

TEXTE

217/2020

Weiterentwicklung des Prüfwertes für Ultrafeinstaubpartikel beim Umweltzeichen Blauer Engel für Drucker

Abschlussbericht

TEXTE 217/2020

Ressortforschungsplan des Bundesministerium für
Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3717373170
FB000369

Weiterentwicklung des Prüfwertes für Ultrafeinstaubpartikel beim Umweltzeichen Blauer Engel für Drucker

Abschlussbericht

von

Dr. Stefan Seeger, Fabian Rasch, Kerstin Erdmann, Doris
Brödner, Dr. Olaf Wilke

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
(BAM), Abteilung 4 - Material und Umwelt, Fachbereich
4.2 - Materialien und Luftschadstoffe, Berlin

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

[f/umweltbundesamt.de](https://www.facebook.com/umweltbundesamt.de)

[t/umweltbundesamt](https://twitter.com/umweltbundesamt)

Durchführung der Studie:

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung BAM, FB 4.2
Unter den Eichen 44-46
12203 Berlin

Abschlussdatum:

November 2019

Redaktion:

Fachgebiet III 1.3 - Ökodesign, Umweltkennzeichnung, Umweltfreundliche Beschaffung
Kerim Zaidi

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, November 2020

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung: Weiterentwicklung des Prüfwertes für Ultrafeinstaubpartikel beim Umweltzeichen Blauer Engel für Drucker

Das Projekt ist eine Fortführung vorangegangener Forschungsprojekte zum gleichen Thema. In diesem Projekt wurde das Messverfahren und der Prüfwert für die Partikelemission aus Bürogeräten (siehe Vergabegrundlage DE-UZ 205, Anhang S-M) validiert und weiterentwickelt. Dies geschah erstens durch Auswertung der Qualität der im Zuge der Antragsbearbeitung für das Umweltzeichen beim RAL vorgelegten Prüfberichte der zugelassenen Prüfinstitute und - basierend darauf - durch Erarbeitung von technisch-methodischen Veränderungsvorschlägen für die Prüfung der chemischen Emissionen, inklusive der Partikelemissionen. Zweitens wurde zur Beurteilung der Veränderung der Emissionen aktueller gegenüber älteren Gerätegenerationen ein nicht repräsentativer Pool von table-top-Laserdruckern aufgebaut und die chemischen Emissionen wurden gemäß DE-UZ-205, Anhang S-M gemessen. Ergänzend wurde eine quantitative chemische Analyse der anorganischen Feststoffe - insbesondere der Metalle - in den emittierten Aerosolen vorgenommen die Feststoffgehalte um 2 Massen-% ergaben. Diese Ergebnisse wurden gemeinsam mit neueren wissenschaftlichen Untersuchungen zur gesundheitlichen Bewertung der Emissionen aus Laserdruckern ausgewertet, es besteht kein Handlungsbedarf hinsichtlich einer Veränderung von Prüfkriterien und Prüfwerten. Drittens wurde untersucht und bestätigt, dass mit dem Ziel eines zukünftigen Umweltzeichens das Emissionsverhalten Kunststoff verarbeitender 3D-FDM-Drucker und/oder die darin verarbeiteten Verbrauchsmaterialien (Filamente) mit dem für Laserdrucker entwickelten Mess- und Prüfschema charakterisiert und quantifiziert werden können. Untersuchungen an Stereolithografie (SLA)-Druckern und Vorrichtungen zur Nach-Aushärtung (Curing Units) ergaben keine nachweisbaren Partikelemissionen.

Abstract: Development of the Blue Angel test criterion for UFP-emissions from office machines (laser printing devices)

The project continued the work on the further development of the respective Blue Angel ecolabel guideline DE-UZ-205 in earlier projects. Valid test reports from laboratories were evaluated for. Test reports which were filed in for awarding the Blue Angel by acknowledged test laboratories have been re-evaluated systematically for deficiencies with an overall positive result. Several improvements of the test guideline have been worked out, which will be considered in the next DE-UZ 205 revision. To check actuality of the emissions set values in DE-UZ 205, Annex S-M a pool of state-of-the-art laser printers was tested along with a chemical and elemental analysis of the particulate emissions. It was found out that the solids content of emitted particles is in the range of 2 % mass fraction. These results have been compared to latest scientific findings with respect to risk assessment of human exposure to laser printer emissions. It was found that no action is required on test criteria and set values. The usefulness of the laser printers test guideline and methodology for emission testing of fused filament fabrication 3D-printers and feedstock was investigated with positive result. Emission testing on stereolithography (SLA) 3D-printers using UV-curable resins and curing units as well revealed no significant particle emissions during operation.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	8
Tabellenverzeichnis	9
Abkürzungsverzeichnis.....	10
Zusammenfassung.....	11
Summary	19
1 Einleitung	25
1.1 Motivation.....	25
1.2 Projektvorstellung.....	26
1.3 Übersicht der untersuchten Drucker und der verwendeten Materialien.....	27
1.3.1 Laserdrucker	27
1.3.1.1 Toner für Laserdrucker.....	28
1.3.1.2 Druckpapier.....	30
1.3.1.3 Ausgewählte Laserdruckermodelle.....	30
1.3.2 Fused Filament Fabrication 3D-Drucker (FFF-3D-Drucker).....	32
1.3.2.1 Filamente für FFF-3D-Drucker.....	33
1.3.3 Stereolithografie-3D-Drucker (SLA-3D-Drucker)	34
1.4 Experimentelle Einrichtungen und Verfahren für Emissionsmessungen.....	35
1.4.1 Emissionsmesskammern	35
1.4.2 Aerosolmessgeräte	36
1.4.3 Chemische Aerosolanalyse.....	37
1.4.3.1 Aerosolbeprobung mit Kaskadenimpaktor	37
1.4.3.2 Aerosol-Elementanalyse mittels Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF).....	38
2 Ergebnisse	39
2.1 Ergebnisse AP 1: Weiterentwicklung des bestehenden Prüfwertes für Partikelemissionen, PER _{10, PW} , der DE-UZ 205	39
2.1.1 Auswertung und Validierung der auf der DE-UZ 205 basierenden Prüfberichte zur Partikelemission.....	39
2.1.2 Literaturrecherche und Auswertung wissenschaftlicher Untersuchungen bezüglich der Partikelemission aus Bürogeräten hinsichtlich einer Anpassung des Prüfwertes PER _{10 PW}	42
2.1.3 Auswahl eines Laserdruckerpools und Bestimmung der Partikelemissionen und ihrer Reproduzierbarkeit nach DE-UZ 205, Anhang S-M.....	52

2.1.4	Bewertung einer möglichen Anpassung des Prüfwerts $PER_{10\text{ PW}}$ und Vorschläge zur methodischen Modifizierung des Anhangs S-M.....	55
2.2	Ergebnisse AP 2: Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der emittierten Fein- und Ultrafeinstäube, insbesondere quantitative Bestimmung ggf. vorhandener Metalle ...	60
2.2.1	Entwicklung eines Konzepts zur Quantifizierung von anorganischen Bestandteilen (Metallen) in Aerosolen aus Bürogeräten	60
2.2.2	Quantitative Elementanalyse in Aerosolen aus Bürogeräten.....	63
2.2.3	Quantitative Elementanalyse in Tonerpulverproben mit der TXRF-Methode	66
2.2.4	Bewertung der Ergebnisse der quantitativen Elementanalyse im Vergleich mit anderen in der Fachliteratur beschriebenen Daten.	67
2.2.5	Bewertung der Ergebnisse der Element-Emissionsanalyse hinsichtlich der Notwendigkeit einer Anpassung des Prüfwertes $PER_{10\text{ PW}}$ der DE-UZ 205	69
2.2.6	Analyse der organischen Bestandteile in aus Laserdruckern emittierten Aerosolen und Schadgasen	71
2.3	Ergebnisse AP 3: Eignungstest des Emissionsprüfverfahrens DE-UZ 205, Anhang S-M, für Emissionsmessungen an FFF-3D-Druckern.....	72
2.4	Ergebnisse AP 4: Orientierende Messungen an (Stereolithografie) SLA-3D-Druckern, die UV-aushärtbare Kunststoffmonomere verarbeiten	77
3	Quellenverzeichnis	80

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Funktionsweise eines Laserdruckers.....	28
Abbildung 2:	Typische Struktur eines Tonerpartikels.....	30
Abbildung 3:	CAD-Modell eines Druckobjekts und Arbeitsprinzip eines FFF- 3D-Druckers	32
Abbildung 4:	Schritte von der Objektidee bis zur Fertigung eines Objekts im FFF-3D-Druck	33
Abbildung 5:	Prinzip der Stereolithografie	35
Abbildung 6:	Substrate für den DLPI10-Kaskadenimpaktor	38
Abbildung 7:	PER ₁₀ -Einzelmesswerte in den untersuchten Druckerpools BAM_2005/2009 und BAM_2018	56
Abbildung 8:	Verteilung der PER ₁₀ -Prüfergebnisse aus erfolgreichen Partikelemissionsprüfungen	57
Abbildung 9:	Einfluss der Druckmodi auf PER ₁₀ -Werte im Druckerpool BAM_2018	58
Abbildung 10:	Einfluss der Druckgeschwindigkeit auf PER ₁₀ -Werte im Druckerpool BAM_2018.....	58
Abbildung 11:	Partikelanzahlkonzentration und Partikelemissionsrate eines Initial-Burst-Druckers	59
Abbildung 12:	Prinzip der TXRF-Spektroskopie	61
Abbildung 13:	Durch Laserdrucker erzeugte Partikelanzahlkonzentration in einer Messkammer	61
Abbildung 14:	Gemittelte Aerosol-Elementanteile des Druckerpools 2018 im monochrom-Modus	65
Abbildung 15:	Gemittelte Elementanteile der schwarzen Toner des Druckerpools 2018.....	66
Abbildung 16:	3D-FFF-Drucker	73
Abbildung 17:	Vergleich von Partikelemissionen aus FFF-Druckern	75
Abbildung 18:	Partikelemissionen in Aufheiz- und Druckphasen im Vergleich zweier FFF-Drucker	75
Abbildung 19:	Anzahlbasierte Partikelgrößenverteilung im FFF-Druckbetrieb	76
Abbildung 20:	Ansicht des Fom2 SLA-3D-Druckers	77
Abbildung 21:	Aufbauvarianten für Emissionsmessungen am Form2 SLA- Drucker	78

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Übersicht der Geräte im Druckerpool BAM_2018	32
Tabelle 2:	Liste der häufig im FFF-Druck verwendeten Kunststoffe	34
Tabelle 3:	Typische Zusammensetzung von SLA Resins.....	35
Tabelle 4:	Cutpoints des Dekati-DLPI10™ Low-Pressure Kaskadenimpaktors.....	37
Tabelle 5:	Ergebnis der Validierung der Prüfberichte.....	40
Tabelle 6:	Validierung der Prüfberichte nach Gerätekategorien	40
Tabelle 7:	Gravierende Mängel in Prüfberichten	40
Tabelle 8:	Übersicht der Qualität der validierten Berichte nach Prüflaboren	41
Tabelle 9:	PER ₁₀ - Messwerte aus dem Druckerpool BAM_2018	53
Tabelle 10:	Statistische Auswertung der PER ₁₀ -Einzelergebnisse	56
Tabelle 11:	Ablauf der Aerosolbeprobung.....	63
Tabelle 12:	Elemente in Tonern und in der PM _{0,1} -Fraktion in Laserdrucker- Aerosolen.....	67
Tabelle 13:	Tägliche Aufnahme an festen Aerosolbestandteilen im Quellenvergleich	70
Tabelle 14:	Versuchsparameter für vergleichende Emissionsprüfungen an ABS-Filamenten	74

Abkürzungsverzeichnis

BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
CPC	Condensation Particle Counter (Kondensationspartikelzähler)
LPI	Low Pressure Impactor (Niederdruck-Impaktor)
DMAS	Differential Mobility Analyzing System (Partikelgrößenspektrometer)
EEPS	Engine Exhaust Particle Sizer (Partikelgrößenspektrometer)
FB	Fachbereich
FFF	Fused Filament Fabrication (3D-Druck-Technologie)
FMPS	Fast Mobility Particle Sizer (Partikelgrößenspektrometer)
TD-GC/MS	Thermodesorptions-Gaschromatographie und Massenspektrometer
TXRF	Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzspektroskopie (Total Reflection X-ray-Spectroscopy)
nm	Nanometer (10^{-9} m)
OPSS	Optical Particle Size Spectrometer (optisches Partikelgrößenspektrometer)
PER	Zeitabhängige Partikelemissionsrate
PER _{10 PW}	Prüfwert der Partikelemission in der Vergabegrundlage Blauer Engel DE-UZ 205
RAL	RAL Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung e.V., Bonn
SLA	Stereolithografie (3D-Druck-Technologie)
TDS	Thermal Desorption System
TP	Gesamtanzahl der emittierten Partikel nach Vergabegrundlage Blauer Engel DE-UZ 205
UBA	Umweltbundesamt
UFP	Ultrafeinstaubpartikel (Partikeldurchmesser ≤ 100 nm)
UZ	Umweltzeichen
VOC	Volatile Organic Compounds (flüchtige organische Verbindungen)

Zusammenfassung

Das Projekt „Weiterentwicklung des Prüfwertes für Ultrafeinstaubpartikel beim Umweltzeichen Blauer Engel für Drucker“ ist im Zeitraum von September 2017 bis November 2019 an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung BAM bearbeitet worden. In diesem Projekt wurde das Messverfahren und der Prüfwert für die Partikelemission aus Bürogeräten (siehe Vergabegrundlage DE-UZ 205, Anhang S-M) validiert und weiterentwickelt. Dies geschah durch Auswertung der Qualität der im Zuge der Antragsbearbeitung für das Umweltzeichen beim RAL vorgelegten Prüfberichte. Basierend darauf wurden technisch-methodische Verbesserungsvorschläge für die Prüfung der chemischen Emissionen, inklusive der Partikelemissionen erarbeitet. Emissionsmessungen in einem aktuellen Laserdruckerpool dienten zur Überprüfung des geltenden Prüfwertes der Partikelemission. Ergänzend wurde eine quantitative chemische Analyse der anorganischen Feststoffe - insbesondere der Metalle - in den emittierten Aerosolen sowie in Tonern durchgeführt. Die Anwendbarkeit des Prüfverfahrens für Laserdrucker auf Emissionsmessungen an 3D-FFF-Druckern wurde getestet. Schließlich wurden erste orientierende Messungen der Partikelemissionen aus Stereolithografie-3D-Druckern durchgeführt.

Für die Untersuchungen wurden zwei klimatisierte Kammern mit Volumen von 1 und 5 m³ verwendet, die der Norm ISO 16000-9: 2012-11 und den Anforderungen der DE-UZ 205 entsprechen. Die Kammern besitzen Durchführungen für Stromversorgung und Steuerung sowie für die Aerosolmessungen und die parallele Probenahme für VOC, Staub, Ozon und FP/UFP. Mit einem Aerosolspektrometer (EEPS) wurden die zeitabhängige Gesamtanzahlkonzentration und die anzahlbasierte Partikelgrößenverteilung in 32 Kanälen gemessen. Der Partikelgrößenbereich liegt zwischen 5,6 und 560 nm. Aus Vorstudien ist bekannt, dass dieser Messbereich den typischen von Laserdruckern emittierten Partikelgrößenbereich vollständig abdeckt. Ein Kondensationspartikelzähler (CPC) wurde parallel eingesetzt, um sehr kleine Partikelanzahlkonzentrationen ab ca. 0,1 cm⁻³ nachzuweisen. Das Gerät erfasst die totale Anzahlkonzentration von Partikel im Größenbereich von ca. 10 nm bis ca. 3 µm. Geräte dieser Art werden auch von durch die BAM für Prüfungen nach DE-UZ 205 anerkannten Prüfinstituten eingesetzt.

Ein optisches Partikelspektrometer (OPSS) wurde zusätzlich zur Messung von Partikeln mit Durchmessern zwischen 300 nm und 20 µm in 15 Größenklassen verwendet. Das Gerät wurde als Kontrollmonitor eingesetzt, um etwaige Aerosolemissionen oberhalb des Messbereichs des EEPS zu erfassen. Durchgängig waren diese Beiträge zur gesamten Partikelanzahlkonzentration in den Kammern so gering, dass sie nicht für eine quantitative Auswertung berücksichtigt werden mussten.

Alle Aerosolmessdaten wurden mit einer von der BAM entwickelten Software analysiert und nach der im Anhang S-M der DE-UZ 205 beschriebenen Methode ausgewertet. Mit einem Niederdruck-Impaktor wurden aus den Emissionskammern während des Testbetriebs Aerosolproben für nachgängige chemische Analysen entnommen. Der Impaktor hat 13 Stufen im Größenbereich zwischen 30 nm und 10 µm. Als Impaktionssubstrate wurden für die Elementanalyse in den Aerosolproben hochreine Acrylscheiben verwendet. Die absoluten Massen der Elemente in den abgeschiedenen Partikeln wurden anhand dieser Proben in einem Totalreflektions-Röntgenfluoreszenz-Spektrometer (TXRF) quantifiziert. Zur Analyse der organischen Aerosolbestandteile mit der Methode der Thermodesorptions-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (TD-GC/MS) waren die Impaktorstufen mit vorgereinigten, dünnen Aluminiumfolien bestückt.

Im Projekt wurden Ergebnisse in den folgenden inhaltlichen Schwerpunkten erarbeitet:

1: Weiterentwicklung des bestehenden Prüfwerts für Partikelemissionen, $PER_{10, PW}$, der Vergaberichtlinie DE-UZ 205 des Blauen Engels für Bürogeräte mit Druckfunktion.

Beim RAL zum Erwerb des Blauen Engels eingereichte Prüfberichte aus dem Zeitraum 2016 bis 2019 wurden einer systematischen Auswertung und Validierung unterzogen. Die Berichte stammten von 14 durch die BAM anerkannten Prüfinstituten und wurden von 12 Herstellern in Auftrag gegeben. 107 Prüfberichte entfallen auf die Kategorie „Standgeräte“ (Gerätevolumen > 250 l) und 134 Berichte auf die Kategorie „Tischgeräte“ (Gerätevolumen < 250 l). Ca. 7 % der Berichte haben lediglich geringe Mängel, 3 % weisen gravierende Mängel auf, d.h., sie sind fachlich ungültig. Ausreißer sind in dieser Wertung nicht enthalten. Die Qualität der Prüfungen hat sich damit gegenüber der letzten Evaluierung aus dem Jahr 2016 mit 8 % geringen Mängeln und 3 % gravierenden Mängeln generell nicht verschlechtert. Die Prüfaspekte bei allen Evaluierungen waren: a) Formale Prüfung der Richtigkeit und Vollständigkeit der Angaben, b) Fehleranalyse bei der Durchführung der Messungen und c) Fehleranalyse bei der Auswertung, Plausibilitätskontrolle und rechnerische Nachprüfung aller Resultate für die Prüfgröße PER_{10} anhand der berichteten Zwischenergebnisse entsprechend Abschnitt 4.9.3 des Annex S-M der DE-UZ 205. Ferner wurde die richtige Anwendung des Kriteriums „nicht quantifizierbar“ nach Schritt 9 der Anlage S-M der DE-UZ 205 bewertet.

Eine Literaturrecherche und Auswertung während der Bearbeitungszeit veröffentlichter wissenschaftlicher Untersuchungen zum Thema Gesundheitsrelevanz von Partikelemission aus Bürogeräten hinsichtlich ihrer Bedeutung für eine Anpassung des Prüfwerts $PER_{10, PW}$ wurde vorgenommen. Im Ergebnis liegen keine neuen Sachverhalte oder Erkenntnisse vor, die eine Veränderungen des Prüfkriteriums oder eine Verschärfung des Prüfwertes für die Partikelemission erforderlich erscheinen lassen.

Für die Wirksamkeit des Blauen Engels für Laserdrucker ist es angezeigt, in geeigneten Zeitabständen die Aktualität des Prüfwerts der Partikelemission für die am Markt verfügbare aktuelle Gerätegeneration zu überprüfen und ggf. im Rahmen der regelmäßigen Revision der Vergabegrundlage anzupassen, damit das Ziel - nicht mehr als etwa 30 % der angebotenen Produkte sollen die Kriterien erfüllen - gewährleistet werden kann. Ein nicht repräsentativer Pool von 12 Bürogeräten mit Laserdruckfunktion der Kategorie < 250 l und mit mittlerer Druckleistung oberhalb 20 Seiten/min wurde als systematische Stichprobe gebildet. An diesem Pool wurde in den technisch möglichen Kombinationen von Monochrom- und Farb-Modus, Simplex- und Duplex-Modus eine Bestimmung der Partikelemissionen und ihrer Reproduzierbarkeit nach DE-UZ 205, Anhang S-M durchgeführt und eine Bewertung der Ergebnisse hinsichtlich einer möglichen Anpassung des Prüfwerts $PER_{10, PW}$ vorgenommen. Zusätzlich erfolgten die Probennahmen für die Elementanalytik in den Partikelemissionen, für die Bestimmungen der gasförmigen VOC-Emissionen sowie größenselektiv der organischen Bestandteile der Partikelemissionen. Es stellte sich heraus, dass eine Anpassung des Prüfwerts, $PER_{10, PW}$ von $3,5E11$ Partikel/10 Minuten, aus den folgenden Gründen nicht erforderlich ist: a) Die Analyse der Messunsicherheiten ergab keine Verschlechterung gegenüber früheren Messungen und b) der Prüfwert ist nach wie vor geeignet, um im aktuellen Druckersortiment emissionsarme Geräte zu identifizieren. Eine Verschärfung des Prüfwerts aus prüftechnischer Sicht wäre angezeigt, wenn eine deutliche Verminderung der Partikelemissionen in der untersuchten Stichprobe zu der Vermutung Anlass gäbe, dass dies bei neueren Laserdruckern generell der Fall sein könnte. Dann wäre zu erwarten, dass durch die Beibehaltung des bestehenden Prüfwerts der Anteil der die Emissionsprüfung bestehenden Laserdrucker erhöht werden würde. Dies wäre nicht wünschenswert im Sinne der im Blauen Engel angestrebten Auszeichnung des Drittels der emissionsärmsten Drucker. Der Pool BAM_2018 zeigt eine

Erhöhung der Partikelemissionen. Auf Grundlage dieser systematischen Stichprobenmessung ergibt sich daher keine Notwendigkeit einer Verschärfung des Prüfwerts.

Vorschläge zur methodischen Modifizierung des Anhangs S-M wurden erarbeitet die darauf abzielen, die Bewertung von sogenannten Initial Burst-Emittern, d.h. Druckern, die nur zu Beginn eines Druckjobs emittieren, zu verbessern. Ferner wurden Vorschläge für zusätzliche Erläuterungen und Hilfestellungen in der Testrichtlinie gemacht, die insgesamt die Quote der geringen Mängel in den Prüfberichten vermindern soll.

Vorschläge zur methodischen Modifizierung des Anhangs S-M wurden erarbeitet die darauf abzielen, die Bewertung von sogenannten Initial Burst-Emittern, d.h. Druckern, die nur zu Beginn eines Druckjobs emittieren, zu verbessern. Ferner wurden Vorschläge für zusätzliche Erläuterungen und Hilfestellungen in der Testrichtlinie gemacht, die insgesamt die Quote der geringen Mängel in den Prüfberichten vermindern soll.

Die Messergebnisse wurden auch hinsichtlich eines Einflusses der Druckmodi (Monochrom, Farbe, Simplex, Duplex) sowie der Druckgeschwindigkeiten auf die Partikelemission ausgewertet. Die PER_{10} -Werte sind im Monochrom-Duplex Modus im Trend schwach signifikant kleiner als im Monochrom-Simplex Modus. Es wird deshalb empfohlen, an der bestehenden Praxis der Prüfung im Simplex-Modus festzuhalten und nur in begründeten Ausnahmefällen davon abzuweichen. Die Druckgeschwindigkeit stellte sich im Pool BAM_2018 nicht als eindeutiger Treiber der Partikelemission heraus. Sie muss daher nicht als gesonderter Parameter bei der Emissionsmessung und Auswertung berücksichtigt werden.

2: Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der emittierten Schadgase und Aerosole, insbesondere quantitative Bestimmung ggf. vorhandener Schwermetalle

Eine Prozedur zur Quantifizierung von Schwermetallen und festen Elementen sowie von organischen Bestandteilen in Aerosolproben von Partikelemissionen aus Bürogeräten wurde basierend auf den oben skizzierten Verfahren entwickelt. Die Aerosolbeprobung in einer Emissionskammer mit einem Niederdruck-Impaktor konnte in den Prüfablauf der chemischen Emissionsmessungen nach DE-UZ 205 integriert werden. Die im Detail im Haupttext beschriebene Auswertung der Elementkonzentrationen im Aerosol basiert einerseits auf der Berechnung der emittierten Aerosolmasse aus der gemessenen zeitabhängigen Partikelanzahlkonzentration und andererseits auf der Quantifizierung der in den Aerosolproben enthaltenen Elemente. Aerosolemissionen aus dem neu gebildeten Pool von 12 Laserdruckern im monochrom-Druckmodus wurden entsprechend beprobt und analysiert. Zum Vergleich wurden Proben von schwarzen Tonerpulvern dieses Pools in Ethylalkohol suspendiert, auf Substraten für die TXRF präpariert und in gleicher Weise analysiert. Die ultrafeine Aerosolfraktion, $PM_{0,1}$ sowie die Gesamtfraktion, $PM_{0,7}$, wurden ausgewertet. Die ultrafeine Fraktion umfasst die Impaktorstufen 1 bis 3 während für die Gesamtfraktion die Summe aller Stufen von 1 bis 7 - entsprechend einem Größenbereich von 30 nm bis 700 nm - gebildet wurde. Außerhalb dieses Bereichs enthielten die Aerosolproben keine detektierbaren Mengen.

Die überwiegend aus organischen Stoffen bestehenden Aerosole haben einen typischen Massenanteil an nicht organischen gebundenen und nichtflüchtigen Elementen - darunter viele Metalle - von ca. 2 %. Der entsprechende Anteil in der ultrafeinen Aerosolfraktion liegt unter 1 %. Folgende Elemente konnten in der $PM_{0,1}$ -Fraktion in sehr unterschiedlichen Anteilen zwischen 10 und 3.000 $\mu\text{g/g}$ Aerosol als Hauptkomponenten analysiert werden: Mg, S, Si, Al, Cl, Ca, K, Fe, Zn, Sr, Ti und Br. Als Nebenkomponten treten mit Anteilen unter 10 $\mu\text{g/g}$ Aerosol V, Th, Rb, As, Ce, Ga, Hg, Co, Cr, Cu, Bi, Ba, Ni, W, Pb, U, und Mn auf. In den schwarzen Tonerpulvern wurden im Wesentlichen die gleichen Elemente in anderen Anteilen gefunden. Die überwiegend aus organischen Stoffen (Kunststoffen) bestehenden Tonermaterialien haben im Mittel einen

Elementmassenanteil von ca. 74 mg/g, entsprechend rund 7 Massen-%. Die Ergebnisse der Toner- und Aerosolanalysen weisen z.T. erhebliche quantitative Unterschiede zu anderen in der Literatur berichteten Resultaten auf, die Liste der nachweisbaren Elemente ist jedoch ähnlich. Die Unterschiede beruhen im Wesentlichen auf den unterschiedlichen Szenarien (Großdrucker in Copyshops vs. Tischdrucker) und Analysetechniken. Trotz dieser Einschränkungen lassen sich einige generelle Aussagen treffen:

- ▶ Die Ergebnisse belegen, dass Laserdrucker-Aerosole feste Bestandteile enthalten obgleich sich die emittierten Partikelgesamtmassen weitaus überwiegend - d.h. zu mehr als ca. 98 Massen-% - aus organischen Materialien zusammensetzen.
- ▶ Feste Bestandteile treten in allen Aerosol-Größenfraktionen auf.
- ▶ Im Wesentlichen finden sich im Aerosol viele der als Feststoffe den Tonern in sehr unterschiedlichen Mengen zugesetzten Additive, allerdings nicht in der gleichen quantitativen Zusammensetzung.
- ▶ Einige Elemente treten im Aerosol in höheren Anteilen auf, als im Toner. Sie werden also effektiver als andere Stoffe aerosoliert. Beispiele hierfür sind u.a. die Elemente Cu, Zn, Al, S, Ba, Pb und K.
- ▶ Eine Zuordnung der festen Aerosolbestandteile zu Materialien wie Toner oder Papier kann ohne vergleichende Analyse des Druckerpapiers kaum vorgenommen werden, da in Druckerpapier einige der in Tonern gefundenen Elemente, wie z.B. Mg, Al, Mn, Sr, Y, Ba, und Ce, ebenfalls zu finden sind. (Spence 2000) Es ist plausibel anzunehmen, dass diese Elemente mit dem mechanisch erzeugten Papierstaub oder durch den im Fusionsprozess aus dem Papier freigesetzten Wasserdampf aerosoliert werden können.
- ▶ In den Messungen der BAM konnte in einigen Toner sowie in Aerosolen Brom in kleinen Mengen signifikant nachgewiesen werden.

Die Analyse der organischen Bestandteile in aus Laserdruckern emittierten Gasen und Aerosolen sollte Auskunft darüber geben, ob die untersuchte aktuelle Gerätegeneration gegenüber den bekannten Emissionen der älteren Druckerpools Veränderungen zeigt. Zur Auswertung der Aerosolproben wurden je-weils nur die Impaktorstufen mit maximaler Menge an Deponat herangezogen. Die Auswahl konnte - basierend auf Erfahrungen - durch visuelle Inspektion getroffen werden, da selbst sehr kleine Mengen an Deponat optisch gut erkennbar sind. Partikeldeponate waren nur jeweils in den Impaktorstufen 2, 3 und 4, entsprechen mittleren Partikeldurchmessern von 60, 100 und 200 nm, zu erkennen. Dies korrespondiert mit der für Laserdrucker typischen anzahlbasierten Größenverteilung der emittierten Partikel mit Beiträgen unterhalb ca. 300 nm. Als organische Bestandteile der Aerosole wurden hauptsächlich sehr langkettige Alkane (C22 – bis C34) sowie (Cyclo-) Siloxane und in sehr geringen Mengen Weichmacher (Phthalate) gefunden. Die Substanzen treten nicht in allen Proben gemeinsam auf, einige Aerosole enthalten nur Alkane. Alkane und Siloxane sind bekannte Bestandteile von Tonern. Die Befunde decken sich mit denen aus früheren Untersuchungen in den Druckerpools BAM_2005 und BAM_2008.

Die Analyse der gasförmig emittierten VOCs zeigte, dass keine bisher nicht bekannten Spezies im Druckerpool BAM_2018 gefunden wurden. Insgesamt liegen die VOC-Summenemissionsraten (SER) - gemessen als Toluoläquivalente - für alle Drucker deutlich unterhalb des für die Vergabe

des Blauen Engels zulässigen Levels. Allerdings zeigen drei Drucker eines Herstellers sowie ein weiterer eines anderen Herstellers Emissionen an Benzol oberhalb der Nachweisgrenze für die Standardemissionsrate von ca. 0,05 mg/h. Diese vier Drucker würden deshalb die Blauer-Engel Prüfkriterien für die gasförmigen Emissionen nicht einhalten.

3: Eignungstest des Emissionsprüfverfahrens DE-UZ 205, Anhang S-M, für Emissionsmessungen an FFF-3D-Druckern

Es wurde untersucht, ob das Emissionsprüfverfahren DE-UZ 205, Anhang S-M für Laserdrucker auch auf FFF-3D-Drucker angewandt werden kann, bzw. welche Modifizierungen hierfür notwendig sind. Zu diesem Zweck wurden die Partikelemissionen von zwei verschiedenen FFF-3D-Druckern (Drucker FFF1 und FFF2) in Anlehnung an die Bedingungen des Anhangs S-M gemessen und ausgewertet.

Der Drucker FFF1 reicht bezüglich seines Leistungsprofils an das Profisegment heran. Der Bauraum des Druckers hat die Abmessungen 22,5 x 14,5 x 15 cm³ (LxBxH). Der Drucker besitzt zwei Extruder mit Messingdüsen von 0,4 mm Durchmesser und kann Filamente bis zu einem maximalen Durchmesser von 1,75 mm verarbeiten. Jeder der Extruder ist mit einem separat gesteuerten Ventilator ausgestattet. Die maximale Extrudertemperatur beträgt 250°C. Die bis auf 110°C heizbare Druckplattform besteht aus Aluminium mit einer Polycarbonat-Beschichtung. Der Drucker verfügt über ein Gehäuse und eine obere Abdeckung, die den Bauraum nicht hermetisch abschließen. Gase und luftgetragene Partikel können während des Betriebs in die Umgebung entweichen.

Der Drucker FFF2 erfüllt professionelle Ansprüche. Der Bauraum hat die Abmessungen 25 x 20 x 20 cm³ (LxBxH). Der Extruder besitzt eine 0,4 mm Düse aus Messing und wird durch zwei seitlich angebrachte Ventilatoren gekühlt. Die maximale Extrudertemperatur beträgt 260°C. Ein weiterer Ventilator dient zur Objektkühlung. Die Druckplattform aus Aluminium kann bis auf 110°C geheizt werden. Der Drucker verfügt über ein Gehäuse und einen Deckel. In den Deckel ist zur Entlüftung des Bauraums eine Filterkassette, bestehend aus einem HEPA-Filter mit Aktivkohle-Beschichtung und einem Ventilator, eingesetzt. Der Bauraum ist nicht gasdicht verschlossen – zwischen Vordertür, Deckel und Gehäuse sind Spalten vorhanden durch die Gase und Aerosole austreten können. An der Rückseite des Druckers befindet sich eine ca. 2,5 x 7,0 cm² große Öffnung, die zur Filamentdurchführung dient. Auch an dieser Stelle besteht die Möglichkeit des Luftaustauschs zwischen Bauraum und Umgebung.

Beide Drucker können ohne Deckel betrieben werden. Der Start von Baujobs mit beiden Druckern ist von außerhalb der Messkammer möglich.

Filamente für den 3D-FFF-Druck werden aus unterschiedlichen Polymeren in vielen Farben und mit einer großen Auswahl unterschiedlichster Additiven produziert. Für die vergleichenden Emissionsmessungen wurden Filamente aus ABS - einem der populärsten FFF-Werkstoffe - ausgewählt. ABS ist ein synthetisches amorphes thermoplastisches Polymer und wird seit Jahrzehnten in sehr vielen Haushalts- und Konsumprodukten verwendet. Beispiele für den Einsatz sind thermogeformte Teile aus Platten und Folien, Automobil- und Elektronikteile, Motorradhelme und Spielzeug.

Ein Würfel von 15 mm Kantenlänge und mit einem Füllgrad von 20 % bei mittlerer Fertigungsqualität wurde als Testobjekt verwendet, welches folgenden Mindestanforderungen erfüllte: a) Unkomplizierter Druckvorgang mit geringer Fehldruckrate, b) gute Haftung auf der Plattformoberfläche, c) Variabilität bezüglich Füllgrad und Oberflächengüte, d) Variabilität von Druckgeschwindigkeit, Material und Materialverbrauch und e) gute Reproduzierbarkeit der Fertigungsprozedur.

Für eine Partikelemissionsmessung in einer Testkammer reicht messtechnisch ein Zeitintervall von 20 Minuten aus, welches Aufwärmzeit und Druckzeit umfasst. Beim 3D-FFF-Druck lässt sich die Fertigungszeit in Grenzen beeinflussen. Letztendlich werden Filamentverbrauch und Fertigungszeit in Abhängigkeit von Material und Objektdesign, Volumen, Gewicht, Füllgrad und Fertigungsqualität des Objekts von einer Steuersoftware für ein gegebenes Druckertyp und ein gegebenes Material individuell berechnet. Die Massen der gedruckten Würfel lagen bei ca. 2 g und Fertigungszeiten von 16 bis 18 min wurden erreicht.

Vergleichende Emissionsmessungen wurden in einer 1 m³-Emissionsprüfkammer auf beiden 3D-FFF-Druckern mit 14 ABS-Filamenten von drei verschiedenen namhaften Herstellern in den Ausführungen grün, weiß, schwarz, schwarz pro, rot, blau und transparent durchgeführt und das Auswerteschema der DE-UZ 205, Anhang S-M wurde angewendet. Bezieht man die Anzahl emittierter Partikel auf die Masse des eingesetzten Filaments ergibt sich insgesamt in etwa die gleiche Streuung wie bei Laserdruckern. Die Partikelemissionen sind aufgrund des Einflusses der Druckertechnik, der Mechanik, der Extruderheizung, der Temperaturkontrolle, der verwendeten Adhäsive und weiterer Faktoren hardwareabhängig. Die Emissionen gleicher Filamente unterscheiden sich schwach signifikant zwischen den Druckern. Auffallend ist, dass praktisch nur während der Aufheizphasen Emissionen beobachtbar sind. Zu Beginn der Druckphasen gehen die Emissionsraten stetig und rasch auf die Nulllinie zurück. Der Median der Partikelgrößenverteilungen liegt für die untersuchten ABS-Filamente bei ca. 50 nm und Beiträge von Partikeln mit Durchmesser > 200 nm zur Anzahlkonzentration sind vernachlässigbar klein. Aufgrund der Ergebnisse ist zu erwarten, dass sich Filamentfabrikate verschiedener Hersteller aus einem Grundpolymer - in diesem Fall ABS - signifikant hinsichtlich ihrer quantitativen Partikelemissionen unterscheiden können. Der Einfluss der individuellen Druckersoftware führte auf den beiden Druckern zu leicht unterschiedlichen, insgesamt aber für alle untersuchten Filamenttypen gut reproduzierbaren Objektgewichten. Es kann konstatiert werden, dass das Verfahren zur Bestimmung der Partikelemissionen aus Laserdruckern gemäß DE-UZ 205, Anhang S-M auch für Emissionsmessungen an FFF-3D-Druckern grundsätzlich anwendbar ist. Die Emissionen entsprechen in ihren wesentlichen Merkmalen denen von Laserdruckeremissionen:

- ▶ Das Emissionsereignis ist zeitlich eindeutig der Druckeraktivität zuordenbar,
- ▶ der Zeitpunkt des Anstiegs der Emissionen ist eindeutig bestimmbar,
- ▶ die Emissionen nehmen nach Beendigung des Druckjobs stetig ab und
- ▶ das Abklingverhalten der Partikelanzahlkonzentration ist in guter Näherung exponentiell.
- ▶ Anhand der berechneten zeitabhängigen Emissionsrate sind Start- und Endzeitpunkte der Emission quantifizierbar.
- ▶ Die anzahlbasierten Partikelgrößenverteilungen liegen in einem mit Standardinstrumentierung vollständig erfassbaren Bereich.

4: Orientierende Messungen an SLA (Stereolithografie)-3D-Druckern, die UV-aushärtbare Kunststoffmonomere verarbeiten

Für orientierende Messungen der partikelförmigen Emissionen aus einem Stereolithografie-Druckverfahren wurde ein SLA-3D-Drucker mit den äußeren Abmessungen 35 x 33 x 52 cm³ (BxTxH) und einer Bauraumgröße von 145 x 145 x 175 mm³ (BxTxH) beschafft. Der Drucker arbeitet nach dem Upside-down- (inverted SLA)- Prinzip, bei dem ein Objekt auf dem Kopf

stehend gefertigt wird. Das auf ca. 30 °C vorgewärmte Resin fließt aus einem Vorratstank in das Resinbecken, in dem der Füllstand automatisch überwacht wird. Das Objekt taucht mit seiner Spitze in das Becken ein und wird von unten durch den transparenten Boden des Beckens belichtet. Als Objektbasis dient eine in Z-Richtung verfahrbare Plattform. Der Drucker besitzt eine schwenkbare UV-Schutzhaube, die über einen Sicherheitsschalter den Druck bei offener Haube unterbricht. Die geschlossene Haube dichtet den Bauraum des Druckers nicht hermetisch gegen den Außenraum ab. Zwischen Haube und Druckergehäuse befinden sich kleinere Spalten, durch die Luft aus dem Bauraum in den Außenbereich gelangen kann.

Zwei Messungen der Partikelemissionen wurden durchgeführt: Die 1. Messung wurde in einer Emissionsmesskammer gemacht. Eine massive, gewundene Säule wurde ausgedruckt. Die Druckzeit betrug ca. 2,3 h. Da der Drucker kein externes Starten des Druckjobs ermöglicht wurde dieser bei geöffneter Kammer manuell über den Touchscreen am Gerät gestartet und die Kammer unmittelbar danach verschlossen. Im Anschluss daran wurde für ca. 1 h der Luftwechsel in der Kammer auf 4 h⁻¹ gesetzt, um aus der Laborluft stammende Verunreinigungen in der Kammer zu entfernen. Danach wurde die Partikelemissionsmessung bei einem Luftwechsel von 1 h⁻¹ für weitere 1,5 h fortgesetzt. Als Aerosolmessgeräte wurden das EEPs, das OPSS sowie der CPC eingesetzt.

Die 2. Messung erfolgte außerhalb der Testkammer direkt im Bauraum des Druckers während eines weiteren Ausdrucks des gleichen Objekts. Als einziges Aerosolmessgerät war der CPC über eine gebohrte Öffnung in der UV-Schutzhaube direkt mit dem Bauraum verbunden.

In beiden Messungen konnten keine Aerosolemissionen nachgewiesen werden. Dieser Befund stützt sich auf die folgenden Messergebnisse:

1. Kammermessung mit dem CPC: Keine Erhöhung des Untergrundwerts der totalen Anzahlkonzentration von 4 cm⁻³ für Partikel mit Durchmessern zwischen 10 nm und 3 µm während und nach der Druckeraktivität.
2. Kammermessung mit OPSS: Keine Erhöhung des Untergrundwerts der totalen Anzahlkonzentration von 0,2 cm⁻³ für Partikel mit Durchmessern zwischen 300 nm und 23 µm während und nach der Druckeraktivität.
3. Messung außerhalb der Kammer mit dem CPC: Keine signifikante Erhöhung der Partikelanzahlkonzentration im Bauraum während der Druckaktivität.

Zwei weitere Messungen wurden an einer sogenannten Curing Unit durchgeführt. Eine Curing Unit ist eine umschlossene Box, in der ein mit der SLA-Technik gedrucktes Objekt nachträglich ausgehärtet wird. Dies geschieht durch Wärme und Intensivbeleuchtung mit UV-Licht. Die Lichtstrahlungsleistung in der Curing Unit betrug 9,1 W bei einer Wellenlänge von 405 nm; die maximal erreichbare Temperatur beträgt 80 °C. Die Unit ist durch eine semi-transparente Frontklappe bestückbar; das Objekt wird auf einem Drehtisch positioniert. Aufgrund der dicken Wärmeisolierung und der Gefahr der Zerstörung der Spiegelflächen wurde davon abgesehen, den Innenraum der Curing Unit durch ein Bohrloch direkt mit dem CPC zu verbinden.

Die 1. Messung an der Unit erfolgte unmittelbar nach dem Aushärten des oben beschriebenen Objekts (gedrehte Säule) für ca. 30 min bei 60 °C. Der Ansaugschlauch des CPC wurde zuvor dicht an die Unterkante der Frontklappe gebracht. Die Frontklappe wurde einen spaltweit geöffnet und die Partikelanzahlkonzentration in der Luft wurde für ca. 5 Minuten gemessen. Bei der zweiten Messung wurde als Material zum Aushärten eine kleine Menge (ca. 1 cm³) eines Resins eines anderen Herstellers (Nobel Series Printer Photopolymer Resin Clear) auf eine Aluschale gegeben und in die Curing Unit gebracht. Die Aushärtung und die nachfolgende Aerosolmessung erfolgten in oben beschriebener Weise.

Zusammenfassend konnten auch in den beiden Messungen an der Curing Unit keine Aerosolemissionen nachgewiesen werden. Die Messdaten des CPC zeigen in beiden Fällen einen unveränderten Untergrund der Partikelanzahlkonzentration des Laborraums von ca. 1.200 cm^{-3} .

Insgesamt konnten damit im Rahmen der beschriebenen Untersuchungen des SLA-Druckverfahrens und der Aushärtung von damit hergestellten Objekten keine Aerosol-emissionen festgestellt werden.

Summary

The project „Development of the Blue Angel test criterion for UFP-emissions from office machines (laser printing devices) was conducted between September 2017 and November 2019. In the focus of the activities were the evaluation and further development of the Blue Angel test guideline for laser printers (Basic Criteria for Award of the Environmental Label for Office Equipment with Printing Function, DE-UZ 205) and its respective set values for chemical emissions and especially particle emissions. Test reports which had been filed in for awarding the Blue Angel by acknowledged test laboratories were reevaluated systematically for deficiencies. Based on this, several improvements of the test guideline have been worked out. The up-to-datedness of the particle emission set value in DE-UZ 205, Appendix S-M was evaluated by emission testing in a pool of 12 state-of-the-art laser printers along with a chemical and elemental analysis of the particulate emissions, including especially the non-evaporable solid contents in the aerosols and the toner materials. Further, the readiness of the existing DE-UZ 205, Appendix S-M test guideline for emission testing on Fused-Filament-Fabrication-3D-printers have been investigated and finally indicative measurements of particle emissions from Stereolithography (SLA)-3D-printers have been conducted.

Two fully air-conditioned emission test chambers (ETC) with volumes of 1 and 5 m³ were used. The ETCs fully comply with ISO 16900-9:2012-11 and DE-UZ 205, Appendix S-M. Both chambers are equipped with feedthroughs for the connection of the device under test to remote computer control and power. Secondly, sampling lines for probing VOCs, dust, ozone and fine and ultrafine particles are provided. The total particle number concentration in the ETCs was monitored by an Engine Exhaust Particle Sizer (EEPS), which operates the particle size range from 5.6 to 560 nm in 32 size bins and hence covers the known size range of particles emitted from laser printers. A Condensation Particle Counter (CPC) was additionally used for monitoring the particle number concentration even at very low concentrations from 0.1 cm⁻³ on and in the size range between 10 nm and approximately 3 µm. These devices are typically used by test laboratories, acknowledged by BAM for the performance of tests according to Appendix S-M.

An Optical Particle Size Spectrometer (OPSS) monitored the airborne particles in the range between 300 nm and 22 µm in 15 size bins in order to check for possible occurrences of coarse particles. Although, as a result it was again verified, that considerable emissions in this size fraction need not to be considered. All particle emission raw data were evaluated following the scheme given in Appendix S-M.

A Low-Pressure-Cascade-Impactor (LPI) was used for collecting particles onto substrates for further chemical analysis. The LPI had 13 stages in the range from 30 nm up to 10 µm. It was loaded with clean acrylic discs as substrates for a quantitative elemental analysis in the deposited particles by Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry (TXRF). Organic species in the aerosol have been probed in the same way with an LPI, using precleaned aluminum foils as substrates. These samples have been analyzed by Thermo Desorption Gas Chromatography/Mass Spectrometry (TD-GC/MS).

The results of the project will be introduced in the following sections.

1: Development of the Blue Angel test criterion for UFP-emissions from office machines (laser printing devices)

A total of 241 test reports for awarding the Blue Angel, which had been submitted in the years from 2016 to 2019 by 14 acknowledged test laboratories on behalf of 12 manufacturers, have been systematically re-evaluated by BAM for deficiencies. 107 reports belonged to the group of “large printers”, i.e. printers with outer volumes above 250 l, while the other 134 reports

covered “small printers” below 250 l. Approximately 7 % of the reports do only show minor faults while another 3 % revealed serious faults, i.e. the results are not valid (outliers not considered). The quality of testing did neither downgrade nor improve much compared to the last evaluation campaign conducted by BAM in the year 2016, which revealed 8 % minor faults and 3 % not valid. The following criteria were applied in all evaluations: a) formal check, b) check on proper execution of measurements, c) check of calculations and plausibility test including recalculation of results based on reported partial results according to Section 4.9.3 of the Appendix S-M. The proper consideration of the statement “non quantifiable” according to “step 9” in Appendix S-M was also checked.

A literature research on publications dealing with health aspects of human exposure to laser printer aerosols was performed, aiming at identifying scientific pro and con indications for an adaption of the particle emission test criterium. In effect no arguments in support of further tightening of the $PER_{10\text{ PW}}$ set value in the DE-UZ 205 guideline could be derived from epidemiological or toxicological studies.

The Blue Angel works on the principle of awarding approximately only the third of products under test with the lowest impact to the environment. Hence it is necessary to check the validity of the pass-fail criteria to cope with the recent technological advances in emission reduction of laser printers. While it is for practical reasons not possible to test many laser printers a systematic sample of 12 up-to-date printers in the category “below 250 l” have been selected for emission testing. This pool represents devices with print speeds well above 20 pages/minute. Emission tests have been performed on these printers in combinations of all operational modes (simplex/duplex, monochrome/color printing). Parallel to testing for VOCs and particle emissions according to DE-UZ 205, aerosol samples have been taken for analyses of elements and organic species.

In the light of the results an adaption of the $PER_{10\text{ PW}}$ set value appears not necessary out of the following reasons: a) The uncertainty in the measurement of PER_{10} turned out to be the same as in past tests, b) with the given particle emission set value the DE-UZ 205 guideline is still good for identifying the lower third of emitters. A tightening of the $PER_{10\text{ PW}}$ set value would have appeared to be necessary only if assumptions of a substantial reduction of particle emissions from up-to-date printers were justified. Based on the results from the investigated pool of new laser printers this seems not to be the case and hence it is recommended to leave the set value unchanged.

The so called “initial burst” emitters, i.e. laser printers showing only particle emission at the very beginning of a print job, pose a slight challenge to the evaluation procedure as they seem to be artificially discriminated by a slight technical overestimation of their emissions. To overcome this a proposal for respective changes in the evaluation procedure of Appendix S-M have been worked out. Several other improvements of the explanatory text are suggested, aiming at reducing the amount of test reports with faults.

The data of the emission tests on the latest BAM printer pool have been analyzed for the influences of the print modes on the particle emissions. PER_{10} -values tend to be reduced slightly in monochrome-duplex printing compared to monochrome-simplex. There is good reason to keep the simplex mode as the standard for emission testing and to allow for duplex mode only if the emission duration in simplex mode is too short for measuring, i.e. below approximately 5 minutes.

Print speed turned out to be - against expectations - not a major driver of the particle emission and hence no recommendation will be given to consider print speed as a new criterion in the emission test.

2: Investigation into the chemical composition of emitted gases and particles

A procedure for the quantification of solid elements – especially metals – and organic species in the aerosols from laser printers have been developed using the above outlined techniques (LPI, TXRF and TD-GC/MS). Aerosol sampling with an LPI could be easily integrated into the schedule of emission testing. As described in detail in the main body, the determination of elemental mass concentrations in the aerosols is based on a) the calculation of the emitted aerosol mass based on the measured aerosol number concentration and b) on the quantification of elements in the aerosol samples taken with the LPI.

The aerosols from the laser printers operated in monochrome-simplex mode have been collected and compared to samples from the black toners. The toner powders were taken out of the cartridges, suspended in ethyl alcohol and pipetted onto the same type of acrylic discs for TXRF spectroscopy as used for aerosol analysis. For better comparability to the literature the ultrafine fraction $PM_{0.1}$ and the total fraction $PM_{0.7}$ have been analyzed. The UFP-fraction comprises the impactor stages 1 to 3 while the total fraction contains all stages from 1 to 7 which corresponds to a size range from 30 nm to 700 nm. No detectable particle quantities were found in the samples above 700 nm.

Laser printer aerosols consist almost of organic materials (plastics) and the amount of non-organic materials – especially metals - could be quantified as approximately 2 % by mass. For the UFP fraction the inorganic amount is approximately at 1 % only. The following elements could be quantified in the $PM_{0.1}$ fraction in individual amounts between 10 and 3.000 µg per g aerosol: Mg, S, Si, Al, Cl, Ca, K, Fe, Zn, Sr, Ti and Br. The elements V, Th, Rb, As, Ce, Ga, Hg, Co, Cr, Cu, Bi, Ba, Ni, W, Pb, U and Mn were found in individual quantities below 10 µg per g aerosol. Black toner powder contains most of these elements but in other proportions. In total, the inorganic fraction in black toner could be estimated to 7 % by mass. These values, both for toner and aerosols, deviate substantially from those reported in the literature although the same typical group of elements could be found. The different scenarios in the investigations may serve as an explanation: literature values are from measurements in copy shops with high throughput printers while the present study is on small table-top printers. However, some general findings can be derived:

- ▶ All results indicate solid non evaporable fractions in laser printer aerosols.
- ▶ Solid material is spread over all particle size bins.
- ▶ Elements in aerosol solid fractions resemble those in toners, but not in the same proportions.
- ▶ Elements such as Cu, Zn, Al, S, Ba, Pb and K seem to be enriched in the aerosol.
- ▶ An assignment of elements to either toner or paper is ambiguous because many elements such as Mg, Al, Mn, Sr, Y, Ba, Ce may be found in toner as well as in office paper. However, it is plausible to assume, that thermal and mechanical processing of the paper in the laser printer contributes to the aerosol.
- ▶ Small quantities of Bromine was identified in toner as well as in the aerosol from some of the printers investigated.

The analysis of organic species in gases and particles emitted from up-to-date laser printers aimed at identifying significant changes compared to older findings. For TD-GC/MS analysis of

aerosol samples only the impactor stage with maximum particulate deposit have been taken. The selection was based on experience in visual examination of samples, even small deposits can be seen by naked eye. Deposits have been identified in the LPI-stages 2, 3 and 4, corresponding to particle sizes between 60 and 200 nm. This corresponds nicely to the number-based particle size distribution below 300 nm, which is typical for laser printers. Organic species in the aerosols consist in large of mainly long-chain alkanes (C22 – C34) and (cyclo)-siloxanes and plasticizers (phthalates) in traces. These species do not necessarily occur together, e.g. some samples do only contain alkanes. Alkanes and siloxanes are popular substances in toner formulations. The findings are in accordance with earlier results.

Also, the analysis of the gaseous VOCs did not reveal any new species. The VOC-standard emission rates (measured as toluene equivalents) for all printers are well below the Blue Angel limits. 3 printers from one manufacturer and one other printer emit significant levels of benzene above the limit for the standard emission rate of 0.056 mg/h, which would prevent awarding the Blue Angel to them.

3: Suitability test for the application of the DE-UZ 205 guideline to measuring the emissions from 3D-FFF-printers.

The investigation aimed at identifying the necessary adaptations in order to use the RAL-guideline for the measurement of emissions from FFF-3D-printers using plastic filaments. Two types of FFF-printers have been selected and the particle emissions during operation were measured following Appendix S-M of DE-UZ 205.

Printer FFF1 is a semi-professional device with a build space of 22.5 x 14.5 x 15 cm³ (LxWxH) and two extruders. It operates filaments with 1.75 mm in diameter, each of the extruders can be operated separately and has a brass-nozzle with 0.4 mm diameter. The fan-cooled extruders may reach 250 °C while the platform, on which the object is build, is limited to 110 °C. The platform is made of aluminum, coated with polycarbonate. The printer housing and hood are not gas-tight; gases and airborne particles may escape easily into the surrounding area. The printer can be operated without hood.

Printer FFF2 is a professional device with a build space of 25 x 20 x 20 cm³ (LxWxH) and has only one extruder. It operates filaments with 1.75 mm in diameter, the extruder has a brass-nozzle with 0.4 mm diameter and is cooled by two fans. Maximum extruder temperature is 260 °C while the aluminum platform is limited to 110 °C. The printer has a housing and a hood, the hood contains an activated carbon HEPA filter with fan. Again, the housing is not at all gas-tight; the back side has a 2.5 x 7 cm² wide opening to feed the filament through. Gases and airborne particles may hence easily bypass the filter and escape into the surrounding area. This printer can also be operated without hood.

Both printers can be operated remotely from outside the emission test chamber and printer settings can be altered prior to printing.

FFF-filaments are made of the most popular polymers and do exist in many variations and qualities. They also may contain various organic and inorganic additives. For the investigations ABS (Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer) was selected. ABS is a widespread thermo-plastic material used for decades in many products such as household goods and toys, electronics, foils, automotive parts and so on.

A cube with 15 mm edge length was designed as a test object with a fill factor of 20 % and medium fabrication quality. The design fulfilled the following minimum requirements: a) easy printing with low failure rate, b) good attachment to the build platform, c) fill factor and surface

quality should be selectable by printer software, d) possibility of varying print speed, filament material and mass and e) good reproducibility.

A time interval of 20 minutes is enough to measure particle emissions from an object under test in an emission test chamber. The total production time, which covers both, the heating and the printing phase, can be widely influenced by the process parameters such as design and size, fill factor and total mass, surface smoothness and object quality. For the test object the production time was calculated by the printer's software to be approximately 16 to 18 minutes at a total object weight of 2 g.

Test objects were printed in a 1 m³ emission test chamber using 14 ABS filaments with different colors (green, white, black, red, blue, transparent) from 3 different manufacturers. The particle emission was measured and evaluated using the DE-UZ 205, Appendix S-M procedure. The total number of emitted particles was related to the mass of the objects respectively. The scatter of the results is comparable to that of laser printer particle emissions. Particle emissions from the same filaments differ slightly when the same object is produced on each of the printers. There might be a hardware emission factor due to the influence of printer mechanics, extruder designs, temperature regulation tolerances and the use of adhesives. Emissions predominantly occur during the heating phase and the particle emission rate decreases to background level afterwards. The mean diameter of the particle size distribution was around 50 nm for ABS and contributions to the number concentration above 200 nm could be neglected. Based on the results it is likely that emissions may differ significantly even among filaments from the same polymer, but from different origins. The repeatability of the object masses was good, but the total masses were slightly different between the two printers, mainly due to the non-standardized algorithms used for the control sequences. Summarizing, it can be concluded, that the procedure described in Appendix S-M is applicable to the measurement of particle emissions from FFF-printing in test chambers as the emissions resemble those from laser printers in the following aspects:

- ▶ Particle emissions could be temporally attributed to printer activities.
- ▶ The onset of emissions is identifiable.
- ▶ Emissions reduce steadily after end of printer activity.
- ▶ The reduction is in good approximation exponential.
- ▶ The emission rate can be calculated with which start and end times of the emission could be determined.
- ▶ The typical particle size distribution is fully covered by the size ranges of standard instrumentation (EEPS, CPC)

4: Indicative emission measurements on (stereolithography) SLA-3D-printers, using UV-curable resins

Measurements have been performed on an upside-down or reversed SLA-3D-printer with a build space size of 145 x 145 x 175 mm³ (WxDxH). In reversed SLA the object will be produced upside down with the base of the object fixed to a platform, moving in z-direction only. The object's top is always immersed into the resin. The resin was heated to 30 °C and automatically filled into a pool. The object's top layer will be exposed to the UV light through the transparent bottom of the resin pool. The printer has a UV protective hood with a safety interlock. The hood does not fully seal the build space and gases and particles could be set free into the surrounding.

Two measurements have been conducted: Firstly, the printer was operated in an emission test chamber printing a small solid twist-turned column over 2.3 hours. The printer was started manually, the chamber door was closed immediately after and the air exchange was increased to 4 h⁻¹ for one hour to get rid of the laboratory background aerosol. After that the measurement was continued at an air exchange of 1 h⁻¹ for the next 1.5 h. Aerosol emissions were monitored with CPC, EEPS and the OPSS.

Secondly, for the measurement outside the emission test chamber the printer's build space was directly connected to the CPC via a flexible hose and the same object was printed.

As a result, no particle emissions could be observed in both trials:

1. The measurement in the chamber with the CPC did not reveal any increase in the chamber background total aerosol concentration of approximately 4 cm⁻³ for particles with diameters between 10 nm and 3 µm.
2. The measurement in the chamber with the OPSS did not reveal any increase in the chamber background total aerosol concentration of approximately 0.2 cm⁻³ for particles in the size range between 300 nm and 23 µm.
3. Measurement in the build space with the CPC: No significant increase in particle number concentration during and after printing.

Additionally, two emission measurements were conducted on a so-called curing unit which is an enclosed box, used for curing printed objects by intense UV-illumination and moderate heating up to 80 °C. The radiant power is approximately 9 watts at a wavelength of 405 nm. The unit has a semi-permeable front flap and the object will be placed on a rotating platform. It was not possible to directly connect the closed unit to the CPC without the risk of damage.

For the first measurement a freshly printed object was cured under standard conditions (30 min at 60 °C) the CPC sampling hose was positioned near to the front flap which was then opened slightly. The measurement then took 5 minutes. For the second measurement the curing unit was prepared with a small blot (1 cm³) of a second type of resin on aluminum foil and the procedure was repeated as described above. These measurements also did not reveal any emission of particles. The CPCs reading of the laboratory's background of 1200 cm³ remained unchanged.

Summarizing, no evidence for particle emissions from reversed SLA printing could be found with the described experimental setups and detectable particle size ranges.

1 Einleitung

1.1 Motivation

Die Festlegung eines Prüfwertes der Partikelemission ($PER_{10\text{ PW}}$) aus Bürogeräten mit Druckfunktion in der Vergabegrundlage für den Blauen Engel erfolgte erstmals im Jahr 2012 mit dem Ziel, nur die umweltfreundlichsten und emissionsärmsten Laserdrucker mit dem Ökolabel auszuzeichnen. Die Bezeichnung „Bürogeräten mit Druckfunktion“ umfasst hier Drucker, Kopierer und sogenannte Multifunktionsgeräte (Drucken, Scannen/Kopieren, Faxen), die auf einem elektrofotografischen Prinzip basieren. Sie werden in diesem Bericht der Einfachheit halber durchgängig als „Laserdrucker“ bezeichnet.

Der Prüfwert der Partikelemission für Laserdrucker ist Bestandteil der aktuell gültigen Vergabegrundlage DE-UZ 205. Zur Festlegung des Prüfwertes wurden Partikelemissionsdaten herangezogen, die in einem von der BAM im Auftrag des UBA durchgeführten Forschungsprojekt (Barthel 2013) ermittelt wurden. Hierfür war aus den bis zum Frühjahr 2009 am Markt verfügbaren Laserdruckern der Kategorie < 250 l (Tischgeräte) ein nicht repräsentativer Pool von 10 Geräten ausgewählt worden, der im Folgenden als „BAM_2009“ bezeichnet wird. Emissionsdaten aus einem älteren Gerätepool der BAM mit Anschaffungsdatum vor 2005 und der Bezeichnung „BAM_2005“ wurden ergänzend ausgewertet. Ferner wurden auch geeignete Messdaten anderer Forschungsinstitutionen mit einbezogen.

Für die Wirksamkeit des Blauen Engels für Laserdrucker ist es angezeigt, in geeigneten Zeitabständen die Aktualität des Prüfwertes der Partikelemission für die am Markt verfügbare Gerätegeneration zu überprüfen und ggf. im Rahmen der regelmäßigen Revision der Vergabegrundlage anzupassen, damit das Ziel - nicht mehr als etwa 30 % der angebotenen Produkte sollen die Kriterien erfüllen - gewährleistet werden kann. Die Motivation zur Durchführung dieses Forschungsprojekts ergibt sich deshalb zum einen aus der technischen Weiterentwicklung bei Laserdruckern sowie Veränderungen im Markt seit 2009 und der schließlich daraus möglicherweise resultierenden Veränderungen des Emissionsverhaltes. Zum anderen ist es erforderlich, in regelmäßigen Abständen die Qualität der im Zuge der Antragsbearbeitung für das Umweltzeichen von anerkannten Prüflaboratorien beim RAL vorgelegten Berichte zur Emissionsprüfung nach Anhang S-M „Prüfverfahren für die Bestimmung von Emissionen aus Hardcopygeräten“ festzustellen. Eine vorangegangene Überprüfung im Jahr 2016 ergab eine insgesamt gute Qualität (Seeger 2016). Eine regelmäßige Fortführung dieser Validierung ist ein wichtiges Instrument, um weiterhin die Qualität der Prüfungen sicherzustellen und ggf. auftretende Mängel zu minimieren.

Das Vorhandensein von anorganischen Bestandteilen – insbesondere Metallen und Metallverbindungen – in von Laserdruckern emittierten Partikeln wird in einigen wissenschaftlichen Studien teilweise als kritisch und gesundheitsrelevant bewertet (Pirela 2014, Sisler 2015). Bisher wird die chemische Zusammensetzung der Aerosole nicht als Kriterium in der DE-UZ 205 berücksichtigt. Um für eine diesbezügliche mögliche Weiterentwicklung der Prüfkriterien eine wissenschaftliche Grundlage zu bilden wurde es im berichteten Projekt als notwendig erachtet, die im Aerosol freigesetzten Bestandteile systematisch zu charakterisieren und die dafür erforderliche Methodik zu entwickeln.

3D-Fused Filament Fabrikation (FFF)-Drucker, die Kunststoff-Filamentmaterialien zu dreidimensionalen Objekten verarbeiten, werden seit Längerem mit steigender Tendenz für professionelle Anwendungen im industriellen Maßstab, in der schulischen, universitären und beruflichen Ausbildung sowie auch von Privatkonsumenten nachgefragt (Keppner 2018). Für die aus lufthygienischer Sicht notwendige Quantifizierung und Charakterisierung der mit dem

Gebrauch einhergehenden und zwischenzeitlich wissenschaftlich nachgewiesenen Partikelemissionen fehlt bisher eine belastbare harmonisierte Prüfmethode mit Prüfkriterien, die einen objektivierbaren Vergleich und ein Ranking der Emissionen, abhängig von Verbrauchsmaterial und Druckerhardware, zulassen. Das zum Berichtszeitpunkt noch laufende Vorhaben der BAM „Charakterisierung gesundheitlicher Schadstoffemissionen aus 3D-Druckern“ (UBA FKZ 3717622060) wird grundlegende Erkenntnisse zu Art und Menge der Emissionen liefern, die bei der weiteren Konzeptentwicklung berücksichtigt werden. Im berichteten Projekt sollte die Verwendung der in Anhang S-M der DE-UZ 205 beschriebenen Methodik für Emissionsmessungen an 3D-Druckern grundsätzlich überprüft werden und es sollten erste Vorschläge hinsichtlich der Ableitung geeigneter Kriterien für eine Prüfmethode ausgearbeitet werden.

(Stereolithografie) SLA-3D-Drucker, die dreidimensionale Objekte aus UV-aushärtbaren Harzen herstellen, sind eine weitere zunehmend populäre technische Variante des 3D-Drucks. SLA-3D Drucker und Verbrauchsmaterialien werden mittlerweile zu Preisen angeboten, die auch für Privatanwender attraktiv sind und finden deshalb außerhalb der Wirksamkeit des Arbeitsschutzes zunehmende und unregulierte Verbreitung. Zum Zeitpunkt der Antragsstellung waren kaum wissenschaftlichen Erkenntnisse zu möglichen Emissionen aus diesem Druckverfahren verfügbar und es erschien in diesem Zusammenhang sinnvoll, erste Messung der möglichen gasförmigen und partikelförmigen Emissionen im Betrieb in einer Emissionsmesskammer, angelehnt an die Vergabegrundlage RDE-UZ 205, Anhang S-M (RAL 2019), vorzunehmen um eine Grundlage für weitere Untersuchungen und Handlungsoptionen zu schaffen.

1.2 Projektvorstellung

Das Projekt gliederte sich in die nachfolgend beschriebenen inhaltliche Arbeitspakete (AP). Arbeitsmethoden, Untersuchungsumfang und Ergebnisse werden anhand dieser Gliederung im Detail beschrieben und berichtet.

AP 1: Weiterentwicklung des bestehenden Prüfwertes für Partikelemissionen, $PER_{10\text{ PW}}$, der Vergabegrundlage DE-UZ 205 für Bürogeräte mit Druckfunktion

AP 1.1. Auswertung und Validierung der auf der DE-UZ 205 basierenden Prüfberichte zur Partikelemission.

AP 1.2. Literaturrecherche und Auswertung während der Bearbeitungszeit veröffentlichter wissenschaftlicher Untersuchungen bezüglich der Partikelemission aus Bürogeräten hinsichtlich ihrer Bedeutung für eine Anpassung des Prüfwertes $PER_{10\text{ PW}}$.

AP 1.3. Auswahl und Beschaffung eines annähernd repräsentativen Pools von mindestens 10 Bürogeräten mit Laserdruckfunktion der Kategorie < 250 l und mit mittlerer Druckleistung oberhalb 20 Seiten/min nebst Verbrauchsmaterialien zur Abschätzung von Partikelemissionsdaten aus einem technisch aktuellen Gerätesortiment.

AP 1.4. Bestimmung der Partikelemissionen und ihrer Reproduzierbarkeit nach DE-UZ 205, Anhang S-M. Bewertung der Ergebnisse hinsichtlich einer möglichen Anpassung des Prüfwertes $PER_{10\text{ PW}}$.

AP 1.5. Erarbeitung von Vorschlägen zur methodischen Modifizierung des Anhangs S-M.

AP 2: Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der aus Laserdruckern emittierten Schadgase und Aerosole, insbesondere quantitative Bestimmung ggf. vorhandener Schwermetalle

AP 2.1. Entwicklung eines Konzepts zur Quantifizierung von Schwermetallen in Aerosolproben von Partikelemissionen aus Bürogeräten. Sampleverfahren: mehrstufiger Kaskadenimpaktor;

Analyseverfahren TXRF (Totalreflektions Röntgenfluoreszenzanalyse). Sampling von Aerosolproben aus dem in AP 1.2 zusammengestellten Gerätepool in einer Emissionsmesskammer, Analyse und Auswertung.

AP 2.2. Bestimmung des Schwermetallgehalts in Tonerpulverproben mit der Methode TXRF.

AP 2.3. Auswertung der Ergebnisse und Bewertung im Vergleich mit anderen in der Fachliteratur beschriebenen Expositionen gegenüber metallhaltigen Aerosolen. Bewertung von Ergebnissen der APs 1 und 2 hinsichtlich der Notwendigkeit einer Anpassung (Verschärfung) des Prüfwertes $PER_{10\text{ PW}}$ der DE-UZ 205.

AP 3: Erweiterung des Geltungsbereichs des bestehenden Umweltzeichens oder neues Umweltzeichen für FFF-3D-Drucker

Es soll untersucht werden, ob das bestehende Mess- und Prüfverfahren für Laserdrucker auch auf (Fused-Filament-Fabrication) FFF-3D-Drucker, d.h. Druckverfahren, die Kunststofffilamente verarbeiten, angewandt werden kann, bzw. welche Modifizierungen hierfür notwendig sind.

AP 4 Orientierende Messungen an (Stereolithografie) SLA-3D-Druckern, die UV-aushärtbare Kunststoffmonomere verarbeiten

Exemplarische Messung der gegebenenfalls auftretenden gasförmigen und partikelförmigen Emissionen im Druckbetrieb in einer Emissionsmesskammer, angelehnt an DE-UZ 205, Anhang S-M.

AP 5 Fachgespräche

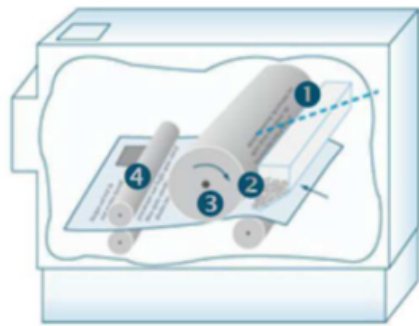
Durchführung von zwei Fachgesprächen und Fachkonsultationen mit Prüfinstituten und Geräteherstellern.

1.3 Übersicht der untersuchten Drucker und der verwendeten Materialien

1.3.1 Laserdrucker

Die prinzipielle Funktionsweise eines Laserdruckers ist in Abb. 1 veranschaulicht. Die Bildtrommel (auch Photo- oder OPC-Trommel) wird vor dem Druck elektrostatisch homogen aufgeladen. Mit einem Laser oder einem LED-Array wird dann das Druckbild auf die Trommel als elektrisches Raumladungsmuster übertragen. Die Trommel dreht sich an der Toner-Rolle vorbei. Die entgegengesetzt geladenen Tonerteilchen werden dabei auf der Trommel dem Raumladungsmuster entsprechend abgelagert. Das Papier wird elektrisch aufgeladen und in Kontakt mit der Trommel gebracht. Die geladenen Tonerteilchen werden von der Trommel auf die Paperoberfläche gezogen. In der nachgelagerten Fixiereinheit wird der auf dem Papier befindliche Toner bei einer Temperatur von ca. 150-180 °C aufgeschmolzen und durch Druckwalzen dauerhaft fixiert. Vor Ausdruck einer neuen Seite wird die Bildtrommel entladen und der überschüssige Toner entfernt. Farblaserdrucker arbeiten nach dem gleichen Prinzip, mit dem Unterschied, dass vier Tonerkartuschen inklusive OPC-Trommeln in einer Revolver- oder Tandem-Anordnung die farbigen Tonerpulver direkt oder über ein Transportband auf das Papier aufbringen.

Abbildung 1: Funktionsweise eines Laserdruckers



- ❶ Laserstrahl oder LED „schreibt“ Druckbild auf die Bildtrommel
- ❷ An elektrostatisch geladenen Stellen haften Tonerpartikel an
- ❸ Toner wird auf das Papier übertragen
- ❹ Toner wird unter Druck und Wärme zum Druckbild fixiert (aufgeschmolzen)

Quelle: BITKOM e.V., Berlin, 2002

Der elektrische Ladungstransfer erfolgt in Laserdruckern überwiegend mit der Transferrollertechnologie. Dadurch wird ein Korona Effekt weitestgehend vermieden, der bei älteren Laserdruckern während des Betriebs zur Bildung von Ozon führt. Moderne Laserdrucker emittieren - wenn überhaupt - in nur sehr geringem Maß Ozon und die vorgeschriebenen Grenzwerte werden dann erheblich unterschritten. Die Technologie von Laserdruckern wird entsprechend den Marktanforderungen kontinuierlich weiterentwickelt. Dabei sind Anschaffungspreis, Betriebskosten, Nutzungsprofile und Druckleistung, Umweltverträglichkeit und Energiekonsum die wichtigsten Treiber. Bei den sogenannten Tischgeräten - das sind nach Nomenklatur des Blauen Engels Geräte mit einem Volumen ≤ 250 Liter, lag die mittlere Druckgeschwindigkeit im Druckerpool BAM_2008 bei ca. 23 Seiten/Minute im monochrom-Druck. Viele Geräte des untersten Preissegments (< 300 €) drucken heute typischerweise monochrom ca. 20 Seiten/Minute, im mittleren Preissegment und darüber werden Werte bis zu ca. 60 Seiten/Minute erreicht. Sogenannte Standgeräte - das sind eher für den professionellen Einsatz konzipierte Drucker mit Volumen > 250 Liter - erreichen teilweise noch höhere Druckgeschwindigkeiten.

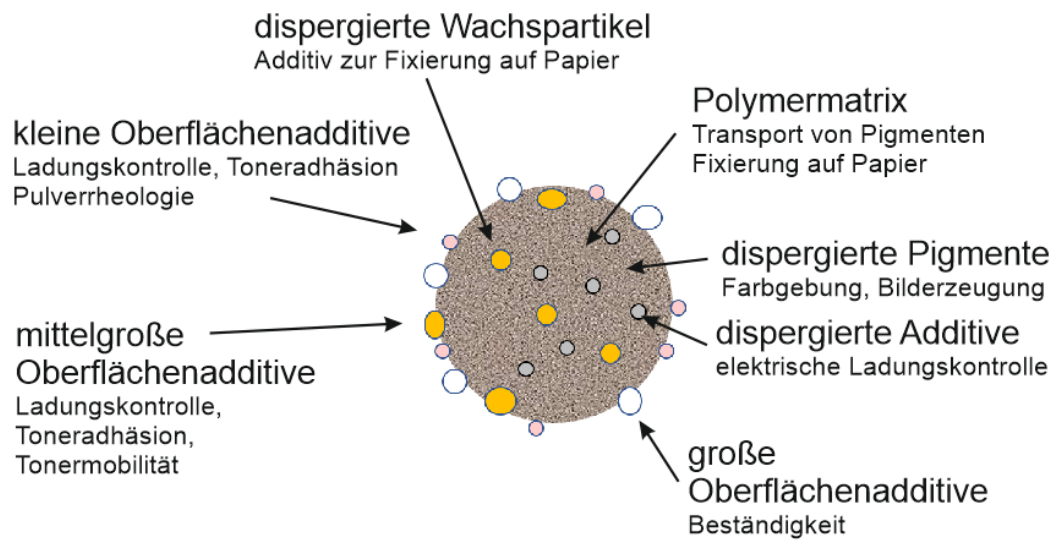
1.3.1.1 Toner für Laserdrucker

Originaltoner, sogenannte OEM (Original Equipment Manufacturer) -Toner, werden nach den Richtlinien der Europäischen Gemeinschaften (88/379/EWG, ab 30.7.2002: 1999/45/EG, mit Ergänzungen) und der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) qualifiziert und auf die Einhaltung von für Gesundheit und Arbeitsplatzsicherheit relevanten Standards überprüft. Toner sind sehr komplexe Materialien und werden mit engen Toleranzen auf ihre Einsatzbedingungen hin konzipiert. Es existieren zahlreiche Varianten und verschiedene Herstellungsverfahren. Tonereigenschaften werden im Wesentlichen durch folgende Designeigenschaften und Materialien bestimmt (Kriss 2015):

Form:	irregulär gebrochen, sphärisch, ellipsoid
Oberflächenbeschaffenheit:	glatt oder rau strukturiert, teilweise mit nanoskaligen partikulären Additiven
Mittlere Pulverteilchengröße:	typischerweise 1 bis 10 µm Durchmesser
Wachsbestandteile:	fest bei Raumtemperatur, Funktionen: thermische Fixierung, Trennung von Tonerschmelze und Bildtrommel
Polymere Bestandteile:	fest bei Raumtemperatur, Funktion: Pigmenttransport
Additive für Pulverrheologie / Fließverhalten:	z.B. nanoskalige Quarzpartikel (Fumed Silica)
Additive für die Ladungskontrolle:	z.B. nanoskalige Quarzpartikel (Fumed Silica), weniger häufig: TiO_2 , Al_2O_3
Additive für die elektrische Leitfähigkeit:	z.B. Ruß (Carbon Black)
Additive zur Lösung von Oberflächen/Reinigung:	z.B. Zinkstearat

Organische Siliziumverbindungen wie Polydimethylsiloxan (Silikonöl), Aminosilan, Dichlor-(dimethyl)silan und Hexamethyldisilazan finden sehr häufig Verwendung in Tonern zur Hydrophopierung von Quarzpartikeln als Ladungsträger. Handelsübliches schwarzes Tonerpulver besteht aus Polymerpartikeln mit Durchmessern von einigen Mikrometern, in die zum Teil magnetisierbare Metalloxide oder andere Schwarzpigmente wie Ruß (Carbon Black) eingebettet sind. Rußpigmente werden typischerweise mit Partikeldurchmessern $< 0,5 \mu\text{m}$ und in Anteilen bis zu ca. 15 Massen-% zugegeben. Farbige Tonerpulver enthalten entweder Azofarbstoffe für die Farbtöne gelb, orange und rot oder polyzyklische Pigmente für die Farbtöne blau, gelb, grün, rot und magenta in Anteilen bis zu 20 Massen-%. Abbildung 2 zeigt die typische Struktur eines Tonerpartikels mit diversen dispergierten und partikelförmigen, funktionellen Additiven. Abhängig vom verwendeten Verfahren zum Transfer von Tonerpulver auf die Bildtrommel verarbeitet ein Laserdrucker entweder einkomponentigen magnetischen Toner, einkomponentigen nichtmagnetischen Toner oder zweikomponentigen Toner. In den hier untersuchten modernen Desktop-Laserdruckern werden überwiegend einkomponentige Toner eingesetzt.

Abbildung 2: Typische Struktur eines Tonerpartikels



Quelle: (Galliford 2017)

Neben den Tonern der Laserdruckerhersteller (OEM-Toner) werden von anderen Herstellern auch Refill-Toner zum Nachfüllen durch den Anwender sowie kompatible Tonerkartuschen und aufbereitete Tonermodule mit Nicht-OEM-Tonermaterialien angeboten, die mit dem Blauer Engel ausgezeichnet werden können (siehe DE-UZ 177). In der vorliegenden Studie wurden ausnahmslos OEM-Toner verwendet.

1.3.1.2 Druckpapier

Bei den Partikelemissionen aus Laserdruckern ist das Papier ein einflussnehmender Faktor. In früheren Studien (Barthel 2013) konnte in einigen Partikelgrößenfraktionen häufig Ca nachgewiesen werden, welches mit hoher Wahrscheinlichkeit auch aus dem Druckerpapier freigesetzt wurde. Recyceltes Papier enthält Reste von Tonern, die nur schwer quantifizierbar sind, aber die Partikelemissionen beeinflussen könnten. Aufgrund des sehr großen Angebotes an Druckerpapier unterschiedlicher Qualitäten und Herkunft wäre die Untersuchung des Einflusses der Papierqualität auf das Emissionsverhalten von Laserdruckern sehr umfangreich und zeitaufwendig. Daher sind solche systematischen Studien bisher nicht erfolgt. Die Verwendung von Druckerpapier eines Typs und möglichst aus einer Charge kann jedoch in vergleichenden Emissionsstudien den Einfluss des Papiers minimieren. Die Vergabegrundlage DE-UZ 205 schreibt die Verwendung von Papier im Format DIN A4 mit einer Papierfeuchtigkeit zwischen 3,8 und 5,6 Massen-% vor. Die flächenbezogene Masse muss im Bereich von 60 bis 80 Gramm pro Quadratmeter liegen. Diesen Anforderungen entsprechend wurde für die berichtete Studie ausschließlich holzfreies Premium-Druckerpapier der Sorte PlanoSuperior 80g/m² verwendet.

1.3.1.3 Ausgewählte Laserdruckermodelle

Die Laserdrucker für dieses Projekt sind nach ausführlicher Recherche unter Berücksichtigung folgender Kriterien ausgewählt worden (im Folgenden wird dieser Druckerpool als „BAM_2018“ bezeichnet).

- ▶ kein Blauer Engel Zertifikat
- ▶ Gerätevolumen < 250 Liter, d.h., nur sogenannte table-top-Geräte

- ▶ Druckgeschwindigkeit > 30 Seiten pro Minute im monochromen Simplex-Modus
- ▶ Optionale Farbdruckoption
- ▶ Multifunktionsgerät (MFD)
- ▶ Preis
- ▶ Modellaktualität, d.h. möglichst neue im Markt verfügbare Geräte

Unter den gegebenen Rahmenbedingungen (Budget, Umfang der Untersuchungen) ist die Auswahl nicht repräsentativ, sondern stellt eine nach obigen Kriterien systematische Stichprobe dar. Es sollte mindestens ein Multifunktionsgerät enthalten sein und es wurden Geräte am unteren und oberen Leistungsbereich der Druckgeschwindigkeit einbezogen sowie solche mit Duplex-Option, um einen vermuteten Einfluss auf die Emissionen zu untersuchen. Die Auswahl berücksichtigte auch die Anschaffungskosten, die zwischen 100 und 2900 € (Brutto-Einzelhandelspreise im Jahr 2018) lagen und damit auch eine Bandbreite der verbauten Gerätetechnik abbildet. Der im Ergebnisteil beschriebene Druckerpool BAM_2018 besteht aus zwölf Geräten, wobei ein Gerät (#4) für einen Serienvergleich zweimal beschafft worden ist. Somit wurden elf verschiedene Gerätemodelle untersucht. Wie in Tabelle 1 aufgeführt, hat nur Laserdrucker #11 keinen Duplex-Modus. Die niedrigsten Druckgeschwindigkeiten mit 25 Seiten pro Minute treten im Color/Duplex-Modus auf. Die in Tabelle 1 angeführten Parameter Druckervolumen und Druckgeschwindigkeiten wurden unabhängig von den Herstellerangaben ermittelt. Im Vergleich zeigen sich nur bei der Druckgeschwindigkeiten vernachlässigbare Differenzen. In der Tabelle 1 sind Hersteller und Gerätebezeichnungen kodiert worden, um angesichts des Projektziels - generelle Aussagen zu treffen - nicht die Eigenschaften einzelner Laserdruckermodelle explizit hervorzuheben.

Was bedeuten Simplex-Modus und Duplex-Modus?

Simplex bedeutet, dass nur eine Seite eines Blatts bedruckt wird.

Duplex ist die Einstellung, in der ein Blatt beidseitig bedruckt wird. Der Duplex-Modus ist häufig, jedoch nicht an jedem Gerät vorhanden.

Tabelle 1: Übersicht der Geräte im Druckerpool BAM_2018

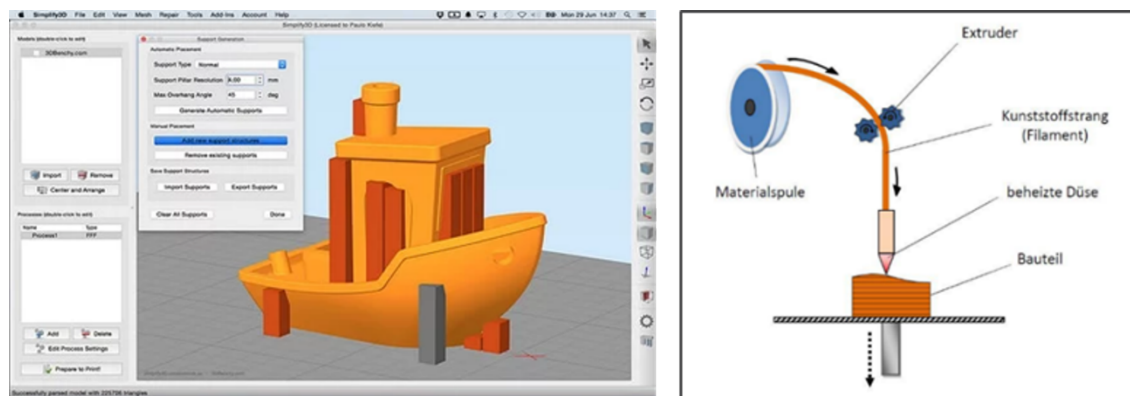
Drucker	Hersteller	Vol. [L]	Typ	Simplex [m/c]	Duplex [m/c]	Lüftung
#1	A	46,31	Drucker	30/-	27/-	Blower
#2	A	39,15	MFD	33/-	30/-	Blower
#3	A	52,6	MFD	33/-	30/-	Blower
#4	B	50,1	Drucker	30/30	28/25	Blower
#5 (wie #4)	B	50,1	Drucker	30/30	28/25	Blower
#6	C	82,45	Drucker	38/38	36/33	Blower
#7	D	131,4	MFD	47/-	42/-	Blower
#8	D	55,05	Drucker	30/30	28/28	Blower
#9	B	89,33	Drucker	36/34	31/30	Blower
#10	B	88,82	Drucker	52/-	48/-	Blower
#11	E	167,33	Drucker	50/-	-/-	Blower
#12	E	88,2	MFD	63/-	55/-	Blower

Vol. bezeichnet das ermittelte Gerätevolumen. Die Hersteller sind codiert (A bis E) angegeben. Die Spalten Simplex und Duplex geben die Druckgeschwindigkeiten in der Einheit Seiten/min jeweils im Monochrom- [m] und Farbdruk [c] an. MFD bezeichnet ein Multifunktionsgerät (Drucken, Kopieren, Scannen). Der Lüftungstyp „Blower“ beschreibt einen Luftwechsel im Gehäuse durch ein die Luft ausstoßendes Gebläse.

1.3.2 Fused Filament Fabrication 3D-Drucker (FFF-3D-Drucker)

Mit (Fused Filament Fabrication) FFF-3D-Druckern können dreidimensionale Objekte aus thermoplastischen Kunststoffen hergestellt werden. Zuerst wird ein dreidimensionales Modell eines Objekts am Computer mithilfe einer CAD-Software erstellt. Der Datensatz wird weiterbearbeitet, so dass damit ein 3D-Drucker gesteuert werden kann. FFF-3D-Drucker verwenden als Druckmaterial auf Spulen aufgewickelte Kunststoffdrähte (Filamente). Ein Extruder fördert das Filament kontinuierlich durch ein Heizelement.

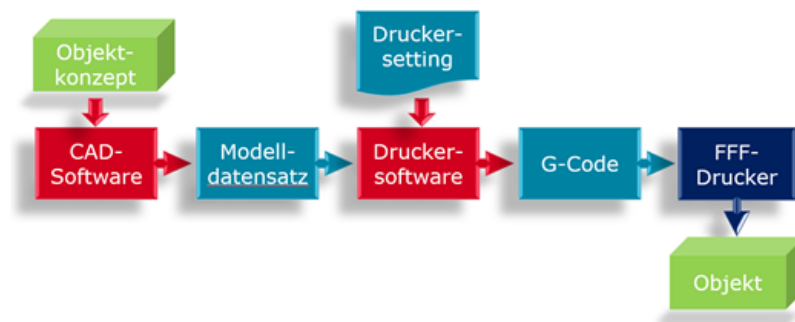
Abbildung 3: CAD-Modell eines Druckobjekts und Arbeitsprinzip eines FFF-3D-Druckers



Quellen: Links: (Simplify3D), rechts: (Abraham 2017)

Der geschmolzene Kunststoff tritt aus einer Düse aus und wird auf einem Untergrund als dünner Schmelzestrang aufgetragen. Nach dem Auftragen kühlt der Kunststoff ab und erstarrt. Weitere Stränge werden in gleicher Weise aufgetragen und formen eine Schicht. Ein gedrucktes dreidimensionale Objekt ist aus vielen solcher Schichten aufgebaut. Filamentmaterial und -durchmesser, Extruderdüsendurchmesser, Extrusionstemperatur und -geschwindigkeit, Schichtdicke, Füllgrad des Objekts und eine Reihe weiterer Aspekte beeinflussen die Objekteigenschaften und auch die Emissionen während der Fertigung in weiten Grenzen. Ein zu druckendes Objekt wird als CAD Modell (links) konstruiert, aus diesem wird die Steuerdatei für den Druck (der sogenannte G-Code) erzeugt.

Abbildung 4: Schritte von der Objektidee bis zur Fertigung eines Objekts im FFF-3D-Druck



Quelle: BAM

FFF-3D-Drucker geben im Betrieb feine und ultrafeine Aerosole (typischerweise Partikel mit Durchmessern unter 500 nm) und gasförmige Stoffe in die Umgebungsluft ab (Stephens 2013)(Seeger 2018). Menge und Partikelgrößenverteilung hängen u. A. ab von dem verwendeten Kunststoffmaterial und den darin enthaltenen Additiven, der Dauer und Gestaltung des Druckvorgangs, der Druckqualität und der Einhaltung der empfohlenen Verarbeitungstemperaturen.

1.3.2.1 Filamente für FFF-3D-Drucker

Filamente sind in großer Auswahl unbeschränkt erhältlich. Hauptsächlich werden die in der Tabelle genannten Kunststoffe verwendet:

Tabelle 2: Liste der häufig im FFF-Druck verwendeten Kunststoffe

Akronyme	Substanzen	Verarbeitungstemperaturen (°C)
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol, CAS-Nr.: 9003-56-9	210 - 240
HIPS	High-Impact PS	200 - 220
PLA	Polylactid, CAS-Nr.: 26680-10-4	190 - 210
PET	Polyethylenterephthalat, CAS-Nr.: 25038-59-9	220 - 250
PETG	mit Glycol modifiziertes PET	200 - 230
PA	Polyamide (Nylon)	235 - 265
PMMA	Polymethylmethacrylat (Acryl), CAS-Nr.: 9011-14-7	210- 240
ASA	Acrylester-Styrol-Acrylnitril	240 - 260
PC	Polycarbonate	270 - 310
PVA	Polyvinylalkohol, CAS-Nr.: 9002-89-5	160 - 180
TPE	thermoplastisches Elastomer (flexibles Filament)	210 - 240
HIPS	High-Impact PS	230 - 245
PEEK	Polyetheretherketon	360 - 380

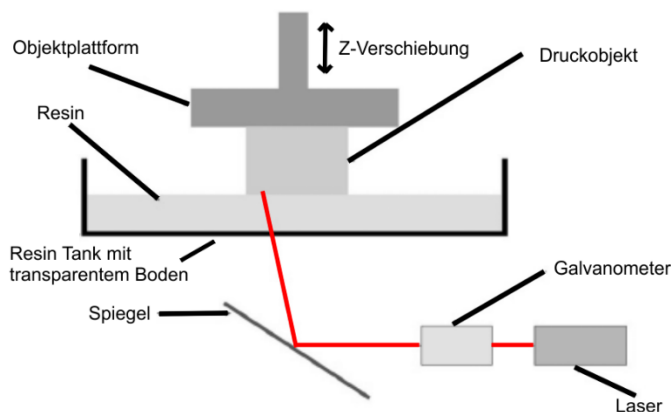
Verarbeitungstemperaturen sind Empfehlungen der Hersteller. Für eine Übersicht weiterer Eigenschaften siehe z.B. (ddd-filament 2019)

Diese Kunststoffe werden mit einer sehr großen Auswahl an Farbstoffen und Funktionsadditiven (u. A. für Optik, Haptik, Festigkeit, Witterungsbeständigkeit und weitere Materialeigenschaften) kombiniert. Provenienz und Reinheit der Materialien ist aufgrund fehlender Chargeninformation nicht immer nachvollziehbar. Eventuelle Risiken durch Emissionen bei der Verarbeitung der Filamente sowie dem Gebrauch der entstandenen Objekte lassen sich aus den Herstellerangaben (in der Regel Sicherheitsdatenblätter, gelegentlich REACH Registrierung und chemische Stoffbeschreibung) häufig nicht ausreichend beurteilen. Dies gilt im Besonderen für fachlich nicht versierte Anwender.

1.3.3 Stereolithografie-3D-Drucker (SLA-3D-Drucker)

Beim Stereolithografie-Druck (SLA oder auch VAT Polymerisation) wird ein UV-aushärtbares flüssiges Photopolymer, das sogenannte Resin, schichtweise von einem Laser ausgehärtet. Die Prozedur geschieht in einem Bad. Nach jeder Schichtaushärtung wird durch geringfügiges Verfahren einer Plattform die Fläche des entstehenden Objekts neu mit Photopolymer benetzt. Nach und nach entsteht so ein in weiten Grenzen frei gestaltbares dreidimensionales Objekt. Der Druckprozess erfolgt – ebenso wie beim FFF-3D-Verfahren - auf Basis zuvor erzeugter CAD-Daten.

Abbildung 5: Prinzip der Stereolithografie



Quelle: (Taormina 2018)

Marktgängige Resins bestehen aus Mischungen von Acryl- Epoxid- und Vinyletherharzen, denen Farbstoffe und andere Additive beigegeben werden. Gelegentlich finden sich auf den Anbieterseiten im Internet Hinweise wie „Das Produkt nicht erhitzen. Lichthärtendes Harz gibt beim Aufheizen gesundheitsschädliche Gase ab.“ Auch hier gilt, dass auf Grundlage von Sicherheitsdatenblättern und REACH Registrierung fachlich nicht versierte Anwender die Risiken im Umgang und Gebrauch häufig nicht ausreichend beurteilen können. Alle Verfahren, die auf der Verfestigung von flüssigen Monomeren basieren, arbeiten nach dem Prinzip der Photo²-Polymerisation. Verwendet werden zähflüssige und/oder niedrig vernetzte Monomere, die mit geeigneten Photo-Inhibitoren durchsetzt sind. Bei UV-Bestrahlung setzt spontan eine Polymerisation ein, infolge der das flüssige Monomer zu einem festen Polymer reagiert. Eine typische Resin-Rezeptur ist unten angegeben:

Tabelle 3: Typische Zusammensetzung von SLA Resins

Bestandteil	Massen-%
Urethanacrylat	30-40
Trimethylolpropantriacrylat	20-30
Acrylmonomer	30-40
Phenylbis(2,4,6-trimethyl benzoyl)-Phosphanoxid	30-5
Pigment	0-0,1

Quelle: (Gebhardt 2016)

1.4 Experimentelle Einrichtungen und Verfahren für Emissionsmessungen

1.4.1 Emissionsmesskammern

Im Projekt wurden zwei klimatisierte Kammern mit Volumen von 1 m³ (Vötsch Industrietechnik GmbH) und 5 m³ (TIRA Umweltsimulation GmbH) verwendet, die der Norm ISO 16000-9: 2012-11 und der DE-UZ 205 entsprechen. Die Kammern besitzen Durchführungen für Stromversorgung und Steuerung sowie die Aerosolmessungen und die parallele Probenahme für VOC, Staub, Ozon und FP/UFP. Ein leichter Überdruck in den Kammern verhindert Kontamination mit der Laborluft. Die Prüfkammern haben des Weiteren die folgenden Merkmale:

- ▶ Reinstluftversorgung (VOC-, ozon-, staub-, FP und UFP-arm)
- ▶ Reinstwasserversorgung
- ▶ Kammerwände aus Glas oder Edelstahl, fugenfrei
- ▶ Weitgehender Verzicht auf Dichtungsmaterialien
- ▶ Effektive, turbulente Luftdurchmischung durch Ventilator
- ▶ Lufttemperatur $23\text{ °C} \pm 2\text{ K}$
- ▶ Relative Luftfeuchtigkeit $50\text{ \%} \pm 5\text{ \%}$
- ▶ Regelbare Luftaustauschrate
- ▶ Große Kammer ($V = 5\text{ m}^3$) ($1 < n < 2$) $\pm 5\text{ \%}$
- ▶ Kleine Kammer ($V = 1\text{ m}^3$) ($1 < n < 5$) $\pm 5\text{ \%}$
- ▶ Luftströmungsgeschwindigkeit $0,1 - 0,3\text{ ms}^{-1}$

1.4.2 Aerosolmessgeräte

Mit einem MPSS (Mobility Particle Size Spectrometer, Typ EEPS™ (Engine Exhaust Particle Sizer; TSI Inc., USA) wurden die zeitabhängige Gesamtanzahlkonzentration und die anzahlbasierte Partikelgrößenverteilung in 32 Kanälen und mit einer Zeitauflösung von 1 Spektrum pro Sekunde gemessen. Das nahezu baugleiche FMPS™ (Fast Mobility Particle Sizer; TSI Inc., USA) wurde als Ersatzgerät und für Kontroll- und Vergleichsmessungen benutzt. Der Proben-volumenstrom dieser Spektrometer beträgt 10 L/min. Der Partikelgrößenbereich der Geräte liegt zwischen 5,6 und 560 nm. Aus Vorstudien ist bekannt, dass dieser Messbereich den typischen Größenbereich der von Laserdruckern emittierten Partikelanzahlkonzentration vollständig abdeckt. Beide Geräte sind insbesondere zur Detektion rascher zeitlicher Veränderungen in einem Aerosol geeignet. Geräte dieser Art werden auch von durch die BAM für Prüfungen nach DE-UZ 205 anerkannten Prüfinstituten eingesetzt.

Ein OPSS (Optical Particle Size Spectrometer, Typ 1.108™; Grimm Aerosol Technik GmbH & Co. KG, Ainring, Deutschland) wurde zur Messung von Partikelgrößenfraktionen ab 300 nm bis 22 µm in 15 Größenklassen verwendet. Die Zeitauflösung der Messungen beträgt 6 Sekunden. Der Probenvolumenstrom beträgt 1 L/min. Die mit dem OPSS gemessene anzahlbasierte Partikelgrößenverteilung kann in andere Messgrößen wie z.B. PM₁₀ und PM_{2,5} sowie einatembare (E-) und alveolare (A-) Massenfraktionen konvertiert werden. Das OPSS wurde als Kontrollmonitor eingesetzt, um etwaige Aerosolemissionen oberhalb des Messbereichs von EEPS und FMPS zu erfassen. Durchgängig waren diese Beiträge zur gesamten Partikelanzahlkonzentration in den Kammern so gering, dass sie nicht für eine quantitative Auswertung herangezogen wurden. Alle Aerosolmessdaten wurden mit einer von der BAM entwickelten Software analysiert und nach der im Anhang S-M der DE-RAL UZ 205 beschriebenen Methode ausgewertet.

Ein CPC (Condensation Partikel Counter) des Typs 3775 (TSI Inc., USA) wurde verwendet, um sehr kleine Partikelanzahlkonzentrationen ab ca. $0,1\text{ cm}^{-3}$ nachzuweisen. Das Gerät erfasst die totale Anzahlkonzentration von Partikel im Größenbereich von ca. 10 nm bis ca. 3 µm. Der CPC wurde mit einem Probenvolumenstrom von 1,5 L/min betrieben.

Die Aerosolmessgeräte wurden durch jeweils separaten Schläuchen aus leitfähigem Silikon (MPSS, CPC) bzw. durch eine Edelstahl-Rohrleitung (OPSS) mit der Emissionskammer verbunden. Die Leitungsenden ragen typischerweise waagrecht ca. 10 cm tief in die Kammern hinein.

1.4.3 Chemische Aerosolanalyse

1.4.3.1 Aerosolbeprobung mit Kaskadenimpaktor

Mit einem Niederdruck-Impaktor (LPI, Low-Pressure-Impactor (Baron 2005), Typ DLPI10™, Dekati, LTD, Finnland) wurden aus den Emissionskammern während des Druckbetriebs Aerosolproben für nachgängige chemische Analysen entnommen. Die Probennahme erfolgte über einen Schlauch aus leitfähigem Silikon mit einem Volumenstrom von 10 L/min. Der Impaktor hat 13 Stufen im Größenbereich zwischen 30 nm und 10 µm. Die Cutpoints, d.h., die mittleren Abscheidedurchmesser für die 13 Impaktorstufen sind in der Tabelle 4 genannt. Als Impaktionssubstrate wurden für die Elementanalyse in den Aerosolproben hochreine Acrylscheiben (Durchmesser 30 mm, Dicke 3 mm) verwendet. Die absoluten Massen der Elemente in den abgeschiedenen Partikeln wurden anhand dieser Proben in einem TXRF-Spektrometer (Total Reflection Xray Fluorescence Specrometer, Typ T-Star S4™, Bruker Nano GmbH, Deutschland) quantifiziert.

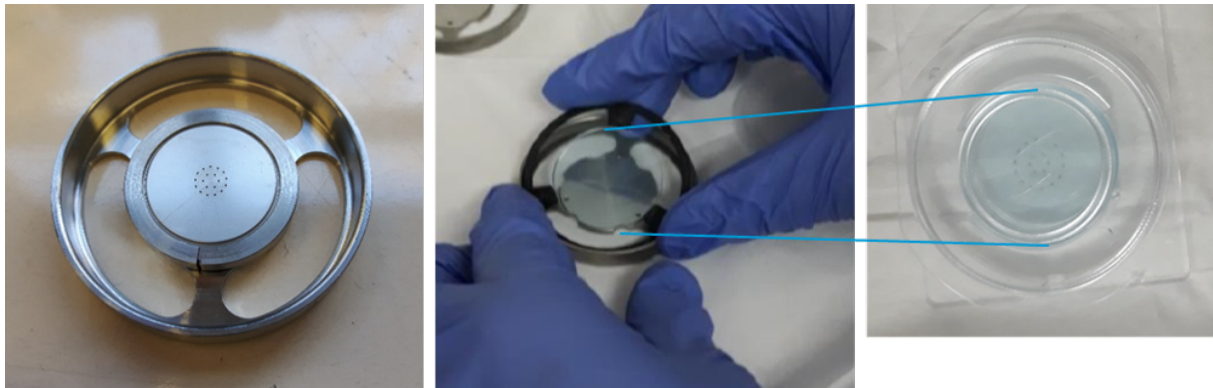
Tabelle 4: Cutpoints des Dekati-DLPI10™ Low-Pressure Kaskadenimpaktors

Stufe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Cutpoint D50 (µm)	0,03	0,06	0,10	0,16	0,27	0,40	0,65	1,10	1,80	2,7	4,3	7	10

Quelle: Dekati Ltd, Finnland. Der Cutpoint bezeichnet den Durchmesser, D50, der Teilchen, die mit 50% Wahrscheinlichkeit in einer Impaktorstufe abgeschieden werden.

Zur Analyse der organischen Aerosolbestandteile wurden Messungen und Luftbeprobungen unter gleichen Testbedingungen wiederholt. Die Impaktorstufen waren hierfür mit vorgereinigten, dünnen Aluminiumfolien mit 30 mm Durchmesser als Impaktionssubstrate bestückt. Die organischen Aerosolbestandteile in diesen Proben wurden mit der Methode der Thermodesorptions-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (TD-GC/MS) analysiert. Das Bild unten zeigt Beispiele mit Partikeln beladener Substrate nach Beprobung mit dem DLPI10 Impaktor.

Abbildung 6: Substrate für den DLPI10-Kaskadenimpaktor



Quelle: BAM. Links: Aluminiumfolien-Substrat auf Halter für die TD-GC/MS; Mitte: Acrylscheiben-Substrat auf Halter für die TXRF; Rechts: Acrylscheiben-Substrat in Vergrößerung. Auf den Substraten sind Partikel in für die Impaktorstufen typischen Punktmustern abgeschieden.

1.4.3.2 Aerosol-Elementanalyse mittels Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse (TXRF)

Mit der TXRF-Methode (Total Reflection X-ray Fluorescence Spectroscopy bzw. Totalreflexions-Röntgenfluoreszenzanalyse) wird die elementspezifische Röntgenfluoreszenz in einer flächigen Probe mit einem Röntgenstrahl unter streifendem Einfallswinkel angeregt. In dieser Geometrie kommt es zur Totalreflektion, dadurch wird eine Anregung des Substratmaterials nahezu vollständig vermieden. Das senkrecht zur Probenoberfläche detektierte Fluoreszenzsignal gibt über Art und Mengen der in den deponierten Partikeln vorkommenden Elemente Auskunft. Das Verfahren ist quantitativ, sehr sensitiv und bestimmt absolute Massen ab wenigen Picogramm. Details des Verfahrens werden z.B. in (Beckhoff 2006) beschrieben.

Mit der Thermodesorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (TD-GC/MS) können organische Bestandteile in Aerosolproben identifiziert und quantifiziert werden. Um eine untergrundfreie Probennahme mit Hilfe des Kaskadenimpaktors zu gewährleisten müssen Verunreinigungen auf den verwendeten Substraten ausgeschlossen werden. Wie schon in früheren Untersuchungen (Barthel 2013) wurden auch in dieser Studie hochreine Al-Substrate verwendet. Diese Untersuchungen hatten gezeigt, dass Kontaminationen der Al-Substrate in Form von Phthalaten und Siloxanen aus dem Herstellungsprozess bzw. der Aufbewahrung in Kunststoffbehältern auftreten können. Um diese Verunreinigungen zu beseitigen wurden die verwendeten Al-Substrate zunächst in Aceton gewaschen und anschließend für 30 Minuten bei ca. 290 °C ausgeheizt. Anhand von Blank-Messungen wurde sichergestellt, dass die behandelten Substrate flüchtige organische Kontaminanten nur noch in akzeptablen geringen Mengen enthalten.

Die Untersuchung der Aerosol-Proben erfolgt mit Hilfe einer Thermodesorptions-GC/MS-Einheit ausgestattet mit einer Rxi-5MS-Säule (30 m x 0,25 mm x 1 µm) und einem Kaltaufgabesystem. Die Al-Substrate wurden aus dem Kaskadenimpaktor stufenweise in Sorptionsröhrchen aus Glas überführt und mit Edelstahlfritten in der vorgesehenen Position gehalten. Die Sorptionsröhrchen und die Edelstahlfritten wurden zuvor für 10 Minuten in Aceton im Ultraschallbad gereinigt und anschließend nach DIN-ISO 16000-6 für 10 Minuten bei 320 °C unter Helium-Spülgas bei einem Volumenstrom von 100 ml/min ausgeheizt. Die Probenaufgabe erfolgt mit Hilfe der Thermodesorptionseinheit (Gerstel, TDS 3) bei einer Anfangstemperatur von 40 °C über 3 Minuten. Es folgt ein Aufheizen mit einem Temperatur-Gradienten von 60 °C/min auf eine Temperatur von 200 °C, welche für 7,5 Minuten gehalten wird. Daraus ergab sich eine Gesamtlaufzeit des Temperaturprogramms von 41 Minuten. Details des Verfahrens werden weiter unten beschrieben.

2 Ergebnisse

2.1 Ergebnisse AP 1: Weiterentwicklung des bestehenden Prüfwertes für Partikelemissionen, $PER_{10, PW}$, der DE-UZ 205

2.1.1 Auswertung und Validierung der auf der DE-UZ 205 basierenden Prüfberichte zur Partikelemission

Die aktuelle Vergabegrundlage DE-UZ 205 teilt, ebenso wie ihre Vorgängerversionen, aus messmethodischen Gründen Bürogeräte in zwei Fraktionen auf: kleine Bürogeräte mit < 250 l Gerätevolumen (sogenannte Tischgeräte oder table-top Geräte) und große Bürogeräte ≥ 250 l (sogenannte Standgeräte). In beiden Kategorien fordert die DE-UZ 205 für die Vergabe des Blauen Engels die Messung der Partikelemission und die Einhaltung eines entsprechenden Prüfwertes. Das Messverfahren ist im Anhang S-M beschrieben.

Im Laufe der Projektzeit sind 266 Berichte von der RAL gGmbH zur Verfügung gestellt worden. Von diesen enthielten 241 Berichte Angaben zur Partikelemissionsprüfung. Nur diese Berichte wurden für die weitere Überprüfung und Evaluierung herangezogen. Die Prüfberichte aus dem Zeitraum 2016 bis 2019 stammten von 14 durch die BAM anerkannten Prüfinstituten und wurden von 12 Herstellern in Auftrag gegeben. 107 Prüfberichte - entsprechend 44 % - entfallen auf die Kategorie > 250 l und 134 Berichte - entsprechend 56 % - auf die Kategorie < 250 l. Erwähnenswert ist die Tatsache, dass erst ab dem 1. Januar 2019 der Prüfwert $PER_{10, PW}$ von $3.5E11$ Partikel/pro 10 Minuten Druckbetrieb auch für Modelle mit einem Volumen größer als 250 Liter angewendet wird. Deshalb wurden auch Berichte, die die Überschreitung des Prüfwertes feststellen, in dieser Kategorie in die Validierung mit einbezogen.

Eine systematische Auswertung der Gesamtheit aller Prüfberichte hinsichtlich der Qualität der Messung und der anschließenden Auswertung wurde vorgenommen. Sie schließt eine Zweitauswertung mit einer in der BAM entwickelten Software anhand der in den Berichten enthaltenen Rohdaten, Zwischenergebnisse und ggf. auch Diagramme mit ein und erstreckte sich auf die folgenden vier Aspekte:

1. Formale Prüfung der Richtigkeit und Vollständigkeit der Angaben
2. Fehleranalyse bei der Durchführung der Messungen
3. Fehleranalyse bei der Auswertung, Plausibilitätskontrolle und rechnerische Nachprüfung aller Resultate für die Prüfgröße PER_{10} anhand der berichteten Zwischenergebnisse entsprechend Abschnitt 4.9.3 des Annex S-M der DE-UZ 205.
4. Plausibilitätskontrolle für Prüfberichte mit dem Ergebnis „nicht quantifizierbar“ nach Schritt 9 der Anlage S-M der DE-UZ 205.

Entscheidend für die erfolgreiche Validierung eines Prüfberichtes ist insgesamt die widerspruchsfreie und richtige Darstellung der Ergebnisermittlung in einer nachvollziehbaren Dokumentation. Zur Bewertung aufgetretener Fehler und Mängel in den Prüfberichten haben sich die folgenden drei Kategorien bewährt:

1. Prüfberichte ohne Beanstandungen.
2. Prüfberichte mit geringen Mängeln. Die Prüfberichte und die Ergebnisse sind fachlich richtig, enthalten jedoch vermeidbare Fehler oder Ungenauigkeiten.
3. Prüfberichte mit gravierenden Mängeln sind fachlich nicht richtig. Der ermittelte Prüfwert PER_{10} ist falsch oder nicht nachvollziehbar aufgrund von mangelhaften Diagrammen und/oder Fehlern in den Berechnungen.

Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse der Validierung. 71% aller validierten Prüfberichte sind ohne Beanstandung. Nur 12 Berichte, dies entspricht lediglich 5%, sind fachlich nicht richtig.

Tabelle 5: Ergebnis der Validierung der Prüfberichte

Anmerkung	Anzahl	Anteil
ohne Beanstandung	171	71%
geringe Mängel	58	24%
gravierende Mängel	12	5%
Gesamt	241	100%

Anteile der Prüfberichte in den drei Validierungskategorien

Tabelle 6 enthält die Ergebnisse der Validierung, aufgeschlüsselt nach Gerätekategorien.

Tabelle 6: Validierung der Prüfberichte nach Gerätekategorien

Gerätekategorie	Anzahl	ohne Beanstandung	%	geringe Mängel	%	gravierende Mängel	%
≤ 250 Liter	134	90	67	40	30	4	3
> 250 Liter	107	81	76	18	17	8	7
Gesamt	241	171	71	58	24	12	5

Aufschlüsselung der Prüfberichte nach Validierungskategorien und Gerätekategorien

In den beiden Validierungskategorien „geringe Mängel“ und „gravierende Mängel“ ergeben sich uneinheitliche Proportionen für die beiden Gerätekategorien, ohne dass ein offensichtlicher Grund hierfür zu erkennen ist. Die gravierenden Mängel wurden in Tabelle 7 gelistet und den jeweiligen Prüfinstituten anonymisiert zugeordnet:

Tabelle 7: Gravierende Mängel in Prüfberichten

Prüfinstitut	Beschreibung gravierender Mängel
A	falsche Prüfobjektbezeichnung
B	falsche Druckdauer ermittelt
C	Inkonsistenz zwischen Einzeldaten und Ergebnis
D	falsche Emissionszeit ermittelt
E	falscher Ergebniswert berichtet, Verfahrensfehler im Prüfablauf
F	falsche Druckdauer ermittelt
G	Druckstart falsch ermittelt
H	Inkonsistente, nicht nachvollziehbare Berichterstattung

In der Tabelle sind gravierende Mängel in Prüfberichten, aufgeschlüsselt nach Prüfinstitut und Art, aufgelistet.

Das folgende Detail führte in der Datenauswertung häufig zu geringen Mängeln: In Schritt 8 der Auswertung gemäß Anhang S-M wurden von einigen Prüfinstituten für den Parameter t_{stop} generell zu hohe Werte angesetzt. Dies wirkt sich in der Regel nicht verfälschend auf das

Ergebnis aus; verfälschend wäre eher ein zu kleiner Wert. Die Frage ist jedoch, ob das Verständnis der Prozedur durch eine verbesserte Beschreibung optimiert werden kann. Überwiegend wurde die Bestimmung korrekt unter Zuhilfenahme der Datenkurven durchgeführt.

Wie auch bereits in der vorangegangenen Evaluierung fällt auf, dass einzelne Prüfinstitute überproportional häufig Berichte mit geringen Mängeln produzieren. Berichte mit gravierenden Mängeln treten zudem eher punktuell in einer Serie von überwiegend korrekten Berichten eines Prüfinstituts auf. Diese Befunde geben Anlass zur Vermutung, dass a) nicht durchgängig gut geschultes Personal für die Prüfungen eingesetzt wurde und b) der Know-how-Transfer und die Qualitätssicherung bei einem Wechsel des mit der Prüfung beauftragten Laborpersonals nicht in allen Prüflaboren ausreichend waren. Die in Tabelle 8 gelistete anonymisierte vergleichende Wertung der Prüfinstitute ergibt, dass die Gesamtqualität aller evaluierten Prüfberichte mit geringen Mängeln hauptsächlich durch zwei Prüflabore (4 und 12) verschlechtert wird. Drei Labore (10, 13 und 14) haben einen überproportional hohen Anteil an Prüfberichten mit gravierenden Mängeln. Das Labor 10 ist mittlerweile nicht mehr auf der Liste der Prüflabore.

Tabelle 8: Übersicht der Qualität der validierten Berichte nach Prüflaboren

Prüflabor	Gesamt	ohne Beanstandung	geringe Mängel	%	gravierende Mängel	%
1	25	20	4	16	1	4
2	39	39	0	-	0	-
3	1	1	0	-	0	-
4	16	5	10	63	1	6
5	10	8	2	20	0	-
6	7	6	1	14	0	-
7	34	30	3	9	1	3
8	19	18	1	5	0	-
9	18	17	1	6	0	-
10	7	2	3	43	2	29
11	16	14	2	13	0	-
12	42	7	31	74	4	10
13	4	3	0	-	1	25
14	3	1	0	-	2	67
Gesamt	241	171	58		12	

Die Gesamtqualität der Prüfberichte wird hauptsächlich durch drei Prüflabore (10, 13 und 14) verschlechtert.

Werden diese Labore aus der Wertung herausgenommen, so ergeben sich Anteile von ca. 7 % für Berichte mit geringen Mängeln und von 3% für solche mit gravierenden Mängeln. Gemessen an diesem Befund hat sich die Qualität der Prüfungen gegenüber der letzten Evaluierung (8 % geringe Mängel und 3 % gravierende Mängel) generell nicht verschlechtert. Die Berichtsqualität der genannten drei Prüfinstitute 10, 13 und 14 ist auffallend schlechter als bei der letzten Evaluation. Als Gegenmaßnahme wird vorgeschlagen, diesen Prüflaboren die Verbesserung der institutsinternen Einweisungen bei Personalwechsel und die Qualitätskontrollen (vier-Augen-

Prinzip, Kontrolle durch in der Prüfung erfahrenes Personal) zu empfehlen. Es wird empfohlen, dies direkt mit den betroffenen Prüfinstituten zu erörtern und den Erfolg nachzuprüfen.

Zur besseren Vermeidung von aufgetretenen Missverständnissen und Ungenauigkeiten bei der Berechnung des Prüfergebnisses nach Kapitel 4.9.3 des Anhangs S-M der DE-UZ 205 werden die unten aufgelisteten Veränderungen vorgeschlagen, die in der nächsten anstehenden Revision der Vergabegrundlage übernommen werden sollten (zum Teil waren diese auch schon im letzten Evaluierungsbericht genannt worden).

- ▶ Anmerkung zum zeitlichen Verlauf der Partikelanzahlkonzentration $C_p(t)$: $C_p(t)$ kann a) bereits vor Ende der Druckphase abfallen; b) direkt nach dem Ende der Druckphase abfallen oder c) nach dem Ende der Druckphase noch ansteigen oder konstant bleiben, bevor ein stetiger Abfall einsetzt. Diese Charakteristiken werden sowohl durch die Eigenschaften des zu prüfenden Bürogeräts wie auch durch die Messbedingungen (Luftwechsel in der Kammer) beeinflusst. Die im Anhangs S-M beschriebenen Auswerteschritte sind für alle Varianten gleichermaßen anwendbar.
- ▶ Verbesserte Erläuterung zum Schritt 8 der Auswertung für die Bestimmung des Parameters t_{stop}
- ▶ Hinweis zur Organisation der Zeitachsen: Zeitachsen sollen in der Einheit [min] oder der Einheit [s] organisiert sein.
- ▶ Hinweis zur Berechnung des Partikelverlustkoeffizienten: Berechnung des Partikelverlustkoeffizienten β in der Einheit [s^{-1}] oder [$1/s$].
- ▶ Hinweis zur Zeitdifferenz Δt zwischen zwei aufeinanderfolgenden Datenpunkten der Partikelanzahlkonzentration $C_p(t)$: Die Zeitdifferenz wird anhand des Gerätemanuals des Messgeräteherstellers festgestellt. Anmerkungen: Δt muss die Einheit [s] haben. Die Zeitdifferenz Δt beträgt üblicherweise 1 s.
- ▶ Hinweis zur Auswertung gemäß Abbildung 4.9.2 aus Anhang S-M: Die Zeitachse des Diagramms sollte in der Einheit [min] oder [s] organisiert sein.

2.1.2 Literaturrecherche und Auswertung wissenschaftlicher Untersuchungen bezüglich der Partikelemission aus Bürogeräten hinsichtlich einer Anpassung des Prüfwerts $PER_{10\text{ PW}}$.

Im Folgenden wurden als Ergebnis einer Literaturrecherche relevante Publikationen ab dem Jahr 2009 zusammengestellt. Die Angaben gliedern sich nach Autoren, Titel, Zeitschrift und Zugangsdaten sowie Zusammenfassung in Englisch (Abstract). Die Bedeutung für eine Evaluierung des Prüfwerts $PER_{10\text{ PW}}$ sowie weitere grundsätzliche Aspekte der Publikationen werden jeweils in Kommentaren erörtert. Die Auflistung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Die Kommentare stützen sich auf Einschätzungen aus Interviews mit Fachexperten, die während der Projektlaufzeit geführt wurden (siehe AP 5).

1. (Pirela 2017) Nanoparticle exposures from nano-enabled toner-based printing equipment and human health: state of science and future research needs

Abstract: Toner formulations used by laser printers (LP) and photocopiers (PC), collectively called "toner-based printing equipment" (TPE), are nano-enabled products (NEP) because they

contain several engineered nanomaterials (ENM) that improve toner performance. It has been shown that during consumer use (printing), these ENM are released in the air, together with other semi-volatile organic nanoparticles, and newly formed gaseous co-pollutants such as volatile organic compounds (VOC). The aim of this review is to detail and analyze physico-chemical and morphological (PCM), as well as the toxicological properties of particulate matter (PM) emissions from TPE. The review covers evolution of science since the early 2000, when this printing technology first became a subject of public interest, as well as the lagging regulatory framework around it. Important studies that have significantly changed our understanding of these exposures are also highlighted. The review continues with a critical appraisal of the most up-to-date cellular, animal and human toxicological evidence on the potential adverse human health effects of PM emitted from TPE. We highlight several limitations of existing studies, including (i) use of high and often unrealistic doses in vitro or in vivo; (ii) unrealistically high-dose rates in intratracheal instillation studies; (iii) improper use of toners as surrogate for emitted nanoparticles; (iv) lack of or inadequate PCM characterization of exposures; and (v) lack of dosimetry considerations in in vitro studies. Presently, there is compelling evidence that the PM0.1 from TPE are biologically active and capable of inducing oxidative stress in vitro and in vivo, respiratory tract inflammation in vivo (in rats) and in humans, several endpoints of cellular injury in monocultures and co-cultures, including moderate epigenetic modifications in vitro. In humans, limited epidemiological studies report typically 2-3 times higher prevalence of chronic cough, wheezing, nasal blockage, excessive sputum production, breathing difficulties, and shortness of breath, in copier operators relative to controls. Such symptoms can be exacerbated during chronic exposures, and in individuals susceptible to inhaled pollutants. Thus respiratory, immunological, cardiovascular, and other disorders may be developed following such exposures; however, further toxicological and larger scale molecular epidemiological studies must be done to fully understand the mechanism of action of these TPE emitted nanoparticles. Major research gaps have also been identified. Among them, a methodical risk assessment based on "real world" exposures rather than on the toner particles alone needs to be performed to provide the much-needed data to establish regulatory guidelines protective of individuals exposed to TPE emissions at both the occupational and consumer level. Industry-wide molecular epidemiology as well as mechanistic animal and human studies are also urgently needed.

Kommentar: Diese Studie bietet die bisher umfassendste Übersicht des aktuellen Forschungsstands zum Thema partikuläre und gasförmige Laserdruckeremissionen und deren gesundheitliche Effekte. Sie enthält zahlreiche kritische Hinweise auf systematische Mängel vieler toxikologischer Untersuchungen, unter anderem z.B. a) das Fehlen korrekter Humanexpositionsdaten, b) Überdosierungen in Human/Tier-in-vivo-Studien sowie bei in-vitro-Studien an Zellkulturen und c) mangelhafte quantitative Bezüge zwischen Exposition und Befunden bei Fallstudien. Sie weist darauf hin, dass eine Risikobewertung bisher nur unvollständig erfolgen kann aufgrund mangelnder relevanter Daten, die den Anforderungen hierfür genügen. Die Studie quantifiziert die zusätzliche Mortalität (d. h. zusätzliche Todesfälle bezogen auf eine Millionen Anwender) für beruflich im Büro exponierte Personen zu 34 (bezogen auf Partikelanzahl) und 14 (bezogen auf Partikelmasse); die Zahlen für Privatpersonen und Nutzer von Laserdrucktechnik in kleinem Umfang sind deutlich geringer. Es wird festgestellt, dass diese Mortalitäten das akzeptable Risiko (1 zusätzlicher Todesfall auf eine Millionen Betroffene) übersteigen. Die weiter unten aufgeführte Studie Nr. 15) kommt basierend auf den gleichen Daten zu einer weniger kritischen Bewertung.

2. (Karrasch 2017) Health effects of laser printer emissions: a controlled exposure study

Abstract: Ultrafine particles emitted from laser printers are suspected to elicit adverse health effects. We performed 75-minute exposures to emissions of laser printing devices (LPDs) in a standardized, randomized, cross-over manner in 23 healthy subjects, 14 mild, stable asthmatics, and 15 persons reporting symptoms associated with LPD emissions. Low-level exposures (LLE) ranged at the particle background (3000 cm^{-3}) and high-level exposures (HLE) at 100000 cm^{-3} . Examinations before and after exposures included spirometry, body plethysmography, transfer factors for CO and NO (TLCO, TLNO), bronchial and alveolar NO, cytokines in serum and nasal secretions (IL-1 β , IL-5, IL-6, IL-8, GM-CSF, IFN γ , TNF α), serum ECP, and IgE. Across all participants, no statistically significant changes occurred for lung mechanics and NO. There was a decrease in volume-related TLNO that was more pronounced in HLE, but the difference to LLE was not significant. ECP and IgE increased in the same way after exposures. Nasal IL-6 showed a higher increase after LLE. There was no coherent pattern regarding the responses in the participant subgroups or single sets of variables. In conclusion, the experimental acute responses to short but very high-level LPD exposures were small and did not indicate clinically relevant effects compared to low particle number concentrations.

Kommentar: Diese human-in-vivo-Expositionsstudie umfasst die bisher größte Zahl an Probanden in einer Expositionsstudie. Bei den High-Level-Expositionen lag die Partikelanzahlkonzentration weit oberhalb des maximalen, auf Laserdrucker-Partikelemissionen zurückzuführenden Beitrags zu FP/ULFP-Anzahlkonzentrationen in Realräumen bei professioneller und privater Nutzung. Bei den Expositionen wurden Massenkonzentrationen zwischen ca. 4 und $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ erreicht. Es kann als entlastend gewertet werden, dass Gesundheitseffekte unter diesen Bedingungen nicht beobachtet werden konnten. Eine Notwendigkeit für eine Verschärfung des Prüfwerts $\text{PER}_{10 \text{ PW}}$ lässt sich aus dieser Studie nicht begründen.

3. (Chalbot 2017) Synergistic effects of engineered nanoparticles and organics released from laser printers using nano-enabled toners: potential health implications from exposures to the emitted organic aerosol

Abstract: (Gekürzt): In this study, toner powder and PEPs were thoroughly examined for the functional and molecular composition of the organic fraction and the concentration profile of 16 Environmental Protection Agency (EPA)-priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) using state-of-the-art analytical methods. Results show significant differences in abundance of the non-exchangeable organic hydrogen of toner powder and PEPs, with a stronger aromatic spectral signature in PEPs. Changes in the structural composition of PEPs are indicative of radical additions and free-radical polymerization favored by catalytic reactions, resulting in formation of functionalized organic species. Particularly, accumulation of aromatic carbons with strong styrene-like molecular signatures on PEPs is associated with formation of semi-volatile heavier aromatic species (i.e., PAHs). Further, the transformation of low molecular weight PAHs in the toner powder to high molecular weight PAHs in PEPs was documented and quantified. This may be a result of synergistic effects from catalytic metal/metal oxide ENPs incorporated into the toner and the presence/release of semi-volatile organic species (SVOCs). The presence of known carcinogenic PAHs on PEPs raises public health concerns and warrants further toxicological assessment.

Kommentar: Die Studie bietet keine Anhaltspunkte für die Evaluierung des Prüfwerts $\text{PER}_{10 \text{ PW}}$.

4. (Martin 2017) Indoor Air Quality in Photocopy Centers, Nanoparticle Exposures at Photocopy Workstations, and the Need for Exposure Controls

Abstract: Background: Photocopiers emit large amounts of nanoparticles (NP) and are a significant source of indoor air pollution. These emissions induce airway inflammation, irritation, and systemic oxidative stress in humans, lung injury and inflammation in animals, and cytotoxicity and epigenetic modifications in vitro. However, little is known regarding NP exposures at the workstation in the photocopy work environment, or the extent and use of emission controls. Objective: To survey the photocopy work environment with regards to emissions controls and to evaluate IAQ with emphasis on NP exposure at the operator's workstation. Methods: Work process, physical characteristics of the centers, and use of controls were recorded. Particle total number concentration (TNC), temperature, carbon dioxide, carbon monoxide, and percent relative humidity were measured during a random workday. Results: Geometric mean (GM) TNC at workstations ranged between 1900 and 23000 particles cm⁻³, GSD 1.2–2.8, and maximum of 217000 particles cm⁻³. Fresh air ventilation was found to be less than American Society of Heating, Refrigerating, and Air-Conditioning Engineers (ASHRAE) guidelines in 7 of 15 centers. Only one center used any type of emissions control. Elevated TNC at workstations was significantly correlated with number of copies ($r = 0.72$). While indoor/outdoor TNC ratios might be expected to be ≤ 1.0 , the ratio here was >1.0 in 40% of centers visited, supporting the finding that copier emissions are a significant source of indoor air pollution. Number of copies per day was the most significant contributor to TNC. Conclusion: High NP concentrations at workstations were common and specific emission controls almost nonexistent. While 46% of copy centers had insufficient ventilation, high exposures were documented even for cases when ASHRAE ventilation guidelines per person were met or exceeded. We present various options to address IAQ in photocopy environment, including new clean photocopy technologies, engineering controls, and a comprehensive awareness campaign to improve the environmental health and safety, design, and operational conditions of these workplaces.

Kommentar: Die Studie empfiehlt – basierend auf eingehenden Untersuchungen - für den professionellen Anwendungsbereich (Copycenter) einige sinnvolle Maßnahmen zur Reduzierung der Expositionen mit Partikeln aus Laserdruckern wie z.B. den Einsatz von gering emittierenden Tonermaterialien, die separate Aufstellung der Drucker und gute Raumlüftung. Diese und andere Empfehlungen sind in ähnlicher Weise auch von diversen deutschen Stellen (z.B. IFA-DGUV, UBA, BMU, BAuA, Berufsgenossenschaften) bereits formuliert worden. Die Studie empfiehlt jedoch keine quantitative Zielvorgabe – wie z.B. eine maximal zulässige Partikelbelastung. Ein Fazit für die Evaluierung des Prüfwertes PER_{10 PW} im Sinne des vom „Blauen Engel“ angestrebten Verbraucherschutzes kann daher nicht gezogen werden.

5. (Khatri 2017) Chronic upper airway inflammation and systemic oxidative stress from nanoparticles in photocopier operators: Mechanistic insights

Abstract (gekürzt): ... In this follow-up work, we determined: i) whether chronic exposures to nanoparticles from copiers lead to chronic upper airway inflammation and systemic oxidative stress; and ii) whether expression patterns of biomarkers for such stresses change during transition from acute to chronic exposures. Methods: Six permanent employees from three copy centers and eleven controls participated in the study. Nasal lavage and urine samples were collected on Monday morning (pre-shift, Mo-AM) and evening (post-shift, Mo- PM), as well as at the end of the workweek (Fr-PM), over three random weeks. The matched controls were sampled over one week. Nasal lavage samples were analyzed for a panel of 14 pro-inflammatory cytokines/ chemokines, inflammatory cells, and total protein. Urine samples were analyzed for 8-OH-dG, a biomarker of systemic oxidative stress. Detailed quantitative exposure assessment to airborne nanoparticles was conducted for a whole week, and included size distribution, size-fractionated aerosol collection, extensive chemical analysis, and lung burden estimates. Results:

The daily geometric mean total particle number concentration varied between 14,600–21,860 particles/cm³, 1.7–12.1 times greater than background, with maxima up to 143,000 particles/cm³. Mass concentration of the nanoscale fraction was in the 1–10 µg/m³ range. Chemical composition of the nanoparticle fraction was comprised mostly of organic compounds, mixed with several engineered nanoparticles, which contributed a metal content ranging from 2 to 8 % of the total particulate mass. Five out of the 14 inflammatory cytokines, namely IL-6, IL-8, TNFα, IL-1β and Eotaxin, were significantly elevated in the nasal lavage samples of the chronically exposed copier operators (p<0.0001) relative to controls. One cytokine, G-CSF, was significantly down regulated (p<0.0001) in copier operators (p b 0.05). The level of all six cytokines did not change significantly across days (i.e. Mo-AM vs. Mo-PM, and Mo-AM vs. Fr-PM) and across weeks in chronically exposed individuals. In addition, there were significant (p<0.0001) increases in inflammatory cell infiltration (2.7 fold) in nasal lavage samples and 8-OH-dG in (4.3 fold) in urine samples. Conclusion: Chronic upper airway inflammation and systemic oxidative stress were documented in photocopier operators chronically exposed to nanoparticles. These findings agree with the recent toxicological literature on printer-emitted particles and medical case reports and call for an industry-wide study of the health effects resulting from exposure to printer-emitted particles in chronically exposed workers. Inflammatory markers point to possible involvement of toll-like receptors, particularly TLR-4, oxidative stress, and the Nf-kB pathway in mediating airway tissue inflammation.

Kommentar: Diese human-in-vivo-Expositionsstudie beschreibt mögliche chronische gesundheitliche Effekte nach Exposition mit Laserdruckeremissionen, konzentriert sich aber auf chronische Expositionsszenarien mit Hochleistungsdruckern (High-Volume-High-Speed) mit einhergehenden deutlich höheren Belastungen als bei - im „Blauen Engel“ unterstellten - akuten Nutzungsszenarien. Dies macht die Nutzung für eine Evaluierung des Prüfwerts PER10 PW im Sinne des vom „Blauen Engel“ verfolgten Verbraucherschutzes nicht sinnvoll. Die Studie berichtet ferner über sehr hohe Konzentrationen einer Reihe von Schwermetallen und Metallen im emittierten Aerosol. Es erscheint angezeigt, diesen Aspekt ebenfalls für die „Blauer-Engel“-Zielgruppe der Laserdrucker systematisch zu untersuchen.

6. (Chatoutsidou 2017) Multi-zone measurement of particle concentrations in a HVAC building with massive printer emissions: influence of human occupation and particle transport indoors

Abstract (gekürzt): Particle number (PN) and mass (PM) concentrations were measured in four offices in a HVAC building, one of them corresponding to a printer room. On-line monitoring of the indoor PM concentrations was accompanied with monitoring of the outdoor concentration. In addition, black carbon was measured in two of the selected offices. PN concentrations were measured with a variety of instruments (SMPS, NanoScan, P-Trak) covering a range between 10 nm and 9 µm, whereas PM10 mass concentrations were measured with several DustTraks. Cleaning activities and printing were identified as the most significant indoor sources for ultrafine particles with the latter resulting in a substantial increase of indoor PN < 1 concentrations in the printer room during workdays. Moreover, indoor transport of fine particles from the printer room was found to have an important contribution to both indoor PN < 1 and PM10 concentrations in two of the rest three offices. The physical presence of the occupants had an impact on particles > 2.5 µm during workdays due to particle resuspension. However, when the offices were not occupied (night, weekend) the outdoor environment was a strong contribution to indoor concentrations.

Kommentar: Diese Fallstudie ergibt ähnliche Partikelemissionsraten beim Betrieb von Laserdruckern in einem separaten Druckerraum wie bereits frühere Studien zeigten. Es wurden signifikante relativ moderate Erhöhungen der Anzahlkonzentrationen in der Fraktion < 100 nm

um ca. 4000-5000 cm³ in den angrenzenden Büroräumen gefunden. Die Studie bestätigt die bei der Festlegung des Prüfwerts PER10 PW neben anderen Aspekten mit berücksichtigter grundsätzlicher Annahme, dass der Betrieb von Laserdruckern mit relativ kleinen Anteilen zur Partikelanzahlkonzentration in Innenräumen beiträgt.

7. (Ansaripour 2016) Computational modeling of particle transport and distribution emitted from a Laserjet printer in a ventilated room with different ventilation Configurations

Abstract: In the present research, computational modeling of particle transport and distribution emitted from a Laserjet printer was carried out in a ventilated room. A seated manikin was integrated into the study room and the manikin was evaluated in two cases: heated and unheated. Effects of different ventilation configurations of the room on the particle distribution were studied, including three displacement ventilation systems and a mixing ventilation system. The printer was located on different sides of the manikin and the particle concentrations in the breathing zone of the manikin due to the printer's particles were evaluated in all the ventilation configurations. The averaged particle concentration in the breathing zone of the manikin was calculated and validated with the experimental and numerical data available in the literature. The results of the present study showed that in case of the heated manikin, the particle concentration due to the printer pollutants is significant in the breathing zone of the manikin. The results also showed that when the printer is located on the front side of the manikin, the particle concentration in the breathing zone is quite high in most of the used ventilation configurations. Furthermore, it was found that the mixing ventilation system has a lower mean particle concentration in the breathing zone compared to the most displacement ventilation systems.

Kommentar: Die Studie beschreibt anhand von Modellrechnungen exemplarisch in vielen Details Faktoren, die auf die Humanexposition in Räumen einflussnehmen können. Die Studie bietet jedoch keine praktisch umsetzbaren Ergebnisse zur Evaluierung des Prüfwerts PER_{10 PW}.

8. (Pal 2015) Linking exposures of particles released from nano-enabled products to toxicology: An integrated methodology for particle sampling, extraction, dispersion, and dosing

Abstract: Nano-enabled products (NEPs) represent a growing economic global market that integrates nanotechnology into our everyday lives. Increased consumer use and disposal of NEPs at their end of life has led to increased environmental, health and safety (EHS) concerns, due to the potential environmental release of constituent engineered nanomaterials (ENMs) used in the production of NEPs. Although, there is an urgent need to assess particulate matter (PM) release scenarios and potential EHS implications, no current standardized methodologies exist across the exposure-toxicological characterization continuum. Here, an integrated methodology is presented, that can be used to sample, extract, disperse and estimate relevant dose of life cycle-released PM (LCPM), for in vitro and in vivo toxicological studies. The proposed methodology was utilized to evaluate two "real world" LCPM systems simulating consumer use and disposal of NEPs. This multi-step integrated methodology consists of: (1) real-time monitoring and sampling of size fractionated LCPM; (2) efficient extraction of LCPM collected on substrates using aqueous or ethanol extraction protocols to ensure minimal physicochemical alterations; (3) optimized LCPM dispersion preparation and characterization; (4) use of dosimetric techniques for in vitro and in vivo toxicological studies. This comprehensive framework provides a standardized protocol to assess the release and toxicological implications of ENMs released across the life cycle of NEPs and will help in addressing important knowledge gaps in the field of nanotoxicology.

Kommentar: Die Studie bietet keinen Ansatz zur Evaluierung des Prüfwerts PER_{10 PW} aus toxikologischer Sicht.

9. (Pirela 2015a) Consumer exposures to laser printer-emitted engineered nanoparticles: A case study of life-cycle implications from nano-enabled products

Abstract: It is well established that printers emit nanoparticles during their operation. To-date, however, the physicochemical and toxicological characterization of “real world” printer-emitted nanoparticles (PEPs) remains incomplete, hampering proper risk assessment efforts. Here, we investigate our earlier hypothesis that engineered nanomaterials (ENMs) are used in toners and ENMs are released during printing (consumer use). Furthermore, we conduct a detailed physicochemical and morphological characterization of PEPs in support of ongoing toxicological assessment. A comprehensive suite of state-of-the-art analytical methods and tools was employed for the physicochemical and morphological characterization of 11 toners widely utilized in printers from major printer manufacturers and their PEPs. We confirmed that a number of ENMs incorporated into toner formulations (e.g. silica, alumina, titania, iron oxide, zinc oxide, copper oxide, cerium oxide, carbon black among others) and released into the air during printing. All evaluated toners contained large amounts of organic carbon (OC, 42–89%), metals/metal oxides (1–33%), and some elemental carbon (EC, 0.33–12%). The PEPs possess a composition similar to that of toner and contained 50–90% OC, 0.001–0.5% EC and 1–3% metals. While the chemistry of the PEPs generally reflected that of their toners, considerable differences are documented indicative of potential transformations taking place during consumer use (printing). We conclude that: (i) Routine incorporation of ENMs in toners classifies them as nano-enabled products (NEPs); (ii) These ENMs become airborne during printing; (iii) The chemistry of PEPs is complex, and it reflects that of the toner and paper. This work highlights the importance of understanding life-cycle (LC) nano-EHS implications of NEPs and assessing real world exposures and associated toxicological properties rather than focusing on “raw” materials used in the synthesis of an NEP.

Kommentar: Die Studie bestätigt andere Befunde dahingehend, dass nanoskalige metallhaltige und unverdampfbare Additive auf Tonerpulverteilchen und im Papier beim Betrieb von Laserdruckern im Aerosol in Anteilen von wenigen Prozent freigesetzt werden können und unterstreicht deren toxikologisches Potential. Die Notwendigkeit einer Verschärfung des Prüfwerts PER_{10 PW} kann daraus nicht begründet werden.

10. (Pirela 2015b) Effects of Laser Printer–Emitted Engineered Nanoparticles on Cytotoxicity, Chemokine Expression, Reactive Oxygen Species, DNA Methylation, and DNA Damage: A Comprehensive in Vitro Analysis in Human Small Airway Epithelial Cells, Macrophages, and Lymphoblasts

Abstract: Background: Engineered nanomaterials (ENMs) incorporated into toner formulations of printing equipment become airborne during consumer use. Although information on the complex physicochemical and toxicological properties of both toner powders and printer-emitted particles (PEPs) continues to grow, most toxicological studies have not used the actual PEPs but rather have primarily used raw toner powders, which are not representative of current exposures experienced at the consumer level during printing. Objectives: We assessed the biological responses of a panel of human cell lines to PEPs. Methods: Three physiologically relevant cell lines—small airway epithelial cells (SAECs), macrophages (THP-1 cells), and lymphoblasts (TK6 cells)—were exposed to PEPs at a wide range of doses (0.5–100 µg/mL) corresponding to human inhalation exposure durations at the consumer level of 8 hr or more. Following treatment, toxicological parameters reflecting distinct mechanisms were evaluated. Results: PEPs caused significant membrane integrity damage, an increase in reactive oxygen

species (ROS) production, and an increase in pro-inflammatory cytokine release in different cell lines at doses equivalent to exposure durations from 7.8 to 1,500 hr. Furthermore, there were differences in methylation patterns that, although not statistically significant, demonstrate the potential effects of PEPs on the overall epigenome following exposure. Conclusions: The in vitro findings obtained in this study suggest that laser printer-emitted engineered nanoparticles may be deleterious to lung cells and provide preliminary evidence of epigenetic modifications that might translate to pulmonary disorders.

Kommentar: In-Vitro-Studien können kaum reale Expositionsszenarien abbilden und erlauben daher keinen Schluss auf Notwendigkeit einer Verschärfung des Prüfwerts $PER_{10\text{ PW}}$.

11. (Sisler 2015) Small airway epithelial cells exposure to printer-emitted engineered nanoparticles induces cellular effects on human microvascular endothelial cells in an alveolar-capillary co-culture model

Abstract (gekürzt, editiert): ... The present study investigates the toxicological effects of PEPs (printer-emitted particles) using an in vitro alveolar-capillary co-culture model with Human Small Airway Epithelial Cells (SAEC) and Human Microvascular Endothelial Cells (HMVEC). Our data demonstrate that direct exposure of SAEC to low concentrations of PEPs (0.5 and 1.0 $\mu\text{g/mL}$) caused morphological changes of actin remodeling and gap formations within the endothelial monolayer. Furthermore, increased production of reactive oxygen species (ROS) and angiogenesis were observed in the HMVEC. Analysis of cytokine and chemokine levels demonstrates that interleukin (IL)-6 and MCP-1 may play a major role in the cellular communication observed between SAEC and HMVEC and the resultant responses in HMVEC. These data indicate that PEPs at low, non-cytotoxic exposure levels are bioactive and affect cellular responses in an alveolar-capillary co-culture model, which raises concerns for potential adverse health effects.

Kommentar: Resultate aus in-Vitro-Studien können kaum auf reale Expositionsszenarien bezogen werden. Für eine Evaluierung des Prüfwerts $PER_{10\text{ PW}}$ liefert diese Studie keine Anhaltspunkte.

12. (Pirela 2014), G. Pyrgiotakis, D. Bello, T. Thomas, V. Castranova, P. Demokritou
Development and characterization of an exposure platform suitable for physico-chemical, morphological and toxicological characterization of printer-emitted particles (PEPs)

Abstract: An association between laser printer use and emissions of particulate matter (PM), ozone and volatile organic compounds has been reported in recent studies. However, the detailed physico-chemical, morphological and toxicological characterization of these printer-emitted particles (PEPs) and possible incorporation of engineered nanomaterials into toner formulations remain largely unknown. In this study, a printer exposure generation system suitable for the physico-chemical, morphological, and toxicological characterization of PEPs was developed and used to assess the properties of PEPs from the use of commercially available laser printers. The system consists of a glovebox type environmental chamber for uninterrupted printer operation, real-time and time-integrated particle sampling instrumentation for the size fractionation and sampling of PEPs and an exposure chamber for inhalation toxicological studies. Eleven commonly used laser printers were evaluated and ranked based on their PM emission profiles. Results show PM peak emissions are brand independent and varied between 3000 to 1 300 000 particles/ cm^3 , with modal diameters ranging from 49 to 208 nm, with the majority of PEPs in the nanoscale ($<100\text{ nm}$) size. Furthermore, it was shown that PEPs can be affected by certain operational parameters and printing conditions. The release of nanoscale particles from a nano-enabled product (printer toner) raises questions about health implications

to users. The presented PEGS platform will help in assessing the toxicological profile of PEPs and the link to the physico-chemical and morphological properties of emitted PM and toner formulations.

Kommentar: Resultate der Studie basieren auf Messungen der Partikelemissionen in einer Messkammer. Für verschiedene Expositionszeiten von 8 h, 60 min und 15 min wird, basierend auf einem „in vivo lung Multiple Path Particle Deposition“ -Model bei dauerndem Druckbetrieb eine berechnete Lungenoberflächendosis (lung surface dosis) mit 831,5; 103,9 und 25,99 mg/m² angegeben. Die Rechnung basiert auf einem Depositionsmassenstrom (total deposition mass flux) von 1,732 mg/(min.m²). Unklar bleibt, wie dieser ermittelt wurde und wie von Partikelanzahlkonzentrationen in der Messkammer auf reale Expositionsbedingungen umgerechnet wurde. Daher erlauben die Ergebnisse keinen Schluss auf Notwendigkeit einer Verschärfung des Prüfwerts PER_{10 PW}.

13. (Bello 2013) Physicochemical and morphological characterisation of nanoparticles from photocopiers: implications for environmental health

Abstract: Several reports link printing and photocopying with genotoxicity, immunologic and respiratory diseases. Photocopiers and printers emit nanoparticles, which may be involved in these diseases. The physicochemical and morphological composition of these emitted nanoparticles, which is poorly understood and is critical for toxicological evaluations, was assessed in this study using both real-time instrumentation and analytical methods. Tests included elemental composition (40 metals), semi-volatile organics (100 compounds) and single particle analysis, using multiple high sensitivity/resolution techniques. Identical analyses were performed on the toners and dust collected from copier's exhaust filter. Engineered nanoparticles, including titanium dioxide, iron oxide and fumed silica, and several metals were found in toners and airborne nanoscale fraction. Chemical composition of airborne nanoscale fraction was complex and reflected toner chemistry. These findings are important in understanding the origin and toxicology of such nanoparticles. Further investigation of their chemistry, larger scale exposure studies and thorough toxicological characterisation of emitted nanoparticles is needed.

Kommentar: Analyse der chemischen Bestandteile in Laserdruckeraerosolen, in Tonern sowie in Deponat auf Filtern in Laserdruckern entsprechen qualitativ Ergebnissen aus anderen Studien, demnach Aerosole aus Laserdruckern anorganische Bestandteile aus den Tonern und dem Druckpapier enthalten. Die Ergebnisse erlauben keinen Schluss auf Notwendigkeit einer Verschärfung des Prüfwerts PER_{10 PW}.

14. (Khatri2013) Nanoparticles from photocopiers induce oxidative stress and upper respiratory tract inflammation in healthy volunteers

Abstract: Engineered nanomaterials (ENM) are being used in toner formulations. Printing and photocopying results in significant emissions of nanoparticles, including ENM such as iron oxide and titanium dioxide. Little is known about the toxicological effects of these nanoparticles. We report on early human responses following short-term exposure to nanoparticles from photocopiers. Nine healthy subjects spent 6 hours at a busy photocopy center on three random days. Matched nasal lavage and urine samples were collected before and at different time points post-exposure. Nasal lavage samples were analyzed for thirteen cytokines, polymorphonuclear leukocytes (PMN) and total protein. Urine was analyzed for 8-OH-dG. Exposures were exclusively in the nanoscale range (peak 30-40 nm) and of complex chemistry. Following exposure, several pro-inflammatory cytokines (e.g. IL-6, IL-8, TNF- α , GCSF), PMN, and 8-OH-dG were elevated 2–10 fold compared to pre-exposure levels and cleared with different kinetics. Nanoparticles from photocopiers induce upper airway inflammation and oxidative stress.

Kommentar: Es handelt sich um eine quantitative Analyse der komplexen chemischen Struktur der emittierten Partikel. Nachweis von oxidativem Stress und Entzündungen der oberen Atemwege nach Expositionen über 6 h bei durch Laserdruckeraktivität 5-fach erhöhter mittlerer Anzahlkonzentration werden als temporär gewertet und als nicht signifikant für adverse Gesundheitseffekte. Die Ergebnisse erlauben keinen Schluss auf Notwendigkeit einer Verschärfung des Prüfwerts $PER_{10\text{ PW}}$.

15. (Hänninen 2010) Occupational and consumer risk estimates for nanoparticles emitted by laser printers

Abstract: Several studies have reported laser printers as significant sources of nanosized particles ($<0.1\text{ }\mu\text{m}$). Laser printers are used occupationally in office environments and by consumers in their homes. The current work combines existing epidemiological and toxicological evidence on particle related health effects, measuring doses as mass, particle number and surface area, to estimate and compare the potential risks in occupational and consumer exposure scenarios related to the use of laser printers. The daily uptake of laser printer particles was estimated based on measured particle size distributions and lung deposition modelling. The obtained daily uptakes (particle mass $0.15\text{--}0.44\text{ }\mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}$; particle number $1.1\text{--}3.1 \cdot 10^9\text{ d}^{-1}$) were estimated to correspond to 4–13 (mass) or 12–34 (number) deaths per million persons exposed on the basis of epidemiological risk estimates for ambient particles. These risks are higher than the generally used definition of the acceptable risk of 10–6, but substantially lower than the estimated risks due to ambient particles. Toxicological studies on ambient particles revealed consistent values for lowest observed effect levels (LOELs) which were converted into equivalent daily uptakes using allometric scaling. These LOEL uptakes were by a factor of about 330–1,000 (mass) and 1,000–2,500 (particle surface area) higher than estimated uptakes from printers. This toxicological assessment would indicate no significant health risks due to printer particles. Finally, our study suggests that particle number (not mass) and mass (not surface area) are the most conservative risk metrics for the epidemiological and toxicological risks presented here, respectively.

Kommentar: Diese Studie relativiert das Risiko aus Exposition mit partikulären Laserdruckeremissionen im Vergleich zur generellen Exposition mit Umweltaerosolen und liefert eine grundsätzliche Rechtfertigung für den nicht regulatorischen Ansatz zum Verbraucherschutz nach dem Vorsorgeprinzip im Rahmen des Blauen Engels.

16. (Hussein 2015) In door aerosol modeling for assessment of exposure and respiratory tract deposited dose

Abstract: Air pollution is one of the major environmental problems that influence people's health. Exposure to harmful particulate matter (PM) occurs both outdoors and indoors, but while people spend most of their time indoors, the indoor exposures tend to dominate. Moreover, higher PM concentrations due to indoor sources and tightness of indoor environments may substantially add to the outdoor originating exposures. Empirical and real-time assessment of human exposure is often impossible; therefore, indoor aerosol modeling (IAM) can be used as a superior method in exposure and health effects studies. This paper presents a simple approach in combining available aerosol-based modeling techniques to evaluate the real-time exposure and respiratory tract deposited dose based on particle size. Our simple approach consists of outdoor aerosol data base, IAM simulations, time-activity pattern data-base, physical-chemical properties of inhaled aerosols, and semi-empirical deposition fraction of aerosols in the respiratory tract. These modeling techniques allow the characterization of regional deposited dose in any metric: particle mass, particle number, and surface area. The first part of this presentation reviews recent advances in simple mass-balance

based modeling methods that are needed in analyzing the health relevance of indoor exposures. The second part illustrates the use of IAM in the calculations of exposure and deposited dose. Contrary to previous methods, the approach presented is a real-time approach and it goes beyond the exposure assessment to provide the required information for the health risk assessment, which is the respiratory tract deposited dose. This simplified approach is foreseen to support epidemiological studies focusing on exposures originating from both indoor and outdoor sources.

Kommentar: Diese Studie schätzt die tägliche inhalative Dosis an Partikeln durch Exposition mit Laserdruckeremissionen etwa um den Faktor 10 höher ein als (Hänninen 2010). Demnach steigt schon bei moderater Nutzung eines Laserdruckers die massenbezogene UFP-Dosis von ca. 1,6 µg auf rund 5 µg an, d.h. um den Faktor drei. Die anzahlbasierte UFP-Dosis steigt um den Faktor 5,8.

Gesamtbewertung: Eine Auswertung wissenschaftlicher Untersuchungen zum Thema Gesundheitsrelevanz von Partikelemission aus Bürogeräten hinsichtlich ihrer Bedeutung für eine Anpassung des Prüfwertes $PER_{10\text{ PW}}$ stößt auf das grundsätzliche Problem der Übertragbarkeit der Befunde und quantitativen Resultate auf eine Prüfsituation, wie sie z.B. in der DE-UZ 205 beschrieben ist. Diese Übertragbarkeit ist nur beschränkt gegeben, da die Rahmenbedingungen und auch die untersuchten Druckertypen sich häufig stark unterscheiden. Dies gilt z.B. für Untersuchungen in realen Expositionsszenarien oder Fallstudien, wie etwa in Kopierzentren oder Büros, in denen kaum objektivierbare quantitative Bezüge zwischen Exposition und Befunden hergestellt werden können. Auch aus toxikologischen Studien können kaum quantitative Informationen über Expositionsdosen in Anwenderszenarien abgeleitet werden. Die Ursachen liegen häufig in der Überdosierung in Human/Tier-in-vivo-Studien und bei in-vitro-Studien an Zellkulturen sowie generell in der problematischen quantitativen Übertragung von toxikologischen Endpunkten auf reale Expositionsszenarien. Generell verweisen wissenschaftliche Studien überwiegend auf mögliche chronische gesundheitliche Effekte nach Exposition mit Laserdruckeremissionen ohne für eine Kriteriumsbildung verwertbare quantitativen Bezüge. Tatsächlich finden sich in der Literatur nur wenige verwertbare Befunde, die im Kapitel 2.2.5 im Detail ausgewertet wurden. Im Ergebnis liegen keine neuen Sachverhalte oder Erkenntnisse vor, die eine Veränderungen des Prüfkriteriums oder eine Verschärfung des Prüfwertes für die Partikelemission erforderlich erscheinen lassen.

2.1.3 Auswahl eines Laserdruckerpools und Bestimmung der Partikelemissionen und ihrer Reproduzierbarkeit nach DE-UZ 205, Anhang S-M.

Um die Aktualität des Prüfwertes der Partikelemission für die am Markt verfügbare Gerätegeneration zu überprüfen wurde der in Abschnitt 1.3. ausführlich beschriebene Pool an Laserdruckern (BAM_2018) beschafft.

Die Partikelemissionen dieser zwölf Drucker sind im Rahmen des Projektes mehrfach in den technisch möglichen Kombinationen von Monochrom- und Farb-Modus, Simplex- und Duplex-Modus getestet worden. Die Prüfprozedur entsprach DE-UZ 205, Anhang S-M.

Die Messungen erfolgten in drei Durchgängen: Im ersten Durchgang wurde lediglich die Partikelemission, d.h. der PER_{10} -Wert, ermittelt, im zweiten Durchgang erfolgte zusätzlich die Probenahme für die Elementanalytik in den Partikelemissionen, im dritten Durchgang erfolgten zusätzlich die Probenahmen für die Bestimmungen der gasförmigen VOC-Emissionen sowie größenselektiv der organischen Bestandteile der Partikelemissionen. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Probenahmen keinen störenden Einfluss auf die Messung der PER_{10} -Werte ausüben. Auf diese Weise entstanden einige Wiederholungsmessungen, anhand

derer die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse beurteilt werden kann. Einzelergebnisse und Mittelwerte der Partikelemissionen sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: PER₁₀ - Messwerte aus dem Druckerpool BAM_2018

Drucker	Her- steller	Monochrom, Simplex	Farbe, Simplex	Monochrom, Duplex	Farbe, Duplex
#1		1.24E+12		6.21E+11	
#1		1.18E+12		5.38E+11	
#1 Mittelwert	A	1.2e+12		5.80E+11	
#2		5.82E+11		1.99E+11	
#2		3.77E+11		2.20E+11	
#2 Mittelwert	A	4.8E+11		2.10E+11	
#3		5.90E+11		5.97E+11	
#3		5.49E+11		6.04E+11	
#3 Mittelwert	A	5.7E+11		6.01E+11	
#4		5.40E+11	1.76E+12	6.50E+11	7.01E+11
#4		5.69E+11	8.61E+11	6.71E+11	7.66E+11
#4					8.37E+11
#4 Mittelwert	B	5.6+11	1.3E+12	6.6E+11	7.7E+11
#5 (wie #4)		4.99E+11	1.01E+12	6.87E+11	6.92E+11
#5 (wie #4)		5.09E+11	1.21E+12		7.54E+11
#5 (wie #4)					8.49E+11
#5 Mittelwert	B	5.0E+11	1.1E+12	6.9E+11	7.7E+11
#6		1.92E+11	2.96E+11	1.50E+11	3.11E+11
#6		1.96E+11	3.29E+11	1.77E+11	3.48E+11
#6			2.68E+11	1.53E+11	2.09E+11
#6			2.52E+11		1.78E+11
#6			2.98E+11		
#6 Mittelwert	C	1.9E+11	2.9E+11	1.69E+11	2.6E+11
#7		5.68E+11		2.82E+11	
#7		6.09E+11		3.44E+11	
#7				4.10E+11	
#7				4.45E+11	
#7				4.59E+11	
#7				4.07E+11	

Drucker	Her- steller	Monochrom, Simplex	Farbe, Simplex	Monochrom, Duplex	Farbe, Duplex
#7 Mittelwert	D	5.9E+11		3.9E+11	
#8		2.89E+11	3.44E+11	3.15E+11	7.50E+11
#8		2.95E+11	3.31E+11	3.29E+11	6.99E+11
#8					6.95E+11
#8 Mittelwert	D	2.9E+11	3.4E+11	3.2E+11	7.2E+11
#9		1.61E+12	1.85E+12	7.79E+11	1.90E+12
#9		1.79E+12	1.89E+12	8.25E+11	1.54E+12
#9				3.92E+11	1.26E+12
#9					9.90E+11
#9					7.38E+11
#9 Mittelwert	B	1.7+E12	1.9E+12	6.7E+11	1.3E+12
#10		2.03E+12		3.91E+12	
#10		1.45E+12		2.49E+12	
#10				2.63E+12	
#10				2.32E+12	
#10 Mittelwert	B	1.7E+12		3.2E+12	
#11		1.93E+13			
#11		2.59E+13			
#11		2.20E+13			
#11		1.95E+13			
#11		1.79E+13			
#11 Mittelwert	E	2.2E+13			
#12		3.45E+11		8.07E+10	
#12		3.30E+11		1.73E+11	
#12		3.42E+11		1.80E+11	
#12		5.24E+11		2.23E+11	
#12				1.72E+11	
#12 Mittelwert	E	3.9E+11		1.7E+11	

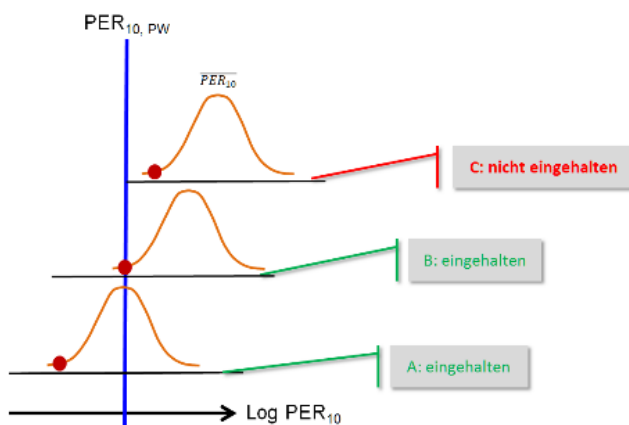
Einzelergebnisse und Mittelwerte der PER10 -Messungen im Druckerpool BAM_2018 in verschiedenen Betriebsmodi.

Die multiplikative Standardabweichung, σ^* , die sich aus der Formel $\sigma^* = e^\sigma$ mit der Standardabweichung σ der logarithmischen Normalverteilung der Messwerte ergibt, kann als Maß für die Streuung, bzw. die Reproduzierbarkeit der Messungen herangezogen werden. Die Werte liegen bei allen Mehrfachmessungen der Drucker in der Tabelle 9 deutlich unterhalb des aus früheren

Studien (Barthel 2013) bekannten Werts von 1,9 (ausgenommen sind hier einfache Wiederholungen, d.h. Zweifachbestimmungen, da in diesen Fällen die Bestimmung der Standardabweichung nicht sinnvoll ist). Bei allen Zweifachbestimmungen liegen die Messwerte sehr eng beieinander. Die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse ist demnach insgesamt gut und damit kann das Konzept der Einzelmessung von PER_{10} in einer Partikelemissionsprüfungen nach DE-UZ 205 mit der in (Barthel 2013) vorgenommene Worstcase Abschätzung des maximalen des Fehlerintervalls beibehalten werden.

Messunsicherheit, Prüfwert und Pass-Fail-Kriterien

Die Messunsicherheit drückt die Stärke des Vertrauens aus, mit der angenommen werden darf, dass der Wert der Messgröße unter den Bedingungen der Messung innerhalb eines bestimmten Wertintervalls liegt. Sinn und Ziel des Schätzens von Messunsicherheiten ist es, ein Intervall festzulegen, das den Erwartungswert, hier also $\overline{PER}_{10}$, der Messgröße PER_{10} mit einer gegebenen Wahrscheinlichkeit einschließt. Die Feststellung der Einhaltung oder Überschreitung eines Prüfkriteriums ist nur mit Kenntnis der Messunsicherheit möglich. Im Rahmen der DE-UZ 205, Anhang S-M, ist jede Prüfung der Partikelemissionen eines Laserdruckers eine Einzelmessung. Methodisch bedingt scheidet eine individuelle Ermittlung der Messunsicherheit aus. Eine Typ B - Evaluierung der Messunsicherheit nach dem Leitfaden GUM (Guide to the expression of Uncertainty in Measurement) (BPIM 2012) ist jedoch möglich unter der Voraussetzung, dass die



typische Streuung der Messwerte realistisch abgeschätzt werden kann. Diese Abschätzung wurde auf Basis von Mehrfachmessungen in einem Gerätepools im Rahmen eines Forschungsprojekts der BAM vorgenommen (Barthel 2013) und die Streuung konnte durch eine logarithmische Normalverteilung der Messwerte bei Wiederholungsmessungen beschrieben werden. Es ergab sich, dass der maximale $\overline{PER}_{10}$ Erwartungswert bei dem 3,6-fachen des jeweils ermittelten PER_{10} -Einzelwerts liegt, entsprechend einer ermittelten

multiplikativen Standardabweichung von 1,9. Dies ist eine extreme Worstcase-Abschätzung und die Streuung der Messwerte ist in den meisten Fällen enger als hier angenommen. Mit dieser Abschätzung kann das dargestellte Pass-Fail-Kriterium mit seinen Fallunterscheidungen (A, B, und C) für die Prüfung verwendet werden, bei der die Einzelmessung durch den roten Punkt symbolisiert ist und die orange Kurve die logarithmische Verteilung der Messwerte um einen Erwartungswert (Maximum) beschreibt.

2.1.4 Bewertung einer möglichen Anpassung des Prüfwerts $PER_{10, PW}$ und Vorschläge zur methodischen Modifizierung des Anhangs S-M

Zur Bewertung der Ergebnisse hinsichtlich einer möglichen Anpassung des Prüfwerts $PER_{10, PW}$ wurden die Ergebnisse aus vorangegangenen Messungen der Druckerpools BAM_2005 und BAM_2009 mit denen des Pools BAM_2018 verglichen. Tabelle 10 zeigt die statistische Auswertung zusammengefasst für alle Messungen (Farb- und Monochromdruck im Simplex-Modus). Die einzelnen Messwerte sind in Abbildung 7 grafisch dargestellt.

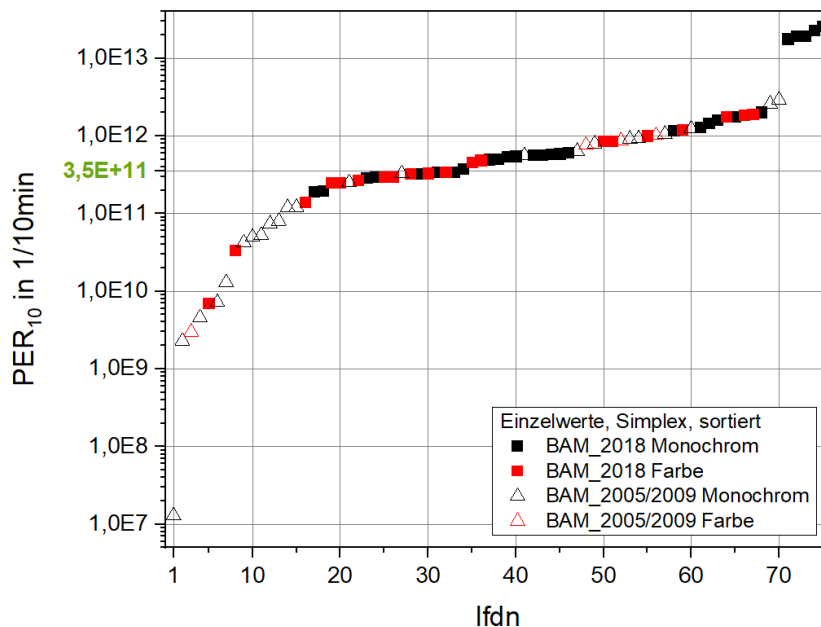
Tabelle 10: Statistische Auswertung der PER₁₀-Einzelergebnisse

Druckerpool	PER ₁₀ -Median (1/10min)	Quantil (%) < PER ₁₀ PW
BAM_2009/2005	2,5E11	55
BAM_2018	5,3E11	39

PER₁₀-Mediane und Quantile der PER₁₀ Messungen unterhalb des Prüfwertes PER₁₀ PW im Druckerpool 2018 in verschiedenen Betriebsmodi.

Der PER₁₀-Median im Pool BAM_2018 hat sich gegenüber dem der älteren Geräte verdoppelt. Entsprechend sinkt der Anteil der Drucker mit Partikelemissionen unterhalb des Prüfwertes von 55 % auf 39 % für die neueste getestete Gerätegeneration. Gegenüber den älteren Laserdrucker-generationen ist daher kein Fortschritt hinsichtlich der Reduzierung der Partikelemissionen, sondern eher eine Verschlechterung festzustellen. Auffallend ist, dass insbesondere Laserdrucker #11 im Vergleich extrem hohe Emissionswerte > 1E13 erreicht (siehe Tabelle 9). Für die Verschlechterung im Pool BAM_2018 ist jedoch nicht allein dieses Laserdruckermodell verantwortlich, sondern der Pool zeigt insgesamt eine Tendenz zu höheren Emissionen, wie auch aus der Abbildung 7 ersichtlich ist.

Abbildung 7: PER₁₀ -Einzelmesswerte in den untersuchten Druckerpools BAM_2005/2009 und BAM_2018



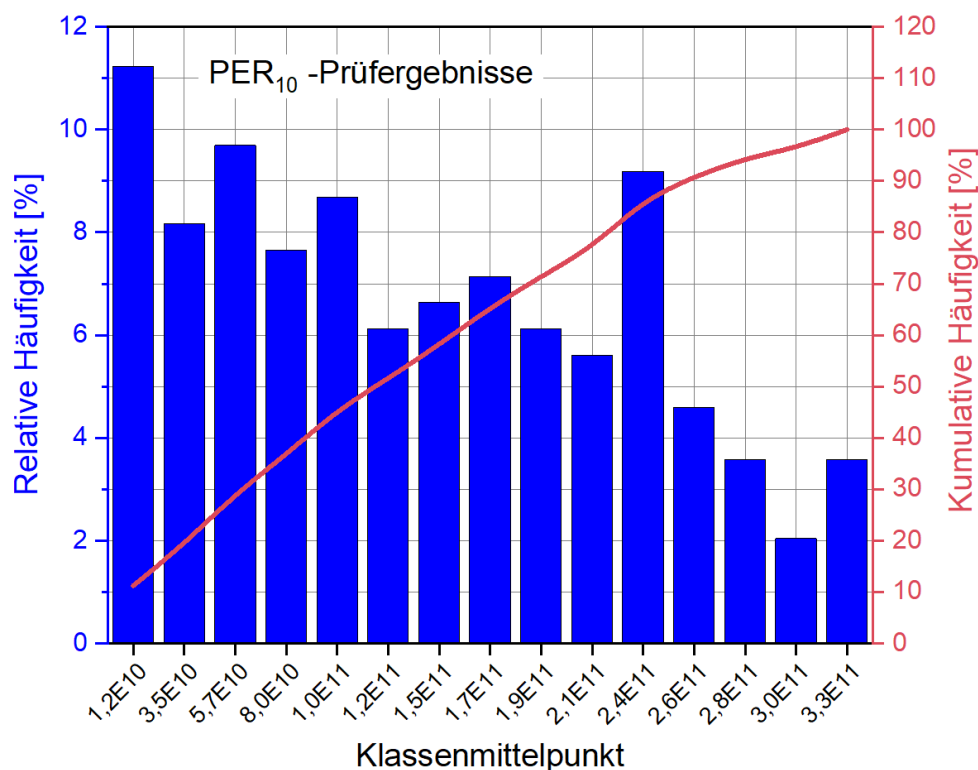
Quelle: BAM. Die Grafik zeigt aufsteigend sortiert die Einzelmesswerte für den Prüfparameter PER₁₀. Gezeigt sind die Werte aus den Gerätepools BAM_2005/2009 und BAM_2018, jeweils im Simplex-Monochrom- und Simplex-Farbmodus.

Eine Verschärfung des Prüfwertes wäre angezeigt, wenn eine deutliche Verminderung der Partikelemissionen in der systematischen Stichprobe - d.h. dem untersuchten Gerätepool BAM_2018 - zu der Vermutung Anlass gäbe, dass dies bei neueren Laserdruckern generell der Fall sein könnte. Dann wäre zu erwarten, dass die Beibehaltung des bestehenden Prüfwertes PER₁₀ PW von 3,5E11 Partikel/10 min den Anteil der die Emissionsprüfung bestehenden Laserdrucker erhöht. Dies wäre nicht wünschenswert im Sinne der im Blauen Engel angestrebten Auszeichnung des Drittels der emissionsärmsten Drucker. Der Pool BAM_2018 zeigt eine

Erhöhung der Partikelemissionen. Auf Grundlage der qualifizierten Stichprobenmessung ergibt sich keine Notwendigkeit einer Verschärfung des Prüfwertes.

Die Verteilung der PER_{10} -Prüfergebnisse für Laserdrucker, die den PER_{10} PW Prüfwert einhalten, ist ein weiteres Kriterium zur Bewertung der Notwendigkeit einer Anpassung des PER_{10} PW Prüfwertes. Die Partikelemissionsprüfung soll in der Lage sein, die Einhaltung des Blauer Engel Kriteriums mit einer angemessenen Trennschärfe festzustellen. Zur Überprüfung dieses Kriteriums wurden 201 der von der RAL gGmbH zur Verfügung gestellten gültigen Prüfberichte statistisch ausgewertet. Das Ergebnis ist in Abbildung 8 dargestellt. Ca. 45 % der Ergebnisse, d.h. alle Prüfungen mit $PER_{10} < 1E11$ Partikel/10 Minuten, erfüllen die strenge Variante A des in Abschnitt 2.1.3 dargestellten Pass-Fail-Kriteriums. Hierbei wird unterstellt, dass der maximale $\overline{PER}_{10}$ Erwartungswert bei dem 3,6-fachen des jeweils ermittelten PER_{10} - Einzelwerts liegt (Bartel 2013). Diese Abschätzung ist konservativ, da sie den Worstcase unterstellt, für die Mehrheit der Prüfungen würden sich bei wiederholten Messungen kleinere Streuungen ergeben. Ca. 55 % der Ergebnisse erfüllen nur die Variante B. Deutlich weniger als 10 % der Prüfergebnisse liegen dicht unterhalb des Prüfwertes, d.h., die Differenz zum Prüfwert beträgt maximal 10 %. Damit kann dem Prüfverfahren eine ausreichende Trennschärfe attestiert werden.

Abbildung 8: Verteilung der PER_{10} -Prüfergebnisse aus erfolgreichen Partikelemissionsprüfungen



Quelle: BAM. Die Grafik zeigt die relative und kumulative Häufigkeit der PER_{10} -Prüfergebnisse aus erfolgreichen Blauer-Engel Prüfungen.

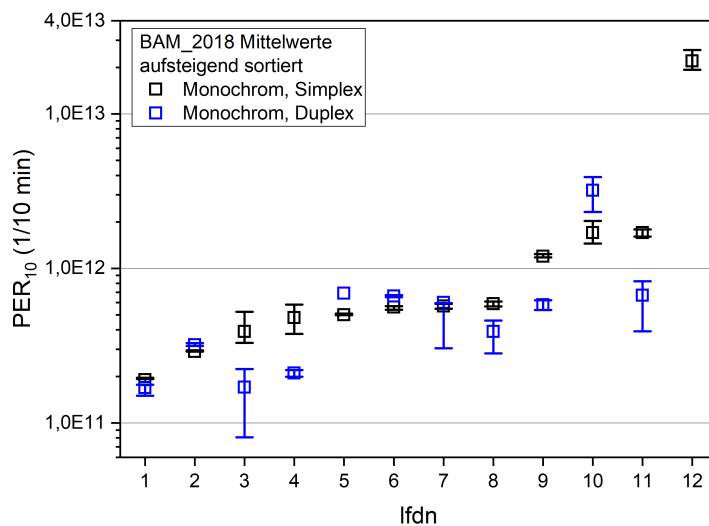
Die Messergebnisse aus dem Gerätepool BAM_2018 wurden auch hinsichtlich eines Einflusses der Druckmodi (Monochrom, Farbe, Simplex, Duplex) sowie der Druckgeschwindigkeiten auf die Partikelemission ausgewertet.

In Abbildung 9 sind die PER_{10} -Mittelwerte aller Wiederholungsmessungen für die Druckmodi Monochrom-Simplex und Monochrom-Duplex aufgetragen. Als Fehlerbalken wurden hier die

Maximalabweichungen von den Mittelwerten eingezeichnet. Die PER_{10} -Werte sind im Monochrom-Duplex Modus im Trend signifikant kleiner als im Monochrom-Simplex Modus. Es wird deshalb empfohlen, an der bestehenden Praxis der Prüfung im Simplex-Modus festzuhalten und nur in begründeten Ausnahmefällen, wie z.B., wenn die technisch maximal erreichbare Druckzeit im Simplex-Modus $<< 5$ Minuten beträgt, Prüfung im Duplexmodus zu akzeptieren.

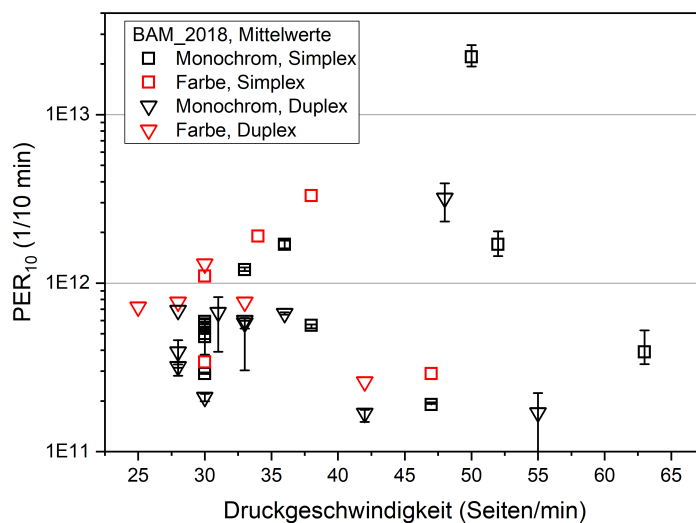
Abbildung 10 zeigt den Einfluss der Druckgeschwindigkeit bei verschiedenen Druckmodi. Es ergibt sich kein einheitlicher Trend, der auf die Druckgeschwindigkeit als starken Treiber für die Partikelemission hinweisen würde. Die Druckgeschwindigkeit muss daher nicht als gesonderter Parameter bei der Emissionsmessung und Auswertung berücksichtigt werden.

Abbildung 9: Einfluss der Druckmodi auf PER_{10} -Werte im Druckerpool BAM_2018



Quelle: BAM. Die Grafik zeigt für den Gerätepool BAM_2018 aufsteigend sortierte Mittelwerte des Prüfparameters PER_{10} . Verglichen werden die Werte in den Druckmodi Simplex-Monochrom und Duplex-Monochrom.

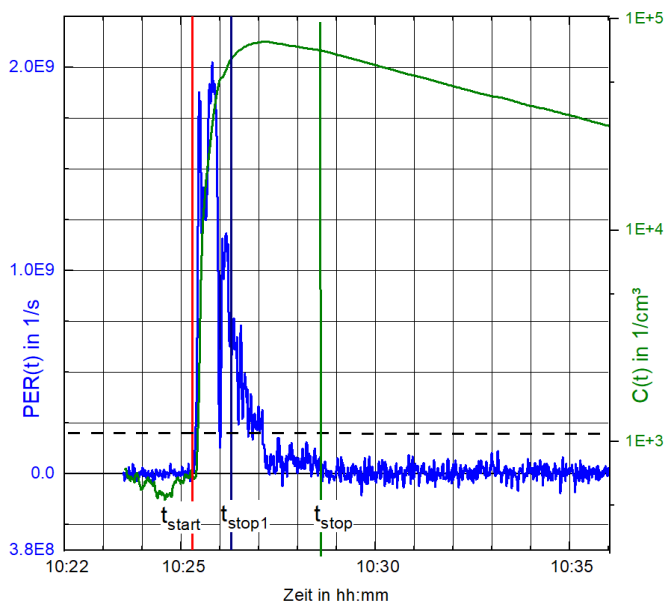
Abbildung 10: Einfluss der Druckgeschwindigkeit auf PER_{10} -Werte im Druckerpool BAM_2018



Quelle: BAM. Die Grafik zeigt für den Gerätepool BAM_2018 Mittelwerte des Prüfparameters PER_{10} in Abhängigkeit von der Druckgeschwindigkeit.

Wünsche zur methodischen Modifizierung des Anhangs S-M wurden von Vertretern der japanischen Bürogeräteindustrie anlässlich eines Arbeitstreffens mit Vertretern der BAM im April 2019 vorgetragen. Sie bezogen sich auf die Tatsache, dass eine 10-minütige Druckdauer in der Partikelemissionsprüfung nach DE-UZ 205 aus technischen Gründen nicht immer eingehalten werden kann. Ein Grund für eine Unterschreitung ist eine zu kleine Kapazität des Papierablagefachs und/oder des Papiermagazins, verbunden mit einer hohen Druckgeschwindigkeit. Zur Berechnung des Prüfwerts PER_{10} ist bei Über- oder Unterschreitung der 10-minütigen Standarddruckdauer eine Korrektur gemäß Gleichung 16 des Anhangs S-M vorgesehen. Diese lineare Extrapolation ist gedacht für kleinere Korrekturen um ca. 10-20 %, wenn davon ausgegangen werden kann, dass Druckdauer und Partikelemission eines Laserdruckers proportional sind. In der Praxis ist diese Annahme gelegentlich nicht erfüllt, insbesondere bei den sogenannten Initial-Burst-Druckern. Diese sind charakterisiert durch ein sehr ausgeprägtes Maximum der Partikelemissionsrate zum Beginn des Druckjobs. Ein Beispiel ist in Abbildung 11 illustriert. Insbesondere dann, wenn ein Initial-Burst-Drucker aus den oben aufgeführten technischen Gründen deutlich unterhalb der 10-minütigen Druckzeit bleibt, führt dies in der Konsequenz zu einer unverhältnismäßig hohen Korrektur des PER_{10} -Werts bei der Extrapolation auf 10 Minuten Standarddruckzeit nach Gleichung 16.

Abbildung 11: Partikelanzahlkonzentration und Partikelemissionsrate eines Initial-Burst-Druckers



Quelle: BAM. Gezeigt sind Partikelanzahlkonzentration $C(t)$ (grün) und Partikelemissionsrate $PER(t)$ (blau) als Ergebnis der Messung in einer Emissionskammer mit 1 m^3 Volumen.

Die Abbildung 11 zeigt exemplarisch die Partikelanzahlkonzentration (grüne Kurve) und die Partikelemissionsrate (blaue Kurve) eines Initial-Burst-Laserdruckers mit einer Druckdauer von $t_{\text{print}} = 300$ Sekunden. Für die Berechnung der Größe TP anhand Gleichung 15 des Anhangs S-M der DE-UZ 205 würde aus dem Diagramm die Emissionsdauer zu $t_{\text{stop}} - t_{\text{start}} = 200$ Sekunden bestimmt werden. Die Messgröße berechnet sich nach Gleichung 16 dann zu $PER_{10} = TP \cdot 600 / t_{\text{print}} = 1,9E11 \text{ 1/10 min}$. Dabei wird der zu PER_{10} hauptsächlich beitragende anfängliche Peak der Emissionsrate („Burst“) überproportional gewichtet. Der unten beschriebene Lösungsvorschlag für eine verbesserte Extrapolation ist bereits in der Abbildung 11 skizziert:

1. Die Auswertungen und Berechnungen in Angang S_M werden bis einschließlich Gleichung 14 beibehalten.
2. Nach Gleichung 15 wird der Parameter TP bestimmt.

3. Nach Gleichung 15 wird ein zweiter Parameter, TP_1 , bestimmt, dabei wird t_{stop} substituiert durch: $t_{stop1} = t_{start} + 60 \text{ Sekunden}$
4. PER_{10} wird dann nach der modifizierten Gleichung 16 des Anhang S-M der RAL UZ205 berechnet:
5. $PER_{10} = TP_1 + (TP - TP_1) \cdot 540 / t_{print}$

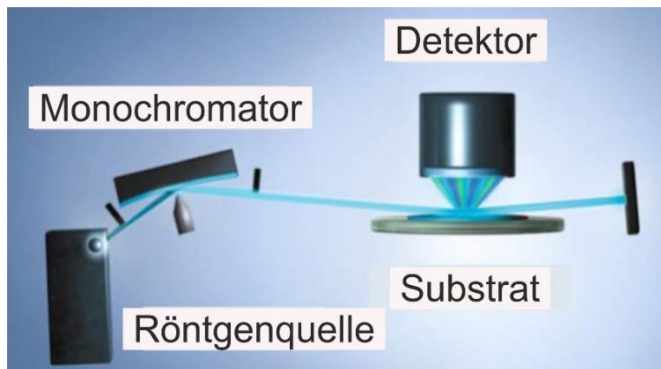
Mit dieser Gewichtung reduziert sich in dem in Abbildung 11 gezeigten Beispiel der Wert für PER_{10} von 1,9E11 auf 1,2E11 1/10 min. Angesichts der im Abschnitt 2.1.1 berichteten Qualität der Auswertungsberichte der Prüfinstitute ist zu erwarten, dass sich der Vorschlag ohne Qualitätseinbußen umsetzen ließe.

2.2 Ergebnisse AP 2: Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der emittierten Fein- und Ultrafeinstäube, insbesondere quantitative Bestimmung ggf. vorhandener Metalle

2.2.1 Entwicklung eines Konzepts zur Quantifizierung von anorganischen Bestandteilen (Metallen) in Aerosolen aus Bürogeräten

Zur Quantifizierung von Elementen und insbesondere Metallen in Aerosolen, emittiert aus Laserdruckern oder anderen Quellen, wird im Weiteren ein auf zwei Methoden basierendes Analyseverfahren skizziert, welches gleichermaßen in Umweltmesskammern, im Innenraum oder im Außenbereich angewendet werden kann. Wie bereits in Abschnitt 1.4.3 beschrieben, wurde in dieser Studie zur Aerosol-probenahme ein 13-stufiger Kaskadenimpaktor verwendet. In ihm werden Partikel nach Größenklassen getrennt als Deponat auf Substrate abgeschieden. Die Elementgehalte in diesen Proben wurden anschließend als absolute Massen in einem TXRF (Totalreflektions Röntgenfluoreszenz) -Spektrometer quantitativ analysiert. Der Quotient aus absoluter abgeschiedener Elementmasse und Beprobungsvolumen ergibt jeweils die Massenkonzentrationen der in den verschiedenen Partikelgrößenklassen identifizierten Elemente im Aerosol. Das Beprobungsvolumen ist dabei das Produkt aus Probenvolumenstrom des Kaskadenimpaktors (typischerweise 10 Liter/min) und der Beprobungszeit. Die Substrathalter wurden so verändert, dass Standardsubstrate der TXRF, d.h. runde Acrylglas- oder Quarzscheiben mit 3 mm Dicke und 30 mm Durchmesser, verwendet werden können. Die TXRF-Spektroskopie basiert auf der Röntgenfluoreszenzanregung einer flächigen Probe durch monochromatische Röntgenstrahlung. Der Anregungsstrahl ist nicht punktförmig, sondern leuchtet das Deponat flächig aus. Die elementspezifischen Fluoreszenzsignale werden senkrecht zur Substratebene durch einen energiedispersiven Detektor registriert. Der streifende Einfallswinkel des Anregungsstrahls von wenigen Bogenminuten entspricht dem Totalreflektionswinkel des Substratmaterials für Röntgenstrahlung. Dadurch wird erreicht, dass hauptsächlich das auf dem Substrat deponierte Material angeregt wird, während das Signal des Substrates nur sehr schwach beiträgt. Durch dieses sehr günstige Signal-zu-Rausch-Verhältnis können Elementgehalte im Deponat in pg-Mengen detektiert werden.

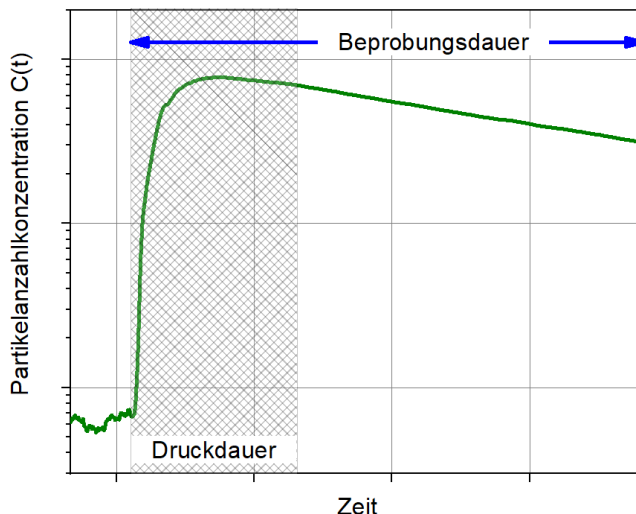
Abbildung 12: Prinzip der TXRF-Spektroskopie



Quelle: Bruker Nano GmbH, Veränderungen durch BAM mit Genehmigung durch Bruker.

Die Aerosolproben werden durch die TXRF-Messungen nicht zerstört und können für weiterer Analysen genutzt werden. Zur Anwendung der Methode unter den kontrollierten Bedingungen einer Emissionsmessung an einem Laserdrucker in einer Emissionstestkammer (Emission Test Chamber, ETC) wird im Folgenden eine Auswerteprozedur beschrieben. In der Regel ist die gemessene Partikelanzahlkonzentration $C(t)$ in einer Kammer nicht konstant, sondern zeitlich veränderlich, abhängig von der Aktivität des Laserdruckers und den Verdünnungseffekten/Verlusten in der Kammer durch Luftwechsel, Agglomeration und Wanddeposition von Partikeln. Nach dem Stopp der Emissionen - in der Regel nach dem Stopp des Druckjobs - dominieren die Verluste und die Partikelkonzentration nimmt stetig ab. Dies ist in Abbildung 13 veranschaulicht. Eine Aerosolbeprobung kann sich nicht nur über die Druckdauer erstrecken, sondern auch einen Zeitraum danach mit einschließen, in dem die Partikelkonzentration in der Kammer langsam abnimmt.

Abbildung 13: Durch Laserdrucker erzeugte Partikelanzahlkonzentration in einer Messkammer



Quelle: BAM. Das Diagramm zeigt den typischen Verlauf der durch einen Laserdrucker erzeugten Partikelanzahlkonzentration in einer Messkammer vor, während und nach der Druckphase (grüne Kurve) sowie die Beprobungsdauer mit einem Kaskadenimpaktor (blauer Pfeil).

Bei einem zeitlich konstanten Probenvolumenstrom eines Kaskadenimpaktors, q , ergibt sich die Beprobungsrate des Impaktors, d.h., die Rate der in den Impaktor gelangenden Partikel, zu:

1. $R_K^*(t) = C(t) \cdot q$

Daraus resultiert die Gesamtzahl N_K^* der impaktierten Partikel:

$$2. \quad N_K^* = \int_{start}^{stop} R_K^*(t) dt = q \int_{start}^{stop} C(t) dt$$

(start und stop markieren jeweils Start- und Endzeitpunkt der Aerosolbeprobung)

Für ein gegebenes Element, E, liefert die TXRF-Analyse die Gesamtmasse M_E^* im gesammelten Aerosol als Summe der in den einzelnen Stufen bestimmten Massen $m_{E,i}^*$

$$3. \quad M_E^* = \sum_{i=1}^{13} m_{E,i}^*$$

(die Summation erfolgt z.B. für den Dekati-Impaktor über alle 13 Stufen)

Die mittlere Elementmasse pro Partikel ist gegeben durch:

$$4. \quad \overline{m_E} = \frac{M_E^*}{N_K^*}$$

Die Massenkonzentration des Elements E im beprobten Aerosolvolumen wird mit der Beprobungsdauer

$$5. \quad \Delta t = t_{stop} - t_{start}$$

und dem Beprobungsvolumen

$$6. \quad V = q \cdot \Delta t$$

gemäß

$$7. \quad C_{M,E} = M_E^* / V$$

berechnet. Das Verfahren kann auch zur Abschätzung der Elementmassenkonzentrationen in jeder einzelnen, der durch den Impaktor vorgegebenen Partikelgrößenklassen angewendet werden.

Zur Bestimmung des Elementanteils in der Gesamtmasse des Aerosols kann auf analoge Weise die Gleichung 15 des Anhangs S-M für die Massenkonzentration $M(t)$ ausgewertet werden, wenn ein größenauflösendes Aerosolspektrometer zur Messung verwendet wurde. Die Massenkonzentration wird mit der Spektrometersoftware unter Annahme einer realistischen Partikeldichte oder Dichteverteilung aus der Partikelgrößenverteilung berechnet. Analog zu Gleichung 1) ergibt sich die Beprobungsrate des Impaktors, d.h., die Rate der in den Impaktor gelangenden Partikelmasse, zu:

$$8. \quad R_{K,m}^*(t) = M(t) \cdot q$$

Daraus resultiert die Gesamtmasse M_K^* der impaktierten Partikel:

$$9. \quad M_K^* = \int_{start}^{stop} R_{K,m}^*(t) dt$$

(start und stop markieren Start- und Endzeitpunkt der Aerosolbeprobung)

Der Massenanteil des Elements E an der Gesamtaerosolmasse ergibt sich zu:

$$10. \quad p_E = M_E^* / M_K^*$$

Für die Bestimmung der absoluten emittierten Masse eines Elements, M_E , muss M_E^* korrigiert werden, da aufgrund der Verluste nicht alle emittierten Partikel im Impaktor gesammelt wurden. Die Korrektur erfolgt anhand des Verhältnisses der Anzahl der emittierten Partikel, TP, zur Anzahl der impaktierten Partikel, N_K :

$$11. \quad M_E = M_E^* \cdot \frac{TP}{N_K}$$

Die Anzahl der emittierten Partikel, TP, kann gemäß Anhang S-M der DE-UZ 205, Gleichung 15 aus der zeitabhängigen Partikelanzahlkonzentration, $C(t)$, bestimmt werden.

2.2.2 Quantitative Elementanalyse in Aerosolen aus Bürogeräten

Mit dem in Abschnitt 2.2.1 näher beschriebenen Analyseverfahren wurde eine Quantifizierung der in Aerosolen aus Laserdrucker vorhandenen Elemente (Metalle und andere) vorgenommen. Die Quantifizierung erfolgt größenselektiv in den durch den Kaskadenimpaktor definierten Größenklassen. Die Methode unterscheidet nicht, ob individuelle Partikel einer Größenklasse ausschließlich aus jeweils einem Element bestehen (d. h., ob zum Beispiel rein metallische Partikel vorkommen) oder ob die Partikel jeweils mehrere oder alle der nachweisbaren Elemente enthalten. Die Aerosolprobenahme erfolgte mit dem oben beschriebenen Kaskadenimpaktor während des monochromen Druckerbetriebs unter den Standardprüfbedingungen der DE-UZ 205 in einer 1 m^3 -Emissionsmesskammer. Acrylglasscheiben wurden als Substratmaterialien verwendet. Die Probenahme erstreckte sich über jeweils zwei Druckjobs. Dies war erforderlich, um eine ausreichende Aerosolmenge auf den Substraten zu erzielen, erforderte aber bei den meisten Druckern das kurzzeitige Öffnen der Kammer zum Nachfüllen von Papier. Das Aerosolsampling wurde hierfür unterbrochen. Durch das Öffnen wurde die Anzahlkonzentration in der Kammer reduziert, da sich die Kammerluft mit sauberer Laborluft vermischte. Eine 5-minütige Pause vor Beginn der zweiten Aerosolsamplingphase bewirkte eine weitere Reduzierung der Aerosolkonzentration durch den Kammerluftwechsel. Hierdurch wurde eine Kontamination der Aerosolproben durch Bestandteile der Laborluft minimiert. Im Folgenden ist der typische messtechnische Ablauf tabellarisch skizziert.

Tabelle 11: Ablauf der Aerosolbeprobung

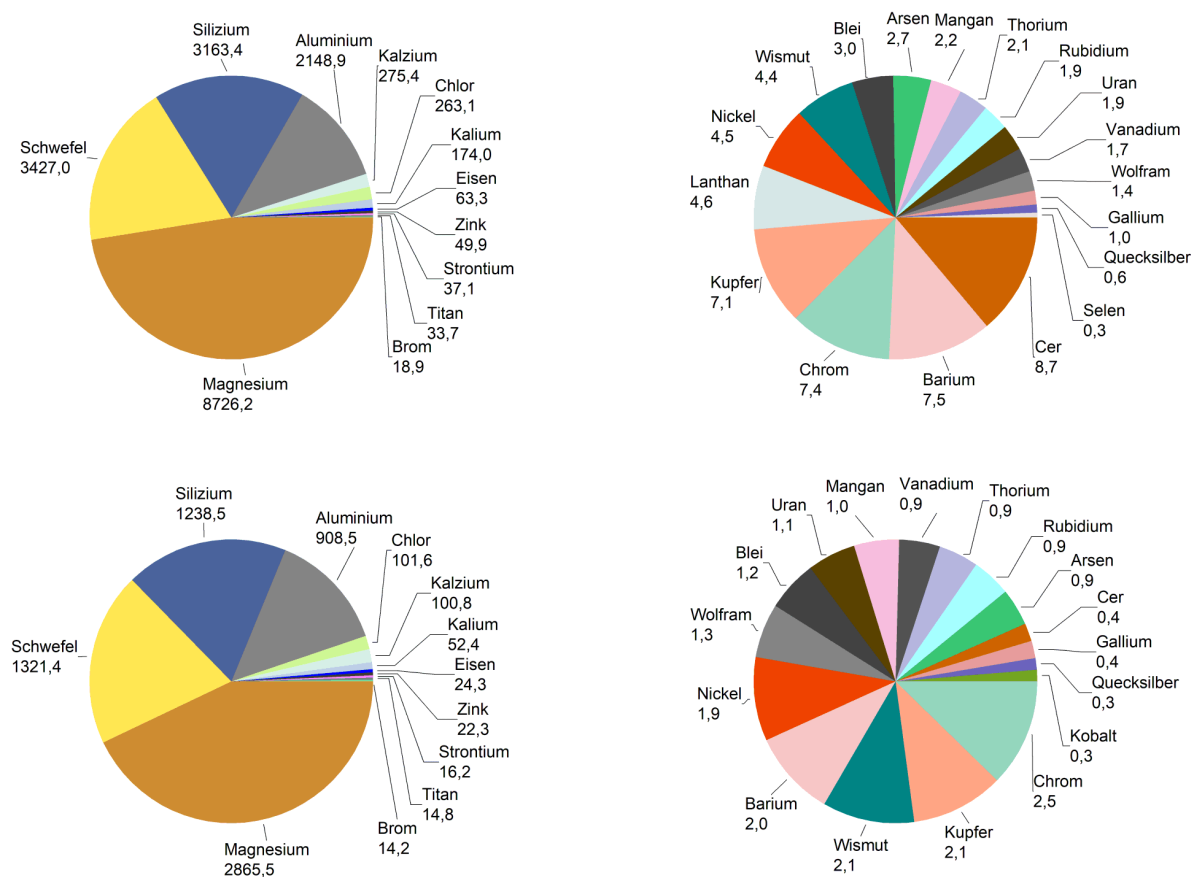
Zeit	Ablauf / Bemerkung
Vortag	Montage des Druckers in der Emissionskammer, Luftwechsel 4 h^{-1} Bestückung des Kaskadenimpaktors
-1 h	Luftwechsel 1 h^{-1}
0 min	Start 1. Aerosolsamplingphase
2 min	Start des 1. Druckjobs, 200-300 Seiten, duplex, monochrom
14 min	Ende des 1. Druckjobs, Beginn Abklingzeit
32 min	Ende Abklingzeit, Stopp Aerosolsampling, Kammer öffnen und Papier nachfüllen
37 min	Kammer schließen *
42 min	Start 2. Aerosolsamplingphase
44 min	Start des 2. Druckjobs, 200-300 Seiten, duplex, monochrom
56 min	Ende des 2. Druckjobs, Beginn Abklingzeit
93 min	Ende Aerosolsampling, Demontage der Kaskadenimpaktorproben

Die Kaskadenimpaktorproben der Stufen 1 bis 7 – entsprechend den Größenklassen mit 30, 60, 100, 200, 300, 400 und 700 nm Partikeldurchmesser - wurden jeweils für die TXRF-Analyse verwendet. Die Mengen an Deponat auf den Stufen 8 bis 13 waren für eine TXRF-Analyse nicht ausreichend. Aufgrund einer Fehlfunktion des TXRF-Spektrometers wurden einige wenige Aerosolproben vor der Analyse zerstört, andere konnten nicht mehr einzelnen Druckern zugeordnet werden. Die Ergebnisse der TXRF-Messungen sind in den nachfolgenden

Abbildungen als Massenanteile der Elemente an der Gesamtaerosolmasse in der Einheit [$\mu\text{g/g}$] aufgeführt. Diese Maßeinheit ermöglicht einen direkten Vergleich zu anderen in der Literatur berichteten Werten. Zur Bestimmung der Gesamtaerosolmasse nach Gleichung ix) wurde eine Partikeldichte von 1 g/cm^3 angenommen. Es erschien zum Vergleich mit Literaturwerten sinnvoll, die Ergebnisse einerseits für die ultrafeine Aerosolfraction, $\text{PM}_{0,1}$, sowie andererseits für die analysierte Gesamtfraction, $\text{PM}_{0,7}$, auszuwerten. Hierzu wurden für die ultrafeine Fraction die Werte der Impaktorstufen 1 bis 3 addiert während die Gesamtfraction die Summe aller Stufen von 1 bis 7 bildet.

Die Aerosole der untersuchten Laserdrucker zeigen teilweise sehr uneinheitliche Elementzusammensetzungen. Wie bereits erwähnt, können aufgrund der durch eine Gerätehavarie verlorenen Information die Messwerte nicht mehr individuellen Druckern zugeordnet werden. Auffallend ist jedoch, dass in verschiedenen Impaktorstufen bei einigen Elementen ein bis zwei überproportional hohe Messwerte auftraten, die die jeweiligen Mittelwerte nach oben treiben, während bei der überwiegenden Zahl der Elemente die Werte relativ gering streuen. Es ist naheliegend, anzunehmen, dass zwei der Drucker im Pool überproportional zur Emission einiger Elemente beitragen. Um ein etwas repräsentativeres Bild der Emissionen zu gewinnen sind in der folgenden Abbildung Mittelwerte dargestellt, in denen extrem abweichende Werte nicht berücksichtigt wurden. Die Diagramme zeigen jeweils die Hauptkomponenten, d.h. die Komponenten mit Massenanteilen von mehr als $10 \mu\text{g pro g}$ Gesamtaerosolmasse und die Nebenkomponten mit Massenanteilen unter $10 \mu\text{g pro g}$ Gesamtaerosolmasse. Als Hauptkomponenten sind Magnesium, Schwefel, Silizium, Aluminium, Calcium, Chlor und Kalium sowie mit kleineren Anteilen Eisen, Zink, Strontium, Titan und Brom nachweisbar. Der Anteil an Schwefel ist auffallend hoch und lässt sich teilweise durch die herstellungsbedingte und nicht restlos vermeidbare, inhomogene Kontamination der Acrylglas-Substrate erklären.

Abbildung 14: Gemittelte Aerosol-Elementanteile des Druckerpools 2018 im monochrom-Modus



Quelle: BAM. Oben links: PM_{0,7}-Hauptkomponenten, oben rechts: PM_{0,7}-Nebenkompontenten; unten links: PM_{0,1}-Hauptkomponenten, unten rechts: PM_{0,1}-Nebenkompontenten. Der relativer Fehler aller Werte der Haupt- und Nebenkompontenten liegt bei ca. 30 %. Alle Werte sind in der Einheit µg/g (Elementmasse bezogen auf die Gesamtaerosolmasse) angegeben.

Die überwiegend aus organischen Stoffen bestehenden Aerosole haben einen typischen Massenanteil an nicht organisch gebundenen und nichtflüchtigen Elementen – darunter viele Metalle - von ca. 2 %. Der entsprechende Anteil in der ultrafeinen Aerosolfraction liegt unter 1 %.

Die Zusammensetzungen der PM_{0,7} - und PM_{0,1}- Hauptkomponenten unterscheiden sich nur unwesentlich. Beim Vergleich der Nebenkompontenten fällt auf, dass die Elemente Cer und Lanthan hauptsächlich in der PM_{0,7}-Fraktion und nur in geringem Umfang in der PM_{0,1}-Fraktion auftreten. Hingegen hat das Element Wolfram in der PM_{0,1}-Fraktion einen größeren Anteil. Bis auf diese Ausnahmen sind alle gefundenen Elemente in den beiden Aerosolgrößenfraktionen in annähernd gleichen Proportionen vertreten.

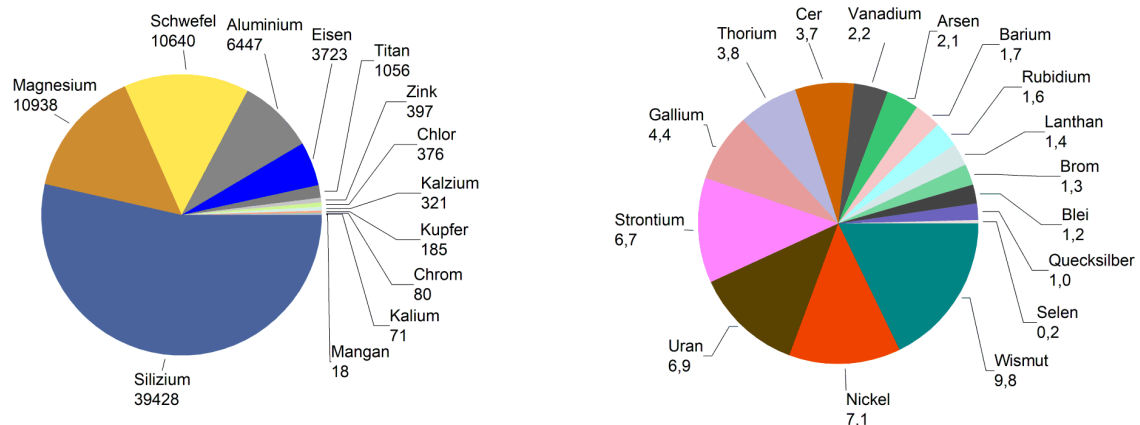
Als Quellen der identifizierten Elemente kommen Toner, Toneradditive und Druckerpapier in Betracht. Das Element Brom deutet auf Ausgasungen von bromhaltigen Flammenschutzmitteln aus Kunststoffstrukturen von Laserdruckern als eine mögliche Quelle hin. In den Nebenkompontenten wurden für Toner typische Stoffe gefunden. In sehr kleinen Mengen sind einige unerwartete Elemente wie Uran, Thorium, Arsen und Quecksilber identifizierbar, denen keine offensichtliche aus der Literatur bekannte Funktion in einem Toneradditiv oder eine Herkunft aus einem Druckerpapier zugeordnet werden kann; die absoluten Mengen dieser möglicher-

weise aus Verunreinigungen von Zuschlagsstoffen für Additive und/oder Papier stammenden Elemente liegen mit wenigen Nanogramm knapp oberhalb der Nachweisgrenze.

2.2.3 Quantitative Elementanalyse in Tonerpulverproben mit der TXRF-Methode

Für die quantitative Elementanalyse in schwarzen Tonern des Pools BAM_2018 wurden Pulverproben in Mengen von jeweils wenigen mg aus den Kartuschen entnommen und jeweils in 1500 µl Ethylalkohol im Ultraschallbad bei Raumtemperatur suspendiert. Eine homogene Verteilung der Pulverteilchen wurde erreicht und eine Entnahme von 1 µl -Aliquots mit einer Pipette für die TXRF konnte vor Einsetzen der Sedimentation durchgeführt werden. Die Aliquots wurden jeweils zentrisch auf Acrylglas-Substrate pipettiert und in reiner Luft unter dem Laborabzug bei Raumtemperatur eingetrocknet. Die Substrate waren zuvor bereits mit einem Elementstandard (50 ng Yttrium) präpariert worden. Jede Probe wurde im TXRF-Spektrometer für 1000 Sekunden bei einer Anregungsenergie von 17,45 KeV (Molybdän K α -Anregung) spektroskopiert. Die Verwendung des Yttrium-Standards ermöglichte die Bestimmung von absoluten Elementmengen. Diese Elementmengen wurden jeweils – unter Berücksichtigung der Verdünnung - ins Verhältnis zur Einwaage an Tonermaterial gesetzt um die Elementanteile in der Einheit µg pro g Toner [µg/g] zu quantifizieren. Auf diese Weise entstanden 8 Elementspektren für die schwarzen Tonermaterialien des Druckerpools BAM_2018, aus denen Mittelwerte für die Elementmassenanteile bestimmt wurden. Diese sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

Abbildung 15: Gemittelte Elementanteile der schwarzen Toner des Druckerpools 2018



Quelle: BAM. Links: Mittelwerte der Toner-Hauptkomponenten, rechts: Mittelwerte der Toner-NebenkompONENTEN. Der relative Fehler aller Werte der Haupt- und NebenkompONENTEN liegt bei ca. 30 %. Alle Werte sind in der Einheit µg/g (Elementmasse bezogen auf die Tonermaße) angegeben.

Die überwiegend aus organischen Stoffen (Kunststoffen) bestehenden Tonermaaterialien haben im Mittel einen Elementmassenanteil von ca. 74 mg/g, entsprechend rund 7 %. Dieser besteht hauptsächlich aus nicht organisch gebundenen und nichtflüchtigen Elementen, darunter eine Anzahl von Metallen, die bei den maximal in Laserdruckern auftretenden Temperaturen nicht in die Gasphase übergehen und somit als Feststoffe aerosoliert werden. Im Wesentlichen sind in den Toner-Hauptkomponenten und den Aerosol-Hauptkomponenten die gleichen Elemente zu finden, der Unterschied liegt hauptsächlich in den weitaus größeren Anteilen an Silizium und Eisen in den Tonern. Brom kann eindeutig in sehr kleinen Mengen im Toner nachgewiesen werden.

Wenn vernachlässigt wird, dass auch Elemente aus dem Druckerpapier im Aerosol vorhanden sind, ergeben sich für die folgenden Elemente Anteile, die im Aerosol höher sind, als im Toner (Verhältnis Aerosol/Toner > 1): Kalium, Cer, Barium, Lanthan, Brom, Blei und Strontium. Diese Elemente sind im Aerosol quasi „aufkonzentriert“. Andere Elemente wie Magnesium, Chlor, Vanadium, Quecksilber, Arsen, Rubidium, Selen, Wismut, Nickel und Thorium werden effektiv (Verhältnis Aerosol/Toner > 0,5) in das Aerosol freigesetzt. Kalzium ist insofern speziell, als dass ein großer hier nicht quantifizierter Beitrag aus dem Druckerpapier stammen wird. Alle anderen Elemente finden sich in den Aerosolen in kleineren Anteilen (Verhältnis < 0,5) als in den Tonermaterialien.

2.2.4 Bewertung der Ergebnisse der quantitativen Elementanalyse im Vergleich mit anderen in der Fachliteratur beschriebenen Daten.

Nur in wenigen Studien wurden bisher die Elementzusammensetzungen von Tonern und Aerosolen aus Laserdruckern gemeinsam im Detail untersucht. Dass hieraus kein einheitliches Bild abgeleitet werden kann ist hauptsächlich auf das ungünstige Verhältnis zwischen der großen Zahl und Variabilität gängiger Tonerprodukte und Druckermodelle einerseits und der insgesamt geringen Anzahl an vorliegenden Detailanalysen andererseits zurückzuführen. Ein zweiter Grund liegt in den unterschiedlichen Szenarien: Emissionsstudien an Großdruckern in Copyshops sind hinsichtlich ihres Emissionsverhaltens, der eingesetzten Toner und möglicher Koemitter nicht direkt vergleichbar mit Messungen an Druckern für den Büro- und Privatgebrauch in Emissionsmesskammern unter standardisierten Bedingungen.

Tabelle 12: Elemente in Tonern und in der PM_{0,1}-Fraktion in Laserdrucker-Aerosolen

Element	Toner 1	Aerosol 1	Toner 2	Aerosol 2	Aerosol 3	Aerosol 4
Fe	24.000 – 60.000	3.111	3.732	24	4.273	2.871 – 4.100
Cu	5 - 88	203	185	2,1	1725	156 - 778
Mn	67 – 8.325	70	18	1	132	45 - 132
Zn	6 - 220	1638	397	22	-	723 – 1.810
Sn	-	-	-	-	162	19 - 243
Cr	18 - 27	28	80	2,5	374	20 - 110
Si	10.000 – 28.000	4.045	39.428	1.239	-	-
Al	14 - 584	971	6.447	909	3.049	771 – 3.240
Mo	2 - 17	27	-	-	45	3,4 - 27
Ca	-	-	321	101	11.391	1.947 – 14.500
Ti	3.550 – 9.692	-	1.056	15	633	182 - 548
Ni	4,4 - 37	71	7,1	1,9	159	19 - 97
S	257 – 2.266	41.842	10.640	1.321	57.746	8.398 – 50.450
As	-	-	2,1	0,9	-	12 - 89
V	-	-	2,2	1	116	25 - 136
Pb	-	-	1,2	1,2	-	35 - 846

Element	Toner 1	Aerosol 1	Toner 2	Aerosol 2	Aerosol 3	Aerosol 4
Ba	-	-	1,7	2	143	-
Co	-	-	0	0,3	15	-
Mg	-	-	10.938	2.866	1.800	-
Sr	-	-	6,7	16,2	130	-
P	-	-	0	0	1.268	-

Quellen der Messwerte: Toner 1: monochrom-Toner für Großdrucker in Copyshop 1 (Bello 2013), Aerosol 1: Aerosol in Copyshop 1 (Bello 2013); Toner 2: monochrom-Toner für Tischdrucker (dieser Bericht); Aerosol 2: Aerosolsamples aus Emissionsmessungen (dieser Bericht); Aerosol 3: Aerosolsamples in Copyshops (Martin 2015), Aerosol 4: Aerosolsamples in Copyshops (Khatri 2017). Angaben für Toner in der Einheit $\mu\text{g/g}$ Toner, Angaben für die Aerosolfraction $\text{PM}_{0,1}$ in der Einheit $\mu\text{g/g}$ Aerosol.

Die obige Tabelle 12 enthält Elementanalysen von Tonern für Großdrucker (Bello 2013) im Vergleich zu den von der BAM untersuchten Tonern des Pools BAM_2018. Ferner sind Werte der $\text{PM}_{0,1}$ -Aerosolfractionen, die in drei verschiedenen Copyshops gesammelt wurden (Bello 2013, Martin 2015 und Khatri 2017) den oben beschriebenen BAM-Aerosolanalysen gegenübergestellt. Neben den bereits erwähnten unterschiedlichen Szenarien wird der Vergleich dadurch erschwert, dass nicht in allen Studien die gleiche Auswahl an Elementen bestimmt wurde. Ferner ist zu berücksichtigen, dass unterschiedliche Methoden zum Einsatz kamen: Während Bello et. al. (Bello 2013), Khatri et. al. (Khatri 2015) und Martin et. al. (Martin 2017) wässrige Lösungen von Tonermaterialien und Aerosolproben mit der SF-ICP-MS (magnetic-Sector-Field Inductively-Coupled-Plasma Mass-Spectroscopy) analysierten wurden in der BAM die Tonerproben zur TXRF-Messung in Ethylalkohol suspendiert und unmittelbar danach auf Substrate eingetrocknet. Dieser Ansatz hat den Vorteil, dass die begrenzte Wasserlöslichkeit der beprobten Toner sich nicht störend auswirkt. Die Aerosolproben wurden ohne weitere Bearbeitung direkt mit der TXRF spektroskopiert. Weitere Unterschiede zwischen den Studien liegen in der Aerosolprobengewinnung. In den drei oben aufgezählten Studien wurde ein dreistufiger Harvard Compact Cascade Impactor (Demokritou 2004) verwendet, der sich von dem in der BAM eingesetzten 13-stufigen Typ bezüglich Größenauflösung und Probenvolumenstrom unterscheidet. Trotz dieser Einschränkungen und Unterschiede lassen sich einige generelle Aussagen treffen:

- Alle Ergebnisse belegen, dass Laserdrucker-Aerosole feste Bestandteile enthalten obgleich sich die emittierten Partikelgesamtmassen weitaus überwiegend – d.h. zu mehr als ca. 98 Massen-% - aus organischen Materialien zusammensetzen.
- Feste Bestandteile treten in allen Größenfraktionen auf
- Im Wesentlichen finden sich im Aerosol viele der als Feststoffe den Tonern in sehr unterschiedlichen Mengen zugesetzten Additive, allerdings nicht in der gleichen quantitativen Zusammensetzung.
- Einige Elemente treten im Aerosol in höheren Anteilen auf, als im Toner. Sie werden also effektiver als andere Stoffe aerosoliert. Beispiele hierfür sind u.a. die Elemente Cu, Zn, Al, S, Ba, Pb und K.

- Eine Zuordnung der festen Aerosolbestandteile zu Materialien wie Toner oder Papier kann ohne vergleichende Analyse des Druckerpapiers kaum vorgenommen werden, da in Druckerpapier einige der in Tonern gefundenen Elemente, wie z.B. Mg, Al, Mn, Sr, Y, Ba, und Ce, ebenfalls zu finden sind. (Spence 2000) Es ist plausibel anzunehmen, dass diese Elemente mit dem mechanischen Papierstaub oder durch den im Fusionsprozess aus dem Papier freigesetzten Wasserdampf aerosoliert werden können.
- In den Messungen der BAM konnte in einigen Tonern sowie in Aerosolen Brom in kleinen Mengen signifikant nachgewiesen werden.

2.2.5 Bewertung der Ergebnisse der Element-Emissionsanalyse hinsichtlich der Notwendigkeit einer Anpassung des Prüfwertes $PER_{10\text{ PW}}$ der DE-UZ 205

Die Elementanalyse der Aerosole und Toner aus Laserdruckern erbrachte den Hinweis, dass aerosolierte Partikel nicht vollständig aus verdampfenden Materialien bestehen, sondern auch feste Stoffe enthalten. Mikroskopischen Analysen von Bello et. al. (Bello 2013) und anderen an emittierten Partikeln belegen metallische bzw. feste Bestandteile in der Ultrafeinfraktion. Ergebnisse der BAM zeigen einen ähnlichen Befund für sehr kleine Partikel ab 30 nm Durchmesser.

Die folgenden Partikelbildungsmechanismen liegen nahe:

- a) Verdampfen von volatilen Bestandteilen der Toner in der Fixiereinheit eines Laserdruckers, gefolgt von homogener Nukleation durch Abkühlung der freigesetzten hochkonzentrierten Gase in der die Fixiereinheit umgebenden Zone. Bei Vorhandensein von Ozon ist ferner auch die Bildung von sekundären organischen Aerosolen (SOAs) möglich.
- b) Freisetzung von festen Partikeln aus dem Papier während des Druckvorgangs durch Erhitzen und mechanische Beanspruchung.
- c) Freisetzung von nanoskaligen festen Additiven auf den Tonerpartikeln durch mechanische Beanspruchung während des Druckprozesses.

Es wird vermutet, dass die Prozesse b) und c) ausreichende Mengen an Kondensationskeimen liefern, um eine heterogene Nukleation der organischen Gase auszulösen (Pirela 2017). Solch ein Prozess würde zwanglos erklären, warum Laserdruckeraerosole aus organischen Partikeln bestehen, in denen kleine Mengen verschiedener Feststoffe eingelagert sind. Ein eindeutiger experimenteller Nachweis hierfür liegt bisher nicht vor.

Die Prozesse b) und c) könnten auch ausschließlich aus Feststoffen bestehende Partikel in einem Laserdrucker entstehen lassen, dies ist aber bisher nicht nachgewiesen worden. Es wäre dann zu erwarten, dass im Partikelgrößenspektrum z.B. feste nanoskalige partikuläre Additive auftreten, die von den Oberflächen der Tonerteilchen abgelöst wurden. Die Existenz solche Additive auf Tonerpulverteilchen wurden z.B. von Bello et. al. (Bello 2013) berichtet. Die im folgenden Abschnitt berichtete Analyse der organischen Bestandteile der Laserdruckeraerosole deutet darauf hin, dass dieses Szenario eher nicht wahrscheinlich ist. Wie unten beschrieben, wurden Aerosole für die organisch Analyse unter gleichen Bedingungen wie bei der Elementanalyse mit dem Kaskadenimpaktor beprobt und anschließend mit der Thermodesorptions-GC/MS analysiert. Hierbei konnten in jeder Aerosolprobe mit sichtbarem Deponat organische Stoffe gefunden werden. Ein Deponat von rein anorganischen Partikeln kann mit dieser Beobachtung nicht in Einklang gebracht werden und der Befund spricht daher eher gegen die Emission einer anorganischen festen Partikelfraktion aus Laserdruckern. Es scheint jedoch empfehlenswert,

weitere Untersuchungen durchzuführen, um abzuklären, ob dieser Emissionsmechanismus in einer zukünftigen Revision der DE-UZ 205 Berücksichtigung finden muss.

itere Daten von Schmidt et. al. (Schmidt 2010) geben auf Grundlage von Messdaten einer städtischen Hintergrundstation aus den Jahren 2002 und 2003 einen exemplarischen Metallgehalt in der PM₁₀-Fraktion der urbanen Aussenluft von ca. 1,5 Massen-% an.

Zur lufthygienischen Einordnung der Feststoff- und Metallgehalte in Laserdrucker-Aerosolen können Dosisabschätzungen in Innenräumen verglichen werden mit typischen Werten im städtischen Hintergrund. Hussein et. al. (Hussein 2015) quantifizieren die typische werktägliche PM₁₀-Lungendosis einer hauptsächlich im Innenraum arbeitenden Person zu ca. 1,6 µg. Die Autoren schätzten die Erhöhung dieser Dosis bei sehr moderatem Einsatz eines Laserdruckers - einmal täglich 5-minütiger Betrieb - um ca. 3,4 µg auf ca. 5 µg. Dieses Szenario ist daher eher für Privatanwender typisch. Bei einem Anteil von 2 % im Laserdruckeraerosol würde die arbeitstägliche Aufnahme nicht-organischer/metallischer Stoffe durch Einatmen in diesem Szenario etwa bei 0,07 µg liegen.

Die Konzentration einiger der auch in Laserdruckeraerosolen gefundenen Elemente und Spurenelemente in der städtischen Außenluft wurden z.B. von Pesch et. al. für Berlin (Pesch 2007) und Asbach et. al. (Asbach 2010) für Duisburg bestimmt. Basierend auf Messungen wird in der Tabelle 13 eine konservative Abschätzung der täglichen inhalativen Dosis an Metallen einerseits aus städtischen Umweltaerosolen bei moderater Luftverschmutzung (Umweltdosis) und andererseits aus Laserdruckern (Laserdrucker-Dosis) vorgenommen. Die Abschätzung unterstellt – konservativ - eine Atemrate von 23 L/min, wie sie von (Hussein 2015) für körperliche Anstrengungen (Laufen) angegeben ist. Tatsächliche Atemraten in Innenräumen liegen bis zu 50 % darunter. Zur Abschätzung der täglichen Umweltdosis wurden mittlere Konzentrationen von 10 µg/m³ für PM₁₀ und 5 µg/m³ für PM₁ unterstellt. Zur Abschätzung der täglichen Dosis aus Laserdruckern wurden die Konzentrationen aus dieser Arbeit und die Dosis aus (Hussein 2015) verwendet.

Tabelle 13: Tägliche Aufnahme an festen Aerosolbestandteilen im Quellenvergleich

Element	PM ₁₀ Umwelt *	PM ₁ Umwelt **	Tägliche Umweltdosis (µg)	Tägliche Laserdrucker-Dosis (µg)
Sr	0,0031 %		1E-5	< 0,001
Rb	0,0017 %		6E-6	< 0,001
Br	0,0098 %		3E-5	< 0,001
K	0,6 %		0,002	< 0,001
Ca	1,1 %		0,003	0,001
Mg	0,4 %		0,0013	0,03
Fe		300 ng/m ³	0,01	< 0,001
Al		25 ng/m ³	< 0,001	0,007
Zn		32 ng/m ³	< 0,001	nicht gefunden
Ti		1,14 ng/m ³	< 0,001	< 0,001
V		1,3 ng/m ³	< 0,001	< 0,001
Cr		10 ng/m ³	< 0,001	< 0,001

Element	PM ₁₀ Umwelt *	PM ₁ Umwelt **	Tägliche Umweltdosis (µg)	Tägliche Laserdrucker-Dosis (µg)
Ni		2 ng/m ³	< 0,001	< 0,001
As		1 ng/m ³	< 0,001	< 0,001
Pb		12 ng/m ³	< 0,001	< 0,001

Quellen: * (Asbach 2010), ** (Pesch 2007). Zur Abschätzung der täglichen Umweltdosis wurden Konzentrationen von 10 µg/m³ für PM₁₀ und 5 µg/m³ für PM₁ angenommen. Zur Abschätzung der täglichen Dosis aus Laserdruckern wurden die Konzentrationen aus dieser Arbeit und die Dosis aus (Hussein 2015) verwendet.

Auch wenn diese Abschätzung nur sehr grob die tatsächlichen Verhältnisse widerspiegeln kann, ergibt sich doch in der Übersicht, dass der Beitrag moderater Laserdruckeraktivität zur Aufnahme der genannten Feststoffe etwa dem aus städtischen Umweltaerosolen entspricht. Zusammenfassend ergibt sich daher nach jetzigem Kenntnisstand aus den Ergebnissen der Element-Emissionsanalyse keine Notwendigkeit einer Anpassung des Prüfwertes PER_{10 PW} der DE-UZ 205.

2.2.6 Analyse der organischen Bestandteile in aus Laserdruckern emittierten Aerosolen und Schadgasen

Die Analyse der organischen Bestandteile in aus Laserdruckern emittierten Gasen und Aerosolen sollte Auskunft darüber geben, ob die untersuchte aktuelle Gerätegeneration gegenüber den bekannten Emissionen des Druckerpools BAM_2008 Veränderungen zeigt. Methodisch wurde so vorgegangen, dass der Druckerpool BAM_2018 zur parallelen Beprobung der gasförmigen und partikulären Emissionen erneut gemäß dem Anhang S-M der DE-UZ 205 getestet wurde. Probennahme und Analyse der emittierten VOCs erfolgte exakt nach diesen Vorgaben. Zur Analyse der organischen Aerosolbestandteile waren die Stufen des verwendeten DEKATI Low-Pressure Impaktors (siehe 1.4.3.1) mit vorgereinigten, dünnen Aluminiumfolien mit 30 mm Durchmesser als Substrate bestückt. Diese Proben wurden mit der Methode der TD-GC/MS analysiert. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Aluminiumsubstrate Kontaminationen in Form von Phthalaten und Siloxanen aus dem Herstellungsprozess bzw. der Aufbewahrung in Kunststoffbehältern aufweisen können. Um diese Verunreinigungen zu beseitigen wurden die verwendeten Substrate zunächst für 5 min. in Aceton gewaschen und anschließend in Methanol und Ethanol gespült und luftgetrocknet. Die so behandelten Substrate haben nur noch akzeptable, sehr kleine Restmengen an organischen Kontaminanten.

Zur Auswertung der Aerosolproben wurden jeweils nur die Impaktorstufen mit maximaler Menge an Deponat herangezogen. Die Auswahl konnte - basierend auf Erfahrungen - durch visuelle Inspektion getroffen werden, da selbst sehr kleine Mengen an Deponat optisch gut erkennbar sind. Partikeldeponate waren nur jeweils in den Impaktorstufen 2, 3 und 4, entsprechen mittleren Partikeldurchmessern von 60, 100 und 200 nm, zu erkennen. Dies korrespondiert mit der für Laserdrucker typischen anzahl-basierten Größenverteilung der emittierten Partikel mit Beiträgen unterhalb ca. 300 nm.

Die Analyse der gasförmig emittierten VOCs zeigte, dass keine bisher nicht bekannten Spezies im Druckerpool BAM_2018 gefunden wurden. Insgesamt liegen die VOC-Summenemissionsraten - gemessen als Toluoläquivalente – für alle Drucker deutlich unterhalb des für die Vergabe des Blauen Engels zulässigen Levels. Allerdings zeigen drei Drucker eines Herstellers sowie ein weiterer eines anderen Herstellers Emissionen an Benzol oberhalb der Nachweisgrenze für die Standardemissionsrate von ca. 0,05 mg/h. Diese vier Drucker würden deshalb die Prüfkriterien für die gasförmigen Emissionen nicht einhalten.

Als organische Bestandteile der Aerosole wurden hauptsächlich sehr langkettige Alkane (C22 – bis C34) sowie (Cyclo-) Siloxane und in sehr geringen Mengen Weichmacher (Phthalate) gefunden. Die Substanzen treten nicht in allen Proben gemeinsam auf, einige Aerosole enthalten nur Alkane. Alkane und Siloxane sind bekannte Bestandteile von Tonern. Diese Befunde decken sich mit denen aus früheren Untersuchungen in den Druckerpools BAM_2005 und BAM_2008. Die Schmelzpunkte der langkettigen Alkane ab n-Octadecan (ab C18) liegen oberhalb der Raumtemperatur. In den Fixiereinheiten von modernen Laserdruckern liegen die Maximaltemperaturen in der Regel unter 230 °C und erreichen damit nicht die Siedetemperaturen von schwerflüchtigeren unverzweigten Alkanen ab C13. Damit wäre eine Partikelbildung aus rekondensierten gasförmigen Alkanen zwar möglich, aber nicht sehr effektiv. Die Struktur der Siloxane konnte nicht im Detail analysiert werden, die Siedetemperaturen einiger Cyclosiloxane (Hexamethyl-Cyclotrisiloxan, Octamethyl-Cyclotetrasiloxan) könnten jedoch erreicht werden. Zusammengefasst können für die Bildung organischer Partikel aus Tonermaterialien zwei Prozesse vermutet werden:

- ▶ Partikelbildung aus in der Fixiereinheit geschmolzenen langkettigen Alkanen der Toner.
- ▶ Partikelbildung aus verdampften und rekondensierten Cyclosiloxanen der Toner.

2.3 Ergebnisse AP 3: Eignungstest des Emissionsprüfverfahrens DE-UZ 205, Anhang S-M, für Emissionsmessungen an FFF-3D-Druckern

Es wurde untersucht, ob das Emissionsprüfverfahren DE-UZ 205, Anhang S-M für Laserdrucker auch auf FFF-3D-Drucker angewandt werden kann, bzw. welche Modifizierungen hierfür notwendig sind. Zu diesem Zweck wurden die Partikelemissionen von zwei verschiedenen FFF-3D-Druckern (Drucker FFF1 und FFF2) unter den Bedingungen des Anhangs S-M gemessen und ausgewertet.

Der Drucker FFF1 mit der Typenbezeichnung Flashforge Creator Pro™ reicht bezüglich seines Leistungsprofils an das Profisegment heran. Der Bauraum des Druckers hat die Abmessungen 22,5 x 14,5 x 15 cm³ (LxBxH). Der Drucker besitzt zwei Extruder mit Messingdüsen von 0,4 mm Durchmesser und kann Filamente bis zu einem maximalen Durchmesser von 1,75 mm verarbeiten. Jeder der Extruder ist mit einem separat gesteuerten Ventilator ausgestattet. Die maximale Extrudertemperatur beträgt 250°C. Die bis auf 110°C heizbare Druckplattform besteht aus Aluminium mit einer Polycarbonat-Beschichtung. Der Drucker verfügt über ein Gehäuse und eine obere Abdeckung, die den Bauraum nicht hermetisch abschließen. Gase und luftgetragene Partikel können während des Betriebs in die Raumluft bzw. die Prüfkammer entweichen. Zum Betrieb des Druckers von außerhalb der Messkammer wurde die Software „ReplicatorG“ verwendet.

Der Drucker FFF2 mit der Typenbezeichnung Craft Bot 2™ erfüllt professionelle Ansprüche. Der Bauraum hat die Abmessungen 25 x 20 x 20 cm³ (LxBxH). Der Extruder besitzt eine 0,4 mm Düse aus Messing. Die maximale Extrudertemperatur beträgt 260 °C. Der Extruder wird durch zwei seitlich angebrachte Ventilatoren gekühlt. Ein weiterer Ventilator dient zur Objektkühlung. Die Druckplattform aus Aluminium kann bis auf 110 °C geheizt werden. Der Drucker verfügt über ein Gehäuse und einen Deckel. In den Deckel ist zur Entlüftung des Bauraums eine Filterkassette, bestehend aus HEPA-Filter mit Aktivkohle-Beschichtung und Ventilator, eingesetzt. Der Bauraum ist nicht gasdicht verschlossen – zwischen Vordertür, Deckel und Gehäuse sind Spalten vorhanden durch die Gase und Aerosole austreten können. An der Rückseite des Druckers befindet sich eine ca. 2,5 x 7,0 cm² große Öffnung, die zur Filamentdurchführung dient. Auch an dieser Stelle besteht die Möglichkeit des Luftaustauschs

zwischen Bauraum und Umgebung. Der Start von Baujobs mit diesem Drucker ist von außerhalb der Messkammer mit der „CraftPrint“ Software möglich.

Abbildung 16: 3D-FFF-Drucker



Frontansicht der FFF-Drucker, links: FFF1 (Flashforge Creator Pro™), rechts: FFF2 (Craft Bot 2™); © BAM.

Für die vergleichende Emissionsmessungen in einer 1 m³-Messkammer musste ein Testobjekt entwickelt werden, welches folgenden Mindestanforderungen genügen sollte:

- ▶ Unkomplizierter Druckvorgang mit geringer Fehldruckrate
- ▶ Gute Haftung auf der Plattformoberfläche.
- ▶ Variabilität bezüglich Füllgrad und Oberflächengüte
- ▶ Variabilität von Druckgeschwindigkeit, Material und Materialverbrauch
- ▶ Reproduzierbare Fertigungsverfahren

Um eine Partikelemissionsmessung in einer Testkammer durchzuführen, reicht messtechnisch - orientierend an Erfahrungen aus Laserdruckerprüfungen - ein Zeitintervall von 20 Minuten aus, welches Aufwärmzeit und Druckzeit umfasst. Beim FFF-3D-Druck lässt sich die Fertigungszeit in Grenzen beeinflussen. Letztendlich werden Filamentverbrauch und Fertigungszeit in Abhängigkeit von Material und Objektdesign, Volumen, Gewicht, Füllgrad und Fertigungsqualität des Objekts von einer Steuersoftware für einen gegebenen Druckertyp individuell berechnet. Dies erschwert grundsätzlich die Fertigung eines Objekts mit exakt gleichen Fertigungsbedingungen auf verschiedenen Druckern. Die Aufwärmzeiten des Extruders und ggf. auch der Plattform sind zudem von den Klimabedingungen in einer Prüfkammer abhängig.

Unter Berücksichtigung der genannten Voraussetzungen und Bedingungen wurde ein Würfel von 15 mm Kantenlänge als Druckobjekt ausgewählt und eine entsprechende Datei im sogenannten STL-Format mit der Freeware-CAD-Software TinkerCAD™ erstellt. Aus dieser Datei wurden für alle Filamentmaterialien mit den Steuerprogrammen der beiden Drucker die jeweiligen G-Codes für einen Füllgrad von 20% bei einer mittleren Fertigungsqualität erzeugt. Die Massen der aus dem Kunststoff ABS gedruckten Würfel lagen bei ca. 2 g und es wurden Fertigungszeiten von 16 bis 18 min erreicht.

Filamente für den FFF-3D-Druck werden aus unterschiedlichen Polymeren in vielen Farben und mit einer großen Auswahl unterschiedlichster Additiven produziert. Für die vergleichenden Emissionsmessungen wurden Filamente aus ABS - einem der populärsten FFF-Werkstoffe -

ausgewählt. ABS ist ein synthetisches amorphes thermoplastisches Polymer und wird aus den Monomeren Acrylnitril (15–35 Massen-%), 1.3 Butadien (5–30 Massen-%) und Styrol (40–60 Massen-%) hergestellt; es weist hohe Steifigkeit, Zähigkeit und Festigkeit auf und ist beständig gegen Öle, Fette und hohe Temperaturen. ABS wird seit Jahrzehnten in sehr vielen Haushalts- und Konsumprodukten verwendet. Beispiele für den Einsatz sind thermogeformte Teile aus Platten und Folien, Automobil- und Elektronikteile, Motorradhelme und Spielzeug.

Vergleichende Emissionsmessungen wurden in einer 1 m³-Emissionsprüfkammer auf beiden FFF-3D-Druckern mit 14 ABS-Filamenten von drei verschiedenen namhaften Herstellern in den Ausführungen grün, weiß, schwarz, schwarz pro, rot, blau und transparent durchgeführt. Vorversuche führten öfters zum Abbruch des Druckvorgangs, da sich das Objekt vorzeitig von der Plattform löste. Für eine bessere Haftung wurden erfolgreich zwei verschiedene Adhäsive auf die Plattform aufgetragen. Tabelle 14 fasst die Versuchsparameter zusammen.

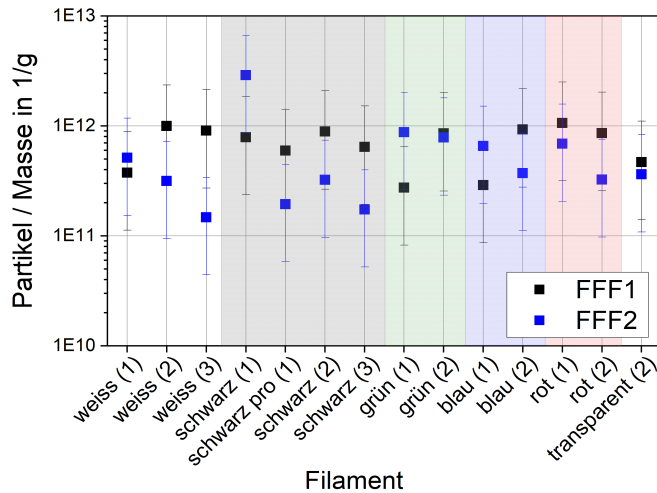
Tabelle 14: Versuchsparameter für vergleichende Emissionsprüfungen an ABS-Filamenten

Parameter	FFF1	FFF2
Aufheizphase / min	9	10,5
Druckphase / min	9	5,75
Extrusionstemperatur / °C	240	250
Plattformtemperatur / °C	110	110
Adhäsiv	Pritt™-Kleber (Klebestift)	PrintaFix™-Kleber (Spray)
Objektgewichte / g Mittelwert (Standardabweichung)	1,96 (0,08)	1,88 (0,05)

Extrusionstemperaturen entsprechend Empfehlungen der Druckerhersteller

Die in Abbildung 17 zusammengefassten Ergebnisse zeigen insbesondere, dass sich Filamentfabrikate verschiedener Hersteller aus einem Grundpolymer- in diesem Fall ABS - signifikant hinsichtlich ihrer quantitativen Partikelemissionen unterscheiden können. Der Einfluss der unterschiedlichen Druckerssoftwares zur Generierung der spezifischen G-Codes führte auf den beiden Druckern zu leicht unterschiedlichen, insgesamt aber für alle untersuchten Filamenttypen gut reproduzierbaren Objektgewichten.

Abbildung 17: Vergleich von Partikelemissionen aus FFF-Druckern

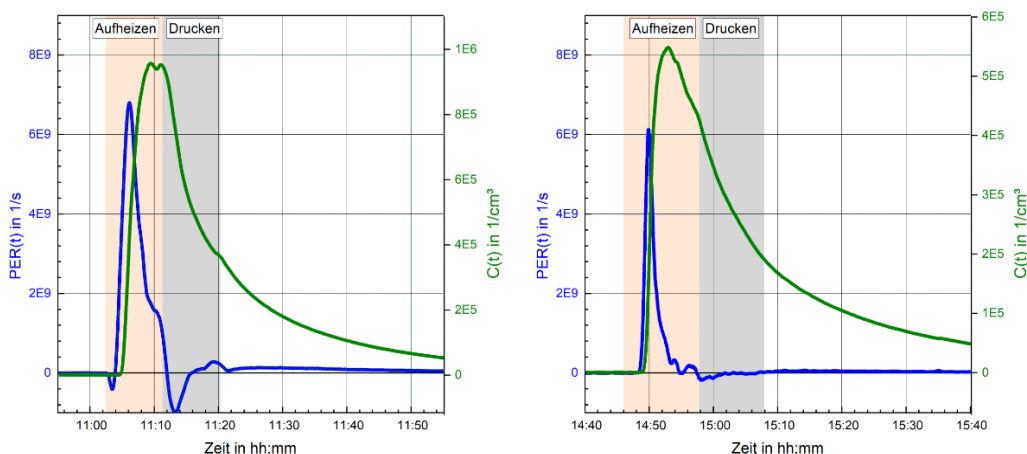


Quelle: BAM. Verhältnis von emittierter Gesamtpartikelzahl zur Objektmasse bei Ausdruck eines Würfels mit verschiedenen Filamenten auf zwei FFF-3D-Druckern (Zahlen in Klammern kennzeichnen verschiedene Hersteller).

Der Einfluss der Hardware - wie z.B. Druckertechnik, Mechanik, Extruderheizung, Temperaturkontrolle, Adhäsive – bewirkte bei den meisten Messungen signifikante Unterschiede in den Emissionen aus den verwendeten zwei FFF-Druckern. Diese Ergebnisse werden bei zukünftigen vergleichenden Emissionsmessungen mit größerem Umfang berücksichtigt werden müssen.

Die folgende Abbildung zeigt den typischen Verlauf der Partikelanzahlkonzentration (grün) und der nach Anhang S-M berechneten Partikelemissionsrate (blau) während der Aufheizphase und der Druckphase bei Verarbeitung von ABS-Filamenten. Aufgrund der gelegentlich zu beobachtenden Abweichungen realer Kurvenverläufe von den Modellannahmen in Anhang S-M können Emissionsraten auch kleine negative Anteile haben, die jedoch ignoriert werden können. Aus dem zeitlichen Verlauf einer Emissionsrate werden lediglich Start- und Endzeitpunkt der Emission bestimmt, die in die weitere Berechnung eingehen.

Abbildung 18: Partikelemissionen in Aufheiz- und Druckphasen im Vergleich zweier FFF-Drucker

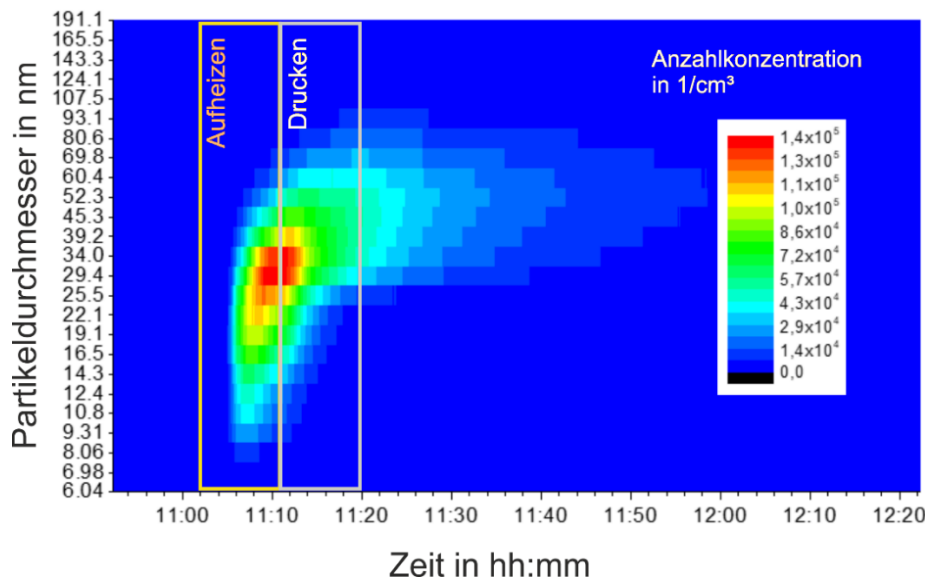


Quelle: BAM. Verlauf von Partikelanzahlkonzentrationen (grün) und Emissionsraten (blau) bei Verarbeitung von ABS transparent auf den Druckern FFF1 (links) und FFF2 (rechts)

Auffallend ist bei beiden FFF-Druckern, dass praktisch nur während der Aufheizphasen (orange Kästen) Emissionen beobachtbar sind. Zu Beginn der Druckphasen (graue Kästen) gehen die Emissionsraten stetig und rasch auf die Nulllinie zurück. Bei Laserdruckern wird dieses Verhalten nicht durchgängig beobachtet. Inwieweit dies für FFF-Drucker und/oder für bestimmte Filamentmaterialien typisch ist, muss durch weitere Untersuchungen erforscht werden.

Die Abbildung 19 zeigt ein typisches zeitabhängiges Partikelgrößenspektrum während eines Druckjobs (Aufheizen, Drucken) auf dem Drucker FFF1. Der Median der Partikelgrößenverteilungen liegt für die untersuchten ABS-Filamente bei ca. 50 nm und Beiträge von Partikeln mit Durchmesser > 200 nm zur Anzahlkonzentration sind vernachlässigbar klein.

Abbildung 19: Anzahlbasierte Partikelgrößenverteilung im FFF-Druckbetrieb



Quelle: BAM. Anzahlbasierte Partikelgrößenverteilung bei Ausdruck eines Würfels aus ABM mit Drucker FFF1.

Die Diagramme in Abbildungen 18 und 19 entsprechen in ihren wesentlichen Merkmalen denen von Laserdruckeremissionen; diese Merkmale sind:

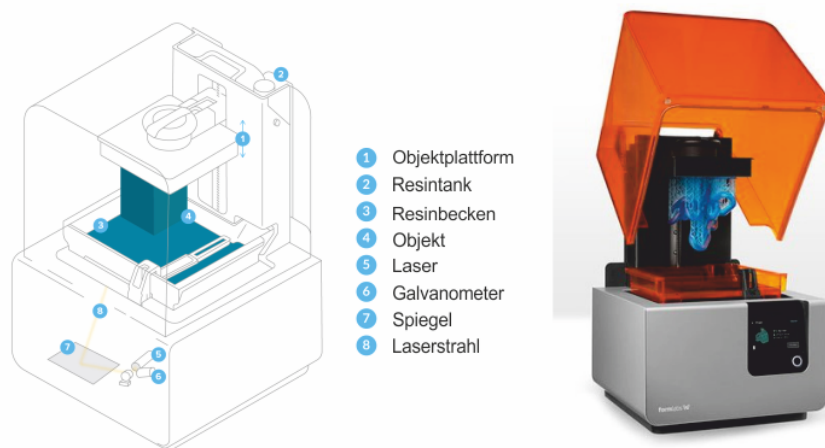
- Das Emissionsereignis ist zeitlich eindeutig der Druckeraktivität zuordenbar,
- der Zeitpunkt des Anstieg der Emissionen ist eindeutig bestimmbar,
- die Emissionen nehmen nach Beendigung des Druckjobs stetig ab und
- das Abklingverhalten der Partikelanzahlkonzentration ist in guter Näherung exponentiell.
- Anhand der berechneten zeitabhängigen Emissionsrate sind Start- und Endzeitpunkte der Emission quantifizierbar.
- Die anzahlbasierten Partikelgrößenverteilungen liegen in einem mit Standardinstrumentierung vollständig erfassbaren Bereich.

Damit kann konstatiert werden, dass das Verfahren zur Bestimmung der Partikelemissionen aus Laserdruckern gemäß DE-UZ 205, Anhang S-M auch für Emissionsmessungen an FFF- Druckern grundsätzlich anwendbar ist.

2.4 Ergebnisse AP 4: Orientierende Messungen an (Stereolithografie) SLA-3D-Druckern, die UV-aushärtbare Kunststoffmonomere verarbeiten

Für die exemplarische Messung der partikelförmigen Emissionen aus dem Stereolithografie-Druckverfahren wurde ein SLA-Drucker vom Typ Form2™ des US-amerikanischen Herstellers „Formlabs“ beschafft. Der Drucker mit den äußeren Abmessungen 35 x 33 x 52 cm (BxTxH) besitzt eine Bauraumgröße von 145 x 145 x 175 mm (BxTxH). Der in Abbildung 20 dargestellte Typ Form2 arbeitet nach dem Upside-down (inverted SLA) -Prinzip, bei dem ein Objekt auf dem Kopf stehend gefertigt wird. Das auf ca. 30 °C vorgewärmte Resin fließt aus einem Vorratstank in das Resinbecken, in dem der Füllstand automatisch überwacht wird. Das Objekt wird von unten durch den Boden des Beckens belichtet. Als Objektbasis dient eine in Z-Richtung verfahrbare Plattform. Der Drucker besitzt eine schwenkbare UV-Schutzhaube, die über einen Sicherheitsschalter den Druck bei offener Haube unterbricht. Die geschlossene Haube dichtet den Bauraum des Druckers nicht hermetisch gegen den Außenraum ab. Zwischen Haube und Druckergehäuse befinden sich kleinere Spalten, durch die Luft aus dem Bauraum in den Außenbereich gelangen kann.

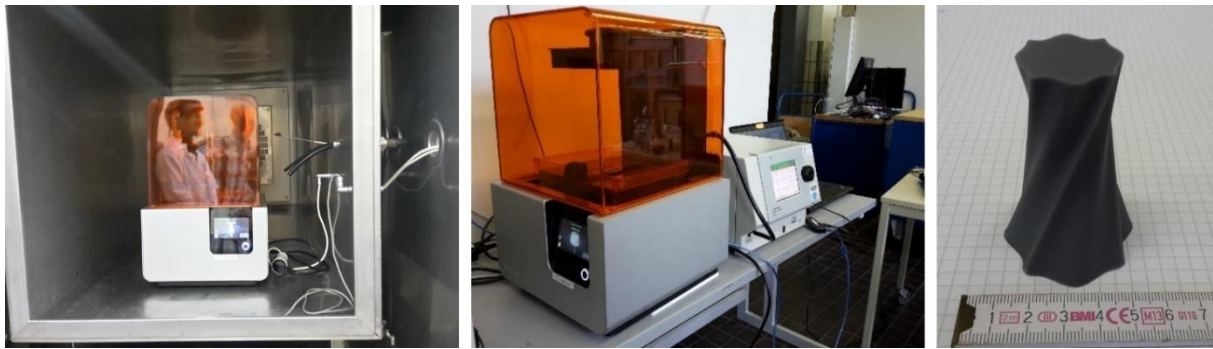
Abbildung 20: Ansicht des Form2 SLA-3D-Druckers



Quelle: Formlabs. Aufbauskitze und Abbildung des geöffneten Form2 SLA-Druckers mit einem gedruckten Objekt (blau)., Übersetzung und Änderungen durch BAM, Genehmigung durch Formlabs.

Zwei Messungen der Partikelemissionen wurden durchgeführt: Die 1. Messung wurde in einer Emissionsmesskammer, angelehnt an DE-UZ 205, Anhang S-M gemacht. Es wurde eine massive, gewundene Säule ausgedruckt. Die Druckzeit betrug ca. 2,3 h; als Material wurde „Resin Grey“ (Formlabs® Standard Kunstharz Grey V4, Chargen-Nr.: FLGPGR04) benutzt. Da der Form2-Drucker kein externes Starten des Druckjobs ermöglicht, wurde dieser bei geöffneter Kammer über den Touchscreen am Gerät gestartet und die Kammer danach verschlossen. Im Anschluss daran wurde für ca. 1 h der Luftwechsel in der Kammer auf 4 h⁻¹ gesetzt, um aus der Laborluft stammende Verunreinigungen in der Kammer zu entfernen. Danach wurde die Partikelemissionsmessung bei einem Luftwechsel von 1 h⁻¹ für weitere 1,5 h fortgesetzt. Als Aerosolmessgeräte wurden das EEPS, das OPSS sowie der CPC eingesetzt.

Abbildung 21: Aufbauvarianten für Emissionsmessungen am Form2 SLA-Drucker



Quelle: BAM. Form2 SLA-Drucker in der geöffneten 1 m³-Testkammer (links) sowie direkt verbunden mit einem CPC (mitte); gedrucktes Objekt (rechts).

Die 2. Messung erfolgte außerhalb der Testkammer direkt im Bauraum des Druckers während eines weiteren Ausdrucks des gleichen Objekts. Als einziges Aerosolmessgerät wurde der CPC über eine gebohrte Öffnung in der UV-Schutzhaube direkt mit dem Bauraum verbunden. Abbildung 21 zeigt die beiden Messvarianten und das ausgedruckte Objekt.

In beiden Messungen konnten keine Aerosolemissionen nachgewiesen werden. Dieser Befund stützt sich auf die folgenden Messergebnisse:

1. Kammermessung mit dem CPC: Keine Erhöhung des Untergrundwerts der totalen Anzahlkonzentration von 4 cm⁻³ für Partikel mit Durchmessern zwischen 10 nm und 3 µm während und nach der Druckeraktivität.
2. Kammermessung mit OPSS: Keine Erhöhung des Untergrundwerts der totalen Anzahlkonzentration von 0,2 cm⁻³ für Partikel mit Durchmessern zwischen 300 nm und 23 µm während und nach der Druckeraktivität.
3. Messung außerhalb der Kammer mit dem CPC: Keine signifikante Erhöhung der Partikelanzahlkonzentration im Bauraum während der Druckaktivität.

Zwei weitere Messung wurden an einer sogenannten Curing Unit durchgeführt. Eine Curing Unit ist eine umschlossene Box, in die ein mit der SLA-Technik gedrucktes Objekt zum nachträglichen Aushärten eingestellt wird. Das geschieht durch Wärmebehandlung und Intensivbeleuchtung mit UV-Licht. Die zum Form2 SLA-Drucker passende Curing Unit des Herstellers Formlabs wurde verwendet. Die 13 multidirektionalen UV-LEDs der Curing Unit haben eine Lichtstrahlungsleistung von 9,1 W bei einer Wellenlänge von 405 nm; die maximal erreichbare Temperatur beträgt 80 °C. Die Unit ist durch eine semitransparente Frontklappe bestückbar; das Objekt wird auf einem Drehtisch positioniert. Aufgrund der dicken Wärmeisolierung und der Gefahr der Zerstörung wurde davon abgesehen, den Innenraum der Curing Unit durch ein Bohrloch direkt mit dem CPC zu verbinden.

Die 1. Messung an der Unit erfolgte unmittelbar nach Aushärten des oben beschriebenen Objekts (gedrehte Säule) für ca. 30 min bei 60 °C. Der Ansaugschlauch des CPC wurde zuvor dicht an die Unterkante der Frontklappe gebracht. Die Frontklappe wurde einen spaltweit geöffnet und die Partikelanzahlkonzentration in der Luft wurde für ca. 5 Minuten gemessen. Bei der zweiten Messung wurde als Material zum Aushärten eine kleine Menge (ca. 1 cm³) eines Resins eines anderen Herstellers (Nobel Series Printer Photopolymer Resin Clear) auf eine Aluschale gegeben und in die Curing Unit gebracht. Die Aushärtung und die nachfolgende Aerosolmessung erfolgten in oben beschriebener Weise.

Zusammenfassend konnten auch in den beiden Messungen an der Curing Unit keine Aerosolemissionen nachgewiesen werden. Die Messdaten des CPC zeigen in beiden Fällen einen unveränderten Untergrund der Partikelanzahlkonzentration des Laborraums von ca. 1200 cm⁻³.

Insgesamt konnten damit im Rahmen der beschriebenen Untersuchungen des SLA-Druckverfahrens und der Aushärtung von damit hergestellten Objekten keine Aerosolemissionen festgestellt werden.

3 Quellenverzeichnis

- Abraham, T. (2017): 3D Druck –Potentiale, Chancen und Herausforderung Überblick Verfahren, Werkstoffe –Möglichkeiten, Grenzen. 7. Lübecker Werkstofftag, Fachhochschule Kiel, 06.10.2017, Kiel. <https://www.ihk-schleswig-holstein.de/blueprint/servlet/resource/blob/-3852714/fdb9b b94dbbe614 acdb230fd9e6c43e5/fachhochschule-kiel-thomas-abraham-data.pdf>. aufgerufen am 27.11.2019
- Ansari pour, M. A. (2016): Computational modeling of particle transport and distribution emitted from a Laserjet printer in a ventilated room with different ventilation Configurations. In: Applied Thermal Engineering 103, Elsevier, 920–933; doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.04.137
- Baron, P.; Willeke, K. (2005): Aerosol measurement – Principles, Techniques and Applications. Second Edition, Wiley & Sons, Hoboken
- Asbach, C. (2010): Statuspapier Feinstaub. GDCh-/ KRdL-/ ProcessNet-Gemeinschaftsausschuss „Feinstäube“, DECHEMA e.V., Frankfurt. ISBN-Nr.: 978-3-89746-120-8
- Barthel, M.; Seeger, S. (2013): Erfassung der Zahl feiner und ultrafeiner Partikel aus Bürogeräten während der Druckphase zur Entwicklung eines Prüfverfahrens für das Umweltzeichen Blauer Engel für Bürogeräte mit Druckfunktion. In: UBA-Texte 74, Umweltbundesamt, Dessau.
- Beckhoff, B., Kanngießner, B., Langhoff, N., Wedell, R., Wolff, H (2006): Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. ISBN-10 3-540-28603-9
- Bello, D. (2013): Physicochemical and morphological characterisation of nanoparticles from photocopiers: implications for environmental health. In: Nanotoxicology, 2013, 7, 5, Taylor&Francis, London.
- BPIM / JCGM (2012): Evaluation of measurement data – The role of measurement uncertainty in conformity assessment. https://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/-JCGM_106_2012_E.pdf. (27.11.2019)
- Chalbot, M.G. (2017): Synergistic effects of engineered nanoparticles and organics released from laser printers using nano-enabled toners: potential health implications from exposures to the emitted organic aerosol. In: Environmental Sciences: Nano, 2017, 11, Royal Soc. of Chemistry, London. doi.10.1039/c7en00573c
- Chatoutsidou, S. E. (2017): Multi-zone measurement of particle concentrations in a HVAC building with massive printer emissions: influence of human occupation and particle transport indoors. In: Air Quality, Atmosphere and Health 2017, 10, Springer Nature, Cham. DOI 10.1007/s11869-017-0461-4
- Reinsprecht, S., ddd-filament (2019): Filamentvergleich. <https://ddd-filament.com/-filamentvergleich/> (27.11.2019)
- Demokritou, P. (2004): A compact multistage (cascade) impactor for the characterization of atmospheric aerosols. In: Journal of Aerosol Science, 2004, 35, Elsevier. doi: 10.1016/j.jaerosci.2003.09.003
- Galliford, G., Galliford Consulting & Marketing (2017): The anatomy of a toner. <http://gallifordconsulting.com/wp-content/uploads/2016/10/The-Anatomy-of-a-Toner.pdf>. (27.11.2019)
- Gebhard, A. (2016): Additive Manufacturing und 3D-Drucken für Prototyping - Tooling – Produktion. 5. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, Seiten 22ff

- Hänninen, O. (2010): Occupational and consumer risk estimates for nanoparticles emitted by laser printers. In: *Journal of Nanoparticle Research*, 2010, 12, Springer, Berlin. DOI 10.1007/s11051-009-9693-z
- Hussein, T. (2015): Indoor aerosol modeling for assessment of exposure and respiratory tract deposited dose. In: *Atmospheric Environment* 2015, 106, Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.07.034>
- Karrasch, Stefan (2017): Health effects of laser printer emissions: a controlled exposure study. In: *Indoor Air*, 2017, 27, John Wiley & Sons Ltd., London, 53–765; DOI: 0.1111/ina.12366.
- Khatri, M. (2013): Nanoparticles from photocopiers induce oxidative stress and upper respiratory tract inflammation in healthy volunteers. In: *Nanotoxicology*, 2013, 7, Taylor&Francis, London. DOI:10.3109/17435390.2012.691998
- Khatri, M. (2017): Chronic upper airway inflammation and systemic oxidative stress from nanoparticles in photo-copier operators: Mechanistic insights. In: *NanoImpact* 2017, 5, 133–145, Elsevier. [dx.doi.org/10.1016/j.impact.2017.01.007](https://doi.org/10.1016/j.impact.2017.01.007)
- Keppner, B. (2018): Die Zukunft im Blick: 3D-Druck, Trendbericht zur Abschätzung der Umweltwirkungen, Umweltbundsamt, Dessau. <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/die-zukunft-im-blick-3d-druck>.
- Kriss, M. (Editor) (2015): *Handbook of Digital Imaging*, Vol. 2, Chapter 20, p 811 ff, Wiley & Sons, Hoboken
- Martin, J. (2017): Indoor Air Quality in Photocopy Centers, Nanoparticle Exposures at Photocopy Workstations, and the Need for Exposure Controls. In: *Annals of Work Exposures and Health*, 2017, 61, 1, 110–122, Oxford University Press, Oxford. DOI:10.1093/annweh/wxw016
- Pal, A. (2015): Linking exposures of particles released from nano-enabled products to toxicology: An integrated methodology for particle sampling, extraction, dispersion, and dosing. In: *Toxicological Sciences*, 2015, 146, 321–333, Oxford University Press, Oxford. DOI.org/10.1093/toxsci/kfv095
- Pesch, M. et al. (2007): Ursachenanalyse von PM_{2,5} Feinstaub-Immissionen in Berlin, Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben “Ursachenanalyse von PM_{2,5} Feinstaub-Immissionen in Berlin auf der Basis von Messungen der Staubinhaltsstoffe am Stadtrand, in der Innenstadt und einer Straßenschlucht“. Senat von Berlin, Senatsverwaltung für Gesundheit, Umwelt und Verbraucherschutz, Abteilung III, Umweltpolitik. Berlin. https://www.berlin.de/senuvk/umwelt/luftqualitaet/de/luftreinhalteplan/download/ursachenanalyse_pm25.pdf. aufgerufen am 09.12.2019
- Pirela, S. (2014): Development and characterization of an exposure platform suitable for physico-chemical, morphological and toxicological characterization of printer-emitted particles (PEPs). *Inhalation Toxicology - International Forum for Respiratory Research*, 2014, 26, 7, Taylor&Francis, London. DOI.org/10.3109/08958378.2014.908987
- Pirela, S. (2015a): Consumer exposures to laser printer-emitted engineered nanoparticles: A case study of life-cycle implications from nano-enabled products. *Nanotoxicology*, 2015, 9, 6, Taylor&Francis, London. DOI: 10.3109/17435390.2014.976602
- Pirela, S. (2015b): Effects of Laser Printer-Emitted Engineered Nanoparticles on Cytotoxicity, Chemokine Expression, Reactive Oxygen Species, DNA Methylation, and DNA Damage: A Comprehensive In Vitro Analysis in Human Small Airway Epithelial Cells, Macrophages, and

Lymphobla. In: Environmental Health Perspectives, 2015, 124, 210-219, NIST, Gaithersburg. doi.org/10.1289/ehp.1409582

Pirela, S. (2017): Nanoparticle exposures from nano-enabled toner-based printing equipment and human health: State of science and future research needs. In: Critical Reviews in Toxicology, 2017, 47,8, 678–704, Taylor&Francis, London. DOI:10.1080/10408444.2017.1318354.

RAL (2019): Blauer Engel / Für Unternehmen. <https://www.blauer-engel.de/de/fuer-unternehmen/vergabekriterien>. (27.11.2019)

Seeger, S. (2016): Auswertung durch anerkannte Prüfstellen nach dem Standard RAL-UZ 171, Anhang S-M durchgeführter Prüfungen der Partikelemissionen zur Fortentwicklung des Blauen Engel, Umweltbundesamt, unveröffentlicht

Seeger, S. (2018): Emissions of fine and ultrafine particles and volatile organic compounds from different filament materials operated on a low-cost 3D printer. In: Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft 2018, 78, 3, 79-87, Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin; VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) - Normenausschuss, Düsseldorf

Sisler, J. (2015): Small airway epithelial cells exposure to printer-emitted engineered nanoparticles induces cellular effects on human microvascular endothelial cells in an alveolar-capillary co-culture model. In: Nanotoxicology, 2015,9, 769-779, Taylor&Francis, London. DOI: 10.3109/17435390.2014.976603

Stephens, B. (2013): Ultrafine particle emissions from desktop 3D printers. In: Atmospheric Environment 2013, 79, 334-339, Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.06.050>

Simplify3D® (2019): <https://www.simplify3d.com/software/features/>. (02.09.2019)

Spence, L. D. (2000): Characterization of document paper using elemental compositions determined by inductively coupled plasma mass spectrometry. In: Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2000,15, 813-819, Royal Society of Chemistry, London. DOI: 10.1039/b001411g

Taormina, G. (2018): 3D printing processes for photocurable polymeric materials: technologies, materials, and future trends. In: Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials, 2018, 16, 3, 151–160, Sage Publishing, Thousand Oaks. DOI: 10.1177/2280800018764770