüfkammer sowie Partikelverluste durch Luftwechsel und andere Prozesse berücksichtigt. Zum Vergleich mit einem Prüfwert kann TP auf die Zahl der gedruckten Seiten bezogen werden, dadurch ist die Vergleichsgröße TP/pp [-] definiert (pp steht hier für den englischen Ausdruck printed page). Im Entwurf des Prüfverfahrens RAL-UZ-122, Anhang S-M wird die Standarddruckdauer von 10 Minuten als Bezugsgröße verwendet, dadurch wird als Vergleichsgröße die mittlere Rate PER_{10} [Partikel pro 10 Minuten Druckdauer] gebildet. Die Ableitung weiterer Vergleichsgrößen auf der Basis von TP ist prinzipiell möglich. In Abbildung Z2 ist die Integration der Partikelemissionsmessung in den Prüfablauf nach RAL-UZ-122, Anhang S-M dargestellt.

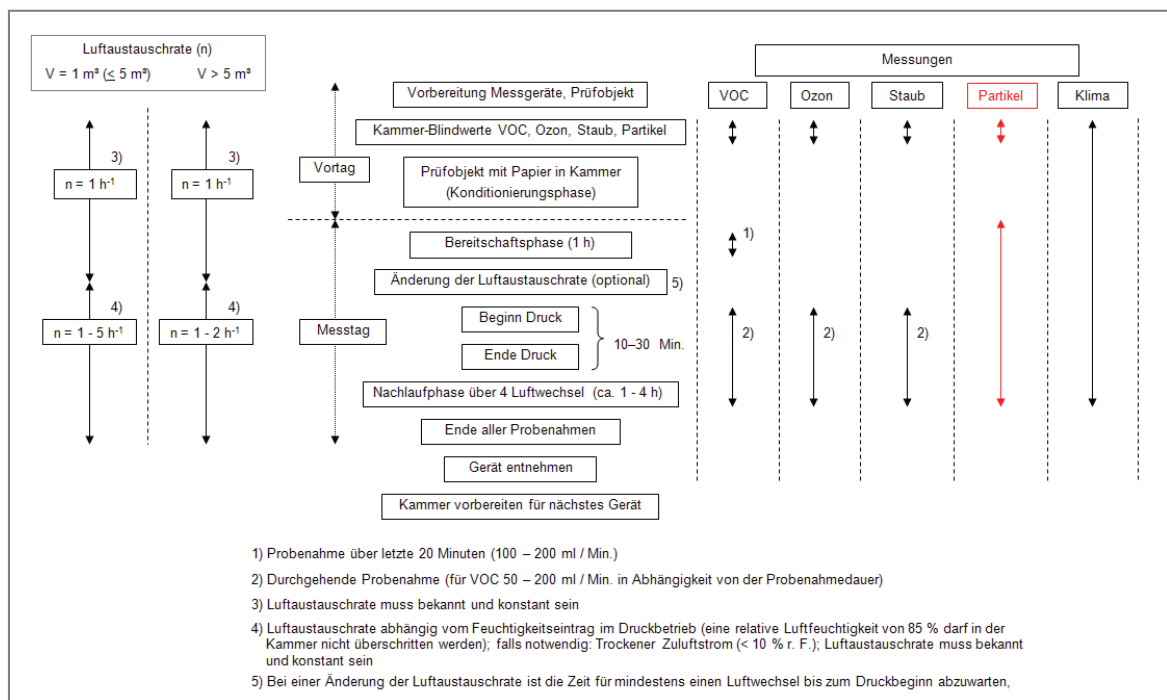


Abbildung Z2: Integration der Partikelemissionsmessung (rot) in den Prüfablauf nach RAL-UZ-122, Anhang S-M

Die Tabelle Z2 zeigt die Ergebnisse der Partikelemissionsmessungen im Pool für die Vergleichsgröße PER_{10} . Die Poolgeräte konnten anhand des Prüf- und Auswerteschemas in ihrem Partikelemissionsverhalten signifikant unterschieden werden. Die prakti-

sche Durchführbarkeit der Prüfung und der Auswertung wurde durch einen internationalen Ringversuch mit 6 Teilnehmern und zwei LPD aus dem Gerätepool des Projekts bestätigt. Ein weiteres Ergebnis des Ringversuchs ist die gute Vergleichbarkeit der quantitativen Ergebnisse.

Tabelle Z2: Ergebnisse der Partikelemissionsmessungen für die Vergleichsgröße PER_{10} [Partikel/10 Minuten]

LPD	1		2		3	4	5	6		7	8		9	10
PER_{10}	s/w	f	s/w	f	s/w	s/w	s/w	s/w	f	s/w	s/w	f	s/w	s/w
arithm. Mittelwert	2,2E11	7,6E11	2,8E11	8,7E11	2,9E12	1,2E12	6,4E11	2,3E9	3,0E9	1,0E12	9,1E11	1E12	5,2E11	1,2E11

fett : Extremwerte

Ergebniszusammenfassung – Chemische Analyse der Partikelemissionen:

Die luftgetragenen partikulären Emissionen der untersuchten LPD wurden jeweils mit Hilfe eines 13-stufigen Kaskadenimpaktors aus dem Aerosol abgeschieden und so einer größenabhängigen qualitativen chemischen Analyse zugänglich gemacht. Die Analyse erfolgte durch Kombination der komplementären Verfahren Micro-Röntgenfluoreszenzspektroskopie (μ XRF, sensitiv auf Elemente) und Thermodesorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (TD-GC-MS, sensitiv auf volatile organische Substanzen).

Die XRF-Analyse identifizierte die Elemente Silizium (Si), Schwefel (S), Chlor (Cl), Calcium (Ca), Titan (Ti), Chrom (Cr), Eisen (Fe), Brom (Br) und Spuren von Nickel (Ni) und Zink (Zn) als Bestandteile der Aerosole von Laserdrucksystemen. Die Untersuchung von Papier, Toner und strukturellen Komponenten mittels XRF führte zur Zuordnung einiger Elemente zu potentiellen Partikelquellen: So werden die Ca-haltigen Aerosolbestandteile in erster Linie dem Papierabrieb zugeschrieben, während Si-, Cr-, Fe-, Ni- und Zn-Aerosolbestandteile Tonern zugeordnet werden. Si-Aerosolbestandteile aus Siloxanen werden vermutet. Der Nachweis substantieller Konzentrationen von Brom (Br) in den strukturellen Komponenten der Drucker legt einen Zusammenhang bromierter Flammschutzmittel mit den Br-Anteilen in zwei der zehn untersuchten Aerosole nahe.

Im Rahmen der GC-MS-Analysen konnten vor allem Alkane, Alkene, Siloxane, Phthalate und Ester als Aerosolbestandteile identifiziert werden. Im Aerosol eines Druckers wurde eine bromierte Verbindung nachgewiesen.

Die Untersuchungen der am Druckprozess beteiligten Materialien ermöglicht eine Zuordnung der beobachteten SVOCs zu einzelnen Quellen: während langkettige Alkane ($C_{20} - C_{36}$) vornehmlich im Toner wiedergefunden wurden, konnten langkettige Ester als Bestandteil des Papiers identifiziert werden. Außerdem wurden hier Alkene mit Kettenlängen von $C_{18} - C_{22}$ nachgewiesen, die teilweise auch in den Aerosolen auftreten. Als Ursprung der Phthalate werden die Kunststoffteile vermutet, während der Nachweis von Siloxanen ihrer Verwendung als Schmiermittel zugeschrieben wird. In beiden Fällen konnte jedoch kein eindeutiger Beleg dieser Zuordnung erfolgen.

In den strukturellen Komponenten wurden bromierte Verbindungen gefunden, die im Zusammenhang mit einer Verwendung als bromierte Flammschutzmittel gesehen werden und ursächlich für die im Aerosol nachgewiesene Verbindung sein können. Eine abschließende Bewertung kann anhand der Datenlage nicht erfolgen.

Untersuchungen zur Volatilität der deponierten Partikel führten zur Identifizierung nicht-volatiler Rückstände nach Erhitzen des Aerosols auf 400 °C. In Kombination mit den Kenntnissen zur Elementzusammensetzung der partikulären Emissionen lässt sich ein Anteil solider anorganischer Partikel an der Gesamtpartikelzahl in der Größenordnung um 1 % ableiten.

Tabelle Z3: Größenaufgelöste Ergebnisse der XRF-Analyse von Aerosolen der untersuchten Geräte

d_{50} (nm)	30	60				100				160			270		
LPD 1						Ca*									
LPD 2		Ca*	Cr	Fe	Ni*										
LPD 3		Ca*													
LPD 4										Ca*					
LPD 5	Ca	Ca				Ca*									
LPD 6															
LPD 7		Si*	S*	Ca	Br*	Si	S	Cl	Ca	Si	S	Cl*			
						Cr*	Fe*	Zn*	Br	Ca	Zn*	Br			
LPD 8						Si				Si	Ca		Si	Cl*	Ca
												Ti*	Fe		
LPD 9		Cl*	Fe	Br*	Si	Cl*	Ca	Ca	Ca	Ti*					
					Ti*	Fe	Br	Fe*	Br*						
LPD 10		Ca*				Ca				Ca*					

*Element nur in Spuren nachweisbar; leere Zellen: Konzentrationen unter der Nachweisgrenze.
Zuordnung zu Quellen: Papier (blau), Toner (grün), strukturelle Komponenten (gelb)

Tab. Z4: XRF-Ergebnisse von vier untersuchten Toner-Proben

Tonerproben von LDP	XRF Ergebnisse der Toner-Proben
3	Si, Sn, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe
5	Si, Sn, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn
7	Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zn
9	Si, Ca, Ti, Cr, Fe

Tab. Z5: XRF-Ergebnisse von vier untersuchten Toner-Proben

Tonerproben von LPD:	GC-MS-Ergebnisse
1	Benzoldicarboxylsäureester, Aromaten, 1-Heptacosanol, Alkane (C ₂₁ – C ₃₅)
2	Styrol, Propensäureester, Benzaldehyd, 1-Dodecen, 1-Chloro-Dodecan, Benzophenon, Alkane (C ₁₆ – C ₃₂)
3	Phenol, Acetophenon, Biphenyl, Alkane (C ₁₅ – C ₃₄), Benzoesäureester, Aromaten
4	Aromat, Benzylpropionsäureester, Alkane (C ₂₉ – C ₃₆)
5	1-Octanol, Phenoxypropanol, Aromaten, Alkane (C ₂₀ – C ₃₂)
6	Styrol, Aromaten, Alkane (C ₂₄ – C ₃₅)
7	2-Allylphenol, Benzoldicarboxylsäureester, Terephthalsäureester, Alkane (C ₂₂ – C ₂₈)
8	1-Tridecen, Cyclododecan, Ether, C ₂₁ -Alkan, Propensäureester, Squalan, C ₂₄ -Alken
9	Cyclohexadecan, Hexadecansäure, Aromat, Propensäureester, C ₂₇ -Alkan, Squalen, Cholesterol
10	Acetophenon, Butensäureester, Aromaten, Alkane (C ₂₉ – C ₃₅)