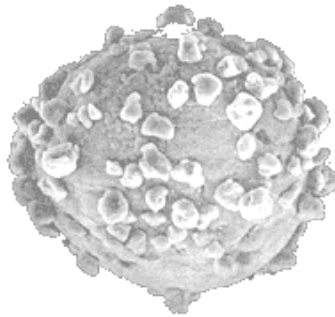


Bewertung der gesundheitlichen Wirkung von Tonerstäuben für Menschen am Arbeitsplatz



Berufsgenossenschaftliches Forschungsinstitut für Arbeitsmedizin

(Direktor: Prof. Dr. Thomas Brüning)

Bürkle-de-la-Camp Platz 1

D-44789 Bochum, Germany

Titel des Projektes: Bewertung der gesundheitlichen Wirkung von Tonerstäuben für Menschen am Arbeitsplatz

Projektkürzel: Toner 01

Schlagworte: Tonerstäube – Gefährdungsanalyse – Arbeitsplatz

Auftraggeber: Verwaltungs-Berufsgenossenschaft (VBG)

Projektleitung (BGFA): Hans-Ulrich Hahn
Dr. Heiko U. Käfferlein,
Prof. Dr. Thomas Brüning

Laufzeit: 01/2006 – 12/2006

Kompetenz-Zentrum: Klinische Arbeitsmedizin Epidemiologie
 Allergologie/Immunologie Toxikologie
 Molekulare Medizin alle Zentren

Projektart: Grundlagenforschungsprojekt
 Angewandte Forschung
 Dienstleistungsprojekt

Projektstatus: laufend abgeschlossen

Verwertbarkeit der Ergebnisse: frei vertraulich

Berichtsform: Zwischenbericht Abschlussbericht

Inhaltsverzeichnis

1.	Verwendete Abkürzungen	4
2.	Zusammenfassung	6
3.	Einleitung	9
3.1	Feinstaub und Tonerstäube	9
3.2	Entwicklung und Funktion von Laserdruckern und Photokopierern	11
3.3	Allgemeine Eigenschaften von Tonern und Tonerpartikeln	12
4.	Wissenschaftliche Erkenntnisse zur Wirkung von Toneremissionen	14
4.1	Generelle gesundheitliche Wirkungen von Fein- und Ultrafeinstaub	14
4.2	Gesundheitsgefahren durch Toneremissionen	17
4.2.1	Einzelfallberichte	17
4.2.2	Kohorten, Fall/Kontroll- und Querschnittsstudien	23
4.2.3	Experimentell-toxikologische Untersuchungen am Menschen	31
5.	Standards zur Messung von Tonerstäuben und –emissionen	34
6.	Toneremissionen und der Vergleich mit Grenzwerten	38
6.1	Grenzwerte zur Beurteilung der Arbeitsplatzexposition	39
6.1.1	Grenzwerte für Feinstaub in Deutschland	39
6.1.2	Grenzwerte für (an)organische Schadstoffe in der Luft	40
6.1.3	Grenzwerte für (an)organische Schadstoffe in Biologischem Material	42
6.2	Toneremissionen und ein Vergleich mit Grenzwerten am Arbeitsplatz	45
6.2.1	Experimentelle Studien	45
6.2.2	Untersuchungen am Arbeitsplatz	54
7.	Toxizität von Tonerstäuben	59
7.1	Untersuchungen <i>in-vitro</i>	59
7.2	Tierexperimentelle Untersuchungen	63
8.	Theoretische Risikoberechnungen	72
9.	Offene Fragen und Forschungsansätze	77
10.	Literatur	79

1. Verwendete Abkürzungen

8-OH-dG	8-Hydroxydeoxyguanosin
A-Staub	Alveolengängiger Staub
AGS	Ausschuss für Gefahrstoffe
AGW	Arbeitsplatzgrenzwert
BAL	Bronchoalveoläre Lavage = Lungenspülung mit isotonischer 0,9%iger Kochsalzlösung
BAT	Biologischer Arbeitsplatz-Toleranzwert
BGIA	Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz
BGW	Biologischer Grenzwert
BLW	Biologischer Leitwert
BMAS	Bundesministerium für Arbeit und Soziales
DMSO	Dimethylsulfoxid
EKA	Expositions-Konzentrations-Äquivalente
E-Staub	Einatembarer Staub
FID	Flammenionisationsdetektion
GC	Kapillargaschromatographie
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
LDH	Laktatdehydrogenase
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MS	Massenspektrometrie
NWG	Nachweisgrenze
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PM	Particulate Matter = Schwebstaub <i>bzw.</i> das atmosphärische Aerosol
PM ₁₀	Teilchen, die einen gröÙenselektierenden Lufteinlass passieren, der für einen aerodynamischen Durchmesser von 10 µm eine Abscheidewirksamkeit von 50% hat
PM _{1,0}	siehe PM ₁₀ , entsprechender Durchmesser 1,0 µm
PM _{0,1}	siehe PM ₁₀ , entsprechender Durchmesser 0,1 µm
ROS	Reactive Oxygen Species = Reaktive Sauerstoffspezies
SBS	Sick-Building-Syndrom

SiO ₂	Siliziumdioxid
TiO ₂	Titandioxid
TNF-α	Tumornekrosefaktor Alpha
T-Staub	Total-Staub
TRK	Technische Richtkonzentration
TVOC	Total Volatile Organic Compounds = Sämtliche flüchtige organische Verbindungen
TWA	Time-Weighted-Average = Amerikanischer Arbeitsplatzgrenzwert
US-EPA	Environmental Protection Agency = US Umweltbehörde
US-OSHA	Occupational Safety and Health Administration = US Arbeitsschutzbehörde
VOC	Volatile Organic Compounds = Flüchtige organische Verbindungen

2. Zusammenfassung

Tonerstäube bestehen zu ca. 90% aus Harzen (*u. a.* Styrolacrylatpolymer) und – im Falle von Farbtonern – zu ca. 5% aus farbgebenden Pigmenten. Der Rest setzt sich aus unterschiedlichen Wachsen, Eisenoxid sowie aus verschiedenen ladungssteuernden und hitzebeständigen Mitteln zusammen, die zusätzlich ein ausgewähltes Fixierverhalten auf Papier aufweisen müssen. Tonerpartikel werden nach dem Schmelzverfahren hergestellt, das heißt die Inhaltsstoffe werden gemischt, miteinander verschmolzen, mechanisch zerkleinert und gesiebt. Das finale Produkt hat eine durchschnittliche Größe von 7 µm. Neben den Tonerpartikeln können auf deren Oberfläche in geringsten Mengen potentiell toxische Verbindungen anhaften *bzw.* auch in freier Form in Tonerstäuben enthalten sein. Dazu zählen die flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffe ('Volatile Organic Compounds', VOC), wie Styrol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol, Phenole, Aldehyde und Ketone aber auch unterschiedliche Karbonsäuren. In Ausnahmefällen konnte auch kanzerogenes Benzol in Tonermaterialien nachgewiesen werden.

In der wissenschaftlichen Literatur liegen derzeit etwa ein Dutzend Einzelfallberichte zu gesundheitlichen Beschwerden nach Toneremissionen vor. Die Betroffenen klagen hier meist über unspezifische Beschwerden, wie Hautjucken und Hautreizung, allergischen Augenreaktionen, Husten, Kopfschmerzen und Atemnot sowie Ausschlag, Verstopfung und Kurzatmigkeit. In denjenigen Fällen, in denen Epikutantests zum Nachweis einer allergischen Reaktion der Beschäftigten gegenüber den verwendeten Tonermaterialien sowie Blutuntersuchungen und teilweise auch Lungenfunktionsmessungen durchgeführt wurden, waren nahezu alle Ergebnisse negativ. Die von den Autoren gezogenen Schlussfolgerungen und Diagnosen wurden auf Basis der subjektiven Beschreibungen und Eindrücke der Beschäftigten gestellt oder retrospektiv mittels eines Fragebogens erfasst. Sie erlauben derzeit keine Herleitung eines ursächlichen, wissenschaftlich nachvollziehbaren Zusammenhangs zwischen einer Tonerstaubexposition und den beobachteten gesundheitlichen Effekten bei den Beschäftigten.

Neben den Einzelfallberichten liegen zusätzlich eine Fall/Kontroll- und eine Querschnittstudie vor, bei denen mehrere Personen hinsichtlich ihrer gesundheitlichen Beschwerden nach Tonerstaubexposition untersucht wurden. Dabei wurde in der Fall/Kontroll-Studie ein positiver Zusammenhang zwischen einer Tonerstaubexposition und dem Auftreten von Sarkoidose bei 540 Afroamerikanern ermittelt. Quantifizierbare, wissenschaftlich objektivierbare Expositionsmessungen einer Tonerstaubemission lagen jedoch für die Studie nicht vor. In der Querschnittstudie an insgesamt 600 gegenüber Tonerstaub exponierten Personen wurde sowohl die einatembare als auch die alveolengängige Staubfraktion in der Luft am Arbeitsplatz durch Personenmessungen sowie stationäre Messungen erfasst. Bei mittleren einatembaren Staubkonzentrationen zwischen 0,06 und 0,2 mg/m³ in der Luft konnten keine Unterschiede hinsichtlich des Auftretens von Atembeschwerden, Lungenfunktionsstörungen oder abnormaler Ergebnisse in Röntgenuntersuchungen der Lunge zwischen Exponierten und Nichtexponierten festgestellt werden.

Wichtig für die Beurteilung einer potentiell gesundheitsschädlichen Wirkung von Tonerstäuben sind die tatsächlich beim Kopier- und Druckvorgang freiwerdenden Toneremissionen. Diese hängen neben der Zusammensetzung des Tonermaterials von unterschiedlichsten Faktoren ab: Kartuschenbauart, Betriebstemperatur, Kopiergeschwindigkeit, Nutzungsdauer der Kopierer, Vorgänge beim Wechsel der Kartuschen. Hierzu gibt es inzwischen viele Untersuchungen. Alle Studien zeigen, dass Kopierer und Drucker während der Benutzung vor allem VOC in die Umgebungsluft emittieren. Die gemessenen Raumlufkonzentrationen sind jedoch um ca. den 100- bis 1000-fachen Faktor unterhalb derzeit gültiger Arbeitsplatzgrenzwerte für die jeweiligen Einzelsubstanzen. Somit befinden sich die gemessenen Konzentrationen nahezu alle im Bereich der Hintergrundbelastung der Allgemeinbevölkerung. Diesen ist der Mensch unvermeidbar über die Umwelt ausgesetzt durch Staubbelaugung in der Wohnung oder durch KfZ-Verkehr- und Industrieemissionen. Damit tritt an Arbeitsplätzen nach jetzigem wissenschaftlichem Kenntnisstand keine zusätzliche Belastung und Gefährdung durch Toneremissionen auf, die eine bereits bestehende umweltbedingte Belastung und Gefährdung übersteigt. Insgesamt kann von einer zusätzlichen Gesundheitsgefährdung bei beruflich exponierten Beschäftigten auf Basis der vorliegenden Messungen an den untersuchten Arbeitsplätzen nicht ausgegangen werden.

Eine gesonderte Betrachtung gilt für Emissionen von kanzerogenen Verbindungen, da für diese bisher keine gesundheitsbasierten Grenzwerte vorliegen. In seltenen Fällen kommt es bei einzelnen Kopierern und Druckern zu Benzolemissionen. Auch hier liegen die gemessenen Konzentrationen im umweltmedizinisch relevanten Konzentrationsbereich: rund 100-fach niedriger als an Arbeitsplätzen mit beruflichem Umgang von Benzol. Einer unwissentlichen Verwendung benzolhaltiger Toner – wenn auch äußerst unwahrscheinlich *per se* – kann jedoch durch die Verwendung von umwelt- und gesundheitsverträglichen Tonern mit Prüfzertifikat vorgebeugt werden, wie dem Umweltzeichen „Der blaue Engel“ oder dem Gütezeichen „BG-PRÜFZERT“.

Da gültige Arbeitsplatzgrenzwerte aufgrund individueller Empfindlichkeiten von Personen kein „Abschneidekriterium“ zwischen „ungefährlichen“ und „gefährlichen“ Konzentrationen darstellen, können in seltenen Fällen trotz einer 100 – 1000-fachen Unterschreitung arbeitsmedizinisch gültiger Grenzwerte bei einem geringen Teil der Beschäftigten das Auftreten gesundheitlicher Beeinträchtigungen im Einzelfall nicht ausgeschlossen werden. Für diese Beschäftigten müssen – außerhalb gesetzlicher Regelungen – individuelle Lösungsansätze gefunden werden. Dazu kann unter Umständen eine bessere Durchlüftung des Büroraumes oder ein Umsetzen des Druckers und/oder Kopiergerätes in einen separaten Raum zählen. Alternativ kann in Ausnahmefällen, speziell bei Druckern und Tonern älterer Bauart, ein Austausch gegen ein modernes und emissionsärmeres Gerät oder der Wechsel des Tonermaterials in Erwägung gezogen werden. Daher ist grundsätzlich beim Auftreten von Beschwerden auch das Alter des Kopierers, sein Wartungszustand und die verwendeten Tonermaterialien zu prüfen.

3. Einleitung

3.1 Feinstaub und Tonerstäube

Die weltweite Diskussion um die Gesundheitsgefährdung durch Umweltbelastungen findet einen ihrer Schwerpunkte in zahlreichen Veröffentlichungen zur Bedeutung von Feinstaub auf die Entstehung von Krankheiten im Bereich der Atemwege und des Herz/Kreislaufsystems als auch systemischer Krebserkrankungen und dem hierdurch verursachten Anstieg der Sterblichkeitsrate generell. Von der Weltgesundheitsorganisation (WHO) durchgeführte und seitens des Bundesumweltministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) veröffentlichte Untersuchungen haben ergeben, dass durch Staubpartikel im Jahr 2000 die durchschnittliche Lebenszeit aller Europäer im Mittel um 8,6 und in Deutschland um 10,2 Monate gesunken ist [1]. Die WHO stellt damit die Wirkung von Partikeln auf die menschliche Gesundheit als eines der gegenwärtig vorrangigen arbeits- und umwelthygienischen Schwerpunktthemen heraus.

Widersprüchliche Veröffentlichungen über die Interpretation der Messwerte zur Bedeutung für die durch Tonerstäube verursachten Gesundheitsschäden am Arbeitsplatz machen daher speziell eine aktuelle Bewertung der zurzeit für diesen Bereich der Feinstaubbelastung verfügbaren Daten notwendig. Die rasante Zunahme der Ausstattung der Arbeitsplätze mit Kopierern und Laserdruckern insbesondere im Bürobereich lässt auf dem Hintergrund der zunehmenden Verunsicherung der Bevölkerung eine wachsende Gesundheitsgefährdung befürchten. Parallel zur technischen Entwicklung der Kopierer und Laserdrucker ging eine zahlenmäßige Steigerung und Verbesserung der Messmethoden einher, die zu einer genaueren Abschätzung der gesundheitlichen Auswirkungen und Kanzerogenität der Tonerstäube bei Personen führten, die direkt oder indirekt diesen Emissionen ausgesetzt sind. Insgesamt sind bisher jedoch nur wenige Kasuistiken und vage epidemiologische Hinweise für die gesundheitliche Gefährdung am Arbeitsplatz verfügbar. Lediglich Tierversuche mit hohen Dosen von Tonerstäuben ergaben Hinweise auf die Entwicklung von entzündlichen Reaktionen bis zum beginnenden fibrotischen Umbau des Lungengewebes (siehe **Kapitel 7. 2**).

Grenzwerte zur Vermeidung von Gesundheitsschäden durch Stäube (und damit auch Tonerstäube) sind aus vielen Ländern bekannt und unterliegen einer ständigen Anpassung an neue Erkenntnisse und verbesserte Messmethoden. Im Jahr 2003 wurde in Deutschland dem ersten Toner-Anbieter durch die Landesgewerbeanstalt Bayern (LGA) das Zertifikat „LGA-schadstoffgeprüft“ verliehen, nach dem die Zertifizierungskriterien (z. B. bestimmte Konzentrationen von Gefahrstoffen im Tonerstaub nicht zu überschreiten) erfüllt wurden. Auch in Zukunft soll eine regelmäßige Überwachung der Einhaltung dieser Voraussetzungen zur Erteilung dieses Zertifikats stattfinden und nach Möglichkeit eine Vergabe an weitere Anbieter überprüft werden [2]. Derartige Maßnahmen und ständige Verbesserungen der Messverfahren mit deren Interpretation für die gesundheitlichen Auswirkungen sind in hohem Maße geeignet, einen sachlichen Umgang mit dem sensiblen Thema einer gesundheitlichen Wirkung von Tonerstäuben zu fördern.

Gegenstand der hier vorliegenden gesundheitlichen Bewertung von Tonerstaubemissionen ist zunächst die Zusammenfassung der vorliegenden wissenschaftlichen Literatur hinsichtlich der beobachteten *bzw.* vermuteten Zusammenhänge zwischen der Exposition gegenüber Toneremissionen und gesundheitlichen Auswirkungen beim Menschen. In einem zweiten Schritt soll die Frage geklärt werden, inwiefern eine **zusätzliche** Belastung durch Toneremissionen *bzw.* den in ihnen enthaltenen Gefahrstoffen am Arbeitsplatz vorliegt, die eine aus der Umwelt vorliegende Belastung und Gefährdung durch die entsprechenden Gefahrstoffen (z. B. Auto- und Industrieabgase, Emissionen und Staubbelastung im Eigenheimbereich, *etc.*) **übersteigt**. Ausschließlich diese zusätzliche Exposition, die über eine unvermeidliche umweltbedingte Belastung hinausgeht, ist von berufsgenossenschaftlicher Relevanz sowohl für die Prävention als auch die Kompensation.

Für die hier vorliegenden Auswertungen werden aus Gründen der bestmöglichen Qualitätssicherung ausschließlich diejenigen wissenschaftlichen Studien herangezogen, die vor Ihrer Veröffentlichung einer unabhängigen gutachterlichen Stellungnahme unterzogen waren (*sog.* „Peer-Review“-Verfahren). Es werden weder Berichte wissenschaftlicher Institutionen von staatlichen Einrichtungen (z. B.

Umweltbehörden) noch Ergebnisse staatlich-öffentlicher Messinstitute (z. B. Landesuntersuchungsämter) zur Evaluierung herangezogen, obwohl davon ausgegangen werden kann, dass auf die Einhaltung von Minimal-Qualitätsstandards geachtet wurde und gleichzeitig eine wissenschaftlich fundierte, objektive Interpretation der ermittelten Daten stattfand. Dieser Bericht wird ebenfalls in einer internationalen Fachzeitschrift mit „Peer-Review-Verfahren“ publiziert und damit einem unabhängigen gutachterlichen Verfahren unterworfen.

3.2 Entwicklung und Funktion von Laserdruckern und Photokopierern

Nach dem heutzutage nicht mehr durchgeführten Nassabzugsverfahren wurde 1937 das Patent zu einem von dem Amerikaner Chester F. Carlson erfundenen Trocken-Kopierverfahren mittels Elektrophotografie angemeldet. 1948 griff die Firma HALOID das Verfahren kommerziell auf und brachte 1949 unter dem neuen Firmennamen „Xerox“ den ersten kommerziellen Kopierer auf Basis dieses Trockenkopierverfahrens auf den Markt. Seit Mitte der 1980er Jahre wurden die bis dahin analogen Kopiervorgänge zunehmend durch digitale Verfahren verdrängt und werden kaum noch angewandt.

Beim Xerox-Kopierverfahren wird nach Aufnahme der Kopiervorlage durch ein photooptisches Verfahren – ähnlich wie beim scannen – die lichtempfindliche, amorphe Selen enthaltende Beschichtung der zentralen Kopiertrommel (einem Aluminiumzylinder) durch eine hohe Spannung mittels Luftionisation positiv aufgeladen. Die selenhaltige Beschichtung stellt bei Dunkelheit einen Isolator dar, während sie bei Belichtung leitend wird. Bei Belichtung entsprechend der Vorlage wird sie daher partiell neutralisiert, so dass die zugeführten Tonerpartikel sich dem Ladungsmuster entsprechend auf der Trommel verteilen. Danach werden die Tonerpartikel durch eine noch höhere zweite Spannungsquelle auf das vorbeigeführte Papier übertragen, bleiben darauf haften und werden dort in einem weiteren Schritt durch Druck und/oder Hitze fixiert.

Das Druckverfahren beim Laserdrucker ist nahezu identisch demjenigen des Photokopierers. Die Unterschiede liegen lediglich darin, dass die zu druckende Information aus einem Computer-Speicher stammt (anstelle eines Papier-Originals),

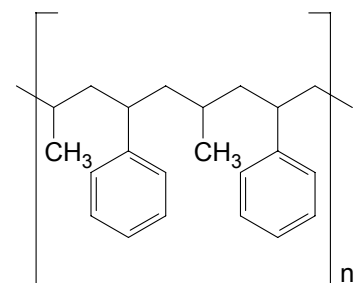
zur Belichtung der selenbeschichteten Aluminiumwalze Laserlicht (statt normales Licht) verwendet wird und diese in der Regel zunächst negativ geladen wird. Mit dem Laserstrahl werden auf der Trommel diejenigen Bereiche belichtet (entladen), die später schwarz werden. An diesen haftet der ebenfalls negativ geladene Toner, während er von allen anderen Bereichen des Zylinders abgestoßen wird. Der Rest verläuft wie beim Xerox-Photokopierverfahren.

3.3 Allgemeine Eigenschaften von Tonern und Tonerpartikeln

Ausgehend von der in **Kapitel 3.2** beschriebenen Funktion eines Kopierers oder Laserdruckers müssen organische Toner bestimmte Anforderungen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, Farbigkeit, elektrostatischen Eigenschaften und dem hitzebasierten Fixierverhalten auf dem Papier erfüllen.

Toner bestehen aus einem Gemisch unterschiedlicher Stoffe. In der Regel sind dies 90% Harze und 5% des eigentlichen farbgebenden Pigments. Der Rest besteht aus Hilfsstoffen wie Wachsen, Eisenoxid (Fe_3O_4) oder ladungssteuernden Mitteln. Bei der Herstellung von Tonern werden sämtliche Bestandteile zu einem Strang verschmolzen (sog. „Schmelzvermischung“). Dieser wird anschließend zu einem Pulver vermahlen, bei dem aufgrund der Ungenauigkeit des Verfahrens zunächst Partikel entstehen, deren Größe sich nicht exakt vorhersagen lässt. Erst im abschließenden Fertigungsprozess werden mittels mechanischer Trennverfahren die passenden Partikel, in der Regel Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von $\sim 7 \mu\text{m}$, hergestellt.

In der Praxis wird als Harz in den meisten Fällen ein Styrolacrylatcopolymer eingesetzt (siehe nebenstehende **Abb. 1**), während Polyester- und Epoxidharze mengenmäßig eher von untergeordneter Bedeutung sind. Im Gegensatz dazu können bei den Farbpigmenten theoretisch alle Arten von organischen und anorganischen Pigmenten verwendet werden, wobei Ungiftigkeit, Licht- und Farbechtheit sowie Hitzebeständigkeit von besonderer Wichtigkeit sind. In den



heutzutage verwendeten Tonern werden daher meist Triphenylmethanpigmente, Perylene oder Azopigmente eingesetzt (**Abb. 2**).

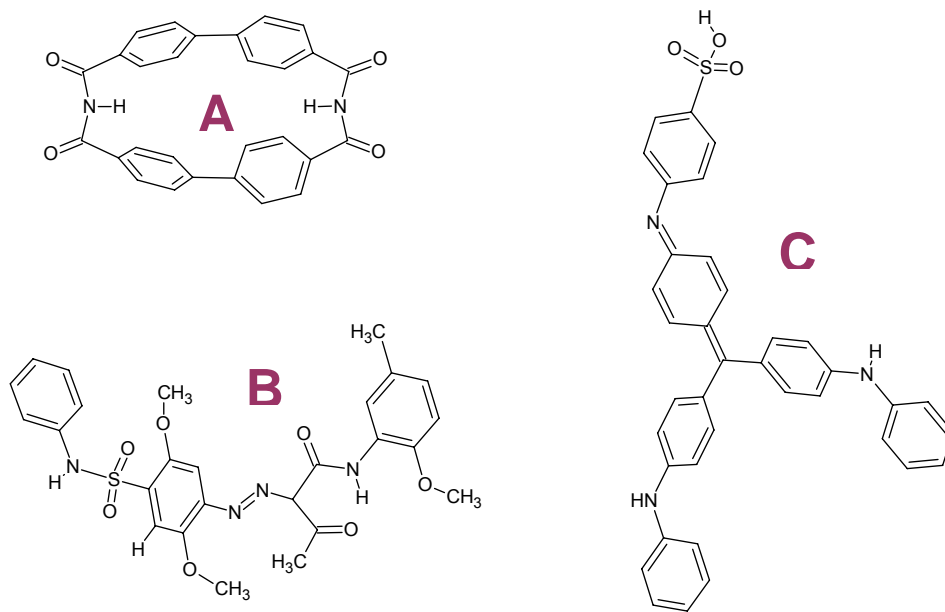


Abb. 2. Grundstoffe organischer Farbpartikel in Tonern: Perylen (**A**), Yellow 97 (Azopigment, **B**) und ein Derivat des Triaminotriphenylmethan (**C**, substituiert mit einer Sulfonsäuregruppe).

Aus chemischer Sicht lässt sich das elektrostatische Aufladungspotential (*bzw.* die triboelektrischen Eigenschaften) der Tonerpartikel am besten über jeweils geeignete Substituenten (z. B. Sulfonsäuregruppen) an den organischen Pigmenten beeinflussen. So kann das reibungselektrische Verhalten der Tonerpartikel über die Bildung unterschiedlich stark positiver oder negativer Aufladungspotentiale gezielt gesteuert werden. Gleichzeitig bedeutet dies jedoch auch, dass es aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Anforderungen an das fertige Produkt *bzw.* dem Kopier- und Druckverfahren auch eine entsprechend große Anzahl an Tonern mit unterschiedlicher Zusammensetzung von derzeit mehr als einem Dutzend verschiedener Hersteller gibt. Dies erschwert generell die Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit gesundheitlicher Effekte von Tonern unterschiedlicher Hersteller. Zugleich ist ein Vergleich der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung von Tonern nur möglich, wenn die dabei angewandten Methoden standardisiert sind und nach Möglichkeit in unterschiedlichen Laboratorien nachvollzogen werden können.

4. Wissenschaftliche Erkenntnisse zur Wirkung von Tonerstäuben

4.1 Generelle gesundheitliche Wirkungen von Fein- und Ultrafeinstaub

Mit ersten Forschungen zur gesundheitlichen Auswirkung von Feinstäuben wurde bereits im Rahmen arbeitsmedizinischer Untersuchungen im 19. Jahrhundert mit der Beobachtung der Staublungerkrankung in der untertägigen Industrie begonnen. Seit 1929 wird die Silikose in Deutschland als entschädigungspflichtige Berufskrankheit anerkannt. Auch in der obertägigen Industrie fanden sich entschädigungswürdige Silikose-Erkrankungen in verschiedenen Industriezweigen, z. B. der Porzellanindustrie und in Gießereien.

Von der Feinstaubkonferenz Berlin im Dezember 2005 berichten Eiden und Mitarbeiter zusammenfassend über Studien, die vermuten lassen, dass Partikel der Größe $PM_{2,5}$ und kleiner eher die Rate von kardiovaskulären Erkrankungen und die Gesamt- sowie Lungenkrebs- und kardiopulmonale Mortalität erhöhen, während Partikel der Größe PM_{10} eher zu Atemwegssymptomen wie (chronischer) Bronchitis und Verschlechterung der Atemwegs-Funktion führen. Auch kann bei Patienten mit allergischem *Asthma bronchiale* Feinstaub wegen Reizung der Atemwege und Erhöhung der Pollenallergenität ein sowohl indirektes als auch direktes Risiko sein [3]. Diese Beobachtungen werden durch bereits vorangegangene Studien und Auswertungen großer Kohorten in der internationalen Literatur bestätigt [4, 5, 6, 7]. Dabei gilt, je kleiner die Partikel sind, desto höher ist aufgrund der relativ größeren Oberfläche ihre Kapazität, tief in die Lunge einzudringen, sich in den unteren Atemwegen (Alveolen) abzuscheiden und *u. U.* sogar – ähnlich dem aufgenommenen Luftsauerstoff – über die Zellmembran in den Blutkreislauf zu gelangen und systemisch verteilt zu werden (Abb. 3). Dementsprechend wird generell zwischen einatembarem Staub (E-Staub) und alveolengängigem Staub (A-Staub) unterschieden. Zusätzlich zum unterschiedlichen Abscheideverhalten in der Lunge und der Möglichkeit, sich im Körper zu verteilen, werden in Abhängigkeit von der Partikelgröße auch entsprechend mehr oder weniger kleinere Substanzen, Pigmente und Luftschadstoffe (z. B. polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe)

an der Partikeloberfläche gebunden und unterschiedlich tief in die Lunge eingebracht bzw. im Körper verteilt [8].

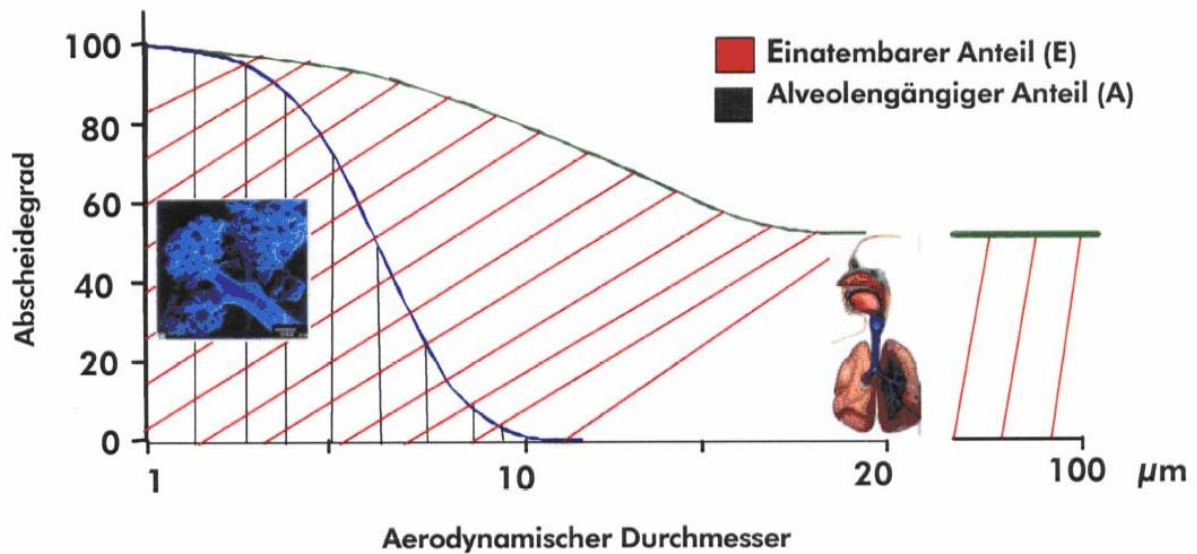


Abb. 3. Abscheidekurve A- und E-Staubfraktion (siehe auch **Kapitel 6.1**, Abbildung aus [9]).

Mit diesen Erkenntnissen lassen sich eine Vielzahl epidemiologischer und toxikologischer Studien interpretieren, die zeigen, dass bei der Entstehung von Lungenkrankheiten nach Inhalation von Feinstaub aber auch bei den dadurch verursachten systemischen Effekten vor allem der Anteil an ultrafeinen Partikeln (Ultrafeinstaub) im Feinstaub und nicht der Feinstaub *per se* von Bedeutung ist [10, 11, 12, 13]. Obwohl der Übergang fließend ist und es keine scharfe Abgrenzung zwischen den unterschiedlichen Partikelgrößen und den durch sie verursachten gesundheitlichen Auswirkungen gibt, lassen sich aus den bisherigen wissenschaftlichen Erkenntnissen dennoch allgemein gültige „Tendenzen“ für den Zusammenhang zwischen Partikelgröße und gesundheitlichen Effekten angeben (**Abb. 4**). Die Frage, ob es für die gesundheitlichen Auswirkungen sowohl von Feinstaub als auch Ultrafeinstaub eine Wirkungsschwelle gibt, *d. h.* ob eine Konzentration für Fein- oder Ultrafeinstaub existiert, unterhalb der diese gesundheitlichen Effekte nicht mehr beobachtbar sind, wird dadurch erschwert, dass derzeit uneinheitliche wissenschaftliche Ergebnisse zur Dosis-Wirkungsbeziehung beim Menschen im Unterschied zu tierexperimentellen Ergebnissen vorliegen.

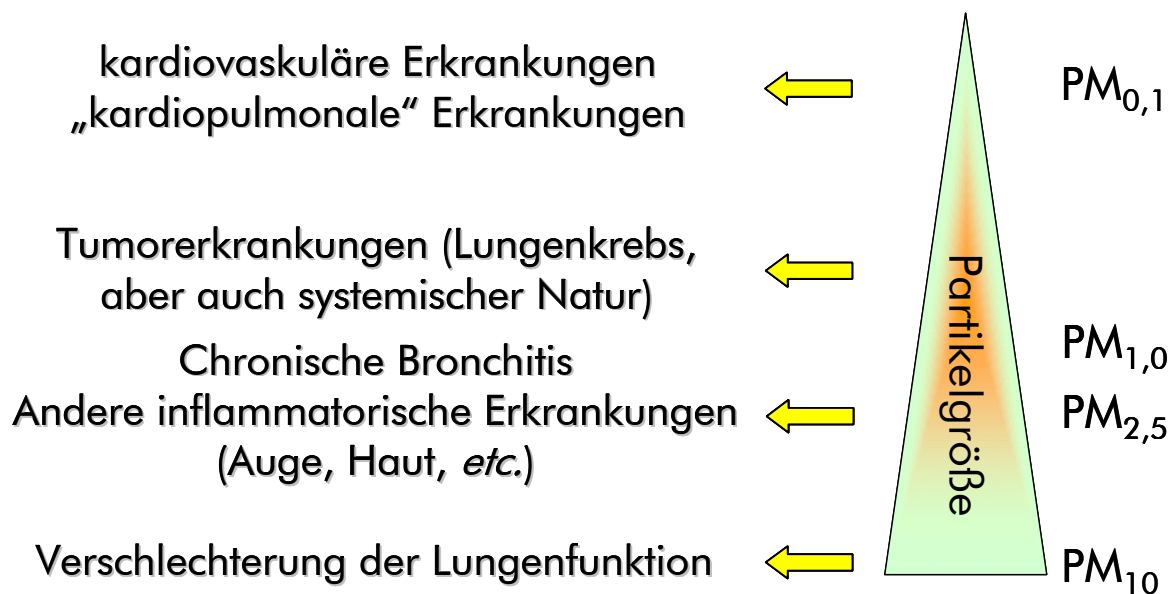


Abb. 4. Gesundheitliche Konsequenzen in Abhängigkeit von der Schwebstaubgröße. Je größer die Partikel sind, desto mehr bleiben die gesundheitlichen Auswirkungen nach Inhalation auf das Primärorgan, die Lunge, beschränkt, während mit zunehmend geringerer Größe auch systemische Effekte beobachtet werden.

Dosis-Wirkungskurven beim Menschen in mehreren Studien aus den USA und Spanien zeigen, dass zwischen PM_{10} und $PM_{2,5}$ ein linearer Zusammenhang mit der Gesamtsterblichkeitsrate bis hinab in den Konzentrationsbereich von $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ besteht [6, 14, 15]. Dies deutet auf das Nichtvorhandensein einer Wirkungsschwelle hin. Im Gegensatz dazu lassen Tierversuche erkennen, dass es bei Expositionen gegenüber Feinstaub einen Grenzwert für (pro)inflammatorische Prozesse verursacht durch Ultrafeinstaub gibt [16]. Zusätzlich zeigen Tierversuchsergebnisse, dass beim Übergang von Feinstaub zum Ultrafeinstaub die Anzahl der Partikel oder deren Oberfläche bessere Parameter zur Abschätzung einer gesundheitlichen Gefährdung sind als die Partikelmasse und –größe [17, 18, 19]. Aufgrund der unterschiedlichen Endpunkte in den bisher durchgeführten Studien (Gesamtsterblichkeit beim Menschen vs. proinflammatorische Prozesse im Tierversuch), unterschiedlicher Expositionsszenarien ($PM_{2,5}$ vs. $PM_{0,1}$ u. a.) und Auswertestrategien (Partikelanzahl vs. –größe vs. –oberfläche oder vs. –masse) können derzeit keine allgemein gültigen Schlussfolgerungen gezogen werden. Vor dem Hintergrund der generellen Bedeutung humantoxikologischer Untersuchungen sind Untersuchungen am Menschen im Vergleich zum Tierversuchsergebnis jedoch als insgesamt höher

einzuschätzen. Hier sollte sich in Zukunft die Forschung auf (pro)inflammatorische Prozesse in der Lunge fokussieren und definierte Standards für die Auswertung der Studien entwickeln.

4.2 Gesundheitsgefahren durch Toneremissionen

Mit einer durchschnittlichen Größe von 7 μm von Tonerstaub sind die in Tonermaterialien eingesetzten Partikelgrößen im Bereich zwischen $\text{PM}_{2,5}$ und PM_{10} . Unter Berücksichtigung, dass Feinstaub dieser Größenordnung teilweise alveolengängig ist (siehe [Abb. 3](#)), sollten gesundheitliche Effekte nach Exposition gegenüber Tonerstaub eher im Bereich der unteren Atemwege in Form einer *u. U.* erst nach Jahren zu beobachtenden (chronischen) Bronchitis oder der allgemeinen Verschlechterung der Lungenfunktion beobachtet werden. Systemische Effekte, z. B. kardiopulmonale Erkrankungen aber auch eine Erhöhung der Lungenkrebsrate oder anderer systemischer Tumorerkrankungen durch Tonerstaub, die eher mit Partikelgrößen zwischen $\leq\text{PM}_{0,1}$ und $\text{PM}_{1,0}$ assoziiert sind, können daher nicht erwartet werden. Da Tonermaterialien jedoch einer ständigen Änderung unterliegen und technisch an neue Bedürfnisse angepasst werden, muss in Zukunft überprüft werden, inwiefern sich die Partikelgröße von Tonermaterialien und die damit verbundenen gesundheitlichen Auswirkungen ändern.

4.2.1 Einzelfallberichte

Hinsichtlich einer Gefährdung durch Tonerstäube veröffentlichte **Tencati und Novey (1983)** im Rahmen einer Kasuistik den vermuteten Zusammenhang einer Entzündung von Blut- und Lymphgefäßen (*Angiitis*) der unteren Extremitäten bei einer 53-jährigen Photokopier-Arbeiterin mit den freigesetzten Dämpfen beim Kopiervorgang [20]. Der Photokopierer war dabei an ihrem Arbeitsplatz im Fußbereich installiert, wobei die abgestrahlten Dämpfe über ihren Kopf hinweg abgeleitet wurden. In nachstellenden Untersuchungen mit der Beschäftigten wurde von den Autoren Behensäure^a als möglicherweise verursachendes Agens identifiziert. Diese war jedoch nicht Bestandteil des Toners *bzw.* der Toneremission sondern Bestandteil des Kopierpapiers (*bzw.* des bei seiner Herstellung benutzten

Wachses) und wurde beim Fixiervorgang freigesetzt. Die Autoren schlussfolgerten, dass die Aufnahme über die Lunge als wahrscheinlichste Expositionsroute im beschriebenen Fall anzunehmen ist und die Gefäßentzündung der Haut durch diesen Stoff verursacht wurde. Der Fall wurde kontrovers in der wissenschaftlichen Fachliteratur diskutiert [21, 22], da für Behensäure ein derartiger gesundheitlicher Effekt bisher grundsätzlich nicht beschrieben war und dementsprechend der verursachende Mechanismus im Unklaren blieb. Zusätzlich konnten Hautbiopsien und Immunkomplex-Assays bei der Beschäftigten keine Typ-III-Immunität bestätigen und die Lungenfunktion sowie die Röntgenuntersuchung der Lunge zeigten keinerlei Auffälligkeiten. Darüber hinaus kam hinzu, dass während der nachstellenden Untersuchungen keine quantitativen Analysen hinsichtlich der Emission von Behensäure aus dem verwendeten Kopierpapier durchgeführt wurden und damit keine Arbeitsplatzmessungen vorlagen, die eine objektive Beurteilung der freigesetzten Schadstoffmenge erlauben würden. Zusammenfassend konnte damit kein wissenschaftlich nachvollziehbarer Zusammenhang zwischen der beobachteten Gefäßentzündung der Haut und den freiwerdenden Dämpfen (aus dem verwendeten Papier) während des Kopiervorgangs gefunden werden.

Ein aus klinischer Sicht gut dokumentierter Einzelfallbericht einer Sensibilisierung und Irritation im Bereich des Kehlkopfes begleitet von einem Engegefühl und Husten beschreiben **Selner und Staudenmayer (1985)** bei einer 53-jährigen Büroangestellten, welche die beschriebenen Symptome auf die Emissionen eines in der Nähe stehenden Kopiergerätes zurückführte [23]. Nachdem zunächst sowohl eine routinemäßige Untersuchung als auch die pulmonalen Funktionen keine Auffälligkeiten aufwiesen, wurden – geblindet – Provokationstests mit den verwendeten Papier- und Tonermaterialien durchgeführt. Diese führten bei der Beschäftigten zu reproduzierbaren Effekten hinsichtlich der beschriebenen Symptome. Analoge Provokationstests mit gefälschten, *d. h.* durch die Büroangestellte in Wirklichkeit am Arbeitsplatz nicht eingesetzten Materialien, ergaben negative Testergebnisse. Faseroptische Untersuchungen des Kehlkopfes ergaben krampfartige Kontraktionen der Kehlkopfmuskeln ausschließlich bei Exposition gegenüber den verwendeten Tonerchemikalien. Die bei der Beschäftigten durch Toneremissionen verursachten gesundheitlichen Beeinträchtigungen konnten

^a Docosansäure, eine Fettsäure

durch das Versetzen des Kopiergerätes in eine besser durchlüftete Umgebung unterbunden werden. Von den Autoren wurden jedoch keine Umgebungsmessungen der tatsächlich vorhandenen Emissionen durchgeführt, so dass die Konzentrationen, die zu der beobachteten Beeinträchtigung bei der Beschäftigten führten, nicht bekannt sind.

Yassi und Warrington (1988) präsentierten eine weitere Kasuistik zu einer möglichen allergischen Augenreaktion bei einem 25 Jahre alten Mann während des beruflichen Umgangs mit Tonern [24]. Weitere begleitende Symptome waren allgemeiner und unspezifischer Natur (z. B. Kopfschmerzen, Müdigkeit, Angstgefühl, verstopftes Gefühl der Nase, etc.), jedoch trat nach Angabe des Beschäftigten jeweils am Wochenende und während des Urlaubs eine Besserung der Symptomatik auf. Die Beschwerden konnten jedoch nicht objektiviert werden. So waren die Ergebnisse der Blutuntersuchungen, IgE-Werte und die Lungenfunktion im Referenzbereich. Epikutantests mit dem verwendeten Tonerpulver, seinen teilweise bekannten Einzelsubstanzen aber auch anderer Materialien mit denen der Beschäftigte beim Umgang oder Reinigen des Photokopierers zu tun hatte, ergaben negative Ergebnisse hinsichtlich einer allergischen oder andersartig gesundheitlich relevanten Reaktion. Die negativen Tests wurden nach Einschätzung eines hinzugezogenen Dermatologen auf das Fehlen relevanter Antigene im Testmaterial zurückgeführt. Dies ist jedoch anzuzweifeln, da der Beschäftigte – wenn auch nicht gegenüber den Einzelsubstanzen – zumindest gegenüber dem verwendeten Tonerpulver eine Reaktion hätte zeigen müssen. Insgesamt blieb aufgrund des beschriebenen Zusammenhangs zwischen dem Fehlen der Effekte am Wochenende und im Urlaub, der Verdacht einer arbeitsplatzbezogenen Ursache für die Symptome bestehen. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Beschwerden zwar arbeitsplatzbedingt waren, aber eine allergische Reaktion auf Tonerstaubemissionen nicht objektiviert werden konnte.

Galun und Rubinow (1989) beschreiben den Fall eines 35-jährigen Mediziners mit brennendem Gefühl auf der Zunge, so dass scharf gewürzte bzw. salzige Speisen nicht gegessen werden konnten. Zu diesem Fall wurden von insgesamt vier Kollegen vier unterschiedliche Diagnosen gestellt: „oberflächliches Geschwür und Papillenentzündung der Zunge“, „Herpes simplex der Zunge“, „Entzündung der

Mundschleimhaut“ und „Hypersensitivitätsreaktion der Zunge“ [25]. Der Beeinträchtigte erinnerte sich dabei, wenige Tage vor Auftreten der Beschwerden mehrere Artikel kopiert, gezählt und geheftet zu haben. Dabei habe er nach seinen eigenen Angaben ca. 150 Mal seine Zunge im Wechsel angefeuchtet und mit dem frisch kopierten Papier und damit Tonermaterial in Berührung gebracht. Aufgrund dieser Gegebenheit stellte er sich im Anschluss die Selbstdiagnose einer „Kontaktpapillenentzündung“ verursacht durch Tonermaterial. Weitere Angaben, z. B. über den verwendeten Toner *etc.* lagen seitens der Autoren nicht vor.

Skoner und Mitarbeiter (1990) schildern den Fall eines seit 21 Jahren bei einer Versicherung angestellten 51-jährigen Sachbearbeiters, der in mehreren Fällen nach *bzw.* während des Druckens von Dokumenten im Rahmen eines 1987 neu installierten Computerarbeitsplatzes *inkl.* Laserdrucker über eine allergische Rhinitis und Kopfschmerzen klagte [26]. In zwei akuten Fällen – nach dem Stapeln frisch gedruckten Papiers als auch beim Lesen neben einem eingeschalteten und arbeitenden Drucker – konnte bei dem Beschäftigten eine nasale Reaktion mittels Rhinomanometrie objektiviert werden. Der nasale Atemwegswiderstand war dabei im Vergleich zum Ausgangswert 3- *bzw.* 4-fach erhöht. Die Beschwerden traten nach Angaben der Autoren nur in Gegenwart von im Betrieb befindlichen Druckern auf, während keine Beschwerden bei zwar eingeschalteten, aber nicht druckenden Geräten festgestellt werden konnten. Die Autoren führen die festgestellte Rhinitis auf die Emission von VOC aus Styrol-Butadien-Harztonern zurück. Eine Messung von VOC fand im Rahmen der Untersuchungen jedoch nicht statt, so dass keine Aussagen über die Höhe und Art der Exposition getroffen werden konnten.

Eine weitere Kasuistik liegt von **Gallardo und Mitarbeitern (1994)** vor [27]. Die Gruppe beschreibt eine Patientin, die nach ca. 6-jähriger Belastung mit Tonerstaub aus Fotokopiergeräten, über produktiven, nicht eitrigen Husten, Kopfschmerzen und Atemnot klagte. Unter einer Beobachtung über 12 Monate zeigte sich radiologisch eine Verschlechterung eines diffusen interstitiellen, mikronodulären Musters, sowie spirometrisch eine Einschränkung der Lungenfunktion. In Gewebeproben fanden sich pigmenthaltige Makrophagen. Elektronenmikroskopisch wurde Eisen und Silizium sowohl im Tonerstaub als auch in den Bronchialepithelzellen der Lunge gefunden. Oral verabreichte Kortikosteroide zeigten keine Verbesserung der radiologischen

Veränderungen oder der Lungenfunktion. Die Autoren diagnostizierten auf Basis dieser Ergebnisse bei der Patientin eine Siderosilikose aufgrund von Tonerstaub. Dieser Fallbericht ist eine der wenigen Studien, bei der eine objektivierbare Einschränkung der Lungenfunktion beobachtet werden konnte. Dennoch ist aus wissenschaftlicher Sicht auch diese Studie aufgrund der fehlenden quantitativ objektivierbaren äußere Belastung der Patientin mit Tonerstaub sowie der fehlenden Messung von Konfoundern (z. B. außerberufliche Expositionen gegenüber Tabakrauch, etc.) nicht geeignet, zur Etablierung eines Zusammenhangs zwischen einer Tonerstaubexposition und den beobachteten gesundheitlichen Effekten (hier Siderosilikose) beizutragen.

Der Fall einer mediastinalen Lymphadenopathie und granulomatösen Pneumonitis mit ebenfalls eingeschränkter Lungenfunktion wurde durch **Armbruster und Mitarbeiter (1996)** bei einem 39-jährigen Beschäftigten nach Exposition gegenüber Tonerstäuben beschrieben [28]. Die histologische Untersuchung von Proben der Lymphknoten und der Lunge sowie Experimente an Staubproben des von dem Beschäftigten im Rahmen seiner Tätigkeit bei einem Nachrichtenmagazin verwendeten Toners zeigte in allen Proben das Vorhandensein von Kupfer. Auf Basis des zwei Jahre zuvor publizierten Fallberichtes von Gallardo und Mitarbeitern [27] sowie der vorher in der Literatur beschriebenen Zusammenhänge zwischen einer Exposition gegenüber Metallpartikeln (*inkl.* Kupfer) und dem Entstehen einer granulomatösen Pneumonitis [29] und Lymphadenopathie nach chronischer Exposition gegenüber Beryllium [30], schlussfolgerten die Autoren, dass beim vorliegenden Beschäftigten die entsprechenden Erkrankungen nach Exposition gegenüber Kupfer aus dem Tonerstaub verursacht wurden. Der beschriebene Fall wurde durch Wieriks sowie Armbruster und Mitarbeiter nochmals abschließend diskutiert [31, 32]. Dabei wurde festgestellt, dass in einem größeren Teil der Lungenproben neben Kupfer auch die im Toner enthaltenen Eisen- und Siliziumpartikel gefunden werden konnten, andererseits der Beschäftigte nur sporadisch Umgang mit Tonern während seiner Arbeitszeit hatte und andere Angestellte – trotz ähnlicher Expositionsverhältnisse – nicht erkrankt waren oder ähnliche Symptome zeigten. Aufgrund dieser widersprüchlichen Aussagen und der Tatsache, dass keine Arbeitsplatzmessungen vorlagen, konnte letztendlich die

Fragen über den ursächlichen Zusammenhang der Erkrankung und einem Umgang mit Tonern auch in diesem Fall wissenschaftlich nicht objektiv geklärt werden.

Zina und Mitarbeiter (2000) beschreiben den Fall eines 30-jährigen Beschäftigten mit Juckreiz auf der Haut, den Armen sowie am Oberkörper- und im Gesichtsbereich nach Photokopiertätigkeiten [33]. Diese Tätigkeiten wurden für „wenige“ Stunden pro Tag an „wenigen“ aufeinander folgenden Tagen der Woche durchgeführt, wobei die Symptome in der Regel einen Tag nach Beginn der Arbeiten auftraten und im Laufe einer Woche nach Beendigung nicht mehr feststellbar waren. Epikutantests ergaben eine positive Reaktion für Formaldehyd und Quaternium-15, einem industriell verwendeten Stoff, der in der Lage ist, Formaldehyd freizusetzen und in unterschiedlichen Materialien, Kosmetika und Medikamenten als Inhaltsstoff verwendet wird. Da der Hersteller (jedoch ohne Angaben von Mengen bzw. technischen Gründen) die Verwendung von Quaternium-15 als Tonerinhaltsstoff bestätigte, schlussfolgerten die Autoren, dass der Beschäftigte allergisch auf die freiwerdenden Dämpfe von Formaldehyd und Quaternium-15 während der Photokopierarbeiten reagierte. Jedoch wurden keine Arbeitsplatz-Messungen durchgeführt, die Ergebnisse der Epikutantests mit dem verwendeten Tonermaterial waren zweifelhaft („doubtful reaction“) und die Autoren wiesen darauf hin, dass der Beschäftigte die ihm aufgetragenen Photokopierarbeiten nur mit Widerwillen erfüllte. Vor diesem Hintergrund und der Tatsache, dass Formaldehyd und Quaternium-15 auch in Kosmetika und Medikamenten verwendet wird [34, 35], konnte die Ursache der Symptome nicht zweifelsfrei geklärt werden.

Mit den oben beschriebenen Studien liegen derzeit etwa ein Dutzend Fallberichte in der „Peer-Review“-Literatur zu einem möglichen Zusammenhang zwischen einer Exposition gegen Tonerstaubemissionen und möglichen gesundheitlichen Effekten vor. Die primär zu erwartenden chronischen gesundheitlichen Effekte einer Tonerstaubemission, u. a. die Verschlechterung der Lungenfunktion oder das Auftreten einer (chronischen) Bronchitis nach längerer Exposition, konnten dabei nur vereinzelt festgestellt werden. Die Symptome waren eher akuter Natur, z. B. einer allgemein inflammatorischen bzw. allergischen Reaktion der Haut oder der Augen. Diese sind prinzipiell zwar nicht nach Tonerstaubexposition auszuschließen, jedoch konnte aufgrund negativer Ergebnisse in immunologischen Testverfahren kein

wissenschaftlich nachvollziehbarer Zusammenhang zu einer Tonerstaubemission gefunden werden. Die jeweiligen Diagnosen wurden lediglich anhand der Beschreibungen des *bzw.* der Beschäftigten gestellt und der Tatsache, dass die Beschwerden am Wochenende *bzw.* während Urlaubszeiten nicht auftraten. Diese Ergebnisse lassen die Schlussfolgerung zu, dass bei den jeweils Beschäftigten zwar arbeitsbedingte Beschwerden, aber keine objektivierbaren Assoziationen mit Toneremissionen vorlagen. Aufgrund fehlender Arbeitsplatzmessungen und relevanter klinischer Untersuchungen konnten in den beschriebenen Fallbeispielen die Ursachen der Erkrankungen nicht zufrieden stellend geklärt werden.

4.2.2 Kohorten, Fall-/Kontroll- und Querschnittsstudien

Inwiefern die in den Einzelfallberichten beschriebenen Symptome tatsächlich auf Emissionen von Druckern und Kopiergeräten zurückzuführen sind, lässt sich nur durch größere epidemiologische Studien am Menschen nachweisen. Neben den beschriebenen Einzelfall-Studien (**Kapitel 4.2.1**) wurde die wissenschaftliche Literatur dementsprechend auch nach Studien durchsucht, die eine größere Anzahl an Beschäftigten ($n \geq 1$) hinsichtlich eines Zusammenhanges zwischen einer Tonerstaubexposition und möglichen Gesundheitsgefahren untersuchten. Dabei wurde auch in einzelnen Studien zum „Sick-Building-Syndrom“ (SBS) die Assoziationen zwischen dieser Erkrankung und dem Vorhandensein *bzw.* der Verwendung von Druckern und Kopiergeräten in Bürogebäuden untersucht. Hierbei konnte durch **Skov und Mitarbeiter (1989)** in einer Studie zum Einfluss von psychosozialen Faktoren, persönlichen Eigenschaften und beruflichen Ursachen hinsichtlich des Vorkommens des „Sick-Building-Syndromes“ ein statistisch signifikanter Einfluss des Innenraumklimas und der Photokopiertätigkeit mit dem Vorliegen einer Schleimhautreizung der Atemwege bei insgesamt 3507 ausgewerteten Beschäftigten gefunden werden [36]. Aufgrund des großen Einflusses anderer Faktoren, z. B. der Fußbodenbeläge, der generellen Anzahl an Büroarbeitsplätzen, dem Alter des Gebäudes, der Belüftung und vor allem auch der generellen Unzufriedenheit mit den Vorgesetzten und des Arbeitsklimas, können trotz der Größe der Studien keinerlei validen und spezifischen Schlussfolgerungen hinsichtlich gesundheitlicher Beschwerden von Toneremissionen durch Kopiergeräte und Drucker gezogen werden [37]. Zusätzlich werteten die Autoren lediglich

Antwortschreiben von Beschäftigten aus, die einen auszufüllenden Fragebogen an die Autoren der Studie zurücksandten. Da hierbei die indirekte Gefahr einer Beeinflussung der Studienergebnisse besteht (es melden sich eher erkrankte als gesunde Personen) ist ein derartiges Studiendesign generell weniger geeignet, gesundheitliche Effekte und deren Ursachen zu untersuchen. Auch Fall/Kontrollstudien, die auf Basis von Fragebögen retrospektiv die Assoziationen zwischen der Photokopiertätigkeit und dem Vorliegen eines SBS untersuchen [38], liefern hier keine ausreichenden wissenschaftlich objektivierbaren Daten, da die Expositionsseite, *d. h.* die Erfassung der Toneremission, nicht adäquat und spezifisch untersucht wurde. Damit sind ausschließlich diejenigen Studien als adäquat anzusehen, die sich von Beginn an mit der spezifischen Fragestellung der gesundheitlichen Effekte von Toneremissionen befassen.

Jensen und Roed-Petersen (1979) beschrieben hierzu erstmals Augen- und Kopfschmerzen bei Postbediensteten, in deren Büroraum ein Photokopiergerät stand, das nassen Toner zum Druckvorgang benutzte [39]. Zusätzlich klagten die Beschäftigten über Hautjucken und Hautreizung. Die Autoren erwähnten dabei eine Symptomverbesserung unter Expositionsminde rung *bzw.* kompletten Expositionsentzug bei den entsprechenden Beschäftigten. Sie schlussfolgerten, dass somit der Verdacht einer arbeitsbezogenen Ursache für die geklagten Beschwerden bestand. Beim ersten Ausbruch der Beschwerden waren zunächst 24 Postbedienstete in einer Dienststelle betroffen. Die durchgeführten Epikutantests mit einer Reihe der in den fraglichen Tonern eingesetzten Einzelsubstanzen *bzw.* optischen Aufhellern im Papiermaterial verliefen jedoch sämtlich negativ. Gleichzeitig waren die Beschwerden unabhängig von der Anwendung fluoreszierenden Lichts während bestimmter Arbeiten, so dass eine Kontaktsensibilisierung gegenüber photochemisch aktivierten Toner- und Papierbestandteilen ausgeschlossen werden konnte. Die verwendeten Bau- und Reinigungsmaterialien in der Dienststelle waren laut Angaben der Autoren von „Standardqualität“ und vergleichbar mit den Materialien in anderen Dienststellen, bei denen keine Beschwerden bei den Beschäftigten auftraten. Insgesamt blieben die Ursachen für die Beschwerden im Unklaren, obwohl einige Postbedienstete aufgrund ihrer Beschwerden die Arbeitsstelle verlassen mussten. Der zweite Ausbruch mit nahezu identischen gesundheitlichen Beschwerden wie in der ersten Gruppe wurde bei mehreren

Beschäftigten (Anzahl unbekannt) zwei Jahre später auch in weiteren Dienststellen beobachtet. Dabei fiel wiederum auf, dass in allen betroffenen Ämtern jeweils Photokopierer mit Nasstonern verwendet *bzw.* kurz vorher installiert worden waren und diese gleichzeitig in schlecht belüfteten Räumen betrieben wurden. Gaschromatographische Analysen der Umgebungsluft zeigten nach Angabe der Autoren die Emission von potentiellen Gefahrstoffen sowohl beim Betrieb als auch im Leerlauf der Photokopierer, wobei keine näheren Angaben zur Identität der Emissionen durch die Autoren gemacht wurden. Die praktische Umsetzung der auf den Tonermaterialien und Photokopierern bereits aufgedruckten Bedienungs- und Warnhinweise, die Toner und Photokopiergeräte nicht in schlecht belüfteten Räumen einzusetzen, wurden daraufhin umgesetzt und führten zum Verschwinden sämtlicher gesundheitlicher Beschwerden bei den Beschäftigten. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass in dem hier vorliegenden Fall Photokopierer *bzw.* deren Emissionen als ursächlich für die gesundheitlichen Beschwerden der Mitarbeiter verifiziert werden konnten. Die gesundheitlichen Folgen waren jedoch der Nichtumsetzung der vorgeschriebenen Bedienungs- und Warnhinweise anzurechnen und nicht einer Gesundheitsgefährdung durch Toneremissionen *per se*.

Tsunoda und Mitarbeiter (1984) untersuchten 41 staub- und ozonexponierte Beschäftigte sowie 37 nichtexponierte Kontrollpersonen in einem Betrieb zur Herstellung von Photokopiergeräten hinsichtlich ihrer Unterschiede zu Ergebnissen der Röntgenuntersuchungen der Lunge, der Lungenfunktion sowie weiterer klinischer Parameter [40]. Gleichzeitig wurden auch die Konzentrationen an einatembarem Staub, Gesamtstaub als auch Ozon gemessen. VOC *bzw.* TVOC wurden nicht erfasst. Die Gesamtstaubkonzentrationen wurden zu 0,2 – 2,0 mg/m³ bestimmt mit einem einer einatembaren Staubfraktion von 0,1 – 1,0 mg/m³. Die Konzentrationen an Ozon betrugen 0,008 – 0,12 mg/m³. Mit Ausnahme der Röntgenuntersuchungen, die nach japanischen Standards zur Einstufung von Pneumokoniosen bei den exponierten Personen einen höheren Anteil an rundlichen und unregelmäßigen Fleckschatten der Kategorie 0/1 und 1/0 zeigten – konnte in keinen weiteren Tests, weder bei der Lungenfunktion noch bei Blutuntersuchungen, Unterschiede zwischen beiden Kollektiven festgestellt werden. Keiner der Arbeiter zeigte klinische Anzeichen einer Erkrankung, die in irgendeiner Form einer Behandlung bedurft hätten. Die Autoren nahmen die festgestellten Unterschiede hinsichtlich des Auftretens von

rundlichen *bzw.* irregulären Lungenschatten zum Anlass, weitere Untersuchungen zur Verifizierung der Ergebnisse durchzuführen. Dies wurde letztendlich zu einem späteren Zeitpunkt auch an einem Kollektiv von 600 Personen durchgeführt mit einem klar negativen Ergebnis (siehe Nakadate *et al.*, 2006, S. 29), so dass insgesamt keine schädigenden Effekte einer Staub- und Ozonexposition auf die Lunge bei der Herstellung von Kopiergeräten festgestellt werden konnte.

In einer weiteren Studie erhielt das National Institute of Occupational Safety and Health in den USA (**NIOSH, 1994; Canham, 1996**) zunächst einen vertraulichen Auftrag zur Analyse der Belastung und Beanspruchung durch Emissionen von Laserdrucktonern in einem Kleinbetrieb [41, 42]. Bei der Firma handelte es sich um ein Kleinunternehmen mit fünf Beschäftigten im Bereich des Recycling von Büromaterialien, *u. a.* Toner für Laserdrucker. Neben dem Geschäftsinhaber waren zwei der Beschäftigten Fahrer (mit nur sporadischem Umgang mit Tonern), während zwei weitere Beschäftigte innerhalb des Firmengebäudes arbeiteten, wobei der Erste für die Reinigung und das Auffüllen der Lasertonerkartuschen zuständig war, während der Zweite für die Wiedereinfärbung benutzter Farbbänder verantwortlich war. Ein weiterer Beschäftigter, der für das Reinigen und Füllen von Lasertonerkartuschen zuständig war, verließ die Firma im Vorfeld der Untersuchungen aufgrund gesundheitlicher Probleme. Der Recycling-Prozess der Toner in der Firma war für sämtliche Tonerarten *bzw.* -typen ähnlich. Er umfasste das Zerlegen und die anschließende Leerung der Kartusche von eventuell vorhandenem Resttoner (unter einem Abzug) sowie das Befüllen mit neuem Tonermaterial (außerhalb des Abzugs). Im Falle schwer zu füllender Tonerkartuschen wurde zunächst mit einem heißen elektrischen Draht ein Loch in die Wand der Tonerkartusche gebrannt und anschließend der Toner über dieses Loch eingefüllt. Die Arbeiter trugen während ihrer Arbeiten Latex-Handschuhe, jedoch keinen Atemschutz.

Alle fünf Beschäftigten der Firma einschließlich des Eigentümers wurden einer Gesundheitsüberprüfung *inkl.* Lungenfunktionsmessung und Fragebogen unterzogen. In dieser medizinischen Untersuchung fanden sich bei diesen Personen folgende eher leichte Krankheitssymptome: Verstopfung, Augenreizungen, Ausschlag an den Armen, Husten und Kurzatmigkeit. Die entsprechenden

Messungen an den Arbeitsplätzen ließen – mit Ausnahme von Formaldehyd, welches beim Aufschmelzen der Plastiktonerkartuschen freigesetzt wurde – keine weiteren Überschreitungen von am Arbeitsplatz gültigen Grenzwerten erkennen (siehe auch **Kapitel 6.3**). Auf der Grundlage der im Rahmen dieser Untersuchung gesammelten Daten stellte NIOSH fest, dass vor allem durch die wärmezersetzlichen Produkte aus den Schmelzlöchern der Toner-Kartuschen eine potentielle Gesundheitsgefahr besteht. Diese Arbeiten, aber auch diejenigen des Füllens der Tonerkartuschen, sollten daher immer unter einem Abzug durchgeführt werden. Die Autoren schlussfolgern, dass die beobachteten gesundheitlichen Effekte auf die in diesem Betrieb spezifischen Arbeitsbedingungen *inkl.* der möglicherweise unzureichenden Schutzmaßnahmen zurückzuführen waren. Diese Schlussfolgerung wird jedoch stark eingeschränkt durch die geringe Anzahl an untersuchten Personen und der Tatsache, dass die Autoren keine entsprechenden Personen ohne Umgang mit Tonermaterialien hinsichtlich des Auftretens ähnlicher Gesundheitsbeschwerden untersuchten. Vor dem Hintergrund, dass die Beschwerden nicht durch Tonerstaubemissionen, sondern mit hoher Wahrscheinlichkeit durch das im Schmelzverfahren der Tonerkartuschen freigesetzte Formaldehyd und andere Stoffe verursacht wurden, können die in diesem Betrieb ermittelten gesundheitlichen Beschwerden und Expositionsverhältnisse nicht mit potentiellen gesundheitlichen Effekten nach Tonerstaubemissionen verglichen werden.

In einer retrospektiven Studie von 1970 bis 1999 war das Ziel von **Rybicki und Mitarbeiter (2004)**, die Erkrankungswahrscheinlichkeit an Sarkoidose *bzw.* anderer entzündlicher Erkrankungen abhängig vom Umgang mit Photokopierern und Tonern zu untersuchen [43]. Zu diesem Zweck wurden 540 Afroamerikaner in einer sog. „Familienstudie“ herangezogen, *d. h.* es wurden im Rahmen einer Fall/Kontrollstudie innerhalb einer Familie erkrankte Personen mit gesunden Geschwisterpaaren untersucht ($n = 181$) und hinsichtlich der Unterschiede zu einer Toner(staub)-Exposition befragt. Einschlusskriterien waren dabei der radiologische Hinweis auf Sarkoidose, *Erythema nodosum*, klinische Beobachtung über mindestens zwei Jahre, in denen keine anderen medizinischen Ursachen gefunden wurden, die radiologische Normabweichungen erklären konnten, sowie diverse typische Hautveränderungen, *Uveitis* und *Hepatosplenomegalie*. Da sich Sarkoidose und Berylliose klinisch und immunbiologisch gleichen [44], wurde bei den erkrankten

Personen eine berufliche Beryllium-Exposition mittels detaillierter Berufsanamnese ausgeschlossen. Die statistische Zusammenfassung in drei Gruppen (angepasst nach Alter, Geschlecht, Methode der Datensammlung und Arbeitsgeschichte) ergab bei den am höchsten exponierten Gruppen hinsichtlich der Kriterien Gebrauchsdauer und –häufigkeit sowie Lebenszeitexposition ein ca. doppelt so hohes Erkrankungsrisiko im Vergleich zu den Gruppen ohne Exposition (**Tab. 1**). Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Gebrauch bzw. die Nutzung von Tonern in der Studie von Rybicki und Mitarbeitern in einem positiven Zusammenhang mit der Erkrankungswahrscheinlichkeit an Sarkoidose steht. Insgesamt ist die Studie als valide zu betrachten, beinhaltet jedoch „typische“ Schwachpunkte retrospektiver Fall/Kontrollstudien, z. B. die wissenschaftlich ungenaue Einschätzung der Benutzung und des Gebrauchs von Tonern in der Vergangenheit auf Basis eines Fragebogens.

Photokopiergebrauch	Gruppe	Odds Ratio (95% CI)	P-Wert
Gebrauchsdauer (in Jahren)	0	1	Referenz
	1 - 7	1,37 (0,82 - 2,31)	0,234
	> 7	2,01 (1,18 - 3,42)	0,010
	Allg. Trend		0,012
Gebrauchshäufigkeit (pro Woche)	0	1	Referenz
	1 - 3	1,10 (0,63 - 1,91)	0,746
	> 3	2,19 (1,31 - 2,65)	0,003
	Allg. Trend		0,003
Gebrauchsdauer (Min. pro Tätigkeit)	0	1	Referenz
	1 - 2	1,26 (0,72 - 2,20)	0,415
	> 2	1,83 (1,11 - 3,02)	0,018
	Allg. Trend		0,018
Gesamte Lebenszeitexposition (Stunden)	0	1	Referenz
	1 - 60	1,07 (0,61 - 1,88)	0,824
	> 60	1,98 (1,18 - 3,35)	0,010
	Allg. Trend		0,012

Tab 1. Risiko einer Erkrankung an Sarkoidose in Abhängigkeit der Häufigkeit einer Nutzung von Photokopierern im Bürobereich. Die dabei aussagekräftigsten Parameter der retrospektiven Fall/Kontrollstudie sind jeweils der Photokopiergebrauch in Jahren (**rot**) und pro Woche (**blau**).

In einer aktuellen Querschnittstudie untersuchten **Nakadate und Mitarbeiter (2006)** 600 gegenüber Tonern exponierte männliche Beschäftigte (Alter: 20 – 86) und 212 nicht exponierte Kontrollpersonen hinsichtlich ihrer Atemwegsbeschwerden (unterteilt in chronischen Husten/Auswurf, chronischen Schnupfen und Atemlosigkeit), ihrer Lungenfunktion (gemessen nach internationalen Standard der „American Thoracic

Society“, ATS) und ihrer röntgenologischen Daten der Lunge (ebenfalls nach ATS-Standardverfahren) [45]. Die Atemwegsbeschwerden und Lungenfunktion wurden im Rahmen des Untersuchungszeitraumes von zwei Jahren jährlich zweimal (innerhalb eines Monats) erfasst, während die Röntgenuntersuchung einmal jährlich durchgeführt wurde. Zusätzlich wurde die in der Vergangenheit vorliegende Exposition gegenüber Tonern mittels eines Fragebogens abgeschätzt sowie die gegenwärtig vorliegende Exposition gegenüber Tonerstaub bestimmt. Dazu wurde die Konzentration von Tonerstaub in der Umgebungsluft mittels stationärer Messungen am Arbeitsplatz erfasst, die von den Autoren als repräsentativ für eine Tonerexposition angesehen wurden. Gleichzeitig wurden in 20% der Fälle personenbezogene Expositionsdaten ermittelt (Tab. 2). In der Auswertung wurden neben dem Alter auch die Rauchgewohnheiten und die eventuelle Einnahme von Medikamenten berücksichtigt. Weder hinsichtlich der Atemwegsbeschwerden noch der Lungenfunktion oder der röntgenologischen Untersuchungen konnten Unterschiede zwischen dem ersten und zweiten Untersuchungsjahr bei allen Personen (Exponierte und Kontrollen) gefunden werden, so dass für die abschließende Auswertung ausschließlich die Untersuchungsdaten des zweiten Jahres herangezogen wurden. Dabei konnten zwischen den exponierten Beschäftigten und Kontrollpersonen ebenfalls keine statistisch signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Prävalenz von Atemwegsbeschwerden bei allen untersuchten Parametern festgestellt werden. Unter den aktuellen Expositionsbedingungen fanden die Autoren keine Beeinträchtigung der Lunge bei den Beschäftigten. Die Autoren stellen fest, dass unter den gegenwärtigen Arbeitsschutzbedingungen – selbst bei der Reparatur von Kopierern/Druckern und bei der Tonerproduktion – eine gesundheitliche Gefährdung der Atemwege nahezu auszuschließen ist. Zur Überprüfung empfehlen sie eine longitudinale Studie an exponierten Personen und Kontrollen.

Arbeitsbeispiel	Tonerproduktion	Geräteentwicklung	Reparatur/Instandsetzung
	Zerkleinern Mischen Abfüllen	Toner zuführen Testen Aus/Einbauen	Reinigen Toner ersetzen Reparieren
Stat. Arbeitsplatzexposition [mg/m ³] ¹	0,09 (0,04; 0,21)	0,03 (0,01; 0,09)	0,03 (0,01; 0,07)
Personenbez. Exposition [mg/m ³] ¹			
Gesamtstaub	0,5 (0,09; 2,3)	0,2 (0,05; 2,8)	1,0 (0,8; 1,8)
Einatembarer Staub	0,09 (0,03; 0,4)	0,06 (0,01; 0,7)	0,2 (0,08; 0,4)
Expositionszeit [Jahren] ²	7,7 (5,8)	9,1 (5,7)	12,3 (5,1)
Dekade des Arbeitsbeginns ²			
1970er	6 (4,2)	2 (1,8)	21 (6,2)
1980er	31 (21,8)	43 (38,1)	197 (58,3)
1990er	105 (73,9)	68 (60,2)	120 (35,5)

¹ Median (10. und 90. Perzentil), ² Mittelwert (Standardabweichung)

Tab 2. Expositionen gegenüber Tonerstaub in unterschiedlichen Arbeitsbereichen [45].

Zusammenfassend liegen damit nur wenige Studien vor, die einen Zusammenhang zwischen einer Exposition gegenüber Tonerstaubemissionen und gesundheitlichen Effekten untersucht haben. Dabei kann die Studie von Jensen und Petersen nicht für eine Beurteilung der gesundheitlichen Gefährdung an Büroarbeitsplätzen oder bei der Herstellung von Druckern/Kopierern und Tonermaterialien herangezogen werden, da die in dieser Studie festgestellten gesundheitlichen Beschwerden aufgrund der in den 70er Jahren verwendeten, in der Zwischenzeit veralteten Tonermaterialien, nicht auf heutige Arbeitsplatzverhältnisse übertragbar sind. Zusätzlich wurden Vorschriften und Warnhinweise missachtet, indem die Photokopierer trotz eindeutiger Hinweise seitens des Herstellers in schlecht belüfteten Räumen betrieben wurden. Die NIOSH-Studie kann ebenfalls nicht zur Bewertung gesundheitlicher Effekte von Tonermaterialien herangezogen werden. Hier sind vor allem die mangelnde Größe des Kollektivs ($n = 5$), die fehlenden Untersuchungen an nicht exponierten Kontrollpersonen und vor allem die Tatsache zu nennen, dass an den Arbeitsplätzen durch das Aufschmelzen der Plastiktonerkartuschen höhere Konzentrationen von Formaldehyd vorlagen. Die Beschwerden sind also auf die studienspezifischen, an heutigen Büroarbeitsplätzen tatsächlich nicht vorliegenden Arbeitsplatzbedingungen zurückzuführen. Insgesamt kann damit lediglich die Fall/Kontrollstudie von Rybicki *et al.* [43] als auch die Querschnittstudie von Nakadate *et al.* [45] zu einer Bewertung herangezogen werden. Beide Studien untersuchen dabei unterschiedliche Endpunkte und sind somit nicht direkt miteinander vergleichbar. Rybicki *et al.* findet einen positiven

Zusammenhang zwischen einer Tonerstaubexposition und dem Erkrankungsrisiko an Sarkoidose. Nakadate *et al.* findet keinen Zusammenhang zwischen einer beruflichen Tonerstaubexposition und nachteiligen gesundheitlichen Effekten auf die Lunge. Beide Studien stehen derzeit singulär in der Wissenschaft und bedürfen daher einer weiteren Überprüfung der in ihnen erhaltenen Ergebnisse.

4.2.3 Experimentell-toxikologische Untersuchungen am Menschen

Lin und Mermelstein (1994) publizierten Ergebnisse von fünf unterschiedlichen Laboratorien, welche zwischen 1972 und 1992 in Ihrem Auftrag bis zu 15 verschiedene Tonerpulver mittels Epikutantests auf ihr sensibilisierendes Potential am Menschen getestet haben [46]. Jedes Tonermaterial wurde durchschnittlich an 50 Personen getestet und die Untersuchungen bestanden aus einer dreiwöchigen Induktionsphase, bei der den Freiwilligen insgesamt neunmal jeweils 0,2 g Tonerpulver in Mineralöl auf die linke Schulter aufgetragen wurde. Nach jeweils 24 Stunden wurde das Pflaster abgenommen und die Haut nach der Skala von Fischer ausgezählt [47]. Nach einer zweiwöchigen Ruhezeit wurde ein weiteres Pflaster für 24 Stunden auf der rechten Schulter angebracht. Direkt nach Abnahme sowie 48 und 72 Stunden danach wurde die Reaktion beurteilt. Eine 5%-ige positive Reaktion der Haut mit einem Wert von ≥ 1 auf der Fisher-Skala werteten die Autoren insgesamt als positives Ergebnis für die getesteten Tonermaterialien. Nach 72 Stunden ergaben alle Tonermaterialien ein negatives Testergebnis. Die Auszählung während beider Testphasen gab für alle Tonermaterialien ähnliche mittlere Ergebnisse von ≤ 1 , so dass die Autoren die untersuchten Toner weder für irritierend noch allergisierend einschätzten. Trotz prinzipiell akzeptablen Studiendesigns durch Lin und Mermelstein sind die Studienergebnisse vor dem Hintergrund fehlerhafter Zitate, mangelnder Konsistenz in der Ergebnisdarstellung und fehlender wissenschaftlicher Literaturbelege in zum Teil entscheidenden Punkten (z. B. der Frage einer ausreichende Populationsgröße bzw. weiterer, nicht veröffentlichter Testreihen) insgesamt als fragwürdig einzuschätzen.

Rabe und Mitarbeiter (2002) beschreiben in einem Abstract zur Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Arbeits- und Umweltmedizin die Anwendung der sog. Allergo Cell[®]-Methode bei 18 von 210, den Autoren nach „wahrscheinlich durch

Tonerstaub erkrankten bzw. gesundheitlich beeinträchtigten Personen“ [48]. Bei der Untersuchung wurden dazu *ex vivo* vitale Mukosabiotate mit patientenspezifischen Tonern bzw. repräsentativen Tonerinhaltsstoffen konfrontiert. Insgesamt wurden 88 Biotatuntersuchungen durchgeführt, wobei in 52% der Fälle eine positive Reaktion in Form einer Immunreaktion beobachtet werden konnte. Obwohl die Autoren schlussfolgern, dass sich somit der Verdacht eines kausalen Zusammenhangs zwischen den Emissionen aus Photokopierern und Druckern sowie den klinischen Symptomen erhärtet hat, liegen seitens der Autoren bis zum jetzigen Zeitpunkt in der Literatur weder nähere Informationen zu den beobachteten klinischen Symptomen der untersuchten Personen vor noch zur Zugehörigkeit der positiven Proben oder weitere wissenschaftlich objektivierbare und publizierte Ergebnisse für die restlichen 192 potentiell tonergeschädigten Personen. Darüber hinaus wurde die Studie weder geblindet noch mit einer Kontrollgruppe von nicht beeinträchtigten Personen durchgeführt.

Wolkoff und Mitarbeiter untersuchten gesundheitliche Effekte von Bürogeräteemissionen (je ein Photokopierer und Laserdrucker) an 35 Frauen in Gruppen zu jeweils fünf Personen in standardisierten Expositionskammer-Experimenten (1992) [49]. Die Personen wurden in der Kammer im Wechsel jeweils für eine Woche exponiert (6 Stunden/Tag) als auch nicht exponiert. Die wöchentliche Exposition wurde durch standardisierte Bürotätigkeiten *inkl.* jeweils 10 min Druck- und Kopierarbeiten erreicht, während die Personen in der expositionsfreien Woche in der leeren Kammer keine dieser Tätigkeiten ausführten. Die Emissionen an TVOC und Ozon betragen für den ausgewählten Drucker 62 und 113 $\mu\text{g}/\text{min}$, während die entsprechenden Emissionen für das Photokopiergerät bei 36 und 215 $\mu\text{g}/\text{min}$ lagen. Die letztendlich in Gegenwart der untersuchten Personen gemessenen mittleren Konzentrationen während des Betriebes der Bürogeräte in der Kammer betragen $95 \pm 10,6$ und $12 \pm 56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ an Ozon und Formaldehyd, während in der leeren Kammer $34 \pm 8,1$ und $<2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bestimmt wurden. Aufgrund des großen Einflusses (~50%) der Untersuchungspersonen auf das Ergebnis der TVOC-Konzentrationen (z. B. durch das Tragen von Kosmetika, *etc.*) konnte der Einfluss der Emissionen an TVOC aus den Bürogeräten letztendlich nicht genau untersucht werden. Die Konzentrationen von TVOC betragen 87 ± 21 und $71 \pm 31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mit bzw. ohne Bürogeräte. Als Parameter des Effekts wurden die Tränenflüssigkeitseigenschaften, die epitheliale

Bindehautschädigung, die Verengung der Nasenhöhlen sowie die Konzentrationen an Leukozyten, Histamin und Albumin nach Spülung der Nasenhöhlen mit isotonischer Phosphatpufferlösung herangezogen. Die exponierten Frauen wiesen subjektiv im Vergleich zu nicht exponierten Frauen auf ein höheres Auftreten von Kopfschmerzen, trockenen Augen, Nasen, Mund und Kehle sowie trockene und gespannte Haut hin. Von den untersuchten Effektparametern konnte jedoch ausschließlich bei der epithelialen Bindehautschädigung ein statistisch signifikanter Unterschied zwischen beiden Gruppen festgestellt werden ($P = 0,015$). Die Autoren schlussfolgerten, dass sowohl die subjektiven Empfindungen (Zunahme von Kopfschmerzen, *etc.*) als auch die objektivierbare Bindehautschädigung auf die insgesamt höhere Gesamtexposition gegenüber Ozon, Formaldehyd und TVOC zurückzuführen sei. Aufgrund der ungenügenden Beschreibung der ausgeführten Tätigkeiten in der leeren Kammer (= expositionsfreien Woche) hinsichtlich der durchgeführten visuellen und körperlichen Arbeiten und der Nichtberücksichtigung psychologischer Faktoren (z. B. das Vorhandensein von Bürogeräten per se bzw. das Vortäuschen von Kopier- und Drucktätigkeiten in der Kammer) bestehen jedoch begründete Zweifel, inwiefern sich beide Gruppen tatsächlich ausschließlich in der Exposition gegenüber TVOC, Ozon oder Formaldehyd unterschieden. Zusätzlich wies lediglich einer von insgesamt vier untersuchten Effektparametern einen schwachen statistischen Unterschied zwischen beiden Gruppen auf. Vor dem Hintergrund der geringen Größe des Kollektivs sowie lediglich zweier getesteter Bürogeräte sind die Schlussfolgerungen der Autoren auf Basis der präsentierten Daten aus wissenschaftlich objektiver Sicht nicht nachvollziehbar.

5. Standards zur Messung von Toneremissionen

Tonermaterialien unterliegen den gesetzlichen Bestimmungen von Stoffen und Zubereitungen, die in den Verkehr gebracht werden und zum Verkauf an die breite Öffentlichkeit bestimmt sind. Für potentiell gefährliche Einzelkomponenten in diesen Zubereitungen existieren Grenzwerte, die – mit wenigen Ausnahmen – in der Regel und je nach Gefährlichkeit der Verbindung maximal bei 0,01 – bis 0,1 Massen-% (100 – 1000 mg/kg) am Gesamtstoffgemisch betragen dürfen. Zur Einhaltung der gesetzlichen Vorschriften werden *u. a.* auch Tonermaterialien einer gewerblichen Kontrolle unterzogen, zumeist durch die Landesuntersuchungsämter oder anderer Messinstitute. Eine Reihe von Untersuchungen flüssiger und fester Tonermaterialien wurden zusätzlich auch bereits in einer forensischen Fachzeitschrift durch unterschiedliche Forschergruppen untersucht und veröffentlicht, z. B. **Levy und Wampler (1986)** [50], **Munson (1989)** [51] oder **Chang und Mitarbeitern (1993)** [52]. Mit diesen stichprobenartigen Messprogrammen von Tonermaterialien wird bei bestimmungsgemäßem Gebrauch von Druckern und Kopieren sowie Tonerkartuschen einer gesundheitlich relevanten Gefährdung des Endnutzers bereits vorgebeugt. Entscheidend ist es jedoch, die beim Einsatz der Tonermaterialien und damit während des Betriebes von Druckern und Kopiergeräten tatsächlich freigesetzten Gefahrstoffkonzentrationen zu überprüfen [53]. Außerdem sollten die tatsächlich aufgenommenen Mengen an Gefahrstoffen durch die Beschäftigten im Büro untersucht werden (z. B. durch ein Biologisches Monitoring). Damit wird sicher gestellt, dass die Emissionen von Gefahrstoffen in der Luft von Büroarbeitsplätzen *bzw.* die Schadstoffgehalte in Blut und Urin nicht gültige Grenzwerte *bzw.* diejenigen Konzentration übersteigt, denen der Mensch generell und unvermeidbar über die Umwelt, z. B. zu Hause oder über den Straßenverkehr ausgesetzt ist.

Leovic und Mitarbeiter (1996) entwickelten erstmals ein standardisiertes Vorgehen zur Emissionsmessung von Bürogeräten [54]. Die experimentelle Anordnung und Ausstattung

- (a) erlaubte dabei den Vergleich unterschiedlicher Gerätetypen
- (b) war in der Lage, Gefahrstoffemissionen spezifisch und sensitiv bis in den umwelthygienischen Bereich valide nachzuweisen

- (c) gestattete die Anwendung an unterschiedlichen Gerätetypen, z. B. Drucker und Kopierer und
- (d) konnte die Emissionsquelle (Toner, Papier, *etc.*) sicher identifizieren.

Die Autoren entwickelten hierzu eine „durchfluss-dynamische“ Kammer. Bei ihr handelte es sich um eine gasdichte, temperatur- und luftfeuchtigkeitskontrollierte chemisch inerte Kammer aus Aluminium und Stahl, um eine zusätzliche Emission oder Adsorption von Gefahrstoffen aus *bzw.* durch die verwendeten Materialien zu vermeiden. Zur Durchmischung der (gefilterten) Luft wurde diese mittels eines automatisierten durchflusskontrollierten Systems auf einer Seite in die Kammer eingebracht sowie auf der gegenüberliegenden Seite aus der Kammer geführt. Der Motor wurde dabei an der Außenseite angebracht, um eine Kontamination der Kammer mit Gefahrstoffen aus den Verbindungsmaterialien zu vermeiden. Um vergleichbare und aussagekräftige Werte zu erhalten, schlugen die Autoren sowohl eine kontinuierliche Reinigung der Kammer als auch eine Überprüfung und Standardisierung der verwendeten analytischen Methoden vor. Hierzu wurde von den Autoren eine definierte Menge des zu untersuchenden Gefahrstoffes in die Kammer eingebracht und im Anschluss die entsprechende Wiederfindung mittels der von ihnen angewandten Verfahren gemessen. Die von Leovic *et al.* entwickelten Standards besitzen universelle Gültigkeit und finden – mit Ausnahme einiger Details aufgrund unterschiedlicher Kammergrößen, z. B. der Wahl der Kammertemperatur, der Menge an durchgeleiteter Luft oder der Betriebsdauer der zu prüfenden Geräte – auch heutzutage Anwendung bei der Mehrzahl aller Messinstitute zur Überprüfung von Toneremissionen.

Hahn und Mitarbeiter (2004) schlagen ebenfalls vor, die Messung unterschiedlicher, potentiell toxischer Inhaltsstoffe von Tonerkartuschen als auch der Emissionen von Bürogeräten in standardisierter Form vorzunehmen [55]. Die Autoren weisen darauf hin, dass dies dem Anwender die Möglichkeit eröffnet, die relative Höhe der Zusammensetzung mit Gefahrstoffen von unterschiedlichen Tonermaterialien selbstständig einzuschätzen und beurteilen zu können. Hierzu entwickelten die Autoren einen Kriterienkatalog, der den Nachweis derjenigen Inhaltsstoffe von Tonern umfasst, die aus technischen Gründen in geringen Mengen den Tonerprodukten zugesetzt werden müssen (z. B. schwermetallhaltige Verbindungen) oder in niedrigen Konzentrationen nachgewiesenermaßen beim Druckvorgang

freigesetzt werden können. Die meisten der dabei angewandten Verfahren beruhen auf der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) zum Nachweis der Metalle oder der Kapillargaschromatographie und der Flammenionisationsdetektion (GC-FID) zum Nachweis flüchtiger Kohlenwasserstoffe (**Tab. 3**). Insgesamt liegen die Bestimmungsgrenzen der angewandten Verfahren um den Faktor 10 – 1000 niedriger als die gesetzlich zugelassenen Konzentrationen der Einzelkomponenten, so dass theoretisch verunreinigte und nicht zugelassene Tonerprodukte mit nahezu 100%-iger Sicherheit identifiziert werden können. Besonders schadstoffarme Tonermaterialien können nach Überprüfung ein Zertifikat (z. B. BG-PRÜFZERT) erhalten, um auf diesen Vorteil hinzuweisen, der die ohnehin strenge gesetzliche Norm noch weiter unterschreitet.

Metalle			Flüchtige Organische Vbdg.		
Prüfparameter	Bestimmungsgrenze [mg/kg]	Methodik	Prüfparameter	Bestimmungsgrenze [mg/kg]	Methodik
Cadmium (Cd)	0,1	ICP-MS	TVOC	100,0	GC-FID
Cobalt (Co)	1,0	ICP-MS	Benzol	1,0	GC-FID
Nickel (Ni)	5,0	ICP-MS	Styrol	4,0	GC-FID
Blei (Pb)	1,0	ICP-MS	Toluol	4,0	GC-FID
Quecksilber (Hg)	0,1	AFS	Ethylbenzol	4,0	GC-FID
Chrom (Cr)	0,5	ICP-MS	Xylol	4,0	GC-FID
Zinn (Sn)	0,1	ICP-MS			

Tab. 3. Prüfparameter, Bestimmungsgrenzen und Methoden zum Nachweis von potentiell toxischen Gefahrstoffen in Tonermaterialien [55]. Aus der Tabelle geht hervor, dass alle Metalle und flüchtige organische Verbindungen mit einer niedrigen Bestimmungsgrenze und hoher Spezifität weit unterhalb der teilweise gesetzlich erlaubten Höchstmengen sicher erfasst werden können. ICP-MS, Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma; AFS, Atomfluoreszenzspektroskopie; GC-FID, Gaschromatographie gekoppelt mit Flammenionisationsdetektion.

Neben Kriterien zur Messung von Gefahrstoffen in Tonermaterialien wurde durch **Heimann und Nies (2001)** auch ein Prüfkammerkonzept zur Charakterisierung des Emissionsverhaltens von Büromaschinen vorgeschlagen (siehe auch **Kapitel 6.2**), mit dem die Ermittlung der Emissionsraten in einer dynamischen Prüfkammer durchgeführt werden [56]. Ein derartiges Messsystem wurde bereits durch **Leovic und Mitarbeiter (1998)** zum Nachweis des Emissionsverhaltens von Trockenkopiergeräten eingesetzt [57]. Aufgrund der leichteren Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und deren Übertragung auf andere Kammergrößen werden der

dynamischen Prüfkammer entsprechende Vorteile bei der Erfassung des Emissionsverhaltens von Bürogeräten eingeräumt. Zunächst werden spezifische Kennwerte, z. B. für die Konzentrationen an flüchtigen Kohlenwasserstoffen und Stäuben während des Betriebes oder des Leerlaufes von Druckern und Kopierern gemessen werden. Mit Hilfe der in der dynamischen Prüfkammer ermittelten Emissionsraten können im Anschluss die Konzentrationen von Gefahrstoffen für andere Räume, deren Abmessung, Belüftung und Betriebsdauer der in ihnen aufgestellten Büromaschinen bekannt ist, näherungsweise berechnet werden.

Auf Basis der bisher in der wissenschaftlichen Literatur etablierten Prüfkammerverfahren und Erfahrungen aus der Messpraxis schlagen **Möller und Mitarbeiter (2003)** Prüfgrenzwerte von Emissionen aus Bürogeräten vor [58]. Sie berücksichtigen dabei sowohl den aktuellen Stand der technisch erreichbaren Emissionsraten als auch substanz-spezifische toxikologische Erkenntnisse und bereits bestehende Innenraumrichtwerte. Hierzu geben die Autoren maximale stückspezifische Emissionsraten (SER) an und beziehen sich auf einen Modellraum der Größe 17,4 m³ mit einer Luftwechselrate von 0,5 h⁻¹. Die entsprechenden Vorschläge sind in **Tab. 4** zusammengefasst und können auch als Grundlage zur Bewertung der Emissionen von Druckern und Photokopiergeräten in Prüfkammerverfahren herangezogen werden.

Gefahrstoff	Betriebszeit [h]	SER ¹ [µg/(Gerät x h)]	Raumkonz. ² [µg/m ³]
TVOC	6	2.500,0	287,0
Benzol	6	1,0	0,1
Toluol	6	2.500,0	287,0
Styrol	6	250,0	29,0
Phenol	6	100,0	11,5
<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Kresol	6	25,0	2,9
Formaldehyd	6	25,0	2,9
Acetaldehyd	6	25,0	2,9
Dibutylphthalat	336	10,0	1,1
Di-(2-ethylhexyl)phthalat	336	5,0	0,6
Phosphorsäureester	336	4,0	0,5

¹ Stückspezifische Emissionsrate

² Modellraum: 17,4 m³, Luftwechselrate 0,5 h⁻¹

Tab. 4. Vorgeschlagene Prüfgrenzwerte für Gefahrstoffemissionen aus Bürogeräten (nach **Möller et al.** [58]).

6. Toneremissionen und deren Vergleich mit Grenzwerten

Um Emissionen während des Gebrauchs von Büromaschinen zu beurteilen, können unterschiedliche Evaluierungskriterien herangezogen werden. Erstrebenswert – wenn auch nicht gesetzlich gefordert – ist dabei, dass eine Exposition am Arbeitsplatz gegenüber Emissionen von Druckern und Kopiergeräten die unvermeidbare Hintergrundbelastung an Gefahrstoffen über die Umwelt, z. B. im Straßenverkehr nicht überschreiten sollte. Da es sich jedoch um Emissionen am Arbeitsplatz handelt, müssen auf jeden Fall die gesetzlich gültigen Arbeitsplatzgrenzwerte (AGW) des Ausschusses für Gefahrstoffe (AGS) des Bundesministeriums für Arbeit und Soziales (BMAS) eingehalten werden (59). Aus diesem Grund erscheint insgesamt das Heranziehen gesetzlich gültiger und gesundheitsbasierter Arbeitsplatzgrenzwerte besonders sinnvoll zur Beurteilung einer möglichen Gesundheitsgefährdung durch die Emission von Tonerinhaltsstoffen am Arbeitsplatz. Bei fehlenden AGW seitens des BMAS können zusätzlich die wissenschaftlich begründeten maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK-Werte) der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) herangezogen werden (60).

Einer besonderen Betrachtung bedürfen kanzerogene Substanzen. Da für viele Kanzerogene derzeit noch keine Konzentrationen angegeben werden können, bei deren Unterschreitung in der Regel eine Krebserkrankung ausgeschlossen werden kann, gibt es derzeit keine gesundheitsbasierten Grenzwerte am Arbeitsplatz. Das BMAS hat daher bis zur Novellierung der Gefahrstoffverordnung Anfang 2005 sog. technische Richtkonzentrationen (TRK-Werte) veröffentlicht, die in Betrieben mit Umgang von kanzerogenen Substanzen, z. B. Benzol, die derzeit technisch realisierbare niedrigste Konzentration angeben. Diese technisch basierten Grenzwerte schützen – im Gegensatz zu den AGW-Werten des BMAS bzw. den MAK-Werten der DFG – nicht notwendigerweise alle Beschäftigten an diesen Arbeitsplätzen. Grundsätzlich sollten die Emissionen von Druckern und Kopiergeräten am Arbeitsplatz daher für die Substanzgruppe der kanzerogenen Gefahrstoffe umwelthygienische Standards erfüllen, d. h. die reguläre

Hintergrundbelastung der Allgemeinbevölkerung (und das daraus resultierende derzeit unvermeidbare Krebsrisiko) sollte nicht überschritten werden.

6.1 Grenzwerte zur Beurteilung der Arbeitsplatzexposition

Die vom BMAS herausgegebenen gesetzlich gültigen AGW bzw. die von der DFG vorgeschlagenen MAK-Werte geben diejenigen Konzentrationen eines Gefahrstoffes an, gegenüber den die Mehrzahl der Beschäftigten durchschnittlich jeweils acht Stunden pro Tag und fünf Tage die Woche während ihrer Arbeitszeit exponiert sein können, ohne gesundheitliche Beeinträchtigungen hinnehmen zu müssen. Aufgrund interindividueller Unterschiede in der Empfindlichkeit gegenüber bestimmten Gefahrstoffen ist es jedoch möglich, dass ein geringer Prozentsatz trotz Einhaltung dieser Grenz- bzw. Richtwerte gesundheitliche Beschwerden aufweisen kann. Andererseits ist es ebenso möglich, dass bei einem geringen Prozentsatz an besonders unempfindlichen Personen eine selbst regelmäßige Überschreitung des Grenzwertes zu keinen gesundheitlich bedenklichen Folgen führen muss. Insgesamt stellen die Grenz- und Richtwerte damit ein Beurteilungskriterium dar und können nicht als „Abschneidekriterium“ herangezogen werden, das zwischen „sicheren“ und „gefährlichen“ Konzentrationen trennt.

6.1.1 Grenzwerte für Feinstaub in Deutschland

Die insgesamt bisher am Arbeitsplatz durchgeführten Untersuchungen und statistischen Bewertungen der Gesundheitsbelastungen durch Feinstaub (und damit in der Konsequenz auch Tonerstaub) sowie die Ergebnisse aus Tierversuchsexperimenten führten in verschiedenen Ländern zu unterschiedlichen Festsetzungen von arbeitsmedizinischen Grenzwerten in Form eines allgemeinen Staubgrenzwertes. Dabei wird in der Regel zwischen sog. E-Staub (Einatembarer Staub) und A-Staub (alveolengängiger Staub) unterschieden (siehe auch [Abb. 3](#)). Die Grenzwerte betragen derzeit für den einatembaren Anteil 4 mg/m^3 (Jahresmittelwert) und für den alveolengängigen Anteil 3 mg/m^3 (61). Der allgemeine Staubgrenzwert wird als Schichtmittelwert festgelegt (abgeleitet auf Basis einer mittleren Staub-Dichte von $2,5 \text{ g/cm}^3$) und ist für schwerlösliche bzw. unlösliche Stäube anzuwenden, die nicht anderweitig reguliert sind. Er darf nicht angewendet

werden auf Stäube, bei denen erbgutverändernde, krebserzeugende, fibrogene, allergisierende oder sonstige toxische Wirkungen zu erwarten sind. Da es sich bei Tonerstäuben (in Form des Materials *per se*) um einen schwerlöslichen bzw. unlöslichen Staub handelt, beim Gebrauch von Kopierern und Laserdruckern aber neben dem Staub ein komplexes Gemisch unterschiedlicher Verbindungen freigesetzt wird, stellt sich die grundsätzliche Frage, inwiefern der allgemeine Staubgrenzwert als alleiniges Instrument zu einer gesundheitlichen Bewertung von Tonerstäuben herangezogen werden darf. Beim derzeitigen Wissensstand ist es daher angebracht, neben dem allgemeinen Staubgrenzwert auch Grenzwerte für diejenigen anorganischen und organischen Einzelverbindungen zur Beurteilung heranzuziehen, von denen bekannt ist, dass sie beim Kopiervorgang freigesetzt werden.

6.1.2 Grenzwerte für an(organische) Schadstoffe in der Luft

Die in Deutschland gebräuchlichen AGW des BMAS sowie die MAK-Werte der DFG sind die höchstzulässigen Konzentrationen eines Arbeitsstoffes als Gas, Dampf oder Schwebstoff in der Luft am Arbeitsplatz, die nach dem gegenwärtigen Stand der Kenntnis auch bei wiederholter und langfristiger, in der Regel täglich 8-stündiger Exposition (bei Einhaltung einer durchschnittlichen Wochenarbeitszeit von 40 Stunden), im allgemeinen die Gesundheit der Beschäftigten nicht beeinträchtigen bzw. die Beschäftigten nicht unangemessen belästigen. Aufgrund interindividueller Empfindlichkeiten kann es zwar auch bei einer Unterschreitung des Grenzwertes zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen bei einem geringen Prozentsatz an exponierten Personen kommen, bei der weitaus größten Anzahl von Personen ist am Arbeitsplatz jedoch von keiner gesundheitlichen oder belästigenden arbeitsmedizinisch relevanten Wirkung auszugehen, wenn die AGW bzw. die MAK-Werte eingehalten werden (**Tab. 5**).

Parameter	Grenzwert BMAS [ppm]; [mg/m ³]	"Grenzwert" DFG [ppm]; [mg/m ³]	Kanzerogenität (DFG-Einstufung) ¹	Kommentar
Anorganisch				
Blei	– ; 0,1	– ; –	1	einatembare Fraktion
Cadmium	– ; 0,015	– ; –	1	
Chrom	– ; 0,05	– ; –	2 (Chrom-VI)	
Cobalt	– ; 0,1	– ; –	2	sensibilisierend
Eisen	– ; –	– ; 1,5		alveolengängige Fraktion
Kupfer	– ; 0,1	– ; 0,1	–	einatembare Fraktion
Nickel	– ; 0,5	– ; –	1	sensibilisierend
Ozon	0,1; 0,2	– ; –	3B	
Quecksilber	– ; 0,1	– ; 0,1	3B	
Strontium	– ; –	– ; –	–	
Tantal	– ; –	– ; 1,5 – ; 4,0	–	alveolengängige Fraktion einatembare Fraktion
Tellur	– ; 0,1	– ; –	–	
Titan	– ; –	– ; 1,5	–	TiO₂, alveolengängige Fraktion
Wolfram	– ; 5,0	– ; –	–	
Zink	– ; –	– ; 1,0	–	ZnO, alveolengängige Fraktion
Zinn	– ; 2,0	– ; 0,1	–	organische Zinnverbindungen einatembare Fraktion
Zirkonium	– ; 5,0	– ; 1,0	–	einatembare Fraktion
Organisch				
1,1,1-Trichlorethan	200; 1100	200; 1100	–	
2,4-Toluylidiisocyanat	– ; –	– ; –	3A	sensibilisierend
2,6-Toluoyldiisocyanat	– ; –	– ; –	3A	sensibilisierend
Acetaldehyd	50, 91	50, 91	3B	einatembare Fraktion
Ammoniak	50, 35	20; 14	–	
Anilin	2,0; 7,7	2,0; 7,7	3B	
Benzol	1,0; 3,2	– ; –	1	
Ethylbenzol	100; 440	– ; –	3A	
Formaldehyd	0,5; 0,62	0,3; 0,37	4	
Hydrogenchlorid	– ; 8,0	2,0; 3,0	–	
Kohlendioxid	5000; 9100	5000; 9100	–	
Kohlenmonoxid	30; 35	30; 35	–	
Methylamin	10; 13	10; 13	–	
Phenol	5,0; 19	– ; –	3B	
Styrol	20; 86	20; 86	5	
Toluol	50; 190	50; 190	–	
Xylole (alle Isomeren)	100; 440	100; 440	–	

Tab. 5. AGW, MAK und TRK-Werte von (an)organischen Gefahrstoffen, die bisher im Rahmen wissenschaftlicher Studien zur Zusammensetzung von Tonern und der Erfassung von Emissionen beim Gebrauch von Druckern und Kopiergeräten am Arbeitsplatz analytisch erfasst wurden. Gefahrstoffe in **grün** konnten tatsächlich in Tonermaterialien bzw. in deren Emissionen oberhalb der analytischen Nachweisgrenze der jeweiligen analytischen Verfahren nachgewiesen werden. ¹ Kategorisierung siehe [60]. Die Liste erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Die in **Tab. 5** dargestellten gesundheitsbasierten bzw. in der Zwischenzeit aufgrund der neuen Gefahrstoffverordnung nicht mehr gültigen technischen Grenzwerte gelten

für die jeweiligen Einzelsubstanzen am Arbeitsplatz. Zu berücksichtigen ist dabei jedoch, dass beim Kopiervorgang nicht eine einzelne Substanz emittiert wird, sondern ein komplexes Stoffgemisch, das neben dem Feinstaub auch eine Reihe unterschiedlicher chemisch-irritativ wirkender Stoffe enthalten kann. Dazu gehören gasförmige Stoffe (z. B. Ozon)^b, aber auch flüchtige organische Verbindungen (sog. „Volatile Organic Compounds“, VOC)^c. Hier sind nach Meinung der DFG „synergistische Wirkungen zu erwarten“ [61]. Die wissenschaftliche Diskussion ist hierzu jedoch noch nicht abgeschlossen und die gegenwärtigen Erkenntnisse erlauben derzeit keine Quantifizierung von möglicherweise vorliegenden synergistischen Effekten.

6.1.3 Grenzwerte für an(organische) Schadstoffe in Biologischem Material

Die alleinige Abgabe von Schadstoffen in die Luft beim Gebrauch von Druckern und Kopiergeräten in Büroräumen stellt für sich allein noch keine Gefährdung dar. Entscheidend ist die Aufnahme im Körper des Beschäftigten. Die innere Belastung setzt sich dabei aus der inhalativen Aufnahme sowie der dermal und oral aufgenommenen Menge an Gefahrstoffen aus der Umgebung zusammen. Neben der Aufnahme von Schadstoffen über die Lunge sind damit zusätzlich Faktoren, wie z. B. der Hautkontakt mit Tonermaterial beim Wechsel der Tonerkartusche oder die Nahrungsaufnahme im Büro von Bedeutung. Zusätzlich können in einem Büroraum unterschiedlich schwere Tätigkeiten von Mitarbeitern unterschiedlichen Geschlechts mit einer dementsprechend unterschiedlichen Atemfrequenz und Atemzeitvolumen durchgeführt werden. Insgesamt stellt die Messung der Raumluftkonzentrationen eines Gefahrstoffes daher einen denkbar ungünstigen Parameter dar, die Exposition von Beschäftigten beim Umgang mit Druckern und Kopiergeräten adäquat abzubilden, da die gemessenen Raumluftgehalte an Schadstoffen – wenn überhaupt – nur in einem Zusammenhang mit der inhalativ aufgenommenen Menge stehen.

Vor diesem Hintergrund eignet sich daher für die Erfassung anorganischer und organischer Schadstoffe, u. a. der Belastung gegenüber Schwermetallen oder VOC

^b Ozon (O₃) entsteht aus Luftsauerstoff aufgrund der hohen angelegten Spannungen beim Kopier- und Druckvorgang.

^c VOC sind in geringen Mengen in Tonern enthalten und werden aufgrund der Hitzeeinwirkung beim Kopier- und Druckvorgang (speziell beim Fixierprozess) in die Umgebungsluft abgegeben.

vor allem ein Biologisches Monitoring, *d. h.* die Messung der Schadstoffe in Körperflüssigkeiten (Blut, Urin) der potentiell exponierten Personen. Mit einem Biologischen Monitoring lässt sich dabei mit ausreichender Spezifität und Sensitivität der gesamte Beitrag einer inneren und damit potentiell toxischen Belastung erfassen, der zusätzlich durch den Gebrauch von Druckern und Photokopierern im Bürobereich verursacht wird. Die gemessenen Konzentrationen können dabei wieder – wie im Fall von Luftgrenzwerten – mit den entsprechenden Biologischen Arbeitsplatzgrenzwerten (BGW) des BMAS oder den Biologischen-Arbeitsstoff-Toleranzwerten (BAT) der DFG verglichen werden (**Tab. 6**).

Wie im Falle der technischen Richtkonzentrationen in der Luft am Arbeitsplatz gibt es dabei auch entsprechende „Richtkonzentrationen“ an kanzerogenen Gefahrstoffen im biologischen Material. Ist die Assoziation zwischen einem kanzerogenen Gefahrstoff, z. B. Benzol in der Luft und dem eines Metaboliten (hier: *t,t*-Mukonsäure) im Urin bekannt, kann der sog. EKA-Wert („Expositions-Konzentrations-Äquivalente“) aus dem entsprechenden TRK-Wert berechnet werden und somit auch ein „technisch basierter Richtwert“ für das Biologische Material angegeben werden. Analog dem TRK-Wert schützt jedoch auch der EKA-Wert nicht notwendigerweise vor gesundheitlichen Schädigungen am Arbeitsplatz durch kanzerogene Gefahrstoffe. Beide Werte – TRK als auch EKA-Wert – können jedoch als Beurteilungskriterien für die Exposition gegenüber kanzerogenen Gefahrstoffen herangezogen werden.

Einschränkend muss darauf hingewiesen werden, dass ein Biomonitoring im Falle von Feinstaub *bzw.* kleinen organischen Gefahrstoffen (z. B. Formaldehyd, Ammoniak, *etc.*), die zu einem großen Anteil auch endogen im Körper des Menschen vorliegen können, an seine Grenzen stößt und nicht durchgeführt werden kann. Hier ist die Luftmessung weiterhin das Mittel der Wahl zur Erfassung der Belastung am Arbeitsplatz.

Parameter	Grenzwert BMAS [mg/l]; [mg/g crea]	"Grenzwert" DFG [mg/l]; [mg/g crea]	Kommentar z. B. Biologisches Material
Anorganisch			
Blei	0,4; – 0,3; –	0,4; – 0,1; –	Probenahmezeit: keine Beschränkung Frauen <45 Jahre Matrix: Blut
Cadmium	nicht festgelegt	nicht festgelegt	Probenahmezeit: keine Beschränkung Matrix: Blut / Urin
Chrom	nicht festgelegt	nicht festgelegt	Probenahmezeit: nicht festgelegt Matrix: nicht festgelegt
Cobalt	nicht festgelegt	0,06 ¹ ; –	Probenahmezeit: keine Beschränkung Matrix: Urin
Kupfer	nicht festgelegt	nicht festgelegt	nicht festgelegt
Mangan	nicht festgelegt	0,02; –	Probenahmezeit: nach mehreren Schichten Matrix: Blut
Nickel	nicht festgelegt	0,045 ² ; –	Probenahmezeit: nach mehreren Schichten Matrix: Urin
Quecksilber			Probenahmezeit: keine Beschränkung
• anorganische Verb.	0,1; – 0,025; –	0,03; – nicht festgelegt	Matrix: Urin Matrix: Blut
• organische Verb.	0,1; –	nicht festgelegt	Matrix: Blut
Selen	nicht festgelegt	nicht festgelegt	nicht festgelegt
Strontium	nicht festgelegt	nicht festgelegt	nicht festgelegt
Zinn	nicht festgelegt	nicht festgelegt	nicht festgelegt
Organisch			
Benzol			Probenahmezeit: Expositionsende
• unverändert	nicht festgelegt	0,005 ³ ; –	Matrix: Blut
• S-Phenylmerkaptursäure	nicht festgelegt	–; 0,045 ³	Matrix: Urin
• t,t-Mukonsäure	nicht festgelegt	2,0 ³ ; –	Matrix: Blut
Ethylbenzol			Probenahmezeit: Expositionsende
• unverändert	1,0; –	nicht festgelegt	Matrix: Blut
• Mandelsäure + Phenylglyoxylsäure	–; 800,0	1600 ⁴ ; –	Matrix: Urin
• 2- und 4-Ethylphenol	nicht festgelegt	12,0 ⁴ ; –	Matrix: Urin
Styrol			Probenahmezeit: Expositionsende
• Mandelsäure + Phenylglyoxylsäure		–; 600	Matrix: Urin

¹ EKA-Korrelation: bei einem Luftgrenzwert des BMAS von 0,1 mg/m³

² EKA-Korrelation: bei einem Luftgrenzwert des BMAS von 0,5 mg/m³

³ EKA-Korrelation: bei einem Luftgrenzwert des BMAS von 3,2 mg/m³

⁴ EKA-Korrelation: bei einem Luftgrenzwert des BMAS von 440 mg/m³

Tab. 6. BGW, BAT- und EKA-Werte von (an)organischen Gefahrstoffen, die bisher im Rahmen wissenschaftlicher Studien zur Exposition gegenüber Schadstoffen beim Gebrauch von Druckern und Kopiergeräten am Arbeitsplatz in Biologischen Material gemessen wurden.¹ Kategorisierung siehe [60]. Die Liste erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

6.2 Toneremissionen und ein Vergleich mit Grenzwerten am Arbeitsplatz

6.2.1 Experimentelle Studien

Wichtig für eine erste Entscheidung hinsichtlich der gesundheitlichen Relevanz von Toneremissionen für den Menschen ist der tatsächliche „Ausstoß“ an Gefahrstoffen in die Umgebungsluft sowohl während des Betriebs von Druckern und Kopiergeräten als auch während des „Leerlaufs“ der Geräte, *d. h.* im eingeschalteten Betriebszustand ohne Druck- bzw. Kopiervorgänge durchzuführen. Dabei betrachteten eine Reihe von Autoren in den 1970 bis 1990er Jahren vor allem den Gefahrstoff Ozon, der aufgrund der hohen angelegten Spannungen und Ladungsdifferenzen während des Druck- und Fixiervorgangs aus dem umgebenden Luftsauerstoff entstehen kann [62] sowie Selen, welches als photoleitende Verbindung in Photokopiergeräten eingesetzt wird [63, 64]. Aufgrund von Weiterentwicklungen in der Kopier und Drucktechnologie ging jedoch vor allem die Entstehung von Ozon teilweise dramatisch zurück. Eine Vielzahl von modernen Druck- und Kopiergeräten, die überhaupt kein Ozon emittieren, werben dabei in der Zwischenzeit bereits mit dem Aufdruck „Ozonfrei“.

Hansen und Mitarbeiter (1986) untersuchten neben der Emission an Ozon auch mittels dreier Messreihen die Emission der photoleitenden Verbindung Selen (und dessen potentielle Verunreinigung mit Cadmium) beim Betrieb von Photokopiergeräten [62]. Unter den insgesamt als gut anzusehenden Nachweisgrenzen von Selen ($\leq 0,004 \mu\text{g}/\text{m}^3$) und Cadmium ($\leq 0,06 \mu\text{g}/\text{m}^3$) konnte bei diesen Messungen keine Emission dieser beiden Gefahrstoffe ermittelt werden. Zusätzlich wurde in fünf Messreihen auch die Emission von Staub (keine näheren Angaben zu A- oder E-Staub) durchgeführt. Die ermittelten Konzentrationen betragen $0,09 - 0,46 \text{ mg}/\text{m}^3$ (Mittelwert: $0,24 \pm 0,17 \text{ mg}/\text{m}^3$) und waren damit in den von den dänischen Autoren angegebenen Normalbereich der Staubkonzentrationen in Büroräumen, die in Dänemark zwischen $0,05$ und $0,5 \text{ mg}/\text{m}^3$ liegen. Keine Untersuchungen wurden hinsichtlich der Emissionen von VOC durchgeführt. Insgesamt schlussfolgern die Autoren vor dem Hintergrund Ihrer Erfahrungen, dass potentielle irritierende und unangenehme Effekte/Gefühle bei den Beschäftigten in erster Linie verursacht werden aus einer Kombination von

- a) höheren Raumtemperaturen (z. B. durch den Betrieb dieser Geräte in geschlossenen Büroräumen)
- b) Emissionen an Ozon und generell von
- c) als unangenehm empfundenen Gerüchen beim Betrieb von Kopiergeräten.

Die von Hansen und Mitarbeitern gezogenen Schlussfolgerungen besitzen auch heute noch ihre Gültigkeit, wobei die auftretenden irritierenden und unangenehmen Effekte/Gefühle verursacht durch Emissionen von Ozon aufgrund der in der Zwischenzeit standardmäßigen Verwendung von Ozonfiltern an Bedeutung verloren haben dürften. Dies führt andererseits zur Verstärkung des Einflusses von generell als unangenehm empfundenen Gerüchen beim Betrieb von Kopiergeräten und einer daraus resultierenden wissenschaftlich schwer zu quantifizierenden, *evtl.* die Effekte zusätzlich verstärkenden „Abwehrhaltung“ der beeinträchtigten Beschäftigten.

Wolkoff und Mitarbeiter (1993) untersuchten insgesamt sechs unterschiedliche Photokopiergeräte und fünf Drucker hinsichtlich ihrer Emissionen auf VOC [65]. In einer einfachen Anordnung wurden dabei die bei den entsprechenden Verfahren verwendeten Tonermaterialien erhitzt und die emittierten Substanzen mittels gaschromatographischer Verfahren nachgewiesen. Insgesamt konnten mit diesem qualitativen Verfahren 61 unterschiedliche VOC nachgewiesen werden, die bei der Herstellung der Tonermaterialien als Verunreinigung im Toner verbleiben *bzw.* in das Styrol-Acrylat-Polymer eingeschlossen wurden und beim Erhitzen ausdiffundieren. Die vorherrschenden Substanzen waren dabei aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde und Ketone. Die Autoren weisen darauf hin, dass auch nach dem Druck *bzw.* dem Kopiervorgang Emissionen von VOC aus dem Papier austreten können. Hierbei wurden mit einem ebenfalls auf Basis der Gaschromatographie durchgeführten quantitativen Verfahren insgesamt 31 verschiedene VOC, vorwiegend leichter flüchtige Verbindungen (z. B. Styrol, Toluol, Ethyl- und Propylbenzol, *etc.*), ermittelt. Am Beispiel von Styrol ermittelten die Autoren eine Emissionsrate von $\sim 5 \mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$.

Leovic und Mitarbeiter (1996) untersuchten mit einer von Ihnen entworfenen, erstmals standardisierten experimentellen Anordnung (siehe auch **Kapitel 5**) über einen Zeitraum von zwei Stunden vier Trockenkopierer hinsichtlich ihrer Emissionen von VOC, Aldehyden und Ketonen sowie Ozon und Partikel ($T = 26 - 31^\circ\text{C}$, $2,0 \pm$

15% Luftwechsel/Stunde) [54]. In Wiederholungsexperimenten ($n = 3$) wurden dabei auch die Standardabweichungen der Emissionen aller geprüften Geräte gemessen. Die höchsten Emissionsraten während des Betriebes der Geräte wurden dabei zumeist für *m*- und *p*-Xylol ($29.000 \pm 1.700 \mu\text{g/h}$), Ethylbenzol ($28.000 \pm 1.800 \mu\text{g/h}$) und *o*-Xylol ($17.000 \pm 700 \mu\text{g/h}$) gemessen. Einzelne Geräte wiesen auch hohe Emissionsraten an 2-Ethyl-1-hexanol ($14.000 \pm 1.500 \mu\text{g/h}$) bzw. Styrol ($12.000 \pm 400 \mu\text{g/h}$) auf. Die daraus entstehenden Raumlufkonzentrationen sind abhängig von der Bürogröße und der Durchlüftung, wobei die Autoren hier keine weiteren Angaben liefern bzw. Stellungnahmen abgeben. Bei der in den Experimenten verwendeten Kammergröße von $22,7 \text{ m}^3$ würde sich jedoch unter der Voraussetzung einer nicht vorhandenen Belüftung nach einer Stunde Dauerbetrieb eine Konzentration von ca. $2000 \mu\text{g/m}^3$ ($= 2 \text{ mg/m}^3$) an allen drei Xylol-Isomeren einstellen. Diese Konzentration ist um den Faktor 200 niedriger als der entsprechende Arbeitsplatzgrenzwert für die Summer der Xylol-Isomere (400 mg/m^3). Insgesamt können damit Angaben von Emissionsraten über $29.000 \mu\text{g/h}$ oder ähnlich hohen Werten ohne genaue Kenntnis der Raumgröße und Durchlüftung irreführend im Rahmen der Expositionsbeurteilung sein und sind daher zu einer Bewertung gesundheitlicher Folgen von Toneremissionen denkbar ungeeignet.

Brown (1999) untersuchte ebenfalls in einer Experimentalkammer ($4,0 \times 3,0 \times 2,75 \text{ m}$, 33 m^3), in deren Mitte ein Trocken-Photokopierer platziert war, die Toneremissionen von Kopiergeräten sowohl im eingeschalteten Betriebszustand als auch während des Kopiervorgangs [66]. Hierzu wurde der Kopierer zunächst für zwei Stunden eingeschaltet und im Anschluss zwischen 100 und 150 Minuten photokopiert. Die Anordnung war derart konzipiert, dass die absolute Menge an Toneremissionen erfasst werden konnte und kein über einen bestimmten Zeitraum gemittelter Wert, wie in einer vom Autor zitierten vorangegangenen, aber gutachterlich nicht geprüften Studie [67]. Unter der Annahme konstanter Emissionsraten wurden jeweils nach 70 – 100 und 120 – 150 Minuten Luftproben aus der Kammer auf VOC, Formaldehyd, alveolengängigen Staub, Ozon und Stickstoffdioxid untersucht. Die zu diesen Zeitpunkten analysierten Konzentrationen repräsentieren unter der Versuchsanordnung jeweils 94 und 99% der Gleichgewichtskonzentration in der Kammer. 80% der emittierten VOCs bestanden dabei aus Ethylbenzol, *o*-, *m*- und *p*-Xylol sowie Styrol. Zusätzlich wurden eine Reihe weiterer Alkylbenzole sowie

Benzaldehyd detektiert. Es konnten keine Benzolemissionen festgestellt werden. Obwohl die Autoren feststellen, dass die Emissionen in Abhängigkeit von der Kammertemperatur, Luftfeuchte und Kopiergeschwindigkeit stark schwanken können, konnten zu keinem Zeitpunkt – selbst bei langandauernd hoher Kopiergeschwindigkeit und doppelseitigen Drucken – kritische Konzentration für einzelne VOC (z. B. in der Nähe gültiger Grenzwerte) beobachtet werden. Die höchste Konzentration wurde für Ethylbenzol gemessen und betrug $608 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bei einem gültigen Grenzwert von $440.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($= 440 \text{ mg}/\text{m}^3$, siehe **Tab. 4**). Auch die Konzentrationen aller anderen gemessenen VOC lagen sämtlich im $\mu\text{g}/\text{m}^3$ -Bereich und damit um 2 bis 3 Größenordnungen entfernt von derzeit gültigen Arbeitsplatzgrenzwerten. Die alveolengängige Staubfraktion wurde zwischen 21 und $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (im ausgeschalteten Zustand) und zwischen 46 und $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (im Kopierbetrieb) gemessen und liegt damit in allen Fällen ebenfalls weit unterhalb des gesetzlichen Arbeitsplatzgrenzwertes von $3000 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Die gemessenen Ozon- und Formaldehydkonzentrationen betragen 6 ± 2 und $14 \pm 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, während die maximalen NO_2 -Konzentrationen mit $22 \pm 16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bestimmt wurden. Diese Konzentrationen lagen damit ebenfalls unter den Arbeitsplatzgrenzwerten.

In einer ähnlichen standardisierten Versuchsanordnung wie Brown – einer Experimentalkammer in deren Mitte die einzelnen zu untersuchenden Bürogeräte angeordnet waren – untersuchten **Tuomi und Mitarbeiter (2000)** die Emissionen von Ozon, VOC sowie aliphatischen und aromatischen Aldehyden von insgesamt vier Laserdruckern und einem Photokopiergerät [68]. Die Laserdrucker fertigten dabei 96 Ausdrücke pro Stunde an mit jeweils acht Ausdrucken in einer Minute in 5-Minuten-Intervallen, während der Photokopierer konstant über eine Stunde schwarz/weiß-Kopien produzierte. Neben der Betriebsmessung wurden auch die Konzentrationen von Ozon, VOC und Aldehyden in der Kammer ermittelt, die bei betriebsbereiten, d. h. lediglich eingeschalteten Geräten vorlagen. Insgesamt sind die von den Autoren angegebenen Ergebnisse vor dem Hintergrund methodischer Schwächen als auch in der dargestellten – teilweise nicht einheitlichen, sogar widersprüchlichen Form – als nicht valide einzuschätzen. Beispielfhaft kann hierbei die ungenügende Genauigkeit der verwendeten Methoden (auf die die Autoren auch selbst hinweisen) und vor allem auch die widersprüchliche Darstellung der Ergebnisse genannt werden. So geben die Autoren die berechneten Konzentrationen

an Ozon im Text zwischen <NWG (Nachweisgrenze) und $26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ an, während in den Tabellen (ohne jeglichen Bezug auf Raumgröße sowie Ventilations- und Abbauraten, etc.) Konzentrationen zwischen <NWG und $360 \mu\text{g}/\text{m}^3$ genannt werden. Vor diesem Hintergrund sind auch die für die Drucker und Kopiergeräte in den Tabellen angegebenen Konzentrationen für Formaldehyd von <NWG und $46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $37 - 170 \mu\text{g}/\text{m}^3$ als wenig valide einzuschätzen. Zusammenfassend bleibt jedoch bestehen, dass die von den Autoren untersuchten Kopierer und Laserdrucker vorwiegend Ozon und Formaldehyd emittierten. Quantitative Aussagen können mit dieser Studie nicht getroffen werden. Die von den Autoren eingangs zusätzlich aufgeworfene Fragestellung, inwiefern die emittierten Gefahrstoffe *u. U.* miteinander interagieren können (z. B. Reaktionen zwischen Ozon und aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen zu den entsprechenden Aldehyden) wurden von ihnen nicht mehr weiter im Text diskutiert.

Um neben den Emissionen in regulären Schwarzweißkopierern und -druckern auch diejenigen von Geräten mit gefärbten Tonermaterial zu untersuchen, analysierten **Nies und Mitarbeiter (2000)** in einer Prüfkammer (9 m^3) unter standardisierten Bedingungen (Temperatur, Luftfeuchte, etc.) die Emissionen von Metallen und aromatischen Aminen bei drei modernen Farbphotokopierern und drei Farblaserdruckern sowie den Gehalt dieser Substanzgruppen in Tonermaterial, das seitens der Hersteller für diese Geräte empfohlen wurde [69]. Zusätzlich wurden die Emissionen hinsichtlich ihres Gehaltes an emittierten Stäuben (A- und E-Staub), Ozon und aromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht. Die Messdauer betrug dabei zwischen 90 und 129 Minuten, während die Anzahl der Kopien zwischen 198 und 800 schwankte. Die Messdauer für die Kontrollmessungen (ausgeschaltetes Gerät, Standby-Modus) betrug zwischen 120 und 127 Minuten. In einigen bzw. allen untersuchten Tonermaterialien konnte Chrom, Eisen, Kupfer, Strontium, Titan, Zink und Zinn nachgewiesen werden. Am häufigsten wurde Kupfer und Titan identifiziert. Letzteres wies zusammen mit Strontium die höchsten Massen-%-Anteile auf (Titan bis zu 2,2%, Strontium bis zu 3,9%). Die Konzentrationen von Blei, Cadmium, Kobalt, Nickel, Tantal, Tellur, Wolfram und Zirkonium lagen unterhalb der Nachweisgrenzen des verwendeten analytischen Verfahrens (Röntgenspektroskopie). Im Gegensatz zu den Metallen konnten die aromatischen Amine mit dem verwendeten Verfahren (qualitativer Aufschluss und Gaschromatographie gekoppelt mit der

Massenspektrometrie) lediglich qualitativ im Tonermaterial nachgewiesen werden. Identifiziert wurden dabei Anilin, 2-Methoxyanilin, Monochlor-*o*-toluidin sowie in jeweils einer Probe Benzidin und 3,3'-Dichlorbenzidin. Da die Probenvorbereitung einen reduktiven Schritt beinhaltete, konnte unter den gewählten Analysebedingungen nicht festgestellt werden, ob diese aromatischen Amine in freier Form oder in Form von Azofarbstoffen im Tonermaterial vorhanden waren. Da es sich um Farbtoner handelte, lagen die Verbindungen jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit als Azofarbstoff vor. Diese Ergebnisse sind durchaus überraschend, da sich viele Hersteller freiwillig bereit erklärt haben, auf Azofarbstoffe auf der Basis kanzerogener aromatischer Amine (z. B. Benzidin) in ihrem Tonermaterial zu verzichten. Die Untersuchungen geben Anlass, die gefundenen aromatischen Amine bzw. Azofarbstoffe in Zukunft semiquantitativ und/oder quantitativ in Tonerprüfverfahren aufzunehmen.

Bei laufendem Betrieb konnte bei allen Druckern und Kopierern kein Anstieg von A- und/oder E-Staub ermittelt werden. Grundsätzlich nahmen die Konzentrationen von Ultrafeinstaub in der Prüfkammer mit der Betriebsdauer der Geräte ab. Die mittleren Konzentrationen betragen $\sim 4 \times 10^4$ Partikel/cm³ und waren damit um ca. den Faktor 5 höher als in der Umwelt, aber immer noch um den Faktor 100 – 1000 niedriger als bei Schweißarbeiten am Arbeitsplatz. Hinsichtlich der Emission von VOC konnte ein Gerät mit einem nennenswerten Ausstoß an Benzol identifiziert werden, wobei mit einer Konzentration von maximal 29 µg/m³ der Luftgehalt um den Faktor 100 niedriger lag als der durch das BMAS an bestimmten Arbeitsplätzen mit Benzolumgang gültige Grenzwert. Sämtliche anderen Konzentrationen von VOC lagen um den Faktor 1000 niedriger als die jeweils gültigen arbeitsmedizinischen Grenzwerte für die Einzelsubstanzen. Die Autoren lieferten keine Angaben zur Emission von Metallen oder aromatischen Aminen während des Betriebs der Farblasengeräte und Farbdrucker. Insgesamt sind die Ergebnisse in Übereinstimmung mit denjenigen von Brown [66].

Lee und Mitarbeiter (2001) untersuchten insgesamt zwei Laserdrucker und ein „Allround-Gerät“ (Farbdrucker, Fax, Kopierer und Scanner in Einem) hinsichtlich der Emissionen von VOC, TVOC und PM₁₀ in einer nicht ventilierten, aber temperatur- und luftfeuchtigkeitskontrollierten Edelstahlkammer (2,38 m³) [70]. Die TVOC-

Emissionen der untersuchten Geräte wurden zu 5,7, 7,0 und 0,2 µg/Kopie ermittelt, während die PM₁₀-Konzentrationen zu 65, 65 und 41 µg/m³ angegeben wurden. Die häufigsten Einzelsubstanzen von VOC in der Abluft der Geräte waren Toluol, Ethylbenzol, *m*- und *p*-Xylol und Styrol. Vor dem Hintergrund fehlender Angaben zur

- a) Anzahl der durchgeführten Kopien
- b) Betriebsdauer der Geräte in der Kammer
- c) lediglich marginaler Unterschiede in der Emission der Geräte zwischen betriebsbereiten und druckenden Zustand und
- d) der Angabe von Maximal- an Stelle von Durchschnittskonzentrationen

können die von den Autoren präsentierten Werte in keiner Weise hinsichtlich einer potentiellen Gefährdung für den Menschen beurteilt werden.

Mit einer identischen Versuchsanordnung (Kammerexperiment, 9 m³) wie bei Nies und Mitarbeitern [69] untersuchten **Smola und Mitarbeiter (2002)** insgesamt sieben handelsübliche und weit verbreitete Schwarz-Weiß-Laserdrucker während des Betriebes und der „Stand-By“-Funktion auf Emissionen von A- und E-Staub, Ozon, der Gesamtmenge an VOC und hinsichtlich einzelner aromatischer Kohlenwasserstoffe (*inkl.* Benzol) [71]. Die seitens der Hersteller vorgeschlagenen Tonermaterialien für diese Laserdrucker wurden zusätzlich auf ihren Metallgehalt geprüft. Bei keinem der Geräte konnte eine zusätzliche, über den Gehalt in der regulären Umgebungsluft hinausgehende Emission an A- oder E-Staub beobachtet werden. Die Emissionen von Ozon bei einem Drucker lagen nach Aussage der Autoren im Bereich der mittleren Jahreskonzentration in der Umwelt, während bei zwei weiteren Druckern keine Ozonfreisetzung festgestellt werden konnte. Jedoch verweisen die Autoren auf einen linearen Anstieg der TVOC-Konzentrationen während der Druckvorgänge mit einer – auf das Kammervolumen bezogenen – maximalen Konzentration von 1,4 ml/m³. Fünf der sieben untersuchten Geräte zeigten messbare Emissionen an Benzol, wobei die gemessenen maximalen Konzentrationen von 0,0065 (3x), 0,016 und 0,023 mg/m³ im Bereich innerstädtischer umwelthygienischer Standards lagen und vormals technisch begründete Grenzwerte am Arbeitsplatz um den Faktor 100 – 1000 unterschritten wurden. Eine Unterschreitung der Emissionen mit ähnlichen Faktoren zwischen 100 und 1000 konnte auch für nichtkanzerogene VOC, z. B. Toluol und Xylol verifiziert werden.

Die maximalen Konzentrationen für Toluol, Xylole, Ethylbenzol und Styrol betragen dabei 0,02, 0,5, 0,1 und 0,4 mg/m³.

Henschel und Mitarbeiter (2001, 2002) entwickelten eine Methode zum Nachweis von Tonerinhaltsstoffen, indem eine definierte Menge an Tonermaterial unter standardisierten Bedingungen erhitzt und auf Emissionen unterschiedlicher Substanzen geprüft wurde [72]. Die Untersuchungen ergaben, dass vor dem Hintergrund des hohen Gehalts an Polystyrolpolymer von Tonern, diese vor allem Styrol emittieren. Die Autoren fanden, dass aufgrund leichter Variationen beim Herstellungsprozess die Emissionen von Tonerinhaltsstoffen trotz identischem Hersteller bis zu 18% schwanken können und dies vor allem durch Variationen im Zerkleinerungsprozess des auf Basis des Schmelzverfahrens hergestellten Tonerpulvers beruht. Das emittierte Styrol und andere Substanzen werden dabei nicht durch die Hitzeeinwirkung während des Messverfahrens aus dem Styrolacrylat-Polymer gespalten, sondern sind bereits als Verunreinigung im fertigen Tonermaterial enthalten und diffundieren durch die Styrolacrylat-Polymerschicht. Dies dürfte nach Meinung der Autoren auch dem Vorgang der Freisetzung von Schadstoffen während des Kopiervorgangs entsprechen. Während des Erhitzens (oder des Kopiervorgangs selbst) entstehen keine neuen Verbindungen, z. B. durch oxidative Reaktionen von Tonerinhaltsstoffen. Da bereits Toner ein- und desselben Herstellers Schwankungen (18%, ~Faktor 1,2) in der Emission von potentiellen Gefahrstoffen aufweisen, ist es nicht weiter verwunderlich, dass die Autoren auch bei Tonermaterialien unterschiedlicher Hersteller Schwankungen im Emissionsverhalten nachweisen konnten. Diese sind jedoch mit einem Faktor von 2 – 9 eher als gering einzuschätzen und können – im Vergleich zum Abstand zwischen den tatsächlich gemessenen Emissionen und gültigen Grenzwerten (~Faktor 100 – 1000) – nahezu vernachlässigt werden. Insgesamt schlagen die Autoren vor, die Beurteilung – ob ein Toner als „emissionsarm“ bezeichnet werden kann – anhand der Gesamtemission an VOC zu beurteilen und nicht auf Basis der Emissionen einzelner, z. B. besonders gefährlicher Substanzen. Wesentlich größeren Einfluss als das Tonermaterial haben mit einem Faktor von 50 – 500 die jeweiligen Kopier- und Druckgeräte selbst auf die Emissionen von Gefahrstoffen, z. B. aufgrund unterschiedlicher Fixierprozesse und – vorgänge bei verschiedenen Herstellerfirmen. Dies konnten die Autoren in einer Folgestudie am Beispiel des Styrols belegen [73]. Insgesamt ist damit der Faktor

„Kopierer“ und „Drucker“ hinsichtlich der Emissionen von Gefahrstoffen und der Beurteilung einer gesundheitlichen Wirkung von Toneremissionen als wichtiger, *u. U.* auch als kritischer einzuschätzen als das verwendete Tonerematerial.

Jungnickel und Mitarbeiter (2003) untersuchten speziell die Emissionen von potentiell kanzerogenem Benzol während des Betriebes von Photokopiergeräten und Druckern [74]. Insgesamt wurden unter standardisierten Bedingungen 65 Geräte untersucht, von denen elf Geräte Benzolemissionsraten zwischen 0,1 und 25 µg/min aufwiesen. Für alle 65 untersuchten Drucker lag die mittlere Emissionsrate bei <0,1 µg/min. Analog der Untersuchungen von Leovic und Mitarbeitern von 1996 geben auch hier die Autoren Emissionsraten an, wobei die tatsächlich in einem Büroraum auftretenden Endkonzentrationen abschließend von der Raumgröße und – belüftung abhängen. Die Autoren führten hierzu beispielhaft eine Berechnung für einen Büroraum mit einem Raumvolumen von 30 m³, einer Luftaustauschrates von 0,3 h⁻¹, einer mittleren Benzolemissionsrate von ~8,3 µg/min und einer Druckdauer von 30 min durch. Die Autoren berechneten eine zu erwartende Erhöhung der Benzolkonzentration von 7,7 µg/m³ in 30 Minuten und warnten vor einer damit einhergehenden Erhöhung des Krebsrisikos. Vor dem Hintergrund der völligen Unkenntnis über die Dosis-Wirkungsbeziehung von Benzol und damit der krebserzeugenden Wirkung von Benzol im Niedrigdosisbereich sowie der komplexen mehrstufigen Prozesse während der Kanzerogenese können derzeit jedoch keinerlei Rückschlüsse aus einer Benzolexposition auf das daraus resultierende Krebsrisiko getroffen werden. Selbst unter der unrealistischen Annahme eines kompletten Verzichts auf einem Luftaustausch sowie einem Dauerbetrieb von über acht Stunden und keiner „Senkungseffekte“ im Büroraum, berechnet sich bei einer Benzolemission von 8,3 µg/min die am Ende vorliegende Konzentration zu maximal 134 µg/m³. Sie liegt damit immer noch um einen Faktor 25 niedriger als der früher gültige TRK-Wert für Benzol am Arbeitsplatz (3.200 µg/m³). Selbst bei Konzentrationen, die im ehemaligen TRK-Bereich von Benzol liegen und denen *u. U.* Beschäftigte in Raffinerien über ihr gesamtes Arbeitsleben exponiert sind, ist derzeit aufgrund fehlender Informationen zu Dosis-Wirkungsbeziehungen keine Aussage über das Krebsrisiko beim Menschen möglich.

6.2.2 Untersuchungen am Arbeitsplatz

Tsuchiya und Mitarbeiter (1988) untersuchten in einer der ersten Studien zu Toneremissionen sowohl den Gehalt als auch die Zusammensetzung an VOC in Tonerematerialien, in der Abluft von Kopiergeräten als auch in der Luft an Büroarbeitsplätzen mittels spezifischer massenspektrometrischer Methoden [75]. Drei der vier untersuchten Kopiergeräte arbeiteten auf Basis von Flüssigtonerematerialien, während ein Gerät auf Trockenkopierbasis betrieben wurde. Die Autoren stellten auf Basis ihrer Messungen fest, dass das VOC-Profil sowohl im Tonerematerial aller Feuchtkopiergeräte als auch in der Abluft der Geräte und der Raumluft identisch waren. Das Verhältnis der Konzentrationsprofile untereinander (die Raumgröße wird von den Autoren nicht genannt) betrug $50000 : 20000 : 1$, d. h. die VOC-Konzentrationen in der Abluft des Gerätes waren 20000-fach höher als letztendlich die Konzentration im Raum bei ansonsten identischem Profil. Das VOC-Profil in der Abluft des Trockenkopiergerätes war ebenfalls identisch mit dem VOC-Profil im Raum, gleichzeitig jedoch auch identisch mit dem VOC-Profil der Feuchtkopiergeräte. Im Vergleich zu den Nasskopiergeräten war die Konzentration in der Abluft des Trockenkopierers jedoch um den Faktor 3000 niedriger. Die Emissionen aus Trocken- und Feuchtkopierern waren damit insgesamt in Ihrer qualitativen Zusammensetzung identisch, jedoch nicht in ihrem quantitativen Emissionsverhalten. Die Autoren weisen darauf hin, dass in ihrer Studie – in Abhängigkeit der Größe und Durchlüftung der Räume sowie der verwendeten Kopiergeräte – zwischen 67 und 99% der im Raum vorliegenden VOC-Konzentrationen durch die Kopiergeräte verursacht wurden. Zusammenfassend kann damit gesagt werden, dass in dieser Studie Kopiergeräte als eine Hauptemissionsquelle von potentiellen Gefahrstoffen im Büro identifiziert werden konnten, wobei Trockenkopierer – und damit nahezu alle in heutigen Büros eingesetzten Kopiergeräte – nach dieser Studie eine deutlich niedrigere Emissionsrate an VOC als Feuchtkopiergeräte aufweisen.

Stefaniak und Mitarbeiter (2000) untersuchten die Toneremissionen in drei Photokopierläden auf dem Gelände einer Universität [76]. In allen Kopierzentren lagen eine vergleichbare Raumtemperatur (22 – 25°C) sowie Luftfeuchte (~40%) vor, während sich die Räume in ihrem Volumen (39, 145 und 413 m³) und Ausstattung (1

bzw. 2 x 3 Hochdurchsatzphotokopierer mit je 40 Kopien pro Minute) unterschieden. Alle Kopierer befanden sich aufgrund der Zuständigkeit für die Gesamtuniversität nahezu im Dauereinsatz und jeweils eine Person je Kopierzentrum war verantwortlich für die durchzuführenden Kopiertätigkeiten. Die restlichen Personen waren mit Abheften, Klammern und anderen Tätigkeiten beschäftigt. Keines der Zentren war mit Teppichböden als permanenter Staubquelle ausgelegt. Im Rahmen der Studie wurden über die gesamte Schicht mittels hochsensitiver und spezifischer Methoden auf Basis von GC-MS-Messungen sowohl personen- als auch raumbezogene Luftmessungen auf spezifische VOC und TVOC durchgeführt. Da VOC ubiquitär in der Umwelt vorhanden sind, wurden gleichzeitig auch Raumlufthproben aus zwei weiteren Räumen ohne Personen und Einsatz von Photokopier- und Druck- sowie Fax- und Computergeräten auf das Vorhandensein von spezifischen VOC untersucht. Ähnlich der Studie von Tsuchiya und Mitarbeitern [75] war das qualitative Spektrum an VOC in allen Kopierzentren miteinander vergleichbar. Jedoch waren erhebliche quantitative Unterschiede zu erkennen. Im Kopierzentrum 3 lagen die mit Abstand höchsten Konzentrationen von VOC vor. So betragen z. B. die mittleren stationären Raumlufthkonzentrationen von Toluol und 1,2,4-Trimethylbenzol in den Kopierzentren 1 und 2 jeweils 14,8 und 15,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sowie 9,9 und 3,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Im Kopierzentrum 3 lagen die entsprechenden Konzentrationen jedoch bei 18.325 und 1.520,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, also um einen Faktor von ~1400 bzw. ~150 höher. Deutliche Unterschiede – aber mit wesentlich kleineren Faktoren (~200 bzw. ~20) – wurden bei den entsprechenden personenbezogenen Luftproben gemessen. Die mittleren Konzentrationen an Toluol und 1,2,4-Trimethylbenzol lagen hier für die Kopierzentren 1 und 2 bei 17,9 und 8,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sowie 6,8 und 7,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, während die entsprechenden Gehalte im Kopierzentrum 3 zu 2.620,5 und 167,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bestimmt wurden. Da das Personal in den Räumen unterschiedlichen Beschäftigungen nachging, ist es wahrscheinlicher, dass die mittels personenbezogenen Luftmessungen erhobenen Daten wesentlich validere Expositionsdaten darstellen als die mittels stationärer Probenahmen gemessenen Konzentrationen. Die Expositionen im Kopierzentrum 3 sind damit zwar letztendlich immer noch deutlich höher als in den Zentren 1 und 2, aber für die genannten Substanzen entsprechend um den Faktor von ~200 bzw. ~20 wesentlich geringer als es die ortsgebundenen Luftmessungen vortäuschen. Die Studie verdeutlicht damit gleichzeitig die Vorteile personenbezogener im Vergleich zu stationären

Luftmessungen. Trotz der höheren Mengen an emittierten VOC im Kopierzentrum 3 liegen die dort bestimmten Konzentrationen immer noch weit unterhalb derzeit gültiger AGW- oder MAK-Werte. So wurden im Kopierzentrum 3 – also demjenigen mit den höchsten Konzentrationen an VOC – 2,6 mg/m³ (689,6 ppb) Toluol, 0,5 mg/m³ (106,2 ppb) für die Summe der Trimethylbenzole, 0,06 mg/m³ (11,8 ppb) Propylbenzol, 0,03 mg/m³ (7,8 ppb) *o*-, *m*- und *p*-Xylol und 0,0007 mg/m³ (0,2 ppb) Benzol ermittelt. Diesen Werten stehen derzeitige Grenzwerte bzw. früher gültige TRK-Werte von jeweils 190, 100, 250, 440 und 3,3 mg/m³ und damit 60 – 13000-fach höhere Werte am Arbeitsplatz gegenüber. Die Autoren schlussfolgern daher, dass Drucker und Kopierer VOC emittieren können, aber unter der Berücksichtigung derart niedriger Konzentrationen an den beschriebenen Arbeitsplätzen eine beruflich verursachte Gefährdung durch Kopier- und Druckeremissionen, die eine umweltbedingte Gefährdung überschreitet, an mit Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden kann.

Einsiedler und Mitarbeiter (2003) beschreiben die innere Belastung von Büroangestellten gegenüber Metallen und Lösungsmitteln durch tonerhaltige Geräte mittels eines Biologischen Monitorings am Arbeitsplatz [77]. Die Autoren untersuchten dabei die Mehrbelastung von Beschäftigten (Anzahl unbekannt) an sechs Büro- bzw. Copy-Shop-Arbeitsplätzen gegenüber elf aus Tonerpulver bekannten Metallen als auch den beiden Lösungsmitteln Styrol und Benzol. Für neun der untersuchten Metalle lagen die Messwerte im Referenzbereich der nichtexponierten Allgemeinbevölkerung. Die Chrom (Cr) Konzentration im Blut (bzw. der Cr^{VI}-Gehalt im Erythrozyten) war im Median leicht erhöht (1,1 µg/l vs. <0,1 µg/l in der Allgemeinbevölkerung), während die Cr-Ausscheidung im Urin keine Unterschiede aufwies. Aufgrund einer ungenügenden NWG des angewandten Analysenverfahrens für Zinn (Sn) konnte kein Vergleich für dieses Metall mit den entsprechenden Referenzwerten der Allgemeinbevölkerung angestellt werden. Die Autoren weisen darauf hin, dass auch der für Benzol ermittelte Median keine Erhöhung gegenüber den Referenzwerten der Allgemeinbevölkerung aufwies. Die Autoren folgern insgesamt, dass die Benutzung von tonerhaltigen Geräten nicht zu einer Mehrbelastung des Organismus mit den untersuchten Stoffen führt. Ergebnisse von zusätzlich durchgeführten Staubanalysen der Raumluft sowie Analysen der in den Kopier- und Druckgeräten verwendeten Tonermaterialien wurden durch die

Autoren nicht präsentiert. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass vor dem Hintergrund einer Tagungspräsentation derzeit noch ungenügende Angaben zum Studiendesign, der eingesetzten analytischen Verfahren und der erhaltenen Ergebnisse vorliegen, so dass die Studie derzeit nicht abschließend bewertet werden kann.

Lee und Mitarbeiter (2006) untersuchten die Konzentrationen von VOC in insgesamt sieben Kopierzentren in Taiwan [78]. Die Zentren hatten durchschnittlich 7 – 8 Photokopierer und unterschiedliches Raumvolumen (105 - 168 m³), wobei der kleinste Copy-Shop die höchste Anzahl an Kopiergeräten (12) besaß. In diesem war jedoch die Arbeitszeit der Beschäftigten (generell zumeist Frauen) mit 45 Wochenstunden am Geringsten, während sie in den anderen Kopierzentren im Gegensatz dazu zwischen 56 und 81 Wochenstunden betrug. Neben den Kopiergeräteemissionen konnten in allen Zentren auch die Verwendung von Reinigungsmitteln und Tätigkeiten wie z. B. das Binden von Dokumenten zu einer zusätzlichen Emission von VOC beitragen. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag insgesamt auf Benzol, Toluol, Ethylbenzol, der Summe der Xylol sowie Styrol, wobei in allen Zentren die höchsten Konzentrationen jeweils für Toluol gemessen wurden. Über eine Betrachtung der Massen- und Konzentrationsverhältnisse zwischen den einzelnen Gefahrstoffen über alle Kopierzentren hinweg, waren die Autoren dabei in der Lage, Einflüsse von Konfoundern (z. B. die Benutzung von Reinigungsmitteln, etc.) und die dadurch hauptsächlich emittierten Substanzen zu identifizieren. So führte z. B. das traditionelle Abbrennen von Räucherstäbchen in einem der untersuchten Copy-Shops (Nr. 5) zu bestimmten Zeitpunkten jeweils zu einer 30 – 40-fachen Erhöhung der Benzolkonzentration in der Luft, jedoch nicht für die anderen untersuchten Stoffe. Im Kopierzentrum Nr. 4 wurde dagegen zusätzliche Reinigungsarbeiten mit organischen Lösungsmitteln vorgenommen, die jedoch hauptsächlich nur zu einem signifikanten Anstieg der Toluolkonzentrationen führten. Insgesamt können somit lediglich die Ergebnisse aus den Kopierzentren 1 – 3 und 6 bzw. 7 als repräsentativ für VOC-Emissionen bei der Benutzung von Kopiergeräten angesehen werden (**Tab. 7**). Insgesamt lagen die gemessenen Konzentrationen in allen Kopierzentren (*inkl.* derjenigen mit Reinigungsarbeiten und Räucherstäbchen) weit unterhalb gesetzlich gültiger Arbeitsplatzgrenzwerte, wobei in den

Wintermonaten statistisch signifikant höhere Konzentrationen als in den Sommermonaten gemessen werden konnten ($P < 0,05$).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass in der Zwischenzeit vor allem eine Vielzahl von standardisierten experimentellen Untersuchungen, jedoch nur wenige Studien an realen Arbeitsplätzen hinsichtlich der Emissionen von Druckern und Kopiergeräten durchgeführt wurden. Dennoch wurden in der Gesamtschau aller Studien eine als ausreichend anzusehende Anzahl an unterschiedlichen Gerätetypen verschiedenen Alters und Tonermaterials überprüft. Mit den hochempfindlichen Methoden konnten in allen Fällen beim Betrieb von Druckern und Kopiergeräten messbare Konzentrationen von potentiellen Gefahrstoffen festgestellt werden. Vor allem flüchtige organische Verbindungen (VOC), darunter in einigen Fällen auch das erwiesenermaßen kanzerogene Benzol, wurden detektiert. Dennoch waren die gemessenen Konzentrationen stets in einem Bereich, denen der Mensch unabhängig von der Benutzung von Druckern und Kopierern auch über die Umwelt, z. B. im Straßenverkehr oder im täglichen Haushalt ausgesetzt ist. Letztendlich konnte vor dem Hintergrund der umfangreichen Untersuchungen keine zusätzliche Belastung von arbeitsmedizinischer Relevanz beim Betrieb von Druckern oder Kopiergeräten in Büroräumen oder in Copy-Shops festgestellt werden.

Center	Benzol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]				Toluol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]				Ethylbenzol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]			
	Sommer		Winter		Sommer		Winter		Sommer		Winter	
	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S	P	S
1	20,3	19,8	241,0	91,6	407,0	392,0	424,0	350,0	18,9	17,5	30,0	27,2
2	57,7	60,6	95,6	88,4	196,0	218,0	280,0	255,0	24,4	24,9	33,3	32,5
3	11,6	22,8	317,0	328,0	40,1	47,5	391,0	419,0	6,0	6,1	68,9	75,0
6 and 7	30,8	45,8	56,3	57,3	285,0	269,0	410,0	409,0	69,6	63,4	22,7	22,1
	o-, m-, p-Xylol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]				Styrol [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]							
	Sommer		Winter		Sommer		Winter					
	P	S	P	S	P	S	P	S				
1	43,2	42,9	70,3	66,9	20,3	18,9	19,8	18,1				
2	67,5	67,6	86,4	84,7	15,0	16,4	63,6	62,9				
3	13,4	13,9	208,0	226,0	3,3	3,0	61,5	65,6				
6 und 7	152,0	138,0	62,4	61,1	28,7	25,1	26,9	24,1				

Tab. 7. Konzentrationen („Time-Weighted-Average“, TWA) von aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Raumluft in sieben Kopierzentren in Taiwan (nach Lee *et al.*, [78]); P, personenbezogene Luftprobe; S, stationäre Luftproben ($n = 3$).

7. Toxizität von Tonerstäuben

Neben Untersuchungen zur Toxizität von Fein- und Ultrafeinstaub am Menschen (siehe auch [Kapitel 4.1](#)) wurde seitens führender Hersteller bereits zu Beginn der 1980er Jahre Untersuchungen zur Isolierung und Identifizierung mutagener Komponenten in Tonerstäuben unternommen. Hierbei wurden vor allem Kontaminationen der Toneroberfläche *bzw.* von Farbstoffpigmenten im Toner (z. B. Carbon Black) mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und Nitropyrenen untersucht, da von diesen beiden Substanzgruppen partikelanhaftende Eigenschaften bekannt waren und sowohl manche der Toner als auch sogar die damit produzierten Kopien sich teilweise im Ames-Test als positiv erwiesen [79, 80]. Insgesamt führten die Untersuchungen im Anschluss zu einer Reduktion des mutagenen Potentials von Tonermaterialien, indem vor allem zwei potente Mutagene – 1,6- und 1,8-Dinitropyren – aus den Tonermaterialien entfernt werden konnten. In der Zwischenzeit sind sämtliche auf dem Markt befindlichen Tonermaterialien aufgrund sensitiver und spezifischer Reinigungsverfahren auf mutagene Komponenten negativ im Ames-Test, so dass im Folgenden die jeweils aktuellen Studien zur *in-vitro*- und *in-vivo*-Toxizität von Tonerstäuben zusammenfassend dargestellt werden. Obwohl vor dem Hintergrund der neuen Gefahrstoffverordnung vor allem gesundheitsbasierte Grenzwerte beim Menschen im Fokus stehen, sind die genannten Untersuchungen *in-vitro* *bzw.* tierexperimentelle Studien dennoch als wichtige erkenntnistheoretische Zusatzinformation zu sehen, die unterstützend zu einer Gefährdungs- und Risikobeurteilung beim Menschen herangezogen werden können. Dies gilt vor allem dann, wenn noch unzureichende Daten aus Humanstudien *bzw.* nur wenige experimentell-toxikologische Untersuchungen am Menschen vorliegen.

7.1 Untersuchungen *in-vitro*

Die Gefährdung von lungengängigen Schadstoffen kann durch unterschiedliche biologische Parameter in Alveolarmakrophagen, z. B. isoliert aus Versuchstieren (vornehmlich Meerschweinchen) untersucht werden. Dazu gehört die Initiierung von Mediatoren (z. B. Tumornekrosefaktor Alpha, TNF- α) als Marker der Apoptose, die

Freisetzung von freien Radikalen (z. B. reaktive Sauerstoffspezies, ROS) als Marker einer oxidativen DNA-Exposition, die Freisetzung von Glukuronidase und Laktatdehydrogenase (LDH) als Marker für Zytotoxizität (*d. h.* für die gefahrstoffinduzierte Lyse der Zellmembran) und die Freisetzung von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) als Marker einer Zellschädigung (*d. h.* Beeinträchtigung der zellulären Leistung). Jeder einzelne Biomarker kann dabei als Vektor in einem mehrdimensionalen Modell aufgefasst werden, so dass für spezifische Gefahrstoffe nach Durchführung aller Testverfahren auch spezifische Punkte in diesem mehrdimensionalen Vektorenraum angegeben werden können (Vektorenmodell, **Rehn und Mitarbeiter (1999)** [81]). Je nach Lage der Punkte kann damit die vorwiegende Wirkung eines Gefahrstoffs beschrieben werden. Letztendlich handelt es sich um die visuelle, mehrdimensionale Darstellung von Ergebnissen aus Testbatterien zur Einschätzung der biologischen Gefährdung von Gefahrstoffen. Dieses Prinzip kann theoretisch auch jederzeit auf genotoxische oder andere biologische Effektparameter ausgedehnt werden.

Möller und Mitarbeiter (2004) untersuchten mit dem beschriebenen Vektorenmodell das Gefährdungspotential eines kommerziell erhältlichen Schwarztoners (~6 μm) und eines „Referenztoners“, der lediglich aus Polymeren und Rußpigmenten (Carbon Black) bestand [82]. Gemessen wurde dabei in Alveolarmakrophagen der Ratte die Freisetzung von TNF- α und von ROS sowie zusätzlich in Alveolarmakrophagen des Meerschweinchens die Bildung von H_2O_2 , Glukuronidase und LDH sowie die Esteraseaktivität zur Bestimmung der Vitalität der Zellen. Neben dem Vektorenmodell wurden sowohl beide Toner auch mittels des Ames-Tests in insgesamt vier Stämmen (*Salmonella typhimurium* TA 98, TA98NR, TA100, TA100NR) in Gegenwart eines fremdstoffmetabolisierenden Systems (S9) auf Mutagenität überprüft. Die respirable Fraktion beider Toner wurde dabei als Suspension geprüft, während zur Untersuchung auf der Oberfläche anhaftender Tonerbestandteile die Extrakte in Dimethylsulfoxid (DMSO) zur Prüfung herangezogen wurden. Sowohl die respirable Fraktion als auch die Extrakte reagierten dabei im Ames-Test unter den beschriebenen Bedingungen negativ. Die Ergebnisse im *in-vitro*-Test an Alveolarmakrophagen aus Ratten waren ebenfalls negativ. Im *in-vitro*-Test mit Alveolarmakrophagen aus Meerschweinchen induzierte der kommerziell erhältliche Toner gegenüber den Zellkontrollen lediglich bei der höchsten Dosierung ($120 \mu g/10^6$

Zellen) einen Anstieg der LDH-Freisetzung, während die Sekretion von TNF- α ab einer Konzentration von $10 \mu\text{g}/10^6$ Zellen erhöht war. Alle anderen Parameter ergaben negative Ergebnisse. Eine verstärkte Ausschüttung von TNF- α konnte bereits auch bei mittleren bis hohen Konzentrationen von Farbtönen beobachtet werden [69]. Dies deutet darauf hin, dass bei hohen – für den Menschen nicht relevanten – Konzentrationen ein Hinweis auf zellwandschädigende und entzündliche Prozesse vorliegt. Diese *in-vitro* erzielten Ergebnisse stimmen dabei mit den in *in-vivo* erhaltenen Resultaten aus tierexperimentellen Untersuchungen überein (siehe **Kapitel 7.2**). Aufgrund der negativen Ergebnisse bei allen anderen Parametern können insgesamt die Befunde an beiden Tonern als unauffällig gewertet werden, so dass aus diesen *in-vitro*-Untersuchungen keine Gefährdung für den Menschen erkennbar ist.

Neben dem Vektorenmodell an Alveolarmakrophagen ist mit dem Leuchtbakterientest an den zur Familie der *Vibrionaceae* gehörenden Leuchtbakterien ein zweites standardisiertes *in-vitro*-Modell zur Beurteilung der Toxizität von Gefahrstoffen vorhanden. **Brüggemann-Priesshoff und Mitarbeiter (2002)** modifizierten dieses Testverfahren – das international standardisiert hauptsächlich in der Beurteilung der Gefährdung von Wasserproben durchgeführt wird – hinsichtlich der Beurteilung der Toxizität luftgetragener Stoffe [83]. Beim modifizierten Leuchtbakterientest zur Beurteilung luftgetragener Gefahrstoffe am Arbeitsplatz oder der Umwelt werden die Leuchtbakterien einer 5%-igen ethanolschen Lösung der Gefahrstoffe ausgesetzt, welche im Vorfeld mittels Thermodesorption und Kryofokussierung aus einer Luftprobe gesammelt wurde. Die Ergebnisse werden denjenigen einer Kontrollprobe (5%-ige Ethanolösung ohne Gefahrstoffe) vergleichend gegenübergestellt. Hemmen Gefahrstoffe die Störungen des Energiestoffwechsels der Bakterien und damit deren Biolumineszenz, ist in der Bakteriensuspension mittels einer luminometrischen Messung eine Abnahme der Leuchtintensität gegenüber der Kontrollprobe festzustellen. Die Höhe der Abnahme ist dabei proportional zur toxischen Wirkung der Gefahrstoffe.

Mittels des kommerziell in Form eines Test-Kits erhältlichen Leuchtbakterientests wurden von **Nies und Mitarbeitern (2000)** die Emissionen von jeweils drei Photokopier- und Druckergeräten mit Farbtönen auf ihre biologische Wirkung auf

Vibrio fischeri untersucht [69]. Die ethanollöslichen Anteile der gasförmigen Geräteemissionen (Probennahme direkt am Auslass der untersuchten Geräte) führten lediglich bei einem einzigen Laserdrucker sowohl im Stand-By- als auch im Betriebsmodus zu einer moderat erhöhten Hemmung der Leuchtintensität (~7-10%) im Vergleich zu den Werten aus der leeren Kammer. Alle anderen Geräte führten sowohl im Stand-By- als auch im Betriebsmodus zu keinem messbaren toxischen Effekt im Sinne einer Reduktion der Leuchtintensität. Im Gegensatz dazu konnten aus unter analogen Bedingungen gesammelten Luftproben von Toluol und Styrol in der Höhe des jeweiligen MAK-Wertes (190 und 440 mg/m³) eine deutliche Reduzierung der Leuchtintensität um 55 bzw. 92% festgestellt werden (Abb. 5).

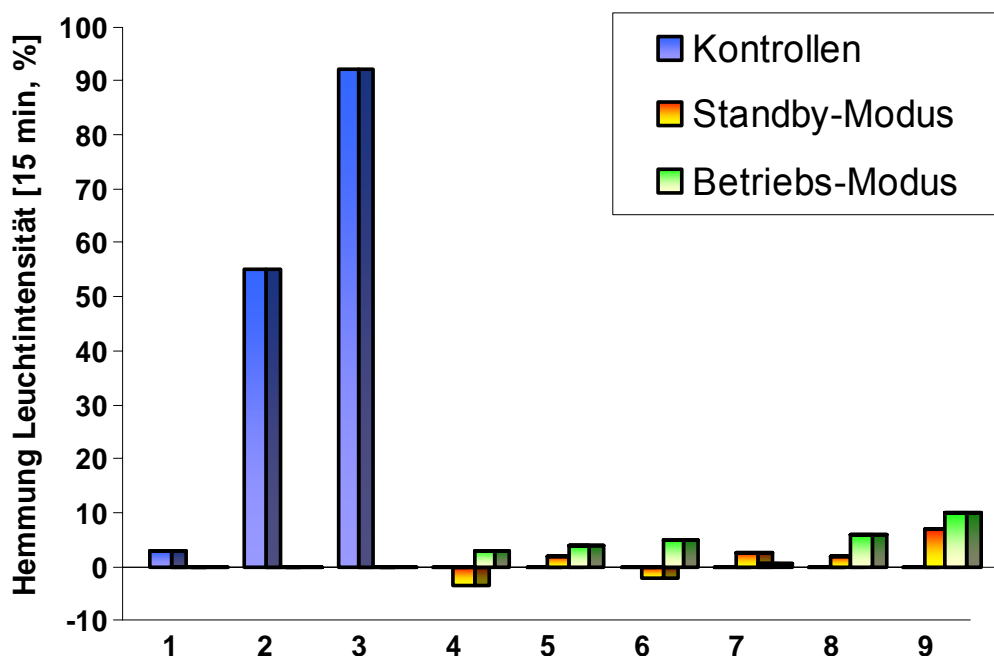


Abb. 5. Ergebnisse des Leuchtbakterientests. Angegeben ist die Hemmung der Leuchtintensität nach 15 Minuten. (1) leere Kammer; (2) Toluol-MAK [190 mg/m³]; (3) Xylol-MAK [440 mg/m³]; (4-6) getestete Kopiergeräte im Stand-By- und Betriebsmodus; (7-8) getestete Drucker jeweils im Stand-By- und Betriebsmodus; schwach negative bzw. positive Werte (siehe leere Kammer (1)) spiegeln die interne Variabilität des Leuchtbakterientests wider (graphisch modifiziert nach Nies *et al.* [69])

Neben den bereits beschriebenen Untersuchungen wurden Tonermaterialien von Photokopiergeräten auch in weiteren *in-vitro*-Studien als insgesamt unbedenklich eingestuft. So untersuchten **Furukawa und Mitarbeiter (2002)** einen Tonerstaub der Größe 3 µm vor dem Hintergrund des zukünftig steigenden Einsatzes von kleineren

Tonerpartikel [84], welcher seitens des Endnutzers bzw. Konsumenten aufgrund der höheren Druck- und Bildqualität ausdrücklich gewünscht ist. Die Autoren benutzten bei ihren Untersuchungen neben herkömmlichen biochemischen Verfahren (z. B. intrazelluläre Enzymfreisetzung, etc.) oder morphologischen (mikroskopischen) Untersuchungen der Zellen auch die Magnetometrie auf aus Ratten isolierten Alveolarmakrophagen hinsichtlich der Beurteilung einer Gefährdung des Menschen. Bei der Magnetometrie wird dabei der Einfluss eines Gefahrstoffes (hier: Tonerpartikel) auf die natürliche Relaxation des in Alveolarmakrophagen enthaltenen Eisens und damit der Einfluss auf die zytoskeletale Funktion der Zellen untersucht. Alle untersuchten Parameter ergaben negative Ergebnisse und lassen unter den von den Autoren gewählten Untersuchungsbedingungen für das untersuchte Tonermaterial der Größe 3 µm keine schädigenden Auswirkungen auf alveolare Makrophagen der Ratte erkennen.

7.2 Tierexperimentelle Untersuchungen

Ende der 1980er und während der 1990er Jahre wurden Tonerstäube intensiv in tierexperimentellen Untersuchungen studiert, so dass insgesamt als ausreichend anzusehende Kenntnisse zur akuten und chronischen Toxizität von Tonerstäuben aus Tierversuchen vorliegen. Die dabei wichtigsten Studien werden im Folgenden vorgestellt.

Bellmann und Mitarbeiter (1989) untersuchten die Wirkung von Tonermaterial in einer subchronischen Toxizitätsstudie an 230 weibliche F344-Ratten [85]. Der Testtoner (90% Styrol/1-butyl-methacrylat [58:42], 10% Carbon Black, Partikelgröße ~4 µm) wurde dabei zusätzlich 10-fach im Vergleich zum kommerziell erhältlichen Toner mit alveolengängigen Teilchen angereichert. Drei Gruppen wurden gegenüber 0, 10,0 und 40,0 mg/m³ an Testtoner für 6 Stunden/Tag, 5 Tage die Woche über drei Monate hinweg exponiert. Der einatembare Toneranteil entsprach dabei Konzentrationen von 0, 3,0 und 14,0 mg/m³.

Bei Konzentrationen von insgesamt <4,0 mg Testtoner/Lunge ist der Abtransport der inhalierten Partikel aus den Alveolen (alveoläre Clearance) leicht verzögert und dauert bis zu 6 – 9 Monaten. Bei Konzentrationen >3,0 mg/Lunge (*d. h.* bei

Überladung der Lunge mit Partikeln) ist der Prozess der alveolären Clearance ebenfalls verzögert. Zusätzlich liegen keine Anzeichen für einen vollständigen Abtransport mehr vor, *d. h.* der Prozess der Lungenüberladung ist irreversibel. Die alveolare Clearance der untersuchten Polystyrolpartikel ist insgesamt unabhängig von der Partikelgröße im Bereich zwischen 0,7 – 3,5 µm. Die Autoren weisen darauf hin, dass der Anteil an Tonerpartikeln, welcher aus der Lunge in die lungenassoziierten Lymphknoten wandert, mit steigenden Konzentrationen und geringerer Partikelgröße ebenfalls zunimmt. Die Studie kann derart interpretiert werden, dass in der Ratte bei dem für den Menschen relevanten Partikelexpositionen (unterhalb einer Überladung der Lunge) keine irreversiblen Schädigungen in Form einer Beeinträchtigung der alveolären Clearance beobachtet werden konnte.

Muhle und Mitarbeiter (1990) untersuchten die bereits in den bisherigen Studien eingesetzten, speziell angereicherten Tonerpartikel in einer subchronischen Toxizitätsstudien an insgesamt 750 Ratten (F-344, je 375 beiderlei Geschlechts) [86]. Die Ratten waren für 6 Stunden/Tag und 5 Tagen/Woche über einen Zeitraum von 13 Wochen gegenüber 0, 1,0, 4,0, 16,0 und 64,0 mg/m³ des Testtoners exponiert. Dies entspricht alveolengängigen Partikelkonzentrationen von 0, 0,35, 1,4, 5,6 und 22,4 mg/m³. Die Lungenretentions- und Clearancemessungen fanden dabei nach 30, 60 und 90 Tagen (bei 1 und 64 mg/m³) sowie nach 45 und 90 Tagen (bei 0, 4,0 und 16,0 mg/m³) statt. Zusätzlich wurden nach Ablauf der Exposition Subgruppen an Ratten aus den jeweiligen Expositionsgruppen auf klinische Parameter im Blut (z. B. prozentuale Anteile an Zelltypen) und auf Mandelsäure im Urin (Stoffwechselprodukt von Styrol) sowie alle Gewebe (Nase, Rachen, Lunge, Magen, Leber, *etc.*) histopathologisch untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse wurden im Anschluss den Ausgangsparametern (vor Expositionsbeginn) vergleichend gegenübergestellt.

Alle exponierten Ratten verhielten sich während der Expositionsstudien unauffällig. Die Tiere der mittleren und höchsten Konzentration (16,0 und 64,0 mg/m³) wiesen eine um jeweils 12 und 18% statistisch signifikant erhöhte Atemfrequenz im Vergleich zu den Kontrolltieren auf. Die klinischen Untersuchungen waren unauffällig mit Ausnahme der segmentkernigen neutrophilen Granulozyten, bei denen ein Trend zu höheren Anteilen im Blut mit steigender Exposition festgestellt werden konnte.

Keine Unterschiede konnten hinsichtlich der Konzentrationen von Mandelsäure bei allen untersuchten Tieren (*inkl.* der Kontrollgruppe) festgestellt werden, so dass keine Metabolisierung des Styrolpolymers in freies Styrol angenommen werden kann. Die histopathologische Untersuchung der Lungen ergab einen dosisabhängigen Anstieg partikelgeladener Makrophagen und die Wanderung einzelner Partikel in die Alveolarmembran. Zusätzlich waren bei den beiden höchsten Konzentrationen die lungenassoziierten Lymphknoten vergrößert und verfärbt. Generell wiesen die Ratten unter den Expositionsbedingungen bei 16,0 und 64,0 mg/m³ schwärzliche Verfärbungen der Nase, des Schwanzes und des Fells aufgrund Tonerdeposition auf. Bei der höchsten Konzentration war das absolute und relative Gewicht der Lungen gegenüber den Kontrolltieren um 40% erhöht. Die Autoren deuten dies als klares Anzeichen dafür, dass die Lunge als Zielorgan für die Testsubstanz fungiert und führen das statistisch signifikant erhöhte Lungengewicht auf die durch die Testsubstanz verursachte Proliferation des Lungengewebes zurück. Da der retinierte Toneranteil lediglich 1% des Anstiegs im Lungengewicht betrug, ist die Deposition und mangelnde Clearance des Testmaterials selbst als nicht ursächlich für die Gewichtszunahme anzusehen. Die alveoläre Clearance war bei niedrigen Konzentrationen nicht vermindert und die mittlere Halbwertszeit der Toner Clearance betrug ~80 Tage. Hingegen war bei 16,0 und 64,0 mg/m³ nach 90 Tagen eine deutliche Verzögerung in der alveolären Clearance beobachtbar. Die mittlere Halbwertszeit stieg bei 16,0 mg/m³ auf 184 Tage an, während sie bei 64,0 mg/m³ zu 1009 Tagen (912 – ∞) bestimmt wurde. Der Abfall in der alveolären Clearance war gleichzeitig mit einem Anstieg der Partikeldeposition in der Lunge verbunden. Alle Ergebnisse deuten übereinstimmend auf eine Partikelüberladung der Lunge hin, die im hohen Konzentrationsbereich irreversibler Natur ist. Die Autoren weisen darauf hin, dass diese Beobachtungen unabhängig von der Partikelgröße zwischen 1 und 4 µm sind. Bei niedrigen und den für Menschen relevanten Konzentrationen (≤4,0 mg/m³) konnten keine nachteiligen Effekte unter den angegebenen Versuchsbedingungen ermittelt werden.

Identische Ergebnisse mit dem Befund einer Partikelüberladung der Lunge sowie verlangsamter *bzw.* keiner alveolären Clearance bei mittleren und höheren Exposition gegenüber dem bereits beschriebenen Testtoner wurden auch von **Bellmann und Mitarbeiter (1991)** beschrieben [87]. Dabei wurden F344-Ratten für

sechs Stunden/Tag und fünf Tage/Woche bis zu 24 Monaten gegenüber niedrigen (0 und 1,0 mg/m³), mittleren (4,0 mg/m³) und hohen (16,0 mg/m³) Konzentrationen an Tonerstaub exponiert (2-Jahres-Studie). Alle Effekte blieben auf die Lunge bzw. die lungenassoziierten Lymphknoten beschränkt. Die Autoren weisen im Zusammenhang in ihrer Studie darauf hin, dass aufgrund regulärer Alterungsprozesse auch nichtexponierte Ratten nach Ablauf der Studie einen Abfall der alveolären Clearance um ca. 30% zeigen. Dieser Effekt blieb in den vorangegangenen Studien aufgrund der Kürze in der Versuchsdauer (3 Monate) zunächst unentdeckt.

Die beschriebene 2-Jahres-Studie an Ratten wurde von **Muhle und Mitarbeiter (1991)** auch hinsichtlich anderer Endpunkte und Parameter ausgewertet [88]. Bei der mittleren und hohen Exposition wurde in der bronchoalveolären Lavage (BAL) insgesamt ein Rückgang an ausspülbaren Makrophagen, ein Anstieg an polymorphonuklearen Leukozyten sowie bei der höchsten Konzentration 6-, 13- und 2,6-fach Anstiege an LDH, β -Glukuronidase und Gesamtproteingehalt gemessen. Die Ergebnisse sind im Sinne einer durch die hohe Exposition verursachten chronischen Entzündung des Lungengewebes zu deuten. Die pathologische Untersuchung des Lungengewebes ergab bei der mittleren und hohen Exposition zunächst vereinzelte, später zusammenhängende dunkle Flecken sowie beginnend bei 1,0 mg/m³ dosisabhängig ansteigende Aggregate partikelbeladener Makrophagen. Moderate alveolare Hyperplasie konnte nur bei hoher Exposition beobachtet werden, während alveolare Schuppenzellmetaplasie bei einigen weiblichen Ratten sowie bei gegenüber Siliziumdioxid (SiO₂, 1,0 mg/m³, Positivkontrolle) exponierten männlichen als auch weiblichen Ratten auftrat. Während die niedrig-dosierten Ratten keinerlei Anzeichen einer Lungenfibrose erkennen ließen, wiesen am Ende der Studie 92% der hochexponierten und 22% der mittelexponierten Tiere eine Lungenfibrose auf. Im Vergleich zu einer Negativkontrolle (Titandioxid, TiO₂, 5,0 mg/m³) und der beschriebenen SiO₂-Positivkontrolle wurde das fibrogene Potential der Substanzen TiO₂, Toner und SiO₂ zu 1:5:418 abgeschätzt. Die am Ende der Studie auftretenden Lungentumoren waren zwischen der Negativkontrolle TiO₂ sowie bei allen getesteten Tonerkonzentrationen vergleichbar und nicht erhöht. Aus der Studie kann geschlossen werden, dass unter den beschriebenen Bedingungen im Langzeittierversuch an Ratten und in einem für

den Menschen relevanten Expositionsbereich ($\leq 4,0 \text{ mg/m}^3$) weder pulmonale noch entzündliche oder fibrogene und tumorinduzierende Effekte des getesteten Tonermaterials auftraten.

Ende der 90er Jahre wurden die bereits an der Ratte durchgeführten und beschriebenen Versuche in einer zweiten Spezies, dem Goldhamster, wiederholt, um die Ergebnisse zu verifizieren. **Creutzenberg und Mitarbeiter (1998)** beschreiben hierzu in einer chronischen Inhalationsstudie die Exposition von insgesamt 1800 Goldhamstern (jeweils 900 beiderlei Geschlechts) gegenüber dem identischen Testtonermaterial, welches bereits in den Rattenstudien eingesetzt wurde [89]. Die Tiere waren dabei an sechs Stunden/Tag und fünf Tagen/Woche bis zu 18 Monaten gegenüber den Testsubstanzen (Tonermaterial, TiO_2 = Negativkontrolle und SiO_2 = Positivkontrolle für fibrotische Eigenschaften auf die Lunge) exponiert. Die eingesetzten Testkonzentrationen betragen in den ersten fünf Monaten $1,5$, $6,0$ und $24,0 \text{ mg/m}^3$ an Testtoner, $40,0 \text{ mg/m}^3$ von TiO_2 und $3,0 \text{ mg/m}^3$ an SiO_2 . Um über die Dauer des Gesamtversuches vergleichbare Lungenbelastungen zwischen Tonermaterial und Negativkontrolle (TiO_2) zu erhalten, wurden auf Basis einer Zwischenauswertung die Expositionen nach fünf Monaten für den Testtoner auf $4,0$, $16,0$ und $64,0 \text{ mg/m}^3$ erhöht, während die Expositionskonzentration an TiO_2 auf $30,0 \text{ mg/m}^3$ verringert werden musste. Eine Subgruppe an weiblichen Hamstern wurde insgesamt für lediglich neun Monate exponiert und in den anschließenden sechs Monaten unter regenerativen Bedingungen (Exposition gegenüber gefilterter Luft) gehalten, um die alveolären Clearance-Raten und die entsprechenden Halbwertszeiten zu untersuchen.

Der Anteil an in der Lunge retinierten Tonermaterial stieg im hohen Konzentrationsbereich disproportional mit ansteigender Exposition an. So betragen die mittleren retinierten Tonermengen in den Hamsterlungen nach 18 Monaten $0,15$, $0,9$ und $9,3 \text{ mg/Lunge}$ bei Expositionen gegenüber $1,5/4,0 \text{ mg/m}^3$, $6,0/24,0 \text{ mg/m}^3$ und $24,0/64,0 \text{ mg/m}^3$. Der Anteil an Tonerpartikeln in den lungenassoziierten Lymphknoten stieg ebenfalls dosisabhängig an mit ca. $100 \text{ } \mu\text{g/Tier}$ in der Hochdosisgruppe und $<20 \text{ } \mu\text{g/Tier}$ (NWG) in der mittleren und unteren Dosierung. Als sekundärer Effekt mit diesem Anstieg war eine Hyperplasie der Lymphknoten verbunden. Signifikante Unterschiede zwischen beiden Geschlechtern konnten durch

die Autoren in der alveolären Clearance festgestellt werden. Während die Clearance-Rate bei weiblichen Hamstern über alle Expositionen hinweg stabil blieb, wurde bei der höchsten Konzentration und den männlichen Hamstern eine Verzögerung der Clearance in Höhe von 142% und 86% nach neun und 15 Monaten beobachtet. In der Subgruppe der weiblichen Hamster verringerte sich die Partikelkonzentration in der sechsmonatigen expositionsfreien Zeit insgesamt langsam. Nach 15 Monaten verblieben bei der mittleren (6,0/24,0 mg/m³) und hohen Exposition (24,0/64,0 mg/m³) insgesamt 44% und 77% der vormals aufgenommenen Toner Mengen in der Lunge. Die berechneten Halbwertszeiten betragen 114 und 359 Tage. Die relativ hohe Depositionsrate in der bronchialen Region bei Hamstern kann dabei – im Gegensatz zu Ratten – bereits mit schwachen Änderungen im Atemverhalten der Tiere erklärt werden. Dies erklärt auch gleichzeitig die im Hamsterversuch gefundenen – im Vergleich zu den Ratten – wesentlich höheren Standardabweichungen in den ermittelten Depositions- und Clearance-Raten sowie die gefundenen Unterschiede zwischen den Geschlechtern. Die von den Autoren präsentierten Daten können jedoch insgesamt – identisch zu den Untersuchungen an Ratten – im Sinne einer Partikelüberladung der Lunge bei hohen und teilweise auch mittleren Konzentrationen gedeutet werden.

Die beschriebene Studie an Goldhamstern (*inkl.* einer Nachbeobachtungsphase von fünf Monaten ohne Exposition) wurde durch **Muhle und Mitarbeiter (1998)** zusätzlich auf andere toxikologisch relevante Endpunkte ausgewertet, *u. a.* kanzerogener und histopathologischer Effekte sowie Auswirkungen auf klinische Parameter in Blut und BAL [90]. Es konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen exponierten und nichtexponierten Tieren hinsichtlich ihrer Gesamtmortalität festgestellt werden. Die Auswertung der klinischen Parameter im Blut (Hämatologie) ergab jedoch in der am höchsten exponierten Gruppe (24,0/64,0 mg/m³) einen signifikanten Anstieg an polymorphonuklearen *bzw.* segmentkernigen neutrophilen Granulozyten. In der höchsten Dosisgruppe waren zusätzlich (und aufgrund von gesteigerter Proliferation irreversibel) die Lungengewichte statistisch signifikant im Vergleich zu nichtexponierten Hamstern erhöht. Der überdurchschnittliche Anstieg betrug dabei 12% nach neun Monaten und 62% nach 21 Monaten. Bei allen Konzentrationen akkumulierte das Testtonermaterial mit zunehmender Versuchsdauer in der Lunge. Bei der hohen Exposition wurde in der

bronchoalveolären Lavage (BAL) eine Zunahme der Gesamtzellzahl und damit letztendlich eine zytotoxische Wirkung der Tonerpartikel ermittelt. Im mittleren und niedrigen Konzentrationsbereich konnten keine Unterschiede zu nichtexponierten Hamstern festgestellt werden. In der höchsten Expositionsgruppe war ebenfalls ein statistisch signifikanter Anstieg (jeweils 8-, 14- und 2-fach) der Konzentrationen von LDH, β -Glukuronidase und Gesamtproteingehalt gemessen, welcher in der mittleren Expositionsgruppe weniger ausgeprägt war. Bei der niedrigsten Dosis ($1,5/4,0 \text{ mg/m}^3$) konnte kein Anstieg beobachtet werden. Die Ergebnisse sind insgesamt – ähnlich wie die Ergebnisse an Ratten – im Sinne einer durch lediglich hohe Expositionen verursachten chronischen Entzündung des Lungengewebes zu deuten. Diese Effekte können als reversibel betrachtet werden, da bei weiblichen Hamstern, die nach Ablauf von neun Monaten nicht weiter exponiert wurden, sowohl ein langsamer Rückgang an polymorphonuklearen Neutrophilen als auch ein Rückgang der Konzentrationen von zytoplasmatischen und lysosomalen Enzymen durch die Autoren beobachtet werden konnte.

Die pathologische Untersuchung des Lungengewebes ergab bei der mittleren und hohen Exposition dosisabhängig zusammenhängende anthrakotische Bereiche sowie beginnend bei $1,0 \text{ mg/m}^3$ dosisabhängig ansteigende Aggregate partikelbeladener Makrophagen. Die dosisabhängige entzündliche Reaktion auf die Testtonersubstanz – biochemisch bereits verifiziert anhand steigender Enzymkonzentrationen – konnte auch mikroskopisch im Lungengewebe nachgewiesen werden. Eine nach 18 Monaten dosisabhängige und im Vergleich zu nichtexponierten Hamstern statistisch signifikant erhöhte bronchoalveoläre Hyperplasie wurde ausgehend von der niedrigsten Dosisgruppe bei den exponierten Tieren beobachtet. Der Anteil bei den Kontrollen lag bei 5,5%, während er mit steigender Konzentration von 6,5% in der niedrigsten Dosisgruppe auf 47% in der höchsten Dosisgruppe anstieg. Während die niedrig-dosierten Hamster keinerlei Anzeichen einer Lungenfibrose erkennen ließen, wiesen am Ende der Studie 49% der mittelexponierten und 83% der hochexponierten Tiere eine Lungenfibrose auf. Die Ergebnisse sind dabei vergleichbar mit denjenigen an Ratten, bei denen 22% der mittel- und 92% der hochexponierten Tiere eine Lungenfibrose aufwiesen.

Primäre Lungentumoren wurden bei den exponierten Tieren nicht gefunden. Zusätzlich konnten keine expositionsabhängigen neuroendokrinen Tumoren im Kehlkopf- und Rachenbereich detektiert werden. Insgesamt wurden zwei benigne, 19 maligne und 41 Hyperplasien an allen untersuchten Zeitpunkten (9, 12, 15 und 23 Monaten) beobachtet. Es konnten jedoch keine statistisch signifikanten Unterschiede zwischen exponierten und nichtexponierten Tieren bei diesen Tumoren festgestellt werden. Bei jeweils zwei männlichen Hamstern aus der Hochdosisgruppe und aus der mit SiO₂ dosierten Gruppe wurden Karzinome („squamous cell carcinoma“) am Vormagen festgestellt. Eine eingehende Untersuchung mittels Stereomikroskopie ergab das Vorhandensein eines generellen Anteils von 10-19% an Papillomen des Vormagens in allen partikelexponierten Gruppen. Die Autoren äußern sich jedoch nicht zum Vorkommen an Papillomen in nichtexponierten Hamstern.

Insgesamt lässt sich aus den präsentierten tierexperimentellen Ergebnissen an der Ratte und am Hamster folgern, dass nach Tonerstaubexposition weder ein generelles noch spezifisch erhöhtes Krebsrisiko festgestellt werden konnte. Davon ausgenommen sind Karzinome und Papillome des Vormagens am Hamster. Hierzu kann im Rahmen dieser wissenschaftlichen Beurteilung keine Aussage getroffen werden, da in der entsprechenden Studie von Muhle und Mitarbeitern [90] kein direkter Vergleich zwischen partikelexponierten und nichtexponierten Tieren diskutiert wurde.

Die negativen Befunde hinsichtlich eines potentiellen generellen Krebsrisikos von Tonerstäuben im Tierversuch werden zusätzlich durch genotoxische Untersuchungen von **Morimoto und Mitarbeiter (2005)** bestätigt [91]. Hierzu wurden weibliche Wistar-Ratten in drei Gruppen gegenüber einen kommerziell erhältlichen Toner (58% Polyester- und 26% Styrol/Acrylharz, 4% Wachse und 12% Carbon Black; Partikelgröße: $8,7 \pm 1,4 \mu\text{m}$) exponiert und auf die Bildung von 8-Hydroxydeoxyguanosin (8-OH-dG) in der Lunge untersucht. Die Expositionen betragen jeweils 0, $5,5 \pm 0,7$ und $15,2 \pm 1,4 \text{ mg/m}^3$. Die Tiere wurden für sechs Stunden/Tag, fünf Tage/Woche und für insgesamt ein bzw. zwei Jahre exponiert. Zu keinem der Beobachtungszeitpunkte konnten dabei höhere Konzentrationen von 8-OH-dG im Vergleich zu den nichtexponierten Kontrollratten festgestellt werden. Zusätzlich konnten nach Ablauf der Studie keine Lungentumoren festgestellt werden.

Die im Vergleich zu nichtexponierten Ratten bei der niedrigen als auch höheren Dosierung auftretenden statistisch signifikant erhöhten fibrotischen Effekte waren dabei alle reversibler Natur. Damit stimmt die Studie insgesamt mit den bisher publizierten Daten an F344-Ratten und Hamstern überein und unterstützt die generelle Annahme, dass unterschiedliche Tonermaterialien hinsichtlich ihrer biologischen Effekte miteinander vergleichbar sind.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Tierversuche in ausreichender Anzahl und mit validen Ergebnissen vorliegen. Diese lassen derzeit durchgängig keine Gefährdung des Menschen bei dem für ihn relevanten Konzentrationsbereich an Tonermaterial erkennen ($\leq 1,0 \text{ mg/m}^3$). Dies gilt für alle untersuchten und toxikologisch relevanten Endpunkte *inkl.* der Tumorentstehung. Erst bei höheren Konzentration ($\geq 16 \text{ mg/m}^3$) treten erste Anzeichen einer Überladung der Lunge mit Partikeln und erste inflammatorische Prozesse auf, die mit noch weiter ansteigenden Konzentrationen (64 mg/m^3) irreversibel werden. Von dem in den Studien verwendeten, gut charakterisierten Testtonermaterial gehen dabei die Autoren davon aus, dass die damit erzielten Ergebnisse auch auf andere, derzeit eingesetzte Tonermaterialien übertragbar sind. Die Autoren weisen dabei auch darauf hin, dass für eine zuverlässige und valide Interpretation von biologischen Effekten und toxikologischen Daten von unlöslichen Partikeln in Tierversuchen neben einer reinen (nicht exponierten) Kontrollgruppe zusätzlich auch immer sowohl eine „positiv“ als auch eine „negativ“ behandelte Referenzgruppe (z. B. mit SiO_2 und TiO_2) nötig ist.

8. Theoretische Risikoberechnungen

Auf Basis der von **Lee und Mitarbeitern (2006)** festgestellten Expositionen gegenüber aromatischen Kohlenwasserstoffen in Copy-Shops auf Taiwan berechnen diese das kanzerogene Risiko verursacht durch die Benzolemissionen am Arbeitsplatz und einer Reihe von vereinfachenden Annahmen [78]. Für die Berechnung wurden nur Daten von vollzeitbeschäftigten Mitarbeitern und der inhalative Aufnahmeweg betrachtet. Die Autoren berechnen dazu die inhalative Exposition I , indem die durchschnittliche tägliche Aufnahme über die gesamte Expositionszeit betrachtet wird:

$$I = \frac{(C_a \cdot IH \cdot E_T \cdot E_F \cdot E_D)}{(365 \cdot AT \cdot BW)} \frac{mg}{kg \cdot Tag}$$

mit C_a = Konzentration des Gefahrstoffes in der Luft [mg/m^3]
 IH = Inhalationsrate [m^3/h]
 E_T = Expositionszeit [h/Woche]
 E_F = Expositionsfrequenz [Wochen/Jahr]
 E_D = Expositionsdauer [Jahren]
 AT = Durchschnittszeit [Jahren]
 BW = Körpergewicht

Um das Risiko einer Krebsentstehung zu berechnen, wurden dabei die durchschnittliche Zeit (AT) mit 70 Jahren angenommen, während für nichtkanzerogene Effekte ein Wert von 30 Jahren herangezogen wurde. Die gemessenen Expositionen wurden auf den 8-Stunden TWA bezogen (C_a) und auf eine täglich aufgenommene inhalative Dosis umgerechnet unter der Annahme einer Inhalationsrate von $1,5 m^3/h$ (IH). Für die inhalativ absorbierte Menge an Gefahrstoffen wurde dabei ein Wert von 90% angesetzt. Bei den von den Autoren auf Taiwan untersuchten Beschäftigten handelte es sich überwiegend um Frauen mit einem durchschnittlichen Körpergewicht (BW) von 55 kg, 45-81 Wochenstunden Arbeitszeit (E_T) für ca. 50 Wochen pro Jahr (E_F) und einer Lebensarbeitszeit (E_D) von 30 Jahren. Die mit diesen Daten berechnete inhalative Aufnahme muss nun mit

Toxizitätsdaten kombiniert werden, um eine Charakterisierung des Risikos und eine quantitative Abschätzung potentiell kanzerogener Effekte durchführen zu können. Die Autoren stellten dabei das Risiko in Form der Wahrscheinlichkeit dar, während seiner Lebenszeit einen Tumor zu entwickeln, wenn man als Beschäftigte lebenslang gegenüber einem bestimmten Gefahrstoff (VOC) exponiert ist:

$$R = I \cdot S_F$$

mit R = Krebsrisiko

S_F = Krebssteigungsfaktor [(mg/(kg·Tag))]

Mit dem von der amerikanischen Umweltbehörde (US-EPA) veröffentlichten Krebssteigungsfaktor für Benzol von $2,73 \cdot 10^{-2}$ mg/kg und Tag [92] wurde für alle Kopierzentren ein benzolassoziertes Krebsrisiko zwischen $8,5 \cdot 10^{-5}$ und $2,5 \cdot 10^{-3}$ ermittelt. Die US-EPA definiert dabei ein akzeptables Risiko zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ und $1 \cdot 10^{-6}$, d. h. zwischen 1 und 100 durch Gefahrstoffe verursachte Krebsfälle pro 1 Million Einwohner, bevor Maßnahmen zur Verringerung des Krebsrisikos getroffen werden müssen [93]. Die amerikanische Arbeitsschutzbehörde (US-OSHA) bezieht im Gegensatz zur US-EPA das akzeptable Risiko nicht nur auf Krebsfälle sondern auf die Summe aus irreversibler Morbidität und der Mortalität. Sie gibt 1 Fall pro 1000 Beschäftigte ($1 \cdot 10^{-3}$) als Grenze an [94].

Neben einer Risikoberechnung für die Krebsentstehung durch einen bestimmten Gefahrstoff können Risikoberechnungen für nicht krebsassozierte Erkrankungen über den Gefährdungsquotienten (HQ) durchgeführt werden. HQ ist dabei der Quotient aus der Exposition I und der Referenzdosis (RfD) in mg/kg und Tag. Letztere gibt an, welche Konzentration – unter Einschluss susceptibler Bevölkerungsgruppen, z. B. Kinder, Schwangere und ältere Personen – selbst bei lebenslanger Exposition als ungefährlich angesehen werden können. Der entsprechende Gefährdungsindex (HI) berechnet sich im Anschluss aus der Summierung aller gefahrstoffspezifischen Einzelgefährdungsquotienten

$$HQ = \frac{I}{RfD}$$

$$HI = \sum_i HQ_i$$

Ergeben sie HI-Werte <1 ist das Risiko vernachlässigbar klein. Mit der auf diesen Grundlagen geführten Annahmen und der durch die US-EPA für Benzol ($8,57 \cdot 10^{-3}$), Toluol ($1,14 \cdot 10^{-1}$), Ethylbenzol, Xylol und Styrol (jeweils $2,86 \cdot 10^{-1}$) veröffentlichten RfD-Konzentrationen [95], berechneten die Autoren für alle Kopierzentren entsprechende Gefährdungsindizes zwischen 1,8 und 26,2, wobei der jeweils größte Anteil der Gefährdung auf Benzol fiel.

Die in den taiwanesischen Kopierläden gemäß der US-EPA teilweise überschrittenen Grenzen eines akzeptablen benzolassoziierten Krebsrisikos und die für nicht krebsassoziierten Erkrankungen berechneten Gefährdungsindices sind vor dem Hintergrund der ungünstigeren Ausgangsbedingungen, z. B. durch die wesentlich längeren Wochenarbeitszeiten (bis zu 80 Stunden), der alleinigen Betrachtung von Frauen (mit geringeren Körpergewicht), der durch die Autoren nachgewiesenen Beeinflussung der Benzolkonzentration speziell durch die landestypische Verwendung von Räucherstäbchen und der insgesamt städtischen Umgebung (und damit höheren Konzentrationen) nicht auf europäische Büroverhältnisse übertragbar.

Roller (2006) führt ebenfalls eine Risikobetrachtung von Tonerstäuben durch, in der das Konzept des „Unit-Risk“ (bzw. Exzessrisikos) aus der Umwelthygiene auf Arbeitsplatzverhältnisse übertragen wird [96]. Dazu wird dem unterschiedlichen Expositions-Zeit-Muster und dem durchschnittlichen Atemminutenvolumen in Form des spezifischen Arbeitsplatzrisikos Rechnung getragen. Der Autor legt dabei das seitens des Berufsgenossenschaftlichen Instituts für Arbeitsschutz (BGIA) für Benzol veröffentlichte spezifische Arbeitsplatzrisiko von $0,36 \cdot 10^{-6} - 1,51 \cdot 10^{-6}$ pro $\mu\text{g}/\text{m}^3$ zu Grunde. Weiterer Ausgangspunkt der Berechnungen sind Erkenntnisse aus der sog. „19-Stäube-Studie“ [97], in deren Rahmen der in den tierexperimentellen Versuchen an F344-Ratten und Hamstern verwendete Testtoner (siehe **Kapitel 7.2**) auch an zwei Gruppen von Wistar-Ratten untersucht wurde. Dazu wurde den beiden Gruppen an Wistar-Ratten der Testtoner 10- bzw. 20-mal wöchentlich intratracheal und über deren gesamte Lebenszeit verabreicht. Die Dosis betrug dabei stets konstant 6 mg.

Am Ende wurde die Anzahl der auftretenden Lungentumoren denjenigen nichtexponierter Tiere vergleichend gegenübergestellt. Dabei traten in der Kontrollgruppe keine Tumoren auf, während 54,2% der gegenüber dem Testtoner exponierten Ratten mindestens einen primären Lungentumor aufwiesen. Unter der Annahme des Autors, dass die Tumorfrequenz bezogen auf das retinierte Staubvolumen im Instillationsversuch im Mittel um den Faktor 5 höher liegt und einer Exposition gegenüber Benzol in Höhe eines Langzeitmittelwertes von $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ aus Emissionen von Druck- und Kopiergeräten sowie dem eingangs beschriebenen spezifischen Arbeitsplatzrisikos von Benzol schätzt der Autor das expositionsbedingte Exzessrisiko auf $1,1 \cdot 10^{-6}$ bis $4,5 \cdot 10^{-6}$ für Benzol. Unter der Annahme einer Staubexposition gegenüber $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Tonerstaub) berechnet sich das entsprechende Risiko zu $1,05 \cdot 10^{-4}$. In der Summe ergibt sich laut Aussage des Autors damit ein rechnerisches expositionsbedingtes Lebenszeitkrebsrisiko in Höhe von $1,1 \cdot 10^{-4}$ (1:9000) für eine 35-40-jährige regelmäßige Exposition gegenüber den genannten Konzentrationen von Benzol und Tonerstaub, wobei – im Gegensatz zu Lee und Mitarbeitern – der größte Anteil des Risikos auf die Staubkonzentration und nicht auf die Benzolkonzentration fällt.

Die mit dem in der „19-Stäube-Studie“ erzielten Ergebnisse des Testtoners – der Entstehung von einem oder mehreren primären Lungentumoren in 54,2% der exponierten Wistar-Ratten – stehen in elementarem Kontrast zu sämtlichen vorangegangenen tierexperimentellen Studien, bei denen keinerlei Hinweise auf ein erhöhtes Lungentumorrisiko festgestellt werden konnte (siehe **Kapitel 7.2**). Die in der „19-Stäube-Studie“ verabreichte Menge an Testtoner führte zu einem retinierten Volumen in der Lunge der beiden Rattengruppen von jeweils 33 und 67 $\mu\text{L}/\text{g}$ Lunge. Das retinierte Volumen des identischen Testtoners bei der am höchsten verabreichten Dosis von $16 \text{ mg}/\text{m}^3$ an F344-Ratten in den Untersuchungen von Muhle und Mitarbeitern [88] und bei der kein Hinweis auf ein lungentumorinduzierendes Potential festgestellt werden konnte, betrug im Gegensatz dazu lediglich $7,68 \mu\text{L}/\text{g}$ Lunge und war demnach ca. 4 bis 8-fach niedriger. Die für den Menschen als relevant anzusehende Konzentration von Tonerstäuben liegt bei deutlich $\leq 1 \text{ mg}/\text{m}^3$. Für diese Exposition wurde in den Untersuchungen von Muhle und Mitarbeitern ein retiniertes Volumen an Testtoner in den Rattenlungen in Höhe von $0,15 \mu\text{L}/\text{g}$ Lunge ermittelt. Die beschriebenen Konzentrationen von Roller liegen

damit mindestens um den Faktor 220 bis 440 höher und können damit als vollkommen irrelevant für eine Risikobetrachtung von Lungentumoren beim Menschen angesehen werden. Zusätzlich ist die Annahme eines Langzeitmittelwertes an Benzol von $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ als deutlich überhöht anzusehen vor dem Hintergrund der in vorangegangenen Emissionsstudien festgestellten Mittelwertkonzentrationen von $<0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

9. Offene Fragen und Forschungsansätze

Neben den in dieser Übersichtsarbeit dargestellten Ergebnissen haben kürzlich auch die Autoren Ewers und Nowak den Kenntnisstand zu Erkrankungen aus Emissionen von Laserdruckern und Kopiergeräten zusammengefasst [98]. In dieser Arbeit wurden neben Auszügen der wissenschaftlichen Literatur auch Ergebnisse der Sekundärliteratur, z. B. öffentlicher Stellen und Institute, aufgenommen, die in dem hier vorliegenden Bericht vor dem Hintergrund eines fehlenden gutachterlichen Verfahrens vor Veröffentlichung der Ergebnisse unberücksichtigt bleiben mussten. Insgesamt kommen die Autoren jedoch zu nahezu identischen Schlussfolgerungen wie die Autoren des hier vorliegenden Berichtes.

Aufgrund unklarer Dosis-Wirkungszusammenhänge und fehlender Assoziationen zwischen Exposition und gesundheitlichen Effekten gibt es auch in der Zukunft sowohl erheblichen grundlagen- als auch anwendungsorientierten Forschungsbedarf. Aufgrund des rasanten Fortschritts in der Nanotechnologie und der Einstellung „Je kleiner, desto besser“ sollte in Zukunft verstärkt die lokale Wirkung von Fein- und Ultrafeinstäuben (und damit auch Tonerstäuben) auf die Lunge, aber auch ihrer systemischen Wirkung Aufmerksamkeit geschenkt werden. In einem ersten Schritt sollte sich die Forschung dabei vor allem auf pro(inflammatorische) Prozesse in der Lunge und der Aufnahme und Verteilung von ultrafeinen Partikeln über den gesamten Körper fokussieren. Gleichzeitig müssen Standards entwickelt werden, die eine einheitliche Expositionserfassung und Auswertestrategie erlauben, z. B. die Entwicklung eines standardisierten Messverfahrens und der Wahl der Partikelanzahl als entscheidenden Parameter zur Erfassung der gesundheitlich relevanten Exposition. Dies würde in Zukunft eine bessere Vergleichbarkeit der Studien untereinander ermöglichen.

Speziell auf dem Gebiet der Tonerstaubemissionen muss in Zukunft überprüft werden, inwiefern sich die Partikelgröße von Tonermaterialien und die damit verbundenen gesundheitlichen Auswirkungen ändern. Da Tonermaterialien einer ständigen Änderung unterliegen und technisch an neue Bedürfnisse angepasst werden, ist hier in Zukunft vor dem Hintergrund der vom Verbraucher ausdrücklich

gewünschten besseren Druckqualität eher mit einer Reduktion der Partikelgrößen zu rechnen. Die zukünftige Reduktion der Partikelgröße ist auch vor dem Hintergrund der bereits durchgeführten tierexperimentellen Untersuchungen als interessant anzusehen. So weisen nahezu alle Autoren in den tierexperimentellen Studien darauf hin (siehe **Kapitel 7.2**), dass der in den Versuchen eingesetzte Testtoner eine mittlere Größe von 4 µm aufwies, während die zusätzlich eingesetzte „Negativkontrolle“ TiO₂ (negativ hinsichtlich fibrogener Effekte) eine mittlere Partikelgröße von 1 µm aufwies. Auch wenn TiO₂ analog dem Testtoner keine fibrogenen oder mutagenen Effekte im Tierversuch zeigte, verhielt es sich durchaus unterschiedlich hinsichtlich seiner Deposition in der Lunge *bzw.* in den lungenassoziierten Lymphknoten und dementsprechend der alveolären Clearance. Wie zu erwarten, verblieb im Vergleich zum Testtoner ein höherer Anteil an TiO₂ in der Lunge, führte zu entsprechend länger verzögerten alveolären Clearance-Raten und einem höheren Anteil in den lungenassoziierten Lymphknoten. Dies führen alle Autoren *u. a.* auch auf die geringere Partikelgröße zurück. Vor diesem Hintergrund sollten daher eventuelle Auswirkungen kleinerer Tonerpartikel auf die pulmonalen Funktionen des Menschen in Zukunft nicht vernachlässigt werden. Auch hier wird sich für die Berufsgenossenschaften die Frage stellen, inwiefern eine zusätzliche, *d. h.* über die Umwelt hinausgehende Exposition gegenüber Fein- und Ultrafeinstaub vorliegt und – falls ja – welche gesundheitlichen Folgen daraus resultieren können. Der Expositionserfassung von Fein- und Ultrafeinstaub kommt damit eine zentrale Rolle bei der zukünftigen Erfassung von Dosis-Wirkungsbeziehungen zu.

10. Literatur

- [1] Lahl, U., Steven, W., Feinstaub – Eine gesundheitspolitische Herausforderung, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), Serie: Auditorum maximum – Pneumologie, BRD, **2005**.
- [2] Jungnickel, F., Kubina, A., Wie gefährlich sind sie wirklich? Untersuchung von Laserdruckern, *LGA Impulse*, Ausgabe 4, **2002**.
- [3] Eiden, P., 19,000 Todesfälle pro Jahr könnten vermieden werden. *Hausarzt* 1, 2006.
- [4] MacNee, W., Donaldson, K., How can ultrafine particles be responsible for increased mortality? *Monaldi Arch Chest Dis* 55: 135-139 (**2000**).
- [5] Krewski, D., Burnett, R., Jerrett, M., Pope, C. A., Rainham, D., Calle, E., Thurston, G., Thun, M., Mortality and long-term exposure to ambient air pollution: ongoing analyses based on the American Cancer Society cohort. *J Toxicol Environ Health A* 68: 1093-1109 (**2005**).
- [6] Pope, C. A. 3rd, Burnett, R. T., Thun, M. J., Calle, E. E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G. D., Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *J Am Med Assoc* 287: 1132-1141 (**2002**).
- [7] Laden, F., Schwartz, J., Speizer, F. E., Dockery, D. W., Reduction in fine particulate air pollution and mortality. *Am J Respir Crit Care Med* 173: 667-672 (**2006**).
- [8] Daigle, C. C., Chalupa, D. C., Gibb, F. R., Morrow, P. E., Oberdörster, G., Utell, M. J., Frampton, M. W., Ultrafine particle deposition in humans during rest and exercise. *Inhal Toxicol* 15: 539-552 (**2003**).
- [9] Blome, H., Barig, A., Der neue Staubgrenzwert (A/E-Staub), BGIA/BG-Symposium „Allgemeiner Staubgrenzwert“, BGA, Hennef, **2002**.
- [10] Utell, M. J., Frampton, M. W., Acute health effects of ambient air pollution: the ultrafine particle hypothesis. *J Aerosol Med* 13: 355-359 (**2000**).

-
- [11] Wichmann, H. E., Spix, C., Tuch, T., Wolke, G., Peters, A., Heinrich, J., Kreyling, W. G., Heyder, J., Daily mortality and fine and ultrafine particles in Erfurt, Germany, Part I: Role of particle number and particle mass. *Res Rep Health Eff Inst.* 98: 5-86 (2000).
- [12] Oberdörster, G., Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *Int Arch Occup Environ Health* 74: 1-8 (2001).
- [13] Peters, A., Wichmann, H. E., Tuch, T., Heinrich, J., Heyder, J., Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. *Am J Respir Crit Care Med.* 155: 1376-1383 (1997).
- [14] Schwartz, J., Laden, F., Zanobetti, A., The concentration-response relation between PM_{2.5} and daily deaths. *Environ Health Perspect* 110: 1025-1029 (2002).
- [15] Schwartz, J., Zanobetti, A. Using meta-smoothing to estimate dose-response trends across multiple studies, with application to air pollution and daily death. *Epidemiology* 11: 666-672 (2000).
- [16] Stoeger, T., Reinhard, C., Takenaka, S., Schroepfel, A., Karg, E., Ritter, B., Heyder, J., Schulz, H., Instillation of six different ultrafine carbon particles indicates a surface area threshold dose for acute lung inflammation in mice. *Environ Health Perspect* 114: 328-333 (2006).
- [17] Oberdörster, G., Toxicokinetics and effects of fibrous and nonfibrous particles. *Inhal Toxicol* 14: 29-56 (2002).
- [18] Tran, C. L., Buchanan, D., Cullen, R. T., Searl, A., Jones, A. D., Donaldson, K., Inhalation of poorly soluble particles. II. Influence of particle surface area on inflammation and clearance. *Inhal Toxicol* 12: 1113-1126 (2000).
- [19] Renwick, L. C., Brown, D., Clouter, A., Donaldson, K., Increased inflammation and altered macrophage chemotactic responses caused by two ultrafine particle types. *Occup Environ Med* 61: 442-447 (2004).
- [20] Tencati, J. R., Novey, H. S., Hypersensitivity angitis caused by fumes from heat-activated photocopy paper. *Ann Intern Med* 98: 320-322 (1983).

-
- [21] Guidotti, T. L., Angiitis and photocopier fumes. *Ann Intern Med* 99: 570 (1983).
- [22] Tencati, J. R., Novey H. S., Angiitis and photocopier fumes. *Ann Intern Med* 99: 570 (1983).
- [23] Selner, J. C., Staudenmayer, H., The practical approach to the evaluation of suspected environmental exposures: Chemical intolerance. *Ann Allergy* 55: 665-673 (1985).
- [24] Yassi, A., Warrington, R. J., Allergic eye reaction to photocopier chemicals. *J Occup Med* 30: 457-458 (1988).
- [25] Galun, E., Rubinow, A., Photocopier's papillitis, *Lancet* 2 (8668): 929 (1989).
- [26] Skoner, D. P., Hodgson, M. J., Doyle, W. J., Laser printer rhinitis. *New Engl J Med* 332: 1323 (1990).
- [27] Gallardo, M., Romero, P., Sanchez-Quevedo, M. C., Lopez-Caballero, J. J., Siderosilicosis due to photocopier toner dust. *Lancet* 344: 412-413 (1994).
- [28] Armbruster, C., Dekan, G., Hovorka, A., Granulomatous pneumonitis and mediastinal lymphadenopathy due to photocopier toner dust. *Lancet* 348: 690 (1996).
- [29] Villar, T. G., Vineyard sprayer's lung. *Ann Rev Respir Dis* 110: 545-555 (1974).
- [30] Bost, T. W., Newman, L. S., Metal-induced interstitial lung diseases: a clinicopathologic approach. *Semin Respir Med* 14: 197-211 (1993).
- [31] Wieriks, J., Photocopier toner dust and lung disease. *Lancet* 348:1518-1519 (1996).
- [32] Armbruster, C., Dekan, G., Hovorka, A., Authors' response to: Photocopier toner dust and lung disease. *Lancet* 348: 1519 (1996).
- [33] Zina, A. M., Fanan, E., Bundino, S., Allergic contact dermatitis from formaldehyde and quaternium-15 in photocopier toner. *Contact Dermatitis* 43: 241-242 (2000).

[34] Fransway, A. F., The problem of preservation in the 1990s. (1) Statement of the problem, solutions of the industry and the current use of formaldehyde and formaldehyde releasing biocides. *Am J Cont Derm* 2: 6-23 (1991).

[35] Kränke, B., Szolar-Platzer, C., Aberer, W., Reactions to formaldehyde and formaldehyde releasers in a standard series. *Contact Dermatitis* 35: 192-193 (1996).

[36] Skov, P., Valbjørn, O., Pedersen, B. V., Influence of personal characteristics, job-related factors and psychosocial factors on the sick building syndrome. Danish Indoor Climate Study Group. *Scand J Work Environ Health* 15: 286-295 (1989).

[37] Skov, P., Valbjørn, O., Pedersen, B. V., Influence of indoor climate on the sick building syndrome in an office environment. The Danish Indoor Climate Study Group. *Scand J Work Environ Health* 16: 363-371 (1990).

[38] Stenberg, B., Eriksson, N., Hoog, J., Sundell, J., Wall, S., A case-referent study of personal, psychosocial and building-related risk indicators. The Sick Building Syndrome (SBS) in office workers. *Int J Epidemiol* 23: 1190-1197 (1994).

[39] Jensen, M., Roed-Petersen, J., Itching erythema among post office workers caused by a photocopying machine with wet toner. *Contact Dermatitis* 5: 389-391 (1979).

[40] Tsunoda, T., Nakadate, T., Sakurai, M., Sakurai, Y., Intrapulmonary reactions of workers exposed to dust and ozone [in Japanese], *Jpn J Ind Health* 26: 53-67 (1984).

[41] Canham, M., Kullman, G., Knutti, E., Health Hazard Evaluation Report HETA 94-0293-2559 Fanelli Boys and Associates, Parkersburg, West Virginia. National Institute of Occupational Safety and Health, NIOSH, Cincinnati, OH (1996).

[42] Canham, M. L., An evaluation of the potential health hazards associated with the toner cartridge recycling industry. *Appl Occup Environ Hyg* 11: 1033-1037 (1996).

-
- [43] Rybicki, B. A., Amend, K. L., Maliarik, M. J., Iannuzzi, M. C., Photocopier exposure and risk of sarcoidosis in African-American sibs. *Sarcoidosis Vasc Diffuse Lung Dis* 21: 49-55 (2004).
- [44] Newman, L. S., Beryllium disease and sarcoidosis: clinical and laboratory links. *Sarcoidosis* 12: 7-19 (1995).
- [45] Nakadate, T., Yamano, Y., Adachi, C., Kikuchi, Y., Nishiwaki, Y., Nohara, M., Satoh, T., Omae, K., A cross sectional study of the respiratory health of workers handling printing toner dust. *Occup Environ Med* 63: 244-249 (2006).
- [46] Lin, G. H. X., Mermelstein, R., Acute toxicity studies of Xerox reprographic toners. *J Am Coll Toxicol* 13: 2-20 (1994).
- [47] Fisher, A. A., International Contact Dermatitis Research Group System. In: *Contact Dermatitis*. Philadelphia; Lee & Febiger; S. 29 (1973).
- [48] Rabe, U., Haase, D., Köhnlein, J., Intoleranzreaktionen auf Tonerstaub. Nachweis mit der AllergoCell®-Methode. *Umweltmed Forsch Prax* 7: 214-215 (2002).
- [49] Wolkoff, P., Johnsen, C. R., Franck, C., A study of human reaction to office machines in a climatic chamber. *J Exp Anal Environ Epidemiol* (Suppl. 1): 71-96 (1992).
- [50] Levy, E. J., Wampler, T. P., Application of pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry to toner materials from photocopiers. *J Forensic Sci* 31: 258-271 (1986).
- [51] Munson, T. O., The classification of photocopies by pyrolysis gas chromatography – mass spectrometry. *J Forensic Sci* 34: 352-362 (1989).
- [52] Chang, W., Huang, C., Giang, Y., An improvement on pyrolysis gas chromatography for the differentiation of photocopy toners. *J Forensic Sci* 38: 843-863 (1993).
- [53] Wolkoff, P., Photocopiers and indoor air pollution. *Athmos Environ* 33: 2129-2130 (1999).

-
- [54] Leovic, K. W., Sheldon, L. S., Whitaker, D. A., Hetes, R. G., Calcagni, J. A., Baskir, J. N., Measurement of indoor air emissions from dry-process photocopy machines. *J Air Waste Manag Assoc* 46: 821-829 (1996).
- [55] Hahn, J. U., Blome, H., Hennig, M., Hohensee, H., Jungnickel, F., Kleine, H., Möller, A., Nies, E., Kriterienkatalog zur Prüfung von Tonerstäuben. *Gefahrstoffe – Reinhalt Luft* 64: 21-27 (2004).
- [56] Heimann, N., Nies, E., Prüfkammerkonzept zur Untersuchung des Emissionsverhaltens von Büromaschinen. *Gefahrstoffe – Reinhalt Luft* 61: 333-336 (2001).
- [57] Leovic, K. W., Whitaker, D., Norheim, C., Sheldon, L., Evaluation of a test method for measuring indoor air emissions from dry-process photocopiers. *J Air Waste Manag Assoc* 48: 915-923 (1998).
- [58] Möller, A., Wensing, M., Pflaumbaum, W., Blome, H., Untersuchung von Emissionen aus Bürogeräten. *Gefahrstoffe – Reinhalt Luft* 63: 71-77 (2003).
- [59] Gefahrstoffe 2005, Universum Verlagsanstalt GmbH KG, Wiesbaden, 2005.
- [60] Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), Senatskommission zur Prüfung gesundheitlicher Arbeitsstoffe, MAK- und BAT-Werte Liste 2005, Mitteilung 41, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [61] Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS), TRGS 900 Arbeitsplatzgrenzwerte, Bundesarbeitsblatt 01, 2006.
- [62] Hansen, T. B., Andersen, B., Ozone and other pollutants from photocopying machines. *Am Ind Hyg Assoc J* 47: 659-665 (1986).
- [63] Markin, J. M., Dong, A., Chesters, G., Elevation of selenium levels in air by xerography, *Nature* 259: 204-205 (1976).
- [64] Parent, R. A., Elevation of selenium levels in air by xerography, *Nature* 263: 708 (1976).

[65] Wolkoff, P., Wilkins, C. K., Clausen, P. A., Larsen, K., Comparison of volatile organic compounds from processed paper and toners from office copiers and printers: methods, emission, rates, and modeled concentrations. *Indoor Air* 3: 113-123 (1993).

[66] Brown, S. K., Assessment of pollutant emissions from Dry-Process photocopiers. *Indoor Air* 9: 259-267 (1999).

[67] Leovic, K. W., Calcagni, J. A., Hetes, R. G., Northeim, C. M., Sheldon, L., Whitaker, D., Measurement of indoor air emissions from office equipment. In *Engineering Solutions to Indoor Air Quality Problems*, Pittsburgh, PA, Air & Waste Management Association, 1995 107-118.

[68] Tuomi, T., Engström, B., Niemelä, R., Svinhufvud, J., Reijula, K., Emission of ozone and organic volatiles from a selection of laser printers and photocopiers. *Appl Occup Environ Hyg* 15: 629-634 (2000).

[69] Nies, E., Blome, H., Brüggemann-Priesshoff, H., Charakterisierung von Farbtonern und Emissionen aus Farbfotokopierern/Farblaserdruckern. *Gefahrstoffe – Reinhalt Luft* 60: 435-441 (2000).

[70] Lee, S. C., Lam, S., Fai, H. K., Characterization of VOCs, ozone, and PM₁₀ emissions from office equipment in an environmental chamber. *Build Environ* 36: 837-842 (2001).

[71] Smola, T., Georg, H., Hohensee, H., Gesundheitsgefahren durch Laserdrucker? Ergebnisse des VBG-BIA-Projekts „Schwarz-Weiß-Laserdrucker“. *Gefahrstoffe – Reinhalt Luft* 62: 295-301 (2002).

[72] Henschel, D. B., Fortmann, R. C., Roache, N. F., Liu, X., Variations in the emissions of volatile organic compounds from the toner for a specific photocopier. *J Air Waste Manag Assoc* 51: 708-717 (2001).

[73] Henschel, D. B., Fortmann, R. C., Roache, N. F., Liu, X., Potential for reducing indoor styrene exposure from copied paper through use of low-emitting toners. *J Air Waste Manag Assoc* 53: 1347-1354 (2003).

-
- [74] Jungnickel, F., Kubina, A., Fischer, H., Benzolemissionen aus Laserdruckern und Kopierern. *Gefahrstoffe – Reinhalt Luft* 63: 193-196 (2003).
- [75] Tsuchiya, Y., Clermont, M. J., Walkinshaw, D. S., Wet process copying machines: a source of volatile organic compounds emissions in buildings. *Environ Toxicol Chem* 7: 15-18 (1988).
- [76] Stefaniak, A. B., Breyse, P. N., Murray, P. M., Rooney, B. C., Schaefer, J., An evaluation of employee exposure to volatile organic compounds in three photocopy centers. *Environ Res A* 83: 162-173 (2000).
- [77] Einsiedler, K., Hildenbrand, S. L., Schmahl, F. W., Belastung des menschlichen Organismus mit Metallen und Lösungsmitteln durch tonerpulverhaltige Geräte am Arbeitsplatz. *Umweltmed Forsch Prax* 8: 218-219 (2003).
- [78] Lee, C. W., Dai, Y. T., Chien, C. H., Hsu, D. J., Characteristics and health impacts of volatile organic compounds in photocopy centers. *Environ Res* 100: 139-149 (2006).
- [79] Rosenkranz, H. S., McCoy, E. C., Sanders, D. R., Butler, M., Kiriazides, D. K., Mermelstein, R., Nitropyrenes: isolation, identification, and reduction of mutagenic impurities in carbon black and toners. *Science* 209: 1039-1043 (1980).
- [80] Löfroth, G. E., Hefner, I., A., Moller, M., Mutagenic activity in photocopies, *Science* 209: 1037-1039 (1980).
- [81] 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: 181-188 (1999).
- [82] Möller, A., Muhle, H., Creutzenberg, O., Bruch, J., Rehn, B., Blome, H., Biologische Verfahren zur Abschätzung des Gefährdungspotentials von Tonerstäuben. *Gefahrstoffe – Reinhalt Luft* 64: 13-20 (2004).

[83] Brüggemann-Prieshoff, H., Gehrke, T., Pflaumbaum, W., Nies, E., Beurteilung der Toxizität luftgetragener Stoffe am Arbeitsplatz mittels Leuchtakterien. Teil 1: Verfahrensentwicklung. *Gefahrstoffe – Reinhalt Luft* 62: 191-196 (2002).

[84] Furukawa, Y., Aizawa, Y., Okada, M., Watanabe, M., Niitsuya, M., Kotani, M., Negative effect of photocopier toner on alveolar macrophages determined by *in vitro* magnetometric evaluation. *Ind Health* 40: 214-221 (2002).

[85] Bellmann, B., Muhle, H., Creutzenberg, O., Kilpper, R., Morrow, P., Mermelstein, R., Reversibility of clearance impairment after subchronic test toner inhalation. *Exp Pathol* 37: 234-238 (1989).

[86] Muhle, H., Bellmann, B., Creutzenberg, O., Fuhst, R., Koch, W. E., Mohr, U., Takenaka, S., Morrow, P., Kilpper, R., McKenzie, J. C., Mermelstein, R., Subchronic inhalation study of toner in rats. *Inhal Toxicol* 2: 341-360 (1990).

[87] Bellmann, B., Muhle, H., Creutzenberg, O., Dasenbrock, C., Kilpper, R., MacKenzie, J. C., Morrow, P., Mermelstein, R., Lung clearance and retention of toner, utilizing a tracer technique during chronic inhalation exposure in rats. *Fundam Appl Toxicol* 17: 300-313 (1991).

[88] Muhle, H., Bellmann, B., Creutzenberg, O., Dasenbrock, C., Ernst, H., Kilpper, R., McKenzie, J. C., Morrow, P., Mohr, U., Takenaka, S., Mermelstein, R., Pulmonary response to toner upon chronic inhalation exposure in rats. *Fundam Appl Toxicol* 17: 280-299 (1991).

[89] Creutzenberg, O., Bellmann, B., Muhle, H. M., Dasenbrock, C., Lung clearance and retention of toner, TiO₂, and crystalline silica, utilizing a tracer technique during chronic inhalation exposure in Syrian golden hamsters. *Inhal Toxicol* 10: 731-751 (1998).

[90] Muhle, H., Bellmann, B., Creutzenberg, O., Koch, W. E., Dasenbrock, C., Ernst, H., Mohr, U., Morrow, P., Mermelstein, R., Pulmonary response to toner, TiO₂, and crystalline silica upon chronic inhalation exposure in Syrian golden hamsters. *Inhal Toxicol* 10: 699-729 (1998).

-
- [91] Morimoto, Y., Kim, H., Oyabu, T., Hirohashi, M., Nagatomo, H., Ogami, A., Yamato, H., Obata, Y., Kasai, H., Higashi, H., Tanaka, I., Negative effect of long-term inhalation of toner on formation of 8-hydroxydeoxyguanosine in DNA in the lungs of rats *in vivo*. *Inhal Toxicol* 17: 749-753 (2005).
- [92] US-EPA, Carcinogenic effects of benzene: an update. Office of Research and Development, EPA/600/P-97/001F. Washington, DC (1998).
- [93] US-EPA, National oil and hazardous substances pollution contingency plan – final rule, *Fed. Reg.* 55 *CFR Part 300:666* (1990).
- [94] US-OSHA, Occupational health and safety standards, toxic and hazardous substances. Code of federal regulations. 29 *CFR Part 1910:1000*, Washington, DC (1998).
- [95] US-EPA, Integrated Risk Information System, IRIS, US-EPA: <http://www.epa.gov/iris> (1998).
- [96] Roller, M., Quantitative Risikoabschätzung für die Exposition gegenüber Toneremissionen aus Kopiergeräten. *Gefahrstoffe – Reinhalt Luft* 66: 211-216 (2006).
- [97] Pott, F., Roller, M., Carcinogenicity study with nineteen granular dusts in rats. *Eur J Oncol* 10: 249-281 (2005).
- [98] Ewers, U., Nowak, D., Erkrankungen durch Emissionen aus Laserdruckern und Kopiergeräten. *Gefahrstoffe – Reinhalt Luft* 66: 203-210 (2006).