

TEXTE

08/2014

Innovative Techniken für den Zeitungsdruck: Druckversuche mit alternativen Druckfarben für den Zeitungsdruck, die aus gesundheitlicher Sicht und aus Umweltsicht unbedenklich sind

TEXTE 08/2014

Umweltforschungsplan des
Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit

Forschungskennzahl 3711 43 330 3
UBA-FB 001701

**Innovative Techniken für den
Zeitungsdruck:
Druckversuche mit alternativen
Druckfarben für den Zeitungsdruck,
die aus gesundheitlicher Sicht und
aus Umweltsicht unbedenklich sind**

von

Wolfgang Rauh

Fogra Forschungsgesellschaft Druck e.V., München

Im Auftrag des Umweltbundesamt

Impressum

Herausgeber:

Umweltbundesamt

Wörlitzer Platz 1

06844 Dessau-Roßlau

Tel.: 0340/2103-0

Telefax: 0340/2103 2285

info@umweltbundesamt.de

Internet: www.umweltbundesamt.de

<http://fuer-mensch-und-umwelt.de/>

www.facebook.com/umweltbundesamt.de

www.twitter.com/umweltbundesamt

Durchführung der Studie:

Fogra Forschungsgesellschaft Druck e.V., München

Streifeldstraße 19, 81673 München

Abschlussdatum:

Oktober 2012

Redaktion:

Fachgebiet III 2.1 Übergreifende Angelegenheiten, Chemische Industrie,

Feuerungsanlagen

Almut Reichart

Publikation als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen/innovative-techniken-fuer-den-zeitungsdruck>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Februar 2014

Kurzbeschreibung

In der letzten Zeit haben sich die Probleme mit Kontaminationen von Lebensmitteln durch Mineralöle aus Verpackungen gehäuft. Eine Quelle für diese Kontaminationen bildeten Inhaltsstoffe der für den Druck benutzten Druckfarben. Dieses Projekt sollte klären, ob Mineralöle in Zeitungsdruckfarben durch vegetabile Öle bzw. deren Ester ersetzbar sind, inwieweit sich dieser Ersatz in den Deinkingergebnisse bei der Papier- bzw. Kartonherstellung zeigt und wie stark sich der Gehalt an Mineral- bzw. vegetabilen Ölen durch einen Deinkingprozess verringern lässt. Die Untersuchungen erlauben folgenden Schlussfolgerungen:

1. Die Verträglichkeit der in den Druckmaschinen befindlichen Gummimaterialien gegenüber mineralölfreien Druckfarben kann nur von ausgewählten, hochwertigen Pflanzenölen erreicht werden.
2. Es ist prinzipiell möglich, mit mineralölfreien Druckfarben eine Zeitung zu drucken, bei den Druckversuchen zeigte sich jedoch eine Reihe von Problemen.
3. Die mit mineralölfreien Farben produzierten Zeitungen sind deinkbar. Die Ausbeute an recycelten Papierfasern nach dem Deinkingschritt ist bei den mit mineralölfreien Druckfarben hergestellten Druckprodukten allerdings ca. 20 % geringer.
4. Die Messungen unterschiedlicher Druckprodukte mit dem derzeitigen Analyseverfahren nach Grob/BfR zeigen, dass so nicht sicher zwischen Belastungen durch Mineral- bzw. Pflanzenöle differenziert werden kann. Ein unter Verwendung der mit mineralölfreien Druckfarben produzierten Zeitungen gefertigter Karton würde nach diesem Verfahren als „Mineralöl belastet“ eingestuft werden.

Abstract

Recently there have often been issues about components of mineral oils migrating from the food packaging and contaminating food products. Printing ink components were identified as one source of this contamination. This research project was to clarify if it is possible to replace mineral oils in cold-set inks by vegetable oils or their corresponding esters, if the use of such oils have a negative effect on the deinking performance during paper and cardboard production and if there is an efficient reduction of the amount of mineral or vegetable oils during the deinking process. The results of the investigation lead to the following conclusions:

1. Compatibility of mineral oil free cold-set inks with rubber components used in printing presses can only be achieved by selected high-class vegetable oils.
2. In principle it is possible to use mineral oil free cold-set inks in newsprint. However, the printing trials revealed a number of problems.
3. Mineral oil free produced newspapers are deinkable. The print products produced with mineral oil free printing inks show a loss in yield of about 20 % compared to products that were produced with mineral oil containing inks
4. The measurements of the mineral oil content in various print products show that the current analytical method according to Grob/BfR does not effectively differentiate between mineral oils or vegetable oils. At the moment cardboard produced from mineral oil free print products would be classified as “mineral oil containing”.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

Tabellenverzeichnis

Abkürzungen

1	Zusammenfassung	1
2	Summary	4
3	Einführung und Fragestellung	7
4	Vortest der Druckfarben im Labor hinsichtlich der Verträglichkeit der in der Druckmaschine eingesetzten Gummiwalzen und Drucktücher mit den neuen Ölen nach den Vorgaben des Druckmaschinenherstellers zur Vermeidung von Maschinenschäden	8
4.1	Details der Untersuchung	8
4.2	Ergebnisse der Untersuchung	8
4.3	Zusammenfassung	9
5	Druck einer Zeitung mit mineralöhlhaltigen und mineralölfreien Druckfarben auf drei Papiere (Recycling-, Frischfaser- und Mischfaserpapier)	11
5.1	Details der Druckversuche	11
5.2	Ablauf des Druckversuchs	13
5.2.1	Andruck mit Farbsatz 1 auf Recyclingpapier	13
5.2.2	Auflagendruck mit Farbsatz 1 auf Recyclingpapier	13
5.2.3	Papierwechsel auf Frischfaserpapier	14
5.2.4	Auflagendruck Farbsatz 1 auf Frischfaserpapier	14
5.2.5	Papierwechsel auf Recyclingpapier	14
5.2.6	Reinigung der Farbwerke und Gummitücher	14
5.2.7	Farbwechsel auf Farbsatz 2 MöF	14
5.2.8	Andruck mit Farbsatz 2 MöF auf Recyclingpapier	14
5.2.9	Auflagendruck mit Farbsatz 2 MöF auf Recyclingpapier	15
5.2.10	Papierwechsel auf Frischfaserpapier	15
5.2.11	Auflagendruck mit Farbsatz 2 MöF auf Frischfaserpapier	15
5.2.12	Papierwechsel auf Mischfaserpapier	16
5.2.13	Reinigung der Farbwerke und Gummitücher	16
5.2.14	Farbwechsel auf Farbsatz 3 MöF	16
5.2.15	Andruck mit Farbsatz 3 MöF auf Mischfaserpapier	16

5.2.16	Auflagendruck mit Farbsatz 3 MöF auf Mischfaserpapier	16
5.2.17	Papierwechsel auf Frischfaserpapier.....	17
5.2.18	Auflagendruck mit Farbsatz 3 MöF auf Frischfaserpapier	17
5.3	Drucktechnische Ergebnisse des Versuchs	18
5.3.1	Ermittlung des Feuchtungsspielraums	18
5.3.2	Tonwertzunahmen im Druck.....	19
5.3.3	Schablonierneigung der Druckfarben	21
5.3.4	Abdruckverhältnis der getesteten Druckfarben	22
5.3.5	Abschmierverhalten der Druckfarben im Druckversuch	23
5.3.6	Farbablegen im Druckprodukt	25
5.3.7	Sonstige Beobachtungen beim Druckversuch	26
5.4	Zusammenfassung	26
6	Ergebnisse der Recyclingversuche	27
6.1	Labormethode für die Bewertung der Deinkbarkeit.....	27
6.2	Deinkbarkeitsbewertung nach dem „European Recovered Paper Council“	30
6.3	Deinkingergebnisse der untersuchten Druckprodukte.....	32
6.4	Bewertung der Resultate der Recyclingversuche	33
7	Messung der Mineralölgehalte.....	34
7.1	Liefern alternative Analysenverfahren zur Mineralölgehaltsbestimmung Resultate, die mit den Ergebnissen der Methode nach Grob/BfR vergleichbar sind?	34
7.1.1	Mineralölbestimmungen nach dem Verfahren von Grob/BfR	35
7.1.2	Mineralölgehaltsbestimmung nach dem Verfahren RAL-UZ 14	35
7.1.3	Mineralölgehaltsbestimmung mit einer gaschromatographischen Headspace Trap als Injektionseinheit.....	36
7.1.4	Mineralölgehaltsbestimmung nach FABES	37
7.1.5	Vergleich der Ergebnisse der mit den unterschiedlichen Methoden ermittelten Mineralölgehalte.....	38
7.2	Welche Menge an Mineralöl geht beim Recyclingprozess in der Papierfabrik in das Recyclingpapier über?.....	38
7.3	Beeinflusst ein Bleichschritt in der Papierfabrik die Menge an Mineralölen, die in das Recyclingpapier übergeht?	40
7.4	Ist es möglich, aus den mit mineralölfreien Druckfarben hergestellten Druckprodukten auch mineralölfreie Kartonagen zu fertigen?.....	40
8	Quellenverzeichnis.....	44

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Fogra Feuchtungskontroll-Testform.	12
Abb. 2:	Kennlinie und Tonwertzunahme im Zeitungsdruck nach ISO 12647-3:2004.	19
Abb. 3:	Tonwertzunahmen des Farbsatzes 1 auf zwei unterschiedlichen Druckpapieren (links: Recyclingpapier, rechts: Frischfaserpapier).	20
Abb. 4:	Tonwertzunahmen des Farbsatzes 2 MöF auf zwei unterschiedlichen Druckpapieren (links: Recyclingpapier, rechts: Frischfaserpapier).	21
Abb. 5:	Tonwertzunahmen des Farbsatzes 3 MöF auf zwei unterschiedlichen Druckpapieren (links: Mischfaserpapier, rechts: Frischfaserpapier).	21
Abb. 6 :	Beispiel für einen Schabloniereffekt (darunter versteht man die zonenweise Verringerung der Farbdichte im Vollton in Abhängigkeit vom Druckbild)	22
Abb. 7:	Probedrucke zur Ermittlung des Abdruckverhältnisses.	23
Abb. 8:	Rückstände am Falztrichter nach dem Druckvorgang mit dem mineralöhlhaltigen Farbsatz 1.	24
Abb. 9:	Rückstände am Falztrichter nach dem Druckvorgang mit dem mineralölfreien Farbsatz 2 MöF.	24
Abb. 10:	Rückstände am Falztrichter nach dem Druckvorgang mit dem mineralölfreien Farbsatz 3 MöF.	25
Abb. 11:	Labormethode zum Deinking von Druckproben.	27
Abb. 12:	Deinkingergebnisse gemäß der vom „European Recovered Paper Council“ vorgeschlagenen Darstellungsweise.	32
Abb. 13:	Ausbeute der einzelnen Deinkingtests.	33
Abb. 14:	Schematische Darstellung der direkten Thermodesorption nach RAL-UZ 14; 1: Sammeln der Analyten auf Adsorbens in Kühlfalle, 2: Heizen der Kühlfalle und Transfer der Analyten in den Injektor, 3: GC-Trennung und Detektion.	36
Abb. 15:	Schematische Darstellung der Messmethode mittels Headspace-Trap. 1: Sammeln der Analyten auf Adsorbens in eingebauter Falle, 2: Heizen der Kühlfalle und Transfer der Analyten in den Injektor, 3: GC-Trennung und Detektion.	37
Abb. 16:	GC-FID-Chromatogramm der Schwarzfarbe von Farbsatz 1 in Aceton mit Undecan als interner Standard.	41
Abb. 17:	GC-FID-Chromatogramm der Schwarzfarbe von Farbsatz 2 MöF in Aceton mit Undecan als interner Standard.	41
Abb. 18:	GC-FID-Chromatogramm der Schwarzfarbe von Farbsatz 3 MöF in Aceton mit Undecan als interner Standard.	41

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Ergebnis der Massen-, Volumen- und Härteänderung auf Prüfkappen unterschiedlicher Walzentypen im Laborversuch mit den beiden mineralölfreien Druckfarben nach 7 Tagen. Rot gekennzeichnete Werte liegen außerhalb der Toleranzgrenzen. Die Farbsätze 2 MöF und 3 MöF sind in Tab. 2 auf Seite 10 genauer definiert.....	9
Tab. 2:	Zuordnung der verwendeten Papiere und Farben.....	11
Tab. 3:	Einstellungen des Feuchtduktors in % im Fortdruck (oberes Druckwerk) bei Idealeinstellung, Schmiergrenze und Grenze der Überfeuchtung.	18
Tab. 4:	Toleranzen der Tonwertzunahmen im Zeitungsdruck nach ISO 12647-3:2004.	20
Tab. 5:	Sichtbarkeit von Schabloniereffekten der getesteten Druckfarben auf Frischfaserpapier.....	22
Tab. 6:	Abdruckverhältnis der getesteten Druckfarben.	23
Tab. 7:	Bewertung des Farbblegens der verschiedenen Druckfarben auf Recyclingpaper.	25
Tab. 8:	Bewertung des Farbblegens der verschiedenen Druckfarben auf Frischfaserpapier.....	26
Tab. 9:	Parameter für die Deinkbarkeitsbewertung.	30
Tab. 10:	Zielwerte für Produktgruppe „Newspaper“ und die Schwellenwerte für die einzelnen Bewertungsparameter.....	31
Tab. 11:	Maximale Punktezahl für jeden Parameter.	31
Tab. 12:	Bewertungseinstufung der Deinkbarkeit.....	32
Tab. 13:	Zusammenfassung der Mineralölgehalte der drei eingesetzten Papiere, bestimmt nach drei unterschiedlichen Verfahren. Die Mengen nach Grob/BfR wurden als Summe der MOSH- und MOAH-Mengen berechnet.....	38
Tab. 14:	Zusammenfassung der Mineralölgehalte von zwei Druckprodukten mit der gleichen mineralöhlhaltigen Farbe auf unterschiedlichen Papieren. Die Mengen nach Grob/BfR wurden als Summe der MOSH- und MOAH-Mengen berechnet.	38
Tab. 15:	Veränderung der Mineralölgehalte (MOSH + MOAH) durch Alterung nach INGEDE-Methode 11p und durch den Deinkingprozess. Beim Deinkingprozess wurden Druckprodukte eingesetzt, die zuvor den Alterungsschritt durchlaufen haben. Die Messungen erfolgten nach dem Verfahren von Grob/BfR, die Menge wurde als Summe aus MOSH- und MOAH-Anteil berechnet.....	39
Tab. 16:	Prozentuale Änderung des Mineralölgehaltes durch einen Bleichschritt mit unterschiedlichen Bleichmitteln. Die Mineralölgehalte wurden nach dem Verfahren von Grob/BfR bestimmt.....	40

Tab. 17:	Zusammenfassung der Mineralölgehalte von Druckprodukten mit mineralölfreier Druckfarbe, bestimmt nach vier unterschiedlichen Verfahren. Die Mengen nach Grob/BfR wurden als Summe der MOSH- und MOAH-Mengen berechnet. Die roten Werte zeigen zum Vergleich ein Druckprodukt, das mit mineralöhlhaltiger Farbe gedruckt wurde; n.g.: nicht gemessen.	42
Tab. 18:	Vergleich der Mineralölgehalte des Druckproduktes aus Farbsatz 2 MöF auf Frischfaserpapier, gemessen in unterschiedlichen Labors.	42

Abkürzungen

Abb.	Abbildung
AM-Raster	Amplitudenmoduliertes Raster (konventionelles Raster)
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BMELV	Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz
bvdm	Bundesverband Druck und Medien e.V.
bzw.	beziehungsweise
CMYK	Cyan, Magenta, Gelb, Schwarz (Druckfarben)
d. h.	das heißt
Fa.	Firma
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
MOAH	mineral oil saturated hydrocarbons (aliphatische Kohlenwasserstoffe)
MOSH	mineral oil aromatic hydrocarbons (aromatische Kohlenwasserstoffe)
MöF	mineralölfrei
n.g.	nicht gemessen
otro	ofentrocken
PTS	Papiertechnische Stiftung
sog.	sogenannt
Tab.	Tabelle
UBA	Umweltbundesamt
u. a.	unter anderem
U/h	Umdrehung pro Stunde = Exemplare pro Stunde

1 Zusammenfassung

In der letzten Zeit haben sich die Probleme mit Kontaminationen von Lebensmitteln durch migrationsfähige Stoffe, vor allem Komponenten eingesetzter Mineralöle, aus Verpackungen gehäuft. Die Quellen für diese Kontaminationen bildeten Inhaltsstoffe der für den Druck benutzten Druckfarben sowie die zum Druck verwendeten Kartonagen bzw. deren Rohstoffe. Besonders öffentlichkeitswirksam diskutiert wurde die Kontamination von Kartonagen mit Mineralölen aus Zeitungsdruckfarben, die durch die Verwendung von Recyclingfasern bei der Kartonproduktion in den Karton gelangen können. Die Recyclingfasern werden aus Altpapier hergestellt, das schwankende Mengen an Mineralöl aufweist. Der Eintrag von Mineralöl resultiert aus den vorangegangenen Bedruckungen. Einen besonders hohen Gehalt an Mineralölen enthalten Tageszeitungen, aber auch im Offsetverfahren bedruckte Kartonagen können merkliche Mineralölmengen in den Recyclingprozess eintragen.

Eine Kontamination von Lebensmitteln durch den Übergang von Inhaltsstoffen aus der Verpackung kann durch verschiedene Mechanismen erfolgen.

Das vorliegende Untersuchungsprojekt sollte die folgenden Aspekte klären:

- Ist es möglich, Mineralöle in Zeitungsdruckfarben durch vegetabile Öle bzw. deren Ester zu ersetzen?
- Verschlechtern sich durch diesen Ersatz die Deinkingergebnisse bei der Papier- bzw. Kartonherstellung?
- Wie stark lässt sich der Gehalt an Mineralölen bzw. den vegetabilen Ölen durch einen Deinkingprozess verringern?

Im Verlauf des vorliegenden Projekts sind folgende Untersuchungen durchgeführt worden:

- Vortest von mineralölfreien Zeitungsdruckfarben hinsichtlich ihrer Verträglichkeit mit den in den Zeitungsdruckmaschinen eingesetzten Gummiwalzen und Drucktüchern nach den Vorgaben des Druckmaschinenherstellers zur Vermeidung von Maschinenschäden
- Druck einer Zeitung mit einer mineralöhlhaltigen und zwei unterschiedlich aufgebauten mineralölfreien Druckfarben auf jeweils zwei Papiere
- Recycling der Druckprodukte nach der INGEDE Methode 11p
- Messung der Mineralölgehalte in unbedruckten Papieren und den daraus mit mineralöhlhaltigen und -freien Farbsystemen hergestellten Druckproben nach unterschiedlichen Methoden

Nach Abschluss der Untersuchungen lassen sich die folgenden Schlussfolgerungen ziehen:

5. Verträglichkeit der in den Druckmaschinen befindlichen Gummimaterialien gegenüber mineralölfreien Druckfarben
 - Die Verwendung von Sojaöl als Ersatz für Mineralöle in den Zeitungsdruckfarben führt zu einer Schrumpfung der Gummimaterialien, die außerhalb der Vorgaben der Druckmaschinenhersteller ist.

- Bei einer Verwendung von Pflanzenölestern als Ersatz für Mineralöle in den Zeitungsdruckfarben können die Quellwerte innerhalb der Toleranzen der Vorgaben der Druckmaschinenhersteller bleiben.
6. Es ist prinzipiell möglich, mit mineralölfreien Druckfarben eine Zeitung zu drucken, es zeigten sich allerdings bei den Druckversuchen eine Reihe von Problemen:
- Die Labortests zum Wegschlagverhalten charakterisieren das Verhalten nur eingeschränkt, zur sicheren Bewertung sind Druckversuche an Praxismaschinen erforderlich.
 - Die Wegschlaggeschwindigkeit¹ der Druckfarben ohne Mineralöle ist zu gering, deshalb bildeten sich bereits bei der sehr kleinen Auflage des Druckversuchs Farbablagerungen an den Falztrichtern. Beim Druck einer großen Auflage sind Zwischenreinigungen zu erwarten.
 - Die getesteten mineralölfreien Druckfarben führten nicht zu einer farbrichtigen Wiedergabe mehrfarbiger Annoncen. Die Einhaltung des durch den ProzessStandard Offsetdruck vom bvdn definierten üblichen Qualitätsstandards ist derzeit nicht erreicht.
 - Zeitungsdruckbetriebe haben sehr hohe Anforderungen an die Prozesssicherheit, da sie das Erscheinen der Zeitung am nächsten Morgen unter allen Umständen gewährleisten müssen. Aus diesem Grund haben sie im Regelfall mehrere Lieferanten für ihre Druckfarben und Feuchtmittel. Ob die volle Variabilität des gegenwärtigen Produktionsprozesses mit problemlosem Wechsel von Farbe und Feuchtmittel unterschiedlicher Lieferanten und festen Einstellungen in der Plattenproduktion erreicht werden kann, kann nur in einem Langzeitversuch untersucht werden.
7. Die mit mineralölfreien Farben produzierten Zeitungen sind deinkbar. Die mit den mineralöhlhaltigen Druckfarben produzierte Zeitung ist besser deinkbar als die Zeitungen, die mit mineralölfreien Druckfarben hergestellt werden.
- Die mit mineralölfreien Druckfarben produzierte Zeitung ist schlechter deinkbar als die Zeitungen, die mit mineralöhlhaltigen Druckfarben hergestellt sind. Die Verschlechterung ist innerhalb der Bandbreite marktüblicher Deinkingergebnisse, die bisher bei Zeitungsdrucken branchenüblich sind.
 - Die Ausbeute an recycelten Papierfasern nach dem Deinkingschritt ist bei den mit mineralölfreien Druckfarben hergestellten Druckprodukten ca. 20 % niedriger als bei der mit mineralöhlhaltigen Druckfarben hergestellten Vergleichsprobe. Sie ist damit innerhalb der marktüblichen Deinkingergebnisse, befindet sich jedoch am unteren Ende.
 - Das Druckprodukt auf Recyclingpapier ist besser deinkbar als das Produkt, welches auf Frischfaserpapier gedruckt worden ist.

¹ Als Wegschlagen bezeichnet man das Aufsaugen der flüssigen Komponenten durch den Bedruckstoff, z. B. Papier.

8. Die Messung der Mineralölgehalte in den Rohpapieren, den bedruckten Zeitungen und den deinkten Altpapieren führten zu folgenden Resultaten:
- Die Mineralölmenge, die in den für den Druckversuch verwendeten Rohpapieren gemessen wurde ist so hoch, dass bei dem Einsatz der Rohpapiere zur Kartonproduktion davon auszugehen ist, das Mineralöl ins Lebensmittel übergeht(.
 - Ein Deinkingschritt oder ein anderes Vorbehandlungsverfahren kann zu einer deutlichen Verringerung des Mineralöleintrags in die recycelten Papierfasern führen.
 - Da das gegenwärtig vorgeschriebene Analyseverfahren nach Grob/BfR nicht sicher zwischen Belastungen durch Mineralöl bzw. durch Pflanzenöle zu differenzieren vermag, ist es nicht möglich, aus den mit mineralölfreien Druckfarben gedruckten Zeitungen einen „mineralölfreien“ Verpackungskarton zu fertigen. Ein unter Verwendung der mineralölfreien Druckprodukte gefertigter Karton würde somit als „mit Mineralöl belastet“ eingestuft werden. Zur Bestätigung dieser Feststellung erfolgte ein erster Ringversuch mit anonymisierten Proben. Er bestätigte die prinzipiellen Unsicherheiten im Analysenverfahren. Ein zweiter Ringversuch, bei dem auch das BfR und der Entwickler des Messverfahrens anonymisierte Proben bekommen haben, wird baldmöglichst abgeschlossen.

2 Summary

Recently there have often been issues about substances, mainly components of mineral oils, migrating from the food packaging and contaminating food products. Printing ink components and cardboard or the raw materials used in such products were identified as a source of this contamination. The public awareness of this issue has effectively been increased by the whole discussion about the contamination of cardboard with mineral oils from cold-set inks which may be introduced by the use of recycled fibres in cardboard production. Recycled fibres are obtained from recovered paper which contains varied amounts of mineral oils. The introduction of mineral oils results from previous print products of which newsprint could contain a particular high amount of mineral oils. However, cardboard printed in offset printing processes could also introduce considerable amounts of mineral oils into the recycling process. The contamination of food products caused by the transfer of components from the packaging may occur by different mechanisms.

This research project was to clarify the following aspects:

- Is it possible to replace mineral oils in cold-set inks by vegetable oils or their corresponding esters?
- Does the use of such oils have a negative effect on the deinking performance during paper and cardboard production?
- How efficient does the deinking process reduce the amount of mineral or vegetable oils?

The following investigations were conducted in the course of this project:

- Preliminary tests on mineral oil free cold-set inks to test their compatibility with printing rollers and blankets used in newspaper presses according to the press manufacturer's specifications for preventing machine failure.
- Printing trials using two types of paper and a mineral oil containing as well as two differently composed mineral oil free cold-set inks.
- Deinking-test of the print products according to INGEDE method 11p.
- Determination of mineral oil content in the unprinted paper as well as the printed product produced with the mineral oil containing and mineral oil free cold-set ink. The determination of the mineral oil content was done with different methods.

The results of the investigation lead to the following conclusions:

5. Compatibility of mineral oil free cold-set inks with rubber components used in printing presses:
 - The use of soybean oil as a substitute for mineral oils in cold-set inks causes the rubber components to shrink. The shrinkage exceeds the limits given by the press manufacturers.
 - When using vegetable oils as a substitute for mineral oils in cold-set inks, the swell results can be within the limits specified by the press manufacturers.

6. In principle it is possible to use mineral oil free cold-set inks in newsprint. However, the printing trials revealed a number of problems:
- The rate of ink penetration² for mineral oil free inks was too low which resulted in deposits on the folder formers even for smaller print runs. It is to be expected that the formers need to be cleaned during longer print runs.
 - The tested mineral oil free cold-set inks did not show an accurate colour reproduction for multi-coloured advertisements. So far they do not fulfil typical quality criteria of bvdms process standard offset.
 - Newsprinters have high requirements for process stability as they have to guarantee tomorrow's newspaper issue by all means. For this reason they often have a number of suppliers for their printing inks and fountain solutions. Whether it is possible to maintain full variability of the production process and fixed specifications in plate production when changing inks and fountain solutions from different suppliers, is presently not being predictable. Further investigations in long-term printing tests are necessary.
7. Mineral oil free produced newspapers are deinkable. The newspaper produced with mineral oil containing printing inks shows better deinking results than the mineral oil free produced paper.
- The newspaper produced with mineral oil free printing inks is not as good deinkable as the one produced with mineral oil containing inks. However, the decrease in deinkability is still within the usual deinking range for newspapers which is typical in this sector.
 - The print products produced with mineral oil free printing inks show a loss in yield of about 20 % compared to products that were produced with mineral oil containing inks. The yield is still within the usual range, however at the lower end of the range.
 - The print product produced with recycled fibres shows better deinking results than the product produced with virgin fibres.
8. The measurements of the mineral oil content in the unprinted papers, printed newspapers and deinked recovered papers show the following results:
- The unprinted papers show high amounts of mineral oils which can be expected to migrate into foodstuff, in case those papers are used for the production of food board..
 - Deinking or other pre-treatment techniques can significantly reduce the mineral content in recycled fibres.
 - The currently requested analytical method according to Grob/BfR does not effectively differentiate between the different sources (mineral oils or vegetable oils) of the contamination. Thus it is not possible to produce a mineral oil free cardboard from

² Ink penetration describes the absorption of the liquid ink components by the substrate, e. g. paper.

newspapers produced with mineral oil free printing inks. At the moment cardboard produced from mineral oil free print products would be classified as “mineral oil containing”.

- A round robin test using anonymous test samples was conducted to evaluate this statement. The test confirmed the basic uncertainties of the analytical method. A second round robin test, in which the BfR as well as the developer of the analytical method received anonymous test samples, will soon be finished.

3 Einführung und Fragestellung

Untersuchungen des Kantonalen Labors Zürich Ende 2009 ergaben, dass Lebensmittelkartonverpackungen aus Recyclingfasern hohe Mineralölanteile enthalten, die in bestimmten Fällen auf das Lebensmittel übergehen können. Eine wesentliche Quelle für die erhöhte Mineralölbelastung in den Recyclingkartons ist das Recycling von Zeitungspapier und damit die in der Druckfarbe enthaltenen Mineralöle (64.000 t/a). Damit ist ein bedeutender Einsatzbereich des Altpapiers für die Herstellung von direkten und indirekten Lebensmittelverpackungen durch Mineralölkontaminationen gefährdet. Altpapier ist mit einem 73 %igen Anteil am Gesamtvolumen der wichtigste Faserrohstoff der deutschen Papierindustrie. Eine Kreislaufwirtschaft bedeutet zunehmend engere Stoffkreisläufe, die zur Anreicherung von unerwünschten Inhaltsstoffen führen können. Deswegen dürfen keine unerwünschten Stoffe, die den Recyclingkreislauf gefährden, in diesen eingetragen werden. Die schadlose Verwertung von Abfällen und zugleich effektive Nutzung von Ressourcen sind insbesondere im Kontext einer erweiterten Herstellerverantwortung wesentliche Elemente des europäischen und deutschen Abfallrechts. Zielstellung des UBA ist die Vermeidung einer Gesundheitsgefährdung des Verbrauchers bei gleichzeitiger Erhaltung des hohen Recyclinganteils im Bereich Papier, Karton und Pappe.

Das vorliegende Untersuchungsprojekt sollte die folgenden Aspekte klären:

- Ist es möglich, Mineralöle in Zeitungsdruckfarben durch vegetabile Öle bzw. deren Ester in einer großtechnischen Anlage zu ersetzen?
- Verschlechtern sich durch diesen Ersatz die Deinkingergebnisse bei der Papier- bzw. Kartonherstellung?
- Wie stark lässt sich der Gehalt an Mineralölen bzw. an den vegetabilen Ölen durch einen Recyclingprozess verringern?
- Ist es möglich, „mineralölfreie“ Kartonagen für Lebensmittelverpackungen zu fertigen, wenn als Rohstoff mineralölfrei gedruckte Zeitungen benutzt werden?

4 Vortest der Druckfarben im Labor hinsichtlich der Verträglichkeit der in der Druckmaschine eingesetzten Gummiwalzen und Drucktücher mit den neuen Ölen nach den Vorgaben des Druckmaschinenherstellers zur Vermeidung von Maschinenschäden

4.1 Details der Untersuchung

Die Gummimaterialien der in den Druckmaschinen befindlichen Walzenmaterialien können sehr sensibel auf Veränderungen der in den Druckfarben befindlichen Öle reagieren. Gerade die Umstellung auf Naturprodukte wird von den Druckern bzw. den Herstellern von Druckmaschinen kritisch betrachtet, da sich viele Praktiker noch an die Anfang der 1990iger Jahre aufgetretenen Probleme mit Walzenquellungen bzw. Walzenschrumpfungen erinnern, die bei der Einführung von Rapsöl bzw. Rapsölmethylestern als Wasch- und Reinigungsmittel in den Druckereien beobachtet wurden, die zu zahlreichen Schäden und Produktionsausfällen geführt hatten.

Seit dieser Zeit existieren als Industrienormen etablierte Schnelltestverfahren, bei denen man durch einfache Laborversuche abschätzen kann, ob neue Produkte (Waschmittel, Feuchtmittel bzw. Druckfarben) zu späteren Gummip Problemen führen werden. Alle drei großen deutschen Druckmaschinenhersteller (Heidelberger Druckmaschinen AG, Koenig & Bauer AG und manroland AG) verlangen von den Zulieferern von Druckfarben, Waschmitteln und Feuchtmitteln bei Neumaschinen die Durchführung dieser Tests. Sind die Produkte außerhalb der von den Druckmaschinenherstellern vorgegebenen Toleranzen, erlischt bei Gebrauch an Neumaschinen die Garantie. Die Fogra führt entsprechende Tests seit vielen Jahren durch und verfügt über eine Sammlung von Prüfkappen (nach DIN 53505) aller aktuell in Druckmaschinen eingebauten Gummiwerkstoffe.

Als Vortest auf die Verträglichkeit wurde in der Fogra das Verhalten von zwei Walzenmaterialien und zwei Drucktüchern mit Standard-Quelltests gegenüber den für einen Druckversuch vorgesehenen mineralölfreien Druckfarben gemessen. Der Ersatz für Mineralöle in Druckfarben sind vornehmlich Pflanzenöle und Syntheseprodukte dieser Öle, wie z.B. Pflanzenölester. Um den Effekt beider Ersatzstoffe zu untersuchen, wurden im vorliegenden Projekt je ein Farbsatz mit Pflanzenölen (im Weiteren als Farbsatz 2 MöF bezeichnet) und eine Farbsatz mit Pflanzenölestern (im Weiteren als Farbsatz 3 MöF bezeichnet) eingesetzt und mit einer konventionellen, mineralöhlhaltigen Druckfarbe (als Farbsatz 1 bezeichnet) verglichen. Dabei sollten die Andrucke mit den mineralölfreien Farbserie aufzeigen, wie sich die Verdruckbarkeit der Farbe ändert, wenn an Stelle von Mineralöl (und damit auch deren Aromatenfraktion) Pflanzenöle bzw. ein Gemisch aus Estern auf Pflanzenölbasis zur Formulierung der Druckfarbe verwendet wurde, was die Gummimaterialien der Druckmaschine weniger angreift.

4.2 Ergebnisse der Untersuchung

Zur Messung der Walzenverträglichkeit wurden die üblichen Quelltests bei 50 °C und einer Einwirkzeit von 7 Tagen bei vollständiger Einbettung der Prüfkappen in die Druckfarbe durchgeführt. Die Toleranzgrenzen entsprechen den Vorgaben der Hersteller von Gummimaterialien. Sie sind auch von den Druckmaschinenherstellern in ihre Spezifikationen übernommen worden. Eine Über- oder Unterschreitung der Toleranzgrenzen führt zu einem Verlust der Garantie für die Druckmaschine im Garantiezeitraum. Die Ermittlung der Masse-

bzw. Volumendifferenzen erfolgt durch Laborwägungen mittels kalibrierter Analysenwaagen. Die Ermittlung der Shore A Härte­differenz erfolgte mit einem Shore A Härteprüfer der Fa. Zwick entsprechend der DIN 53505.

Die aus diesen Untersuchungen resultierenden Ergebnisse sind für die beiden mineralölfreien Farben in Tab. 1 zusammengefasst.

Parameter	Walzentypen	Toleranzgrenzen	Änderung Farbsatz 2 MöF	Änderung Farbsatz 3 MöF
Massenänderung	Böttcher 274 30	+ 5 % / - 3 %	m = -4,99 %	m = 1,33 %
	Böttcher 311 35	+ 5 % / - 3 %	m = -4,51 %	m = 1,26 %
	Westland 306-01	+ 4 % / - 3 %	m = -4,41 %	m = 1,28 %
Volumenänderung	Böttcher 274 30	+ 5 % / - 3 %	V = -4,78 %	V = 3,48 %
	Böttcher 311 35	+ 5 % / - 3 %	V = -4,14 %	V = 3,46 %
	Westland 306-01	+ 4 % / - 3 %	V = -4,45 %	V = 0,09 %
Härteänderung	Böttcher 274 30	± 3 ShA	ShA = 2,08 ShA	ShA = 1,17 ShA
	Böttcher 311 35	± 3 ShA	ShA = 1,4 ShA	ShA = 0,50 ShA
	Westland 306-01	± 3 ShA	ShA = 1,00 ShA	ShA = 0,50 ShA

Tab. 1: Ergebnis der Massen-, Volumen- und Härteänderung auf Prüfkappen unterschiedlicher Walzentypen im Laborversuch mit den beiden mineralölfreien Druckfarben nach 7 Tagen. Rot gekennzeichnete Werte liegen außerhalb der Toleranzgrenzen. Die Farbsätze 2 MöF und 3 MöF sind in Tab. 2 auf Seite 11 genauer definiert.

4.3 Zusammenfassung

- Die Quellwerte des mineralölfreien Farbsatzes 3 MöF liegen innerhalb der Toleranzen der Druckmaschinenhersteller. Dieser Farbsatz kann problemlos auf Zeitungsdruckmaschinen im Dauerbetrieb benutzt werden.
- Der mineralölfreie Farbsatz 2 MöF führt zu einer Schrumpfung der verwendeten Gummimaterialien, die die Spezifikationen der Gummihersteller bzw. der Anbieter von Druckmaschinen überschreitet.
Für einen Dauerbetrieb ist diese Farbserie ungeeignet!

Nach Rücksprache mit den Firmen Böttcher und manroland wurde entschieden, dass auf Grund der geringen Toleranzüberschreitung trotzdem eine Zulassung des Farbsatzes 2 MöF für einen kurzen Druckversuch erteilt wird.

5 Druck einer Zeitung mit mineralöhlhaltigen und mineralölfreien Druckfarben auf drei Papiere (Recycling-, Frischfaser- und Mischfaserpapier)

5.1 Details der Druckversuche

Gegenstand der Untersuchung war es zu klären, ob ein Austausch der Mineralöle in Zeitungsdruckfarben durch Ersatzprodukte möglich ist und inwieweit diese Ersatzprodukte zu einem neuen Migrationsrisiko für Lebensmittel bzw. deren Verpackungen führen können.

Zur Abschätzung kritischer Mineralölkonzentrationen wurde der Druckversuch auf drei unterschiedlichen Bedruckstoffen mit drei unterschiedlichen Druckfarben durchgeführt.

Substanzbezeichnung	Substanz
Recyclingpapier	Papier aus 100 % Recyclingfasern der Firma 1, Grammatur: 45 g/m ²
Frischfaserpapier	Papier aus 100 % Frischfasern der Firma 2, Grammatur: 45 g/m ²
Mischfaserpapier	Papier aus 50 % Frischfaser und 50 % Recyclingfaser der Firma 2, Grammatur: 42,5 g/m ²
Farbsatz 1	Mineralöhlhaltige Druckfarbe (CMYK) der Firma 3
Farbsatz 2 MöF	Mineralölfreie Druckfarbe (CMYK) der Firma 3 mit Sojaöl als Mineralölersatzstoff
Farbsatz 3 MöF	Mineralölfreie Druckfarbe (CMYK) der Firma 4 mit Pflanzenölestern als Mineralölersatzstoff

Tab. 2: Zuordnung der verwendeten Papiere und Farben.

Die Kombination von mineralöhlhaltiger Druckfarbe mit mineralöhlhaltigem Recyclingpapier ergibt die größtmögliche Mineralölkonzentration, etwas geringer dürfte die Konzentration bei der Kombination von mineralöhlhaltiger Druckfarbe und Frischfaserpapier sein, noch geringer ist die Konzentration bei Verwendung mineralölfreier Druckfarbe und dem mineralöhlhaltigen Recyclingpapier, und keine Mineralöle sollte die Kombination von mineralölfreier Druckfarbe mit Frischfaserpapier enthalten.

Bei jedem Farbwechsel wurde die Druckmaschine gründlich mit einem mineralölfreien Wasch- und Reinigungsmittel gereinigt. Da die ursprünglich für den Druckversuch mit mineralölfreien Druckfarben vorgesehene Druckfarbe 2 MöF im Quellversuch außerhalb der Toleranzen lag, ist in Abänderung des ursprünglichen Programms ein zweiter mineralölfreier Druckfarbentyp beschafft und verdruckt worden. Aus Zeitgründen musste dafür jedoch der Feuchtmittelwechsel entfallen.

Für die vergleichende Beurteilung der Verdruckbarkeit wurde als Druckbild eine sogenannte Feuchtmittelkontroll-Testform verwendet (siehe Abb. 1). Mit dieser Form ist es möglich, für

beide Druckfarbentypen eine vergleichbare Farbbelegung im Druckbild zu erzeugen und festzustellen, ob sich beide Farbtypen im drucktechnischen Verhalten unterscheiden.

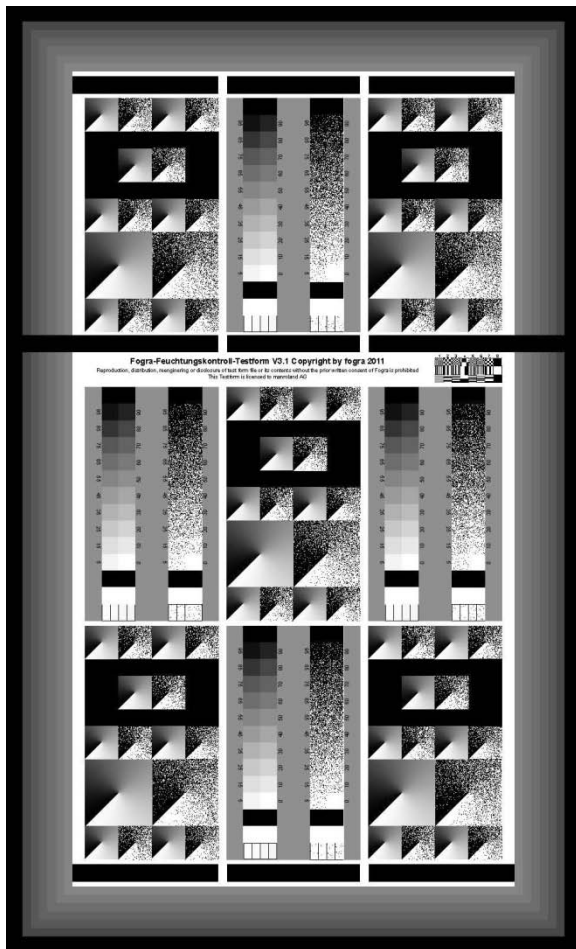


Abb. 1: Fogra Feuchtkontroll-Testform.

Die entscheidenden Parameter für den Druckversuch wurden folgendermaßen festgelegt bzw. übernommen:

Termin des Druckversuchs:	01.02.2012
Feuchtmittel:	Sun 1020
Dosierung des Feuchtmittels:	2,5 %
Temperatur des Feuchtmittels:	12 °C
Leitwert:	1900 μ S
pH-Wert:	4,8
Sollfarbdichte Schwarz:	1,15
Sollfarbdichte Bunt:	0,90
Druckplattentyp:	Agfa LP-NV 2
Waschmittel:	Elettra Wash 60

5.2 Ablauf des Druckversuchs

5.2.1 Andruck mit Farbsatz 1 auf Recyclingpapier

Am Anfang jedes Versuchs mit einem Druckfarbentyp erfolgte die Einstellung der Sollfarbdichte und einer für den störungsfreien Fortdruck angepassten Feuchtmitteldosierung (im weiteren Bericht als Auflagenfeuchtung bezeichnet). Nachdem die Auflagenfeuchtung eingestellt worden war, wurden Schmiergrenze und Verhalten bei Überfeuchtung an der jeweiligen Schwarz- und der Magentafarbe, als typischen Vertreter der Buntfarben, im jeweils oberen Druckwerk ermittelt.

Als Schmiergrenze wurde diejenige Einstellung in der Dosierung des Feuchtmittels betrachtet, welche die 75 % Fläche im Rahmen der Druckform nicht mehr sauber von der 100 % Fläche trennt.

Als Kriterium für die Überfeuchtung wurde ein Dichteabfall um 0,2 unter der eingestellten Solltondichte herangezogen.

Alle Andrucke fanden auf Recyclingpapier bei einer Druckgeschwindigkeit von 10 000 U/h statt.

Im Arbeitspunkt 5.2.1 erfolgte die Archivierung der folgenden Druckproben:

Proben 1.1: Druckbögen mit optimaler Farbeinstellung des Farbsatzes 1 auf Recyclingpapier

Proben 1.2: Druckbögen mit Farbsatz 1 auf Recyclingpapier an der Schmiergrenze

Proben 1.3: Druckbögen mit Farbsatz 1 auf Recyclingpapier an der Grenze zur Überfeuchtung

5.2.2 Auflagendruck mit Farbsatz 1 auf Recyclingpapier

In den als Auflagendruck bezeichneten Versuchsabschnitten sollte ermittelt werden, ob das Langzeitverhalten der jeweiligen Kombination aus Druckfarbe, Papier und Feuchtmittel im Druckprozess problematisch ist. Vor dem Versuch erfolgte eine gründliche Reinigung der Falztrichter. Damit sollte sichergestellt werden, dass eventuelle Abschmiereffekte nach einer weitgehend gleichen Anzahl von Kontakten auf den Falztrichtern beurteilt werden können.

Auf Grund der begrenzten Verfügbarkeit der Papiere wurde die Anzahl der Exemplare auf 10 000 begrenzt. Als praxisnahe Druckgeschwindigkeit wurde 40 000 U/min benutzt. Die Archivierung von Proben erfolgten nach 2 Minuten und zum Abschluss des Drucktests nach 10 000 Bögen (Laufzeit ca. 10 Minuten). Die Archivierung von Zwischenproben nach 2 Minuten sollte (im Zweifelsfall) Daten liefern, die eine Aussage über den Abschluss bzw. den noch nicht vollzogenen Abschluss der Hochfahrkurve der Druckmaschine ermögliche. Nach dem 10 000sten Exemplar wurde die Druckmaschine angehalten, um die Falztrichter auf Abschmierungen zu untersuchen.

Im Arbeitspunkt 5.2.2 erfolgte die Archivierung der folgenden Druckproben:

Proben 2.1: Druckbögen mit optimaler Farbeinstellung des Farbsatzes 1 auf Recyclingpapier
Laufzeit: 2 Min

Proben 2.2: Druckbögen mit optimaler Farbeinstellung des Farbsatzes 1 auf Recyclingpapier
Laufzeit: 10 Min

Proben 2.3: Druckbögen mit optimaler Farbeinstellung des Farbsatzes 1 auf Recyclingpapier
Laufzeit: 11 Min

5.2.3 Papierwechsel auf Frischfaserpapier

5.2.4 Auflagendruck Farbsatz 1 auf Frischfaserpapier

Bei dem Auflagendruck mit Frischfaserpapier sollten Proben für die Messung des Deinkingverhaltens der Kombination aus Druckfarbe mit einem zweiten Papiertyp gewonnen werden, da das Druckpapier keinen unwesentlichen Einfluss auf das Deinkingverhalten hat. Auf Grund der begrenzten Verfügbarkeit des Frischfaserpapiers wurde die Anzahl der Exemplare auf 2 000 begrenzt. Als Druckgeschwindigkeit wurde wiederum 40 000 U/min eingestellt. Die Archivierung der Proben erfolgte nach 2 Minuten (nach Abschluss der Hochfahrkurve der Druckmaschine). Im Arbeitspunkt 5.2.4 erfolgte die Archivierung der folgenden Druckproben:

Proben 4.1: Druckbögen mit optimaler Farbeinstellung des Farbsatzes 1 auf Frischfaserpapier
Laufzeit: ca. 2 Min

Proben 4.2: Druckbögen für Deinkingtests mit optimaler Farbeinstellung des Farbsatzes 1 auf Frischfaserpapier
Laufzeit: 2 Min

5.2.5 Papierwechsel auf Recyclingpapier

5.2.6 Reinigung der Farbwerke und Gummitücher

5.2.7 Farbwechsel auf Farbsatz 2 MöF

5.2.8 Andruck mit Farbsatz 2 MöF auf Recyclingpapier

Die Andrucke mit dem mineralölfreien Farbsatz 2 MöF sollten zeigen, wie sich die Verdruckbarkeit der Farbe ändert, wenn ein Pflanzenöl an Stelle der aromatenhaltigen Mineralölfraction zur Formulierung der Druckfarbe verwendet wurde. Bei der Auswahl der Druckfarben wurde davon ausgegangen, dass die Bindemittelbasis beider Farbserien weitgehend ähnlich ist, so dass eventuell zu beobachtende Unterschiede in der Verdruckbarkeit weitgehend auf den Wechsel der Öle zurückgeführt werden können.

Alle Andrucke erfolgten auf dem Recyclingpapier bei einer Druckgeschwindigkeit von 10 000 U/h.

Im Arbeitspunkt 5.2.8 erfolgte die Archivierung der folgenden Druckproben:

Proben 8.1: Druckbögen mit optimaler Farbeinstellung des Farbsatzes 2 MöF auf Recyclingpapier

Proben 8.2: Druckbögen mit dem Farbsatz 2 MöF auf Recyclingpapier an der Schmiergrenze

Proben 8.3: Druckbögen mit dem Farbsatz 2 MöF auf Recyclingpapier an der Grenze zur Überfeuchtung

5.2.9 Auflagendruck mit Farbsatz 2 MöF auf Recyclingpapier

Bei den als Auflagendruck bezeichneten Versuchsabschnitten soll simuliert werden, ob das Langzeitverhalten der jeweiligen Kombination aus Druckfarbe, Papier und Feuchtmittel im Druckprozess problematisch ist. Vor dem Versuch erfolgte eine Reinigung der Falztrichter. Damit sollte sichergestellt werden, dass eventuelle Abschmiereffekte nach einer weitgehend gleichen Anzahl von Kontakten auf den Falztrichtern beurteilt werden können.

Auf Grund der begrenzten Verfügbarkeit des Papiers wurde die Anzahl der Exemplare auf 10 000 begrenzt. Als praxisnahe Druckgeschwindigkeit wurde 40 000 U/min benutzt. Die Archivierung von Proben erfolgt nach 2 Minuten und zum Abschluss des Drucktests nach 10 000 Bögen (Laufzeit ca. 10 Minuten).

Nach dem 10 000sten Exemplar wurde die Druckmaschine angehalten, um die Falztrichter auf Abschmierungen zu untersuchen.

Im Arbeitspunkt 5.2.9 erfolgte die Archivierung der folgenden Druckproben:

Proben 9.1: Druckbögen mit optimaler Farbeinstellung des Farbsatzes 2 MöF auf Recyclingpapier
Laufzeit: 2 Min

Proben 9.2: Druckbögen mit optimaler Farbeinstellung des Farbsatzes 2 MöF auf Recyclingpapier
Laufzeit: 10 Min

Proben 9.3: Druckbögen mit optimaler Farbeinstellung des Farbsatzes 2 MöF auf Recyclingpapier
Laufzeit: 11 Min

5.2.10 Papierwechsel auf Frischfaserpapier

5.2.11 Auflagendruck mit Farbsatz 2 MöF auf Frischfaserpapier

Bei dem Auflagendruck mit Frischfaserpapier sollten Proben für die Messung des Deinkingverhaltens der Kombination aus Druckfarbe mit einem zweiten Papiertyp gewonnen werden, da das Druckpapier keinen unwesentlichen Einfluss auf das Deinkingverhalten hat. Die Farbeinstellung der Druckmaschine wurde vor Versuchsbeginn optimiert. Auf Grund der begrenzten Verfügbarkeit des Frischfaserpapiers wurde die Anzahl der Exemplare auf 2 000 Stück begrenzt. Als Druckgeschwindigkeit wurde ebenfalls 40 000 U/min benutzt. Die Archivierung von Proben erfolgt nach 2 Minuten (Abschluss der Hochfahrkurve der Druckmaschine). Die Versuche im vorliegenden Arbeitspunkt fanden auf einem Frischfaserpapier statt.

Im Arbeitspunkt 5.2.11 erfolgte die Archivierung der folgenden Druckproben:

Proben 11.1: Druckbögen mit optimaler Farbeinstellung des Farbsatzes 2 MöF auf Frischfaserpapier
Auflagendruckgeschwindigkeit 40 000 U/h
Laufzeit: ca. 2 Min

Proben 11.2: Druckbögen für Deinkingtests mit optimaler Farbeinstellung des Farbsatzes 2 MöF auf Frischfaserpapier
Auflagendruckgeschwindigkeit 40 000 U/h
Laufzeit: 2 Min

5.2.12 Papierwechsel auf Mischfaserpapier

5.2.13 Reinigung der Farbwerke und Gummitücher

5.2.14 Farbwechsel auf Farbsatz 3 MöF

5.2.15 Andruck mit Farbsatz 3 MöF auf Mischfaserpapier

Bei der Auswahl der zweiten mineralölfreien Druckfarbenserie wurde davon ausgegangen, dass die Bindemittel- und Ölbasis der aus dem Druck von Lebensmittelverpackungen im Bogenoffset bekannten Farbserien des Herstellers auch für die Formulierung der Zeitungsdruckfarben verwendet werden kann. Deshalb wurde bei diesem Hersteller darum gebeten, eine entsprechende Musterfarbe herzustellen.

Alle Andrucke fanden auf Mischfaserpapier, bestehend aus 50 % Frischfaser und 50 % Recyclingfaser, bei einer Druckgeschwindigkeit von 10 000 U/h statt.

Im Arbeitspunkt 5.2.14 erfolgte die Archivierung der folgenden Druckproben:

Proben 15.1: Druckbögen mit optimaler Farbeinstellung des Farbsatzes 3 MöF auf Mischfaserpapier

Proben 15.2: Druckbögen mit Farbsatz 3 MöF auf Mischfaserpapier an der Schmiergrenze

Proben 15.3: Druckbögen mit Farbsatz 3 MöF auf Mischfaserpapier an der Grenze zur Überfeuchtung

5.2.16 Auflagendruck mit Farbsatz 3 MöF auf Mischfaserpapier

Bei dem Auflagendruck mit Mischfaserpapier sollten Proben für die Messung des Druck- und Deinkingverhaltens der Kombination aus mineralölfreier Druckfarbe mit einem zweiten Papiertyp gewonnen werden, da das Druckpapier wesentlichen Einfluss auf das Deinkingverhalten hat. Auf Grund der begrenzten Verfügbarkeit des Papiers wurde die Anzahl der Exemplare auf 10 000 begrenzt. Die Farbeinstellung der Druckmaschine wurde vor Versuchsbeginn optimiert. Als praxisnahe Druckgeschwindigkeit wurde 40 000 U/min gewählt. Vor dem Druckvorgang wurden die Falztrichter gereinigt, damit man sie nach dem Versuch hinsichtlich des Auftretens von Abschmiereffekten bewerten kann. Die Archivierung von Proben erfolgt nach 2 Minuten und zum Abschluss des Drucktests nach 10 000 Bögen (Laufzeit ca. 10 Minuten).

Nach dem 10 000sten Exemplar wurde die Druckmaschine angehalten, um die Falztrichter auf Abschmierungen zu untersuchen.

Im Arbeitspunkt 5.2.16 erfolgte die Archivierung der folgenden Druckproben:

Proben 16.1: Druckbögen mit optimaler Farbeinstellung mit Farbsatz 3 MöF auf Mischfaserpapier

Laufzeit: 2 Min

Proben 16.2: Druckbögen mit optimaler Farbeinstellung mit Farbsatz 3 MöF auf Mischfaserpapier

Laufzeit: 10 Min

Proben 16.3: Druckbögen mit optimaler Farbeinstellung mit Farbsatz 3 MöF auf Mischfaserpapier

Laufzeit: 11 Min

5.2.17 Papierwechsel auf Frischfaserpapier

5.2.18 Auflagendruck mit Farbsatz 3 MöF auf Frischfaserpapier

Bei dem Auflagendruck mit dem Frischfaserpapier sollten Proben für die Messung des Deinkingverhaltens der Kombination aus Druckfarbe mit einem Papiertyp gewonnen werden, der bereits bei den Vorversuchen verwendet worden ist, um zu zeigen, wie groß der Einfluss der drei verwendeten Farbtypen auf das Deinkingverhalten ist. Die Farbeinstellung der Druckmaschine wurde vor Versuchsbeginn optimiert. Auf Grund der begrenzten Verfügbarkeit des Frischfaserpapiers wurde die Anzahl der Exemplare auf 2 000 begrenzt. Als Druckgeschwindigkeit wurde ebenfalls 40 000 U/min benutzt. Die Archivierung von Proben erfolgt nach 2 Minuten (Abschluss der Hochfahrkurve der Druckmaschine). Die Versuche im vorliegenden Arbeitspunkt erfolgten auf einem Frischfaserpapier.

Im Arbeitspunkt 5.2.18 erfolgte die Archivierung der folgenden Druckproben:

Proben 18.1: Druckbögen mit optimaler Farbeinstellung des Farbsatzes 3 MöF auf Frischfaserpapier

Laufzeit: ca. 2 Min

Proben 18.2: Druckbögen für Deinkingtests mit optimaler Farbeinstellung des Farbsatzes 3 MöF auf Frischfaserpapier

Laufzeit: 2 Min

5.3 Drucktechnische Ergebnisse des Versuchs

5.3.1 Ermittlung des Feuchtungsspielraums

Ein Kriterium zur Beurteilung der Eignung von Druckfarben ist die Größe des sog. Feuchtungsspielraums. Zu seiner Ermittlung gibt es ein Standardverfahren der Fogra. Mit einer speziellen Druckform, der sog. Feuchtkontroll-Testform, ermittelt man im ersten Schritt eine Einstellung der Feuchtmitteldosierung, bei der die erwünschte Solltondichte erreicht wird und so viel Feuchtmittel dosiert wird, dass ein stabiler Fortdruck stattfinden kann. Bei dieser Einstellung startet man den Auflagedruck und verringert schrittweise die Feuchtmittelmenge, bis an speziellen Stellen des Druckbogens die Trennung zwischen druckenden und nichtdruckenden Stellen nicht mehr gewährleistet ist. Diese Einstellung wird als sog. Schmiergrenze bezeichnet. Nachdem die Schmiergrenze einer Druckfarbe ermittelt worden ist, erhöht man anschließend schrittweise die Feuchtmittelmenge, um die Grenze der Überfeuchtung zu erfassen. Als Grenze zur Überfeuchtung wird die Einstellung der Feuchtmittelmenge bezeichnet, die zu einem Dichteabfall von ca. 0,2 im Vollton führt. Bei der Auswertung der Kenngrößen Schmiergrenze und Überfeuchtung betrachtet man im Allgemeinen zwei Werte:

1. Liegt der Wert für die Schmiergrenze sehr hoch (> 60 %), so kann es unter ungünstigen Umständen eintreten, dass der Drucker bei sehr schwierigen Sujets (= zu druckendes Motiv) Probleme mit dem Freilaufen³ bekommt. Will man mit einer solchen Druckfarbe arbeiten, so ist es angeraten, die Schmiergrenze durch einen Wechsel des Feuchtmittelzusatzes zu verringern.
2. Die Differenz zwischen Überfeuchtung und Schmiergrenze zeigt, wie stark sich die Verhältnisse in der Druckmaschine ohne sichtbare Auswirkungen auf das Druckprodukt verändern können. Aus diesem Grund sollte diese Differenz möglichst groß sein.

Druckfarbe	Feuchtduktor im Fortdruck (oberes Druckwerk)				Schmiergrenze		Grenze der Überfeuchtung	
	Magenta	Schwarz	Gelb	Cyan	Magenta	Schwarz	Magenta	Schwarz
Farbsatz 1	35	40	30	30	30	25	65	55
Farbsatz 2 MöF	40	42	35	34	35	32	65	67
Farbsatz 3 MöF	40	43	35	35	35	28	90	58

Tab. 3: Einstellungen des Feuchtduktors in % im Fortdruck (oberes Druckwerk) bei Idealeinstellung, Schmiergrenze und Grenze der Überfeuchtung.

³ Unter *Freilaufen* versteht man den Prozess, bei dem nicht-druckende Stellen auf der Druckplatte komplett von Druckfarbe befreit werden und somit kein Farbübertrag auf den Bedruckstoff mehr stattfindet.

Ergebnis:

Die Auswertung der ermittelten Feuchtungsspielräume zeigte, dass bei allen drei Druckfarbentypen die Schmiergrenze ausreichend niedrig war und dass die ermittelten Grenzen zwischen Überfeuchtung und Schmiergrenzen ausreichend hoch waren. Die Wechselwirkungen zwischen dem Feuchtmittel und allen drei Druckfarbentypen (üblicherweise als Farb-Wassergleichgewicht bezeichnet) waren somit in einem unkritischen Bereich.

5.3.2 Tonwertzunahmen im Druck

Für die farbgetreue Wiedergabe von Mehrfarbabbildungen ist die reproduzierbare Übertragung der Tonwerte von den auf der Druckplatte vorhandenen Rasterfeldern auf das zu bedruckende Papier notwendig. Die Kontrolle dieser Rastertonwertübertragung erfolgt durch die Messung der Flächendeckung im Druck auf den Rasterfeldern mitgedruckter Kontrollstreifen mittels Densitometer. Da die Rasterpunkte beim Druckvorgang verbreitert werden, ist die Flächendeckung im Film bzw. auf der Druckplatte im Regelfall kleiner als auf dem Druckbogen. Die folgende Abbildung zeigt eine typische Druckkennlinie für den Zeitungsdruck. Die darin enthaltenen Tonwertzunahmen entsprechen den Anforderungen des Prozessstandard Zeitungsdruck in der aktuellen Fassung vom 1.7.2004 bzw. der ISO 12647-3:2004.

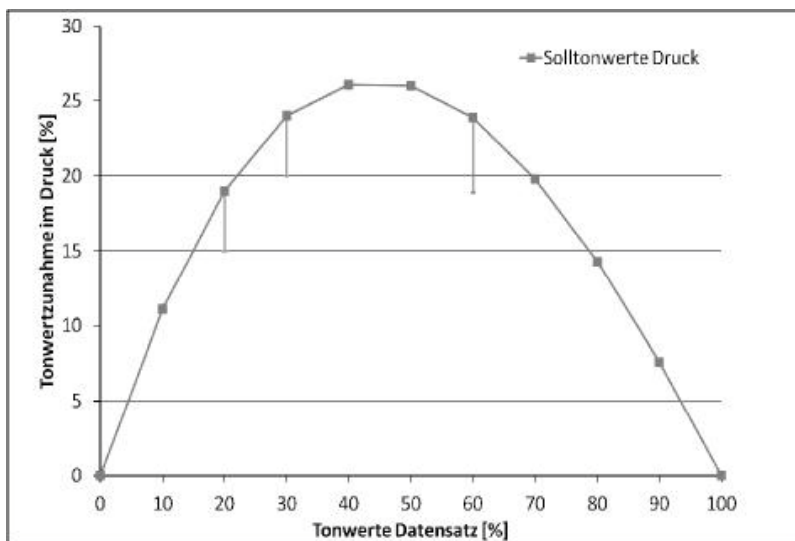


Abb. 2: Kennlinie und Tonwertzunahme im Zeitungsdruck nach ISO 12647-3:2004.

Die reale Tonwertzunahme hängt von verschiedenen Einflussgrößen wie beispielsweise den Eigenschaften des verwendeten Druckpapiers, des Gummituchs, der Pressung der Zylinder, dem Feuchtmittel und nicht zuletzt auch von der verwendeten Druckfarbe ab. Folgende Abweichungen von der in Abb. 2 dargestellten Kurve der Tonwertzunahmen sind nach ISO 12647-3:2004 möglich:

	Prüfdruck	Auflagendruck
Abweichung im 40 bzw. 50 % Feld	4 %	5 %
Abweichung im 75 bzw. 80 % Feld	3 %	4 %
Schwankung im 40 bzw. 50 % Feld		5 %
Schwankung im 75 bzw. 80 % Feld		3 %

Tab. 4: Toleranzen der Tonwertzunahmen im Zeitungsdruck nach ISO 12647-3:2004.

Die ISO 12647-3:2004 enthält allerdings noch den folgenden Hinweis:

„Die Toleranzen sollen nur in gleicher Richtung ausgenutzt werden (plus **oder** minus vom Richtwert). Der maximale Tonwertunterschied CMY⁴ (Spreizung im Mittelton) darf im Andruck 5 % und im Auflagendruck 6 % nicht **überschreiten**.“

Betrachtet man jetzt die Tonwertzunahmen aus den Druckprodukten des vorliegenden Druckversuchs, so ist bei den Druckprodukten mit dem Farbsatz 1 erkennbar, dass die gemessenen Tonwertzunahmen auf beiden Druckpapieren im AM-Raster deutlich außerhalb der Vorgaben des ProzessStandards Zeitungsdruck liegen (siehe Abb. 3). Allerdings sind merkliche Einflüsse des verwendeten Druckpapiers zu sehen.

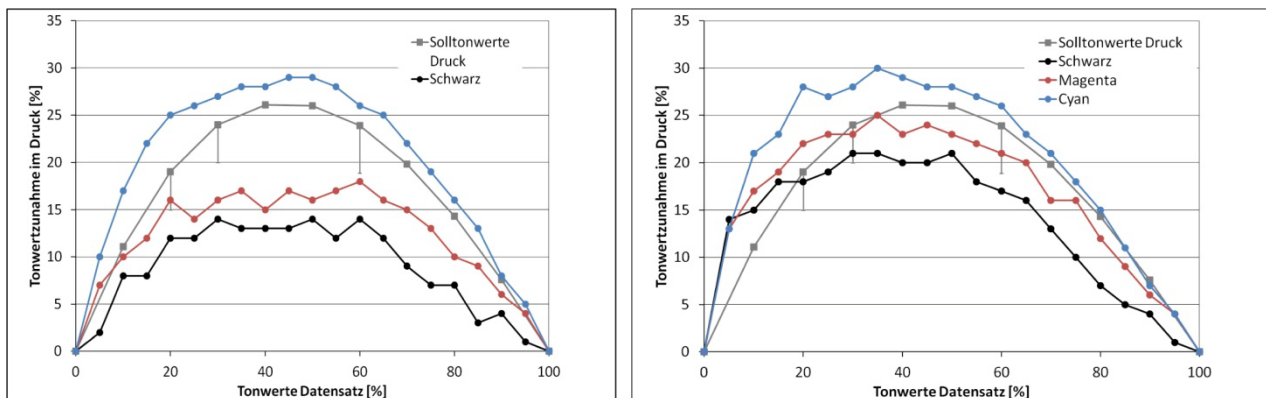


Abb. 3: Tonwertzunahmen des Farbsatzes 1 auf zwei unterschiedlichen Druckpapieren (links: Recyclingpapier, rechts: Frischfaserpapier).

Die Auswertung der Tonwertzunahmen für den Farbsatz 2 MöF zeigt, dass auch hier beim eingesetzten Recyclingpapier die Vorgaben des ProzessStandards Zeitungsdruck deutlich verfehlt werden, während die Tonwertzunahmen beim Druck auf das Frischfaserpapier viel näher an den Vorgaben des ProzessStandards sind (siehe Abb. 4).

⁴ CMY: Cyan Magenta Yellow (Druckfarbenbezeichnung)

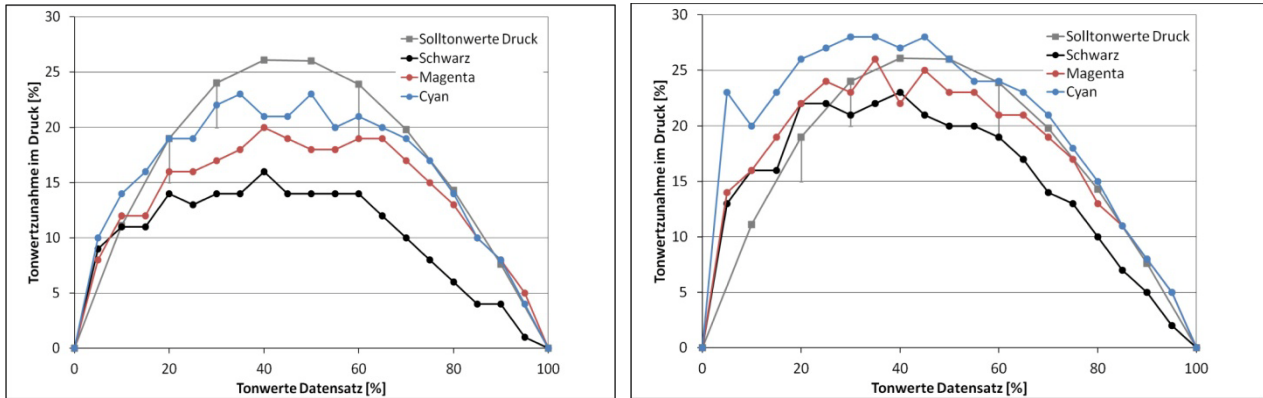


Abb. 4: Tonwertzunahmen des Farbsatzes 2 MöF auf zwei unterschiedlichen Druckpapieren (links: Recyclingpapier, rechts: Frischfaserpapier).

Wie die folgende Abb. 5 erkennen lässt, liegt die mineralölfreie Druckfarbe (Farbsatz 3 MöF) am nächsten an den Anforderungen des ProzessStandard Zeitungsdruck.

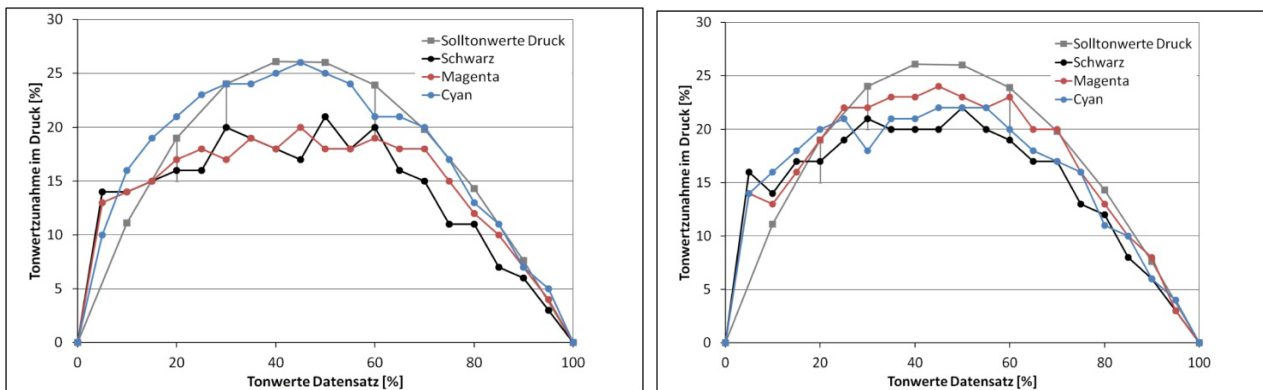


Abb. 5: Tonwertzunahmen des Farbsatzes 3 MöF auf zwei unterschiedlichen Druckpapieren (links: Mischfaserpapier, rechts: Frischfaserpapier).

Ergebnis:

Eine farbgetreue Wiedergabe mehrfarbiger Werbeanzeigen wäre sowohl mit Farbsatz 1 als auch mit Farbsatz 2 MöF an der Versuchsmaschine auf beiden untersuchten Druckpapieren nicht möglich gewesen. Inwiefern weitgehende Eingriffe in den Druckprozess, wie Anpassungen der Tonwerte in der Druckplattenherstellung bzw. ein Wechsel des Feuchtmittels bei Verwendung dieser Druckfarben, zu einem standardgerechten Druckprodukt führen können, kann im Moment nicht beurteilt werden.

Mit dem mineralölfreien Farbsatz 3 MöF wäre es auf dem Frischfaserpapier möglich, eine weitgehend farbgetreue Wiedergabe mehrfarbiger Abbildungen zu drucken.

5.3.3 Schablonierneigung der Druckfarben

Als Schablonieren bezeichnet man beim Offsetdruck den Effekt, der auftritt, wenn Flächen mit Aussparungen gedruckt werden und man diese Aussparungen in dunklerer Wiedergabe schemenhaft in der nächsten gedruckten Fläche sichtbar werden. Der Effekt tritt auf, wenn die Feuchtmittelaufnahme der Druckfarbe kritisch ist oder zu viel Feuchtmittel übertragen wird. Da bei den vorliegenden Versuchen die Einstellung der Feuchtung vorab justiert wurde, kann ausgeschlossen werden, dass zu viel Feuchtmittel übertragen worden ist. Die sichtbaren Effekte

sind somit auf die Feuchtmittelaufnahme der Druckfarbe zurückzuführen. Ein Beispiel für einen Schabloniereffekt zeigt im Folgenden Abb. 6.

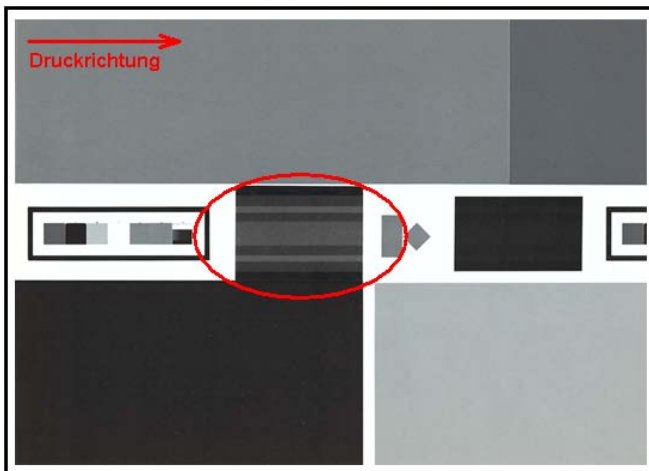


Abb. 6 : Beispiel für einen Schabloniereffekt (darunter versteht man die zonenweise Verringerung der Farbdichte im Vollton in Abhängigkeit vom Druckbild)

Die Bewertung des Schabloniereffekts wurde für jede Druckfarbe auf dem Frischfaserpapier einzeln durchgeführt und in sichtbar oder unsichtbar unterteilt:

Farbsatz	Schwarz	Cyan	Gelb	Magenta
Farbsatz 1	Sichtbar	Nur in einem Druckwerk sichtbar	Unsichtbar	Nur in einem Druckwerk sichtbar
Farbsatz 2 MöF	Sichtbar	Sichtbar	Unsichtbar	Unsichtbar
Farbsatz 3 MöF	Sichtbar	Sichtbar	Unsichtbar	Unsichtbar

Tab. 5: Sichtbarkeit von Schabloniereffekten der getesteten Druckfarben auf Frischfaserpapier.

Ergebnis:

Keine der für den Druckversuch verwendeten Farbserien ist geeignet, mit dem verwendeten Standardfeuchtmittel ein schablonierfreies Druckergebnis zu erzeugen.

5.3.4 Abdruckverhältnis der getesteten Druckfarben

Mit dem Abdruckverhältnis wird das Wegschlagverhalten der Druckfarben bewertet. Es wird durch die Herstellung eines Laborandrucks auf einem Prüfbau Probedruckgerät ermittelt. Eine detaillierte Darstellung des Verfahrens enthält der Fogra-Forschungsbericht 42.024. Das Abdruckverhältnis ist der Quotient aus den Volltondichten eines Konterdruckstreifens und der Dichte eines abgekonterten Probestreifens auf einem LWC Papier nach einer Wegschlagzeit von 5 Sekunden. Für die Bewertung des Abdruckverhältnisses gibt es die folgende Klassifizierung:

Bei einem Abdruckverhältnis von Null wird keine Farbe auf das Konterpapier übertragen, es ist also nach 5 Sekunden kein Absmieren der Druckfarbe mehr feststellbar. Wird das Verhältnis größer, so verschlechtert sich das Wegschlagverhalten proportional zum Anstieg des Zahlenwertes. Da es sich um eine prozentuale Kenngröße handelt, würde der Wert 100 % einem vollständigen Absmieren bzw. einer kompletten Farbabstoßung nach dem Druck entsprechen. Die in der bereits erwähnten Fogra-Untersuchung 42.024 ermittelten Werte für Schwarzfarben aus 6 Farbsätzen von Zeitungsdruckfarben schwankten zwischen 9,5 % und 29,0 %.

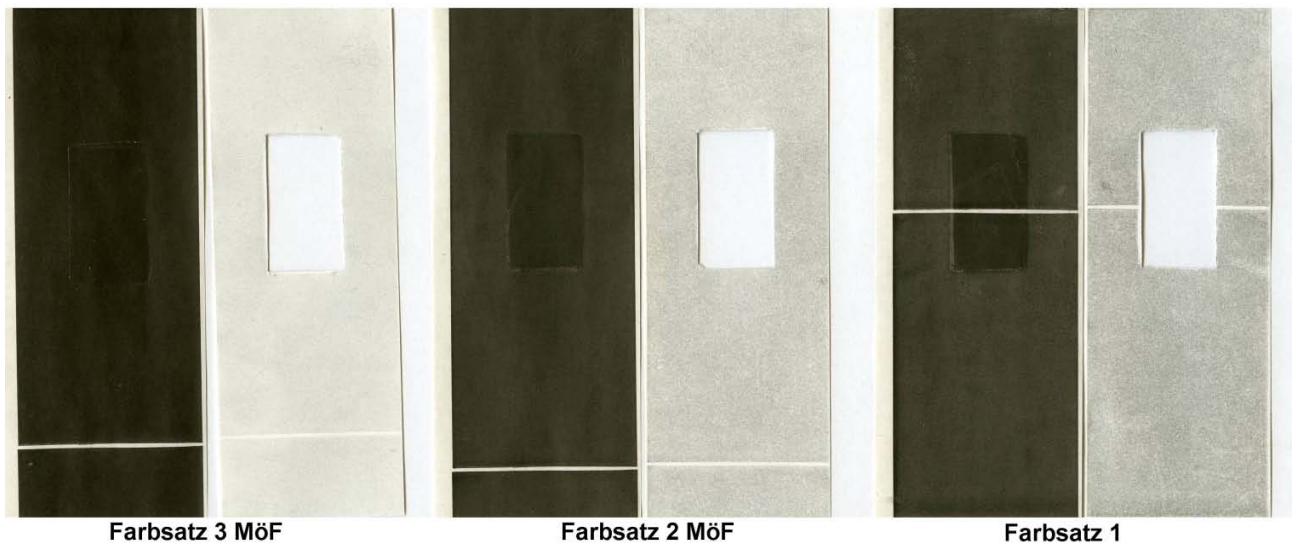


Abb. 7: Probedrucke zur Ermittlung des Abdruckverhältnisses.

Ergebnis:

Für die drei im Druckversuch eingesetzten Farbsätze wurden folgende Abdruckverhältnisse gemessen. Wie Tab. 6 zeigt, liegen die ermittelten Abdruckverhältnisse im Bereich üblicher Abdruckverhältnisse von Zeitungsdruckfarben.

Farbsatz	Abdruckverhältnis [%]
Farbsatz 1	20,7
Farbsatz 2 MöF	15,2
Farbsatz 3 MöF	7,8

Tab. 6: Abdruckverhältnis der getesteten Druckfarben.

5.3.5 Abschmierverhalten der Druckfarben im Druckversuch

Auf Grund des durch das Abdruckverhältnis charakterisierten unterschiedlichen Wegschlagverhaltens der drei Farbtypen wurden auch Unterschiede im Abschmierverhalten beim Druckversuch erwartet. Die Bewertung des Abschmierverhaltens beim Druckversuch erfolgte durch eine optische Bewertung von Rückständen am Falztrichter nach 10 000

Druckbögen. Vor jedem Versuch wurde der Falztrichter gründlich gereinigt, nach dem Versuch erfolgten eine optische Begutachtung und die fotografische Dokumentation der Ablagerungen.

Abschmierverhalten von Farbsatz 1

Bei der optischen Begutachtung des Falztrichters nach dem Druckvorgang zeigten sich nach 10 000 Drucken deutliche Farbspuren im unteren Bereich des Falztrichters und im Bereich der Seitenführung.



Abb. 8: Rückstände am Falztrichter nach dem Druckvorgang mit dem mineralölhaltigen Farbsatz 1.

Abschmierverhalten von Farbsatz 2 MöF

Bei der optischen Begutachtung des Falztrichters nach dem Druckvorgang zeigten sich nach 10 000 Drucken auch bei dieser Farbe Farbablagerungen im unteren Bereich des Falztrichters und im Bereich der Seitenführung.



Abb. 9: Rückstände am Falztrichter nach dem Druckvorgang mit dem mineralölfreien Farbsatz 2 MöF.

Abschmierverhalten von Farbsatz 3 MöF

Bei der optischen Begutachtung des Falztrichters nach dem Druckvorgang zeigten sich nach 10 000 Drucken deutliche Farbspuren im unteren Bereich des Falztrichters und im Bereich der Seitenführung.



Abb. 10: Rückstände am Falztrichter nach dem Druckvorgang mit dem mineralölfreien Farbsatz 3 MöF.

Ergebnis:

Bei allen drei Druckfarben zeigten sich bereits nach 10 000 Drucken deutliche Ablagerungen auf den Falztrichtern. Überraschenderweise neigte im Druckversuch auch die mineralöhlhaltige Standardfarbe zur merklichen Bildung von Ablagerungen auf dem Falztrichter, was mit den Laborversuchen zur Ermittlung des Abdruckverhältnisses korreliert. Nach den Versuchsergebnissen erscheint es fraglich, ob es mit den getesteten Druckfarben ohne zwischengeschaltete Reinigungsschritte möglich wäre, die komplette Auflage einer Tageszeitung zu drucken.

5.3.6 Farbblegen im Druckprodukt

Auf Grund der gefundenen Ablagerungen auf den Falztrichtern war zu erwarten, dass auch die Druckprodukte den Effekt von Farbablagerungen zeigen. Aus diesem Grund sind alle Druckbögen hinsichtlich dieser Effekte kontrolliert worden.

	Schwarz	Cyan	Gelb	Magenta
Farbsatz 1	sichtbar	sichtbar	deutlich sichtbar	nicht sichtbar
Farbsatz 2 MöF	sichtbar	sichtbar	deutlich sichtbar	gering sichtbar
Farbsatz 3 MöF	sichtbar	sichtbar	deutlich sichtbar	sichtbar

Tab. 7: Bewertung des Farbblegens der verschiedenen Druckfarben auf Recyclingpaper.

	Schwarz	Cyan	Gelb	Magenta
Farbsatz 1	deutlich sichtbar	deutlich sichtbar	sichtbar	sichtbar
Farbsatz 2 MöF	deutlich sichtbar	deutlich sichtbar	deutlich sichtbar	deutlich sichtbar
Farbsatz 3 MöF	sichtbar	deutlich sichtbar	sichtbar	unsichtbar

Tab. 8: Bewertung des Farbbalegens der verschiedenen Druckfarben auf Frischfaserpapier.

Ergebnis:

Alle drei Druckfarbenserien führen zum Ablegen der Druckfarbe im Druckprodukt und sind aus diesem Grund in dieser Form für die Produktion qualitativ hochwertiger Zeitungen nicht zu empfehlen.

5.3.7 Sonstige Beobachtungen beim Druckversuch

1. Recyclingpapiere: Starke Schwankungen der Druckqualität innerhalb der Auflage bei allen Farbsätzen, deshalb mehrfache Korrekturen in der Feuchtmittelmenge notwendig.
2. Frischfaserpapier: Starke Schwankungen der Druckqualität innerhalb der Auflage der Druckqualität innerhalb der Auflage bei allen Farbsätzen, deshalb mehrfache Korrekturen in der Feuchtmittelmenge notwendig.
3. Starke Dichteschwankungen bei Schwarz unten im Fortdruck auf allen Papieren.

5.4 Zusammenfassung

Aus den Einzelergebnissen lässt sich folgendes Resümee ziehen:

1. Es ist prinzipiell möglich, mit mineralölfreien Druckfarben eine Zeitung zu drucken.
2. Die Verträglichkeit der neuen Druckfarben mit den Gummimaterialien der Druckmaschine kann erreicht werden.
3. Der branchenübliche Qualitätsstandard wird durch den Prozessstandards Zeitungsdruck des bvdn [1] definiert. Er dient auch als Qualitätskriterium bei der Vertragsgestaltung zwischen Drucker und Anzeigenkunde. Die Einhaltung der in diesem Standard geforderten Abweichungen garantiert u. a. eine farbrichtige Wiedergabe mehrfarbiger Annoncen. Diese konnte mit den getesteten Druckfarben nicht erreicht werden.
4. Die Wegschlaggeschwindigkeit der Druckfarben ohne Mineralöle ist zu gering, deshalb bilden sich an den Falztrichtern Farbablagerungen.
5. Ob die volle Variabilität des gegenwärtigen Produktionsprozesses mit problemlosem Wechsel von Farbe und Feuchtmittel unterschiedlicher Lieferanten und festen Einstellungen in der Plattenproduktion erreicht werden kann, ist im Moment noch nicht abschätzbar.

Generell lässt sich feststellen, dass ein Wechsel der Druckfarbe ohne eine Anpassung des Druckprozesses nicht zu empfehlen ist.

6 Ergebnisse der Recyclingversuche

Um eine mögliche Verwendung von mineralölfreien Druckfarben bewerten zu können, ist es notwendig, zu untersuchen, wie sich Produkte mit solchen Druckfarben in den Recyclingkreislauf einführen lassen, ohne diesen zu beeinträchtigen. In diesem Kreislauf spielt das Deinking, also die Abtrennung der Druckfarbe vom Bedruckstoff, eine zentrale Rolle.

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse bezüglich der Deinkbarkeit der im Druckversuch angefertigten Druckprodukte beschrieben.

6.1 Labormethode für die Bewertung der Deinkbarkeit

Für die Bewertung der Recyclierbarkeit bzw. Deinkbarkeit von Druckerzeugnissen steht die INGEDE-Methode 11p als Labormethode zur Verfügung. Sie simuliert die zwei Kernprozesse in der Altpapieraufbereitung: die Druckfarbenablösung während der Stoffauflösung und den Druckfarbenaustrag während der Flotation.

Das Schema in Abb. 11 zeigt den prinzipiellen Ablauf der Labormethode.

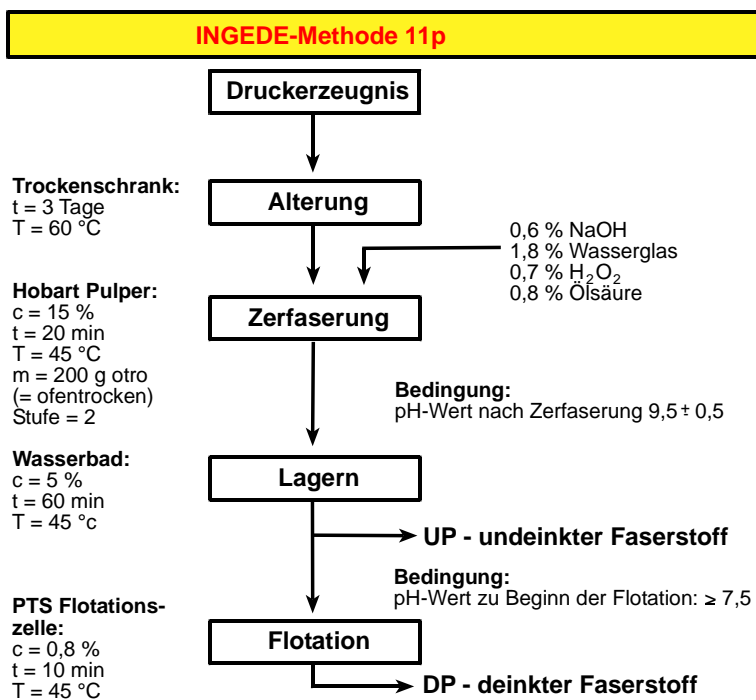


Abb. 11: Labormethode zum Deinking von Druckproben.

Die angegebenen Stoffkonzentrationen beziehen sich jeweils auf das ofentrockene Gewicht (otro) des Druckprodukts.

Das zu untersuchende Druckerzeugnis wird im Trockenschrank bei 60 °C für drei Tage beschleunigt gealtert. Dies entspricht einer natürlichen Alterung von drei Monaten und damit der durchschnittlichen Lebensdauer eines Druckprodukts.

Für die Faserstoffauflösung sieht die INGEDE-Methode den Einsatz einer Hobart N50 Planetenrührmaschine als Labor-Pulper vor. Diese simuliert die in Papierfabriken häufig zum Einsatz kommenden Hochkonsistenzpulper (HC Pulper), welche Stoffkonzentrationen von bis zu

19 % auflösen können. Unter Zugabe der Deinkingchemikalien erfolgt die Stoffauflösung im Hobart-Pulper bei einer Stoffkonzentration von 15 % für 20 min und einer mittleren Geschwindigkeitsstufe (Stufe 2 entspricht einer Drehzahl des Planetenantriebs von 285 min^{-1}).

In der auf die Zerkleinerung folgenden Lagerung des Faserstoffbreis bei 45°C unterstützen die zugegebenen Deinkingchemikalien (Natronlauge, Ölsäure, Wasserglas und Wasserstoffperoxid) die Ablösung und Stabilisierung des Druckfarbenfilms.

Der Austrag der abgelösten Druckfarbenpartikel wird durch ein physikalisches Trennverfahren, die Flotation, realisiert. Dieses Trennverfahren wird von der Industrie eingesetzt, um feinkörnige Partikel aus einer Suspension auszutragen. Dabei lagern sich die hydrophoben Partikel an Gasblasen an und werden so an die Oberfläche der Suspension getragen, wo sie schließlich abgetrennt werden können. Das Flotationsverfahren stammt zwar ursprünglich aus der Erzindustrie, stellt aber seit langem auch den wesentlichen Prozessschritt beim Papierrecycling in Europa dar.

Für die Flotation empfiehlt die INGEDE-Methode 11p den Einsatz einer Voith Delta 25TM- oder einer PTS- Flotationszelle. Für die Versuche im Rahmen dieses Projekts wurde die Voith Delta 25TM Flotationszelle verwendet, in welcher mit einer Stoffkonzentration von ca. 0,8 % gearbeitet wurde.

Bewertungen der Effektivität des Deinkingprozesses für typische Altpapierwaren (Zeitungen und Magazine) zeigen, dass diese am höchsten ist, wenn der Deinkingprozess im alkalischen Milieu stattfindet. Deswegen wird auch die Laborauflösung und Flotation gemäß der INGEDE-Methode 11p im alkalischen Milieu durchgeführt.

Die Prozesse während der Zerkleinerung (Ablösen des Druckfarbenfilms von der Papierfaser) und der nachfolgenden Flotation (Austrag der abgelösten Druckfarbenpartikel aus dem Faserstoffbrei) werden allgemein wie folgt beschrieben [ⁱⁱ, ⁱⁱⁱ]:

Die durch den erhöhten pH-Wert vorliegenden Hydroxidionen in der Faserstoffsuspension verstärken die negative Ladung an der Oberfläche von Fasern und Druckfarbenpartikeln und erhöhen damit die gegenseitige, elektrostatische Abstoßung und den damit verbundenen Ablöseprozess der Druckfarbe von der Papierfaser. Neben den mechanischen Kräften während der Stoffauflösung begünstigt also auch die Deinkingchemie den Prozess der Druckfarbenablösung.

Die zugegebene Ölsäure wandelt sich im alkalischen Milieu in Natriumseife um, wodurch die Farbpartikel und Papierfasern vollständig benetzt und damit die elektrostatischen Abstoßungskräfte nochmals verstärkt werden. Darüber hinaus hydrophilisiert das Tensid (= Natriumseife) die Druckfarbenpartikel, was wiederum die gegenseitige Abstoßung der Partikel und damit deren Stabilisierung in der Faserstoffsuspension zur Folge hat.

Die Zugabe von Wasserstoffperoxid unterbindet die alkalibedingte Vergilbung von holzhaltigen Altpapierbestandteilen. Um einen vorzeitigen Zerfall des Wasserstoffperoxids durch Metallionen vorzubeugen, werden vorhandene Metallionen durch das zugesetzte Wasserglas gebunden. Das Wasserglas unterstützt zudem auch die Stabilisierung der Druckfarbenpartikel und des pH-Werts.

Der Eintrag von Kalziumionen über den Papierstrich und aus dem Prozesswasser (das Prozesswasser ist auf 18° dH eingestellt) führt zu einer Umwandlung der wasserlöslichen, hydrophilisierenden Natriumseife in die wasserunlösliche, hydrophobisierende Kalziumseife.

Die durch die Kalziumseife immer noch benetzten Farbpartikel können damit durch das nachfolgende Flotieren aus dem Faserstoffbrei ausgetragen werden. Hierbei hängen sich die Druckfarben-Kalziumseifen-Agglomerate an die in die Flotationszelle eingetragenen Luftblasen und werden so an die Oberfläche getragen, wo sie eine stabile Schaumlage bilden. Diese wird dann entweder abgetragen oder mit Hilfe eines Überlaufs abgeführt.

Der Austrag der Druckfarbenpartikel in der Flotationsstufe hängt von einer Reihe verschiedener Faktoren ab. So beeinflussen u. a. folgende Parameter entscheidend die Güte des Druckfarbenaustrags:

1. Die Eigenschaften der Druckfarbenpartikel (Partikelgröße, Partikelform, hydrophober Charakter des Druckfarbenpartikels): Beispielsweise können zu große Druckfarbenpartikel aufgrund ihrer Schwerkraft nur unzureichend ausgetragen werden. Ebenso wenig eignet sich das Flotationsverfahren für hydrophile Druckfarben (insbesondere wasserbasierende Druckfarbensysteme).
2. Das Größenspektrum der in der Flotationszelle vorhandenen Luftblasen (Durchmesser und Anzahl) und das vorherrschende Strömungsverhalten: Beide Kenngrößen nehmen Einfluss auf die Kollisionswahrscheinlichkeit mit Druckfarbenpartikeln sowie deren Haftung an den aufsteigenden Luftblasen.
3. Die Stoffdichte in der Flotationszelle: Zu hohe Stoffdichten behindern das freie Aufsteigen der an den Luftblasen anhaftenden Druckfarbenpartikel.

Einige dieser Faktoren beschränken das Teilchengrößenspektrum, welches durch das Flotationsdeinking effizient ausgetragen werden kann. Zwar unterscheiden sich die Angaben zum Größenspektrum, doch kann als Faustregel gesagt werden, dass die flotierbaren Druckfarbenpartikel in einem Größenbereich zwischen 10 µm und 100 µm liegen sollten⁵ [iv].

Proben an undeinktem und deinktem Faserstoff werden jeweils vor und nach der Flotation genommen, um hieraus Nutschen- und Laborblätter zu bilden. Diese dienen als Grundlage für die Bewertung des abgelösten, aufgebrochenen und ausgetragenen Druckfarbenfilms.

Für eine Bewertung der Deinkbarkeit gemäß der INGEDE-Methode 11p werden folgende optische Messungen an den gewonnenen Musterblättern verlangt:

1. Bestimmung des Hellbezugswerts Y und des Farborts a^* an den Nutschenblättern des deinkten Faserstoffs gemäß INGEDE-Methode 2 und der DIN 6174.
2. Die während der Flotation nicht ausgetragenen Druckfarbenpartikel sollen auf den Laborblättern des deinkten Faserstoffs als Schmutzpunktfläche A bestimmt werden. Die Laborblätter werden dabei mit einem Rapid-Köthen Blattbildner gewonnen.
3. Bestimmung des Farbaustrags (engl.: Ink Elimination, IE) gemäß INGEDE-Methoden 1 und 2 an den Nutschenblättern des undeinkten und deinkten Faserstoffs. Die Nutschenblätter werden mit Hilfe von „Machery-Nagel MN 618“ Filtern (Durchmesser 150 mm) gewonnen.

⁵ Praxiserfahrungen zeigten, dass das flotierbare Größenspektrum mitunter auch einen Bereich von 4 bis 180 µm abdecken kann.

4. An dem Filtrat, welches bei der Gewinnung der Nutschenblätter des deinkten Faserstoffs anfällt, wird die Filtratverdunklung mit Hilfe von Zellulose-Nitrat-Filtern der Firma Sartorius (Porengröße: 0,45 μm) bestimmt. Dabei ist der Verlust im Hellbezugswert Y des Zellulose Filters als Filtratverdunklung ΔY zu protokollieren.

Die optischen Parameter Y , a^* , ΔY und IE sind im Rahmen dieses Projekts mit einem Spektrometer vom Typ „Spectraflash SF 450“ der Firma datacolor unter Verwendung folgender Konfigurationen gewonnen worden:

- Blende: 30 mm
- Lichtart / Beobachter: C / 2°
- Reflexion
- Glanz einbezogen
- 400 nm Sperrfilter (d. h. UV ausgeschlossen)
- Schritt: 400

Die für die Berechnung des Farbaustrags IE benötigten Reflexionsfaktoren wurden bei einer Wellenlänge von 700 nm bestimmt.

Die Schmutzpunktflächen sind an einem Scanner-basierenden System der PTS (Software: DOMAS optimate 6.51; Scanner: Epson Perfection V750 Pro) auf Grundlage der INGEDE-Methode 2 und der im Dezember 2009 eingeleiteten Scanneranpassungen durchgeführt worden.

Generell sieht die Prüfvorschrift vor, die Bewertung der Deinkbarkeit anhand von fünf Parametern vorzunehmen, welche in der Tab. 9 zusammengefasst sind:

Zielsetzungen	Bewertungsparameter	
Hohes Reflexionsvermögen	Helligkeit / Hellbezugswert Y des DP	Stoff- parameter
Hohe optische Reinheit	Schmutzflächen $A_{50} + A_{250}$ des DP A_{50} – gesamte Schmutzfläche ($> 250 \mu\text{m}$) A_{250} – Schmutzfläche ab Partikel $> 250 \mu\text{m}$	
Keine Stoffverfärbungen Keine Farbstichigkeit	a^* -Wert des DP	
Gute Druckfarbenentfernung	Ink Elimination IE	Prozess- parameter
Keine Verfärbung des Kreislaufwassers	Filtratverdunklung ΔY	

DP: Deinkter Pulp

Tab. 9: Parameter für die Deinkbarkeitsbewertung.

6.2 Deinkbarkeitsbewertung nach dem „European Recovered Paper Council“

Der „European Recovered Paper Council“ führte die in Tab. 9 genannten fünf Bewertungsparameter in den sogenannten „Deinkability Score“ zusammen, um somit eine Deinkbarkeitsbewertung mit Hilfe nur eines Zahlenwertes vornehmen zu können. Informationen zu dem „Deinkability Score“ können über www.paperrecovery.org unter der

Rubrik „publications“ abgerufen werden. Unter der genannten Internetseite ist auch ein Excel-Programm zur Berechnung des „Deinkability Scores“ hinterlegt.

Grundsätzlich sieht die Berechnung des „Deinkability Scores“ vor, dass für jeden der fünf Parameter ein Schwellen- und Zielwert definiert ist. Die in Tab. 10 genannten Zielwerte sind dabei in verschiedene Druckproduktkategorien unterteilt, die Schwellenwerte sind dagegen für alle Druckproduktkategorien gleich. Tab. 10 fasst die entsprechenden Schwellenwerte zusammen.

Parameter	Y [Punkte]	Farbort a* [-]	A ₅₀ und A ₂₅₀ [mm ² /m ²]	IE [%]	□Y [Punkte]
Zielwert	> 60	-2,0 bis +1,0	< 600 für A50 < 180 für A250	> 70	< 6
unterer Schwellenwert	47	-3,0		40	
oberer Schwellenwert		2,0	2 000 für A50 600 für A250		18

Tab. 10: Zielwerte für Produktgruppe „Newspaper“ und die Schwellenwerte für die einzelnen Bewertungsparameter.

Erzielt das Ergebnis für einen Parameter den Zielwert, so erhält dieser Parameter die maximale Punktzahl. Liegt das Ergebnis innerhalb des Schwellen- und Zielwerts, so erhält der Parameter eine entsprechend niedrigere Punktezahl. Falls das Ergebnis den Schwellenwert nicht erreicht, wird das Druckprodukt automatisch als „nicht geeignet für das Deinken“ klassifiziert.

Tab. 11 zeigt die maximal erreichbare Punktezahl für jeden Bewertungsparameter:

Parameter	Y [Punkte]	Farbort a* [-]	A50 [mm ² /m ²]	A250 [mm ² /m ²]	IE [%]	□Y [Punkte]	Gesamtpunkte
Maximale Punktezahl	35	20	15	10	10	10	100

Tab. 11: Maximale Punktezahl für jeden Parameter.

Tab. 12 zeigt die Einstufung der Deinkbarkeit in Abhängigkeit der erreichten Punktezahl:

Erreichte Gesamtpunktzahl	Deinkbarkeitsbewertung
71 bis 100 Punkte	Gut
51 bis 70 Punkte	Ausreichend
0 bis 50 Punkte	Mangelhaft
Negative Punkte (d. h. mindestens ein Schwellenwert wurde nicht erfüllt)	Nicht geeignet für das Deinken

Tab. 12: Bewertungseinstufung der Deinkbarkeit.

6.3 Deinkingergebnisse der untersuchten Druckprodukte

Die in Abb. 12 dargestellten Ergebnisse zeigen die Deinkingergebnisse aus den verschiedenen Versuchen. Dabei sind an jedem Druckprodukt mindestens zwei Deinkingversuche durchgeführt worden. Die Mittelwerte der Einzelmessungen sind in der folgenden Abbildung zusammengefasst.

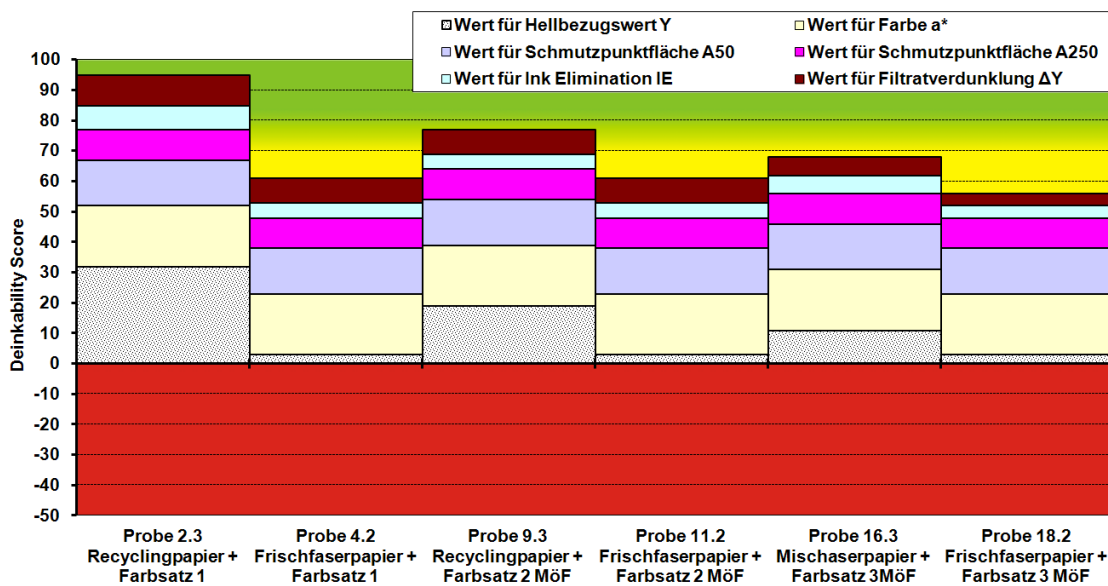


Abb. 12: Deinkingergebnisse gemäß der vom „European Recovered Paper Council“ vorgeschlagenen Darstellungsweise.

Eine wichtige Kenngröße bei der Bewertung der Deinkingresultate ist neben der Qualitätsbewertung die Ausbeute an Faserstoff nach dem Deinking. Hier zeigt es sich, dass die Ausbeute der Deinkingversuche mit den mineralölfreien Druckfarben niedriger ist, als dies bei den Drucken mit der mineralöhlhaltigen Druckfarbe der Fall war.

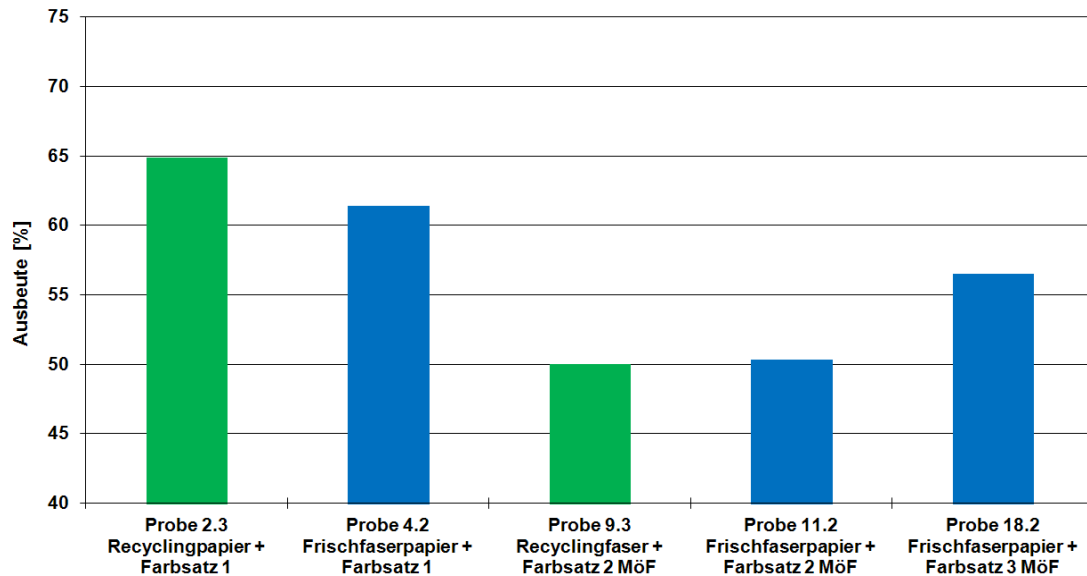


Abb. 13: Ausbeute der einzelnen Deinkingtests.

6.4 Bewertung der Resultate der Recyclingversuche

Aus den Einzelergebnissen lässt sich folgendes Resümee ziehen:

1. Die mit mineralölfreien Druckfarben produzierten Zeitungen sind gut bis ausreichend deinkbar.
2. Die mit den mineralölhaltigen Druckfarben produzierte Zeitung ist besser deinkbar als die Zeitungen, die mit mineralölfreien Druckfarben hergestellt werden.
3. Die Druckproben mit dem Frischfaserpapier sind sowohl bei Verwendung der mineralölfreien als auch bei Verwendung der mineralölhaltigen Druckfarben schlechter deinkbar als die mit Recyclingpapier.
4. Der *Deinkability Score* der mit den mineralölhaltigen Druckfarben produzierten Zeitungen verändert sich beim Wechsel des Druckpapiers deutlich.
5. Die Verschlechterung der Deinkbarkeit von mineralölfreien Druckfarben ist innerhalb der Bandbreite, die bisher bei Zeitungsdrucken branchenüblich ist. Unter Umständen ergibt ein Papierwechsel eine wesentlich größere Verschlechterung.
6. Die Ausbeute an Fasern beim Deinkingprozess ist bei den mit mineralölfreien Druckfarben gedruckten Papierproben reproduzierbar niedriger, als wenn mit mineralölhaltigen Druckfarben gedruckt wird.

7 Messung der Mineralölgehalte

Die Messung des Mineralölgehalts in den Druckproben und von den beim Deinkingprozess erhaltenen Recyclingpapieren sollte Aussagen zu folgenden Fragestellungen liefern:

1. Liefern alternative Analyseverfahren zur Mineralölgehaltsbestimmung Resultate, die mit den Ergebnissen der Methode nach Grob/BfR vergleichbar sind?
2. Welche Menge an Mineralöl geht beim Recyclingprozess in der Papierfabrik in das Recyclingpapier über?
3. Beeinflusst eine zusätzliche Altpapieraufbereitungsstufe, z. B. ein Bleichschritt in der Papierfabrik, die Menge an Mineralölen, die in das Recyclingpapier übergeht?
4. Ist es möglich, aus den mit mineralölfreien Druckfarben hergestellten Druckprodukten auch mineralölfreie Kartonagen zu fertigen?

7.1 Liefern alternative Analysenverfahren zur Mineralölgehaltsbestimmung Resultate, die mit den Ergebnissen der Methode nach Grob/BfR vergleichbar sind?

Obwohl die Fragestellung kein Bestandteil der geplanten Untersuchungen war, zeigten die Zwischenergebnisse, dass es an dieser Stelle eine Reihe von offenen Fragen gibt, die geklärt werden sollten. Da im Moment in der Fogra und der FABES GmbH ein vom Wirtschaftsministerium gefördertes IGF-Projekt zur „Entwicklung eines Qualitätssicherungssystems für die Herstellung von mineralölfreien Lebensmittelverpackungen“ läuft, sind die Zwischenergebnisse aus diesem Vorhaben in die vorliegende Untersuchung integriert worden. Die vorliegenden Daten zeigten, dass unterschiedliche Messmethoden zu variierenden Ergebnissen der Gehalte von Mineralöl führen können.

Die bisher üblichen Methoden zur Bestimmung des Mineralölgehaltes in Recyclingprodukten sind die von Koni Grob und vom BfR⁶ veröffentlichte Untersuchungsmethode mit einer Kopplung von Flüssig- und Gaschromatographie zur Differenzierung der Mineralöle in gesättigte Mineralöle (MOSH⁷) und aromatische Mineralöle (MOAH⁸) und die Mineralölgehaltsbestimmung zur Vergabe des Zeichens „Blauer Engel“ nach dem Verfahren RAL-UZ 14.

Zur Bestimmung von Mineralölen in Kartonagen für Lebensmittelverpackungen wird vom BfR gegenwärtig die Methode nach Grob empfohlen. Für die Durchführung dieser Methode benötigt man die Anschaffung speziell konfigurierte Analysengeräte im Wert von ca. 100 000 € und sehr qualifiziertes Laborpersonal. Da diese Methode noch nicht verbindlich ist und einige Schwachstellen aufweist, hat die Fogra an ausgewählten Proben geprüft, inwieweit das Verfahren nach RAL-UZ 14 bzw. an dieses Verfahren angelehnte Analysetechniken zu vergleichbaren Resultaten kommen, da diese Verfahren mit weitgehend automatisierbaren

⁶ Bundesinstitut für Risikobewertung

⁷ MOSH = Mineral oil saturated hydrocarbons

⁸ MOAH = Mineral oil aromatic hydrocarbons

Standardgeräten arbeiten können und somit in vielen Labors auf die Neuanschaffung der Analysengeräte verzichtet werden kann.

7.1.1 Mineralölbestimmungen nach dem Verfahren von Grob/BfR

Die Kopplung von Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) und Gaschromatographie (GC) nach Grob/BfR ermöglicht eine Trennung des aliphatischen und des aromatischen Anteils der im Druckprodukt oder Recyclingmaterial enthaltenen Mineralöle. Bei der Probenvorbereitung wird das Prüfmateriel mit einer n-Hexan/Ethanol-Mischung extrahiert. Anschließend werden die Mineralöle durch Normalphasen-HPLC an einer mit Silicagel gefüllten Trennsäule in den MOSH- und den MOAH-Anteil aufgetrennt. Die folgende gaschromatographische Trennung kann entweder mittels direkter HPLC-GC Kopplung oder durch Sammeln der entsprechenden Fraktionen bei der HPLC und anschließende gaschromatographische Analyse offline erfolgen. Als Detektor wird in der Gaschromatographie der Flammenionisationsdetektor (FID) eingesetzt, da dessen Signalintensität im Gegensatz zum Massenspektrometer weitestgehend substanzunabhängig ist und somit eine quantitative Auswertung genauer ist. Als Ergebnis erhält man den Gehalt an aromatischen und aliphatischen Mineralölen in Kartonagen, Lebensmitteln und anderen Matrices.

Das Verfahren hat den Vorteil, dass es eine separate Aussage über den Gehalt der besonders kritischen Stoffe in den Mineralölfraktionen, den MOAH, liefert. Bei der aktuellen Diskussion in den Medien um Mineralölbelastungen spielt zwar im Regelfall die Unterscheidung in aliphatische Mineralöle (MOSH) und aromatische Mineralöle (MOAH) keine oder nur eine geringe Rolle, obwohl sich die Gesundheitsrisiken beider Stoffgruppen deutlich unterscheiden. Dies wird sich jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit bei einer weniger emotionalen und damit sachlicheren Betrachtung der Problematik in Zukunft ändern. Bisherige Analysen von Grob und BfR haben ergeben, dass der MOAH-Anteil ca. 20 % der Mineralölbelastung ausmacht.

7.1.2 Mineralölgehaltsbestimmung nach dem Verfahren RAL-UZ 14

Eine mögliche Alternative zum Verfahren nach Grob/BfR ist die gaschromatographische Summenbestimmung, wie sie aktuell für die Messung des Gehalts an Mineralölen in Recyclingpapieren bei der Vergabe des Zeichens „Blauer Engel“ (Verfahren RAL-UZ 14) angewendet wird. Eine gegenwärtig in der Bundesanstalt für Materialprüfung laufende Untersuchung über Verbesserungsmöglichkeiten der Messtechnik wird zu Veränderungen in der Zukunft führen, umsetzbare Teilergebnisse liegen allerdings noch nicht vor. Ziel der Messungen nach dem Verfahren RAL-UZ 14 war die Beschränkung der Mineralölemission bei der Heißfixierung in Kopierern und Laserdruckern im Bürobereich. Das verwendete Analysenverfahren ist die direkte Thermodesorption (siehe Abb. 14). Hierbei wird eine Papierprobe in einem inerten Probenröhrchen im Heliumstrom 5 Minuten auf 180 °C erhitzt, die verdampfenden Mineralöle kryofokussiert und durch Aufheizen der Kühlfalle in den Gaschromatographen injiziert. Das Gemisch wird auf einer unpolaren Kapillarsäule getrennt und massenspektrometrisch detektiert. Die Quantifizierung erfolgt gegen einen externen Standard und liefert einen Wert für ein sog. Emissionspotenzial, das man näherungsweise als Menge Mineralöl definieren kann. Eine Auftrennung in MOSH und MOAH Fraktionen sieht die Methode nicht vor.

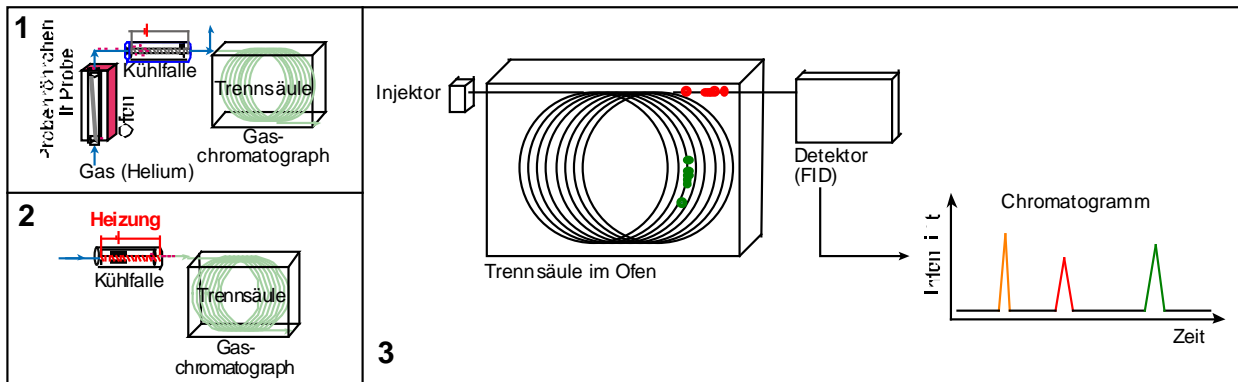


Abb. 14: Schematische Darstellung der direkten Thermodesorption nach RAL-UZ 14; 1: Sammeln der Analyten auf Adsorbens in Kühlfalle, 2: Heizen der Kühlfalle und Transfer der Analyten in den Injektor, 3: GC-Trennung und Detektion.

Wie die Untersuchungen zeigten, weist das Verfahren allerdings einige Probleme auf, die einer Empfehlung für ein zukünftiges Standardverfahren entgegenstehen:

1. Bei einer früheren Untersuchung in der Fogra wurde festgestellt, dass Papiere nur bis zu einer Temperatur von maximal 130 °C thermisch stabil sind. Die geforderte Erhitzung der Papierprobe bei dem Verfahren nach RAL-UZ 14 auf 180 °C führt zu Verkokungen im Papier und damit zu unerwünschten Emissionen von Pyrolyseprodukten, die zu massiven Geräteverunreinigungen und damit Beeinträchtigungen der Analysengenauigkeit führen.
2. Ein Test des Verfahrens bei einer Ausheiztemperatur von 130 °C führte erwartungsgemäß zu deutlich geringeren Emissionen bzw. ausgasenden Mineralölmengen. Leider war auch bei dieser Temperatur die Ablagerung thermisch instabiler Verbindungen in der Transferkapillare zwischen Thermodesorber und Gaschromatograph zu beobachten.
3. Um auch bei 130 °C eine für die Analyse ausreichende Mineralölmenge zu bekommen, wurde die Desorptionszeit auf 60 min verlängert. Nachdem sich auch hier Ablagerungen zeigten, sind die Versuche abgebrochen worden.
4. Die zu analysierende Probenmenge ist auf ein Maximum von ca. 0,2 g beschränkt.

7.1.3 Mineralölgehaltsbestimmung mit einer gaschromatographischen Headspace Trap als Injektionseinheit

Eine an die Methode nach RAL-UZ 14 angelehnte Analysemöglichkeit ist die Bestimmung von Mineralölen in Recyclingpapieren und Druckprodukten mit einem Headspace-Trap-Injektor für die Gaschromatographie (siehe Abb. 15). Die sog. Trap ist eine mit einem Adsorbens gefüllten Kühlfalle, auf der alle aus den Druckproben im Headspace Röhrchen ausgasenden Mineralöle adsorbiert werden können. Vor der Injektion in den Gaschromatographen findet eine Desorption der Mineralöle aus der Kühlfalle statt. Die Detektion erfolgt ebenfalls mit dem Flammenionisationsdetektor (FID). Die Quantifizierung erfolgte gegen n-Dodecan als externen Standard. Als Ergebnis liefert die Methode die Summe des Mineralölgehalts in der untersuchten Probe, ermöglicht aber ebenfalls keine Trennung in MOSH und MOAH.

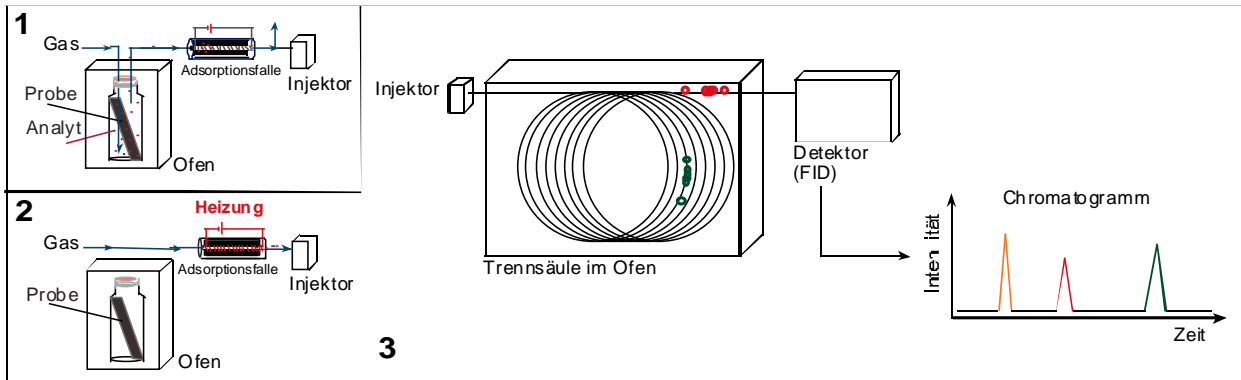


Abb. 15: Schematische Darstellung der Messmethode mittels Headspace-Trap. 1: Sammeln der Analyten auf Adsorbens in eingebauter Falle, 2: Heizen der Kühlfalle und Transfer der Analyten in den Injektor, 3: GC-Trennung und Detektion.

Dieses Verfahren hat folgende Vorteile gegenüber der Methode nach RAL-UZ 14:

1. Für die Ausgasung der Mineralöle aus den Druckprodukten kann im Vergleich zur Thermodesorption etwa die 5- 10fache Probenmenge eingesetzt werden, was die Nachweisempfindlichkeit erhöht.
2. Die Überführung der von der Kühlfalle desorbierten Substanzen erfolgt durch eine auf 320 °C temperierte Kapillare, so dass die Bildung von Ablagerungen weitgehend vermieden werden kann.
3. Das Verfahren ist mit einer Analysezeit von ca. 2 Stunden sehr schnell und kann so standardisiert werden, dass es auch mit qualifizierten Hilfskräften eines Routinelabors in der Qualitätskontrolle eines beliebigen Papier- bzw. Kartonherstellers mit ausreichender Genauigkeit als Produktionskontrolle jeder verkauften Charge problemlos durchführbar ist.

7.1.4 Mineralölgehaltsbestimmung nach FABES

Bei der Bestimmung der Mineralölgehalte nach FABES [v] wird 1,6 g klein geschnittener Stücke mit einer definierten Menge an einer Standardsubstanz (Tridecan) versetzt und mit 30 ml Dichlormethan bei 40 °C für 40 Stunden extrahiert. Nach Filtration und Einengen der Extrakte auf ca. 1,5 ml wurden sie gaschromatographisch getrennt und einerseits mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID) und andererseits mit massenspektrometrischem Detektor (GC-MS) Chromatogramme aufgezeichnet.

Mit Hilfe des zugegebenen Standards (Tridecan) kann aus den Signalen der GC-FID-Messung der Gesamtmineralölgehalt berechnet werden, durch den Vergleich der Totalionenchromatogramme mit Chromatogrammen aus den spezifischen Fragmentmassenzahlen für Aromaten ($m/z = 50-52, 63-66, 75-78$) kann der prozentuale Gehalt an Aromaten (MOAH) bestimmt werden. Zur prozentualen Berechnung muss ein Korrekturfaktor eingerechnet werden. Dabei kann ein Mittelwert genommen werden (mittlere MOAH-Konzentration) oder ein Wert, der den schlechtesten Fall annimmt (maximale MOAH-Konzentration).

7.1.5 Vergleich der Ergebnisse der mit den unterschiedlichen Methoden ermittelten Mineralölgehalte

Im Rahmen des Methodenvergleichs wurde zuerst der Gesamtmineralölgehalt der drei für den Druckversuch benutzten, unbedruckten Rohpapiere mit allen vorab beschriebenen Verfahren ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 13 zusammengefasst.

Papiersorte	Verfahren nach Grob/BfR [mg/kg]	Verfahren nach RAL UZ 14 [mg/kg]	Verfahren mit Headspace Trap [mg/kg]
Recyclingpapier	632	120	219
Frischfaserpapier	404	20	146
Mischfaserpapier	322	60	152

Tab. 13: Zusammenfassung der Mineralölgehalte der drei eingesetzten Papiere, bestimmt nach drei unterschiedlichen Verfahren. Die Mengen nach Grob/BfR wurden als Summe der MOSH- und MOAH-Mengen berechnet.

Überraschenderweise ergaben die Messungen nach dem RAL-UZ 14 Verfahren im Vergleich zu den beiden anderen Verfahren deutlich geringere Mineralölgehalte in den Papieren.

Überraschend ist auch, dass das Frischfaserpapier im Verfahren nach Grob/BfR höhere Gehalte aufweist als das Mischpapier.

Betrachtet man die mit mineralöhlhaltigen Druckfarben bedruckten Druckprodukte (Tab. 14), so führen sowohl das RAL-UZ 14 Verfahren, als auch das Verfahren mit der Headspace Trap zu tendenziell eher höheren Werten.

Proben-Nummer aus Druckversuch	Druckprodukt	Verfahren nach Grob/BfR [mg/kg]	Verfahren nach RAL UZ 14 [mg/kg]	Verfahren mit Headspace Trap [mg/kg]
2.3	Farbsatz 1 auf Recyclingpapier	2245	4414	2909
4.2	Farbsatz 1 auf Frischfaserpapier	2159	2130	3742

Tab. 14: Zusammenfassung der Mineralölgehalte von zwei Druckprodukten mit der gleichen mineralöhlhaltigen Farbe auf unterschiedlichen Papieren. Die Mengen nach Grob/BfR wurden als Summe der MOSH- und MOAH-Mengen berechnet.

Ergebnis:

Alle drei getesteten Methoden ermöglichen eine quantitative Analyse des Gesamtmineralölgehalts, führen jedoch zu stark unterschiedlichen Werten.

7.2 Welche Menge an Mineralöl geht beim Recyclingprozess in der Papierfabrik in das Recyclingpapier über?

Bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt werden die Recyclingfasern ohne Deinkingschritt in Verpackungspapiere und Kartonagen eingebettet. Daher war es das Ziel des Versuches abzuschätzen, welches Reduktionspotenzial entsteht, wenn bei der Kartonherstellung das aus

Papierfabriken zur Herstellung graphischer Recyclingpapiere bekannte Deinkingverfahren bei der Faseraufbereitung vorgeschaltet wird. Es wurde deshalb ermittelt, welche Anteile der Mineralöle bzw. deren Ersatzstoffe sich bei einem Deinkingschritt aus dem Rohpapier entfernen lassen. Zur Simulation des Deinkingverfahrens wurde die bereits beschriebene INGEDE-Methode 11p durchgeführt. Die Mineralölgehalte wurden an den folgenden drei Proben bestimmt:

1. Im Druckprodukt vor einer Alterung⁹
2. Im Druckprodukt nach einer Alterung
3. Im Nutschenblatt nach Alterung, Flotation und Blattbildung mit Wärmeeinwirkung¹⁰.

Die Ergebnisse aus dieser Versuchsreihe sind in Tab. 15 dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber wurden lediglich die Gesamtgehalte (MOSH + MOAH), die auf den Messungen nach Grob/BfR beruhen, aufgeführt. Die Werte, basierend auf den beiden anderen Messmethoden, zeigen eine ähnliche Tendenz.

Proben-Nummer aus Druckversuch	Druckprodukt	Vor Alterung [mg/kg]	Nach Alterung, vor Deinken [mg/kg]	Nach Deinking [mg/kg]
2.3	Farbsatz 1 auf Recyclingpapier	2245	1307	449
4.2	Farbsatz 1 auf Frischfaserpapier	2159	1754	347
9.3	Farbsatz 2 MöF auf Recyclingpapier	1539	1606	438
11.2	Farbsatz 2 MöF auf Frischfaserpapier	1574	1443	563
16.3	Farbsatz 3 MöF auf Mischfaserpapier	3423	3051	1488
18.2	Farbsatz 3 MöF auf Frischfaserpapier	2664	2406	1369

Tab. 15: Veränderung der Mineralölgehalte (MOSH + MOAH) durch Alterung nach INGEDE-Methode 11p und durch den Deinkingprozess. Beim Deinkingprozess wurden Druckprodukte eingesetzt, die zuvor den Alterungsschritt durchlaufen haben. Die Messungen erfolgten nach dem Verfahren von Grob/BfR, die Menge wurde als Summe aus MOSH- und MOAH-Anteil berechnet.

⁹ Lagerung über 72 Stunden bei 60 °C (lt. Vorgaben der Methode INGEDE 11p)

¹⁰ Blattbildner Fa. Rapid Köthen, Siebtemperatur 90 °C, Verweilzeit insgesamt 10 Minuten

Ergebnis:

Der Mineralölgehalt der zur Kartonproduktion verwendeten Altpapierfasern lässt sich durch eine Vorbehandlung deutlich verringern. Eine von Ewald et al. im April 2012 auf dem Deinking Symposium der PTS vorgestellte Untersuchung des Fachgebiets Papierfabrikation der TU Darmstadt [vi] kommt zu dem gleichen Ergebnis. Ewald kommt zu der Schlussfolgerung, dass sich mehr als 70% der Mineralöle durch einen Flotationsschritt entfernen lassen. Allerdings ist dieser Entfrachtungserfolg mit einem Faserverlust von ca. 20 % verbunden [vi].

7.3 Beeinflusst ein Bleichschritt in der Papierfabrik die Menge an Mineralölen, die in das Recyclingpapier übergeht?

Die Altpapieraufbereitung in Papierfabriken besteht aus einer Reihe unterschiedlicher Teilschritte. Ein Teilprozess, der in Papierfabriken angewendet wird, die Papier mit einem hohen Weißgrad erzeugen wollen, ist das Bleichen der Papierfasern. Diese Bleiche kann oxidativ mit Wasserstoffperoxid oder reduktiv mit Natriumdithionit oder Formamidinsulfonsäure erfolgen. Da die Versuche zum Deinking zeigten, dass signifikante Verringerungen der Mineralölmengen durch einen Deinkingschritt möglich sind, war das Ziel dieser Versuchsreihe zu ermitteln, inwieweit die Einbeziehung einer Faserstoffbleichstufe zur weiteren Reduktion der Mineralölmengen in den Papieren bzw. Kartonagen führt (siehe Tab. 16). Als Resultat dieser Tests muss festgestellt werden, dass keine der Bleichstufen zu einer signifikanten Verringerung der Mineralölmengen im Papier führt. Aus Kosten- und Umweltgründen sollte auf eine Bleichstufe in der Faserstoffaufbereitung in Kartonfabriken verzichtet werden.

Bleichmittel	Änderung durch Bleichschritt [%]
Wasserstoffperoxid	+ 36
Natriumdithionit	0
Formamidinsulfonsäure	+ 44

Tab. 16: Prozentuale Änderung des Mineralölgehaltes durch einen Bleichschritt mit unterschiedlichen Bleichmitteln. Die Mineralölgehalte wurden nach dem Verfahren von Grob/BfR bestimmt.

Ergebnis:

Der Mineralölgehalt der zur Kartonproduktion verwendeten Zellstofffasern lässt sich durch einen Bleichschritt nicht verringern. Die ermittelten höheren Mineralölgehalte (s. Tab 16) bei einzelnen Bleichmitteln liegen im Bereich der Toleranzen des Messverfahrens nach Grob/BfR.

7.4 Ist es möglich, aus den mit mineralölfreien Druckfarben hergestellten Druckprodukten auch mineralölfreie Kartonagen zu fertigen?

Ganz besonders interessant war die Untersuchung, inwieweit die mit mineralölfreien Druckfarben gedruckten Zeitungen Signale in den Analysen ergeben, die zu einer fälschlichen Zuordnung als Mineralöl führen können. Eine solche „Fehlanalyse“ hätte zur Konsequenz, dass bei der Produktion von Recyclingkartonagen unter Umständen sehr hohe Werte von

„Mineralölen“ gemessen werden, obwohl durch die recycelten Zeitungen gar keine Mineralöle eingetragen werden.

Betrachtet man die Gaschromatogramme der drei im Test befindlichen Druckfarben, so unterscheiden sich die beiden mineralölfreien Druckfarbentypen zwar deutlich voneinander. Die meisten Signale im Gaschromatogramm liegen jedoch in ähnlichen Retentionsbereichen, was die folgenden Abbildungen demonstrieren.

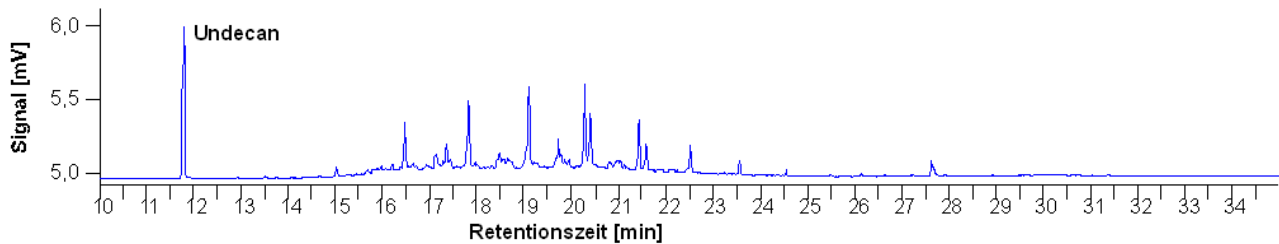


Abb. 16: GC-FID-Chromatogramm der Schwarzfarbe von Farbsatz 1 in Aceton mit Undecan als interner Standard.

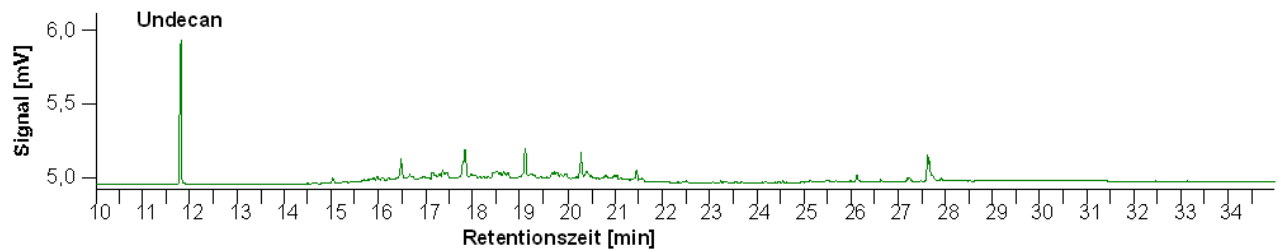


Abb. 17: GC-FID-Chromatogramm der Schwarzfarbe von Farbsatz 2 MöF in Aceton mit Undecan als interner Standard.

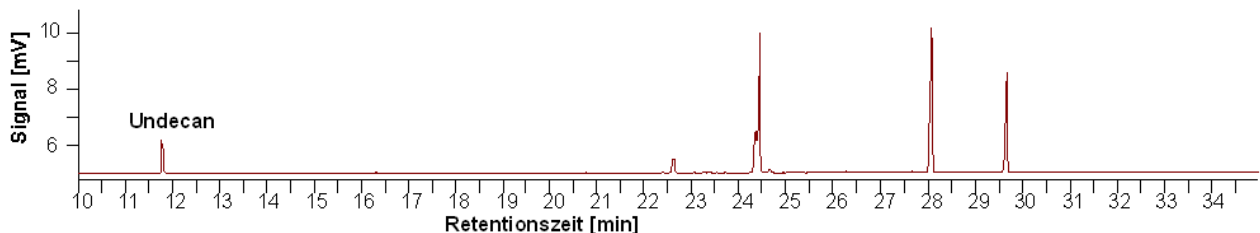


Abb. 18: GC-FID-Chromatogramm der Schwarzfarbe von Farbsatz 3 MöF in Aceton mit Undecan als interner Standard.

Sowohl bei dem Verfahren nach Grob/BfR als auch bei den beiden Alternativverfahren wird keine Einzelstoffanalyse vorgenommen. Bei allen drei Untersuchungsverfahren resultieren die Gehalte aus der Addition von Summensignalen aus Proben, die zuvor einer exakt definierten Probenvorbereitung vor der Analyse unterzogen wurden. Ist die Probenvorbereitung nicht in der Lage, zwischen Mineralölen und den an Stelle der Mineralöle eingesetzten Alternativrohstoffen zu trennen und liegen die Signale beider Rohstoffe im Gaschromatogramm im gleichen Retentionsbereich, so werden auch die mineralölfreien Druckfarben nach den Analysen als „mineralölhaltig“ klassifiziert.

Eine Untersuchung der vier im vorliegenden Druckversuch mit mineralölfreien Druckfarbensätzen hergestellten Druckprodukte ergab für alle Druckprodukte Messsignale, die bei der vorgeschriebenen Auswertung nach Grob/BfR Mineralölen zuzuordnen sind.

Auch die alternativ getesteten Analysentechniken (RAL UZ 14, Headspace Trap und das neue Verfahren der FABES GmbH [v]) würden bei der Auswertung zur Zuordnung der Signale als „Mineralöl“, wie in Tab. 17 dargestellt, führen.

Proben-Nummer aus Druckversuch	Druckprodukt	Grob/BfR [mg/kg]	RAL UZ 14 [mg/kg]	Headspace Trap [mg/kg]	FABES [mg/kg]
9.3	Farbsatz 2 MöF auf Recyclingpapier	1539	1540	2787	3342
11.2	Farbsatz 2 MöF auf Frischfaserpapier	1574	518	2410	n.g.
16.3	Farbsatz 3 MöF auf Recyclingpapier	3423	4562	1314	n.g.
18.2	Farbsatz 3 MöF auf Frischfaserpapier	2664	4105	1390	n.g.
2.3	Farbsatz 1 auf Recyclingpapier	2245	4414	2909	3776

Tab. 17: Zusammenfassung der Mineralölgehalte von Druckprodukten mit mineralölfreier Druckfarbe, bestimmt nach vier unterschiedlichen Verfahren. Die Mengen nach Grob/BfR wurden als Summe der MOSH- und MOAH-Mengen berechnet. Die roten Werte zeigen zum Vergleich ein Druckprodukt, das mit mineralöhlhaltiger Farbe gedruckt wurde; n.g.: nicht gemessen.

Die Ergebnisse zeigen, dass das bislang favorisierte Untersuchungsverfahren nach Grob/BfR nicht zwischen mineralölfreien und mineralöhlhaltigen Druckfarben differenzieren kann. Um sicherzustellen, dass es sich bei diesen Resultaten nicht um Messfehler im Labor der Fogra handelt, wurden anonymisierte Druckproben in einem Blindversuch in zwei weiteren Labors untersucht. Dabei handelte es sich um ein Labor eines Kartonproduzenten und ein Labor aus einem Forschungsinstitut der Papierkette. In beiden Labors wurden in den mineralölfrei gedruckten Zeitungen ebenfalls „Mineralöle“ nachgewiesen. Es handelt sich also um keine Fehlmessung eines Einzellabors.

Proben-Nummer aus Druckversuch	Ermittelter Gehalt der Fogra [mg/kg]	Ermittelter Gehalt bei dem Kartonhersteller [mg/kg]	Ermittelter Gehalt bei dem Forschungsinstitut [mg/kg]
11.2	1574	1823	2815

Tab. 18: Vergleich der Mineralölgehalte des Druckproduktes aus Farbsatz 2 MöF auf Frischfaserpapier, gemessen in unterschiedlichen Labors.

Ergebnis:

Zum momentanen Zeitpunkt ist keines der im Projekt angewendeten Analysenverfahren in der Lage, eine ausreichend sichere Differenzierung zwischen mineralölfreien und

mineralöhlhaltigen Druckfarben zu gewährleisten. Daher ist es nicht möglich, aus den mit mineralölfreien Zeitungsdruckfarben hergestellten Druckprodukten „mineralölfreie“ Kartonagen zu fertigen. Ein unter Verwendung der mineralölfreien Druckprodukte gefertigter Karton würde somit mit den angewendeten Verfahren als „mit Mineralöl belastet“ eingestuft werden. Nach einer sehr aufwendigen Optimierung des Messverfahrens nach Grob/BfR sind innerhalb eines Labors Standardabweichungen von ca. 20% realistisch. Ringversuche zeigten, dass bei einem Vergleich mehrerer Laboratorien Standardabweichungen von 50% realistisch zu erwarten sind. Diese Genauigkeitstoleranzen spiegeln sich auch in den Messwerten des Anhangs wieder.

8 Quellenverzeichnis

- i DOLEZALEK, F.:
ProzessStandard Offsetdruck
Wiesbaden/München: Bundesverband Druck und Medien/Fogra, 2001 (Ergänzung 2003)
- ii HÖKE, U., SCHABEL, S.:
Recycled Fibre and Deinking
Chapter 5 – 10 Flotation
Porvoo, Finnland 2010, ISBN 978-952-5216-40-0
- iii HAGER, A.:
Zum Effekt von Laccasen beim Altpapier-Deinking
Kapitel 2.1 Deinking
Dissertation Universität Hamburg, Juni 2003,
- iv HÖKE, U., SCHABEL, S.:
Recycled Fibre and Deinking
Chapter 4 – 3 Deinking
Porvoo, Finnland 2010, ISBN 978-952-5216-40-0,
- v Untersuchungsverfahren der Fa. FABES GmbH vorgestellt von
HAUDER, J.:
Analytik und Simulation von Mineralölübergängen
PTS-Seminar, Verpackungen und Lebensmittelsicherheit – aktuelle Entwicklungen, München 8.3.2012
- vi EWALD, C., PUTZ, H.-J., KERSTEN, A., SCHABEL, S.:
Möglichkeiten und Grenzen des Flotationsdeinkingprozesses als Maßnahme zur
Mineralölentfrachtung
Vortrag auf dem „PTS CTP Deinking Symposium 2012“,
24.-26.4. 2012, München