

Kriterienkatalog zur Prüfung von Tonerstäuben

J. U. Hahn, H. Blome, M. Hennig, H. Hohensee, F. Jungnickel, H. Kleine, A. Möller, E. Nies

Zusammenfassung Zur Beurteilung des Emissionsverhaltens von Laserdruckern und -kopierern standen bisher aufwändige Prüfkammeruntersuchungen im Vordergrund. Die Ergebnisse dieser Prüfungen sind charakteristisch für das Gesamtsystem aus Drucker, Druckparametern, Papier und Toner. Der berufsgenossenschaftliche Fachausschuss (FA) Verwaltung, die Landesgewerbeanstalt Bayern (LGA) und das Berufsgenossenschaftliche Institut für Arbeitsschutz – BIA haben nun gemeinsam ein Konzept („Prüfmodul Tonertest“) entworfen, das die Prüfung von Tonerstäuben zum Gegenstand hat und Einkäufern von Tonerkartuschen ein Qualitätskriterium an die Hand geben soll. Mit dem vorgeschlagenen Messprogramm kann der Einfluss des Toners auf das Emissionsverhalten grob abgeschätzt und begrenzt werden. Ferner sind Aussagen zur Gefährdung durch den Toner selbst möglich, die bei der Ausgestaltung von Arbeitsschutzmaßnahmen für Wartungs- und Servicepersonal sowie beim Wechsel von Tonerkartuschen bedeutsam sind. Untersucht werden Metalle (u. a. Cobalt, Nickel, Quecksilber, Chrom sowie Zinn aus zinnorganischen Verbindungen), flüchtige organische Verbindungen wie Benzol, Styrol sowie TVOC als Summenparameter. Zusätzlich angeboten wird mit dem Makrophagentest ein toxikologisches Testverfahren. Die notwendigen Analysenverfahren wurden entwickelt bzw. modifiziert und mit der LGA abgeglichen, die ein eigenes Prüfsiegel vergibt. Außerdem wurden Empfehlungswerte festgelegt, die eine Risikobewertung von Tonerstäuben ermöglichen sollen. Vom FA Verwaltung soll bei Bedarf ein BG-PRÜFZERT-Zeichen „schadstoffgeprüft“ vergeben werden.

Criteria catalogue for the testing of toner dusts

Abstract Up to now predominately time-expensive test chamber investigations have been used for assessing the emission behaviour of laser printers and photocopiers. The results of these tests are characteristic for the entire system of printer, print parameters, paper, and toner. The BG expert committee (FA) Verwaltung, the Landesgewerbeanstalt Bayern (LGA), and the BG-Institute for occupational safety and health (BIA) have now developed a concept for testing toner dusts (test module toner) in order to provide quality criteria for the procurement of toner cartridges. The test program proposed here allows for a rough estimate and limitation of the effect of the toner as part of the emission behaviour. Additionally, information on hazards by the toner is gained which is important in developing occupational safety and health protecting measures for maintenance and service staff and also for changing toner cartridges. Metals (e. g. cobalt, nickel, mercury, chromium, and tinorganic compounds), volatile organic compounds as benzene, styrene, and TVOC as a sum are analyzed. In addition the macrophages-test as a toxicological test procedure is proposed. The analytical methods were developed, modified and co-ordinated with the LGA who provides its own test mark. Furthermore recommendation values were defined which allow a risk assessment of toner dusts. A BG-PRÜFZERT-mark "schadstoffgeprüft" is scheduled to be granted by the FA Verwaltung, if required.

Dr. rer. nat. Jens-Uwe Hahn, Dr. rer. nat. Helmut Blome,
Dipl.-Ing. Martin Hennig, Dr.-Ing. Horst Kleine,
Dr. rer. nat. Angela Möller, Dr. rer. nat. Eberhard Nies,
Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz – BIA,
Sankt Augustin.

Dr. rer. nat. Frank Jungnickel,
Landesgewerbeanstalt Bayern (LGA), Nürnberg.

Dipl.-Ing. Helge Hohensee,
Fachausschuss Verwaltung, Hamburg.

1 Einführung

Zur Beurteilung des Emissionsverhaltens von Laserdruckern und Kopiergeräten während des Druckbetriebs wurden bereits verschiedene Forschungsprojekte und Untersuchungen durchgeführt [1 bis 4]. Im Vordergrund standen dabei Messungen in dynamischen oder statischen Emissionsprüfkammern unter Verwendung von Original-Tonermaterialien der Gerätehersteller. So erhaltene Messergebnisse sind charakteristisch für das Gesamtsystem bestehend aus Drucker, Toner, Papier und Druckparametern. Die Messergebnisse zeigen, dass beim Betrieb der Geräte flüchtige organische Verbindungen, Ozon oder – in geringem Umfang – auch Tonerstaub freigesetzt werden können. Kammerprüfungen bleiben zur Bestimmung der Emissionsraten von Druckern unverzichtbar, trotzdem wurde von der Anwenderseite vermehrt der Wunsch nach einfacheren, aber dennoch aussagekräftigen Methoden zur Bewertung eines spezifischen Gefährdungspotenzials durch Toner geäußert. Insbesondere wurden Kriterien für den Einkauf eingefordert, die eine vergleichende Bewertung von Tonerpulvern verschiedener Anbieter erleichtern. Für bestimmte Fragestellungen, z. B. zur möglichen Gefährdung durch Toner in wiederverwendeten (recycelten) Tonerkartuschen, ist daher die isolierte Untersuchung von Tonerstaub als Zusatzmodul neben Prüfkammeruntersuchungen als Entscheidungshilfe für Anwender durchaus sinnvoll, wenn sich auch keine unmittelbaren Korrelationen zwischen der chemischen Zusammensetzung von Tonermaterialien und den Emissionen während des Druckvorgangs ableiten lassen. In einer Expertenrunde, bestehend aus Vertretern des berufsgenossenschaftlichen Fachausschusses Verwaltung (FA VW), der Landesgewerbeanstalt Bayern (LGA), des Berufsgenossenschaftlichen Instituts für Arbeitsschutz – BIA und Anwendern wurde dieses Thema eingehend diskutiert und schließlich ein Untersuchungsprogramm für Tonerpulver vorgeschlagen, in dessen Mittelpunkt die laboranalytische Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen steht. Das Prüfprogramm beinhaltet außerdem die Analytik relevanter Metalle und zeigt Perspektiven für ein toxikologisches Screening auf.

Der Kriterienkatalog soll nachfolgend vorgestellt werden. Er gliedert sich in drei Teile:

- Analytik ausgewählter Metalle,
- Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen,
- Toxikologische Testverfahren.

2 Zusammensetzung von Tonerpartikeln

Aufgrund der physikalischen Abläufe beim Druckvorgang muss ein Toner bestimmte elektrostatische Eigenschaften besitzen, er soll sich durch brillante, lichtechte Farben auszeichnen und sich gut auf dem Papier fixieren lassen. Die physikochemischen Charakteristika des Toners beeinflussen wesentlich das Druckbild.

Die heute verwendeten Toner bestehen hauptsächlich aus Harzen, farbgebenden Pigmenten bzw. – bei schwarzen Tonern – Kohlenstoff (Ruß) sowie einer Reihe von Hilfsstoffen,

wie Wachsen, Magnetit, anderen Metalloxiden, ladungssteuernden (Metallsalze, Kieselsäuren) oder sog. Carrier-Substanzen [5].

Das mengenmäßig wichtigste Harz ist ein Styrol-Acryl-Copolymer, das eine Quelle für Benzol und Styrol darstellen kann. Eine andere mögliche Emissionsquelle für Benzol können Restgehalte von Beschichtungsbeimengungen der teflonbeschichteten Fixiereinheit des Druckers sein. Toner auf Polyesterbasis zeigen geringere Emissionen. Als Harze werden ferner Epoxide (Verschnitte), Copolycarbonate oder Polypropylene (Zuschlagstoffe) eingesetzt. Durch das Aufschmelzen des Harzes während des Fixiervorgangs werden die Tonerpartikeln an das zu bedruckende Papier gebunden. Zinnverbindungen werden als Katalysatoren bei der Herstellung von Polyesterharzen verwendet und können als Verunreinigung auch im Toner zu finden sein.

Zur Farbgebung werden Triphenylmethan-, Phthalo-Amin sowie Azopigmente oder Perylene verwendet. Bestimmte Pigmente können Blei, die Ladungssteuerstoffe auch Quecksilber enthalten.

Carrier-Substanzen dienen der Aufladung der Tonerteilchen und optimieren den Transport (Fließigenschaften) des Toners. Sie bestehen primär aus magnetischen Stahl- oder Eisenpartikeln, können aber mit anderen Metallen, vor allem Nickel, verunreinigt sein.

3 Metallanalytik

Bei bestimmungsgemäßem Gebrauch von Laserdruckern und Tonerkartuschen ist keine relevante Freisetzung von Tonerstaub zu erwarten (s. a. Abschn. 7). Demnach ist auch die prozessbedingte Emission metallhaltiger Stäube gering [6]. Allenfalls könnten organische Zinnverbindungen oder Quecksilber aufgrund ihres vergleichsweise hohen Dampfdrucks und ihrer größeren Flüchtigkeit beim Betrieb des Druckers in die Atemluft gelangen. Systematische Untersuchungen zu dieser These liegen allerdings nicht vor.

Während für den normalen Nutzer keine Gefährdungen

durch Tonerstaub zu erwarten sind, könnten Servicetechniker bei der Wartung oder Reinigung von Laserdruckern in direkten Kontakt mit Tonerstaub kommen oder durch Einatmung exponiert sein. Trotz des niedrigen Gefährdungspotenzials, das von Metallen in Tonermaterialien ausgeht, sollten deshalb im Sinne eines weitgehenden Gesundheitsschutzes und auch aus hygienischer Sicht Tonerpulver auf solche (Schwer-)Metalle, die für den Menschen bereits in geringen Mengen toxische, einschließlich kanzerogener Wirkungen zeigen können, untersucht werden.

Bei der Auswahl der zu untersuchenden Stoffe fanden solche Metalle Berücksichtigung, die aus technischen Gründen den Tonern zugesetzt werden (z. B. zinnorganische Verbindungen) oder die herstellungsbedingt und aufgrund vorausgegangener Messungen erfahrungsgemäß als Verunreinigungen im Tonerpulver vorkommen können (z. B. Cadmium, Blei, Nickel, Quecksilber).

In **Tabelle 1** sind die Ergebnisse der Analyse von sieben Tonerpulvern, die den derzeitigen Markt repräsentieren, zusammengefasst.

3.1 Beschreibung der Analysemethoden

Die folgenden Analysenverfahren für Toneruntersuchungen beschreiben die Vorgehensweise im BIA und wurden mit der LGA abgeglichen. Sie entsprechen in weiten Teilen den dort bei Prüfungen zur Vergabe des Prüfsiegels „LGA – schadstoffgeprüft“ [7] üblicherweise angewendeten Methoden.

3.1.1 Bestimmung von Cadmium, Cobalt, Nickel und Blei

Zwei Proben zu je ca. 0,2 bis 0,3 g Tonerpulver werden in zwei Aufschlussgefäße eingewogen, mit je 7 ml 65%iger Salpetersäure versetzt und einem mikrowellenunterstützten Druckaufschluss unterzogen. Nach Beendigung des Aufschlusses werden die beiden Lösungen zusammengegeben, stark eingeeengt und mit Wasser auf ein Volumen von 25 ml aufgefüllt. Diese Lösung wird mittels Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitrohanregung (ETAAS) oder ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS) auf Cadmium, Cobalt, Nickel und Blei untersucht. Aus dieser Lösung lassen sich

Tabelle 1. Metallgehalte in sieben repräsentativen Tonerproben.

Metall	Toner 1	Toner 2	Toner 3	Toner 4	Toner 5	Toner 6	Toner 7
	Einwaage 1 350 mg	Einwaage 980 mg	Einwaage 1 020 mg	Einwaage 1 230 mg	Einwaage 1 120 mg	Einwaage 1 120 mg	Einwaage 1 080 mg
Cadmium in mg/kg	< 0,1	< 0,1	0,24	0,19	0,32	0,361	0,28
Cobalt in mg/kg	10	9,7	21	85	39	9,1	46
Chrom* in mg/kg	170	140	440	330	19	1240	460
Quecksilber in mg/kg	6,2	5,6	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0	< 5,0
Nickel in mg/kg	45	40	84	92	54	37	68
Blei in mg/kg	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	4,0	1,1	1,1
Zinn in mg/kg	57	2,2	2,2	1,3	640	210	1,5

* Cr(VI) war in keiner Probe nachweisbar
Aufarbeitung: Salpetersäure (65 %), Mikrowellendruckaufschluss
Analyseverfahren: ICP-MS

Tabelle 2. Bestimmungsgrenzen und Empfehlungswerte für Metalle.

Prüfparameter	Bestimmungsgrenze in mg/kg	Methode	Empfehlungswert in mg/kg
Cadmium	0,1	ICP-MS	5,0
Cobalt	1,0	ICP-MS	25
Nickel	5,0	ICP-MS	70
Blei	1,0	ICP-MS	25
Quecksilber	0,1	AFS	2,0
Chrom	0,5	ICP-MS	(1,0)*
Chromat (als Chrom)	0,5	UV-VIS	1,0
Zinnorganische Verbindungen (als Zinn)	0,1	ICP-MS	5,0

* bei Unterschreitung dieses Wertes kann die spezifische Bestimmung von Chrom(VI) entfallen

auch weitere Metalle (z. B. Chrom, s. a. Abschn. 3.1.5) bestimmen.

3.1.2 Bestimmung von Quecksilber

Für die Bestimmung von Quecksilber werden 0,2 bis 0,3 g Tonerpulver in ein Aufschlussgefäß eingewogen, mit 7 ml 65%iger Salpetersäure versetzt und einem mikrowellenunterstützten Druckaufschluss unterzogen. Nach Beendigung des Aufschlusses wird mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Aus dieser Lösung kann Quecksilber mittels Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS) oder anderen hinreichend empfindlichen Methoden wie AAS-Hydridtechnik bestimmt werden.

3.1.3 Bestimmung von Chrom und Chromat

Aus der Lösung, die man wie unter Abschn. 3.1.1 beschrieben erhält, wird zunächst Chrom bestimmt. Die Analyse erfolgt mittels AAS nach maximal vier Anreicherungsstufen im Graphitrohr (ETAAS). Sollte die nachgewiesene Konzentration größer als 1 mg/kg ausfallen, so ist eine spezifische Analyse auf sechswertiges Chrom vorzunehmen.

Dazu werden ca. 10 g Tonerpulver mit 100 ml Dikaliumhydrogenphosphat-Lösung (0,1 M) eluiert, filtriert, mit saurer Diphenylcarbazidlösung versetzt und bei 540 nm im Photometer vermessen. Chromate bilden mit Diphenylcarbazid ein rotviolett gefärbtes Innerkomplexsalz (Diphenylcarbazon), dessen Farbintensität proportional zum Chrom(VI)-Gehalt ist.

3.1.4 Bestimmung von Zinn aus zinnorganischen Verbindungen

Die spezifische Bestimmung zinnorganischer Verbindungen bedeutet einen hohen analytischen Aufwand bei häufig unbefriedigender analytischer Richtigkeit [8]. Um den Aufwand und die Kosten für die Analyse möglichst niedrig zu halten, bezieht sich der in Tabelle 2 genannte Empfehlungswert auf die Summe aller organischen Zinnverbindungen, ausgewiesen als Zinn. Das Tonerpulver wird dazu mit Methanol extrahiert. Dieses Extraktionsmittel hat sich zur Analyse organischer Zinnverbindungen bewährt.

Dazu werden ca. 1,5 g Tonerpulver in ein Extraktionsgefäß eingewogen, mit 15 ml essigsäurem Methanol (0,1 %, pH 4,5) versetzt und unter Mikrowelleneinfluss extrahiert. Vor der Analyse werden Teilvolumina filtriert und mit einem ICP-MS-geeigneten internen Standard versehen. Nach vorheriger Kalibrierung mit einer ölgelösten Zinn-Standard-

lösung und identischem internen Standard können die extrahierbaren Zinngehalte mittels ICP-Massenspektrometrie bestimmt werden.

Dieser vereinfachte Ansatz unterscheidet sich grundlegend von der Vorgehensweise bei der LGA, die die zinnorganischen Verbindungen spezifisch bestimmt.

3.2 Grenzwerte und Beurteilungskriterien

Gemäß der Chemikalienverbotsverordnung (ChemVerbotsV) und der Richtlinie 76/769/EWG dürfen in Stoffen und Zubereitungen, die in den Verkehr gebracht werden und zum Verkauf an die breite Öffent-

lichkeit bestimmt sind, krebserzeugende, erbgutverändernde oder fortpflanzungsgefährdende Stoffe der Kategorie 1 und 2 in Einzelkonzentrationen stoffabhängig nicht über bestimmten Höchstkonzentrationen verwendet werden. Für Stoffe, die in Anhang I der Richtlinie 67/548/EWG als krebserzeugend in die Kategorie 1 oder 2 eingestuft und mindestens als giftig (T) und mit dem Gefahrensatz R 45 oder R 49 gekennzeichnet werden oder als erbgutverändernd bzw. fortpflanzungsgefährdend (jeweils Kategorie 1 oder 2) aufgeführt und mit dem R-Satz 46 bzw. R 60 oder R 61 gekennzeichnet werden, gelten die in Anhang I der Richtlinie 67/548/EWG festgelegten Konzentrationen. Falls dieser Anhang keinen spezifischen Konzentrationsgrenzwert enthält, gelten die in der Richtlinie 1999/45/EG festgelegten Konzentrationen von < 0,1 % Massegehalt für die oben bezeichneten krebserzeugenden oder erbgutverändernden und von < 0,5 % Massegehalt für die fortpflanzungsgefährdenden Stoffe.

So dürfen z. B. die zulässigen Einzelkonzentrationen für bestimmte krebserzeugende Nickel- und Chrom(VI)-Verbindungen 0,1 Masse-% (1 000 mg/kg) nicht erreichen, während für einzelne Cobalt- (CoCl_2 , CoSO_4) sowie einzelne Cadmiumverbindungen (CdCl_2 und CdF_2) noch geringere Werte (< 0,01 Masse-% oder 100 mg/kg) festgeschrieben wurden.

Die Autoren der vorliegenden Veröffentlichung schlagen im Rahmen der Tonerprüfung für Cadmium, Cobalt, Nickel und Chrom(VI)-Verbindungen die in Tabelle 2 genannten Empfehlungswerte vor, die sich an der natürlichen Hintergrundbelastung und am technisch Machbaren orientieren und um ein bis drei Größenordnungen unter den oben näher beschriebenen gesetzlichen Grenzwerten liegen [9].

4 Flüchtige organische Verbindungen

Die Analyse verschiedener Toner hat gezeigt, dass Aromaten wie Toluol, Ethylbenzol, Styrol und Xylole häufiger gefunden werden. Auch Benzol konnte in einigen Tonerproben nachgewiesen werden. Da die Aromaten, insbesondere Benzol (krebserzeugender Stoff der Kategorie 1), toxikologisch relevant sind, sollte das Vorhandensein o. g. Stoffe in Tonern spezifisch überprüft werden. Außerdem konnte gezeigt werden, dass im Toner vorhandenes Benzol beim Druckprozess freigesetzt wird [10].

Tabelle 3. Analytische Bedingungen für die Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen.

Desorptionsbedingungen		
Ofentemperatur	180 °C	
Desorptionszeit	30 min	
Desorption Flow (He)	30 ml/min	
Kühlfalle	-30 °C	Zur Desorption auf 300 °C aufheizen
Inlet Split	0 ml/min	
Outlet Split	5 ml/min	
Chromatografische Bedingungen		
Säule	60 m DB-5 MS	
Ofenprogramm	50 °C, mit 5 °C/min auf 200 °C, mit 10 °C/min auf 280 °C (22 min)	
Trägergas (He)	1,5 ml/min	
Injektor	240 °C	
Detektor	270 °C	

Auch andere flüchtige organische Inhaltsstoffe können beim Betrieb des Druckers freigesetzt werden und sollten als Summenparameter (TVOC = Total Volatile Organic Compounds) Berücksichtigung finden.

Das im Folgenden vorgestellte Verfahren dient der Einzelbestimmung von Aromaten, die aus Tonern durch Erwärmung freigesetzt werden können, und von TVOC.

4.1 Bestimmung der flüchtigen organischen Stoffe

Etwa 5 bis 10 mg Tonerpulver werden in einen speziellen PTFE-Einsatz, passend für Thermodesorptionsröhrchen der Fa. PerkinElmer, eingewogen. Das Tonerpulver wird mit möglichst blindwertfreier Glaswatte in dem PTFE-Einsatz fixiert und in der Röhrchenhülle platziert [11]. Anschließend werden die vorbereiteten Proben in einen Thermodesorber gegeben und mittels Gaschromatografie (GC) analysiert. Die analytischen Bedingungen sind in **Tabelle 3** zusammengefasst.

Zur Kalibrierung der spezifisch nachzuweisenden Aromaten werden Tenax-TA-Thermodesorptionsröhrchen mit entsprechenden Lösungen dotiert und analysiert. Alle anderen nicht kalibrierten bzw. nicht identifizierten Stoffe werden mit einer Toluol-Kalibrierung berechnet. Die Werte für einzelnen bestimmte Aromaten und die auf Toluol berechneten Komponenten werden addiert und als TVOC-Wert angegeben.

4.2 Vergleich unterschiedlicher Desorptionsbedingungen

Die Vollständigkeit der Desorption wurde durch dreimaliges 30-minütiges Desorbieren verschiedener Toner bei jeweils 90 °C und 140 °C überprüft. Es zeigte sich, dass eine Desorptionszeit von 30 min ausreichend ist. Um die Abhängigkeit der TVOC-Konzentration von der Desorptionstemperatur zu überprüfen, wurden verschiedene Toner bei jeweils 90 °C, 140 °C und 180 °C desorbiert.

Erwartungsgemäß nahm die TVOC-Konzentration mit steigender Temperatur zu. Demgegenüber war die Zunahme der Aromaten-Konzentrationen mit steigender Desorptionstemperatur nicht gravierend bzw. teilweise gering. Da beim Druckvorgang in Druckern und Kopierern Temperaturen von 120 °C bis 180 °C auftreten können, wurde im Sinne

einer Worst-case-Bewertung 180 °C als Desorptionstemperatur gewählt. Bei der Interpretation der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass diese Temperatur unter Druckbedingungen nur an der Fixierwalze erreicht wird; die Tonertemperatur liegt im Regelfall bei 150 °C, während die Temperatur auf dem Papier normalerweise 100 °C nicht überschreitet.

4.3 Grenzwerte und Beurteilungskriterien

Die hier vorgeschlagenen Empfehlungswerte für die analysierten Stoffe in Tonern sind in **Tabelle 4** angegeben.

Nach der Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) bzw. der Chem-VerbotsV und der EU-Richtlinie 78/769/EWG dürfen Benzol und Zubereitungen mit einem Massengehalt von gleich oder mehr als 0,1 % Benzol mit wenigen Ausnahmen nicht verwendet bzw. in Verkehr gebracht werden.

Benzol ist als erbgutverändernd in die Kategorie M2 eingestuft und gilt als für den Menschen nachgewiesenermaßen krebserzeugende Substanz (K1). Für diese genotoxisch wirkende Verbindung kann kein Schwellenwert angegeben werden, dessen Unterschreitung einen sicheren Schutz vor einer möglichen Krebsentstehung darstellt. Daher wird als Empfehlungswert die Bestimmungsgrenze zugrunde gelegt. Unter Umständen lässt sich die Bestimmungsgrenze noch weiter absenken. Dazu müsste die Reproduzierbarkeit der Benzolwerte von Tonern mit geringeren Benzolgehalten (ca. 0,1 bis 1 mg/kg) überprüft werden.

Tabelle 4. Bestimmungsgrenzen und Empfehlungswerte für flüchtige organische Inhaltsstoffe.

Prüfparameter	Bestimmungsgrenze in mg/kg	Empfehlungswert in mg/kg
TVOC	100	1 000
Benzol	1	1
Styrol	4	40
Toluol	4	40
Ethylbenzol	4	40
Xylole	4	40

Tabelle 5. Organische Inhaltsstoffe in sieben repräsentativen Tonerproben.

Organischer Inhaltsstoff	Toner 1	Toner 2	Toner 3	Toner 4	Toner 5	Toner 6	Toner 7
	Einwaage 10,37 mg	Einwaage 9,35 mg	Einwaage 10,83 mg	Einwaage 10,19 mg	Einwaage 10,27 mg	Einwaage 10,81 mg	Einwaage 10,13 mg
Benzol in mg/kg	< 1	< 1	< 1	4	< 1	1	< 1
Toluol in mg/kg	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	43	< 4
Ethylbenzol in mg/kg	< 4	11	51	7	< 4	7	< 4
<i>m</i> -Xylol in mg/kg	< 4	46	33	< 4	< 4	4	< 4
<i>p</i> -Xylol in mg/kg	< 4	10	7	< 4	< 4	< 4	< 4
Styrol in mg/kg	< 4	14	74	159	< 4	35	< 4
<i>o</i> -Xylol in mg/kg	< 4	88	28	< 4	< 4	< 4	< 4
TVOC in mg/kg	860	1 420	910	580	180	600	> 2 100

Analyseverfahren: Thermodesorption, GC (PE TurboMatrix ATD, PE GC Clarus 500)
Desorptionsbedingungen: Desorptionszeit 30 min, Desorptionstemperatur 180 °C

Der Empfehlungswert für Styrol (40 mg/kg) basiert auf Erfahrungen bisheriger Toneranalysen und repräsentiert den Stand der Technik. Für die Aromaten Toluol, Ethylbenzol und die Xylole, die aus toxikologischer Sicht weniger kritisch zu bewerten sind als Styrol, sind ebenfalls 40 mg/kg als Richtwert vorgesehen.

Die mit dem oben beschriebenen Verfahren ermittelten TVOC-Werte (siehe auch **Tabelle 5**) bisher untersuchter Toner liegen zwischen 180 und 11 000 mg/kg. Da bei der Mehrzahl der Toner die TVOC-Werte kleiner als 1 000 mg/kg sind, scheint dieser Wert technisch einhaltbar und wird daher als Empfehlungswert festgelegt. Der von der LGA vorgeschlagene Wert (300 mg/kg) bezieht sich auf eine andere Messmethodik, bei der mit niedrigeren Temperaturen gearbeitet wird. Daher sind die dort gemessenen TVOC-Werte generell deutlich niedriger als bei dem hier beschriebenen Verfahren.

Für die in Tonern nachweisbaren organischen Inhaltsstoffe liegen bisher nur in begrenztem Umfang Beurteilungswerte vor, die sich auf die Qualität der Innenraumluft beziehen. Von der Kommission Innenraumlufthygiene (IRK) des Umweltbundesamtes ist für die Summe flüchtiger organischer Verbindungen (TVOC) als Ziel für Innenräume ein langzeitiges Mittel von 200 bis 300 µg/m⁵ angegeben, das nach Möglichkeit sogar zu unterschreiten ist. Für Toluol, das in der TRGS 905 als fruchtschädigend (entwicklungsschädigend) in die Kategorie R_{E3} eingestuft ist, hat die IRK einen Richtwert I in Höhe von 300 µg/m⁵ festgelegt, bei dem im Rahmen der Einzelstoffbetrachtung nach gegenwärtigem Kenntnisstand auch bei lebenslanger Exposition keine gesundheitlichen Beeinträchtigungen zu erwarten sind. Für Styrol wurde von der IRK ein entsprechender Wert von 30 µg/m⁵ abgeleitet [12].

Diese Raumluftwerte erlauben nur in sehr begrenztem Umfang Rückschlüsse auf korrespondierende zulässige VOC-Gehalte in Tonern, da das Ausgasungsverhalten der Verbindungen aus Tonern von einer Reihe von Parametern abhängt und die Raumbedingungen zu beachten sind.

Zur Umrechnung von Emissionsraten auf theoretische Innenraumkonzentrationen wurde u. a. im Rahmen der Entwicklung von Vergabekriterien eines Umweltzeichens für Bürogeräte nach RAL-UZ 62, RAL-UZ 85 sowie RAL-UZ 114 [15] vereinfachend der in der ENV 13419-1 [14] beschriebene Modellraum mit 17,4 m⁵ Rauminhalt und einer Luftwechselrate von 0,5 h⁻¹ zugrunde gelegt. In Anlehnung an diesen Prüfstandard können hilfsweise nach Gl. (1) die Innenraumrichtwerte für TVOC und Toluol bzw. Styrol in Emissionsraten (im Gleichgewichtszustand) von 2,61 mg/h bzw. 0,26 mg/h umgerechnet und bei Kenntnis der Tonerzusammensetzung unter der Annahme einer maximalen (100%igen) druck- und kopierbedingten VOC-Ausgasung modellhaft die korrespondierenden Tonerverbrauchsmengen abgeleitet werden.

$$ER = C \cdot Q \cdot V \quad (1)$$

- ER: VOC-Emissionsrate in der Prüfkammer in µg/m⁵
C: VOC-Konzentration in der Prüfkammer in µg/m⁵,
hier: empfohlene Raumluftkonzentration
Q: Luftwechselrate (hier: 0,5 h⁻¹)
V: Prüfkammervolumen (hier: 17,4 m⁵)

Diese betragen bei dieser vereinfachenden Modellrechnung, die ein Worst-case-Ausgasungsverhalten des Tonerstaubs bei jedem Druck- und Kopiervorgang unterstellt, für Toner mit Gehalten < 1 000 mg/kg TVOC bzw. < 40 mg/kg Styrol zulässige Verbrauchsmengen von < 2,61 g/h bzw. < 6,5 g/h. Dabei ist zu beachten, dass andere Emissionsquellen, wie die Werkstoffe der Bürogeräte bzw. weitere Ausstattungsgegenstände im selben Raum, zur Gesamtkonzentration der VOC beitragen können.

5 Sonstige Inhaltsstoffe

Neben den genannten Inhaltsstoffen wurden in der Vergangenheit weitere Stoffe festgestellt worden, die jedoch in

modernen Tonerpulvern keine Rolle mehr spielen sollten. Die Hersteller/Lieferanten von Tonern oder die Recycler von Tonermodulen erklären im Sicherheitsdatenblatt, dass der verwendete Toner kein 1-Nitropyren, kein Benzo[*a*]pyren, keine Azofarbstoffe oder Pigmente enthält, die krebserzeugende Amine freisetzen könnten. Ferner soll im Sicherheitsdatenblatt erklärt werden, dass die Toner keine anderen krebserzeugenden, erbgutverändernden oder fortpflanzungsgefährdenden Stoffe nach TRGS 905 (außer den oben genannten) enthalten.

6 Toxikologische Testverfahren

Nach der bis zum 31. Dezember 2005 gültigen Grundlage für die Umweltzeichenvergabe „Kopierer“ und „Drucker“ (RAL-UZ 62, RAL-UZ 85 [15]) sollen Toner dem Ames-Test unterzogen werden. Bei diesem nach seinem Erfinder benannten Verfahren werden spezielle Bakterienstämme als Indikatoren für eine mutationsauslösende Wirkung der Prüfsubstanz eingesetzt. Bei höheren Organismen können Mutationen zur Aufhebung der Wachstumskontrolle von Zellen im Gewebe führen, wodurch in einem mehrstufigen Prozess schließlich die Ausbildung eines klinisch manifesten Tumors mit Tochtergeschwülsten möglich wird.

Mit dem Ames-Test wird zwar ein äußerst ernst zu nehmender, aber eben nur ein einziger von zahlreichen denkbaren toxikologischen Effekten abgeprüft. Da die Tonerpartikeln in der Regel nicht von den Testbakterien aufgenommen werden, erfasst dieses Verfahren lediglich die mutagene Wirkung der mithilfe des Testmediums aus dem Staubmaterial herausgelösten Substanzen.

Gesundheitsschäden durch schwer lösliche Feinstäube bis hin zur „Staublung“ und zum Lungenkrebs nehmen ihren Anfang aber oftmals in entzündlichen Reaktionen, die weniger durch die chemische Zusammensetzung, als vielmehr durch bestimmte physikalische Eigenschaften der Staubteilchen, wie Partikelgeometrie und Oberflächenstruktur, bedingt sind. Obwohl noch viele Details ungeklärt sind, kann man davon ausgehen, dass bei diesen Prozessen bestimmten Zelltypen in der Lunge, die sich einzelne Staubteilchen einverleiben, eine entscheidende Rolle zukommt. Derartige Mechanismen können mit dem Ames-Test nicht adäquat abgebildet werden.

Daher ist zu überlegen, ob alternativ oder in Ergänzung zum Ames-Test umfassendere biologische Prüfmethode zur Beurteilung von Tonerstäuben eingesetzt werden sollten. Einen Erfolg versprechenden Ansatz scheint uns das „Vektorenmodell“ [16] mit Alveolarmakrophagen aus Meeresschweinchen oder Ratten zu bieten, der in Pilotprojekten bereits an Tonerstäuben erprobt wurde [17; 18]. Alveolarmakrophagen sind frei bewegliche Fresszellen, die durch Aufnahme und Abtransport eingedrungener Partikeln in den unteren Atemwegen eine Reinigungsfunktion ausüben. Zur Abwehr von Mikroorganismen schütten sie zudem Botenstoffe und hochreaktive Substanzen aus, die unter Umständen auch das umgebende Lungengewebe verändern und schädigen können. Mit dem Vektorenmodell können mehrere unterschiedliche gesundheitlich relevante Staubwirkungen auf Makrophagen gemessen werden, die von der Freisetzung aggressiver Sauerstoffverbindungen bis hin zum Absterben der Fresszellen reichen.

7 Staubemission

Im BIA wurden in der Vergangenheit verschiedene Geräte hinsichtlich der Tonerstaubemission untersucht [19]. Bei keinem Drucker oder Kopiergerät konnte eine Staubemission oberhalb der Nachweisgrenze festgestellt werden. Dabei handelte es sich überwiegend um fabrikneue Geräte.

Bei einigen Untersuchungen wurden zwar geringe Staubkonzentrationen [20] in der Luft von Büroräumen mit Druckerbetrieb nachgewiesen, jedoch zeigten sich überwiegend Partikelgrößen von $> 5 \mu\text{m}$ [21]. Das zeigten auch die Korngrößenverteilungen der hier untersuchten Toner (siehe **Tabelle 6**). Damit war der Staub weitestgehend nicht lungengängig. Ferner muss berücksichtigt werden, dass auch andere Quellen, wie z. B. Teppichböden und Akten, zu einer potenziellen Staubbelastung beitragen. Der Staub enthielt im Übrigen keine Schwermetalle. Unterschiede zwischen der Staubbelastung in Büroräumen mit Drucker- oder Kopierbetrieb und Räumen ohne solche Geräte konnten bei Praxismessungen bisher nicht festgestellt werden [22].

Tabelle 6. Korngrößen-Kernbereiche in sieben repräsentativen Tonerproben.

	Korngrößen-Kernbereiche in μm
Toner 1	5 bis 9
Toner 2	5 bis 10
Toner 3	5 bis 15
Toner 4	7 bis 13
Toner 5	4 bis 7
Toner 6	7 bis 12
Toner 7	5 bis 8

Vor diesem Hintergrund erscheint es sinnvoll, für einen vergleichenden Tonertest primär die gasförmigen Emissionen und stofflichen Komponenten zu betrachten.

Zur Reduzierung des alveolengängigen Anteils (A-Staub) in Tonerpulvern sollte der Massenanteil von Partikeln mit einem Durchmesser $< 5 \mu\text{m}$ nicht größer sein als 10 %. Die Einhaltung dieser Anforderung kann durch eine Erklärung des Herstellers unter Angabe der Messmethodik erfolgen. Diese Forderung scheint im Hinblick auf Änderungen im Herstellungsprozess notwendig, da durch das neue Verfahren, bei dem das extrudierte Tonerpulver zusätzlich gemahlen wird, die Teilchengrößen im Mittel kleiner werden [23].

8 Umsetzung

Die beschriebenen chemischen Prüfungen und die zugehörigen Bewertungen werden im Rahmen des BG-PRÜFZERT-Verfahrens vom berufsgenossenschaftlichen Fachausschuss Verwaltung als Prüfmodul „Tonertest“ angeboten. Bei Unterschreitung aller Empfehlungswerte und Vorlage der geforderten Selbstdeklarationen der Hersteller wird durch den Fachausschuss Verwaltung das BG-PRÜFZERT-Zeichen mit dem Zusatz „schadstoffgeprüft“ vergeben. Damit wird dem Anwender ermöglicht, Toner verschiedener Anbieter hinsichtlich ihrer Inhaltsstoffe und möglichen Emissionen zu vergleichen. Sollten sich durch neue technische Entwicklungen bestimmte Messungen künftig als obsolet herausstellen oder kritische Emissionen weiterer Gefahrstoffe auffällig werden, müsste der Kriterienkatalog entsprechend angepasst werden. Die Einbeziehung biologischer Testsys-

teme zur Bestimmung toxikologischer Summenparameter wird als wünschenswert betrachtet, soll aber vorerst nicht obligatorischer Bestandteil der Prüfliste zum Erwerb des

BG-PRÜFZERT-Zeichens sein. Zunächst sollen Erfahrungen zur Validität und Praxistauglichkeit solcher Verfahren gesammelt werden.

Literatur

- [1] VBG-BIA-Projekt „Farbtoner“. Ergebnisse des Messprogramms (Abschlussbericht). Hrsg.: Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz – BIA, Sankt Augustin 2000.
- [2] Hohensee, H.; Flowerday, U.; Oberdick, J.: Zum Emissionsverhalten von Farbfotokopiergeräten und Farblaserdruckern. Die BG (2000) Nr. 11, S. 659-661.
- [3] Rockstroh, J.: Entwicklung einer Prüfmethode und Untersuchungen zur Begrenzung von Emissionen aus Druckern und Kopierern im Rahmen der Umweltzeichenvergabe (Blauer Engel). BAM-Kolloquium, 21. Januar 2004, Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM), Berlin.
- [4] Jungnickel, F.; Kubina, A.: Wie gefährlich sind sie wirklich? Untersuchung von Laserdruckern. LGA Impulse (2002) Nr. 4.
- [5] Macholdt, H. T.: Organische Pigmente für Photokopierer und Laserdrucker. Chem. unserer Zeit (1990) Nr. 24, S. 176-181.
- [6] Link, C.: Toner für Laserdrucker, Außen hui, innen pfui. Öko-Test (2001) Nr. 8, S. 26-29.
- [7] Pressemeldung: Tonerkartuschen mit Zertifikat „LGA – schadstoffgeprüft“. www.lga.de/de/aktuelles/pressemeldung_030410.shtml, (2003).
- [8] Sturgeon, R.; Wahlen, R.: CCQM – P-18 Pilot Study: Tributyltin in sediment. Metrologia 39 (2002), Techn. Suppl., 08003, S. 1-17.
- [9] Jungnickel, F.; Kubina, A.; Patrzek, F.: Schwermetallgehalte in Tonerpulvern. Umweltmed. Forsch. Prax. 7 (2002), S. 289-291.
- [10] Jungnickel, F.; Kubina, A.; Fischer, H.: Benzolemissionen aus Laserdruckern und Kopierern. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 63 (2003) Nr. 5, S. 193-196.
- [11] ATD 400 User's Manual. Hrsg.: PerkinElmer (1998).
- [12] Pflaumbaum, W.; Kleine, H.; Barig, A. et al.: Grenzwerteliste 2003. BIA-Report 2/2003. Hrsg.: Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften (HVBG), Sankt Augustin 2003.
- [13] Jann, O.; Rockstroh, J.; Wilke, O. et al.: Entwicklung einer Prüfmethode und Untersuchungen zur Begrenzung von Emissionen aus Druckern und Kopiergeräten im Rahmen der Umweltzeichenvergabe. Forschungsbericht 20195311/02, UBA-FB 000510. Hrsg.: Umweltbundesamt, Berlin 2003.
- [14] ENV 13419-1: Bauprodukte – Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) – Teil 1: Emissionsprüfkammer-Verfahren. Berlin: Beuth 1999.
- [15] Deutsches Umweltzeichen – Der Blaue Engel (RAL, Sankt Augustin; Umweltbundesamt, Berlin): RAL-UZ 55a: Farbbandkassetten und Toner-Kartuschen (17 Zeichenanwender, 20 Produkte). RAL-UZ 62: Kopiergeräte (12 Zeichenanwender, 81 Produkte). RAL-UZ 78: Umweltgerecht konstruierte Arbeitsplatz-Computer (7 Zeichenanwender, 35 Produkte). RAL-UZ 85: Drucker (8 Zeichenanwender, 42 Produkte).
- [16] Rehn, B.; Rehn, S.; Bruch, J.: Ein neues In-vitro-Prüfkonzept (Vektorenmodell) zum biologischen Screening und Monitoring der Lungentoxizität von Stäuben. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 59 (1999) Nr. 5, S. 181-188.
- [17] Nies, E.; Blome, H.; Brüggemann-Priesshoff, H.: Charakterisierung von Farbtonern und Emissionen aus Farbfotokopierern/Farblaserdruckern. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 60 (2000) Nr. 11/12, S.435-441.
- [18] Möller, A.; Muhle, H.; Creutzenberg, O.; Bruch, J.; Rehn, B.; Blome, H.: Biologische Verfahren zur Abschätzung des Gefährdungspotenzials von Tonerstäuben. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 64 (2004) Nr. 1/2, S. 13-20.
- [19] Smola, T.; Georg, H.; Hohensee, H.: Gesundheitsgefahren durch Laserdrucker? Ergebnisse des VBG-BIA-Projekts Schwarz-Weiß-Laserdrucker. Gefahrstoffe – Reinhalt. Luft 62 (2002) Nr. 7/8, S. 295-301.
- [20] Stellpflug, J.: Verstaubte Technik. Öko-Test (2002) Nr. 2, S. 30-32.
- [21] Ewers, U.: Characterization and toxicological evaluation of toner preparations used in laser printers. Expertise (Draft) September (2000).
- [22] Müller, H.; Wappler, I.: Asthma bronchiale durch Tonerstaub? Merkblatt Tonerstaub. Hrsg.: Landesamt für Soziales und Familie (LASF) des Freistaates Thüringen (2001).
- [23] Schumann, R.: EA-Trockentoner: Neue Partikel für xerografisches Drucken. Publishing Praxis (2002) Nr. 9, S. 70-71.