

TEXTE 71/2003

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 201 95 311/02
UBA-FB 000510

Entwicklung einer Prüfmethode und Untersuchungen zur Begrenzung von Emissionen aus Druckern und Kopiergeräten im Rahmen der Umweltzeichen- vergabe

**Dr. Oliver Jann
Jens Rockstroh
Dr. Olaf Wilke
Reinhard Noske
Doris Brödner
Uwe Schneider
Dr. Wolfgang Horn**

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin

Kurzfassung

Kurzfassung

Im Rahmen dieses UFOPLAN - Vorhabens wurde das Emissionsverhalten von neun unterschiedliche Kopierern und Druckern untersucht. Hierbei sind neben der Bestimmung von Staub- und Ozonemissionen besonders VOC-Emissionen einbezogen. Hintergrund der Untersuchungen war die anstehende Überarbeitung der bestehenden Umweltzeichenvergabegrundlagen („Blauer Engel“) für Kopierer (RAL-UZ 62) und Drucker (RAL-UZ 85) und das neue Umweltzeichen für Multifunktionsgeräte (RAL-UZ 114). In den bestehenden Vergabegrundlagen sind hinsichtlich der stofflichen Emissionen bereits Anforderungen an Ozon-, Staub- und Styrolemissionen gestellt. Das zugrundeliegende Prüfverfahren entsprach jedoch nicht mehr den heute geltenden Anforderungen die bei Emissionsmessungen an Materialien, Produkte und Geräte zu stellen sind. Darüber hinaus wurde in der letzten Zeit das Emissionsverhalten von Hardcopygeräten konträr diskutiert, basierend unter anderem auf der Anwendung unterschiedlicher, nicht vergleichbarer Prüfmethoden. Aus diesem Grund war ein neues Prüfverfahren zu entwickeln, mit dem eine zuverlässige, reproduzierbare Ermittlung von Staub-, Ozon- und VOC - Emissionsraten möglich ist. Grundlage stellte der von der ECMA (European Computer Manufacturer Association) erarbeitete ECMA-Standard 328 dar, der auf dynamischen Kammermessungen basiert.

Für die Untersuchungen wurden Emissionsmesskammern mit Volumina von 1 m³ (zwei Typen) (Abb. K1) und 20 m³ (Abb. K2) eingesetzt, um den Größenbereich von Tisch- bis zu Standgeräten abdecken zu können.

Die Analyse der Prüfkammerluft erfolgte für Ozon mit einem Ozonanalysator nach dem Chemilumineszenzprinzip. Die Staubbestimmung erfolgte durch Probenahme auf einem Staubfilter mit anschließender gravimetrischer Auswertung unter Feuchtekorrektur. Die VOC - Bestimmung wurde mittels Probenahme auf Tenax als Adsorbens, anschließender Thermodesorption und nachfolgender Gaschromatographie / Massenspektrometrie (GC/MS) durchgeführt. Ergänzend wurde eine Klima- und Stromverbrauchsaufzeichnung vorgenommen.

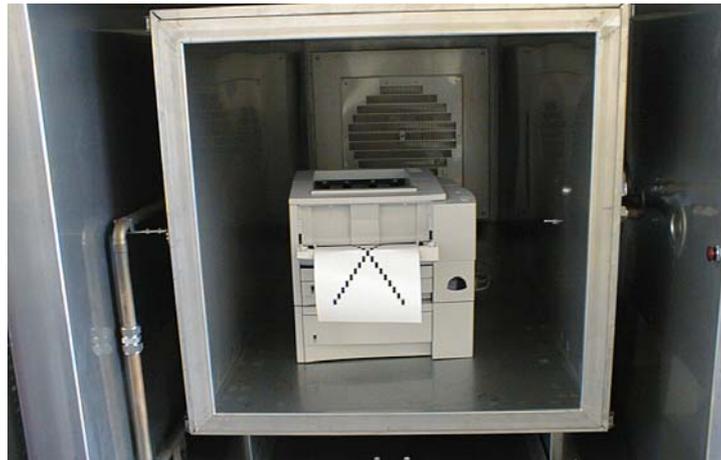


Abbildung K 1: Bild der 1 m³-Emissionsmesskammer Typ B, beladen mit einem untersuchten Drucker



Abbildung K 2: Bild der 20 m³-Emissionsmesskammer, beladen mit einem untersuchten Kopierer

Mittels der Klimaaufzeichnungen konnte das Problem des Wassereintrages aus dem Papier in die Kammerluft während des Druckprozesses dokumentiert werden. Wegen der bei Anwendung kleiner Kammern bis zur Kondensation führenden Luftfeuchtigkeiten (Abb. K3), welche eine zuverlässige Bestimmung von Emissionsraten der Geräte unmöglich machen, wurden für das zu erarbeitende Prüfverfahren eine Reihe von Schlussfolgerungen gezogen:

- In kleinen Kammern ($\leq 5 \text{ m}^3$) wurde die Luftaustauschrate (n) während des Druckprozesses auf $n = 4 - 5 \text{ h}^{-1}$ erhöht.
- Aus prüftechnischen Gründen ist Frischfaserpapier für die Prüfung einzusetzen, da das verwendete Recyclingpapier eine hohe Wasserabgabe zeigte. Eine erfolgreich durchgeführte vorherige Konditionierung des Recyclingpapiers erwies sich wegen des Zeit- und Geräteaufwands und der befürchteten Ver-

schlechterung der Papierlaufeigenschaften als problematisch. Ferner erschweren Eigenemissionen des Recyclingpapiers im Druckbetrieb, die einwandfreie Zuordnung von Emissionen zum Gerät.

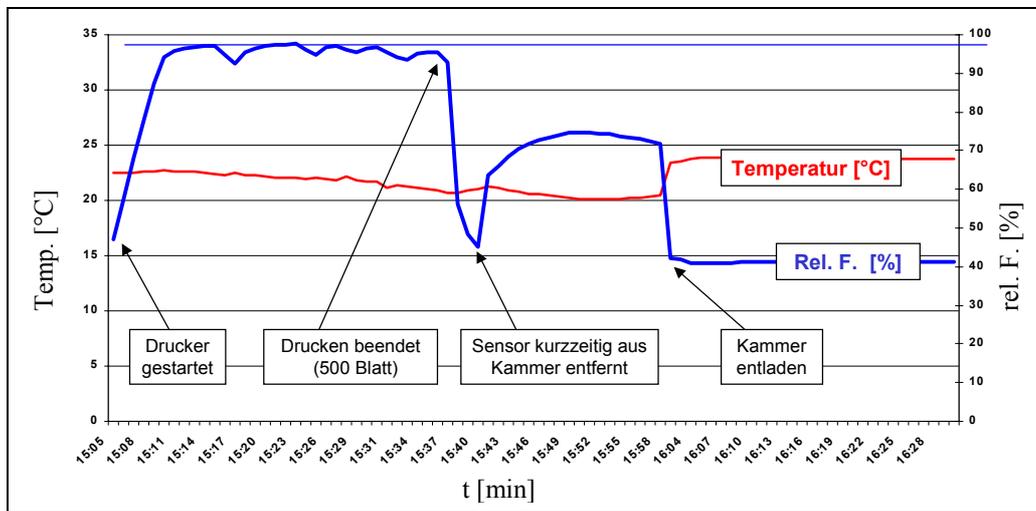


Abbildung K 3: Drucker 0, 1 m³ - Kammer B, Luftwechsel n = 1 h⁻¹, nicht konditioniertes Recyclingpapier

Mittels der genannten Verbesserungen in der Prüfmethode konnte sichergestellt werden, dass die relative Luftfeuchtigkeit in der Kammer stets innerhalb vertretbarer Grenzen blieb, wie beispielhaft in Abbildung K 4 dargestellt.

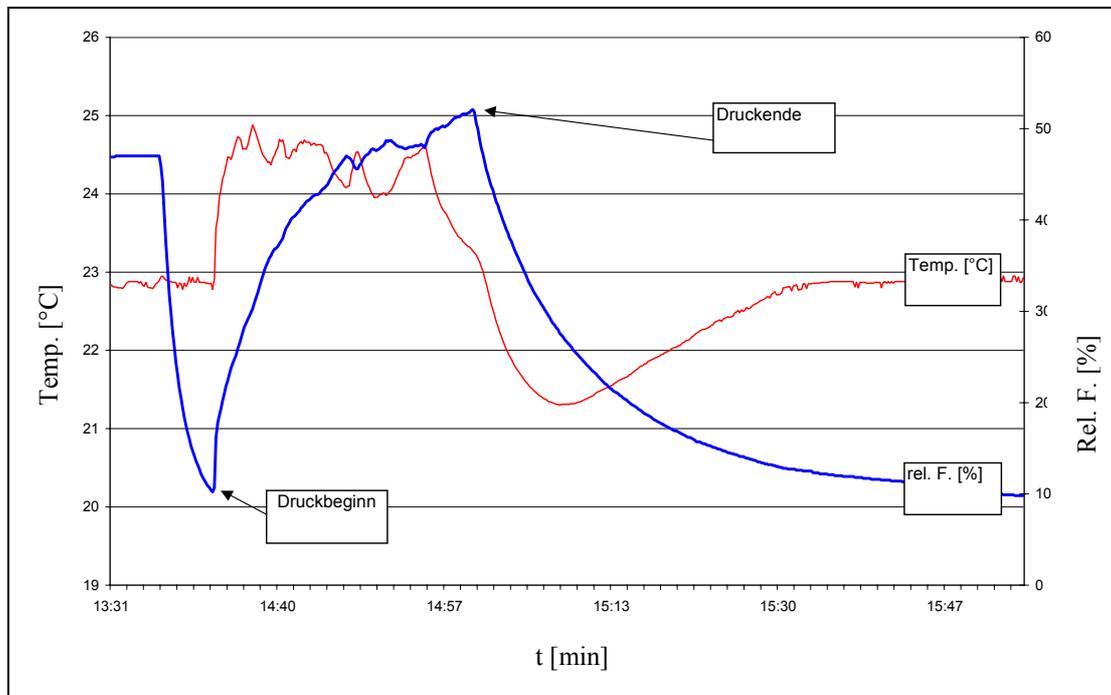


Abbildung K 4: Klimaverlauf während der Druckphase für Gerät 8

Durch die Vorgabe, dass sich während der Prüfung weder Personen in der Emissionsmesskammer aufhalten dürfen, noch diese während der Prüfung geöffnet werden darf, ergab sich aufgrund der Limitierung durch den Papiervorrat bzw. die Papierablagekapazität eine relativ kurze zur Verfügung stehende Druckdauer von rund 15 bis 30 Minuten. Wesentliche Frage war, ob während dieser kurzen Prüfdauer eine zuverlässige Bestimmung von Emissionsraten möglich ist. Es zeigte sich, dass grundsätzlich zwei unterschiedliche Methoden angewendet werden können, die zu vergleichbaren Ergebnissen führen. Eine Methode basiert auf der direkten Berechnung der Emissionsrate aus der in der Kammerluft ermittelten Konzentration, wobei unter bestimmten Bedingungen eine rechnerische Korrektur auf Gleichgewichtsbedingungen (100 %) erfolgen kann, wenn aufgrund der kurzen Messdauer noch keine Gleichgewichtseinstellung erreicht wurde. Die andere Methode basiert auf einer durchgehenden Bestimmung von Beginn der Druckphase, bis zum Ende einer direkt folgenden Nachlaufphase (über mindestens vier Luftwechsel), während derer sich das Gerät noch in der Kammer befindet, aber nicht mehr druckt. Aus Abbildung K 5 ist der Ablaufplan für das entwickelte Prüfverfahren ersichtlich.

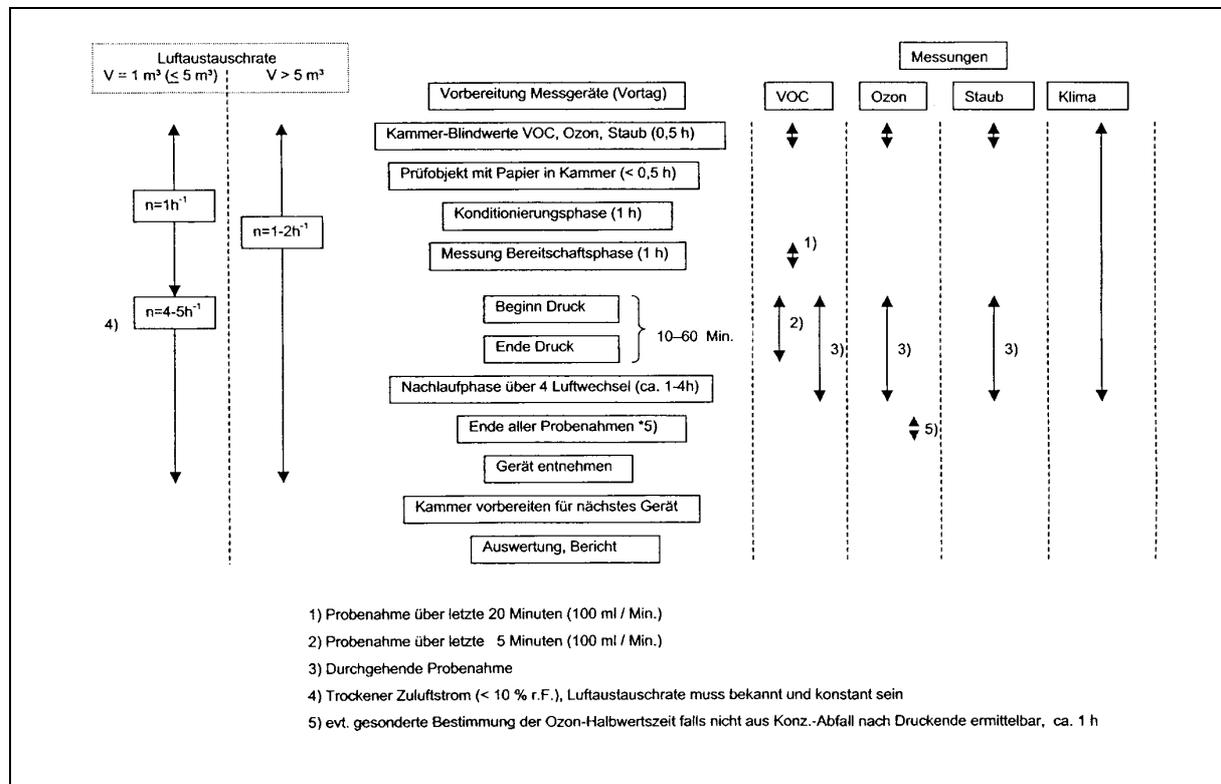


Abbildung K 5: Ablaufplan für das Prüfverfahren für die Bestimmung von Emissionen aus Hardcopygeräten im Rahmen der Umweltzeichenvergabe für Bürogeräte nach RAL-UZ 62, RAL-UZ 85 sowie RAL-UZ 114

Auch wenn sich grundsätzlich eine relativ gute Vergleichbarkeit zwischen unterschiedlichen Auswertemethoden und Emissionsmesskammern gezeigt hat, ist im Prüfverfahren eine Festlegung hinsichtlich der Größenverhältnisse von Gerätevolumen zu Prüfkammervolumen erfolgt. Das bedeutet vereinfacht, dass kleine Geräte, wie z.B. Tischgeräte, in kleinen Kammern, große Standgeräte hingegen in großen Kammern zu untersuchen sind. Auf elektrophotographische Farbgeräte und Tintenstrahldrucker, die nicht Gegenstand der Untersuchungen in diesem Vorhaben waren, ist das Prüfverfahren grundsätzlich übertragbar, doch zunächst versuchsweise anzuwenden.

Nachfolgend sind die Ergebnisse der Emissionsmessungen an den untersuchten Druckern und Kopierern im Überblick dargestellt. Hierbei sind die Messungen ausgewählt, die unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt waren (konditioniertes-Recyclingpapier, ca. 30 Minuten Druckdauer, Geräte „frisch“ in der BAM angekommen).

Bei den in Abb. K 6 dargestellten gravimetrisch ermittelten Staubemissionsraten zeigten sich nur vergleichsweise geringe Unterschiede, die nach den vorliegenden Erkenntnissen im Wesentlichen auf die Emission von Papierstaub zurückzuführen sein dürften.

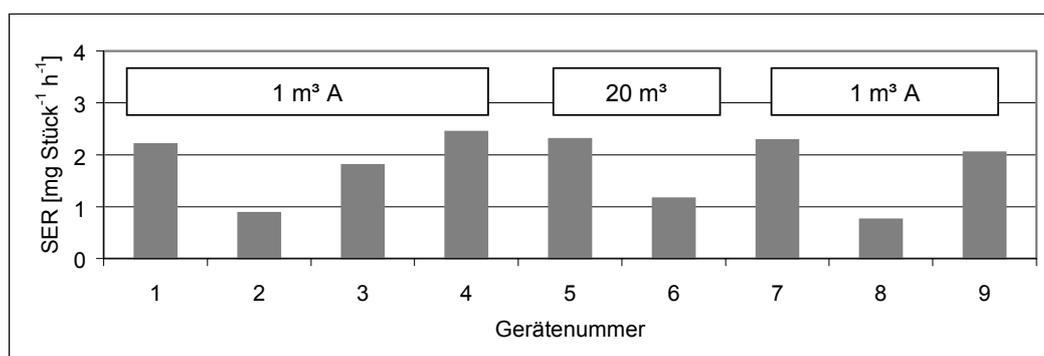


Abbildung K6: Gravimetrisch ermittelte SER_{St} für alle untersuchten Geräte; 1-m³-Kammer A (außer Geräte 5 und 6: 20 m³)

Bei den Ozonemissionen (Abb. K7) ergaben sich hingegen deutliche Unterschiede, die auf der in den Geräten verwendeten unterschiedlichen Aufladetechnologie und dem Vorhandensein effektiver Ozonfilter beruhen.

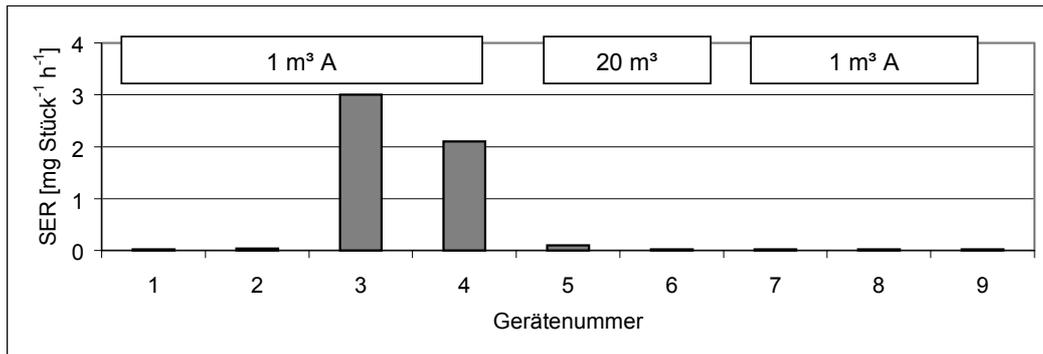


Abbildung K7: SER_{O₃} für alle untersuchten Geräte; 1-m³-Kammer A (außer 5 und 6: 20 m³)

Auch bei den VOC-Emissionen ergaben sich große Unterschiede zwischen den Geräten, sowohl bei der in Abbildung K8 dargestellten Summe (TVOC – Total Volatile Organic Compounds) als auch bei den Einzel - VOC.

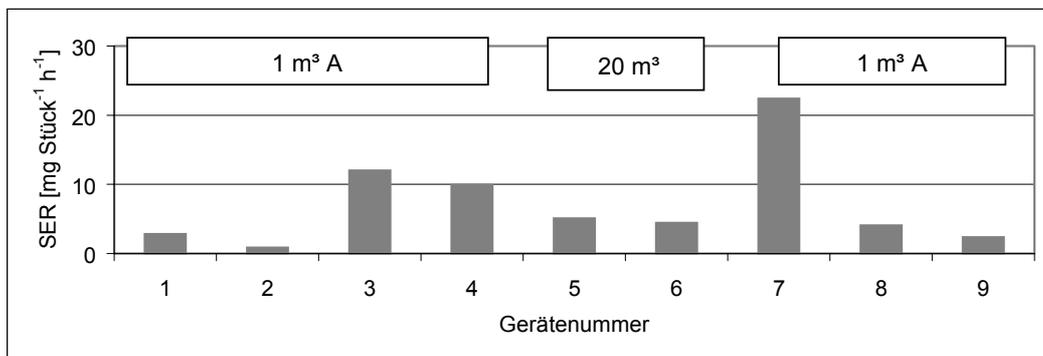


Abbildung K 8: SER_{TVOC} für alle untersuchten Geräte, 1-m³-Kammer A (außer 5 und 6: 20 m³)

Exemplarisch sind für das Gerät 7, das mit Abstand die höchsten VOC-Emissionen aufwies, in Tab. K1 die ermittelten VOC mit den für die einzelnen Betriebsphasen festgestellten Emissionsraten aufgelistet. Besonders hervorzuheben sind neben den identifizierten Hauptsubstanzen wie Hepten und Styrol, eine nicht identifizierte Verbindung, sowie eine Reihe weiterer nicht genau identifizierter Verbindungen, die als „Alkanbuckel“ bezeichnet sind.

Tabelle K1: VOC-Emissionsraten [$\mu\text{g Stück}^{-1} \text{h}^{-1}$] für Gerät 7**

Substanz	Kalt-		Bereitschafts-		Druck- und Nachlaufphase			
	K 1	K 2	B 1	B 2	D 1*	D 2*	N*	D 2
Benzol	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG	< BG
Hepten	177	212	283	221	1148	2036	872	3605
Toluol	15	16	19	16	112	192	48	340
Hexanal	< BG	< BG	< BG	< BG	24	64	20	113
Ethylbenzol	5	6	8	6	56	136	48	241
m, p-Xylol	11	14	19	15	152	384	136	680
Styrol	36	49	70	55	688	1692	568	2996
o-Xylol	4	5	6	5	60	156	72	276
Benzaldehyd	6	7	6	5	60	144	80	255
Phenol	3	1	3	3	8	16	108	28
nicht identifiziert	17	3	31	26	2964	6568	2312	11628
Acetophenon	2	3	2	2	16	40	< BG	71
Alkanbuckel	11	19	< BG	< BG	416	1176	468	2082
Nonanal	5	4	5	4	32	< BG	< BG	< BG
Pentadekan	1	1	1	1	12	< BG	12	< BG
Hexadekan	1	1	1	1	20	56	< BG	99
TVOC	294	341	454	360	5768	12660	4744	22414

Bei den mit * gekennzeichneten Spalten handelt es sich um scheinbare Emissionsraten, da aufgrund der kurzen Druckzeit noch keine Gleichgewichtseinstellung erfolgt ist bzw. auch in der Nachlaufphase keine Gleichgewichtseinstellung vorliegt, sondern die Konzentrationen abnehmen.

Eine Emission von Benzol ließ sich bei keinem Gerät feststellen, im Gegensatz zu Styrol und anderen aromatische Verbindungen, wie Toluol, Xylolen (o-, m-, p-) die bei fast allen Geräten auftraten. Für diese Verbindungen ist der eingesetzte Toner eine mögliche Emissionsquelle, wobei jedoch auch andere Quellen im Gerät in Frage kommen. So wurden beispielsweise bei einem Gerät relativ hohe Toluolemissionen festgestellt, obwohl der im Gerät verwendete Toner nur vergleichsweise geringe Toluolgehalte aufwies. Weitere bei den Geräten häufig festgestellte Verbindungen waren Benzaldehyd, Acetophenon und Phenol, wie auch Hexanal.

Für die Emissionsmessungen wurde ein Rundversuch an vier ausgewählten Geräten durchgeführt, an dem jedoch entgegen der ursprünglichen Planung nur zwei von fünf Prüfinstituten in vollem Umfang teilnehmen konnten, deren Vergleichbarkeit der Ergebnisse aber zufriedenstellend ausfiel.

Ergänzend wurde ein Rundversuch mit vier Prüfinstituten an sechs Tonern durchgeführt, die aus 32 zuvor analysierten Tonern ausgewählt wurden. Hierbei ergab sich,

** Dieses Gerät hat kein Umweltzeichen

trotz Anwendung teilweise unterschiedlicher Headspaceverfahren, eine relativ gute Vergleichbarkeit zwischen den Instituten. Die Toner waren sowohl von Geräteherstellern als auch von Anbietern aufgearbeiteter Tonermodule zur Verfügung gestellt worden.

Die Ergebnisse der Toneranalysen sind Tabelle K2 zu entnehmen, wobei die deutlichen Unterschiede hinsichtlich der gemessenen VOC und deren Konzentration auffallen.

Tabelle K2: Gesamtübersicht über alle 32 untersuchten Toner für ausgewählte und quantifizierte Hauptsubstanzen

Probe	Einwaage [g]	Benzol [mg kg ⁻¹]	Toluol [mg kg ⁻¹]	p,m-Xylol [mg kg ⁻¹]	o-Xylol [mg kg ⁻¹]	n-Propylbenzol [mg kg ⁻¹]	Styrol [mg kg ⁻¹]	Summe [mg kg ⁻¹]
T-01	1,997	-	1,4	-	-	-	4,9	6
T-02	1,998	-	1,0	32	42	1,0	40	120
T-03	2,017	2,6	30	0,8	0,6	7,9	80	120
T-04	2,020	3,2	105	3,4	2,1	28	150	290
T-05	2,024	-	4,6	24	12	42	890	970
T-06	1,809	11	0,8	8,0	8,0	31	180	240
T-07	2,003	-	0,5	-	-	-	19	20
T-08	2,019	28	-	7,6	2,6	14	31	80
T-09	2,000	0,2	-	0,3	-	-	56	60
T-10	1,958	15	0,5	2,6	2,7	10	77	110
T-11	2,095	4,2	180	4,5	3,1	37	110	340
T-12	2,075	-	-	-	-	-	0,7	1
T-13	2,101	-	-	22	20	5,6	35	80
T-14	2,138	-	-	-	-	2,3	7,5	10
T-15	2,076	-	0,4	-	-	0,9	1,0	2
T-16	1,969	12	1,7	23	19	15	970	1040
T-17	1,890	13	1,0	22	18	16	1000	1070
T-18	1,993	-	0,4	-	-	-	1,2	2
T-19	1,986	-	0,3	-	-	-	-	0,3
T-20	2,020	-	1,4	-	-	-	25	30
T-21	1,945	-	0,8	-	-	-	-	1
T-22	2,037	1,9	5,0	0,7	1,1	3,5	17	30
T-23	1,397	-	1,3	8,6	14	-	20	40
T-24	2,014	0,2	0,4	13	10	2,1	27	50
T-25	1,965	-	0,7	6,1	11	-	25	40
T-26	2,132	-	-	6,0	6,4	1,4	24	40

Probe	Einwaage [g]	Benzol [mg kg ⁻¹]	Toluol [mg kg ⁻¹]	p,m-Xylol [mg kg ⁻¹]	o-Xylol [mg kg ⁻¹]	n-Propylbenzol [mg kg ⁻¹]	Styrol [mg kg ⁻¹]	Summe [mg kg ⁻¹]
T-27	1,937	-	0,9	0,8	-	-	2,2	4
T-28	1,781	-	0,6	-	-	-	0,6	1
T-29	1,934	-	2,2	10	6,0	1,7	20	40
T-30	2,028	-	-	-	-	-	-	
T-31	1,866	-	-	31	20	1,6	41	90
T-32	1,986	-	4,9	13	9,0	-	36	60

Weitere in den Tonern enthaltene aber methodenbedingt nicht näher quantifizierte VOC's sind z.B. Ethylbenzol, Benzaldehyd, 1-Butanol und Siloxane.

Trotz der Informationen, die sich aus der Tonerzusammensetzung ergeben, ist festzuhalten, dass Gehaltsbestimmungen an Tonern nur in sehr beschränktem Umfang Voraussagen über das Emissionsverhalten von Hardcopygeräten als System erlauben, da die Emissionen von einer Reihe von Parametern abhängen (Gerätematerialien, Gerätebetriebsmittel, Arbeitsweise des Gerätes, Temperaturen, Papier etc.). Eine Untersuchung der Tonerzusammensetzung ist damit keine Alternative zu Emissionskammermessungen am kompletten System.

Auch wenn Emissionen unter definierten Randbedingungen reproduzierbar bestimmt werden, müssen als weiterer Schritt diese Emissionen bewertet werden. Während Geräteemissionsraten zunächst einen direkten Vergleich unterschiedlicher Geräte erlauben, lassen sich aus ihnen unter einer Reihe vereinfachender Annahmen (z.B. Vernachlässigung von Senkeneffekten) auch Raumluftkonzentrationen abschätzen. Hierbei ist jedoch bei Hardcopygeräten für den Büro- oder Privatgebrauch auch zu berücksichtigen, dass diese nicht „rund um die Uhr“ drucken, wofür sie auch nicht ausgelegt sind, sondern aufgrund der empfohlenen monatlichen Druckvolumina nur mit einem Anteil, der sich auf rund 10 % des Tages abschätzen lässt. Diese Überlegungen wurden auch in die Kriterien für die oben genannten Vergabegrundlagen einbezogen, um aus Zielwerten für die Innenraumluft zulässige Emissionsraten abzuleiten (Tab. K3).

Tabelle K3: Zulässige Höchstwerte für Emissionsraten aus Hardcopygeräten (RAL-UZ 62, RAL-UZ 85, RAL-UZ 114)

Substanz	SER _U [mgh ⁻¹]		
	Druckphase	Bereitschaftsphase	
		Tischgeräte	Standgeräte
TVOC	10	1	3
Benzol	0,05	-	-
Styrol	1,0	-	-
Ozon	2	-	-
Staub	4	-	-

Hierbei wurde auch berücksichtigt, dass die für die Innenraumluft formulierten Zielwerte, wie z. B. 200 bis 300 µg TVOC pro m³ Luft, nicht durch ein Gerät allein ausgeschöpft werden dürfen. Denn Hardcopygeräte stellen nur eine Produktgruppe dar, die zu einer Belastung der Innenraumluft mit flüchtigen organischen Verbindungen beitragen kann. Weitere Emissionsquellen können beispielsweise Bodenbeläge, Wand- und Deckenverkleidungen sowie Lacke und Farben sein.

Durch die neu geschaffenen Vergabegrundlagen in Verbindung mit dem erarbeiteten Prüfverfahren, das eine vereinheitlichte, reproduzierbare Bestimmung des Emissionsverhaltens von Druckern, Kopierern und Multifunktionsgeräten ermöglicht, ist ein wichtiger Schritt zu einer Begrenzung der Einträge von stofflichen Emissionen in die Innenraumluft erfolgt.

Environmental Research Programme
of the Federal Ministry for the Environment,
Nature Conservation and Nuclear Safety

Project No (UFOPLAN) 201 95 311 / 02

Abstract

Development of a Test Method for and Investigations into Limiting the Emissions
from Printers and Copiers within the Framework of Awarding the
Environmental Label

by

Dr. Oliver Jann, Jens Rockstroh,
Dr. Olaf Wilke, Reinhard Noske, Doris Brödner, Uwe Schneider, Dr. Wolfgang Horn

Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM)
Laboratory IV.22, Emission from Materials



IN BEHALF OF
THE FEDERAL ENVIRONMENTAL AGENCY (UBA)

June 2003

Abstract

The emission behaviour of nine different copiers and printers was tested within the framework of this UFOPLAN project. Apart from determining dust and ozone emissions, VOC emissions were specifically investigated. Background to the investigations is the imminent redrafting of the current selection criteria of the environmental label ("Blue Angel") for copiers (RAL-UZ 62) and printers (RAL-UZ 85) and the new environmental label for multifunctional devices. In the existing requirements limits are set for ozone, dust and styrene emissions. The current test methods no longer correspond to today's requirements for materials, products and devices with regard to emission measurements. In addition, the contrary emission behaviour of hardcopy devices due to the use of different and non-comparable test methods has been recently discussed. For this reason a new test method had to be developed which enables a reliable, reproducible determination of the emission rates for dust, ozone and VOC. The basis for this was the ECMA Standard 328 compiled by ECMA (European Computer Manufacturer Association) using dynamic chamber measurements.

Emission test chambers with volumes of 1 m³ (two different types) (Figure K1) and 20 m³ (Figure K2) were used for the investigations in order to be able to cover the range from desktop to freestanding devices.

Ozone analysis in the test chamber air took place using an ozone analyser (chemiluminescence). Dust determination was performed via sampling on a dust collector followed by gravimetric evaluation with moisture correction. VOC measurements were accomplished by means of sampling on Tenax as adsorbent, followed by thermal desorption and consecutive gas chromatography/mass spectrometry (GS/MS). Finally, climatic parameters and power consumption were recorded.



Figure K1: View of the type B 1m³ emission test chamber with a printer in test



Figure K2: View of the 20m³ emission test chamber with a printer in test

The problem of water release from the paper into the chamber air during the printing process was documented by monitoring the chambers' atmospheric parameters. When small chambers were used, condensation due to high moisture content made reliable determination of emission rates impossible (Figure K3). With regard to this problem, and for the test method to be developed, the following conclusions were drawn:

- In small chambers ($\leq 5 \text{ m}^3$) the air exchange rate (n) was increased during the printing process to $n = 4 - 5 \text{ h}^{-1}$.
- Good measurement technique recommends the use of paper from primary fibres for these tests, since recycled paper exhibits an increased water emission. Though pre-conditioning of recycled paper was successful, it proved time consuming and was demanding on the equipment. there were concerns over problems in the paper transport within the machine. Likewise, the self-emission of recycled paper proved to disrupt the precise identification of the device test emissions.

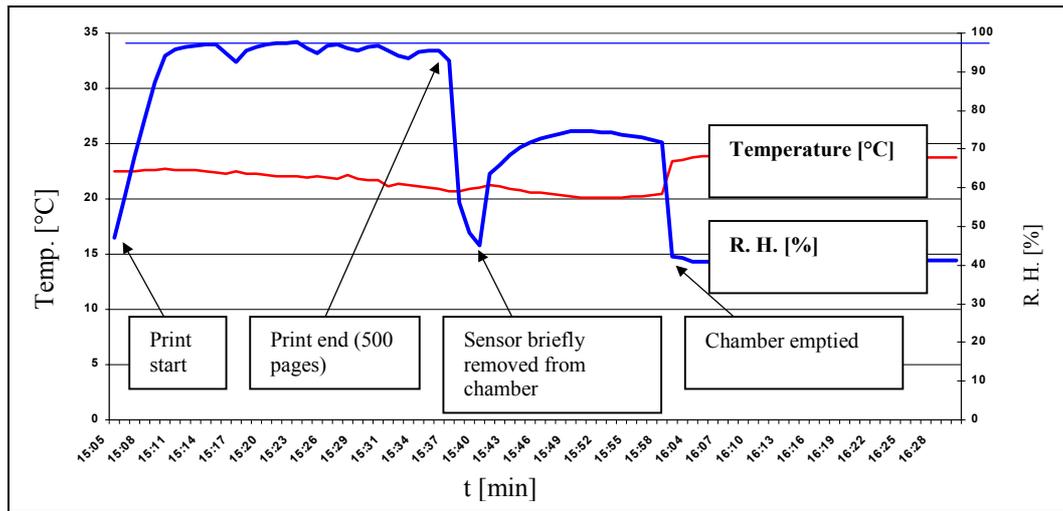


Figure K3: Printer 0, type B 1m³ chamber, air exchange rate $n = 1 \text{ h}^{-1}$, non-conditioned recycled paper

Because of improvements mentioned to the test method it was guaranteed that the relative air humidity in the chamber always remained within justifiable boundaries, as represented by the example of Figure K4.

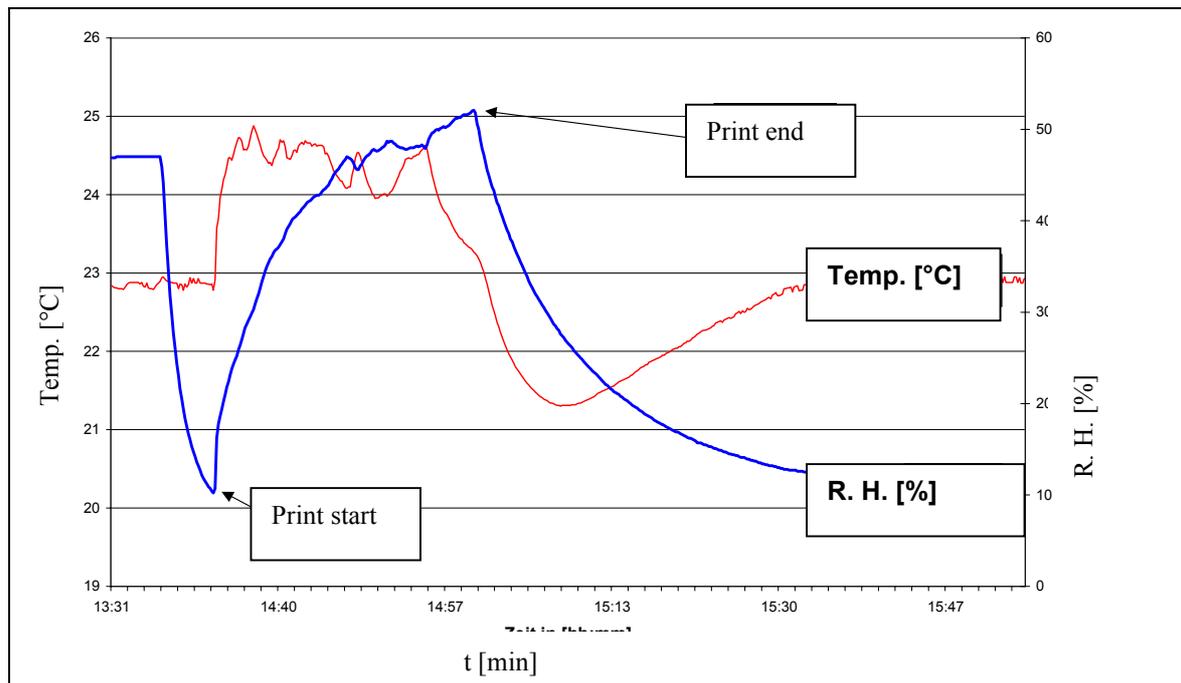


Figure K4: Climatic parameters during the printing phase for Device 8

Since it is not permitted for people to stay in the emission test chamber, nor may be opened during the tests, the limited paper supply and paper file capacity only allows a printing time of 15 to 30 minutes. It was an important question therefore whether or not the emission rates could be determined reliably during this short test period. It was shown that in principle two different methods can be used, which lead to compa-

erable results. One of the methods is based on the direct calculation of the emission rate from the concentration determined in the chamber air, followed by a calculated correction to equilibrium conditions (100 %), if no equilibrium is reached due to the short test period. Another method is based on a continuous determination from the beginning of the printing phase until the end of an immediate follow-up phase (over at least four air exchanges), during which the device is still in the chamber, but prints no longer. Figure K 5 illustrates the flow chart of the test procedure.

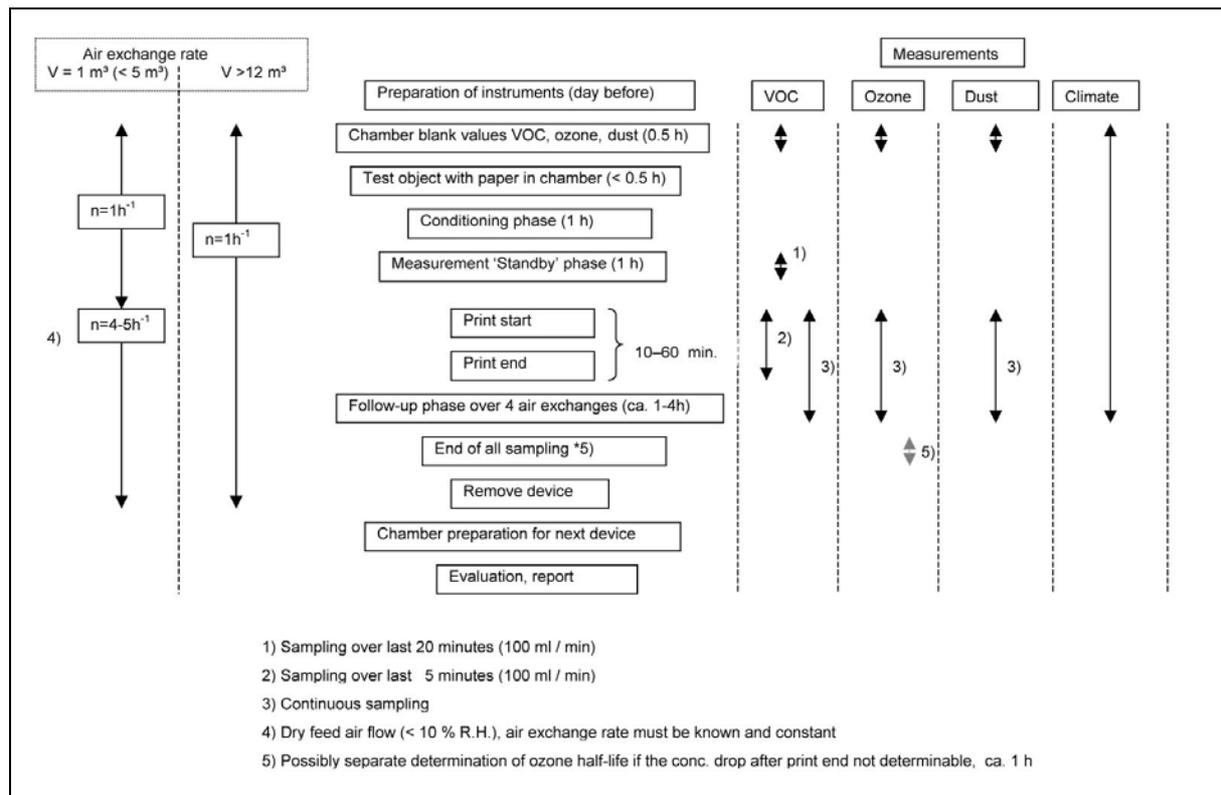


Figure K5: Test procedure plan for emission determination from hardcopy devices within the framework of environmental label requirements for office devices per RAL-UZ 62, RAL-UZ 85 and RAL-UZ 114

Even if there is in principle a relatively good comparability between different evaluation methods and emission test chambers, the test method has established a specific correspondence between device volume and test chamber volume, which means in plain terms that small devices, such as desktop devices have to be tested in small chambers, large freestanding devices have to be tested in large chambers. For electro photographic colour devices and ink jet printers, which have not been subject to investigation in this project, the test method is in principle transferable but should first be used experimentally.

The following results represent an overview of the emission measurements of the tested printers and copiers. In this example the measurements were accomplished

under comparable conditions (recycled paper (type of paper 0, conditioned), printing phase of approx. 30 minutes, devices "freshly" arrived at the BAM).

Dust emission rates determined gravimetrically showed comparatively small differences as represented in Figure K6, which might in effect be attributed to the emission of paper dust.

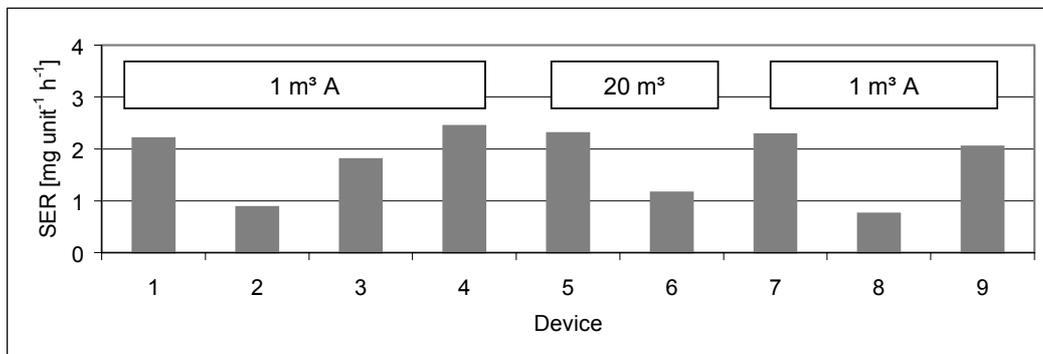


Figure K6: SER_D determined using gravimetry for all devices tested; Paper 0, type A 1m³ chamber (except 5 and 6: 20m³)

Ozone emissions (Figure K7) however exhibited marked differences, which are due to the different charging technology used in the devices and the presence of effective ozone filters.

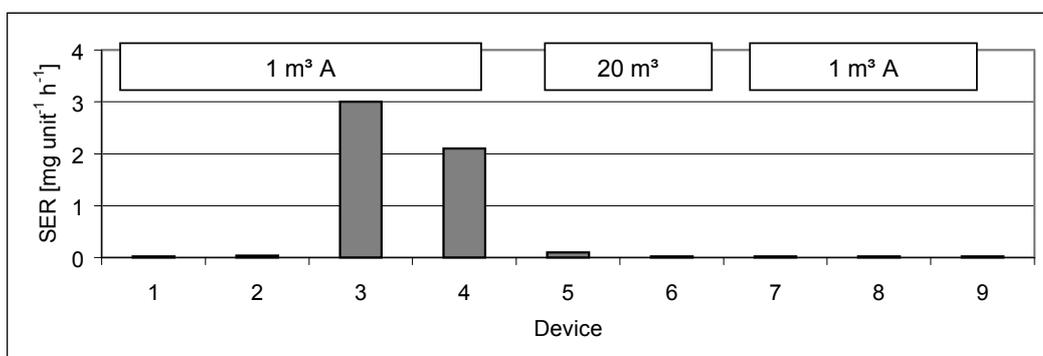


Figure K7: SER_{ozone} for all devices tested; Paper 0, type A 1m³ chamber (except 5 und 6: 20m³)

Similarly, VOC emissions showed large differences among the devices, both in the sum TVOC (Total Volatile Organic Compounds) shown in Figure K8 and in the several VOCs.

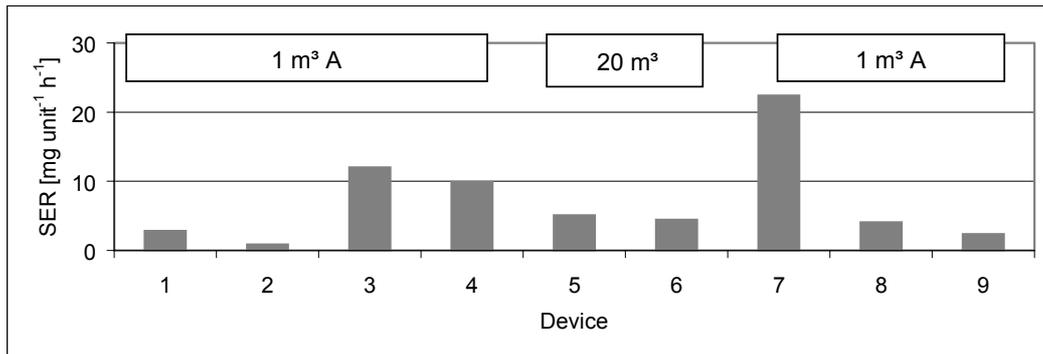


Figure K8: SER_{TVOC} for all devices tested; Paper 0, type A 1m³ chamber (except 5 und 6: 20 m³)

Table K1 shows emissions in the individual operational phases for Device 7 which exhibited by far the greatest VOC emissions. Beside the identified primary substances such as heptene and styrene, a number of unidentified compounds, which are called an "alkane hill" have to be highlighted.

Table K1: VOC emission rates SER_U [μg unit⁻¹ h⁻¹] for Device 7

Substance	Cold		Standby		Printing and follow-up phase			
	C 1	C 2	Sb 1	Sb 2	Pr 1*	Pr 2*	F*	Pr 2
Benzene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Heptene	177	212	283	221	1148	2036	872	3605
Toluene	15	16	19	16	112	192	48	340
Hexanal	ND	ND	ND	ND	24	64	20	113
Ethylbenzene	5	6	8	6	56	136	48	241
m,p-Xylene	11	14	19	15	152	384	136	680
Styrene	36	49	70	55	688	1692	568	2996
o-Xylene	4	5	6	5	60	156	72	276
Benzaldehyde	6	7	6	5	60	144	80	255
Phenol	3	1	3	3	8	16	108	28
Not identified	17	3	31	26	2964	6568	2312	11628
Acetophenon	2	3	2	2	16	40	ND	71
Alkane hill	11	19	ND	ND	416	1176	468	2082
Nonanal	5	4	5	4	32	ND	ND	ND
Pentadecane	1	1	1	1	12	ND	12	ND
Hexadecane	1	1	1	1	20	56	ND	99
TVOC	294	341	454	360	5768	12660	4744	22414

Columns marked with * contain apparent emission rates, as the short printing time did not allow for equilibrium to develop and/or the follow-up phase also failed to exhibit equilibrium, thus concentrations were still decreasing.

Benzene emissions have not been found in any of the devices, unlike styrene and other aromatic compounds, such as toluene and (o, m, p) xylene that have been found in nearly all devices. The toner used is a possible source of emission for these

compounds, however other sources in the device may also be considered. Thus for example relatively high toluene emissions were determined in one of the devices, although the toner used in the device exhibited only comparatively small toluene content. Further compounds frequently determined in the devices were benzaldehyde, acetophenon and phenol, as well as hexanal.

A comparative test has been carried out on four selected devices, in which only two of the planned original five test institutes participated entirely, however the comparability of the results was satisfying. Toner powders were supplied from machine manufacturers and from re-manufacturers of toner modules.

Finally, a comparative test with four test institutes on six toners selected from 32 previously tested toners was accomplished. In this instance, despite differing head space methods to some extent, a reasonable good comparability among the institutes was obtained.

The results of the toner tests are displayed in Table K2. The differences in the measured VOCs and their concentrations are noticeable.

Table K2: General overview of all 32 toners tested for selected and quantified main substances

Sample	Amount weighed [g]	Benzene [mg kg ⁻¹]	Toluene [mg kg ⁻¹]	p,m-Xylene [mg kg ⁻¹]	o-Xylene [mg kg ⁻¹]	n-Propylbenzene [mg kg ⁻¹]	Styrene [mg kg ⁻¹]	Sum [mg kg ⁻¹]
T-01	1.997	-	1.4	-	-	-	4.9	6
T-02	1.998	-	1.0	32	42	1.0	40	120
T-03	2.017	2.6	30	0.8	0.6	7.9	80	120
T-04	2.020	3.2	105	3.4	2.1	28	150	290
T-05	2.024	-	4.6	24	12	42	890	970
T-06	1.809	11	0.8	8.0	8.0	31	180	240
T-07	2.003	-	0.5	-	-	-	19	20
T-08	2.019	28	-	7.6	2.6	14	31	80
T-09	2.000	0.2	-	0.3	-	-	56	60
T-10	1.958	15	0.5	2.6	2.7	10	77	110
T-11	2.095	4.2	180	4.5	3.1	37	110	340
T-12	2.075	-	-	-	-	-	0.7	1
T-13	2.101	-	-	22	20	5.6	35	80

Sample	Amount weighed [g]	Benzene [mg kg ⁻¹]	Toluene [mg kg ⁻¹]	p,m-Xylene [mg kg ⁻¹]	o-Xylene [mg kg ⁻¹]	n-Propylbenzene [mg kg ⁻¹]	Styrene [mg kg ⁻¹]	Sum [mg kg ⁻¹]
T-14	2.138	-	-	-	-	2.3	7.5	10
T-15	2.076	-	0.4	-	-	0.9	1.0	2
T-16	1.969	12	1.7	23	19	15	970	1040
T-17	1.890	13	1.0	22	18	16	1000	1070
T-18	1.993	-	0.4	-	-	-	1.2	2
T-19	1.986	-	0.3	-	-	-	-	0.3
T-20	2.020	-	1.4	-	-	-	25	30
T-21	1.945	-	0.8	-	-	-	-	1
T-22	2.037	1.9	5.0	0.7	1.1	3.5	17	30
T-23	1.397	-	1.3	8.6	14	-	20	40
T-24	2.014	0.2	0.4	13	10	2.1	27	50
T-25	1.965	-	0.7	6.1	11	-	25	40
T-26	2.132	-	-	6.0	6.4	1.4	24	40
T-27	1.937	-	0.9	0.8	-	-	2.2	4
T-28	1.781	-	0.6	-	-	-	0.6	1
T-29	1.934	-	2.2	10	6.0	1.7	20	40
T-30	2.028	-	-	-	-	-	-	
T-31	1.866	-	-	31	20	1.6	41	90
T-32	1.986	-	4.9	13	9.0	-	36	60

Some more VOC's are contained in the toners but not quantified precisely due to methodology features, for example ethylbenzene, benzaldehyde, 1-butanol and siloxanes.

Despite the results from the toner composition, it has to be noted that determining the contents of toners allows only very limited prediction of the emission behaviour of hardcopy devices. Since the emission depends on a number of parameters (device materials, materials used in the device, method of use, temperature, paper etc.), an investigation of the toner composition is no alternative to emission test chamber measurements of the complete system.

Even if emissions are reproducibly determined under well-defined boundary conditions, these emissions must be evaluated as a further step. While device emission rates permit a direct comparison of different devices, room air concentrations can also be estimated from them using a number of simplifying hypotheses (e.g. neglect-

ing sink effects). In this instance however it has to be acknowledged that hardcopy devices, both in office and private use, do not print "around the clock" and are not designed to, but print only a fraction of the time due to the recommended monthly printing volumes estimated to a daily 10 %. These concepts were also included in the selection criteria specified above in order to derive permissible emission rates from the target values for interior air (Table K3).

Table K3: Permissible maxima for emission rates from hardcopy devices (RAL-UZ 62 new, RAL-UZ 85 new, RAL-UZ 114)

Substance	SER _U [mg h ⁻¹]		
	Printing phase	Standby phase	
		Desktop devices	Freestanding devices
TVOC	10	1	3
Benzene	0.05	-	-
Styrene	1.0	-	-
Ozone	2	-	-
Dust	4	-	-

It has been taken into account that the target values stipulated for interior air, for example 200 to 300 µg per m³ TVOC, may not be exhausted by one material or one product group alone. Hardcopy devices represent only one product group which can contribute to contamination of the interior air with volatile organic compounds. Further substantial sources of emission for example are floor coverings, wall and ceiling panels and lacquers and paints.

The new selection criteria together with the developed test method, which enables a unified and reproducible determination of the emission behaviour of printers, copiers and multifunctional devices, have established an important step to the estimation and limitation of material emissions into indoor air.