

22 Kontrolle von Störstoffen und Ablagerungen

22.1 Störende Stoffe

Leider treffen wir in der Papierproduktion auch Stoffe an, die ungewollt in das System kommen und unerwünschte Wirkungen haben. Solche Stoffe kann man allgemein Störstoffe nennen, sie sind meistens in sehr kleinen Mengen weitgehend harmlos, aber wirken in höheren Konzentrationen störend.

Diese Störstoffproblematik verschärft sich durch die Trends, die man in der Papierindustrie beobachten kann:

- Weiter zunehmende Kreislaufschließung, wodurch es zu einer starken Anreicherung dieser Störstoffe im Kreislaufwasser kommen kann.
- Steigende Prozesstemperaturen erhöhen die „Klebrigkeit“ von polymeren und harzigen Substanzen und verstärken das Mikrobewachstum.
- Es werden zunehmend schwierigere Rohstoffe (Deinkingstoff (DIP), Holzstoffe, TCF-Zellstoffe¹) eingesetzt, die mehr nicht-cellulosische Fremdstoffe ins System bringen.

Die unerwünschte Wirkung solcher Stoffe kann bestehen in

- Beeinträchtigung der Wirkung chemischer Zusatzstoffe, bevorzugt kationischer Natur
- Bildung von
 - Ablagerungen

¹ Dass TCF Zellstoffe schwieriger zu verarbeiten sein sollen als ECF oder klassische gebleichte, ist zunächst überraschend. Ursachen sind die Chlorfreiheit (sind nicht durch die biocid Wirkung der Chlorverbindungen geschützt), der höhere Anteil an löslichen Bestandteilen, die weniger stabile Struktur der Zellwand.

- Flecken
- Löchern

Um diese unangenehmen Folgen zu vermeiden, versucht man die Störstoffe entweder zu entfernen oder durch ein „Gegengift“ unwirksam zu machen.

Folgende Problemlösungsstrategien bieten sich an:

- Mechanische Abtrennung von grob-dispersen Verunreinigungen durch Screenen des Stoffstroms vor der Papierherstellung.
- Fixierung der Störstoffe im Papier, so dass diese mit dem Papier ausgetragen werden und sich keine höhere Menge im Kreislaufwasser anhäufen kann.
- Maskierung durch Stoffe, die z.B. verhindern, dass sich die Störstoffe ablagern.
- Ausschleusung aus dem Kreislaufwasser entweder durch direktes Ablassen ins Abwasser oder durch Reinigung des Kreislaufwassers mit einer technischen „Niere“ (vorzugsweise in einem Nebenstrom).

22.1.1 Störstoffe im engeren Sinn

Im fachlichen Sprachgebrauch hat sich die Bezeichnung „Störstoffe“ speziell für eine bestimmte Gruppe störender Stoffe eingebürgert.

Bei Störstoffen im diesem engeren Sinn (angelsächsisch „anionic trash“ oder „detrimental substances“ genannt) handelt es sich nach heutiger Definition um echt bzw. kolloidal gelöste anionische Oligomere oder Polymere sowie um nichtionische Hydrokolloide² z.T. stark unterschiedlicher Herkunft (Tabelle 1), die die Wirksamkeit von Additiven beeinträchtigen.

² Hydrokolloide sind stark gequollene Gele oder Mikro-Gelpartikel, meistens bestehend aus stark hydrophilen, teilvernetzten Polymeren

Tabelle 1: Zusammensetzung und Herkunft von Störstoffen

<i>Chemische Zusammensetzung</i>	<i>Herkunft</i>
<i>Natriumsilikat</i>	Peroxid-Bleiche, Deinking, Altpapier
<i>Polyphosphat</i>	Füllstoffdispergierung
<i>Polyacrylat</i>	Füllstoffdispergierung
<i>Organische Polysäuren</i>	Harzdispergierung
<i>Carboxymethylcellulose</i>	(gestrichener) Ausschuss
<i>Anionische Stärkederivate</i>	Altpapier, Ausschuss, Verfestigung
<i>Huminsäuren</i>	Frischwasser
<i>Ligninsulfonate</i>	NSSC, CTMP
<i>sonst. Ligninderivate</i>	Sulfatzellstoff, Holzstoff
<i>Uronsäuren</i>	Holzstoff
<i>sonst. Hemicellulosen</i>	Holzstoff

Begünstigt durch weiter zunehmende Kreislaufschließung bei steigenden Stofftemperaturen reichern sich solche accessorische Bestandteile an und führen neben einigen Produktionsstörungen (u.a. Bildung von Ablagerungen, Flecken und Löchern) vor allem zu einer Beeinträchtigung der Wirkung verschiedener chemischer Zusatzstoffe bevorzugt kationischer Natur.

Die Bedeutung der Störstoffproblematik zeigt sich auch darin, dass heute verstärkt nach Wegen bzw. Mitteln gesucht wird, den Störstoffgehalt in Faserstoffsuspensionen und Kreislaufsystemen zu reduzieren.

22.2 Ablagerungsprobleme

Ablagerungen können ganz verschiedene Ursachen haben. Die wichtigsten sind

- Harzablagerungen (*pitch*)
 - Naturharz („schädliches Harz“), vorwiegend aus Holzstoffen
- Ausfällungen von Additiven
 - Ca-Salze organischer Säuren („Kalkseifen“) z.B. mit Bernsteinsäure aus ASA
 - Stärke-Fettkomplexe
- Polymerablagerungen („*white pitch*“)
 - Aus Polymeren (Latices und Binder), überwiegend aus dem über den wieder verwendeten gestrichenen Ausschuss ins Papier kommenden Strichkomponenten
- Stickys (andere Schreibweise: Stickies)
 - Überwiegend aus über Altpapier eingeschleppten Klebstoffresten
- Schleimbatzen
 - Aus Kolonien von Mikro-Organismen

Warum solche ganz verschiedene Stoffe zu Zusammen- und Ablagerungen führen können, lässt sich mit Hilfe des Konzepts der Grenzflächenenergie erklären.

22.2.2 Mechanismen der Bildung von Aggregaten und Ablagerungen

Eine „Grenzflächenenergie“ tritt immer an einer Fläche auf, an der zwei chemisch verschiedene Stoffe in Kontakt treten. Die Oberfläche eines Stoffes hat dadurch einen Zustand erhöhter Energie, dass an der Oberfläche die Moleküle nur einseitig gebunden sind, während im Innern von allen Seiten Bindungen auf die einzelnen Moleküle wirken. Man kann unter der Oberflächenenergie die Tendenz verstehen, weitere Teilchen bzw. Stoffe anzulagern, wodurch ein Teil der Oberfläche verschwindet.

Will man die spezifische Grenzfläche (z.B. durch Zerteilen von Teilchen) vergrößern, muss man dazu Energie aufwenden. Umgekehrt wird Energie frei, wenn sich die Grenzfläche verkleinert, z.B. durch Zusammenlagerung mehrerer gleichartiger Teilchen.

Daher nimmt auch ein Flüssigkeitstropfen in Ruhe bevorzugt Kugelgestalt an, weil eine Kugel unter allen Körperformen die geringste spezifische Oberfläche aufweist. Verändert sich die Form, muss zusätzlich neue Oberfläche entstehen, wobei weitere Moleküle aus dem Innern an die Oberfläche kommen müssen (siehe linken Teil der Abbildung 1). Die Energie, die dabei aufgewendet werden muss, um 1 m² neue Oberfläche zu schaffen, nennt man die Oberflächenenergie.

In analoger Weise tritt beim Kontakt zweier unterschiedlicher Stoffe eine Grenzflächenenergie auf, weil die Bindungen zwischen den verschiedenen Molekülen immer schwächer sind als zwischen gleichartigen (siehe rechten Teil der Abbildung 1).

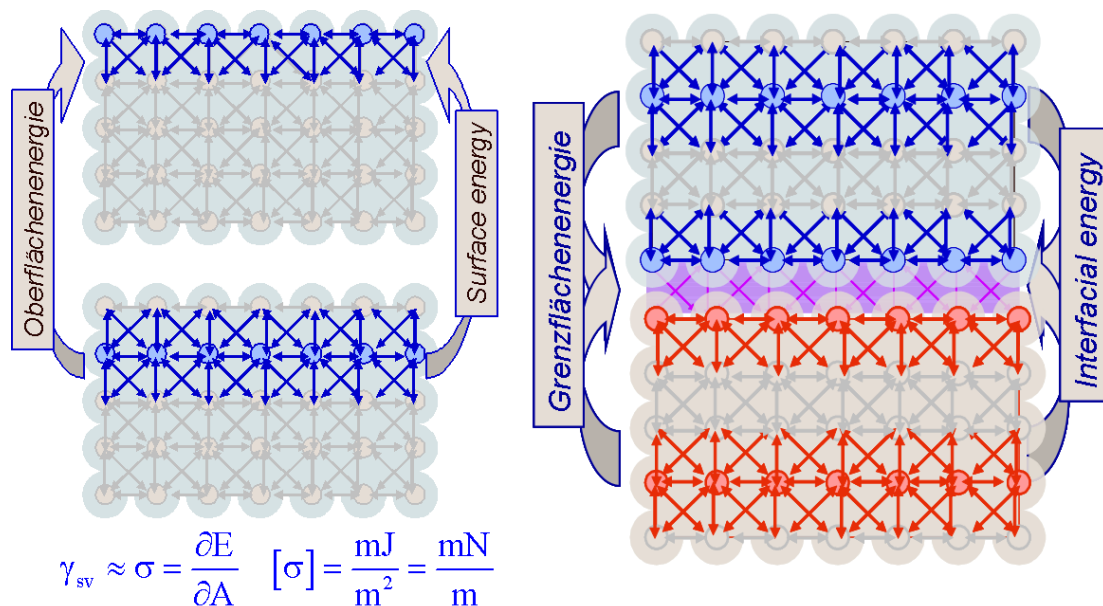


Abbildung 1: Zur Erklärung der Oberflächen- und Grenzflächenenergie

22.2.3 Bestimmung der Oberflächen- und Grenzflächenenergien

Die Oberflächenenergie γ einer Flüssigkeit kann man durch verschiedenen Methoden bestimmen (Tropfen-, Blasen, Steighöhenmethode etc.). Die Grenzflächenenergie $\gamma_{\text{flüssig/fest}}$

zwischen einer Flüssigkeit und einer festen Oberfläche wird meistens mit der Kontaktwinkelmethode gemessen, bei der wie in Abbildung 2 gezeigt, der sich einstellende Kontaktwinkel gemessen wird, der sich an einem Tropfen der Flüssigkeit auf der ebenen Oberfläche ausbildet. Aus der Grenzflächenenergie kann man dann die Haftenergie (flächenbezogene Energie, die aufgebracht werden muss, um die beiden Phasen zu trennen) berechnen (Formel in Abbildung 2).

In einer Papiersuspension befinden sich alle Teilchen in Wasser, ihre Oberflächen sind mit einer Schicht von Wassermolekülen bedeckt. So ist auch jede Faser von einer Hydrathülle umgeben. Lagert sich ein anderer Stoff an die Faser an, muss er dazu an der Kontaktfläche die Hydrathülle verdrängen, damit neue adsorptive Bindungen entstehen können. Die insgesamt dazu erforderliche Energie nennt man die Sorptionsenergie, die aus den beteiligten Grenzflächenenergien berechnet werden kann (Abbildung 2)

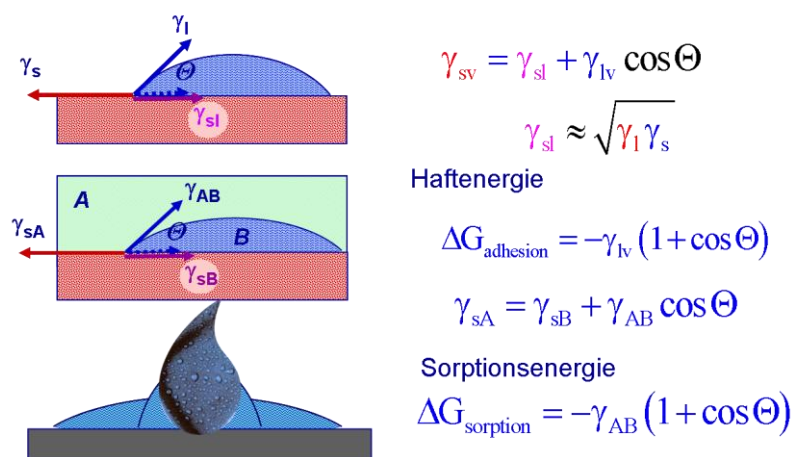


Abbildung 2: Zur Bestimmung der Grenzflächenenergie nach der Kontaktwinkelmethode

Die Grenzflächenenergie ist umso höher, je größer der Unterschied der Oberflächenenergien der in Kontakt stehenden Stoffe ist. Stoffe, die eine niedrige Oberflächenenergie aufweisen (dies sind vor allem hydrophobe Stoffe), zeigen gegenüber Wasser eine hohe Grenzflächenenergie. Wenn solche Teilchen aggregieren, verringert sich die Grenzflächenenergie insgesamt. Hydrophobe Teilchen tendieren in Wasser daher zu aggregieren oder sich an einer weniger polaren Oberfläche abzulagern. Diese Zusammenhänge werden in Abbildung 3 veranschaulicht.

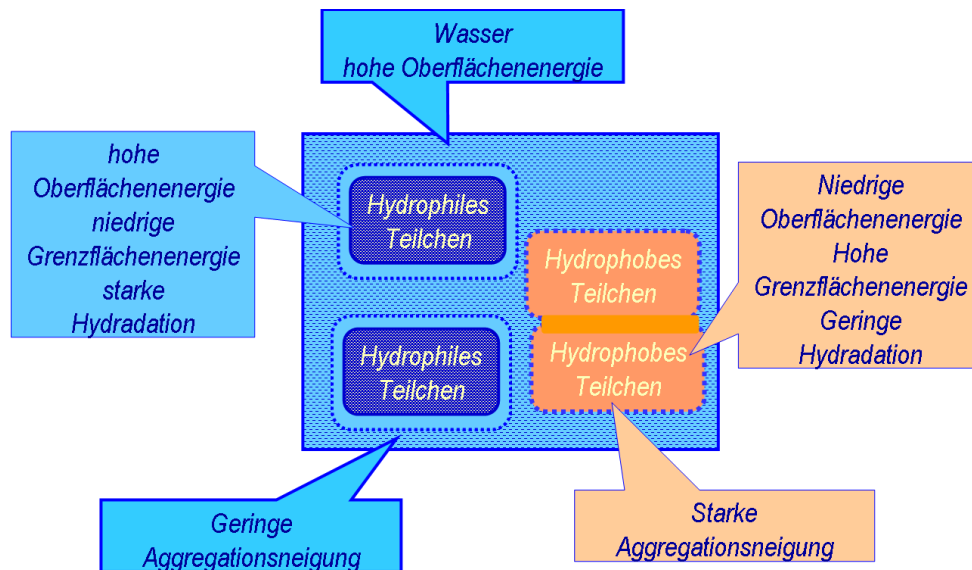


Abbildung 3: Einfluss der Hydrophobie auf die Aggregationstendenz suspendierter Teilchen

Sind Substanzen sehr hydrophob, bilden sie hoch aggregierte, große Teilchen, die relativ leicht mechanisch abgetrennt werden können. Sind sie andererseits sehr hydrophil, dann lösen sie sich in Wasser in molekularer Form auf. Kritisch sind daher vor allem Substanzen, die mittelstark hydrophob sind, weil sie sich nicht auflösen aber auch nicht leicht abgetrennt werden können.

Auch die ursprüngliche Teilchengröße spielt eine Rolle. Sehr kleine Teilchen bilden auch nur sehr kleine Ablagerungen, die in der Regel nicht stören. Große Teilchen können andererseits leicht mechanisch abgetrennt werden. Besonders unangenehm sind also mittelgroße, schwach hydrophobe Sticky-Teilchen (siehe Abbildung 4).

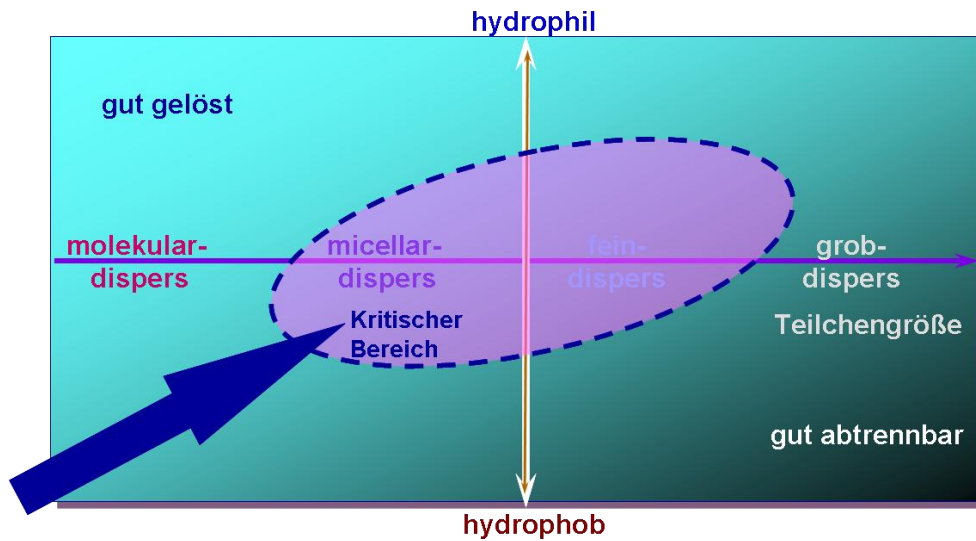


Abbildung 4: Kritische Parameter für potentielle Stickys

22.2.4 Bildung von Ablagerungen

Die Oberflächenenergie der klebenden Verunreinigungen bzw. deren Grenzflächenenergie führt in dem komplexen System im Konstantteil und in der Nasspartie einer Papiermaschine zu den unterschiedlichen Wechselwirkungen und Bildung von Aggregaten und Ablagerungen. Einige dieser Vorgänge sind in Abbildung 5 schematisch dargestellt.

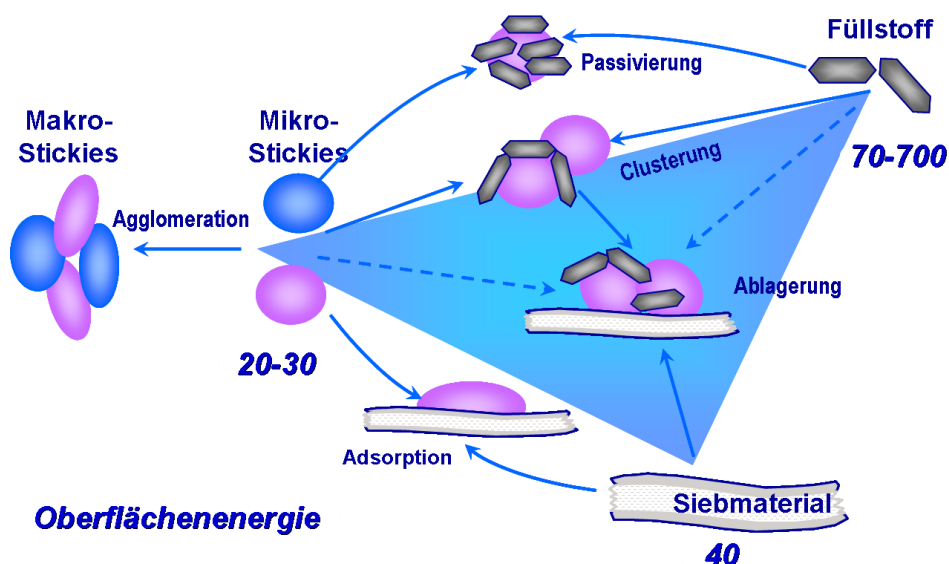


Abbildung 5: Bildung von Aggregaten und Ablagerungen

Die Mikrostickys können zu Makrostickys aggregieren oder mit Fein- und Füllstoff-Teilchen unterschiedliche Cluster bilden. Stickys können sich an Metallteilen bzw. Kunststoffbelägen oder auf der Bespannung (Papiermaschinensieb, Trockenfilze) ablagern und dann weiter Fein- und Füllstoff bzw. Cluster anlagern.

22.3 Klebende Verunreinigungen („Stickys“³)

Eine besondere Gruppe von Störstoffen bilden die klebenden Verunreinigungen, die s.g. Stickys. Diese sind kleine, weiche Teilchen, die sich an Maschinenteilen, die mit der Papierbahn in Kontakt kommen, anlagern und weitere Komponenten des Papierstoffs (Fasern, Pigmentteilchen, Additive) binden, so dass sich bis zu Millimeter große Ablagerungen bilden können.

Sie führen entweder direkt zu klebenden Ablagerungen oder bilden den Kern von nicht klebenden Ablagerungen.

Art und Herkunft von Stickys

- Naturharze aus Holzstoff (in ganz geringer Menge auch aus Zellstoff) oder aus Folgeprodukten der Nassfestmachung (Leimung). Bei Naturharz, vorwiegend aus Holzstoffen spricht man von „schädlichem Harz“,
- Klebende Substanzen aus dem Altpapier (aus Klebestellen in Druckerzeugnissen und Verpackungen, Klebebänder, Papiere mit Haftbeschichtungen etc.)
- Polymere (Binder, Cobinder) aus dem wieder verwendeten Ausschuss („Broke“). Diese können zu „white pitch“ genannten Ablagerungen führen:
- Klebrige Folgeprodukte von polymeren Additiven
- Biologisch Schleime, die durch Mikroorganismen in der Anlage gebildet werden.

³ Einzahl: Sticky, Fremdwort aus engl. sticky = klebrig. Mehrzahl in deutscher Schreibweise „Stickys“, in englischer „Stickies“

22.3.5 Mechanische Abtrennung von Stickys

Stickys sind immer teilweise hydrophob, so dass sie sich im Wasser nicht lösen und zu mehr oder weniger großen dispersen Teilchen zusammenlagern. Teilchen mit einem Durchmesser $> 100 \mu$ bezeichnet man als Makrostickys, die kleineren entsprechend als Mikrostickys.

Durch Sortieren mit feiner Schlitzweite (0,1 mm) kann man nur Makrostickys ($D > 0,1$ mm) entfernen, Mikrostickys ($D < 0,1$ mm) passieren das Sieb. Allerdings ist eine saubere Abtrennung erschwert durch die Anisotropie und die Deformierbarkeit (Plastische Verformung) der Teilchen. Makrostickys können auch durch die Scherung beim Sortieren in kleiner Teilchen zerschert werden, so dass die resultierenden Teilchen das Schlitzsieb passieren können.

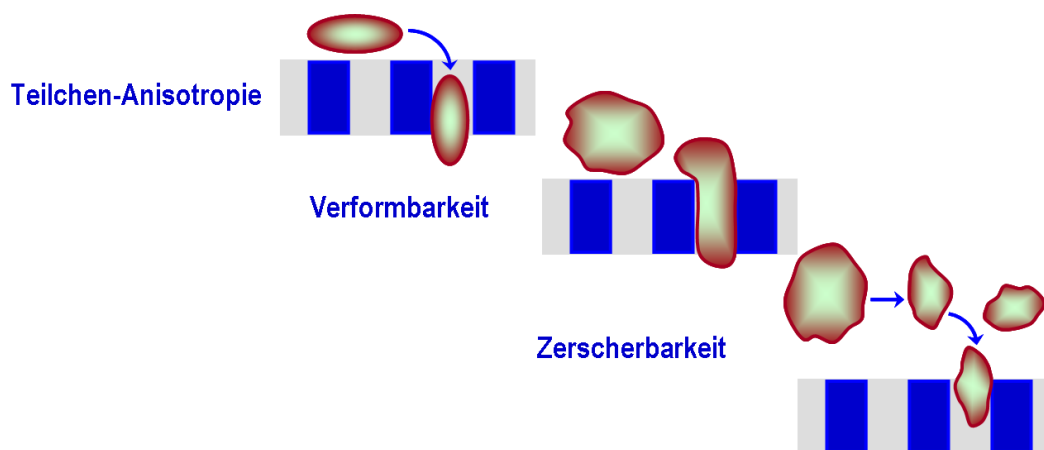


Abbildung 6: Gründe für ungenügende Abtrennung von Makrostickys beim Sortieren

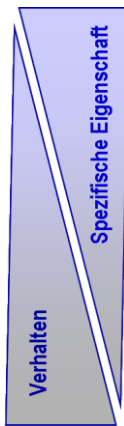
Die ungenügende Abtrennung kann teilweise vermieden werden, wenn die Stickys zuvor durch aggregierend wirkende chemische Additive behandelt werden.

Es besteht aber immer das Risiko der Bildung neuer Stickys (Sekundärstickys), insbesondere aus mechanisch erzeugten Bruchstücken von Makrostickys. Diese haben an den neu entstandenen Oberflächen eine hohe Grenzflächenenergie, die das Re-Aggregieren fördert.

22.3.6 Sticky-Bestimmungsmethoden

Die Sticky-Gefahr in einer Papier-Suspension kann durch verschiedene Methoden beurteilt werden. Man kann entweder die Menge an Stoffen bestimmen, von denen man weiß oder annimmt, dass sie klebend wirken oder man bestimmt in einem Simulationsversuch direkt die Ablagerungsneigung. Tabelle 2 stellt die üblichen Methoden zur Evaluierung des Potenzials zur Bildung von klebenden Ablagerungen zusammen:

Tabelle 2: Methoden zur Bewertung des Sticky-Potenzials

Methode auf Grundlage von	Beurteilungskriterium
Chemische Analyse der Ablagerungen Extraktion Selektive Anfärbung Fällung Sortierung und Laborblattbewertung Adsorption	

Die in Tabelle 2 aufgelisteten Methoden unterscheiden sich in der Art der Bewertung. Von oben nach unten spielt die eigentliche Ablagerungsneigung eine zunehmende Rolle.

22.3.6.1 Bestimmung hydrophober Teilchen BASF- Pitch Counter

Bei der BASF-Laser-Fluoreszenz-Methode (Pitch Counter-Methode) werden durch Zugabe eines Fluoreszenzfarbstoffes hydrophobe Teilchen markiert und mittels Laser optisch vermessen. Dabei wird die Hydrophobie der zu markierenden Teilchen als Klassifizierungsmerkmal genutzt, sodass es sich im Sinne der Definitionen um ein Sticky-Messverfahren handelt, obwohl der Beweis aussteht, ob die Hydrophobie als alleiniges Kriterium die Ablagerungsneigung von klebenden Bestandteilen ausreichend beschreibt.

Im Gegensatz dazu sprechen andere Verfahren, wie beispielsweise die Thermogravimetrie, Trübungs-, Ladungs- oder CSB-Messungen keines der geforderten Klassifizierungsmerkmale Klebrigkeit, Adhäsion oder Oberflächenenergiedichte an und stellen damit keine Sticky-Bestimmungsmethode dar.

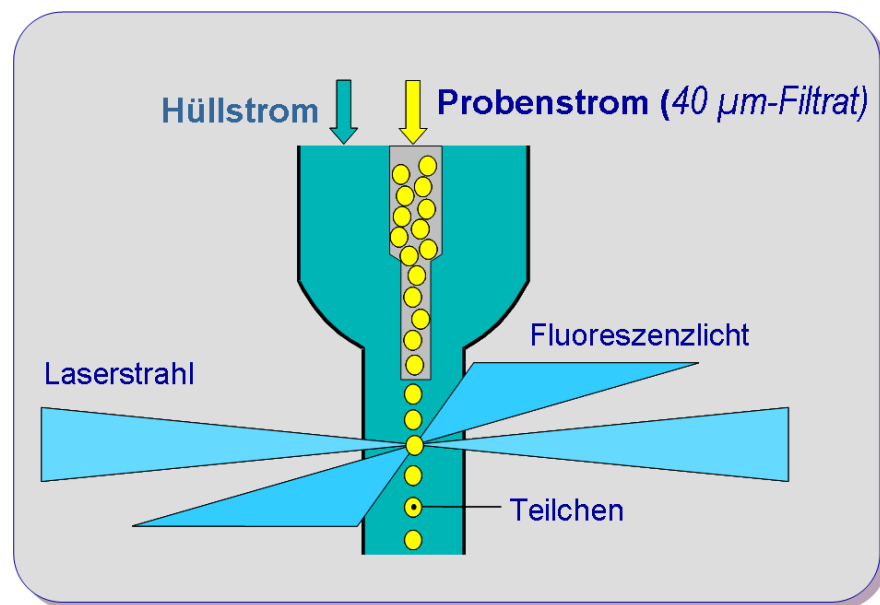


Abbildung 7: Fluoreszenz-Partikelzählmethode

22.3.6.2 ARS-Methode (Adsorption am rotierenden Sieb)

Die ARS-Methode benutzt als Adsorber ein Polyestersieb das auf einem langsam rotierenden, radförmigen Drahtgestell montiert ist. Die Probenflüssigkeit (entweder die Faserstoff-Suspension oder das Siebwasser (Filtrat)), befindet sich in einem temperierten Probentrog und wird mittels darin befindlichem Magnetrührer gerührt. Über dem Sieb ist eine Heißluft-Trockenhaube angeordnet.

Zur Messung lässt man die Anordnung jeweils 2 Stunden laufen, entfernt das Sieb, spült es mit Wasser ab und trocknet es zur Gewichtskonstanz. Die Gewichtszunahme gibt die Menge an gebildeten Ablagerungen an.

Die Methode liefert natürlich nur einen methoden-bezogenen Relativwert und wird nur angewandt, um verschiedene Proben miteinander zu vergleichen.

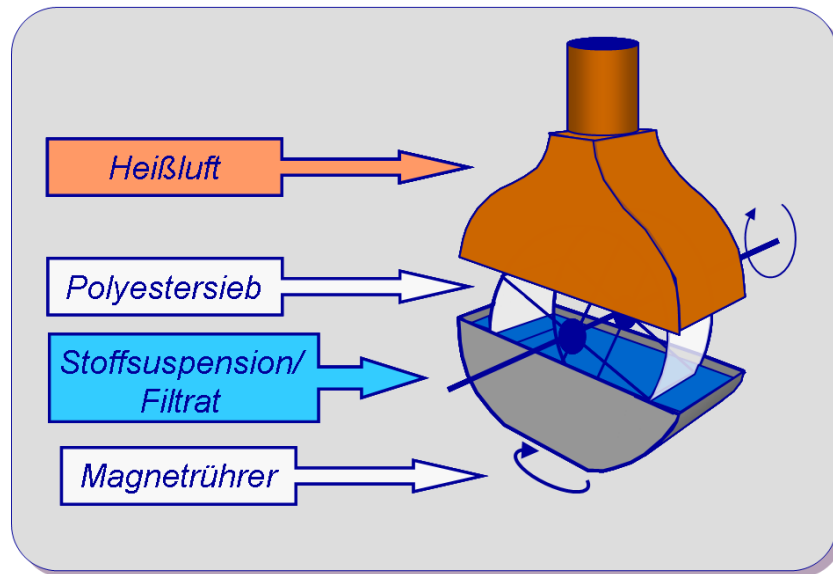


Abbildung 8: Rotierendes Rat zur Sticky-Bestimmung

22.3.6.3 Makrosticky - Bestimmung

Bei der INGEDE-Methode 4 handelt es sich um eine Makro-Stickybestimmungsmethode auf Basis einer Laborsortierung. Sie unterteilt sich in Sortierung, Probenaufbereitung und bildanalytische Messung.

Die Abtrennung von Makro-Stickys wird mit einer 100 µm Schlitzplatte durchgeführt.

Der Sortierrückstand wird in ein Liter Wasser gespült und dann verlustfrei in den Rapid-Köthen-Blattbildner überführt. Dadurch entsteht ein bildanalytisch optimal auswertbares Präparat, auf dem die zurückgehaltenen Makro-Stickys gleichmäßig ohne Überlagerungen auf dem Papierfilter verteilt sind. Nach der Entwässerung des Rückstands wird das Präparat mit der Unterseite auf einen Gautschkarton gelegt, mit der beschichteten Seite eines silikonisierten Papiers abgedeckt und zehn Minuten im Blattbildungstrockner bei 94 °C unter Vakuum und bei einem Druck von 95 kPa getrocknet.

Im Anschluss an die Trocknung werden die Stickys unter Ausnutzung ihrer adhäsiven Eigenschaften visualisiert, um den für die Bildanalyse notwendigen Kontrast zum Präparat-Hintergrund zu schaffen. Hierzu wird das Präparat in ein Bad mit schwarzer wasser-basierender Tinte getaucht, erneut unter Abdeckung mit Silikonpapier getrocknet und danach vollflächig mit weißem Korundpulver bestreut. Die nachfolgende Trocknung erfolgt für 10 Minuten bei 105 °C zwischen zwei Metallplatten, so dass eine Fixierung des Korundpulvers an den klebenden Stellen erfolgen kann. Das überschüssige Pulver wird vertikal abgepinselt und danach das Präparat visuell unter Verwendung eines Stereomikroskops begutachtet. Nichtklebende weiße hydrophobe Verunreinigungen auf dem Präparat (z.B. Folienstückchen) werden entweder mit einem wasserfesten Stift schwarz gefärbt oder mit einer Pinzette eliminiert.

Die mit weißem Pulver markierten Stickyflächen können nun mithilfe eines scanner-basierenden Bildanalyzesystems vermessen werden. Das Messergebnis wird in mm² Stickyfläche pro kg (otro) Sortiereintrag angegeben.

.

22.3.6.4 Fällungsmethode

Während die bisher vorgestellten Prüfmethoden in erster Linie der Erfassung von Primär-Stickys dienen, stellt die Fällungsmethode ein spezielles Verfahren zur Ermittlung des Sekundär-Stickypotenzials dar. Bei der Fällung sollen potenziell klebende Substanzen durch Verwendung von meist kationischen Polymeren gefällt und das Fällprodukt (Koazervat) gravimetrisch (INGEDE-Methode 6) bzw. über einen Adsorptionsprozess (CTP- oder PIRA-Methode) bewertet werden. Während die INGEDE-Methode die Klebrigkeit des Koazervats nicht berücksichtigt, stellt diese die Voraussetzung zur Adsorption der gefällten Teilchen an einem Papiermaschinensieb nach der CTP- bzw. PIRA-Methode dar.

22.4 Strategien zur Bekämpfung von Stickies

Folgende Wege werden hauptsächlich zur Kontrolle von Ablagerungen beschritten:

- Dispergierung zu sehr kleinen Teilchen

Nachteil: möglicherweise Re-Aggregation → sekundäre Stickies

Ein praktisches Problem der Dispergierung liegt darin, dass die zu verteilenden Teilchen alle eine relativ hohe, gleichnamige Oberflächenladung aufweisen müssen. Die üblichen anionischen Dispergiermittel stören aber die kationischen Hilfsmittel, so dass hier normalerweise nur eine kationische Dispergierung in Frage kommt. Damit entsteht auch die Gefahr, dass man zu viel positive Ladung ins System bringt, sodass man weit vom Idealwert des Zeta-Potenzials (annähernd Null) liegt und die Wirksamkeit der kationischen Mittel beeinträchtigt wird.

- Mikroflockung und Abtrennung der Flocken durch
 - Cleaner (durch Siebwirkung)
 - Flotation
- Teilabtrennung beim Deinken
 - Mikroflotation des Prozesswassers
- Passivierung durch nicht klebende hydrophobe Mikropartikel (z.B. Talkum)
- Fixierung durch teilhydrophobe kationische Fixiermittel
 - Ausschleusen mit dem Papier
 - Nachteil: kann leicht zu weiteren Ablagerung auf dem Papier führen
 - Recyclingproblem

Bei einem systematischen Vorgehen sollte versucht werden, die im oberen Teil der Abbildung 9 gezeigten Vorgänge zu fördern und den Übergang zur eigentlichen Ablagerung (im unteren Teil der Abbildung 9) zu unterbinden. Die wichtigsten günstigen Wege sind das Austragen der Stickys mit dem Papier und die Maskierung der Sticky-Partikel mit inertem Feinstoff (z.B. Talkum).

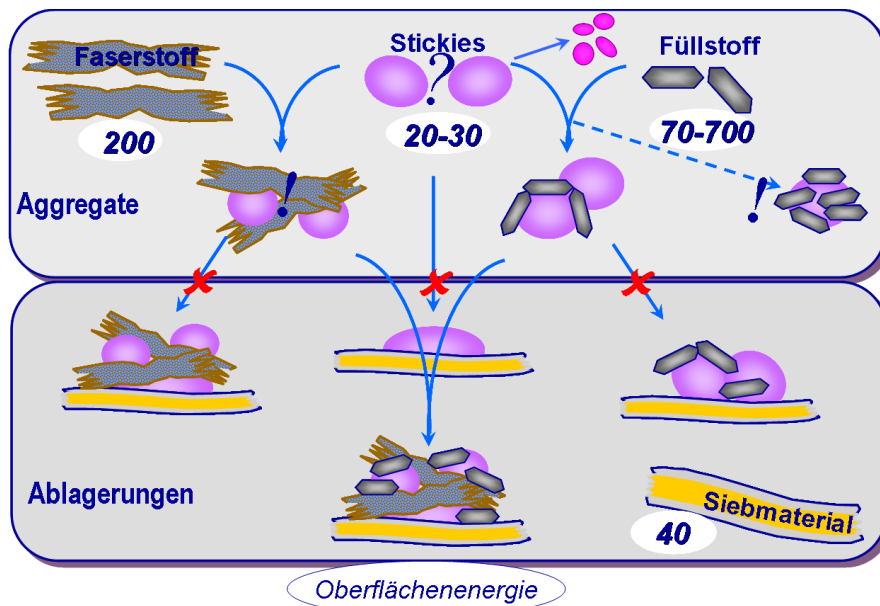


Abbildung 9: Arten von Ablagerungen

In der Abbildung sind die günstigen Vorgänge mit (!) gekennzeichnet, die ungünstigen Wege mit X.

Die klassischen Störstoffe können gut durch Fixierung an die Fasern eliminiert werden. Bei einem komplexen Störstoff-Gemisch aus einem Altpapier-Filtrat tragen auch anorganische Stoffe wie Bentonit und Talkum zur Verminderung des in der wässrigen Phase verbleibenden Füllstoffgehalts bei (siehe Tabelle 3 und Abbildung 10)

Störstoff-Fixierung: Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse von verschiedenen Versuchen, die Störstoffmenge zu reduzieren. In diesem Fall wurde als Maß für die Belastung einerseits der CSB-Wert gewählt, der mit der Menge an gelöster organischer Substanz korreliert und außerdem die Nettoladung des Systems bestimmt. Die Nettoladung gibt an, wie viele negativ geladene Kolloide sich im System befinden.

Tabelle 3: Einsatz von Adsorptions- und Fixiermitteln zur Störstoffreduzierung

Hilfsmittel	Dosierung (Gew. - % otro Stoff)	CSB (mg O₂/l)	Ladungen (μmol (e⁻)/l)
ohne Hilfsmittel	0,0	1512	255
Dicyandiamidverbindungen	0,2	1223	16
Poly-DADMAC	0,2	1186	3
Poly-DADMAC / Bentonit	0,1 / 0,5	1223	5
Polyvinylamin	0,2		5-15

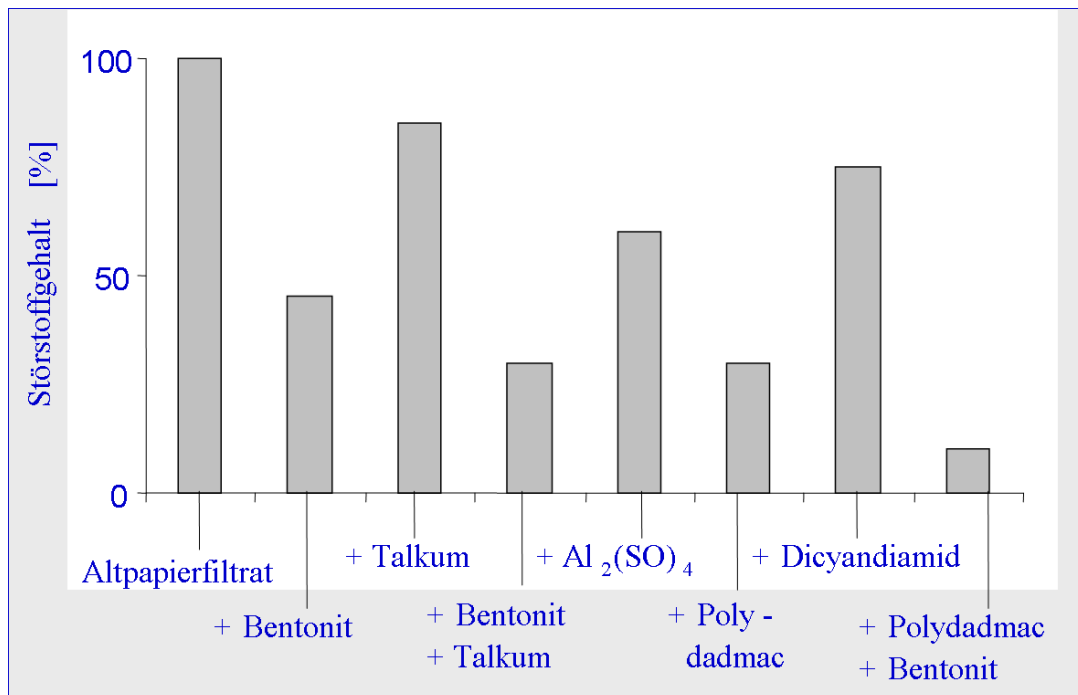


Abbildung 10: Verringerung des Störstoffgehalts im Papiermaschinenwasser nach Behandlung mit Fixiermitteln (Laborsimulation mit Altpapier-Filtrat)

Zur Verringerung der durch Sticky bedingten Ablagerungsneigung sind allerdings Fixiermittel mitunter nicht geeignet, sondern diese können unter Umständen die Ablagerung sogar fördern. Dies wurde mit der ARS-Methode nachgewiesen. Hier zeigt die Maskierung mit Talkum die besten Resultate.