



Miljø- og
Fødevareministeriet
Miljøstyrelsen

Risikovurdering af 3D-printere og 3D- printede produkter

Kortlægning af kemiske
stoffer i
forbrugerprodukter nr.
160

Maj 2017

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Eva Jacobsen, TI
Inge Bondgaard Nielsen, TI
Jeanette Schjøth-Eskesen, TI
Christian Holst Fischer, TI
Poul Bo Larsen, DHI
Dorthe Nørgaard Andersen, DHI

ISBN: 978-87-93529-99-1

Ansvarsfraskrivelse - Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse

Indhold

Forord 5

Sammenfatning og konklusion 6

1. Introduktion 11

1.1 Baggrund og formål 11

1.2 Afgrænsning 11

2. 3D-printede produkter, teknikker og materialer 13

2.1 3D-printede produkter og filer 13

2.2 3D-printteknikker 13

2.2.1 Fused Deposition Modelling (FDM) 14

2.2.2 Stereolithography (SLA) 14

2.2.3 Selective Laser Sintering (SLS) 15

2.3 Materialer til 3D-print ved FDM, SLA og SLS 15

3. Litteraturstudie 17

3.1 Litteratursøgning vedrørende emission fra 3D-printere 17

3.1.1 Data opnået ved litteratursøgningen vedrørende emission 17

3.1.1.1 Kemiske emissioner 20

3.1.1.2 Partikelemissioner 22

3.2 Litteraturgennemgang vedrørende migration fra 3D-printede produkter 23

3.2.1 Litteratursøgning vedrørende migration 23

3.2.2 Data opnået ved litteratursøgningen vedrørende migration 24

4. Eksponeringsscenarier 27

4.1 Eksponeringsscenarie for emission fra printprocessen 27

4.1.1 Eksponeringsscenarie med partikler, indånding 28

4.1.2 Eksponeringsscenarie for flygtige kemiske stoffer/dampe, indånding 30

4.2 Eksponeringsscenarier for brug af printede emner 32

5. Analyser 35

5.1 Valg af 3D-printteknikker og 3D-printmaterialer 35

5.1.1 Materialer til 3D-printteknikken FDM 35

5.1.2 Materialer til 3D-printteknikken SLA 36

5.1.3 Materialer til 3D-printteknikken SLS 36

5.1.4 Dokumentation for 3D-printmaterialerne 36

5.2 Valg af 3D-printfiler 37

5.3 Valg af analyseprogram 37

5.4 Metoder til indholdsanalyser 39

5.4.1 Analyse af udvalgte metaller ved ICP-MS 39

5.4.2 Screeningsanalyser ved GC-MS 39

5.5 Resultater af indholdsanalyser 40

5.5.1 Resultater for metaller 40

5.5.2 Sammenfatning af analyseresultaterne for metaller 44

5.5.3	Resultater screeningsanalyser for flygtige og semiflygtige organiske stoffer (VOC og SVOC)	45
5.5.4	Sammenfatning af analyseresultaterne for VOC og SVOC	53
5.6	Migrationstest	55
5.6.1	Udvælgelse af prøver til migrationstest	55
5.6.2	Metoder til migrationstest	56
5.6.3	Analysemetoder anvendt til migrationsvæsker	57
5.6.4	Resultater af migrationstest	58
5.6.5	Sammenfatning af resultater for migrationstest	64
6.	Eksponeringsvurdering	65
6.1	Scenarie for eksponering ved printning	65
6.1.1	Eksponering for partikler	65
6.1.1.1	Partikelantal, ultrafine partikler	65
6.1.1.2	Partikelmasse	65
6.1.2	Eksponering for flygtige kemiske stoffer	66
6.2	Scenarie for eksponering som følge af migration fra printet emne	67
7.	Fare- og risikovurdering	69
7.1	Farevurdering	69
7.1.1	Partikler	69
7.1.2	Sundhedsmæssig screening af afgangningsrelevante stoffer	70
7.1.3	Sundhedsmæssig screening af migrerende stoffer	74
7.2	Risikovurdering	75
7.2.1	Indånding under 3D-printprocessen	75
7.2.1.1	Vurdering af indånding af partikler	75
7.2.1.2	Vurdering af indånding af dampe	76
7.2.1.3	Kombinationseffekter ved indånding	78
7.2.1.4	Usikkerheder og begrænsninger ved vurderingen	78
7.2.2	Vurdering af anvendelse af 3D-printet emne	79
7.2.2.1	Vurdering af anvendelse af 3D-printet krus	79
7.2.2.2	Usikkerheder og begrænsning vedr. vurderingen	80
7.3	Konklusion	80
	Referencer	82
	Ordliste	86
	Bilag 1.Litteratursøgning for migration fra 3D-printede produkter	87

Forord

Projektet "Risikovurdering af 3D-printere og 3D-printede produkter" blev gennemført i perioden fra marts 2016 til december 2016.

Miljøstyrelsen har i 2016 udgivet en rapport *Kortlægning samt fare- og ressourcevurdering af 3D-printere og 3D-printede artikler* (Miljøstyrelsen, 2016c). Dette er baggrunden for igangsættelse af en risikovurdering af forbrugerens eksponering ved brug af 3D-printere og ved anvendelse af 3D-printede produkter.

Projektet er gennemført for Miljøstyrelsen af Teknologisk Institut (TI) og DHI.

Projektets styregruppe bestod af følgende deltagere:

- Eva Jacobsen, Projektleder, Teknologisk Institut
- Inge Bondgaard Nielsen, Teknologisk Institut
- Poul Bo Larsen, DHI
- Grete Lottrup Lotus, Miljøstyrelsen
- Shima Dobel, Miljøstyrelsen

Projektet blev finansieret af Miljøstyrelsen.

Sammenfatning og konklusion

Et stigende antal private forbrugere køber 3D-printere og installerer dem i eget hjem. Ligeledes kan private forbrugere fremstille 3D-printede produkter i en række institutioner (fx biblioteker) og butikker eller bestille 3D-printede produkter via hjemmesider.

I dette projekt er der foretaget en vurdering af risikoen ved brug af 3D-printere af typen Fused Deposition Modeling (FDM) med fokus på emission. Vurderingen er foretaget ud fra eksisterende litteratur.

Projektet indeholder ligeledes en vurdering af risikoen ved brug af 3D-printede produkter. Vurderingen er foretaget ud fra en række kemiske analyser af udvalgte materialer printet ved 3D-printteknikkerne FDM, Stereolithography (SLA) og Selective Laser Sintering (SLS). Fare- og risikovurderingen er foretaget ud fra resultater af migrationstest af de undersøgte 3D-printede produkter.

Litteraturstudie for emission fra 3D-printere

Der blev foretaget en gennemgang af eksisterende litteratur vedrørende emission fra 3D-printere af typen FDM. Ved litteraturgennemgangen identificeres data om, hvilke stoffer der emitteres under printning, samt de niveauer, der kan opnås i luften.

Litteraturstudie for migration fra 3D-printede produkter

Der blev ligeledes søgt efter litteratur vedrørende migration fra 3D-printede produkter, men der blev ikke fundet publicerede studier, der specifikt undersøger migration af kemiske stoffer fra 3D-printede produkter. Derfor er der blevet indhentet data fra faglitteratur omhandlende migration af kemiske stoffer fra materialer, som vurderes at være sammenlignelige med de materialer, som anvendes til 3D-printning. Der er blevet lagt særlig vægt på plasttyperne polylactic acid (PLA) og akrylonitril-butadien-styren (ABS), da hovedparten af de materialer, som anvendes til 3D-printning ved FDM-teknik, er af disse typer. Yderligere er nylon og fotoaktivt resin inkluderet, da disse materialer anvendes til 3D-printteknikkerne SLS og SLA.

Udvælgelse af 3D-printmaterialer til kemiske analyser

Ved gennemgang af litteraturen samt ved gennemgang af en række sikkerhedsdatablade for 3D-printmaterialer blev det undersøgt, hvilke mulige problematiske indholdsstoffer, der kan forekomme i 3D-printmaterialer. På baggrund af dette blev der udvalgt i alt 24 3D-printmaterialer til 3D-printning ved de tre forskellige 3D-printteknikker: FDM, SLA og SLS. De 24 3D-printmaterialer er fordelt på:

- 9 PLA, 10 ABS og 1 polyethylen-tereftalat (PET) til 3D-printning ved FDM
- 3 fotoreaktive resiner til 3D-printning ved SLA
- 1 nylon til 3D-printning ved SLS.

3D-printteknikken FDM er den mest anvendte af private forbrugere, da denne 3D-printer er den billigste, og den er derfor den bedst repræsenterede 3D-printteknik i dette projekt.

Analyseprogram for indholdsstoffer

Der er udført analyser for indhold af 15 udvalgte metaller på alle 24 prøver af 3D-printmaterialer. Der er udført screeningsanalyser for flygtige og semiflygtige organiske stoffer (VOC og SVOC) ved GC-MS på alle 3D-printmaterialer af resin, prøven af nylon og alle prøver af ABS, men kun på 4 prøver af PLA, da det på baggrund af litteraturgennemgangen ikke forventes, at PLA indeholder kritiske organiske stoffer.

Analyseresultater for metaller

Generelt er de hyppigst forekommende metaller kobber og zink. I 18 af de 24 prøver er der påvist kobber med indhold på 0,2-110 mg/kg, og der er påvist zink i 22 af de 24 prøver med indhold på 0,6-25 mg/kg. Det højeste indhold af kobber ses i de 3 3D-printmaterialer med blå farve, hvor indholdet ligger på 15-110 mg/kg. Ellers ses der ingen klar tendens mellem de påviste metaller og materialernes farver.

Fokuseres der på de mest kritiske metaller i forhold til toksicitet, indeholder ingen af prøverne cadmium og kviksølv i mængder over detektionsgrænsen, og for bly ligger indholdet på mellem 0,1-0,7 mg/kg. Flere af prøverne indeholder krom og tin, der kan indikere indhold af henholdsvis hexavalent krom og organisk tin. For krom ses det højeste indhold på 52 mg/kg i en prøve af sort PLA.

Analyseresultater for VOC og SVOC

17 af de 24 3D-printmaterialer er undersøgt for indhold af flygtige og semiflygtige organiske stoffer (VOC og SVOC) ved GC-MS. Identifikationen blev udelukkende foretaget ved hjælp af et bibliotek med massespektre, og derfor er der for visse stoffer usikkerhed på identifikationerne.

Der er påvist mange forskellige flygtige og semiflygtige stoffer i alle prøverne undtagen i prøven af 3D-print i nylon printet ved SLS, hvor der kun er påvist et enkelt stof (azacyclotridecan-2-on). Især i prøverne af resin og ABS er der påvist mange stoffer.

Stofferne går typisk igen indenfor grupperne af de enkelte typer af 3D-printmaterialer. For ABS blev screeningsanalysen suppleret med specifik analyse for styren, PAH og udvalgte ftalater, da disse er kendte, mulige indholdsstoffer i ABS. Der blev påvist styren, men ikke PAH og ftalater i prøverne af ABS. Resin er det eneste 3D-printmateriale, hvor der er påvist indhold af ftalater, men disse blev påvist i meget lave niveauer (0,4-51 mg/kg). Der er ikke påvist PAH i nogen af de undersøgte 3D-printmaterialer.

Migrationstest af de 3D-printede materialer

Det blev besluttet at bruge projektets midler til at udføre migrationstest som simulering af eksponeringen ved den aktuelle brug, og derfor blev der ikke udført yderligere analyser for at opnå en bedre identifikation af de påviste indholdsstoffer.

På baggrund af resultaterne af indholdsanalyserne samt baggrundsviden om materialerne blev der udvalgt 17 3D-printmaterialer til migrationstest. Migrationstestene blev udført i henhold til metoderne for migrationstest af legetøj, og migrationsvæskerne var vand i henhold til EN 71-10:2006.

Af de 17 3D-printmaterialer er der kun påvist migration af stoffer til migrationsvæskerne fra 2 af prøverne, hvilket er de 2 resiner, der er baseret på methacrylerede oligomerer og monomerer. Resultaterne viser, at fra en sort resin migrerer flere stoffer end fra en klar resin. Tre af stofferne er methacrylater, som kan stamme fra polymeren. Funktionen af de resterende stoffer kendes ikke.

For de øvrige 15 3D-printmaterialer kunne der ikke påvises stoffer i migrationsvæske over detektionsgrænsen. Ingen af de påviste stoffer fra indholdsanalyserne fra den indledende screening ved GC-MS kunne således påvises i migrationsvæske med undtagelse af stofferne fra de to ovenfor nævnte fotoreaktive resiner.

Eksposeringsscenarier på baggrund af litteraturstudier for emission fra 3D-printere

Det blev besluttet at opstille eksposeringsscenarier dels for brugere under 3D-printprocessen, hvor brugeren bliver eksposeret for partikler og dampe, der genereres ved printprocessen og frigives til luften, og dels for en bruger af det 3D-printede emne.

Ud fra data fundet i litteratursøgningen blev eksposeringsniveauerne under printning estimeret for partikelantal (domineret af ultrafine partikler under 100 nm i diameter), for partikelmasse og for i alt 18 flygtige komponenter. Der blev dels estimeret maksimale gennemsnitskoncentrationer for de emitterede komponenter ved 3D-printning i 4 timer i et 20 m³ stort lokale, samt ved kortvarige spidskoncentrationer ved ophold tæt på printeren.

Eksposeringsscenarierne omfattede bl.a. følgende stoffer, der kunne udpeges som flygtige hovedkomponenter fra 3D-print med forskellige materialer:

PLA: laktid (op til 75 % af den samlede emission) og (methylmetacrylat)

ABS: styren (op til 80 % af den samlede emission)

Nylon: caprolactam (ca. 90 % af den samlede emission)

For PLA er der dog usikkerhed vedrørende methylmetacrylat, idet dette stof kun er rapporteret fra én reference. Laktid, styren og caprolactam er alle de respektive monomerer i polymererne. Dernæst blev der også fundet emission af aldehyder (herunder formaldehyd) fra printning med PLA og ABS (dog kun angivet i én reference).

Eksposeringsscenarier baseret på resultater fra migrationstest fra 3D-printede produkter

Der blev udarbejdet to brugsscenarier for anvendelse af et 3D-printet emne. Dels et scenarie, hvor et spædbarn bliver madet fra et 3D-printet krus tre gange dagligt, og dels et scenarie, hvor et barn under 3 år leger med et stykke 3D-printet legetøj og eksposeres ved sutning på legetøjet. Det førstnævnte scenarie blev anset for mest kritisk pga. den væsentligt større overflade, fra hvilken en evt. migration af skadelige stoffer samt en længere varighed for migrationen (opholdstid af fødevaren i kruset) kan forekomme.

Ud fra analyseresultaterne for migration fra en række 3D-printmaterialer blev eksposeringen for spædbarnet derpå beregnet for de fire komponenter, der var fundet at migrere i størst mængde:

1-hydroxycyclohexylphenylketon

2-hydroxyethylmethacrylat

2-hydroxypropylmethacrylat

tetra(ethylenglycol)diacrylat.

Fare- og risikovurdering af emission ved 3D-printning

Som indledning til en risikovurdering af de opstillede eksposeringsscenarier blev der foretaget en toksikologisk screening af de komponenter, der ifølge litteraturen blev emitteret til luften i størst mængde under printprocessen. Stoffernes farlige egenskaber blev dels identificeret ud fra stoffernes fare-klassificering samt ud fra allerede foretagne farlighedsvurderinger af stofferne, herunder vurderinger foretaget i EU-regi mht. sundhedsbaserede grænseværdier for afgasning til indeklimaet (LCI-værdier) samt vurderinger foretaget i forbindelse med Miljøstyrelsens forbrugerprojekter. Ud fra disse data blev der derpå estimeret tolerable eksposeringsniveauer (DNEL-værdier) for stofferne for henholdsvis 4 timers gennemsnitseksposering samt for 15 minutters spidskoncentrationer.

For de fleste af de emitterede stoffer, der er klassificeret, er disse klassificeret som enten ætsende eller hud-/øjen- eller luftvejsirriterende. Dette vil typisk være effekter, der vil være afgørende for beregning af den tolerable koncentration i luften for at beskytte luftveje og øjne mod irritationseffekter. For stoffer, hvor irritationseffekter er de mest kritiske effekter (emissionskomponenterne *caprolactam*, *eddikesyre*, *laktid*, *methylnmetacrylat*, *formaldehyd*, *acetaldehyd*, *isoverldehyd*) bør de tolerable eksponeringsniveauer, der er anført for stofferne, overholdes for både 4 timers og kortere tids eksponering, idet irritationseffekter typisk ikke er afhængige af varigheden af eksponeringen, men mere af det konkrete eksponeringsniveau.

For andre stoffer som *styren*, *ethylbenzen*, *tetrachlorethylen*, *fluoranthren* og *pyren* er det ikke akutte irritationseffekter, der udgør de kritiske effekter, men derimod neurotoksiske, reproduktionstoksiske og kræftfremkaldende effekter, som er grundlag for de tolerable eksponeringsniveauer. For disse stoffer vurderes et tolerabelt niveau mht. 4 timers eksponering som mest relevant, idet det er den samlede daglige dosis af stoffet, der har betydning mht. dets sundhedsskadelige effekt.

Ved risikovurderingen af brugerscenariet under printprocessen beregnes risiko-karakteriseringsratioen (RCR):

$$RCR = \text{eksponering} (\mu\text{g}/\text{m}^3) / \text{DNEL} (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

hvor RCR-værdier over 1 indikerer, at eksponeringen er over det tolerable DNEL-niveau, og at den beskyttelse, som DNEL-værdien skal tilstræbe, dermed ikke er til stede. Det vil sige, at værdier over 1 er udtryk for en mulig risiko. For værdier under 1 ligger eksponeringen lavere end det tolerable DNEL-niveau, og eksponeringen anses ikke umiddelbart at medføre risiko.

Ud fra de beregnede RCR-værdier blev der kun fundet værdier over 1 for eksponering med stofferne *caprolactam* og *formaldehyd*. For formaldehyd (PLA print) gælder udelukkende en overskridelse (RCR = 1,9) mht. kortvarige spidsbelastninger, mens der for caprolactam (nylon print) er beregnet overskridelse ved både spidskoncentrationer (RCR = 10) og daglige 4 timers eksponeringer (RCR = 3,7).

Hvis der ses på den samlede eksponering med irriterende stoffer under printning, og hvis irritationsbidraget (dvs. RCR-værdierne) fra stofferne lægges sammen, så opnås risiko for luftvejs-/øjenirritation for henholdsvis PLA- og ABS-printprocessen.

Desværre var det ikke muligt at foretage risikovurdering af de forhøjede niveauer med ultrafine partikler (målt som antallet af partikler i luften), da viden om de sundhedsmæssige effekter af disse er for begrænset til, at der kan estimeres et tolerabelt eksponeringsniveau. Det vurderes dog, at samtidig eksponering med forhøjede niveauer af partikler vil forstærke effekterne, hvad angår luftvejsirritation.

For andre typer effekter og for andre emissionskomponenter, herunder styren, angav de beregnede RCR værdier ingen risiko for skadelige effekter.

Fare- og risikovurdering ved anvendelse af 3D-printede produkter

For stofferne identificeret i migrationstest blev der primært fundet data til beregning af tolerable eksponeringsniveauer fra data i REACH-registreringerne af stofferne, idet der ikke kunne findes oplysninger om tolerable eksponeringsniveauer andre steder i litteraturen. I scenariet, hvor et 3D-printet krus blev anvendt til mælk til et spædbarn, opnåedes RCR-værdier væsentligt under 1.

Det vurderes derfor ikke, at der er risiko forbundet med dette scenarie. Ligeledes vurderes scenariet, hvor et barn sutter på et 3D-printet stykke legetøj, heller ikke at medføre risiko. Det skal understreges, at de fleste 3D-printmaterialer ikke er godkendte som fødevarekontaktmaterialer, og at 3D-printede emner derfor generelt ikke bør anvendes i forbindelse med kontakt med fødevarer. Der findes dog 3D-printmaterialer, hvor der foreligger overensstemmelseserklæringer for anvendelse som fødevarekontaktmaterialer.

Konklusion for fare- og risikovurderingerne for emission ved 3D-printning og anvendelse af 3D-printede produkter

Det vurderes, at der kan være risiko for gener som følge af luftvejs- og øjenirritation pga. emission af luftvejs- og øjenirriterende stoffer og partikler fra printprocessen i forbindelse med 3D-print med PLA, ABS og nylon, især i forbindelse med længevarende printning i små rum og med ringe ventilation/udluftning. Det vurderes, at der er størst risiko for dette i tilknytning til print med nylon ved emission af caprolactam. For print med PLA og ABS spiller emission af aldehyder en betydende rolle for risiko for luftvejs- og øjenirritation, men hvor meget er usikkert, idet der kun er en enkelt undersøgelse der rapporterer fund med emission af aldehyder.

Det vurderes ikke umiddelbart, at der er risiko for øvrige sundhedsskadelige effekter som følge af emission af de emitterede stoffer, herunder emission af hovedkomponenten styren fra ABS print.

For 3D-printede produkter er der ved migrationstest alene fundet migration af kemiske stoffer fra SLA-print. For et konkret forbrugerscenarie, hvor et printet krus bliver anvendt til mælk til et 1-årigt barn, vurderes migration og eksponering med stofferne ikke at forekomme i et niveau, der kan medføre nogen sundhedsmæssig risiko.

Det skal dog understreges, at 3D-printmaterialer, medmindre der foreligger en overensstemmelseserklæring, generelt ikke er vurderet egnede som fødevarekontaktmaterialer, og produkter fra 3D-print derfor ikke bør anvendes til fødevarer.

Ovenstående risikovurdering er baseret på en forholdsvis begrænset mængde data og på en toksikologisk screening af de stoffer, der afgives i størst mængde. For en mere præcis vurdering savnes der bedre og mere systematisk viden for emissionen og brugereksposeringen fra de enkelte 3D-printere og de enkelte 3D-printmaterialer, samt vurdering af materialernes bestandighed/migrationspotentiale i forskellige brugerscenarier for de 3D-printede emner. 3D-printmaterialerne udvikles løbende og nye materialetyper markedsføres konstant, og derfor er risikovurderingerne i denne rapport begrænset til de undersøgte 3D-printmaterialer samt de foreliggende data.

1. Introduktion

3D-printteknologien har udbredt industriel anvendelse og 3D-printere er i dag et uundværligt værktøj for mange virksomheder. Inden for de seneste år er 3D-printere desuden blevet billige og nemme at anvende, hvilket har medført, at 3D-printere og 3D-printede produkter i stigende omfang også anvendes af private forbrugere.

1.1 Baggrund og formål

I 2015 kortlagde Miljøstyrelsen i samarbejde med Teknologisk Institut private forbrugeres anvendelse af 3D-printteknologien i rapporten "Kortlægning samt fare- og ressourcevurdering af 3D-printere og 3D-printede artikler" (Miljøstyrelsen, 2016c). Rapporten indeholder desuden en farevurdering, der fokuserer på de to grundmaterialer polylactic acid (PLA) og akrylonitril-butadien-styren (ABS) i filamenter til 3D-printere, der benytter teknikken Fused Deposition Modeling (FDM).

Et stigende antal private forbrugere køber 3D-printere og installerer dem i eget hjem. Der findes ligeledes flere institutioner (fx uddannelsessteder og biblioteker) og butikker, hvor private forbrugere kan anvende 3D-printere og/eller bestille 3D-printede artikler. Ligeledes findes der i dag en række virksomheder, som markedsfører 3D-printere og materialer/udstyr hertil, og antallet af hjemmesider med guidelines og printfiler til 3D-printere og 3D-printede artikler er ligeledes i kraftig vækst.

Formålet med indeværende projekt er at få mere viden om:

- 3D-printmaterialers kemiske sammensætning.
- Forbrugernes eksponering for stoffer (via inhalation), der afgives fra 3D-printere under print.
- Forbrugernes eksponering ved brug af de færdigprintede produkter.
- Hvorvidt eksponering under print og ved brug af printede produkter kan udgøre en risiko for forbrugere.

1.2 Afgrænsning

Dette projekt fokuserer på eksponering af private forbrugere ved fremstilling og anvendelse af 3D-printede produkter. En privat forbruger er defineret som en person, der anvender et 3D-printet produkt til privat brug.

Vurderingen af risikoen ved håndtering af 3D-printere fokuserer i dette projekt på emission fra 3D-printteknikken FDM, da en tidligere rapport "*Kortlægning samt fare- og ressourcevurdering af 3D-printere og 3D-printede artikler*" (Miljøstyrelsen, 2016c) tydeligt viste, at det er den 3D-printteknik, som er den mest anvendte i private hjem. Risikoen ved brug af FDM 3D-printere med fokus på emission vurderes ud fra eksisterende litteratur.

Udover at fremstille 3D-print i eget hjem kan private bestille 3D-printede produkter hos 3D-printudbydere på nettet. Den tidligere udførte kortlægning (Miljøstyrelsen, 2016c) viste, at 3D-printteknikken FDM også er den mest benyttede 3D-printteknik når private bestiller print af produkter. Private forbrugere har dog mulighed for hos udbydere af 3D-printservices at købe produkter, som er printet ved andre teknikker, heriblandt Stereolithography (SLA) og Selective Laser Sintering (SLS).

Dette projekt fokuserer på at undersøge risikoen ved brug af færdigprintede produkter produceret ved 3D-printteknikkerne FDM, SLA og SLS. Fare- og risikovurderingen foretages ud fra resultaterne af kemiske analyser og migrationsundersøgelser af færdige 3D-printede produkter i de udvalgte plastmaterialer, som anvendes til 3D-printteknikkerne FDM, SLA og SLS.

Vurdering af evt. efterbehandling af 3D-printede produkter, fx farvelægning, er ikke medtaget i dette projekt.

Fokus i eksponerings- og risikovurderingen er på de anvendelser, hvor den højeste eksponering af kemiske stoffer må forventes.

2. 3D-printede produkter, teknikker og materialer

Der findes flere forskellige 3D-printteknikker og dertilhørende materialer, og udviklingen af nye teknikker og materialer er hastigt stigende. Der er ligeledes en hastig udvikling i antallet af printfiler, som er tilgængelige for private forbrugere, og som anvendes til print af 3D-produkter på egne printere, ligesom det er blevet betydeligt lettere at bestille produkter hos printudbydere. I dette kapitel gennemgås de 3D-printteknikker og 3D-printmaterialer, som er undersøgt i nærværende projekt. En gennemgang af samtlige eksisterende 3D-printteknikker kan findes i rapporten *"Kortlægning samt fare- og ressourcevurdering af 3D-printere og 3D-printede artikler"* (Miljøstyrelsen, 2016c).

2.1 3D-printede produkter og filer

Der findes i dag flere onlinedatabaser for printfiler, heriblandt Thingiverse (www.thingiverse.com), som er meget anvendt af brugere af 3D-printere. Denne database indeholder fx 3D-printfiler til følgende produkter, som kan forventes at blive downloadet af private forbrugere:

Artikler til baderummet: Fx holdere til tandbørster eller sæbe
Kontorartikler: Fx skriveredskaber, kortholdere
Køkkenredskaber: Fx tragte, juicepressere, diverse holdere, låg, kopper
Artikler til kæledyr: Fx legetøj, vand- og madopbevaring
Modeartikler: Fx smykker, kostumer, briller, nøgleringe
Legetøj og spil: Fx figurer, brikker, terninger, togsinner
Redskaber: Fx klemmer.

Printfilerne kan downloades til brug på ens egen private 3D-printer eller sendes til en printudbyder. Som det fremgår af ovenstående liste, kan 3D-printede artikler bruges til mange forskellige formål.

2.2 3D-printteknikker

Der er flere forskellige 3D-printteknikker, som gennemgås i den tidligere rapport *"Kortlægning samt fare- og ressourcevurdering af 3D-printere og 3D-printede artikler"* (Miljøstyrelsen, 2016c).

I rapporten står der, at 3D-printere, som er baseret på 3D-printteknikken FDM, på nuværende tidspunkt er de mest udbredte blandt private forbrugere. Dog forventes udbredelsen af 3D-printere, som er baseret på teknikken SLA, at være stigende blandt private forbrugere på grund af prisfald og øget brugervenlighed.

Det er muligt for private forbrugere via nettet at bestille produkter printet ved 3D-printteknikkerne FDM og SLA, men også andre teknikker som fx SLS tilbydes ved bestilling af print. 3D-printteknikken FDM anvendes til alle slags forbrugerprodukter (fx mobilholder, legetøj, tallerkener, hundeskåle). Produkter printet ved FDM vil have en mindre fin overflade sammenlignet med SLA og SLS. SLA anvendes ofte, hvis der ønskes præcision og detaljer (fx smykker), mens SLS egner sig til produkter, hvor der ønskes gode mekaniske egenskaber fx styrke eller fleksibilitet (Miljøstyrelsen, 2016c). Det er betydeligt dyrere at bestille print af 3D-produkter ved SLA og SLS sammenlignet med FDM.

Der findes 3D-printteknikker, som anvendes til fremstilling af produkter i metal, gips, voks og andre materialetyper (Miljøstyrelsen, 2016c). Det vurderes dog, at disse teknikker og materialetyper hovedsageligt anvendes af virksomheder, og dette projekt er derfor begrænset til at omfatte 3D-printteknikkerne FDM, SLA og SLS, hvor plastmaterialer anvendes - med størst fokus på FDM. De tre teknikker er beskrevet i de følgende afsnit.

2.2.1 Fused Deposition Modelling (FDM)

FDM er en materiale-ekstruderingssteknik, hvor filamentet opvarmes i printhoved (varmedyse) på 3D-printeren, hvorved materialet smelter. FDM kaldes også FFF (fused filament fabrication). Det smeltede filament deponeres med stor præcision på en byggeplatform. Artiklen skabes ved, at et lag deponeres på det forrige lag, hvorved disse binder til hinanden. Dette foregår ved, at byggeplatformen sænkes imellem de enkelte lag. Artiklen kan umiddelbart efter printning anvendes og/eller efterbehandles. Ekstruderingstemperaturen vil afhænge af filamenttypen. For langt hovedparten af materialerne varierer temperaturen mellem 180 og 230 °C (Miljøstyrelsen, 2016c).

De primære materialer til printning er termoplaster, herunder PLA og ABS, der anvendes som filamenter af forskellig tykkelse. Filamenter købes ofte på spoler, som brugeren af printeren selv forestår udskiftningen af. De forskellige filamenter kan benyttes til alle FDM-3D-printere. Brugeren af 3D-printeren har mulighed for selv at ændre på temperaturen, hvilket kan medføre, at filamenterne printes ved forkerte temperaturer. Efterbehandling kan være mekanisk (slibning) eller kemisk (opløsningsmidler).

Figur 1: Illustration af FDM

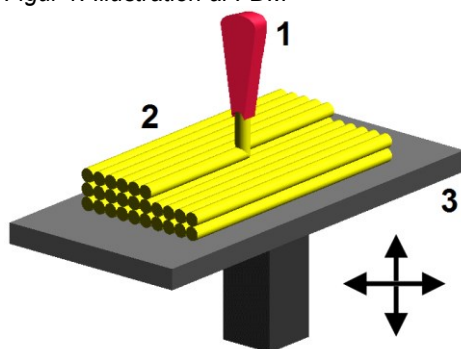


ILLUSTRATION AF FUSED DEPOSITION MODELLING (FDM): PRINTHOVEDET (1) EKSTRUDERER FILAMENTERNE (2), SOM DEPONERES PÅ DEN KONTROLLEREDE FLYTBARE PLATFORM (3). KILDE: WIKIPEDIA, MADE BY USER ZUREKS UNDER CC ATTRIBUTION-SHARE ALIKE 4.0 INTERNATIONAL LICENSE.

2.2.2 Stereolithography (SLA)

SLA er en teknik under processen ved fotopolymerisering. Teknikken fungerer ved, at en UV-stråle eller laserstråle føres over et kar med fotopolymerer. Fotopolymererne vil hærde, hvor strålen rammer. Væskekarret indeholder en byggeplade, som sænkes mellem hvert lag, og processen fortsættes, indtil den ønskede 3D-artikel er fremstillet. Når processen er færdig, løftes artiklen ud af karet. Når artiklen er printet, er det nødvendigt, at artiklen behandles yderligere (Miljøstyrelsen, 2016c).

3D-Printmaterialet består af flydende fotoreaktive acrylat/epoxybaserede resiner og voks. Brugeren forestår selv udskiftning af resin/væske, hvilket bl.a. kan inkludere omhældning og/eller udskiftning af hele opbevaringstanken. 3D-printmaterialerne til SLA benævnes fremover blot som "resiner". Efterbehandling kan være afrensning med isopropylalkohol/ tripropylene glycol methyl ether for at fjerne ikke-hærdet materiale. Efter afrensning anvendes typisk en UV-ovn for at færdighærde artiklerne. I nogle tilfælde vil det være nødvendigt at fjerne støttestrukturer (mekanisk).

Figur 2: Illustration af VAT fotopolymerisering

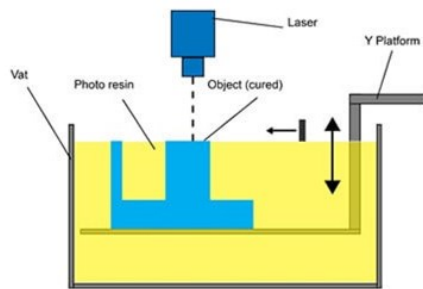


ILLUSTRATION AF VAT FOTOPOLYMERISERING: LASERSTRÅLE ANVENDES TIL AT HÆRDE FLYDENDE FOTOPOLYMER (FOTORESIN, GUL VÆSKE). BYGGEPLATFORMEN (Y PLATFORM) SÆNKES MELLEMLAG (WWW.LBORO.AC.UK).

2.2.3 Selective Laser Sintering (SLS)

SLS er en af metoderne, som hører ind under Powder Bed Fusion. Denne teknik bruger en laser til at smelte partikler af plastik, metal, keramik eller glaspulver sammen til en masse med den ønskede tredimensionelle form. Laseren smelter materialet ved at scanne lagene. Når hvert lag er scannet, sænkes pulveret en lagtykkelse ned. Så påføres et nyt lag materiale, og processen gentages, indtil artiklen er færdig. Alt urørt pulver forbliver i kammeret under printningen og udnyttes som "støtte" for strukturen (Miljøstyrelsen, 2016c).

Printmaterialet, der bruges, er pulvermaterialer (10-150 μm), som kan bestå af komposit, plastik, metallegeringer og sand. Efterbehandling kan være fjernelse af overskudsmateriale. Efterbehandling kan være mekanisk (slibning) eller kemisk (opløsningsmidler).

Figur 3: Illustration af powder bed fusion.

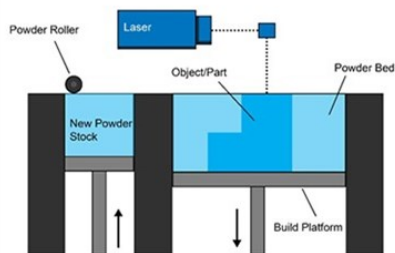


ILLUSTRATION AF POWDER BED FUSION. ET LAG AF PULVER DISTRIBUERES PÅ BYGGEPLATFORMEN VED HJÆLP AF EN TROMLE (POWDER ROLLER). PULVERET SMELTES HEREFTER SAMMEN MED LASER (WWW.LBORO.AC.UK).

2.3 Materialer til 3D-print ved FDM, SLA og SLS

På grund af prisen på både printere og materialer er FDM 3D-printteknikken på nuværende tidspunkt den mest udbredte blandt private forbrugere. Det vurderes dog, at 3D-printteknikken SLA kan vinde indpas blandt private forbrugere pga. større præcision af det printede produkt og faldende priser på denne printertype og tilhørende materialer. SLS-fremstillede produkter forventes i langt de fleste tilfælde fortsat at blive fremstillet af professionelle virksomheder. Det er nemt via nettet at bestille et 3D-printet produkt ved alle tre 3D-printteknikker FDM, SLA og SLS.

Rapporten "*Kortlægning samt fare- og ressourcevurdering af 3D-printere og 3D-printede artikler*" (Miljøstyrelsen, 2016c) beskriver, at der på nuværende tidspunkt overvejende anvendes filamenter med PLA eller ABS som grundmateriale til FDM, men at en række specialfilamenter, delvis bestående af andre grundmaterialer (bl.a. high impact polystyren, polyetylentereftalat, nylon), imidlertid vinder større indpas på markedet.

Det generelle kendskab til filamenternes kemiske sammensætning og mulige additiver er ifølge rapporten meget begrænset. I sikkerhedsdatabladene til både PLA- og ABS-baserede filamenter er det angivet, at der er tilsat additiver, men kun meget sparsom information er tilgængelig omkring specifikke additivs kemiske identitet. Generelt peger informationerne på, at de anvendte additiver falder inden for kategorier og stoffer, som også anvendes til mere traditionel brug af polymerer (farver, antioxidant, antistatiske midler, slip- og processeringsmidler).

Til 3D-printteknikken SLA anvendes som materiale flydende fotoreaktive acrylater/ epoxybaserede resiner. Sikkerhedsdatabladene for disse materialer indeholder ofte kun begrænset information, og i mange tilfælde er hverken de enkelte indholdsstoffer eller forholdet mellem indholdsstofferne opgivet.

For 3D-printteknikken SLS er der i dette projekt valgt at fokusere på materialet nylon, som oftest tilbydes private forbrugere ved bestilling af 3D-produkter via nettet.

Materialerne, der anvendes til 3D-printere, fremstilles af flere forskellige producenter, og materialerne har forskellige fysisk-kemiske egenskaber, herunder hårdhed, fleksibilitet, farve m.m., hvilket har betydning for indholdsstofferne i de forskellige materialer. Mange af filamenternes nøjagtige sammensætning er fortrolig, og derfor er oplysninger om recepter for filamenterne til et vist omfang ukendte eller svært tilgængelige for de private forbrugere. Der foreligger erklæringer for overensstemmelse med anvendelse til fx fødevarekontakt og legetøj på nogle materialer, men langt fra dem alle.

3. Litteraturstudie

Der er foretaget en gennemgang af eksisterende litteratur vedrørende emission fra FDM 3D-printere og migration fra produkter printet ved 3D-printteknikkerne FDM-, SLA- og SLS. Formålet er at frembringe data til risikovurdering af emission ved brug af FDM 3D-printere og at identificere relevante stoffer til valg af analyseprogram til 3D-printmaterialer. Litteratur blev identificeret ved hjælp af en række søgeord på diverse søgemaskiner (Google, Google Scholar) og databaser over videnskabelig litteratur (Science Direct, Springerlink).

3.1 Litteratursøgning vedrørende emission fra 3D-printere

Det overordnede formål med denne del af projektet har været at foretage en gennemgang af eksisterende litteratur vedrørende emission fra FDM 3D-printere. Ved litteraturgennemgangen identificeres data om, hvilke stoffer der emitteres under printningen, samt de niveauer, der kan opnås i luften.

Som udgangspunkt til projektet havde Miljøstyrelsen ud fra egen datasøgning fremskaffet fire undersøgelser vedrørende målinger af emissioner fra 3D-printere. Disse undersøgelser er beskrevet under referencerne 1-5 i **Tabel 1**, se afsnit 3.1.1.

For at undersøge om der foreligger supplerende litteratur, blev der foretaget en webbaseret søgning ud fra følgende kombination af søgeord:

3D-printer + exposure
3D-printer + emission
3D-printer + VOC
3D-printer + particles
3D-printer + indoor (air)
3D-printer + artiklernes forfatternavne.

Endvidere blev litteraturlisterne i den fundne litteratur gennemgået.

De supplerende søgninger henviste meget entydigt til de af Miljøstyrelsen fundne fire referencer. Dette indikerer, at disse artikler må være de første artikler, der har undersøgt aspektet vedrørende emission. Samtidig må det bemærkes, at disse artikler har fået megen opmærksomhed, da rigtig mange hits henviser til disse artikler. Ved søgningen blev der således kun fundet en yderligere reference af Afshar-Mohajer et al. (2015), hvor der var foretaget målinger af emissionen fra en 3D-printer (baseret på teknikken binder jetting) (se reference 5 i **Tabel 1**).

3.1.1 Data opnået ved litteratursøgningen vedrørende emission

Data fra de fem undersøgelser omhandlende kemiske emissioner og partikelemissioner fra 3D-printere er angivet i **Tabel 1**:

Tabel 1 Oversigt over litteratur vedrørende emission

1. Kilde: Stephens et al. (2013)**Formål: Måling af emission af ultrafine partikler**

Metode	Målte stoffer og niveauer	Kommentar
Måling af 2 printere (PLA) i 20 minutter samt måling af 15 minutters printning med 5 printere (2 med PLA og 3 med ABS). Måling i 45 m ³ kontor med lukket dør. Partikelstørrelse (10 – 420 nm) og antalskoncentration målt ved SMPS (scanning mobility particle sizer).	Kun niveauet af partikler under 150 nm blev påvirket af printningen. Emissionshastighed: <i>PLA-printning:</i> 1,9-2,0 x 10 ¹⁰ UFP/min. <i>ABS-printning:</i> 1,8-2,0 x 10 ¹¹ UFP/min. Spidskoncentration: 2 (PLA)+ 3 (ABS) print: 142 211 UFP/cm ³ , Gennemsnit under 20 min. printning: 2 PLA print: 27 838 UFP/cm ³ (NB. Gennemsnit inden print: 9684 UFP/cm ³) PLA: højeste emission af partikelstørrelse 48-65 nm ABS: højeste emission ved 15-49 nm	Ingen data vedr. partiklernes sammensætning. Gennemsnitseksposering på 27.838 UFP/cm ³ over 20 minutter kan ses som et mål for den samlede eksposering ved 20 minutters printning. Spidskoncentration på 142.211 UFP/cm ³ kan anses som en worst case-spidsbelastning (5 printere) Emission af UFP ca. 10 gange højere for ABS sammenlignet med PLA-print. Relevante data til vurdering af eksposeringsscenarie for partikler

2. Kilde: Kim et al. (2015)**Formål: Måling af emission af VOC og ultrafine partikler**

Metode	Målte stoffer og niveauer	Kommentar
Printer 1: både PLA(1)- og ABS-print). Printer 2: kun PLA-print (PLA(2)). Testkammer 1 m ³ . Luftsifte 0,56 per time (9,35 L/min) Printning af emner på 14,5 – 18,6 g. Varighed: 105 – 170 min. Måling af partikelstørrelse (10 – 420 nm) og antalskoncentration målt med SMPS (scanning mobility particle sizer). DRX-monitor til måling af partikelmasse. VOC absorberet på opsamlingsrør og analyseret med GC-MS.	Emissionshastighed: <i>PLA-printning:</i> 4,3-4,9 x 10 ⁹ UFP/min. Op til 4,7 x 10 ⁵ UFP/cm ³ <i>ABS-printning:</i> 1,6 x 10 ¹⁰ UFP/min. Op til 3,4 x 10 ⁶ UFP/cm ³ Partikelstørrelse, median diameter: ABS: 33 nm PLA(1): 28 nm PLA(2): 188 nm Partikelmassekonc. under printning: ABS: 63,7 µg/m ³ (inden: 58,0 µg/m ³) PLA(1): 31,9 µg/m ³ (inden: 31,6 µg/m ³) PLA(2): 153 µg/m ³ (inden: 11,4 µg/m ³) Formaldehyd; acetaldehyd; isovaleraldehyd: ABS: 68; 32; 91 ppb PLA(1): 54; 30; 0 ppb PLA(2): 156; 18; 27 ppb Benzen; toluen; ethylbenzen; xylener: ABS: 0 ; 3,7; 11,5; 0 ppb PLA(1): 0 ; 16,2; 0,8; 0,8 ppb PLA(2): 0 ; 2,7; 1,2; 1,3 ppb Dibutylftalat; Diethylhexylftalat: ABS: 0,7; 1,4 ppb PLA(1): 0 ; 1,4 ppb PLA(2): 2,7; 0 ppb	ABS-printning medfører en emissionshastighed af UFP ca. en faktor 40 større end for PLA. Stor variation i partikelstørrelse ved PLA-printning (28-188 nm). Ved emission af store partikler (PLA2) opnås høj partikelmassekoncentration, hvorimod små partikler 28-33 nm kun påvirker partikelmassekoncentrationen i mindre grad. For VOC forekommer der især emission af aldehyder, mens kulbrinter kun emitteres i begrænset omfang. Relevante data til vurdering af identifikation af emitterede stoffer og deres relative andel af emissionen. Målbare niveauer af emission af DBP og DEHP.

3. Kilde: Azimi et al. (2016)

Formål: Måling af emission af VOC og ultrafine partikler

Metode	Målte stoffer og niveauer	Kommentar
Fem 3D-printere og printning med ni forskellige printmaterialer, herunder PLA, ABS, polycarbonat og nylon printmaterialer. Testkammer 3,6 m ³ . Printning af emner på 10 x 10 x 1 cm; masse: 40,2 – 57,7 g. Printvarighed: 158 – 229 min. Målinger af partikelstørrelse og antalskoncentration målt med SMPS (scanning mobility particle sizer), samt med partikelkondensationstæller. VOC absorberet på opsamlingsrør og analyseret med GC-MS.	Emission af UFP: PLA: ca. 10 ⁸ UFP/min ABS: 2x10 ¹⁰ - 9x10 ¹⁰ UFP/min Emission af TVOC: Polycarbonat: 4 µg/min (især caprolactam) PLA: 7-12 µg/min (især laktid; 2,2- butoxyethoxy-ethanol; chlormethyl methylsulfid) ABS: 25-75 µg/min (især styren, propylenglycol) Nylon: ca. 200 µg/min (især caprolactam) Forfatterne beregner ud fra måledata et eksponeringsscenarie for et kontor (udluftning 1 gang per time) på 45 m ³ med worst case-emission mht. alle de målte komponenter i undersøgelsen fra en og samme printer. UFP: 58.000 UFP/cm ³ Caprolactam: 244 µg/m ³ Styren: 150 µg/m ³ Laktid: 6 µg/m ³	Ingen data vedr. partikelstørrelse. Beregning af et eksponeringsscenarie for de mest betydelige emissioner ud fra worst case-målinger fra alle 9 printmaterialer. Emission af UFP fra ABS 100-1.000 gange højere end fra PLA. Data, relevante for identifikation af stoffer, deres relative bidrag og vurdering af eksponeringsniveauer.

4. Kilde: Steinle (2016)

Formål: Måling af emission af VOC og ultrafine partikler

Metode	Målte stoffer og niveauer	Kommentar
En 3D-printer med PLA og ABS. Print af æggebæger, tekop, smartphoneetui. Vægt: 16,8-28,6 g; varighed: 133-223 min. A) Emissionskammer: 90,5 L. Luftskifte 22,5 L/min (sv.t. 16 gange per time). B) Laboratorierum: 180 m ³ ; luftskifte 2/t. C) Kontor: 30 m ³ (lukket dør; luftskifte?) Partikelmassekoncentration målt ved filteropsamling. UFP målt elektrometrisk. Større partikler målt med optisk måleinstrument. VOC absorberet på opsamlingsrør, analyse ved GC-MS	A) Testkammer ABS: UFP: 10 600 UFP/cm ³ (sv.t. 2,4 x 10 ⁸ UFP/min) Resp støv: 2,0 µg/m ³ (sv.t. 0,035 µg/min) Fluoranthren/Pyren: 0,033 µg/m ³ / 0,027 µg/m ³ Styren: 260 µg/m ³ (49 % af TVOC) Andre VOC: cyclohexanon 8 %; ethylbenzen 9 %; methyl-metacrylat 3 %; n-butanol 2 %. PLA: UFP: 89 000 UFP/cm ³ (sv.t. 2,1 x 10 ⁹ UFP/min) Resp. støv: 1,0 µg/m ³ respirabelt støv (sv.t. 0,0083 µg/min) Fluoranthren/Pyren: 0,031 µg/m ³ / 0,028 µg/m ³ Methylmetacrylat: 290 µg/m ³ (37 % af TVOC) Andre VOC: n-butanol 13 %; cyclohexanon 9 %. UFA bestod primært af fordampelige stoffer. B) Data ikke relevante/ usikre pga. af den meget høje fortynding C) Kontor, afslutning på printfasen UFA: 2.300 UFA/cm ³ Respirabelt støv: 3 µg/m ³ (dog højere værdier før og efter printfasen end under	Styren anses for at være primær emission fra ABS-print, mens methylmetacrylat er hovedkomponenten fra PLA-print. Endvidere ses fund af PAH-stofferne fluoranthren og pyren. Relevant for identifikation af stoffer. Målingerne i lukket kontor vurderes ikke anvendelige, da målinger af partikelantal og respirabelt støv ligger væsentligt under baggrundsniveauet i indeklimaet i fx boliger (se afsnit 3.2.2)

	printfasen) Methylmetacrylat: 19 µg/m ³	
5. Kilde: Afshar-Mohajer et al. (2015)		
Formål: Måling af emission af VOC og ultrafine partikler		
Metode	Målte stoffer og niveauer	Kommentar
Måling af emission fra binder jetting 3D-printer til printning af kirurgiske proteser. Printmateriale: gips, vinylpolymer og kulhydrat + farvestof og bindemateriale. Partikelantal og -størrelse målt ved SMPS og optisk partikeltæller. VOC målt med fotoionisations-detektor. Partikelmasse målt ved filteropsamling. Målinger foretaget under 2 timers print i laboratorie på 157 m ³ (lukket dør med ventilation tilkoblet). Print af kirurgisk protese på 11 x 9 x 3 cm.	Partikelantal: Maks. 0,9-1,16 x 10 ⁴ antal/cm ³ (for partikler 205-250 nm) Partikelmassekonz. (gennemsnit): PM _{2,5} : 344 µg/m ³ PM ₁₀ : 474 µg/m ³ TVOC: 1725 µg/m ³ Generelt lavere emission af ultrafine partikler fra denne type printer (faktor 104-105) sammenlignet med FDM-printere, mens emissionen af partikler over 200 nm var betydeligt større.	Specialprinter til kirurgiske proteser. Data vurderes mindre relevant for dette projekt.

3.1.1.1 Kemiske emissioner

I Tabel 2 er angivet de stoffer, som er fundet afgasset i undersøgelserne beskrevet i Tabel 2. De mest betydelige og karakteristiske fund er angivet med **fed** skrift i tabellen.

Tabel 2 Stoffer fundet afgasset i ovenstående undersøgelser i Tabel 1.

Stof (ref. i Tabel 1)	PLA	ABS	Nylon	Kommentarer
Formaldehyd (2)	X	X		Forhøjede niveauer under printprocessen
Acetaldehyd (2)	x	x		Forhøjede niveauer under printprocessen
Isovaleraldehyd (2)	x	x		Forhøjede niveauer under printprocessen
Ethylbenzen (2,4)		x		Forhøjede niveauer under printprocessen
Xylener (2)	x			Marginalt forhøjede niveauer under printprocessen
Styren (3, 4)		x		Hovedkomponent i emissionen fra ABS (ca. 30-80 % af TVOC)
Caprolactam (3)			x	Hovedkomponent i emissionen fra nylon, ca. 90 % af TVOC
Cyclohexanon (4)	x	x		For ABS væsentligt lavere niveauer end styren (ca. 8 % af TVOC) For PLA væsentligt lavere niveauer end methylmetacrylat (ca. 9 % af TVOC)
2,2-butoxyethoxy-ethanol (3)	x			Udgør ca. 25 % af TVOC fra PLA
Chlormethylmethyl-sulfid (3)	x			Udgør ca. 25 % af TVOC fra PLA
Propylenglycol (3)		x		Ca. 33 % af TVOC i en enkelt ABS-kvalitet

Stof (ref. i Tabel 1)	PLA	ABS	Nylon	Kommentarer
n-butanol (4)	x	x		For ABS 2 % af TVOC. For PLA 13 % af TVOC
Laktid, (3,6-dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion) (3)	x			Hovedkomponent i emissionen fra PLA (50-75 % af TVOC)
Methylmetacrylat (MMA) (4)	x	(x)		Komponent fra PLA med MMA som copolymer (ca. 37 % af TVOC)
Fluoranthren (4)	x	x		Forhøjede niveauer, men kun ca. 0.005 % af TVOC
Pyren (4)	x	x		Forhøjede niveauer, men kun ca. 0.005 % af TVOC
DBP (2)	x	x		Forhøjede niveauer, tæt på detektionsgrænsen
DEHP (2)	x	x		Forhøjede niveauer, tæt på detektionsgrænsen

Det ses, at der er forholdsvis lille overlap mellem undersøgelserne mht., hvilke stoffer der er fundet. Dette kan skyldes, at der er anvendt forskellige PLA- og ABS-materialer, som derved kan medføre varierende emission, eller at der evt. er anvendt tilsætning af forskellige additiver, der påvirker afgangningen. Dernæst er det muligt, at analyseprocedurerne har været forskellige, og at man har haft fokus på forskellige stofgrupper.

Azimi et al. (2016) målte emissionen fra fem forskellige 3D-printere med i alt 9 forskellige plastmaterialer (i alt rapporteredes afgangningsdata fra 18 forskellige kombinationer af printere og plastmaterialer). Ud fra disse data konkluderede Azimi et al. (2016), at med den samme printer (en LulzBot-printer) kunne der opnås en meget lav VOC-emissionshastighed på 3 µg/min med polycarbonatplast, mens samme printer gav en meget høj emission på 200 µg/min med nylon. For hver plasttype var der imidlertid én VOC, der var karakteristisk og dominerende for afgangningen. For PLA var det laktid med op til ca. 5 µg/min; for ABS var det styren med op til 113 µg/min, og for nylon var det caprolactam med op til 183 µg/min (Azimi et al. 2016).

Steinle (2016) fandt også styren som den karakteristiske afgangning fra ABS-plast, mens ethylbenzen afgassede i noget mindre omfang. For PLA rapporterede Steinle (2016) derimod ikke afgangning af laktid, men derimod methylmethacrylat med en afgangningshastighed på 6,5 µg/min (ikke fundet af Azimi et al., 2016). Steinle (2016) fandt, at det ikke umiddelbart er forventeligt, at methylmethacrylat afgasser fra PLA ved opvarmning, og vurderede, at stoffet må have været en sekundær komponent i det anvendte PLA-materiale. Ayutthaya, W.D.N. et al. (2014) omtaler methylmethacrylat anvendt som en co-kompatibilisatorer i et blandingsprodukt mellem PLA og naturgummi, dvs. methylmethacrylat er et additiv, som anvendes i nogle specielle typer af PLA-materialer.

Det er imidlertid uklart, om Steinles analyser omfattede måling af laktid, og om Azimi et als analyser omfattede måling af methylmethacrylat.

Kim et al. (2015) målte kulbrinter, aldehyder og ftalater i emissionen fra både PLA og ABS plast. Niveauerne af aldehyder afgasset under printningen var væsentligt højere end niveauerne af kulbrinter (formaldehyd op til 160 ppb mod op til 16 ppb for toluen). Afgasning af ftalater lå i forsøgene meget tæt på eller under detektionsgrænsen med en afgasningskoncentration på 2,7 ppb for DBP som det højeste niveau.

Ud fra de anførte data kan følgende oversigt over hovedafgasningskomponenterne for de enkelte materialer opstilles, se Tabel 3.

Stofferne angivet med **fed** skrift er mest karakteristisk knyttet til de enkelte materialer, da disse stoffer er plastmonomeren til de konkrete plastmaterialer. Stofferne, der ikke er fremhævet med **fed** skrift, er stoffer, der ikke umiddelbart kan knyttes specifikt til typen af den anvendte polymer, idet stoffet ikke altid ses i afgangningen fra den pågældende type printmateriale. Disse stoffer kan sandsynligvis skyldes tilsatte additiver til polymeren eller termisk nedbrydning under printningen.

Tabel 3 Mest betydelige afgangsstoffer fra FDM 3D-printning med PLA, ABS og nylon.

	TVOC-emission	Afgangsstoffer (ref. nr i Tabel 1)	Kommentarer
PLA	7-12 µg/min	Laktid, 50-75 % af TVOC (3)	Plastmonomer
	12 µg/min	2,2-butoxyethanol, 25 % af TVOC (3)	Opløsningsmiddel/additiv?
	7-12 µg/min	Chlormethylmethylsulfid 25 % af TVOC (3)	Nedbrydningsprodukt fra additiv?
	770 µg/m ³	Methylmetacrylat 37 % af TVOC (4)	Monomer
	-ikke angivet	Aldehyder (2)	Nedbrydningsprodukter?
ABS	25-160 µg/min	Styren 30-80 % af TVOC (3)	Plastmonomer
	25-160 µg/min	Propylenglycol 33 % af TVOC (3)	Opløsningsmiddel?
	-ikke angivet	Aldehyder (2)	Nedbrydningsprodukter?
Nylon	Ca. 180 µg/min	Caprolactam ca. 90 % af TVOC (3)	Plastmonomer

? indikerer at det er vores antagelse og konkret viden savnes

Af tabellen ses ligeledes, at 3D-print i ABS og 3D-print i nylon medfører væsentligt højere TVOC-emissioner end 3D-printning i PLA. Andelen af aldehydafgasningen af TVOC er ikke nærmere angivet, men afgangsniveauerne af aldehyder fra ABS og PLA er iflg. Kim et al. (2015) meget sammenlignelige.

3.1.1.2 Partikelemissioner

Nedenfor diskuteres data for partikelemissioner nærmere for vurdering af, hvilke data der vurderes som bedst egnede til efterfølgende brug ved opstilling af eksponeringsscenarier.

Partikelantal

Referencerne i Tabel 1 viser emission og forhøjede niveauer af ultrafine partikler (dvs. partikler under 100 nm i diameter) under printning med PLA og ABS. Generelt ses væsentligt højere emission fra ABS-print. Stephens et al. (2013) og Kim et al. (2015) angiver partikelstørrelser fra 15-49 nm for ABS og fra 28-65 nm for PLA. Dog angiver Kim et al. (2015), at PLA-partiklerne fra en printer havde en mediadiameter på 188 nm. Der kan således være stor forskel på partiklernes størrelse afhængigt af den anvendte printer og det anvendte printmateriale.

For PLA-print er der i de fire referencer i Tabel 1 angivet UFP-emissionshastigheder fra ca. 10⁸ UFP/min til 2 x 10¹⁰ UFP/min. For ABS-print er der angivet UFP-emissionshastigheder fra 2,4 x 10⁸ UFP/min til 2 x 10¹¹ UFP/min. Den største forskel mellem de to materialetyper målte Azimi et al. (2016), idet der for PLA- og ABS-print blev målt emissioner på henholdsvis ca. 10⁸ UFP/min og 9 x 10¹⁰ UFP/min.

Stephens målte i et kontor på 45 m³ en spidskoncentration på ca. 142.000 UFP/cm³ (under samtidig printning af 2 PLA- og 3 ABS-emner) og en gennemsnitskoncentration på ca. 28.000 UFP/cm³ under printning af 2 PLA-emner. Azimi et al. (2016) beregnede ud fra måling i et testkammer en koncentration på 58.000 UFP/cm³ i et kontor på 45 m³ ved printning med ABS, mens Steinle målte et niveau på 2.300-2.900 UFP/cm³ (partikelstørrelse 7-400 nm). Sidstnævnte niveau må vurderes som meget lavt, da det ligger væsentligt under, hvad der er målt i private hjem uden 3D-printere. En dansk undersøgelse af Bekö et al. (2013) har således ud fra 45 timers kontinuerte målinger i 56 danske hjem målt et gennemsnitligt niveau af UFP på 15.600 UFP/cm³ for alle boligerne. Data fra Stephens et al. (2013) og Azimi et al. (2016) anses derfor som det bedste udgangspunkt for vurdering af niveauerne af ultrafine partikler i forbindelse med 3D-printning.

Partikelmasse

Der er kun udført få massebaserede målinger af partikelemissionen (Kim et al., 2015 og Steinle, 2016).

Kim et al. (2015) fandt således en stærkt forhøjet partikelmassekoncentration ifm. printning i et af de undersøgte PLA-materialer, som under print emitterede en medianpartikelstørrelse på 188 nm (printningen medførte et forhøjet niveau i testkammeret fra 11 til 153 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), hvorimod det andet PLA-materiale, der emitterede partikler med størrelsen 28 nm, ikke medførte nogen målbar stigning (fra 31,6 til 31,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Printning med det undersøgte ABS-materiale medførte en stigning i partikelindhold fra 58,3 til 63,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Steinle (2016) foretog måling for respirabelt støv (øvre grænse for partikelstørrelse ikke angivet) og kunne ikke påvise en stigning i støvniveauet i forbindelse med printning i et aflukket kontor på 30 m^3 .

Data fra Kim et al. (2015), hvor printningen medførte et forhøjet partikelniveau på 142 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for et af de inkluderede PLA-materialer, vurderes at kunne udgøre et worst case-estimat for den massebaserede partikelemission. Beregninger baseret på dette vil være forbundet med stor usikkerhed, idet det ikke vides hvor repræsentative data er, da studiet viste stor variation i partikelmassekoncentrationen for de inkluderede 3D-printmaterialer, og der ikke findes yderligere data.

3.2 Litteraturgennemgang vedrørende migration fra 3D-printede produkter

Det overordnede formål med denne del af projektet har været at foretage en gennemgang af eksisterende litteratur vedrørende migration fra 3D-printede produkter for at identificere relevante stoffer til videre analyse. Litteratursøgningen var afgrænset til de fire materialetyper: ABS, PLA, resin og nylon.

3.2.1 Litteratursøgning vedrørende migration

Litteratursøgningen er blevet foretaget ved hjælp af søgning på diverse søgemaskiner såsom Google og Google Scholar, samt databaser over videnskabelig litteratur (Science Direct, Springerlink) ved brug af specifikke ord relateret til migration af 3D-print og 3D-printmaterialer. Dette inkluderede bl.a. søgeordene:

- PLA
- ABS
- Nylon
- Resin
- Migration
- 3D printed object
- 3D print
- Microwave
- Oven
- Dishwasher.

Der blev ikke fundet publicerede studier, der specifikt undersøger migration af kemiske stoffer fra 3D-printede produkter. Derfor er der blevet indhentet data fra faglitteratur omhandlende migration af kemiske stoffer fra materialer, som vurderes at være sammenlignelige med de materialer, som anvendes til 3D-printning. I dette projekt var fokus på PLA- og ABS-plast, da hovedparten af de materialer som anvendes til 3D-printning ved FDM-teknik er af disse typer. Yderligere er nylon og fotoaktivt resin også inkluderet, da disse materialer anvendes til 3D-printteknikkerne SLS og SLA.

I bilag 1 findes en oversigt over de væsentligste resultater ved litteratursøgningen og konklusioner fra udvalgte videnskabelige artikler er opstillet. Disse gennemgås også nedenfor i sektion 3.2.2. Artiklerne er udvalgt på baggrund af deres relevans for nærværende projekt, dvs. at artiklerne omhandler informationer om indholdsstoffer eller informationer om stoffer fra forskellige typer af migrationstest for materialer, som kan anvendes til de mest tilgængelige 3D-printteknikker. Desuden er der udvalgt artikler, som indeholder oplysninger om indhold af additiver, der findes i materialerne, herunder metaller og farvestoffer. Artiklerne er valgt ud fra en vurdering af, hvor relevant artiklens indhold er i forhold til dette projekts formål med at undersøge 3D-printede produkter.

Printmaterialerne, som bruges til 3D-printning med FDM-teknikken, er fremstillet af små plastgranulater, som er blevet ekstruderet til lange kabler/ruller. Den samme slags granulater anvendes til sprøjttestøbning, hvorfor det vurderes, at artikler, der omhandler migration fra sprøjttestøbte materialer, kan være relevante. Det har dog ikke været muligt at fremskaffe data, for den kemiske sammensætning af granulatene ved litteratursøgningen.

Der er ved litteratursøgningen også valgt at søge informationer om effekten af opvarmning af 3D-printede produkter. Ved materialets glasovergangstemperatur, T_g , sker en reversibel ændring i en amorf polymer eller i amorne områder af en delkrystallinsk polymer fra (eller til) en hård og relativt sprød tilstand til (eller fra) en viskøs eller gummiagtig tilstand (Stevens, 1999). Ved glasovergangstemperaturen mister polymerer og plastmaterialer derfor formstabilitet. Glasovergangstemperaturen, T_g , ligger på 60 °C og 105 °C for henholdsvis PLA og ABS. Omkring disse temperaturer vil polymerstrukturen i plastmaterialerne begynde at ændre sig. Det betyder, at additiver og monomerrester kan frigives lettere, hvis temperaturen nærmer sig eller overstiger T_g , og materialets struktur ændres. Disse temperaturer opnås fx i en opvaskemaskine eller mikrobølgeovn. Med udgangspunkt i T_g må det forventes, at frigivelse af additiver og monomerrester kunne ske ved en langt lavere temperatur for PLA sammenlignet med ABS. Gentagen opvarmning under T_g forventes dog også at kunne påvirke ændringer i polymerstrukturen, hvorved migration fra ABS kan øges med tiden.

3.2.2 Data opnået ved litteratursøgningen vedrørende migration

Som allerede beskrevet er der i litteratursøgningen ikke identificeret undersøgelser, som specifikt har undersøgt migration fra 3D-printmaterialer eller 3D-printede produkter. Af denne grund er der indhentet litteratur, som omhandler migration fra plastmaterialerne generelt. Litteratursøgningen bekræfter, at både PLA- og ABS-plast er velundersøgt som bl.a. fødevarekontaktmateriale, og at PLA- og ABS-plast, der ikke er fødevarekontaktmaterialer, kan indeholde og afgive andre additiver. Der er ifm. litteratursøgningen ikke fundet migrationsdata fra resiner. I de nedenstående afsnit gennemgås den identificerede litteratur og i Tabel 4 er de mulige problematiske indholdsstoffer opsummeret med udgangspunkt i den identificerede litteratur samt ved gennemgang af en række sikkerhedsdatablade for 3D-printmaterialer.

Abe et al., 2014 har undersøgt 14 forskellige flygtige, organiske stoffer, som findes i ABS-fremstillet plast til køkkenudstyr. I den forbindelse er det undersøgt, hvilke flygtige stoffer, der kan migrere ud af plastmaterialet. Styren findes ofte som restmonomer i ABS-plast, og i undersøgelsen blev der påvist op til 2 mg/g styren i ABS-plast. Den højeste migration af styren var 76 ng/cm², hvor migrationsproceduren var statistisk med en 20 % ethanol som fødevaresimulant ved 60 °C i 30 minutter. Artiklen nævner intet om de additiver, der anvendes i ABS-plast.

Flere bøger og artikler er publiceret om plastikmaterialer, som fx PLA, til brug som fødevareemballage (Cooke et al., 2011, Crompton, T.R., 2007 og Conn et al., 1995). Conn et al., 1995 udførte en sikkerhedsvurdering af PLA brugt til fødevareemballage. Selve materialet blev testet ved at kigge på worst case-ekstraktionsscenerier, hvor polymeren blev brugt i husholdningsartikler og fødevareemballage. I studiet blev det vist at migrationsværdierne for monomererne er meget lave, hvorfor det blev konkluderet at PLA-plast kan anvendes som fødevarekontaktmateriale. Der er i studiet ikke undersøgt migrationsrater af evt. additiver.

I 2015 udførte den hollandske forbrugerstyrelse for fødevare- og produktsikkerhed (Voedsel en Waren Autoriteit, 2015) en screening af legetøj i plast for at undersøge den kemiske sammensætning og eventuelle sundhedsrisici ved materialerne. Ud af 113 stykker legetøj var 23 % fremstillet af ABS. I rapporten angives, hvilke indholdsstoffer der blev påvist i legetøjet fremstillet i ABS, og disse stoffer kunne også være mulige indholdsstoffer i ABS-filament til 3D-printning. I rapporten er det angivet, at der blev påvist en lang række stoffer under stofgrupperne: alkoholer, antioxidanter, fedtsyrer og derivater heraf, flammehæmmere, langkædede kulbrinter, phenoler, blødgørere, UV-stabilisatorer, vulkaniseringsmidler, øvrige stoffer samt monomerer og oligomerer. Analyserne er foretaget som screeningsanalyse ved gaskromatografi, men det fremgår ikke, hvordan stofferne er identificeret, og derfor vil projektet kun blive anvendt som inspiration i denne rapport.

Stoffers et al., 2004, har undersøgt migrationen fra nylon som fødevareemballage, da nylon bruges som kunstigt skind til pølser. I forbindelse med studiet er migrationen undersøgt i både vand og olie, da nylonen ofte er i kontakt med begge. Stoffers et al., 2004 viste, at monomeren laurolactam i nylon 12, det samme materiale, som kan anvendes til 3D-printmaterialer, frigives ens i både en olie- og en vandfase.

Det norske Klima- og Forurensningsdirektorat (Hansen, E. et al, 2013) har sammenfattet en oversigt over de mest anvendte plasttyper, deres egenskaber og brugsområder, og hvilke farlige kemikalier der bruges i plast. Det eneste relevante plastmateriale for 3D-print, der er nævnt i rapporten, er ABS, hvor der alene nævnes restmonomerer af styren, UV-stabilisatorer, farvestoffer og flammehæmmere, uden at der angives specifikke stoffer.

I 2014 undersøgte Miljøstyrelsen problematiske kemiske stoffer i plast (Miljøstyrelsen nr. 132, 2014) som en videre undersøgelse af rapporten fra det norske Klima- og Forurensningsdirektorat, der er beskrevet ovenfor. Undersøgelsen beskriver ikke 3D-printede produkter, men plastmaterialer generelt. Som tidligere nævnt stammer plastmaterialer til 3D-printere fra samme typer af granulater, som anvendes til fremstilling af plastprodukter generelt. Rapporten indeholder informationer om problematiske stoffer i plast, herunder information om funktion og anvendelser af stofferne i plast, potentiale for migration og skæbne ved genanvendelse. I rapporten er nævnt problematiske stoffer i ABS, som fx inkluderer brommerede flammehæmmere, UV-stabilisatorer og restmonomererne styren og akrylonitril. I nylon nævnes flammehæmmere og restmonomerer samt aromatiske aminer som værende problematiske. De eneste problematiske stoffer i PLA, som er nævnt i rapporten, er farvepigmenter, stabilisatorer og katalysatorer, som generelt anvendes i plast.

I forbindelse med litteratursøgningen er der ligeledes blevet identificeret en række diskussionsfora, fx på quora.com og på 3D-printproducenternes egne hjemmesider, på hvilke det er blevet debatteret, hvilke risici der kan være ved at anvende 3D-printede objekter til fødevareemballage. Den generelle holdning blandt brugerne af disse diskussionsfora er, at 3D-printede materialer ikke bør anvendes til fødevarer, i de tilfælde hvor materialet opvarmes eller anvendes til opbevaring af varme fødevarer. Anbefalingen er, at forbrugere kun bør anvende 3D-printmaterialer til kontakt med fødevarer, hvis der foreligger en overensstemmelseserklæring og i givet fald kun til den tilsigtede anvendelse.

Tabel 4 Oversigt over mulige problematiske stoffer i de anvendte typer af plast.

Plasttype	Mulige problematiske indholdsstoffer (tallet henviser til litteraturreferencen)	Funktion i polymeren
ABS	Brommerede flammehæmmere, som fx ^{1,2} ; Tetrabrombisphenol A bis (2,3-dibrompropyl) æter (TBBPA-BDBPE) ¹ Tris(tribromphenoxy) triazin (TTBPTAZ) ¹ , Styren ^{1,2,5} Acrylonitril ¹ 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-ditertpentylphenol (UV-328) ¹ Bis (2-ethylhexyl)ftalat (DEHP) ¹ Polyaromatiske hydrocarboner (PAH) ¹ Ethylen-bis(stearamid) ³	Flammehæmmer Flammehæmmer Flammehæmmer Monomer Monomer UV-stabilisator Blødgører Urenheder Hjælpestof
PLA	Mælkesyre ³ Kobberpulver ³ Bronzepulver ³ Messingpulver ³ L-Laktid ³ Poly (DL-laktid) ³ DL-Laktid ³ Poly (L-laktid) ³	Monomer Evt. fra farvestof Evt. fra farvestof Evt. fra farvestof Monomer Oligomer Monomer Oligomer
Fotoreaktiv resin	Bisphenol-A Metacrylat oligomer ³ Metacrylat monomer ³ Photoinitiatorer ³	Monomer Oligomer Monomer Photoinitiatorer
Nylon	4,4'- Diaminodiphenylmetan (MDA) ¹ 1,4-Diaminobutan (Putrescine) ¹ Hydrazin ¹ Dinatrium tetraborater ¹ Lauro lactam (Nylon 12) ⁴	Hjælpestof Intermediært stof Hjælpestof Hjælpestof Monomer
ABS, PLA, SLA	Metaller fra farvestoffer, stabilisatorer og katalysatorer ¹ Cadmium Krom Bly Molybdæn Antimon	Farvestoffer, stabilisatorer og katalysatorer
ABS, PLA, SLA	Plast kan indeholde fx disperse farvestoffer samt andre farvestoffer som malakitgrøn ¹	Farvestoffer

1 Miljøstyrelsen nr. 132, 2014

2 Hansen, E. et al., 2013

3 Sikkerhedsdatablade indhentet fra producenternes egne hjemmesider

4 Stoffers et al., 2004

5 Abe et al., 2014

4. Eksponeringsscenarier

I dette kapitel diskuteres og opstilles eksponeringsscenarier for brugere af 3D-printere og for brugen af 3D-printede produkter. For brugere af 3D-printere vil det være relevant at opstille scenarier for vurdering af de stofkoncentrationer, brugerne kan udsættes for ved ophold i et rum, hvor der printes. Ved brugsscenarier af printede produkter, vil det være relevant at beskrive et eller flere scenarier, hvor brugere kan forestilles at blive maksimalt udsat for de stoffer, der kan migrere ud af produkterne og dermed påvirke brugerne.

4.1 Eksponeringsscenarie for emission fra printprocessen

Målgruppe

Målgruppen for dette scenarie er den private forbruger af 3D-printere. Printning af emner og arbejde med 3D-printeren anses at være mest relevant for voksne personer og lidt større børn (vurderes umiddelbart at være børn over 10 år).

Ved beregning af udsættelse for kemiske stoffer i luften vil eksponeringen kunne angives med stofkoncentrationen ($X \mu\text{g}/\text{m}^3$). I risikovurderingen sammenlignes denne stofkoncentration med en tolerabel koncentration i luften ($Y \mu\text{g}/\text{m}^3$) for målgruppen.

For visse stoffer kan det være nødvendigt at omregne udsættelsen fra en koncentration i luften ($X \mu\text{g}/\text{m}^3$) til optaget dosis i kroppen udtrykt ved $Z \mu\text{g}/\text{kg}$ legemsvægt/d.

Såfremt denne omregning vurderes nødvendig vil det være relevant at inddrage følgende fysiologiske parameter for målgruppen:

Tabel 5 Relevante parametre for målgruppen. Data fra Nordisk Ministerråd (NMR 2012).

Målgruppe	Legemsvægt Kg	Indåndingsvolumen, lettere aktivitetsniveau m^3/dag	Indånding per kg legemsvægt $\text{m}^3/\text{kg}/\text{d}$
Alder			
10-14 år	42	23	0,55
14-18 år	60	26	0,43
Voksne	70/60 (M/K)	26	0,37/0,43

Tallene i Tabel 5 er fra en rapport fra Nordisk Ministerråd (NMR 2012), der har sammenfattet en række eksponeringsrelevante parametre, og hvor ovenstående afspejler de værdier, der anvendes af EFSA (den Europæiske Fødevareautoritet) og ECHA (det Europæiske Kemikalieagentur).

Det ses, at den største udsættelse ved indånding vil forekomme for 10-14 årige, da de indånder det højeste luftvolumen per kg legemsvægt. Denne værdi vil derfor blive anvendt ved evt. dosisomregning fra indåndingskoncentrationen i luften til dosis per kg legemsvægt (dvs. $Z \mu\text{g}/\text{kg}/\text{d} = X \mu\text{g}/\text{m}^3 \times 0,55 \text{ m}^3/\text{kg}/\text{d}$).

Eksponeringsveje

I forbindelse med opstilling af eksponeringsscenarier for emission af partikler og flygtige kemiske stoffer anses primært eksponering gennem indånding af partiklerne/dampene at have betydning for de personer, der opholder sig i rummet. For mindre flygtige og ikke-flygtige stoffer kan der desuden være eksponering gennem hudkontakt til partikler på emnets overflader ved håndtering af emnet samt indirekte oral eksponering ved hånd-til-mund kontakt.

Indånding

I forbindelse med indånding er det vigtigt at estimere den koncentration af stofferne brugeren udsættes for. Dette kan dels dreje sig om kortvarige spidskoncentrationer og dels længerevarende gennemsnitskoncentrationer af stofferne, hvor de beregnede eksponeringsniveauer (estimeret i $\mu\text{g}/\text{m}^3$) ved selve risikovurderingen kan sammenholdes med tolerable eksponeringsniveauer for korttids- og langtidseksponering.

Ved indånding vil det eksponeringsmæssigt dels være relevant at se på kortvarigt forhøjede spidskoncentrationer, fx hvis man i en kortere periode (maksimalt 15 min) på nært hold studerer printprocessen, dels den gennemsnitlige koncentration, der kan opnås i rummet gennem længere tids printning (3-4 timer).

I risikovurderingssammenhæng vil de opnåede spidskoncentrationer (udtrykt i $\mu\text{g}/\text{m}^3$) kunne vurderes over for akuttoksiske niveauer for stofferne. Det gennemsnitlige niveau under printning i 3-4 timer (udtrykt i $\mu\text{g}/\text{m}^3$) kan tilsvarende sammenholdes med tolerable langtidsværdier for stofferne (ligeledes udtrykt i $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Det vil derfor være relevant at vurdere/estimere, hvilke spidskoncentrationer af partikler og afgasningskomponenter, der kan opnås under printning, og hvilke gennemsnitlige niveauer, der kan opnås i lokalet i hele den tid, printningen foregår.

For eksponeringsvurdering af et printscenarie for private brugere tages der udgangspunkt i brug af en 3D-printer i et rum på 20m^3 (dvs. et rum på ca. 8 m^2) med en udluftning på 0,5 gang per time, idet et sådant rum i andre Miljøstyrelsesprojekter har været anvendt som et standardrum i forbindelse med eksponeringsvurderinger og risikovurderinger (Miljøstyrelsen, hhv. 2006, 2016a, 2016b). For almindeligt ophold i printerrummet regnes med en eksponeringstid på 4 timer, da dette ud fra referencerne i **Tabel 1** må anses som værende den øvre grænse for varigheden af printprocessen.

Data i den fundne litteratur angivet i Tabel 1 gennemgås nøjere nedenfor i afsnit 4.1.1 for at udpege de mest relevante data til anvendelse for opbygning af eksponeringsscenarierne.

Hudkontakt og oral eksponering

Hudkontakt og oral eksponering i printprocessen må anses for forholdsvis lav i forhold til anvendelse af emnet i brugsfasen, hvor der for visse anvendelser kan forekomme en høj grad af dermal og oral kontakt med emnet. Oral eksponering og eksponering gennem hudkontakt vurderes derfor mere relevant og mere kritisk i forbindelse med anvendelse af de printede produkter, se afsnit 4.2.

4.1.1 Eksponeringsscenarie med partikler, indånding

Karakterisering af partikler

Stephens et al. (2013) og Kim et al. (2015) angiver partikelstørrelser fra 15-49 nm ved printning med ABS og fra 28-65 nm ved printning med PLA. Dog angiver et andet studie af Kim et al (2015), at partiklerne ved printning med PLA havde en median diameter på 188 nm. Der kan således være stor forskel på partiklernes størrelse afhængigt af den anvendte printer og det anvendte printmateriale.

Data for de ultrafine partikler indikerer, at partiklerne overvejende består af flygtige stoffer, idet Steinle et al. (2016) fandt en markant reduktion i antallet af ultrafine partikler fra før og efter varmpåvirkning af partiklerne (måling efter thermodesorption). For flere partikelstørrelser i det ultrafine område blev, antallet således reduceret til 1/10 - 1/1000 af niveauet før thermodesorption.

Beregning af emissionshastighed

Azimi et al. (2015) angiver ud fra målinger af ultrafine partikler i et testkammer med en 3D-printer, hvorledes koncentrationen i testkammeret kan omsættes til beregning af emissionshastigheder:

$$\frac{E_{UFP}(t_{n+1})}{V} = \frac{[C_{UFP,in}(t_{n+1}) - C_{UFP,in}(t_n)]}{\Delta t} - L_{UFP}\bar{C}_{UFP,bg} + L_{UFP}C_{UFP,in}$$

Hvor:

$E_{UFP(t)}$: den tidsafhængige UFP emissionshastighed (antal UFP/min) fra en 3D-printer.

V : testkammer volumen (m³).

$C_{UFP,in(t)}$: UFP koncentrationen inde i kammeret (antal/m³).

Δt : varigheden af målingen (min).

L_{UFP} : eliminationshastigheden (min⁻¹) for de UFP (sedimentation, koagulering, luftskifte).

$C_{UFP,bg}$: baggrundskoncentrationen af UFP inden målingerne (antal/m³).

Ud fra ligningen kan koncentrationsniveauet $C_{UFP,in(t)}$ i et givent rum beregnes, når emissionshastigheden fra printerne kendes.

Gennemsnitligt niveau for koncentrationen (antal/ cm³) af ultrafine partikler i luften

På baggrund af de opnåede emissionshastigheder for ni forskellige printmaterialer beregnede Azami et al. (2016) på baggrund af den højest opnåede emissionshastighed på 9×10^{10} UFP/min (ved print med ABS materiale) en ligevægtskoncentration i et kontor på 45 m³ til 58 000 UFP/cm³. Dette er en højere koncentration end Stephens (2016) målte i et 45 m³ stort kontor ved samtidig print af 2 PLA emner, men hvor printningen med PLA var i tilknytning til en væsentlig lavere emissionshastighed på 2×10^{10} UFP/min per print. Azami et al. (2016) angav ikke data vedrørende partikelstørrelsesfordelingen, men det anvendte måleudstyr (TSI model 3910 NanoScan) angives at måle ultrafine partikler ned til en størrelse på 10 nm.

Ved anvendelse af eksponeringsniveauet på 58 000 UFP/cm³ angivet af Azami et al. (2016) kan eksponeringsniveauet i et rum på 20m³ beregnes. Idet partikelemissionen fordeles til et mindre volumen kan partikelkoncentrationen i rummet ved forholdsvis nedskalering beregnes til:

$$C_{UFP,int} = 45m^3 / 20m^3 \times 58\,000\,UFP/cm^3 = 130\,500\,UFP/cm^3.$$

Dette niveau opnået ved ABS printning anses på baggrund af det forholdsvis begrænsede datamateriale som et foreløbigt worst case-scenarie.

Spidskoncentrationer for antal (antal/ cm³) af ultrafine partikler i luften

Af baggrundsdata til Azami et al. (2016) fremgår det af de grafiske afbildninger af tidsforløbet af de målte partikelkoncentrationer, at især ABS printmaterialet opnår høje kortvarige UFP spidskoncentrationer i testkammeret (3,6 m³), idet der blev målt op til ca. 9×10^5 UFP/cm³. Det er karakteristisk at spidskoncentrationerne opnås tidligt i printfasen og at niveauerne derefter falder.

Kim et al. (2015), der målte i et testkammer på 1 m³, målte spidskoncentrationer på op til $3,4 \times 10^6$ UFP/cm³ i forbindelse med printning i ABS, mens spidskoncentrationerne ved printning i PLA blev målt op til $4,7 \times 10^5$ UFP/cm³.

Da målingerne af Kim et al. (2015) er målt i et mindre kammer og dermed tættere på kilden vurderes data fra Kim et al. (2015) således at kunne repræsentere kortvarige spidskoncentrationer, der kan opnås, når man sidder tæt på kilden og studerer printningsprocessen. Dvs. der anvendes en partikkelkoncentration på $3,4 \times 10^6 \text{ UFP/cm}^3$ som spidskoncentration som et foreløbigt worst case-scenarie ifm. printning i ABS.

Gennemsnitsniveau for partikelmassen ($\mu\text{g/m}^3$) i luften

Som udgangspunkt for beregning af et gennemsnitsniveau af partikler anvendes data fra Kim et al. (2015), der fandt at printning med PLA medførte et forøget niveau af partikler med en diameter under 400 nm på $142 \mu\text{g/m}^3$ i luften i et testrum på 1 m^3 . Ved en printserie udført med en anden printer, der både foretog print med ABS-materiale og et andet PLA-materiale målte Kim et al. (2015) en forøgelse af luftkoncentrationen på $5,4 \mu\text{g/m}^3$ under printning med ABS, mens partikelniveauet ikke blev forøget under printning med dette PLA-materiale. Dette kunne tyde på at det måske i lige så høj grad er den enkelte printer fremfor typen af printmaterialet, der kan have betydning for emissionen af partikler.

Såfremt den målte koncentration i et testkammer på 1 m^3 opskales til et rum på 20 m^3 kan følgende partikkelkoncentration beregnes:

$$C_{\text{part}} = 1\text{m}^3 / 20\text{m}^3 \times 142 \mu\text{g/m}^3 = 7,1 \mu\text{g/m}^3$$

Spidskoncentration for partikelmassen ($\mu\text{g/m}^3$) i luften

Som den maksimale spidsbelastning der kan opnås over en kortere periode anvendes måleresultatet på $142 \mu\text{g/m}^3$ fra Kim et al. (2015) direkte, idet måleudstyret i det forholdsvis lille forsøgsrum på 1 m^3 er placeret meget tæt på printprocessen, svarende til at en person sidder i kort afstand fra printeren og følger printprocessen.

4.1.2 Eksponeringsscenarie for flygtige kemiske stoffer/dampe, indånding

Som udgangspunktet for vurdering af omfanget af emission af flygtige stoffer anvendes måleresultaterne fra referencerne i Tabel 1. De opnåede data er listet i Tabel 6 nedenfor.

Tabel 6 Emitterede stoffer, deres emissionshastigheder (E_{VOC} : mg/min) fra printeren og testkammerkoncentrationer ($C_{\text{VOC,print}}$: $\mu\text{g/m}^3$) baseret på måldata som angivet af Azimi et al. (2016); Steinle (2016); Kim et al. (2015)

Emitteret stof	Azimi et al. (2016) Testkammer: $3,6 \text{ m}^3$	Steinle (2016) Testkammer: $0,095\text{m}^3$	Kim et al. (2015) Testkammer: 1m^3
Emis. hastighed: Konc. i testkammer:	$E_{\text{VOC}} \mu\text{g/min}$ $C_{\text{VOC,print}} \mu\text{g/m}^3$	$E_{\text{VOC}} \mu\text{g/min}$ $C_{\text{VOC,print}} \mu\text{g/m}^3$	$E_{\text{VOC,I}} \mu\text{g/min}$ $C_{\text{VOC,print}} \mu\text{g/m}^3$
Caprolactam / Nylon	$183 \mu\text{g/min}$ $3078 \mu\text{g/m}^3$		
Eddikesyre / ABS	$6,2 \mu\text{g/min}$ $110 \mu\text{g/m}^3$		
Styren / ABS	$113 \mu\text{g/min}$ $2479 \mu\text{g/m}^3$	$5,8 \mu\text{g/min}$ $260 \mu\text{g/m}^3$	
Laktid / PLA	$5 \mu\text{g/min}$ $89 \mu\text{g/m}^3$		
Isopropylpalmitat / ABS	$9,4 \mu\text{g/min}$ $207 \mu\text{g/m}^3$		
Chlormethylmethylsulfid / PLA	$7,3 \mu\text{g/min}$ $186 \mu\text{g/m}^3$		
Ethylbenzen / polystyren	$5,0 \mu\text{g/min}$		-

Emitteret stof	Azimi et al. (2016) Testkammer: 3,6 m ³	Steinle (2016) Testkammer: 0,095m ³	Kim et al. 2015) Testkammer: 1m ³
	54 µg/m ³		50 µg/m ³
Acetophenon / ABS	7,5 µg/min 164 µg/m ³		
Propylenglycol / ABS	7,3 µg/min 186 µg/m ³		
Tetrachlorethylen / ABS	5,5 µg/min 130		
Decan / ABS	5,8 µg/min 128 µg/m ³		
Heptamethylnonan / ABS	7,3 µg/min 123 µg/m ³		
Fluoranthen / ABS		0,00038 µg/min 0,0017 µg/m ³	
Pyren / ABS)		0,002 µg/min 0,009 µg/m ³	
Methylmetacrylat / PLA		6,5 µg/min 290 µg/m ³	
Formaldehyd / ABS og PLA)			82 µg/m ³ (ABS)* 191 µg/m ³ (PLA)*
Acetaldehyd / ABS og PLA			58 µg/m ³ (ABS)* 54 µg/m ³ (PLA)*
Isovaleraldehyd / ABS og PLA			320 µg/m ³ (ABS)* 95 µg/m ³ (PLA)*

*luft opsamlet umiddelbart over og tæt på printdysen (dysetemperatur ≥ 200 °C)

Særligt de angivne emissionshastigheder er anvendelige for vurdering af eksponering af flygtige stoffer i et brugsscenarie, idet en ligevægtskoncentration i et rum opnås, når der tilføres samme mængde stof fra printeren, som der bortskaffes gennem rumventilationen:

dvs.:

Tilført mængde stof = bortventileret mængde stof

$$E_{VOC} (\mu\text{g}/\text{min}) = C_{VOC,print} (\mu\text{g}/\text{m}^3) \times V (\text{m}^3) \times \lambda (\text{min}^{-1})$$

hvor:

E_{VOC}: emissionshastighed (mg/min) fra printeren

C_{VOC,print}: koncentrationen i rummet

V: testkammer volumen (m³)

λ: luftskifte (min⁻¹)

Ligevægtskoncentrationen, der samtidig er den maksimale koncentration, der kan opnås i rummet, kan beregnes ud fra omskrivning af ligningen ovenfor:

$$C_{VOC,print} (\mu\text{g}/\text{m}^3) = E_{VOC} (\mu\text{g}/\text{min}) / (V (\text{m}^3) \times \lambda (\text{min}^{-1}))$$

I artiklen af Azimi et al. (2016) er der angivet emissionsdata for endnu flere stoffer end de, der indgår i Tabel 6. I tabellen er det af hensyn til afgrænsning valgt kun at medtage stoffer med de mest betydende emissionsbidrag, sv.t. $\geq 5 \mu\text{g}/\text{min}$.

En emissionshastighed af denne størrelse vil i eksponeringsscenariet for den private forbruger medføre en ligevægtskoncentration i rummet (rumvolumen = 20 m^3 med et luftskifte på 0,5 gang per time (sv.t. 0,0083 gang per minut)) på:

$$C_{\text{VOC,print}} = 5 \mu\text{g}/\text{min} / (20 \text{ m}^3 \times 0,0083 \text{ min}^{-1}) = 30 \mu\text{g} / \text{m}^3$$

Tilsvarende er det i forbindelse med et eksponeringsscenarie for den private forbruger muligt at beregne rumkoncentrationerne hos den private forbruger for de enkelte stoffer ud fra de fundne emissionshastigheder i Tabel 6.

Det ses imidlertid, at der ikke er angivet emissionshastighed for formaldehyd, acetaldehyd og isovaleraldehyd, hvorfor det ikke er muligt for disse stoffer at beregne en rumkoncentration. Niveauerne for disse stoffer anses dog for forholdsvis lave, idet niveauerne er opnået efter 2-3 timers printning og idet den samlede emission kun er fordelt til et forholdsvis lille testkammer på 1 m^3 .

Da, målingerne af stofferne er baseret på opsamlet mængde stof på et opsamlingsrør i printperioden (dvs. ikke kontinuerte målinger som for de ultrafine partikler, der viser fluktuationerne i niveauerne under printningen) haves der ingen konkrete mål på spidskoncentrationer af de kemiske komponenter tæt ved printerens.

Af mangel på konkrete data for angivelse af spidskoncentrationer anvendes de målte koncentrationer angivet i Tabel 6 direkte som udgangspunkt for vurdering af spidskoncentrationer, idet de målte koncentrationer alle blev foretaget forholdsvis tæt på kilden, da testkamrene var forholdsvis små ($3,6 \text{ m}^3$, $0,095 \text{ m}^3$ og 1 m^3).

4.2 Eksponeringsscenarier for brug af printede emner

Målgruppe

For at belyse, hvorvidt 3D-printede emner kan udgøre en risiko for forbrugerne, er det ved opstilling af eksponeringsscenarier vigtigt at fokusere på situationer og brug, hvor der kan forekomme den højest tænkelige (men dog realistiske) eksponering. I en række af Miljøstyrelsens forbrugerprojekter fokuseres på børn, idet børn ofte eksponeres i større omfang end voksne, fordi de undersøger ting ved at putte dem i munden. I forbindelse med fødevarer er børn også mere udsatte, idet de generelt indtager større mængder per kg legemsvægt end voksne. Endelig kan især spædbørn og småbørn også være mere følsomme for kemiske påvirkninger specielt m.h.t. stoffer, der skader nervesystemet eller påvirker hormonsystemet. På denne baggrund vil der derfor blive fokuseret på spædbørn og småbørns eksponering (dvs. børn under 3 år) ved brug af 3D-printede emner.

Scenarie 1:

Som det fremgår af afsnit 2.1 kan køkkenudstyr og fremstilling af et krus/ en kop eller en lille skål være et realistisk produkt for 3D-printing. Selvom 3D-printmaterialet ikke er tilsigtet brug til fødevarer, kan det ikke udelukkes at forbrugere fremstiller fx krus og anvender kruset i forbindelse med mad og drikke til små børn. Fx til forskellige former for varm mad (fx mos), hvor kruset stilles i mikroovnen til opvarmning, hvilket vil give optimale forhold for migration, eller til forskellige former for drikkevarer fx vand, mælk, juice eller varm suppe.

Baseret på ovenstående brugsscenarie vil det derfor være relevant at vide i hvilken udstrækning indholdsstoffer i printmaterialet kan migrere ud i de forskellige typer fødevarer både ved almindelig temperatur og ved opvarmning.

Spædbørn og småbørn anses for at være mest udsatte (udtrykt som mg/kg legemsvægt), da en migreret mængde stof fra et 3D-printet krus ud i fødevaren ved spising fordeles til meget lille kropsvægt.

Hvis migrationshastigheden af et kemisk stof fra printmaterialet kendes, kan barnets eksponering af et givent stof beregnes:

$$D_{oral} \left[\frac{\mu g}{kg \text{ lgv}} \right] = \frac{migration \left[\frac{\mu g}{cm^2 \text{ tid}} \right] * tid * produktareal [cm^2]}{legemsvægt [kg]}$$

Hvor

D_{oral}: barnets eksponering, $\mu g / kg \text{ lgv}$)

Migration: mængden af kemisk stof der migrerer ud af plasten, $\mu g / cm^2 \text{ per minut}$

Tid: fødevarens opholdstid i kruset, *minutter per gang* (adderes for evt. brug flere gange om dagen).

Produktets areal: krusets indre areal i kontakt med fødevaren, cm^2

Legemsvægt: barnets legemsvægt, kg (1 år: 8,7 kg (EFSA's estimat for ½-1 årige børn (NMR 2012))).

Det vil i forbindelse med udførelse af en evt. test til bestemmelse af migrationshastigheden være vigtigt at vælge den mest egnede fødevarer/ fødevaresimulant, idet fedtopløselige stoffer (fx DEHP) typisk vil migrere ud i fedtholdige madvarer, mens vandopløselige stoffer i størst udstrækning vil migrere ud i vandige opløsninger, hvor surhedsgraden vil være afgørende for migrationen af sure/basiske stoffer (fx metaller til sur væske).

Scenarie 2:

Et andet scenarie, hvor sandsynligheden for en høj eksponering er til stede vil være printning af et legetøjsdyr til småbørn, da småbørn opnår maksimal kontakt til legetøj gennem deres sutteadfærd.

På tilsvarende vis som ovenfor kan den orale eksponering beregnes, idet krusets areal udskiftes med det areal af legetøjet, der kan komme ind i munden, og idet tiden angiver antal minutter, der suttes på legetøjet per dag.

Det er således afgørende at foretage en vurdering af hvor lang tid små børn sutter på forskellige genstande. I den forbindelse har en engelsk undersøgelse kortlagt sutteadfærden hos 236 børn i alderen 1 måned til 5 år. Børnenes forældre blev nøje instrueret i at observere og udfylde skemaer vedrørende børnenes sutteadfærd i 20 intervaller af 15-minutter varighed fordelt over 2 uger (DTI 2002).

For børn i alderen 3 måneder til 3 år blev den gennemsnitlige sutteperiode (alle mulige objekter inkl. sutter og fingre) fundet at ligge i intervallet mellem 75 minutter og 119 minutter per dag. For legetøj lå gennemsnitsværdien per dag mellem 11 minutter og 39 minutter. For de børn der suttede mest, lå værdierne for sutning af legetøj på mellem 44 minutter og 227 minutter. Der er således stor spredning på børns sutteadfærd, hvorfor det kan være vanskeligt at vælge en konkret værdi til dette projekt.

I forbindelse med vurdering af legetøj til børn under tre år anvendes i de fleste tilfælde en sutteperiode på 3 timer. Som worst case vælges derfor en sutteperiode på 3 timer. Tilsvarende er det praksis at anvende et sutteareal på 10 cm^2 gennem denne sutteperiode (Miljøstyrelsen personlig kommunikation).

I forbindelse med dette scenarie vil det være relevant at anvende/opnå data fra migrationstest for de relevante kemiske stoffer, hvor der har været anvendt en migrationsvæske, der svarer til barnets spyt.

Vurdering af mest kritisk scenarie til risikovurdering

Af ovenstående to scenarier anses scenarie 1 for mest kritisk, idet migrationen foregår fra et større areal af materialet (et fyldt krus) fremfor en mindre del af et stykke legetøj, der puttes i munden. Samtidig kan opholdstiden af fødevarerne i kruset sagtens være lige så lang (eller længere) end sutteperioden for et stykke legetøj. Det vil således i forbindelse med en efterfølgende risikovurdering være mest relevant at tage udgangspunkt i scenarie 1, da dette som nævnt må anses som mest kritisk.

5. Analyser

Dette kapitel omhandler valg af 3D-printmaterialer til kemiske analyser, beskrivelse af valgte analysemetoder til test af indhold og migration, samt resultater af disse.

5.1 Valg af 3D-printteknikker og 3D-printmaterialer

Strategien for udvælgelse af 3D-printteknikker og 3D-materialer til 3D-printning og efterfølgende kemiske analyser er dels lagt på baggrund af det tidligere kortlægningsprojekt (Miljøstyrelsen, 2016c), et litteraturstudie (se kapitel 3 i denne rapport), og dels i samarbejde med især én af de førende udbydere af 3D-print i Danmark (3D Printhuset A/S) samt Teknologisk Instituts eget center Produktudvikling, som er specialiseret i 3D-printning.

I samarbejde med disse parter samt Miljøstyrelsen er 3D-printteknikkerne samt 3D-printmaterialerne valgt ud fra følgende kriterier:

1. Popularitet og tilgængelighed: De udvalgte printerteknikker samt 3D-printmaterialer skal afspejle, hvad en privat forbruger kan forventes at købe til 3D-printning i eget hjem eller har mulighed for at bestille på nettet.
2. 3D-Printmaterialerne skal være fra forskellige producenter af 3D-printmaterialer.
3. 3D-Printmaterialerne skal være i forskellige farver. Klare og translucente 3D-printmaterialer skal også være repræsenteret.
4. Forskellige prisklasser for 3D-printmaterialerne i ABS og PLA skal være repræsenteret.
5. 2-4 af 3D-printmaterialerne i ABS eller PLA skal være godkendte til fødevarekontakt.
6. Det skal være muligt (og sandsynligt) at printe en kop eller et stykke legetøj i materialet.

Der blev i alt udvalgt 24 3D-printmaterialer, som blev anvendt til print ved tre forskellige 3D-printteknikker, se Tabel 7. 3D-printningen blev foretaget hos to af de førende udbydere af 3D-print i Danmark samt på Teknologisk Instituts egen afdeling for 3D-printning.

Tabel 7 Oversigt over antal valgte 3D-printteknikker og 3D-printmaterialer

3D-printteknik	3D-printmateriale
FDM	9 PLA
	10 ABS
	1 PET
SLA	3 Resin
SLS	1 Nylon

En nærmere begrundelse for valg af de enkelte 3D-printteknikker og 3D-printmaterialer beskrives i de følgende afsnit.

5.1.1 Materialer til 3D-printteknikken FDM

Som beskrevet i kapitel 2, er printteknikken FDM den mest anvendte af private forbrugere, da denne printer er den billigste, og den er derfor den 3D-printteknik, der er lagt størst vægt på i dette projekt. De mest anvendte materialer til printning ved FDM er PLA og ABS. Af disse polymerer er der valgt henholdsvis 9 og 10 materialer til printning ved FDM. Derudover er der udvalgt et 3D-printmateriale af typen PET (polyethylen-tereftalat), da 3D-printudbyderne nævner denne som et 3D-printmateriale, der vinder frem. 3D-printmaterialerne blev indhentet fra 11 forskellige mærker/brands af 3D-printmaterialer.

Der blev primært valgt 3D-printmaterialer i mørke farver, da erfaringer fra tidligere projekter med analyser af indholdsstoffer i produkter med forskellige farver viser, at det er de mørke farver, der oftest indeholder kritiske stoffer, men der indgår også hvide, klare og translucente printmaterialer for at repræsentere farverne bredt. Farverne af de 3D-printede materialer fremgår af tabellerne med resultater.

Til FDM findes en lang række specielle kompositmaterialer, som er tilsat forskellige additiver for at give forskellige egenskaber og udseende. Det kan fx være træspåner, som vil give det 3D-printede produkt et træ-look, eller carbonfibre til at give produktet en større brudstyrke. Disse special 3D-printmaterialer blev fravalgt, da salget af disse kompositmaterialer er mindre sammenlignet med de mere traditionelle filamenter. Prisen på kompositmaterialerne er højere, og ofte vil materialerne hurtigere slide printhovedet i 3D-printeren.

5.1.2 Materialer til 3D-printteknikken SLA

3D-printteknikken SLA er en ofte anvendt teknik hos 3D-printudbydere, hvis en privat forbruger bestiller 3D-print af et produkt, hvor der ønskes en større detaljegråd (præcision) og en pænere overflade, end det er muligt at fremstille ved 3D-printteknikken FDM (se kapitel 2). Det er valgt kun at medtage 3 stk. 3D-printmaterialer i resin til 3D-print ved SLA i dette projekt, da det vurderes at SLA ikke vil være en privat forbrugers primære valg, da det er dyrere at bestille et 3D-print ved SLA end ved FDM.

Der er valgt 3D-printmaterialer til printning ved SLA fra to forskellige leverandører, hvor typen af 3D-printmaterialerne er forskellige, idet hovedkomponenterne i 3D-printmaterialerne er hhv. en hydrogeneret bisphenol A epoxypolymer og 2 resiner baserede på methacrylater (methacrylerede oligomerer og monomerer). Af de to 3D-printmaterialer indeholdende methacrylater er der udvalgt to farver (hhv. sort og klar).

5.1.3 Materialer til 3D-printteknikken SLS

Til 3D-printteknikken SLS anvendes bl.a. nylon. 3D-print i SLS foretages ikke af private forbrugere, men bestilles hos 3D-printerudbydere. De adspurgte 3D-printudbydere oplyser, at de anvender nylon 12. Bestilling af 3D-printning ved SLS er dyrere end ved FDM. Der blev derfor kun printet et enkelt produkt i materialet nylon 12 ved SLS.

5.1.4 Dokumentation for 3D-printmaterialerne

Som nævnt i kapitel 2 og 3 findes der kun sparsomme oplysninger om 3D-printmaterialernes sammensætning. I forbindelse med valg af 3D-printmaterialer blev det forsøgt at fremskaffe tekniske datablade og MSDS (Material Safety Data Sheet), men for langt de fleste 3D-printmaterialer var det først muligt at få dem tilsendt fra producenterne, efter materialerne var bestilt og printet.

Tekniske datablade indeholder primært informationer om materialernes fysiske og tekniske egenskaber. MSDS indeholder bl.a. informationer om indhold af klassificerede stoffer i henhold til CLP-forordningen¹, persistente, bioakkumulerende og toksiske stoffer samt SVHC i henhold til REACH-forordningen².

Der kunne fremskaffes tekniske datablade for 6 af de 24 3D-printmaterialer, og for yderligere 8 af 3D-printmaterialerne kunne der fremskaffes både MSDS og tekniske datablade. For to af 3D-printmaterialerne foreligger MSDS kun på russisk.

¹ Europa-parlamentets og Rådets forordning (EF) nr. 1272/2008 af 16. december 2008 om klassificering, mærkning og emballering af stoffer og blandinger mv.

² Europa-parlamentets og Rådets forordning (EF) nr. 1907/2006 af 18. december 2006 om registrering, vurdering og godkendelse af samt begrænsninger for kemikalier (REACH).

For nogle af 3D-printmaterialerne foreligger der dokumenter, hvor der erklæres overensstemmelse med lovgiving eller øvrige kriterier for forbrugerprodukter. Ved valg af 3D-printmaterialerne i dette projekt, var det en bevidst strategi ikke at forespørge på 3D-printmaterialer med erklæringer for overholdelse af lovgivningen hos 3D-printudbydere, da dette sandsynligvis vil kunne påvirke valget af 3D-printmaterialer. Efter valg af materialerne blev der forespurgt på den dokumentation, der foreligger på de enkelte 3D-printmaterialer.

Fra en enkelt af leverandørerne af 3D-printmaterialer foreligger der for 4 af 3D-printmaterialerne dokumenter, hvor der erklæres, at produkterne overholder visse forordninger/lovgivninger og kriterier. To af dokumenterne er for PLA, prøve 15 og 16, og den tredje er for PET (prøve 24). For disse tre 3D-printmaterialer foreligger dokumentation for, at materialerne overholder kravene i henhold til: 10/2011³, FDA⁴, BfR⁵, 2011/65⁶ og EN 71-3⁷ med tilhørende fodnoter. Det fjerde dokument er for en ABS (prøve 5), hvor der foreligger dokumentation for, at materialet overholder kravene i henhold til 2011/65⁶ og EN 71-3⁷. For resten af 3D-printmaterialerne kunne der ikke skaffes dokumentation for, at materialerne overholder specifikke forordninger/ lovgivninger eller andre kriterier.

5.2 Valg af 3D-printfiler

Det er valgt at anvende ens printede produkter til analyserne i form af pladestykker med dimensionerne 3 cm x 3 cm x 0,5 cm og 4 cm x 4 cm x 0,5 cm. Det blev vurderet, at det ikke vil have betydning for resultaterne af indholdsanalyserne og migrationstestene, at der ikke anvendes flere forskellige typer af tegnefiler og produkter, men at det derimod vil være mere enkelt at sammenligne resultaterne for 3D-printmaterialerne indbyrdes.

I forbindelse med udarbejdelse af eksponeringsscenarier og efterfølgende fare- og risikovurdering er der foretaget omregning fra pladestykkerne til de produkttyper, som skal indgå i scenarierne.

5.3 Valg af analyseprogram

Litteraturstudiet har afdækket nogle mulige indholdsstoffer i de enkelte 3D-printmaterialer (se kapitel 3, Tabel 4), men det har ikke været muligt at skaffe flere oplysninger om indholdsstofferne i 3D-printmaterialerne ud over selve polymeren (og dermed kun de mulige monomere) for de fleste af materialerne. Derfor blev der indledningsvis udført screeningsanalyser ved gaskromatografi med massespektrometri (GC-MS), da metoden er den bedst egnede til at afdække det mulige indhold af flygtige og semifygtige organiske stoffer i 3D-printmaterialer.

Der er udført screeningsanalyser ved GC-MS på alle 3D-printmaterialer af resin, prøven af nylon og alle prøver af ABS, men kun på 4 prøver af PLA, da det på baggrund af litteraturgennemgangen ikke forventes, at PLA indeholder kritiske organiske stoffer. For PLA er valgt de billigste kvaliteter til screeningsanalysen. Prøven af 3D-print i PET blev ikke udvalgt til screeningsanalysen ved GC-MS, da det på baggrund af overensstemmelseserklæringen ikke forventes, at PET indeholder kritiske organiske stoffer.

³ EU regulation No. 10/2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food

⁴ Food and Drug administration approval (USA)

⁵ BfR: Bundesinstitut für Risikobewertung. I dokumentet er der følgende note: No migration of substances with a health risk occurs from the contact materials to the foods (Germany)

⁶ The restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment

⁷ DS/EN 71-3:2013+A1:2014, Safety of toys – Part 3: Migration of certain elements

Litteraturgennemgangen viste, at metaller kan være anvendt som farvestoffer, stabilisatorer og katalysatorer i 3D-printmaterialer. Indhold af metaller kan også indikere indhold af uorganiske forbindelser og metalholdige organiske forbindelser som for eksempel organotin-forbindelser. Derfor blev det valgt at analysere for udvalgte metaller ved ICP-MS. 5 af de 15 udvalgte metaller er udvalgte på baggrund af litteraturgennemgangen (se kapitel 3, Tabel 4). De resterende metaller er udvalgte fra standard DS/EN 71-3⁷.

Alle 24 produkter er udvalgt til analyse for indhold af relevante metaller, da litteraturgennemgangen viste, at der kan forekomme indhold af metaller i kritiske niveauer for alle typer af 3D-printmaterialer.

Nedenfor er der angivet en oversigt over de udvalgte 3D-printmaterialer samt analyseprogrammet for indholdsanalyserne. Se **Tabel 8**.

Tabel 8 Oversigt over de udvalgte 3D-printmaterialer samt analyseprogram for indholdsanalyser.

Prøvenr.	3D-printmateriale	Analyse for metaller	Screeningsanalyser ved GC-MS
1	Resin, hvid	X	X
2	Resin,	X	X
3	Resin, klar	X	X
4	Nylon,	X	X
5	ABS, hvid	X	X
6	ABS, lyseblå	X	X
7	ABS, gul	X	X
8	ABS, hvid	X	X
9	ABS rød	X	X
10	ABS, sort	X	X
11	ABS, sort	X	X
12	ABS, blå	X	X
13	ABS, sort	X	X
14	ABS, hvid	X	X
15	PLA, silver*	X	-
16	PLA, hvid*	X	-
17	PLA, blå	X	X
18	PLA, rød	X	X
19	PLA, sort	X	-
20	PLA, klar	X	-
21	PLA, sort	X	X
22	PLA, sort	X	-
23	PLA, orange	X	X
24	PET, hvid*	X	-

* Erklæret i overensstemmelse med Forordning 10/2011³ om fødevarekontaktmaterialer

5.4 Metoder til indholdsanalyser

Ved indholdsanalyserne bestemmes det totale indhold af de stoffer, der analyseres for. Prøverne præpareres således, at 3D-printmaterialerne er helt "oplukkede"/destrueret inden udførelse af indholdsanalyserne.

Inden prøvepræparationen til de kemiske test og analyser blev alle prøver vasket med vand og neutral opvaskemiddel og efterfølgende skyllet med Milli-q vand og lufttørret. Rengøringen er udført for at fjerne støv og eventuelle rester fra overfladen efter 3D-printprocessen.

5.4.1 Analyse af udvalgte metaller ved ICP-MS

Delprøver, nøjagtig afvejet, blev ved hjælp af mikrobølgeinduceret opvarmning præpareret med en blanding af koncentreret salpetersyre, HNO_3 , og hydrogenperoxid, H_2O_2 . Den resulterende opløsning blev fortyndet med Milli-Q vand.

Enkeltpræparationer blev foretaget med dobbeltbestemmelser af opløsningerne. Destruktionsopløsningerne blev analyseret for de udvalgte metaller og halvmetaller ved ICP-MS med CCT i KED-mode og med He som kollisionsgas. Ge, Rh og Re blev anvendt som interne standarder. Kvantificeringen ved ICP-MS blev foretaget over for sporbare eksterne standarder af grundstofferne.

Kalibreringerne blev verificeret over for uafhængige sporbare kontrolopløsninger.

Blindprøver af væsker blev analyseret tilsvarende.

Resultaterne rapporteres som et gennemsnit af dobbeltbestemmelserne af analyserne.

Analyseusikkerhed: 10 %RSD for værdier over 10 gange detektionsgrænsen.

Metodens detektionsgrænse: 0,1 mg/kg (dog 0,5 mg/kg for zink).

5.4.2 Screeningsanalyser ved GC-MS

Screeningsanalyserne ved GC-MS dækker et omfattende antal flygtige og semiflygtige organiske stoffer, men metoden er ikke lige velegnet til alle stoffer. Fx kan acrylater og flygtige aldehyder (herunder C1-C4 aldehyder) ikke påvises ved metoden. Acrylonitril, som er monomeren i ABS, kræver ligeledes en specifik analysemetode, og det samme gælder Bisphenol-A, der kan forekomme i resiner. Se undersøgelse for disse specifikke indholdsstoffer i afsnittet migrationstest (afsnit 5.6).

Da indholdet af alle stoffer er beregnet over for den samme interne standard, skal resultaterne fra GC-MS-screeningen betragtes som semikvantitative. Visse af stoffernes responsfaktor ved analysen ligger tæt på responsfaktoren for den interne standard, mens responsfaktoren for andre stoffer ligger langt fra og vil derfor resultere i en mere usikker bestemmelse af koncentrationen i prøven.

Analysemetode - flygtige og semiflygtige organiske stoffer ved GC-MS

Delprøver på ca. 0,5 gram blev neddelte og ekstraheret med 5-10 mL dichlormethan, afhængig af hvor meget af ekstraktionsmidlet polymeren absorberede. Ekstraktionen blev foretaget ved ultralyd. En delmængde af ekstraktet blev efterfølgende tilsat methanol (1:3) for at fælde polymeren (for ABS og PLA). Alle ekstrakter filtreres. Der blev anvendt deuteret intern standard af DEHP- d_4 .

Analyserne af ekstrakterne blev udført ved kapillargaskromatografi med masseselektiv detektion (GC-MS).

Blindprøver af væsker blev analyseret tilsvarende.

Detektionsgrænserne er estimeret ud fra de interne standarder og tidligere erfaringer, og kan variere mellem 1 og 50 mg/kg afhængig af matricen og stoffernes respons.

Alle flygtige og semiflygtige organiske stoffer, der er rapporteret, er bestemt semikvantitativt over for responsfaktoren for DEHP- d_4 .

Naphthalen- d_8 og anthracen- d_{10} var også tilsat som interne standarder, men det var ikke muligt at anvende disse til beregning af semikvantitativt indhold for alle prøver, da der var

interferens på flere af prøverne. Derfor blev DEHP-d₄ valgt til beregningen af de semikvantitative indhold.

Der er valgt en rapporteringsgrænse på 10 mg/kg. Der blev desuden undersøgt for indhold af de 16 EPA PAH'er og udvalgte ftalater ved gennemgang af kromatogrammerne for de respektive target-ioner (ftalater overfor m/z 149). For disse indholdsstoffer er alle resultater over den estimerede detektionsgrænse rapporteret.

De enkelte stoffer blev identificeret ved sammenligning af de aktuelle massespektre med massespektret fra NIST-biblioteket⁸. NIST-biblioteket er en database med massespektre for mere end 500.000 kemiske forbindelser. For alle stoffer er der angivet en hitrate i procent, der indikerer, hvor sikker identifikationen er.

For visse stoffer kan hitraten være for lav og dermed misvisende, og dette skyldes at opsætningen af et screeningsprogram ved GC-MS ikke vil kunne være optimal for samtlige indholdsstoffer.

Alle identifikationer fra NIST-biblioteket blev rapporteret, også stoffer med lav hitrate. Identifikationerne fra NIST-biblioteket kan alene anses for vejledende og anvendes som beslutningsgrundlag for, hvorvidt der skal udføres yderligere verifikation af indholdsstofferne overfor relevante referencestoffer, og om det er relevant at gå videre med migrationstest for flygtige og semiflygtige organiske stoffer.

5.5 Resultater af indholdsanalyser

Resultaterne for indholdsanalyserne af metaller ved analyse ved ICP-MS samt flygtige og semi-flygtige organiske stoffer (VOC og SVOC) ved GC-MS er præsenteret nedenfor i henholdsvis

Tabel 9 til Tabel 13.

5.5.1 Resultater for metaller

Tabel 9 RESIN printet ved SLA, *metaller*

Enhed: mg/kg	Prøvenummer og farve		
Metal	1, Hvid	2, Sort	3, Klar
Chrom, Cr	0,7	-	-
Mangan, Mn	-	-	-
Kobolt, Co	-	-	-
Nikkel, Ni	-	-	-
Kobber, Cu	0,2	-	-
Zink, Zn	2,7	-	0,6
Arsen, As	0,2	-	-
Selen, Se	-	-	-
Strontium, Sr	-	-	-
Molybdæn, Mo	-	-	-
Cadmium, Cd	-	-	-
Tin, Sn	3,6	78	61
Antimon, Sb	69	-	-
Kviksølv, Hg	-	-	-
Bly, Pb	-	-	-

-: Betyder mindre end detektionsgrænsen på 0,1 mg/kg (dog 0,5 mg/kg for zink).

⁸ National Institute of Standards and Technology (NIST), USA.

Tabel 10 NYLON printet ved SLS, *metaller*

Enhed: mg/kg	Prøvenummer og farve
Metal	4, Hvid
Chrom, Cr	-
Mangan, Mn	-
Kobolt, Co	-
Nikkel, Ni	2,1
Kobber, Cu	0,8
Zink, Zn	1,6
Arsen, As	-
Selen, Se	-
Strontium, Sr	-
Molybdæn, Mo	-
Cadmium, Cd	-
Tin, Sn	-
Antimon, Sb	-
Kviksølv, Hg	-
Bly, Pb	-

:- Betyder mindre end detektionsgrænsen på 0,1 mg/kg (dog 0,5 mg/kg for zink).

Tabel 11 ABS printet ved FDM, *metaller*

Enhed: mg/kg		Prøvenummer og farve								
Metal	5, Hvid	6, Lyseblå	7, Gul	8, Hvid	9, Rød	10, Sort	11, Sort	12, Blå	13, Sort	14, Hvid
Chrom, Cr	-	0,2	-	-	-	0,3	-	-	-	0,3
Mangan, Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,1
Kobolt, Co	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nikkel, Ni	-	0,5	1,1	0,3	-	0,7	-	1,0	-	-
Kobber, Cu	0,3	15	0,1	0,1	0,1	0,2	-	110	0,6	0,3
Zink, Zn	2,8	25	2,1	2,2	1,6	6,6	1,9	15	9,8	1,9
Arsen, As	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Selen, Se	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Strontium, Sr	-	0,1	22	-	0,2	1,0	-	-	0,6	0,4
Molybdæn, Mo	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-	-
Cadmium, Cd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tin, Sn	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	-
Antimon, Sb	-	-	-	-	-	1,9	-	-	0,2	-
Kviksølv, Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bly, Pb	-	-	0,1	0,4	0,2	0,1	-	0,2	0,7	0,5

-: Betyder mindre end detektionsgrænsen på 0,1 mg/kg (dog 0,5 mg/kg for zink).

Tabel 12 PLA printet ved FDM, *metaller*

Enhed: mg/kg		Prøvenummer og farve							
Metal	15, Sølv	16, Hvid	17, Blå	18, Rød	19, Sort	20, Klar*	21, Sort	22, Sort	23, Orange
Chrom, Cr	0,1	-	-	0,1	-	-	-	52	0,2
Mangan, Mn	0,3	-	-	0,6	-	-	-	-	-
Kobolt, Co	-	-	-	-	-	-	-	1,6	-
Nikkel, Ni	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-	0,2
Kobber, Cu	-	0,2	24	0,6	4,8	-	0,8	0,4	0,3
Zink, Zn	1,2	1,4	0,6	1,0	-	0,7	5,5	0,5	0,6
Arsen, As	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Selen, Se	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Strontium, Sr	0,1	-	-	5,1	-	-	0,2	-	0,7
Molybdæn, Mo	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cadmium, Cd	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tin, Sn	9,5	1,2	3,7	19	20	19	24	27	28
Antimon, Sb	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kviksølv, Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bly, Pb	-	-	-	-	-	-	0,4	-	-

*: Translucent

-: Betyder mindre end detektionsgrænsen på 0,1 mg/kg (dog 0,5 mg/kg for zink).

Tabel 13 PET printet ved FDM, *metaller*

Enhed: mg/kg	Prøvenummer og farve
Metal	24, Hvid
Chrom, Cr	0,2
Mangan, Mn	1,0
Kobolt, Co	0,5
Nikkel, Ni	-
Kobber, Cu	-
Zink, Zn	2,7
Arsen, As	-
Selen, Se	-
Strontium, Sr	0,1
Molybdæn, Mo	-
Cadmium, Cd	-
Tin, Sn	-
Antimon, Sb	160
Kviksølv, Hg	-
Bly, Pb	-

-: Betyder mindre end detektionsgrænsen på 0,1 mg/kg (dog 0,5 mg/kg for zink).

5.5.2 Sammenfatning af analyseresultaterne for metaller

Alle 24 prøver er analyseret for indhold af 15 udvalgte metaller.

Generelt er de hyppigste forekommende metaller kobber og zink. I 18 ud af 24 prøver er der påvist kobber med indhold på 0,2-110 mg/kg, og der er påvist zink i 22 ud af de 24 prøver med indhold på 0,6-25 mg/kg. Det højeste indhold af kobber ses i de 3 3D-printmateriale3D-printmaterialer med blå farve, hvor indholdet ligger på 15-110 mg/kg med det laveste indhold i det lyseblå 3D-printmateriale. Ellers ses der ingen klar tendens mellem de påviste metaller og materialernes farver.

Fokuseres der på de mest kritiske metaller i forhold til toksicitet, indeholder ingen af prøverne cadmium og kviksølv i mængder over detektionsgrænsen og for bly ligger indholdene på mellem 0,1-0,7 mg/kg. Flere af prøverne indeholder krom og tin, der kan indikere indhold af henholdsvis hexavalent krom og organisk tin. For krom ses det højeste indhold på 52 mg/kg i den ene af de to sorte PLA.

Nedenfor er en sammenfatning for de enkelte materialetyper.

Resin, prøve 1-3, Tabel 9

De 3 prøver af resin indeholder alle tin som eneste fællesnævner i intervallet 3,6-78 mg/kg. Indholdet for tin er ret lavt i den hvide resin (prøve 1) med 3,6 mg/kg mod 61 og 78 mg/kg i prøve 2 og 3. Til gengæld indeholder den hvide resin, i modsætning til de andre 2 resiner, en række andre metaller, herunder krom i relativ lav koncentration og antimon med 69 mg/kg.

Nylon, prøve 4, Tabel 10

Prøven af nylon indeholder kun få og relativt lave mængder af metallerne nikkel, kobber og zink med 0,8-2,1 mg/kg.

ABS, prøve 5-14, Tabel 11

Prøverne af ABS indeholder generelt lave mængder af metaller med undtagelse af kobber med et påvist indhold på 15 mg/kg i prøve 6 (lyseblå) og 110 mg/kg i prøve 12 (blå). Alle prøverne af ABS indeholder zink i intervallet 1,6-25 mg/kg, men udover zink varierer indholdet af metaller i de enkelte ABS-prøver.

PLA, prøve 15-23, Tabel 12

Alle PLA-prøverne indeholder tin i intervallet 1,2-28 mg/kg. Indholdet er højest i den røde PLA (prøve 18) med 19 mg/kg, i de 3 sorte PLA (prøve 19, 21 og 22) med henholdsvis 19 mg/kg, 24 mg/kg og 27 mg/kg, i den translucente PLA (prøve 20) med 19 mg/kg samt i den orange PLA (prøve 23) med 28 mg/kg. Den ene af de 2 sorte prøver (prøve 22) indeholder det højeste indhold af krom i alle 3D-printmaterialer på 52 mg/kg.

Indholdet af de øvrige metaller er relativt lavt (0,1-1,6 mg/kg), hvis der ses bort fra indholdet af kobber på 24 mg/kg i den blå PLA og 4,8 mg/kg i den sorte PLA (hhv. prøve 17 og 19).

PET, prøve 24, Tabel 13

PET har et relativt lavt indhold af de 5 metaller (krom, mangan, kobolt, zink og strontium) i intervallet 0,1-2,7 mg/kg og dertil et indhold af antimon på 160 mg/kg.

5.5.3 Resultater screeningsanalyser for flygtige og semiflygtige organiske stoffer (VOC og SVOC)

De detaljerede resultater for screeningsanalyserne ved GC-MS for de 17 udvalgte 3D-printmaterialer er præsenteret nedenfor i

Tabel 14 til Tabel 23. Resultaterne er rapporteret efter stigende retentionstid. For alle stoffer er der angivet en hitrate. Hitraten i procent indikerer hvor sikker identifikationen er i forhold til sammenligningen med af de aktuelle masse-spektre med massespektret fra NIST-biblioteket⁸. Se i øvrigt under metodebeskrivelsen for screeningsanalysen.

Tabel 14 RESIN printet ved SLA, Stoffer med hitrate for identifikation på over 70 %

Enhed: mg/kg			Prøvenummer og farve		
Stof	CAS-nr.	Hirate %	1, Hvid	2, Sort	3, Klar
1,1-Dimethyl-3-chlorpropanol	1985-88-2	80	-	86	87
2-Methyl-1,3,6-trioxocan	2781-01-3	88	85	-	-
2,3-Dichlor-2-methylbutan	507-45-9	94	-	11	12
Cyclohexanon	108-94-1	72	890	440	1030
Benzaldehyd	100-52-7	83	270	170	1010
Propylencarbonat	108-32-7	89	340	-	-
2-Hydroxyethyl-methacrylat	868-77-9	79	-	300	-
5-Ethyl-1,3-dioxan-5-methanol	5187-23-5	95	93	-	-
1-[2-(2-Methoxy-1-methylethoxy)-1-methylethoxy]-2-Propanol, sum af 3 toppe	20324-33-8	74-88	1500	-	-
Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoat	1754-55-8	87	-	27	110
Ethyl-malonsyre-dibutyl ester (2-	1113-92-4	90	-	28	13

Enhed: mg/kg			Prøvenummer og farve		
Stof	CAS-nr.	Hitrates %	1, Hvid	2, Sort	3, Klar
Ethylpropandisyre dibutylester)					
Isophoron diisocyanat, sum af 2 toppe	4098-71-9	80-91	-	290	34
Diphenylsulfid	139-66-2	94	4100	-	-
Phenylcyclohexylketon	712-50-5	74	74	63	13
1-Cyclohexenylphenylketon	17040-65-2	90	65	-	-
(1-Hydroxycyclohexyl)-phenylmethanon	947-19-3	97	15500	4400	2900
Diphenylsulfoxid	945-51-7	96	200	-	-
1,4-bis(Phenylthio)-benzen	3459-94-7	97	240	-	-
4,4'-Isopropylidendiphenol diglycidylether	1675-54-3	95	670	-	-

- Betyder mindre end rapporteringsgrænsen på 10 mg/kg.

Tabel 15 RESIN printet ved SLA, *Stoffer, der kunne være ftalater*

Enhed: mg/kg			Prøvenummer og farve		
Stof	CAS-nr.	Hitrates %	1, Hvid	2, Sort	3, Klar
Diethylftalat	84-66-2	36	-	-	2
Ethyl 4-nitrophenyl-ftalsyreester	-	6,6	-	-	3
Benzylbutylftalat	85-68-7	83	-	51	0,4

- Betyder mindre end rapporteringsgrænsen på 10 mg/kg.

Tabel 16 RESIN printet ved SLA, *Stoffer med hitrate for identifikation på under 70 %*

Enhed: mg/kg			Prøvenummer og farve		
Stof	CAS-nr.	Hitrates %	1, Hvid	2, Sort	3, Klar
(Z)-2-Penten-1-ol	1576-95-0	54	45	-	-
3,4-Dihydro-4-methyl-2H-pyran	2270-61-3	23	120	-	-
5-Methyl-1-hepten-4-ol	99328-46-8	15	-	-	19
3-Methoxy-pentan	36839-67-5	16	140	11	-
1,3-Dioxolan	646-06-0	19	-	-	15
1,3-Dimethyl-benzen	108-38-3	46	-	10	-
o-Xylen	95-47-6	42	-	57	-
2-methyl-2-pentanol	590-36-3	58	-	-	20
(1a,2β,3a)- 1,2,3-Trimethyl-cyclohexan	1678-81-5	23	-	-	12
1-Ethyl-4-methyl-cyclohexan	3728-56-1	18	-	-	22
Nonan	111-84-2	41	-	-	22

Enhed: mg/kg			Prøvenummer og farve		
Stof	CAS-nr.	Hitrates %	1, Hvid	2, Sort	3, Klar
p-Xylen	106-42-3	29	-	30	-
Cyclohexanon	108-94-1	67	890	440	1000
1-Methyl-2-propyl-cyclopentan	3728-57-2	19	-	-	37
4-Methylnonan	17301-94-9	57	-	-	14
1,2,3-Trimethyl-benzen	526-73-8	26	-	230	-
Decan	124-18-5	44	-	-	110
2-Ethyl-1-hexanol	-	59	-	82	-
Butyl-cyclohexan	1678-93-9	53	-	-	110
2-Hydroxypropyl-methacrylat	923-26-2	48	-	1100	-
3-Hydroxypropyl-methacrylat	2761-09-3	43	-	590	-
4-Ethyl-heptan	2216-32-2	51	-	-	21
(Z)-2-Penten-1-ol	1576-95-0	53	880	-	-
trans-Decahydro-naphthalen	493-02-7	18	-	-	210
Cyclohexanontri-methylenacetal	180-93-8	58	72	-	290
Dodecan	112-40-3	14	-	20	170
Tridecan	629-50-5	16	-	-	34
Monomethyl-tri(1,2-propylenglycol)ether	-	55	1300	-	-
1-[2-(2-Methoxy-1-methylethoxy)-1-methylethoxy]-2-propanol	20324-33-8	45	1800	-	-
2,4,5-Trimethyl-benzaldehyd	5779-72-6	51	-	78	140
Methyl-2,4,6-trimethyl-, benzosyreester	2282-84-0	69	-	15	-
1-phenyl-cyclohexen	771-98-2	55	54	-	-
2,4,6-trimethyl-1,3-cyclohexandion	20990-16-3	10	-	110	-
4,6-di-tert-Butyl-m-cresol	497-39-2	37	52	-	-
2-Ethyl-cycloheptanon	3183-41-3	6,8	-	220	-
4,5-Dimethyl-3H-isobenzofuran-1-on	-	40	-	18	-
1,1'-(1-Methylethyliden)bis-cyclohexan	54934-90-6	50	72	-	-
1,3-Dicyclohexylpropen	-	17	2200	-	-
1-Cyclohexen-1-yl phenylketon	17040-65-2	69	-	26	

Enhed: mg/kg			Prøvenummer og farve		
Stof	CAS-nr.	Hitrates %	1, Hvid	2, Sort	3, Klar
5-Chlor-3-phenyl-4-isothiazolcarbonitril	19363-60-1	42	610	-	-
4,4'-Isopropyliden-dicyclohexanol, sum af 4 toppe	80-04-6	28-57	690	-	-
11-Acetoxy-tetracyclododecan, sum af 3 toppe	-	22-51	5000	-	-
4,4'-Isopropyliden-dicyclohexanol, sum af 2 toppe	80-04-6	34	650	-	-
Tetraethylenglycol dimethacrylat, sum af 4 toppe	109-17-1	13-17	-	240	-
4,4'-Isopropyliden-dicyclohexanol	80-04-6	28	160	-	-
1,3-di-n-Propyl-adamantan	40002-47-9	40	190	-	-
4-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-3-buten-2-on	14901-07-6	19	160	-	-

- Betyder mindre end rapporteringsgrænsen på 10 mg/kg.

Tabel 17 NYLON printet ved SLS, *Stoffer med hitrate for identifikation på over 70 %*

Enhed: mg/kg			Prøvenummer og farve	
Stof	CAS-nr.	Hitrates %	4, Hvid	
Lauro lactam	947-04-6	94	230	

Tabel 18 ABS printet ved FDM, *Styren*

Enhed: mg/kg	Styren
Prøvenummer og farve	CAS-nr. 100-42-5
5, Hvid	870
6, Lyseblå	3000
8, Hvid	7100
9, Rød	7200
10, Sort	5800
11, Sort	8600
12, Blå	3800
13, Sort	6000
14, Hvid	4300

Tabel 19 ABS printet ved FDM, Nitril-forbindelser

Enhed: mg/kg			Prøvenummer og farve			
Stof	CAS-nr.	Hitrates %	5, Hvid	6, Lyseblå	7, Gul	8, Hvid
2,2'-Azobis[2-methyl-propannitril, sum af 2 toppe	78-67-1	29-82	-	-	110	-
2-[1-(4-Cyano-1,2,3,4-tetrahydronaphthyl)]-propan-nitril, Sum af 3 toppe	57964-39-3	68	2250	23600	2500	2400
(1-Benzyl-2-O-tolyl-ethyl)-isonitril	-	14	73	120	-	-
3-[1-(4-Cyano-1,2,3,4-tetrahydronaphthyl)]-propan-nitril, sum af 4 toppe	57964-40-6	10-90	580	450	200	-
1-Phenyl-cyclohex-3-encarbonitril	-	45	74	-	-	-

Tabel 19 ABS printet ved FDM, Nitril-forbindelser, fortsat

Enhed: mg/kg			Prøvenummer og farve		
Stof	CAS-nr.	Hitrates %	9, Rød	10, Sort	11, Sort
2,2'-Azobis[2-methyl-propannitril	78-67-1	82	81	-	-
2-[1-(4-Cyano-1,2,3,4-tetrahydronaphthyl)]-propan-nitril, sum af 3 toppe	57964-39-3	60-86	4200	12400	3200
3-[1-(4-Cyano-1,2,3,4-tetrahydronaphthyl)]-propan-nitril, sum af 2 toppe	57964-40-6	71-90	420	1300	-
(1-Benzyl-2-o-tolyl-ethyl)-isonitril	-	14	-	380	-

Tabel 19 ABS printet ved FDM, Nitril-forbindelser, fortsat

Enhed: mg/kg			Prøvenummer og farve		
Stof	CAS-nr.	Hitrates %	12, Blå	13, Sort	14, Hvid
2,2'-Azobis[2-methyl-propannitril sum af 2 toppe	78-67-1	29-82	-	68	130
2-[1-(4-Cyano-1,2,3,4-tetrahydronaphthyl)]propan-nitril, sum af 5 toppe	57964-39-3	65-77	12800	4300	4300
3-[1-(4-Cyano-1,2,3,4-tetrahydronaphthyl)]-propan-nitril, sum af 3 toppe	57964-40-6	60-90	2100	500	750
(1-Benzyl-2-o-tolyl-ethyl)-isonitril	-	14	-	130	88

- Betyder mindre end rapporteringsgrænsen på 10 mg/kg.

Tabel 20 ABS printet ved FDM, Øvrige stoffer med hitrate for identifikation på over 70 %

Enhed: mg/kg			Prøvenummer og farve			
Stof	CAS-nr.	Hitrate %	5, Hvid	6, Lyseblå	13, Sort	14, Hvid
Methylhexadecansyre ester	1731-92-6	72	-	-	-	140
Methyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)propionat	6386-38-5	87	140	110	280	300

- Betyder mindre end rapporteringsgrænsen på 10 mg/kg.

Der er ikke påvist flygtige og semi-flygtige organiske stoffer med hitrate over 70% i prøve nr. 7, 8, 9, 10, 11 og 12.

Tabel 21 ABS printet ved FDM, Øvrige stoffer med hitrate for identifikation på under 70 %

Enhed: mg/kg			Prøvenummer og farve			
Stof	CAS-nr.	Hitrate %	5, Hvid	6, Lyseblå	7, Gul	8, Hvid
4-Ethenylcyclohexen	100-40-3	45	-	-	260	230
1,3-Dimethylbenzen	108-38-3	47	900	-	-	1100
Ethylbenzen	100-41-4	48		1200	450	1100
α,α-Dimethyl-benzenmethanol	617-94-7	60	-	-	-	73
1,1'-(1,2-Cyclobutandiyl)-bis-, trans-benzen, sum af 2 toppe	20071-09-4	31-69	96	77	75	300
Monomethyl 3-phenylcyclobutan-1,1-dicarboxylat	-	14	-	-	85	90
S,S-Dioxid-3-phenylthian	6581-68-6	13	-	95	170	170
1,2,3,4-tetrahydro-1,4-ethanonaphthalen	4175-52-4	17	100	-	-	-
(1-Methyl-3-butenyl)-benzen	10340-49-5	23	780	1200	450	1100
N,N-Dimethyl, S-1,3-diphenyl-2-butenyl-thiocarbaminsyre, ester, sum af 2 toppe	-	12-16	-	1700	470	1200
trans-(2,3-Diphenylcyclopropyl)-methylphenyl-sulfoxid	131758-71-9	34	370	-	-	-
1,2,3,4-Tetrahydro-1-phenylnaphthalen	3018-20-0	35	-	160	95	99
5,5-Diphenyl-spiro[3.2]hexan-4-on	-	13	79	-	-	-
m-Phenethyl-benzonitril	34176-91-5	12	-	52	-	-
alpha-Phenyl-alpha-tropylacetaldehyd-tosylhydrazon	22532-16-7	23	25	44	77	81
3-(2-cyclopentenyl)-2-	-	24	-	62	-	76

Enhed: mg/kg			Prøvenummer og farve			
Stof	CAS-nr.	Hitrates %	5, Hvid	6, Lyseblå	7, Gul	8, Hvid
methyl-1,1-diphenyl-1-propen						

- Betyder mindre end rapporteringsgrænsen på 10 mg/kg.

Tabel 21 ABS printet ved FDM, Øvrige stoffer med hitrate for identifikation på under 70 %, fortsat

Enhed: mg/kg			Prøvenummer og farve		
Stof	CAS-nr.	Hitrates %	9, Rød	10, Sort	11, Sort
1,3-Dimethylbenzen	108-38-3	47	-	-	1600
Ethylbenzen	100-41-4	48	710	2000	-
α,α-Dimethylbenzenmethanol	617-94-7	60	-	-	93
cis-1,1'-(1,2-Cyclobutandiyl)-bis-benzen	7694-30-6	51	-	-	110
trans-1,2-Diphenylcyclobutan, sum af 2 toppe	20071-09-4	31-69	200	730	110
3-Cyclohexen-1-yl-benzen	4994-16-5	43	97	370	-
4-Isopropyl-N-[2-(2-methyl-1H-indol-3-yl)-ethyl]-benzen-sulfonamid	-	13	-	-	170
3-Phenyltetrahydro-2H-thiopyran-1,1-dioxid	6581-68-6	13	81	-	-
(1-Methyl-3-butenyl)-benzen	10340-49-5	23	670	3500	970
N,N-Dimethyl S-1,3-diphenyl-2-butenylthiocarbamid-syre ester, sum af 2 toppe	-	12-16	750	4900	1400
1,2,3,4-Tetrahydro-1-phenyl-naphthalen, Sum af 2 toppe	3018-20-0	20-35	-	360	200
5,5-Diphenylspiro[3.2]-hexan-4-on	-	13	-	250	-
3-[2-(p-Toluoyl)-vinyl]-indol	-	13	-	-	93
bis-1,1'-[2-Methyl-2-phenylthio]-cyclopropyliden], sum af 2 toppe	56728-02-0	32-39	-	440	200

- Betyder mindre end rapporteringsgrænsen på 10 mg/kg.

Tabel 21 ABS printet ved FDM, Øvrige stoffer med hitrate for identifikation på under 70 %, fortsat

Enhed: mg/kg			Prøvenummer og farve		
Stof	CAS-nr.	Hitrate %	12, Blå	13, Sort	14, Hvid
4-Ethenylcyclohexen	100-40-3	45	-	-	140
1,3-Dimethylbenzen	108-38-3	47	1100	-	330
Acetophenon	98-86-2	49	-	-	63
α,α-Dimethylbenzenmethanol, sum af 2 toppe	617-94-7	25-60	-	82	78
Dihydro-2,2-dimethyl-5-phenyl-3(2H)-furanon	63678-00-2	21	13	-	-
Longifolen	475-20-7	28		120	-
cis-1,1'-(1,2-Cyclobutanediyl)bis-benzen, sum af 2 toppe	7694-30-6	19-25	830	-	-
Butyleret hydroxytoluen	128-37-0	54	-	120	
trans-1,2-Diphenylcyclobutan, sum af 2 toppe	20071-09-4	31-69	1200	-	-
3-Cyclohexen-1-yl-benzen	4994-16-5	43	290	-	-
4-Isopropyl-N-[2-(2-methyl-1H-indol-3-yl)-ethyl]-benzen-sulfonamid	-	13	310	-	-
(1-Methyl-3-butenyl)-benzen	10340-49-5	23	3900	1400	770
N,N-Dimethyl S-1,3-diphenyl-2-butenyl thiocarbamidsyre-ester	-	16	2600	420	
trans-(2,3-Diphenylcyclopropyl)-methylphenylsulfoxid	131758-71-9	34	-	-	300
5,5-Diphenyl-spiro[3.2]-hexan-4-on	-	13	2200	-	-
3-[2-(p-Toluoyl)vinyl]-indol	-	13	-	100	-
α-Phenyl-α-tropylacetaldehyd-tosylhydrazon	22532-16-7	23	82	-	-
3-(2-Cyclopentenyl)-2-methyl-1,1-diphenyl-1-propen	-	24	250	-	-
1,1'-[2-Methyl-2-(phenylthio)cyclopropyliden]bis-benzen, sum af 3 toppe	56728-02-0	29-42	290	-	-

- Betyder mindre end rapporteringsgrænsen på 10 mg/kg.

Tabel 22 PLA printet ved FDM, *Stoffer med hitrate for identifikation på over 70 %*

Enhed: mg/kg			Prøvenummer og farve			
Stof	CAS-nr.	Hitrate %	17, Blå	18, Rød	21, Sort	23, Sort
Methyl-2-hydroxy-propansyre-ester (methyl-(±)-lactat)	2155-30-8	91	200	61	150	110
Methyl 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-benzen-propansyre-ester	6386-38-5	96	-	220	-	40
Tributylprop-1-en-1,2,3-tricarboxylsyre-ester	7568-58-3	90	-	26	-	-
Butylcitrat, Sum af 2 toppe	77-94-1	81-93	-	1500	-	-
Tributylacetylcitrat	77-90-7	83	-	34	-	-

- Betyder mindre end rapporteringsgrænsen på 10 mg/kg.

Tabel 23 PLA printet ved FDM, *Stoffer med hitrate for identifikation på under 70 %*

Enhed: mg/kg			Prøvenummer og farve			
Stof	CAS-nr.	Hitrate %	17, Blå	18, Rød	21, Sort	23, Sort
Ethyl-2-hydroxy-benzylsulfon	53380-27-1	21	-	-	-	73
Nitrosobenzen	586-96-9	21	-	74	-	-
1-Phenyl-1-decanol	21078-95-5	19	520	-	63	-
(2-Methylpropyl)-hydrazin	42504-87-0	21	-	240	480	26
Methyl 2-methyl-hexanoat	2177-81-3	21	220	390	-	-
3,3-dimethyl-oxetan	6921-35-3	21	55	-	-	-
(2-Methylpropyl)-hydrazin	42504-87-0	33	1200	-	930	560
3,4-Dimethyldihydro-furan-2,5-dion	7475-92-5	23	92	-	-	230
(3S)-cis-3,6-Dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion sum af 2 toppe	4511-42-6	22	1000	170	190	-
3,3-Diphenyl-5-methyl-3H-pyrazol	49716-26-9	25	-	48	-	-
Butyleret hydroxytoluen	128-37-0	64	-	-	53	-

- Betyder mindre end rapporteringsgrænsen på 10 mg/kg.

5.5.4 Sammenfatning af analyseresultaterne for VOC og SVOC

17 af de 24 3D-printmaterialer er undersøgt for indhold af flygtige og semiflygtige organiske stoffer (VOC og SVOC) ved GC-MS.

Der er påvist mange forskellige flygtige og semiflygtige stoffer i alle prøverne undtagen i prøven af 3D-print i nylon ved SLS, hvor der kun er påvist et enkelt stof lauro lactam (også kaldet azacyclotridecan-2-one eller dodecalactam).

Især i prøverne af resin (prøve 1-3) og ABS (prøve 5-14) er der påvist mange stoffer. De angivne hitrater for identifikationer viser, at der for visse stoffer er en stor usikkerhed på identifikationerne (se beskrivelse af hitraten under 5.4.2). Stofferne går typisk igen indenfor grupperne af de enkelte typer af 3D-printmaterialer. For ABS er der analyseret specifikt efter styren, PAH og udvalgte ftalater, da disse er kendte, mulige stoffer. Der blev påvist styren, men ikke PAH og ftalater i prøverne af ABS. Resin er det eneste 3D-printmateriale, hvor der er påvist indhold af ftalater, men disse blev påvist i meget lave niveauer (0,4-51 mg/kg). Der er ikke påvist PAH i nogen af de undersøgte 3D-printmaterialer.

Nedenfor er en sammenfatning for de enkelte materialetyper

Resin, prøve 1-3:

Resin er det 3D-printmateriale, hvor der er påvist flest forskellige stoffer sammenlignet med de andre 3D-printmaterialer. De fleste stoffer har koncentrationer på under 1000 mg/kg, men der ses også 7 fund af stoffer med koncentrationer på over 1000 mg/kg. Stoffet med den højeste koncentration er 1-hydroxycyclohexylphenyl-methanon (1-hydroxycyclohexylphenylketon) på mellem 2900 mg/kg og op til 15000 mg/kg. De 15000 mg/kg er påvist i den hvide resin (prøve 1). Se Tabel 14 og Tabel 16.

Der blev påvist meget lave indhold af ftalater i resinerne med indhold på højst 51 mg/kg for benzylbutylftalat i prøve 2 (sort), se Tabel 15.

Prøve 1 adskiller sig i forhold til prøve 2 og 3, som er fra samme leverandør, og dette kan forklares med at resinerne grundlæggende er forskellige. Resin 1 er baseret på en hydrogenet bisphenol A, epoxyresin, mens resin 2 og 3 begge består af methacrylerede oligomerer og monomerer med forskellige additiver. Der ses flere fællestræk for indholdsstoffer i prøve 2 og 3, men her er der også forskelle.

Nylon, prøve 4:

Der blev kun påvist et enkelt stof lauro lactam (også kaldet azacyclotridecan-2-one eller dodecyl lactam) ved analysen i en koncentration på 230 mg/kg, se Tabel 10. Dette er monomeren fra nylon 12 (polyamid). Migration af lauro lactam er undersøgt af Stoffers et al, 2004 i forbindelse med migration af nylonfødevareemballage (se 3.2.2).

ABS, prøve 5-14:

Der er påvist indhold af styren og nitrilforbindelser i relativt høje koncentrationer i alle prøverne af ABS, se Tabel 18 og Tabel 19. Styren er en af monomerene i acrylonitril-butadien-styren. De forskellige nitrilforbindelser er dannet ud fra monomerer af materialet, men det er ikke muligt at afgøre, hvorvidt disse stoffer er til stede, eller om de eventuelt er blevet dannet under analysen ved GC-MS ud fra monomerer af acrylonitril, butadien og styren. De påviste mængder af styren varierer fra 870 mg/kg til 8600 mg/kg. Indholdet af nitrilforbindelser ligger i intervallet 62 til 22000 mg/kg. De 22000 mg/kg er påvist i prøve 6.

Dertil er der påvist rigtig mange øvrige stoffer, hvoraf nogle forekommer i relativt høje mængder og for de 10 ABS-prøver er der 43 gange fundet stoffer i mængder over 1000 mg/kg. Der er ikke påvist færre indholdsstoffer eller mindre koncentrationer af indholdsstoffer i de hvide materialer sammenlignet med de farvede materialer. Se Tabel 20 og Tabel 21.

PLA, prøve 17, 18, 21 og 23:

Der er påvist færre stoffer i de 4 undersøgte prøver af PLA end i prøverne af resin og ABS. Koncentrationerne af stofferne i PLA er generelt lave med kun 2 stoffer i koncentrationer på lige over 1000 mg/kg. Se Tabel 22 og Tabel 23.

5.6 Migrationstest

Som alternativ til udførelse af yderligere indholdsanalyser samt vurderinger af de påviste indholdsstoffer blev det besluttet at bruge projektets midler til at udføre migrationstest som simulering af eksponeringen ved den aktuelle brug.

Da projektets overordnede formål er fokus på børn, blev det besluttet, at der ligesom for brug til legetøj fokuseres på de stoffer, der har sundhedsmæssigt problematiske effekter, fx hormonforstyrrende effekter og CMR-stoffer. Migrationstestene blev udført i henhold til metoderne for migrationstest af legetøj.

Der blev ikke udført migrationstest i henhold til standarderne for fødevarekontaktmaterialer. Hvis producenten angiver, at materialet er egnet til kontakt med fødevarer skal alle indholdsstoffer være vurderede. Monomerer og andre udgangsstoffer skal være på positivlisten. Der er nogle typer stoffer, fx reaktionsprodukter, nedbrydningsstoffer, farvestoffer og solventer, som ikke skal være på positivlisten. Disse skal producenten alligevel tage stilling til, og dokumentere, at de ikke migrerer til fødevarer i skadelige mængder.

5.6.1 Udvalgelse af prøver til migrationstest

I det følgende er anført begrundelserne for udvælgelse af de enkelte 3D-printmaterialer til specifikke analyser af migrationsvæskerne.

3D-printmaterialer til analyse for migration af acrylater

Som tidligere nævnt kan restmonomerer af resinene ikke detekteres ved screeningsanalysen ved GC-MS, og derfor er det relevant at undersøge, om disse vil kunne påvises i migrationsvæskerne. De 2 prøver af resin baseret på methacrylerede oligomerer og monomerer (prøve 2 og -3) blev udvalgt til specifik analyse for de typiske restmonomerer fra acrylat-baserede resiner: Acrylsyre, methylmethacrylat, methacrylsyre, n-butylacrylat, 2-ethylhexylacrylat og n-butylmethacrylat.

3D-printmaterialer til analyse for migration af acrylonitril

Monomeren i ABS, acrylonitril, kan ligeledes ikke detekteres ved en screeninganalyse ved GC-MS og er derfor udvalgt til specifik analyse. Der blev udvalgt 5 prøver af ABS med de højeste indhold af nitril (prøve 6, 10, 12, 13 og 14). Styren er også en relevant monomer fra ABS, men denne er omfattet af stofferne i henhold til EN 71-9 + A1:2007.

3D-printmaterialer til analyse for migration af VOC og SVOC

De udvalgte prøver til migration med efterfølgende screeningsanalyse for VOC og SVOC med fokus på tox-stoffer er følgende: De 3 resiner på grund af, at der påvist en lang række indholdsstoffer (prøve 1, 2 og 3), og 5 ABS, der har indhold af de af DHI-udpegede stoffer samt generelt høje niveauer (prøve 6, 10, 12, 13, 14). Dertil 4 prøver af PLA (prøve 17, 18, 22 og 23) - nr. 23 er den billigste PLA, og nr. 22 er en anden farve end de tre andre.

3D-printmaterialer til test og analyse i henhold til EN 71-9

Der blev udvalgt 9 prøver til test for migration af stofferne angivet i tabel 2D og 2E i legetøjsstandarden EN 71-9 + A1:2007 i materialerne resin, ABS og PLA. For polymerer er der i EN 71-9 krav til stofferne angivet i tabel 2D, 2E og 2I i standarden, men det blev valgt kun at teste for stofferne angivet i tabel 2D og 2E, da det vurderes, at stofferne angivet i 2I ikke anvendes i polymererne. Ikke alle stofferne omfattet af EN 71-9, tabel 2D og 2E, er omfattet af screeningsanalysen ved GC-MS, og derfor er der udført analyser for stofferne på udvalgte 3D-printmaterialer.

2 af prøverne printet i resin (1 og 2) blev udvalgt, da bisphenol A (kun for prøve 1), cyclohexanon samt xylener er relevante. Dertil blev de 5 ABS med højest indhold af styren udvalgt. Udover styren er test for migration af ethylbenzen også relevant for ABS. Derudover er 2 prøver printet i PLA (17 og 18) udvalgt til analyse for stofferne i henhold til EN 71-9, tabel 2D og 2E, da de også indgår i screeningen ved GC-MS.

3D-printmaterialer til test og analyse i henhold til EN 71-3

Set i lyset af det påviste indhold af metaller kunne 14 af prøverne potentielt være problematiske i forhold til migration af metaller og øvrige grundstoffer omfattet af standard EN 71-3, men kun de 8 prøver med de væsentligste overskridelser for indhold af stoffer set i forhold til migrationsgrænserne i EN 71-3 blev udvalgt til migrationstest i henhold til EN 71-3. De 8 udvalgte prøver blev udvalgt til migrationstest primært på grund af indhold af tin (prøve 2, 3, 18, 19, 20, 21 og 23) samt krom og tin for en af prøverne (prøve 22).

I Tabel 24 Oversigt over prøver til migrationstest ses en oversigt over de prøver, der blev udvalgt til migrationstest.

Tabel 24 Oversigt over prøver til migrationstest

Prøvenr., 3D-print- materiale	Migration af acrylater	Migration af acrylonitril	Migrations- og screenings- analyse for VOC og SVOC ved GC-MS	Migration for stofferne i EN 71-9, tabel 2D og 2E	Migration af stoffer i henhold til EN 71-3
1, Resin			X	X	
2, Resin	X		X	X	X
3, Resin	X		X		X
6, Nylon		X	X		
8, ABS				X	
9, ABS				X	
10, ABS		X	X	X	
12, ABS		X	X		
13, ABS		X	X	X	
14, ABS		X	X	X	
17, PLA			X	X	
18, PLA			X	X	X
19, PLA					X
20, PLA					X
21, PLA					X
22, PLA			X		X
23, PET			X		X

5.6.2 Metoder til migrationstest

Migrationen af delprøverne til analyser for alle de organiske stoffer blev udført i henhold til EN 71-10: 2005. Delprøver blev migreret med deioniseret vand i forholdet 100 ml simulant til 10 cm² i en time ved 20 °C i end-over-shaker (*Head Over Heels*) med 60 r/min.

Resultaterne for de organiske stoffer er rapporteret i µg/cm² undtagen analyserne udført i henhold til EN 71-11:2005.

Begrundelsen for valget af den metode til migrationstest samt valg af migrationsvæske er, at den danske Miljøstyrelse i 2015 sammenfattede en oversigt over de migrationstest, der var udført de seneste år mht. frigivelse af fem specifikke ftalater i blødt PVC (Miljøstyrelsen, 2015). I rapporten blev det påpeget, at statiske test gav lavere migrationsværdier frem for dynamiske test. I rapporten nævnes den hollandske metode *Head Over Heels*⁹ til brug ved migrationsanalyser. Ved at sammenholde de forskellige analysemetoder og parametre, ses det netop, at *Head-Over-Heels*-metoden er den migrationsmetode, som giver de mest realistiske migrationsrater, og at brugen af vand kan erstatte sved- og spytsimulant. Migrationstestene for de organiske stoffer blev i dette projekt derfor udført ved *Head-Over-Heels*-metoden og vand blev anvendt som alternativ til traditionelle sved- og spytsimulanter i henhold til standard DS/EN 71-10: 2006.

5.6.3 Analysemetoder anvendt til migrationsvæsker

I de følgende afsnit er der oplysninger om de anvendte metoder til analyse af migrationsvæskerne fra de udførte migrationstest.

Stoffer i henhold til EN 71-9 + A1:2007, tabel 2D og 2E

De specifikke stoffer i EN 71-9 + A1:2007, tabel 2D og 3E, blev analyseret i henhold til EN 71-11:2005.

Resultaterne er rapporteret i µg/L migrationsvæske i henhold til standarden.

Acrylsyre og acrylater

Migrationsvæskerne af deioniseret vand blev analyseret direkte ved HPLC med UV-detektion (HPLC/UV), og kvantificeringerne blev udført ud fra kalibreringskurver. Blindprøver af væskerne blev analyseret tilsvarende.

Metodens detektionsgrænse: 2,5 µg/cm²

Detektionsgrænsen er fastsat ud fra laveste kalibreringspunkt.

Acrylonitril

Delprøver på ca. 5 ml af migrationsvæskerne blev tilsat intern standard og analyseret direkte ved SPME med efterfølgende detektion ved kapillargaskromatografi med masseselektiv detektion (GC-MS). Kvantificeringerne blev udført ud fra kalibreringskurver fremstillet i migrationsvæsken.

Blindprøver af væskerne blev analyseret tilsvarende.

Metodens detektionsgrænse: 0,005 µg/cm²

Detektionsgrænsen er fastsat ud fra laveste kalibreringspunkt.

Udvalgte ekstraherbare grundstoffer i henhold til EN 71-3:2013+A1:2014

For grundstofferne blev migration fra emnerne foretaget med migrationsvæske bestående af en saltsyreopløsning. Analyserne for de relevante migrerede grundstoffer i henhold til EN 71-3:2013+A1:2014 blev analyserede ved ICP-MS.

Ekstraherbart krom(III) og krom(VI) analyseres ved HPLC-ICP-MS, hvis der påvises indhold af det totale indhold af krom over grænseværdierne på Cr(III) og Cr(VI) i henhold til EN 71-3:2013+A1:2014.

Ekstraherbart organisk tin analyseres ved GC-MS, hvis der påvises indhold af det totale indhold af tin over grænseværdien for organiske tinforbindelser i henhold til EN 71-3:2013+A1:2014.

Screeningsanalyser ved GC-MS

⁹ (Developed by the Nutrition Research Institute, TNO, The Netherlands)

Som beskrevet tidligere, dækker screeningsanalyserne ved GC-MS et omfattende antal flygtige og semiflygtige organiske stoffer (se yderligere informationer i afsnit 6.4.2.1).

Da indholdet af alle stoffer er beregnet over for den samme interne standard, skal resultaterne fra GC-MS-screeningen betragtes som semikvantitative. Visse af stoffernes responsfaktorer ved analysen ligger tæt på responsfaktoren for den interne standard, mens responsfaktoren for andre ligger langt fra, og vil derfor resultere i en mere usikker bestemmelse af koncentrationen i prøven.

Delprøver på 10 ml af migrationsvæskerne af deioniseret vand blev ekstraheret med 1,5 ml dichlormethan tilsat interne standarder. Ekstraktionen blev foretaget ved mekanisk udrykning i 30 min. Der blev anvendt deutererede interne standarder af DEHP-d₄.

Analyserne af ekstrakterne blev udført ved kapillargaskromatografi med masseselektiv detektion (GC-MS).

Blindprøver af væskerne blev analyseret tilsvarende.

De enkelte stoffer blev identificeret ved sammenligning af de aktuelle masse-spektre med massespektret fra MS NIST-biblioteket (se nærmere info i afsnit 6.4.2.1).

Alle flygtige og semiflygtige organiske stoffer, der er omfattet af metoden, er bestemt semikvantitativt over for responsfaktoren for DEHP-d₄.

Metodens detektionsgrænse er estimeret til 0,005 -0,1 µg/cm² afhængig af de enkelte stoffers responsfaktor.

Alle stoffer, som er påvist over den estimerede detektionsgrænse er rapporteret i µg/cm² af prøven.

5.6.4 Resultater af migrationstest

Resultaterne af de forskellige migrationstest kan ses i Tabel 25 til Tabel 38. Der blev kun påvist niveauer over detektionsgrænsen i to prøver (to resiner, prøve nr. 2 og 3) ved screeningsanalysen for flygtige og semiflygtige organiske stoffer ved GC-MS, se Tabel 36. En sammenfatning af resultaterne kan læses i næste afsnit

Analyser for migration af acrylater

Tabel 25 RESIN printet ved SLA

Enhed: µg/cm ²		Prøvenummer og farve	
Stof	CAS-nr.	2, Sort	3, Klar
Acrylsyre	79-10-7	< 2,5	< 2,5
Methylmetacrylat	80-62-6	< 2,5	< 2,5
Methacrylsyre	79-41-4	< 2,5	< 2,5
n-Butylacrylat	141-32-2	< 2,5	< 2,5
2-ethylhexylacrylat	103-11-7	< 2,5	< 2,5
n-Butylmethacrylat	97-88-1	< 2,5	< 2,5

< Betyder, mindre end den angivne detektionsgrænse.

Analyser for migration af acrylonitril

Tabel 26 ABS printet ved FDM

Enhed: µg/cm ²		Prøvenummer og farve				
Stof	CAS-nr.	6, Lyseblå	10, Sort	12, Blå	13, Sort	14, Hvid
Acrylonitril	107-13-1	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005

< Betyder mindre end den angivne detektionsgrænse.

Analyser for monomerer og solventer i henhold til EN71-9, tabel 2D og 2E samt EN71-10 og EN71-11

Tabel 27 RESIN printet ved SLA - EN71-9, tabel 2D

Enhed: mg/L		Prøvenummer og farve		Grænseværdier *
Stof	CAS-nr.	1, Hvid	2, Sort	
Acrylamid	79-06-1	< 0,02	< 0,02	0,02
Bisphenol A	80-05-7	< 0,05	< 0,05	0,1
Formaldehyd	50-00-0	< 0,5	< 0,5	2,5
Phenol	108-95-2	< 1	< 1	15
Styren	100-42-4	< 0,5	< 0,5	0,75

Tabel 28 RESIN printet ved SLA - EN71-9, tabel 2E

Enhed: mg/L		Prøvenummer og farve		Grænseværdier *
Stof	CAS-nr.	1, Hvid	2, Sort	
Trichlorethylen	79-01-6	< 0,02	< 0,02	0,02
Dichlormethan	75-09-2	< 0,01	< 0,01	0,06
2-Methoxyethylacetat	110-49-6	< 0,05	< 0,05	0,5 (total)
2-Ethoxyethanol	110-80-5	< 0,05	< 0,05	
2-Ethoxyethylacetat	111-15-9	< 0,05	< 0,05	
Bis(2-methoxyethyl)-ether	111-96-6	< 0,05	< 0,05	
2-Methoxypropylacetat	70657-70-4	< 0,05	< 0,05	5
Methanol	67-56-1	< 0,2	< 0,2	
Nitrobenzen	98-95-3	< 0,02	< 0,02	
Cyclohexanon	108-94-1	< 1	< 1	
3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexen-1-on	78-59-1	< 0,5	< 0,5	3
Toluen	108-88-3	< 0,1	< 0,1	2
Ethylbenzen	100-41-4	< 0,1	< 0,1	1
Xylen (alle isomerer)	Flere	< 2	< 2	2 (total)

* Grænseværdier i henhold til EN71-9.

< Betyder mindre end den angivne detektionsgrænse.

Tabel 29 ABS printet ved FDM - EN71-9, tabel 2D

Enhed: mg/L		Prøvenummer og farve				Grænseværdier*
Stof	CAS-nr.	8, Hvid	9, Rød	10, Sort	13, Sort	
Acrylamid	79-06-1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,02
Bisphenol A	80-05-7	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,1
Formaldehyd	50-00-0	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	2,5
Phenol	108-95-2	< 1	< 1	< 1	< 1	15
Styren	100-42-4	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,75

Tabel 30 ABS printet ved FDM - EN71-9, tabel 2E

Enhed: mg/L		Prøvenummer og farve				Grænseværdier*
Stof	CAS-nr.	8, Hvid	9, Rød	10, Sort	13, Sort	
Trichlorethylen	79-01-6	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,02
Dichlormethan	75-09-2	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,06
2-Methoxyethylacetat	110-49-6	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,5 (total)
2-Ethoxyethanol	110-80-5	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
2-Ethoxyethylacetat	111-15-9	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
Bis(2-methoxyethyl)-ether	111-96-6	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
2-Methoxypropylacetat	70657-70-4	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
Methanol	67-56-1	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	5
Nitrobenzen	98-95-3	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,02
Cyclohexanon	108-94-1	< 1	< 1	< 1	< 1	46
3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexen-1-on	78-59-1	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	3
Toluen	108-88-3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	2
Ethylbenzen	100-41-4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	1
Xylen (alle isomerer)	Flere	< 2	< 2	< 2	< 2	2 (total)

* Grænseværdier i henhold til EN71-9.

< Betyder mindre end den angivne detektionsgrænse.

Tabel 31 ABS printet ved FDM - EN71-9, tabel 2D

Enhed: mg/L		Prøvenummer og farve			Grænseværdier*
Stof	CAS-nr.	14, Hvid	17, Blå	18, Rød	
Acrylamid	79-06-1	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,02
Bisphenol A	80-05-7	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,1
Formaldehyd	50-00-0	< 0,5	< 0,5	< 0,5	2,5
Phenol	108-95-2	< 1	< 1	< 1	15
Styren	100-42-4	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,75

Tabel 32 ABS printet ved FDM - EN71-9, tabel 2E

Enhed: mg/L		Prøvenummer og farve			Grænseværdier*
Stof	CAS-nr.	14, Hvid	17, Blå	18, Rød	
Trichlorethylen	79-01-6	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,02
Dichlormethan	75-09-2	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,06
2-Methoxyethylacetat	110-49-6	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,5 (total)
2-Ethoxyethanol	110-80-5	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
2-Ethoxyethylacetat	111-15-9	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
Bis(2-methoxyethyl)-ether	111-96-6	< 0,05	< 0,05	< 0,05	
2-Methoxypropylacetat	70657-70-4	< 0,05	< 0,05	< 0,05	

Methanol	67-56-1	< 0,2	< 0,2	< 0,2	5
Nitrobenzen	98-95-3	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,02
Cyclohexanon	108-94-1	< 1	< 1	< 1	46
3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexen-1-on	78-59-1	< 0,5	< 0,5	< 0,5	3
Toluen	108-88-3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	2
Ethylbenzen	100-41-4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	1
Xylen (alle isomerer)	Flere	< 2	< 2	< 2	2 (total)

* Grænseværdier i henhold til EN71-9.

< Betyder mindre end den angivne detektionsgrænse.

Analyser for migration af udvalgte grundstoffer i henhold til EN71-3

Tabel 33 RESIN printet ved SLA

Enhed: mg/kg	Prøvenummer og farve		Grænseværdi*
	2, Sort	3, Klar	
Ekstraherbare grundstoffer			
Ekstraherbar Bly (Pb)	< 10	< 10	160
Ekstraherbar Antimon (Sb)	< 10	< 10	560
Ekstraherbar Arsen (As)	< 5	< 5	47
Ekstraherbar Barium (Ba)	< 50	< 50	18750
Ekstraherbar Cadmium (Cd)	< 1	< 1	17
Ekstraherbar Kviksølv (Hg)	< 10	< 10	94
Ekstraherbar Selen (Se)	< 10	< 10	460
Ekstraherbar Bor (B)	< 50	< 50	15000
Ekstraherbar Kobolt (Co)	< 10	< 10	130
Ekstraherbar Mangan (Mn)	< 50	< 50	15000
Ekstraherbar Strontium (Sr)	< 50	< 50	56000
Ekstraherbar Zink (Zn)	< 50	< 50	46000
Ekstraherbar Kobber (Cu)	< 50	< 50	7700
Ekstraherbar Aluminium (Al)	< 50	< 50	70000
Ekstraherbar Nikkel (Ni)	< 10	< 10	930
Ekstraherbar Tin (Sn)	< 50	< 50	180000
Ekstraherbar Organisk Tin#1	< 0,2	< 0,2	12
Ekstraherbar Chrom#2	< 0,02	< 0,02	-
Ekstraherbar Chrom(III) (Cr III)	-	-	460
Ekstraherbar Chrom(VI) (Cr VI)	-	-	0,2

* Grænseværdier i henhold til EU direktiv 2009/48/EC med ændringer, kategori III (afskrabet legetøjsmateriale)

< Betyder mindre end den angivne detektionsgrænse.

#1: Migrationen af organisk tin angivet som tributyl tin.

#2: Hvis migrationen af total Chrom er under grænseværdien for Chrom(VI), kan det udledes, at materialet overholder kravene for både Chrom(III) og Chrom(VI).

- Ikke analyseret.

Tabel 34 PLA printet ved FDM

Enhed: mg/kg	Prøvenummer og farve			Grænseværdi*
	18, Rød	19, Sort	20, Translucent	
Ekstraherbare grundstoffer				
Ekstraherbar Bly (Pb)	< 10	< 10	< 10	160
Ekstraherbar Antimon (Sb)	< 10	< 10	< 10	560
Ekstraherbar Arsen (As)	< 5	< 5	< 5	47
Ekstraherbar Barium (Ba)	< 50	< 50	< 50	18750
Ekstraherbar Cadmium (Cd)	< 1	< 1	< 1	17
Ekstraherbar Kviksølv (Hg)	< 10	< 10	< 10	94
Ekstraherbar Selen (Se)	< 10	< 10	< 10	460
Ekstraherbar Bor (B)	< 50	< 50	< 50	15000
Ekstraherbar Kobolt (Co)	< 10	< 10	< 10	130
Ekstraherbar Mangan (Mn)	< 50	< 50	< 50	15000
Ekstraherbar Strontium (Sr)	< 50	< 50	< 50	56000
Ekstraherbar Zink (Zn)	< 50	< 50	< 50	46000
Ekstraherbar Kobber (Cu)	< 50	< 50	< 50	7700
Ekstraherbar Aluminium (Al)	< 50	< 50	< 50	70000
Ekstraherbar Nikkel (Ni)	< 10	< 10	< 10	930
Ekstraherbar Tin (Sn)	< 50	< 50	< 50	180000
Ekstraherbar Organisk Tin#1	< 0,2	< 0,2	< 0,2	12
Ekstraherbar Chrom#2	< 0,02	< 0,02	< 0,02	-
Ekstraherbar Chrom(III) (Cr III)	-	-	-	460
Ekstraherbar Chrom(VI) (Cr VI)	-	-	-	0,2

* Grænseværdier i henhold til EU direktiv 2009/48/EC med ændringer, kategori III (afskrabt legetøjsmateriale)

< Betyder mindre end den angivne detektionsgrænse.

#1: Migrationen af organisk tin angivet som tributyl tin.

#2: Hvis migrationen af total Chrom er under grænseværdien for Chrom(VI), kan det udledes, at materialet overholder kravene for både Chrom(III) og Chrom(VI).

- Ikke analyseret.

Tabel 35 PLA printet ved FDM

Enhed: mg/kg	Prøvenummer og farve			Grænseværdi*
	21, Sort	22, Sort	23, Orange	
Ekstraherbare grundstoffer				
Ekstraherbar Bly (Pb)	< 10	< 10	< 10	160
Ekstraherbar Antimon (Sb)	< 10	< 10	< 10	560
Ekstraherbar Arsen (As)	< 5	< 5	< 5	47
Ekstraherbar Barium (Ba)	< 50	< 50	< 50	18750
Ekstraherbar Cadmium (Cd)	< 1	< 1	< 1	17
Ekstraherbar Kviksølv (Hg)	< 10	< 10	< 10	94
Ekstraherbar Selen (Se)	< 10	< 10	< 10	460
Ekstraherbar Bor (B)	< 50	< 50	< 50	15000
Ekstraherbar Kobolt (Co)	< 10	< 10	< 10	130
Ekstraherbar Mangan (Mn)	< 50	< 50	< 50	15000
Ekstraherbar Strontium (Sr)	< 50	< 50	< 50	56000
Ekstraherbar Zink (Zn)	< 50	< 50	< 50	46000
Ekstraherbar Kobber (Cu)	< 50	< 50	< 50	7700
Ekstraherbar Aluminium (Al)	< 50	< 50	< 50	70000

Ekstraherbar Nikkel (Ni)	< 10	< 10	< 10	930
Ekstraherbar Tin (Sn)	< 50	< 50	< 50	180000
Ekstraherbar Organisk Tin#1	< 0,2	< 0,2	< 0,2	12
Ekstraherbar Chrom#2	< 0,02	< 0,02	< 0,02	-
Ekstraherbar Chrom(III) (Cr III)	-	-	-	460
Ekstraherbar Chrom(VI) (Cr VI)	-	-	-	0,2

* Grænseværdier i henhold til EU direktiv 2009/48/EC med ændringer, kategori III (afskrabet legetøjsmateriale)

< Betyder mindre end den angivne detektionsgrænse.

#1: Migrationen af organisk tin angivet som tributyl tin.

#2: Hvis migrationen af total Chrom er under grænseværdien for Chrom(VI), kan det udledes, at materialet overholder kravene for både Chrom(III) og Chrom(VI).

- Ikke analyseret.

Screeningsanalyser af migrationsvæsker ved GC-MS

Stofferne er rapporteret efter stigende retentionstid

Tabel 36 RESIN printet ved SLA

Enhed: µg/cm ²			Prøvenummer og farve		
Stof	CAS-nr.	Hitrates %	1, Hvid	2, Sort	3, Klar
Cyclohexanon	108-91-1	59	i.p.	0,01	i.p.
2-Hydroxyethyl-methacrylat	868-77-9	76	i.p.	0,07	0,08
2-Hydroxypropyl-methacrylat	923-26-2	71	i.p.	0,17	i.p.
Monomethyl-tri-(1,2-propylenglycol)-ether	-	35	i.p.	0,02	i.p.
2,4,6-Trimethyl-1,3-cyclohexandion	20990-16-3	8,2	i.p.	0,01	i.p.
2-Ethyl-cycloheptanon	3183-41-3	11	i.p.	0,02	i.p.
Tetra(ethylenglycol)-diacrylat	17831-71-9	51	i.p.	0,07	i.p.
Isophorondiisocyanat	4098-71-9	87	i.p.	i.p.	0,02
(1-Hydroxycyclohexyl)-phenylketon	947-19-3	98	i.p.	0,35	0,04

i.p. betyder, at stoffet ikke er påvist over metodens detektionsgrænse.

Tabel 37 ABS printet ved FDM

Enhed: µg/cm ²			Prøvenummer og farve				
Stof	CAS-nr.	Hitrates %	6, Lyseblå	10, Sort	12, Blå	13, Sort	14, Hvid
Flygtige og semiflygtige organiske stoffer	-	-	i.p.	i.p.	i.p.	i.p.	i.p.

i.p. betyder, at stoffet ikke er påvist over metodens detektionsgrænse

Tabel 38 PLA printet ved FDM

Enhed: µg/cm ²			Prøvenummer og farve			
Stof	CAS-nr.	Hitrates %	17, Blå	18, Rød	22, Sort	23, Orange
Flygtige og semiflygtige organiske stoffer	-	-	i.p.	i.p.	i.p.	i.p.

i.p. betyder, at stoffet ikke er påvist over metodens detektionsgrænse

5.6.5 Sammenfatning af resultater for migrationstest

Migration af acrylsyre og acrylater,

Der kunne ikke påvises migration af acrylsyre, methylmetacrylat, methacrylsyre, n-butylacrylat, 2-ethylhexylacrylat eller n-butylmethacrylat i de to undersøgte prøver af 3D-printmaterialer af resin (prøve 2 og 3). Se Tabel 25.

Migration af acrylonitril

Der kunne ikke påvises migration af acrylonitril fra nogen af de 5 udvalgte 3D-printmaterialer af ABS (prøve 6, 10, 12, 13 og 14). Se Tabel 26.

Migration af stoffer i henhold til DS/EN 71-9 + A1:2007, 2D og 2E

Der kunne ikke påvises migration af nogen af de 5 stoffer omfattet af 2D, og heller ikke af de 14 stoffer omfattet af 2E i nogen af de undersøgte 3D-printmaterialer af resin, ABS og PLA. Se Tabel 27 til Tabel 32.

Migration af metaller i henhold til DS/EN 71-3:2013+A1:2014

Der er ikke påvist migration af nogen af de stoffer, der er omfattet af metoden, i de 8 undersøgte 3D-printmaterialer af resin, ABS og PLA.

Det påviste indhold af primært tin samt krom og tin i en af prøverne migrerer således ikke til den anvendte migrationsvæske i henhold til standard EN 71-3. Se Tabel 33 til Tabel 35.

Migration af flygtige og semiflygtige organiske stoffer (VOC og SVOC)

Af de 12 undersøgte 3D-printmaterialer er der kun påvist migration af stoffer til migrationsvæske fra 2 af prøverne, og dette er de 2 resiner, der er baseret på methacrylerede oligomerer og monomerer (prøve 2 og 3). Den sorte resin, prøve 2, migrerer flere stoffer end prøve 3, der er en klar resin. Tre af stofferne er methacrylater, som kan stamme fra polymeren. Funktionen af de resterende stoffer kendes ikke. Se Tabel 36.

For de øvrige 3D-printmaterialer kunne der ikke påvises stoffer i migrationsvæske. Ingen af de påviste stoffer fra indholdsanalyserne fra den indledende screening ved GC-MS kunne således påvises i migrationsvæske i 10 ud af de 12 undersøgte 3D-printmaterialer. Se Tabel 37 og Tabel 38.

6. Eksponeringsvurdering

6.1 Scenarie for eksponering ved printning

Som angivet i afsnit 4.1 vil der ved eksponeringsvurdering af et printscenarie for private forbrugere tages udgangspunkt i brug af en 3D-printer i et rum på 20 m^3 (dvs. et rum på ca. 8 m^2) med en udluftning på 0,5 gang per time, idet et sådant "standardrum" har været anvendt i forbindelse med eksponeringsvurderinger og risikovurderinger i andre af Miljøstyrelsens projekter (Miljøstyrelsen hhv. 2006, 2016a, 2016b). For almindeligt ophold i printerrummet regnes med en eksponeringstid på 4 timer, da dette ud fra referencerne i tabel 1 må anses som værende den øvre grænse for varigheden af en printproces. For en kortvarig eksponering med spidskoncentrationer ved ophold tæt på selve printprocessen regnes med en eksponeringstid på 15 minutters varighed.

Ved estimering af eksponeringsniveauerne for partikler og flygtige stoffer for dette scenarie tages der udgangspunkt i data diskuteret i kapitel 4. Som udgangspunkt vil der blive anvendt data fra den form for printning, der har medført højest emission af de konkrete stoffer for dermed at opnå en slags worst case-scenarier for eksponering.

6.1.1 Eksponering for partikler

6.1.1.1 Partikelantal, ultrafine partikler

I forbindelse med gennemgang af data i tabel 1 og med særlig fokus på data angivet af Azami et al. (2016) og Stephens et al. (2013) er det i afsnit 4.1.1. vurderet, at der i et rum på 20 m^3 med et luftskifte på 0,5 gange i timen kan opnås et gennemsnitligt eksponeringsniveau i forbindelse med printning i ABS på $130.500\text{ ultrafine partikler/cm}^3$. Dette niveau anvendes som et worst case-eksponeringsniveau over 4 timer.

Som kortvarige spidskoncentrationer tæt på printprocessen anvendes data fra Kim et al. (2015) der i forbindelse med ABS printning målte et partikelniveau på op til $3,4 \times 10^6\text{ ultrafine partikler/cm}^3$ (kontinueret måleresultat, dvs. løbende øjebliksvisning af koncentrationen i luften). Denne værdi anvendes som worst case for en kortvarig 15 minutters eksponering.

6.1.1.2 Partikelmasse

Som diskuteret i afsnit 4.1.1 kan der på baggrund af de målte massebaserede partikelniveauer i undersøgelsen af Kim et al. (2015) opnås en worst case 4 timers eksponering i forbindelse med printning med ABS på $7,1\text{ }\mu\text{g partikelmasse/m}^3$ (målt som partikler mindre end 420 nm i diameter). Niveauet blev beregnet ved at skalere det målte niveau på $142\text{ }\mu\text{g/m}^3$ i 1 m^3 til et rum på 20 m^3 .

Som kortvarige (15 minutter) spidskoncentrationer tæt på printprocessen anvendes ligeledes data fra Kim et al. (2015) der i forbindelse med PLA printning målte et partikelniveau $142\text{ }\mu\text{g partikelmasse/m}^3$ (målt som partikler mindre end 420 nm i diameter). Her anvendes målingen på $142\text{ }\mu\text{g/m}^3$ direkte til et kortidsscenario (15 minutter), hvor brugeren sidder tæt ved og studerer printningen.

6.1.2 Eksponering for flygtige kemiske stoffer

For de enkelte stoffer kan de højst opnåelige eksponeringsniveauer (ligevægtskoncentrationen) beregnes ud fra emissionshastighederne for stofferne angivet i Tabel 6. Til beregningen anvendes ligningen anført i afsnit 4.1.2.

$$C_{VOC,print} (\mu g/m^3) = E_{VOC} (\mu g/min) / (V (m^3) \times \lambda (min^{-1}))$$

$C_{VOC,print}$: koncentrationen i rummet

E_{VOC} : emissionshastighed ($\mu g/min$) fra printeren

V : testkammer volumen ($20 m^3$)

λ : luftskifte (0,5 per time sv.t. 0,0083 per minut)

Fx kan der for caprolactan med en emissionshastighed på $183 \mu g/min$ beregnes følgende ligevægtskoncentration:

$$C_{VOC,print} (\mu g/m^3) = 183 \mu g/min / (20 m^3 \times 0,083 min^{-1}) = 1102 \mu g/m^3$$

Tilsvarende beregnes koncentrationen for alle de øvrige stoffer ud fra de emissionshastigheder, der er angivet i litteraturen, se Tabel 6.

De målte koncentrationer angivet i Tabel 6 anvendes endvidere som estimater for spidskoncentrationerne, idet koncentrationerne af de emitterede stoffer er målt i forholdsvis små testkamre og således tilnærmelsesvis kan anvendes som et koncentrationsniveau, der kan opnås, hvis man opholder sig tæt ved printprocessen. Tabel 39 angiver således de beregnede gennemsnitsniveauer over 4 timer i brugerscenariet, samt de målte koncentrationer, der anses at beskrive kortvarige spidskoncentrationer.

Tabel 39 Beregnede ligevægtskoncentrationer (højest opnåelige koncentrationer) over 4 timer og estimerede spidskoncentrationer ved printning (baseret på data i Tabel 6).

Emitteret stof	Emissions- hastighed	Estimeret Gennemsnitsniveau 4 timer $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Kortvarig spidskoncen- tration tæt på kilden $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	Evoc $\mu\text{g}/\text{min}$		
Caprolactam / Nylon	183	1102	3078
Eddikesyre / ABS	6,2	37	110
Styren / ABS	113	681	2479
Laktid / PLA	5	30	89
Isopropylpalmitat / ABS	9,4	57	207
Chlormethylmethyl sulfide / PLA	7,3	44	186
Ethylbenzen / polystyren	5,0	30	54
Acetophenon / ABS	7,5	45	164
Propylenglycol / ABS	7,3	44	186
Tetrachlorethylen / ABS	5,5	33	130
Decan / ABS	5,8	35	128
Heptamethylnonan / ABS	7,3	44	123
Fluoranthren / ABS	0,00038	0,002	0,0017
Pyren / ABS	0,002	0,012	0,009
Methylmetacrylat / PLA	6,5	39	290
Formaldehyd / ABS / PLA)			82 / 191
Acetaldehyd / ABS / PLA			58 / 54
Isovaleraldehyd / ABS / PLA			320 / 95

6.2 Scenarie for eksponering som følge af migration fra printet emne

Ved vurdering af eksponering for de migrerende stoffer vil det i første omgang være mest konservativt at tage udgangspunkt i scenarie 1 beskrevet i afsnit 4.2, idet dette scenarie med et krus som udgangspunkt vil medføre den største eksponering.

For at kunne overføre data fra de udførte migrationstests, der blev udført med vand ved 20 °C ved en varighed af 1 time, udvælges et scenarie, hvor et barn på 1 år drikker letmælk af kruset. Ifølge Sundhedsstyrelsen bør et 1 år gammelt barn maksimalt drikke 500 ml mælk per dag (Sundhedsstyrelsen 2016). Det antages, at den daglige mængde mælk fordeles på 3 portioner af 170 ml, og at opholdstiden af mælken i kruset er 1 time inden det drikkes. Der må anses at være en vis usikkerhed ved at anvende migrationsdata baseret på vand overfor letmælk som indeholder 1,5 % fedt, og det må formodes, at migrationen af organiske stoffer fra kruset kan være en smule større i letmælk end i 100% vand.

Som angivet i afsnit 4.2 kan den orale eksponering beregnes ud fra følgende:

$$D_{oral} \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{kg lgv}} \right] = \frac{\text{migration} \left[\frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2 \text{tid}} \right] * \text{tid} * \text{produktareal} [\text{cm}^2]}{\text{legemsvægt} [\text{kg}]}$$

Hvor

D_{oral} : barnets eksponering ($\mu\text{g}/\text{kg lgv}$)

Migration: mængden af kemisk stof der migrerer ud af plasten ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$ /time).

Produktets areal:

Hvis et cylindrisk krus har en diameter på 7,5 cm, skal det fyldes 4,2 cm for at rumme 170 ml. Arealet hvorfra stoffer kan migrere kan beregnes til: Bund: 44 cm², Sider: 99 cm² (dvs. i alt 143 cm²)

Tid: fødevarens opholdstid i kruset. Denne sættes til 3 x1 time idet, der antages at de tre fødevarerportioner opholder sig 1 time i kruset før indtagelse (migrationen i kapitel 5 blev målt over 1 time).

Legemsvægt: barn 1 år: 8,7 kg (NMR 2012).

I forbindelse med analyser af migrationen af kemiske stoffer fra de printede emner (kapitel 5) blev der ikke fundet migration af nogle af de metaller, der blev analyseret for i en mængde der kunne detekteres. Kun i migrationstest af 2 ud af 12 prøver kunne der detekteres semiflygtige og flygtige organiske kemikalier. I prøven med størst migration (se Tabel 40) blev der således fundet, at der forekom migration af de kemiske stoffer i intervallet fra 0,01 til 0,35 µg/cm².

Tabel 40 Migration fra resin printet ved SLA

Stof	CAS-nr.	Sort resin
Cyclohexanon	108-91-1	0,01
2-Hydroxyethylmethacrylat	868-77-9	0,07
2-Hydroxypropylmethacrylat	923-26-2	0,17
Monomethyl-tri-(1,2-propyleneglycol)-ether	-	0,02
2,4,6-Trimethyl-1,3-cyclohexandion	20990-16-3	0,01
2-Ethylcycloheptanon	3183-41-3	0,02
Tetra (ethylenglycol)-diacrylat	17831-71-9	0,07
(1-Hydroxycyclohexyl)-phenylketon	947-19-3	0,35

Migrationstesten blev foretaget over en time og størst migration på 0,35 µg/cm²/t blev fundet for 1-hydroxycyclohexylphenylketon, mens næsthøjeste migration på i alt 0,31 µg/cm²/t blev fundet for summen af acrylater (dvs. 2-hydroxyethylmethacrylat + 2-Hydroxypropylmethacrylat + tetra(ethylenglycol)diacrylat).

For 1-hydroxycyclohexylphenylketon kan eksponeringen beregnes til:

$$D_{oral} \left[\frac{\mu g}{kg \text{ lgv}} \right] = \frac{0,35 \frac{\mu g}{cm^2 t} * 3x1 \text{ t} * 143 [cm^2]}{8,7 [kg]}$$

$$D_{oral} \left[\frac{\mu g}{kg \text{ lgv}} \right] = 17 \mu g/kg/d$$

For summen af acrylater med en migrationshastighed på 0,31 µg/cm² kan eksponeringen tilsvarende beregnes til 15 µg/kg/d.

7. Fare- og risikovurdering

7.1 Farevurdering

Som udgangspunkt for farevurderingen er der for de enkelte stoffer samlet relevante data i forhold til:

- Stofnavn og CAS-nr.
- CLP-klassificering.
- Kandidatstof under REACH.
- Indsamling af viden om evt. grænseværdier i inde-/udeluft eller andre relevante grænseværdier, fx DNEL-værdier (fx WHO-grænseværdier i indeluft og udeluft), DNEL-værdier vurderet af ECHA's Risikovurderingskomité eller relevante værdier fra andre ekspertvurderinger (fx EU's videnskabelige komitéer eller US EPA's IRIS vurderinger).
- Relevante data fra evt. REACH-registreringer.
- evt. kendskab til øvrige relevant kilder for stofferne.

På baggrund af de indsamlede data vurderes stofferne, og der angives et tolerabelt eksponeringsniveau (en DNEL-værdi) for stofferne.

7.1.1 Partikler

Der foreligger ikke umiddelbart data, der belyser den sundhedsmæssige betydning af indånding af partikler dannet ved 3D-printprocessen. Som det fremgår af analyserne i kapitel 5 består printmaterialet af uopløseligt materiale, hvilket bl.a. understøttes af, at der kun opløses uhyre begrænsede mængder af stofferne i migrationstestene. Således må partiklerne fra disse printmaterialer opfattes som værende kemisk stabile og inerte. Vurderingen af partiklerne kan derfor tage udgangspunkt i den øgede viden, der i de senere år er fremkommet i forbindelse med indånding af kemisk stabile og biopersistente nanopartikler.

Mht. et tolerabelt *massebaseret eksponeringsniveau* har man inden for arbejdsmiljøområdet estimeret grænseværdier i arbejdsmiljøet for kemisk inerte og biopersistente nanopartikler (dvs. partikler under 100 nm i diameter) (BAuA 2015).

Det første tegn på skadelige effekter ved indånding af kemisk inerte partikler er fremkaldelse af betændelsestilstande i lungerne. Mht. indånding af nanopartikler vurderes disse (p.g.a. deres relativt store overfladeareal, der kan komme i kontakt med lungeslimhinden) at være mere potente end større partikler. Baseret på en samlet analyse af en række dyreeksperimentelle undersøgelser med biopersistente nanopartikler har BAuA (2015) således udarbejdet et forslag til grænseværdi i arbejdsmiljøet på $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Grænseværdien på $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i arbejdsmiljøet er foreslået på baggrund af den samlede deponering af partikler i lungerne over en arbejdsdag på 8 timer. For en 4 timers eksponering, som er scenariet for 3D-printning ville værdien således være på $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$. BAuA (2015) har imidlertid ikke anvendt en usikkerhedsfaktor for forskelle i befolkningens følsomhed, hvor man i forbindelse med beskyttelse af forbrugere sædvanligvis anvender en usikkerhedsfaktor på 10. Ved at anvende en usikkerhedsfaktor på 10 opnås et foreløbigt skøn for en tolerabel eksponeringsværdi på $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for biopersistente nanopartikler ved 3D-printning i en 4 timers periode.

Omend dette udgangspunkt er usikkert i forhold til den givne problemstilling vedrørende ultrafine partikler/ nanopartikler fra 3D-printprocesser, skønnes det dog at kunne anvendes i forbindelse med en foreløbig risikovurdering.

Da viden om den sundhedsmæssige betydning af partikelantallet, dvs. antallet af ultrafine partikler i luften, endnu er for begrænset foreligger der ikke forslag til grænseværdier i luften fra nogen organisationer eller ekspertkomitéer (Miljøstyrelsen 2016e). Det er derfor ikke muligt at anføre et konkret tolerabelt eksponeringsniveau for partikelantallet i luften.

7.1.2 Sundhedsmæssig screening af afgangsstoffer

I forbindelse med en sundhedsmæssig screening for de mest betænkelige afgangsstoffer lægges vægt på stofferne angivet i Tabel 39 samt viden om stoffernes sundhedsmæssige klassificering, samt hvorvidt der er etableret tolerable eksponeringsniveauer for stofferne fx i forbindelse med indhold i ude- og indemiljø.

Data vedrørende EU-harmoniseret fareklassificering er søgt på ECHA's hjemmeside <http://echa.europa.eu/>.

Data vedrørende tolerable afgangskoncentrationer til indeklimaet (EU fastsatte LCI-værdier, Lowest Concentration of Interest) er fundet på http://www.eu-lci.org/EU-LCI_Website/EU-LCI_Values.html. Konkret vurdering af en række enkeltstoffer er foretaget i rapporten "Harmonisation framework for health based *evaluation of indoor emissions from construction products in the European Union using the EU-LCI concept*" fra Joint Research Centre/ EU-Kommissionen (JRC/EU-Commission 2013).

En LCI-værdi angiver det øvre niveau for afgasning af et kemisk stof til indeklimaet, der ikke anses at medføre nogen sundhedsmæssig risiko. Da LCI-værdierne er beregnet på tilsvarende måde, som der beregnes DNEL-værdier for befolkningen og forbrugere under REACH, anses det relevant at anvende de numeriske værdier for LCI-værdierne som tolerable eksponeringsniveauer (DNEL) for befolkningen.

Derudover er der anvendt data og vurderinger fra Miljøstyrelsens projekter "Kortlægning og risikovurdering af toluen og andre neurotoksiske stoffer i børneværelset" (Miljøstyrelsen, 2016a) og "Kortlægning og risikovurdering af kemiske stoffer i gulvtæpper" (Miljøstyrelsen, 2016b), der beskriver og vurderer flere af de stoffer, der er angivet i Tabel 39.

I forbindelse med REACH-reguleringen er der i kemikalieagenturets database angivet en række ekstra data for kandidatliste stoffer (Substances of Very High Concern, SVHC- stoffer). Ingen af de oplyste stoffer i forbindelse med emission Tabel 39 og migration fra 3D-printmateriale (Tabel 40) er dog udpeget som kandidatlistestof.

Tabel 41 angiver stoffernes fareklassificering (dvs. stoffernes sundhedsskadelige egenskaber) samt de identificerede tolerable eksponeringsniveauer for stofferne.

Tabel 41 Emitterede stoffer ved 3D-printning, deres fareklassificering og tolerable eksponeringsniveauer

Emitteret stof/ CAS-nr.	Harmoniseret EU- klassificering	Tolerable eksponeringsniveauer/ EU LCI-værdier som 24-timers værdi (kritisk effekt) $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Tolerable eksponeringsniveauer i dette projekt 4 timer / 15 minutter $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Caprolactam 105-60-2 (Nylon)	Acute Tox.4 H332 Acute Tox.4 H302 STOT SE3 H335 Skin Irrit.2 H315 Eye Irrit.2 H319	300 (irritation)	300 / 300
Eddikesyre** 64-19-7 (ABS)	SkinCorr.1A H314	300** (irritation)	300 / 300
Styren 100-42-5 (ABS)	Repr.2 H361d Acute Tox4 H332 STOT RE1 H372 Skin Irrit2 H315 Eye Irrit2 H319	250 (neurtoksicitet)	1500 / -
Laktid 4511-42-6 (PLA)	Ingen CLH	-	
Isopropylpalmitat 142-91-6 (ABS)	Ingen CLH	-	
Chlormethyl- methylsulfid 2373-51-5 (PLA)	Ingen CLH	-	
Ethylbenzen 100-41-4 (polystyren)	Acute Tox.4 H332 Asp. Tox.1 H304 STOT RE 2 H373	850 (neurtoksicitet)	5100 / -
Acetophenon 98-86-2 (ABS)	Acute Tox.4 H302 Eye Irrit.2 H319	490 (irritation)	490 / 490
Propylenglycol 57-55-6 (ABS)	Ingen CLH	-	
Tetrachlorethylen 127-18-4 (ABS)	Carc.2 H351	10* (levertoksicitet; kræft)	60 / -
Decan 124-18-5 (ABS)	Ingen CLH	-	
Heptamethyl- nonan	Ingen CLH	-	

4390-04-9 (ABS)			
Fluoranthren 206-44-0 (ABS)	Ingen CLH	-	
Pyren 129-00-0 (ABS)	Ingen CLH	-	
Methylmetacrylat 80-62-6 (PLA)	STOT SE3 H335 Skin Irrit.2 H315 Skin Sens.1 H317	110 (general værdi for acrylsyreestere,irritation)	110 / 110
Formaldehyd 50-00-0 (PLA)	Carc.1B H350 Muta.2 H341 Acute Tox.3 H331 Acute Tox.3 H311 Acute Tox.3 H301 SkinCorr.1B H314 Skin Sens.1 H317	100* (irritation)	100 / 100
Acetaldehyd 75-07-0 (ABS)	Carc.2 H351 STOT SE3 H335 Eye Irrit.2 H319	1200 (Irritation)	1200 / 1200
Isovaleraldehyd 590-86-3 (ABS)	Ingen CLH	800 (værdi for pentanal, Irritation)	800 / 800

http://www.eu-ici.org/EU-LCI_Website/EU-LCI_Values.html og JRC/EU-Commission (2013)* B-værdi (Miljøstyrelsen, 2016c. Vejledning om B-værdier)

** Miljøstyrelsen, 2016b

Det ses, at for ca. halvdelen af stofferne, er der EU-harmoniserede klassificering og/eller oplysninger om tolerable eksponeringsniveauer.

Det ses af tabellen, at de fleste stoffer med klassificering er klassificeret som enten ætsende (Skin Corr 1A/B), eller hud-/øjen- eller luftvejsirriterende (Skin Irrit.2; Eye Irrit.2; STOT RE3 H335). Dette vil typisk være effekter der vil være afgørende for beregning af den tolerable koncentration i luften for at beskytte luftveje og øjne mod irritationseffekter. Dette gælder for stofferne formaldehyd og acetaldehyd, der endvidere er klassificeret som kræftfremkaldende, men hvor irritation og vævstoksiske effekter, der forekommer ved lavere eksponeringsniveauer, vurderes mest kritisk og en forudsætning for en evt. senere udvikling af tumorer (Miljøstyrelsen, 2016b).

For stoffer med irritationseffekter som de mest kritiske effekter bør de tolerable eksponeringsniveauer, der er anført for stofferne overholdes for både for 4 timers og kortere tids eksponering, idet irritationseffekter typisk ikke er afhængige af varigheden af eksponeringen, men mere af det konkrete eksponeringsniveau.

For stofferne styren, ethylbenzen og tetrachlorethylen, hvor det ikke er de akutte irritations-effekter, der udgør de kritiske effekter, men derimod neurotoksiske, reproduktionstoksiske og kræftfremkaldende effekter er de tolerable eksponeringsniveauer beregnet ud fra 24 timers eksponering, dvs. den samlede dosis der opnås over 24 timer. Såfremt eksponeringsvarigheden kun er 4 timer vil det tolerable eksponeringsniveau i denne periode kunne justeres med en faktor $24t / 4t$ sv.t. en faktor 6 i forhold til 24 timers niveauet.

De tolerable eksponeringsniveauer over 4 timer kan således beregnes til:

$$\text{Styren:} \quad 6 \times 250 \mu\text{g}/\text{m}^3 = 1500 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

$$\text{Ethylbenzen:} \quad 6 \times 850 \mu\text{g}/\text{m}^3 = 5100 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

$$\text{Tetrachlorethylen:} \quad 6 \times 10 \mu\text{g}/\text{m}^3 = 60 \mu\text{g}/\text{m}^3$$

For nedenstående afgasningsstoffer er der hverken fundet harmoniseret klassificering eller tolerabelt eksponeringsniveau:

Laktid

Isopropylpalmitat

Chlormethylmethyldsulfid

Propylenglycol

Decan

Heptanmethylnonan

Fluoranthen

Pyren.

Stofferne isopropylpalmitat, propylenglycol (begge disse stoffer benyttes som indholdsstoffer i kosmetik), og kulbrinterne decan og heptamethylnonan må alle anses at være stoffer med meget begrænset toksicitet og evne til at fremkalde irritation.

Laktid er en dimer af mælkesyre, som ved videre polymerisering danner PLA-plast. Laktid kan hydrolyseres til mælkesyre, der med en pKa-værdi på 3.9 er en middelstærk syre, som i dampform kan forventes at kunne fremkalde irritation af øjne- og luftveje. Da hydrolyse af laktid ikke foregår momentant må laktid forventes at være mindre lokalirriterende end mælkesyre. Det vurderes derfor umiddelbart relevant at anvende et tolerabelt eksponeringsniveau for laktid på $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$, som svarer til det tolerable eksponeringsniveau, der anvendes for eddikesyre (pKa værdi 4,8).

Fluoranthen og pyren hører til gruppen *polyaromatiske hydrocarboner (PAH)* som generelt anses at være kræftfremkaldende. Miljøstyrelsen (2016e) anfører i deres "Vejledning for B-værdier" at stoffernes relative kræftfremkaldende potens i forhold til det meget velkendte kræftfremkaldende stof benz(a)pyren (BaP) er på 0,05 for fluoranthen og 0,001 for pyren. WHO (2000) angiver at et indhold i luften på $0,12 \text{ ng BaP}/\text{m}^3$ ved livslang udsættelse medfører en øget cancerrisiko på 10^{-6} (dvs. en ud af en million). Ved at anvende de relative potens-estimer for stofferne kan tilsvarende tolerable risikoniveau beregnes ved udsættelse for $2,4 \text{ ng fluoranthen}/\text{m}^3$ og $120 \text{ ng pyren}/\text{m}^3$. Disse niveauer gælder 24 times eksponering. For 4 timers eksponering per dag vil værdierne være 6 gange højere svarende til $14 \text{ ng fluoranthen}/\text{m}^3$ og $720 \text{ ng pyren}/\text{m}^3$.

7.1.3 Sundhedsmæssig screening af migrerende stoffer

I migrationsanalyserne fra SLA-print med resin opnåedes den højeste migration for stofferne:

1-hydroxycyclohexylphenylketon
2-hydroxyethylmethacrylat
2-hydroxypropylmethacrylat
Tetra(ethylenglycol)diacrylat.

I den næste tabel er der anført data opnået ved søgning på stofferne i ECHA's database m.h.t. klassificering og REACH-registreringer.

Tabel 42 Data opnået ved søgning i ECHA's database vedr. klassificering og REACH-registreringer for de fundne stoffer i migrationsanalyser

Stof	CAS-nr.	Klassificering	DNEL (REACH)	DNEL (modificeret)*
2-Hydroxyethyl-methacrylat	868-77-9	Skin Irrit. 2 Skin Sens. 1 Eye Irrit. 2 (harmoniseret klas.)	0,83 mg/kg/d	0,17 mg/kg/d
2-hydroxypropyl-methacrylat	923-26-2	Skin Sens. 1 Eye Irrit. 2 (harmoniseret klas.)	Ikke REACH registreret	-
tetra(ethylenglycol)-diacrylat	17831-71-9	Acute Tox. 4 Skin Irrit. 2 Skin Sens. 1B Eye Dam. 1 (notificeret klas)	Ikke REACH registreret	-
1-hydroxycyclohexyl-phenylketon	947-19-3	Ingen klassicering i REACH registrering	1,5 mg/kg/d	1,5 mg/kg/d

*Beregnet under anvendelse af usikkerhedsfaktorer anbefalet i ECHA (2012)

To af acrylaterne har en harmoniseret fareklassificeringen. For acrylaterne foreligger der udelukkende toksikologiske data for stoffet 2-hydroxyethylmethacrylat, som er det eneste stof af de tre acrylater, der er REACH-registreret.

I REACH-registreringen for 2-hydroxyethylmethacrylat er der angivet en DNEL-værdi på 0,83 mg/kg/d for oral eksponering af forbrugere. Denne værdi er beregnet med udgangspunkt i en NOAEL værdi på 100 mg/kg/d opnået i en OECD Guideline 422 test (kombineret screeningstest for reproduktionstoksicitet og toksicitet ved gentagen, subakut eksponering). Registranten af stoffet anvender en samlet usikkerhedsfaktor på 120 for beregning af DNEL-værdien (en faktor 4 for interspecies forskelle, en faktor 5 for intraspecies forskelle og en faktor 6 for at ekstrapolere fra kortvarig til kronisk eksponering). Hvis usikkerhedsfaktorerne anvendes som anbefalet af ECHA (2012) bør der imidlertid anvendes en samlet usikkerhedsfaktor på 600 (en faktor på 10 for interspecies forskelle, en faktor 10 for intraspecies forskelle og en faktor 6 for at ekstrapolere fra kortvarig til kronisk eksponering). Dette vil medføre en DNEL på 0,17 mg/kg/d, hvilket er anført i tabellens sidste kolonne (modificeret DNEL). Da der i REACH-registreringen ikke angives nogen forklaring på anvendelse af andre usikkerhedsfaktorer end de anbefalede, vurderes det mest relevant at anvende den modificerede DNEL værdi i dette projekt.

Da der pga. mangel på data ikke kan beregnes DNEL for de øvrige acrylater, vurderes det rimeligt for en indledende risikovurdering at anvende den orale DNEL værdi på 0,17 mg/kg/d som en sumværdi for alle tre acrylater.

For 1-hydroxycyclohexylphenylketon anvendes den anførte DNEL værdi på 1,5 mg/kg/d direkte, idet fremgangsmåden for beregning af DNEL-værdien i REACH-registreringsdossieret er i overensstemmelse med metoden beskrevet af ECHA (2012).

7.2 Risikovurdering

I dette afsnit foretages risikovurdering af eksponeringsestimererne i forbindelse med 3D-printprocessen og i forbindelse med anvendelse af et 3D-printet krus som beregnet i kapitel 6. Eksponeringsestimererne sammenholdes med de tolerable eksponeringsniveauer anført i afsnit 7.1.

Ved risikovurdering beregnes risikokarakteriseringsratioen (RCR):

$$RCR = \text{eksponering } (\mu\text{g}/\text{m}^3) / \text{DNEL } (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

eller

$$RCR = \text{eksponering } (\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}) / \text{DNEL } (\mu\text{g}/\text{kg}/\text{d})$$

RCR-værdier over 1 indikerer at eksponeringen er over det tolerable DNEL-niveau, og at den beskyttelse som DNEL-værdien skal tilstræbe dermed ikke er til stede, dvs. værdier over 1 er udtryk for en mulig risiko.

For værdier under 1 ligger eksponeringen lavere end det tolerable DNEL-niveau, og eksponeringen anses ikke umiddelbart at medføre risiko.

Dog skal en RCR-værdi altid vurderes i forhold til de usikkerheder, der ligger i estimering af eksponeringen og i fastsættelsen af DNEL-værdien. Her vil det især være vigtigt for værdier tæt på 1 at diskutere disse usikkerheder nøjere.

Endelig skal der også gøres opmærksom på, at en RCR værdi for et stof kun kan tolkes isoleret set, og således ikke tager hensyn til samvirkende effekter fra samtidig eksponering fra andre stoffer.

Hvis der forekommer samtidig eksponering med flere stoffer samtidig, og hvis disse har samme virkemåde (fx hvis de alle er luftvejsirriterende), vurderes det relevant at addere RCR-bidragene for de enkelte stoffer for at vurdere, om der er en risiko ved den samlede udsættelse for stofferne.

7.2.1 Indånding under 3D-printprocessen

7.2.1.1 Vurdering af indånding af partikler

Der kan som angivet i afsnit 7.1.1. ikke gives et tolerabelt eksponeringsniveau for antallet af ultrafine partikler (nanopartikler) i luften. Det er således ikke muligt at vurdere, hvorvidt de skønnede eksponeringsniveauer under 3D-printning på 130.500 ultrafine partikler/cm³ som et gennemsnit over 4 timer og kortvarige spidskoncentrationer på op til 3,4 x 10⁶ ultrafine partikler/cm³, vil være betænkeligt rent sundhedsmæssigt.

For den massebaserede udsættelse for nanopartikler vurderes et foreløbigt tolerabelt eksponeringsniveau over 4 timer at kunne sættes til 15 µg/m³, mens den gennemsnitlige eksponering er estimeret til 7,1 µg partikelmasse/ m³ under 4 timers 3D-printning. Dvs:

$$RCR = 7,1 \mu\text{g}/\text{m}^3 / 15 \mu\text{g}/\text{m}^3 = 0,47$$

Den gennemsnitlige udsættelse giver således ikke umiddelbart anledning til bekymring. Dog kan kortvarige spidsbelastninger med op til 142 µg partikelmasse/m³ bidrage væsentligt til den samlede udsættelse, hvorfor eksponering ved sådanne høje niveauer bør undgås.

7.2.1.2 Vurdering af indånding af dampe

Nedenfor i Tabel 43 er de estimerede eksponeringsniveauer og de tolerable eksponeringsniveauer for de emitterede stoffer oplistet og i sidste kolonne er de beregnede RCR-værdier anført.

Tabel 43 Højst opnåelige gennemsnitsniveauer over 4 timer og estimerede spidskoncentrationer ved printning Tabel 39 tolerable eksponeringsniveauer og beregning af RCR-værdier.

Stof CAS nr.	Højst opnåeligt Gennemsnits- niveau µg/m ³	Kortvarig spidskon- centration tæt på kilden µg/m ³	Tolerable eksponerings- niveauer 4 timer/15 min.	RCR- gennemsnit / RCR kortvarig
Caprolactam 105-60-2 (Nylon)	1102	3078	300 / 300	3,7 / 10
Eddikesyre 64-19-7 (ABS)	37	110	300 / 300	0,12/ 0,37
Styren 100-42-5 (ABS)	681	2479	1500 / *-	0,45 / -
Laktid 4511-42-6 (PLA)	30	89	300 / 300	0,1 / 0,30
Isopropylpalmit at 142-91-6 (ABS)	57	207	-	-
Chlormethyl- methylsulfid 2373-51-5 (PLA)	44	186	-	-
Ethylbenzen 100-41-4 (polystyrene)	30	54	5100 / * -	0,006 /
Acetophenon 98-86-2 (ABS)	45	164	490 / 490	0,09 / 0,33
Propylenglycol 57-55-6 (ABS)	44	186	-	-
Tetrachlorethyle n 127-18-4 (ABS)	33	130	60/* -	0,55 / -
Decan 124-18-5 (ABS)	35	128	-	-
Heptamethylno- nan 4390-04-9 (ABS)	44	123	-	-
Fluoranthen 206-44-0 (ABS)	0,002	0,0017*	0,014/*-	0,14 / -
Pyren 129-00-0 (ABS)	0,012		0,72/*-	0,02 / -

Stof CAS nr.	Højst opnåeligt Gennemsnits- niveau µg/m ³	Kortvarig spidskon- centration tæt på kilden µg/m ³	Tolerable eksponerings- niveauer 4 timer/15 min.	RCR- gennemsnit / RCR kortvarig
Methylmetacrylat 80-62-6 (PLA)	39		110 / 110 generel værdi for acrylsyreestere	0,35
Formaldehyd 50-00-0 (PLA) (ABS)	Data savnes	191 82	100/100	- / 1,9 - / 0,8
Acetaldehyd 75-07-0 (PLA) (ABS)	Data savnes	54 58	1200/ 1200	- / 0,05 - / 0,05
Isovaleraldehyd 590-86-3 (PLA) (ABS)	Dara savnes	95 320	800/800 (værdi for pentanal, Irritation)	- / 0,1 - / 0,4

*det anses ikke relevant af beregne RCR-værdier for kortids spidskoncentrationer for disse stoffer, da det tolerable eksponeringsniveau er i relation til den samlede daglige eksponering og ikke ift. spidskoncentrationer.

Fra tabellen ses, at der kun beregnes RCR-værdier på 1 og derover for stofferne: *caprolactam* og *formaldehyd*.

For formaldehyd (PLA printning) gælder udelukkende en overskridelse m.h.t kortvarige spidsbelastninger, mens det for caprolactam (nylon printning) er beregnet overskridelse ved både spidskoncentrationer og daglige 4 timers eksponeringer.

Hvis der ses på den samlede eksponering ved printning med henholdsvis PLA og ABS kan det være relevant at addere RCR-værdierne for de øjen- og luftvejsirriterende stoffer, i de tilfælde DNEL-værdien netop er baseret på disse effekter. Inden for samme stofgruppe fx aldehyder anses det umiddelbart relevant at foretage sådan en addition, da virkningsmekanismen for de øjen- og luftvejsirriterende aldehyder må formodes at være ens. Ved addition af RCR for flere stofgrupper er denne tilgang mere usikker, da viden om virkningsmekanismer og kombinationseffekter ved samtidig udsættelse for mange forskellige typer stoffer er begrænset.

3D-printning med PLA

For PLA vil det være RCR-værdierne for 15 minutters, henholdsvis 4 timers eksponeringen for *laktid*, *methylmethacrylat*, *formaldehyd*, *acetaldehyd* og *isovaleraldehyd*, der skal adderes:

RCR (PLA, 15 min) m.h.t. irritationseffekter:

$$RCR_{(PLA, 15 \text{ min})} = RCR_{laktid} + RCR_{methylacrylat} + RCR_{formaldehyd} + RCR_{acetaldehyd} + RCR_{isovaleraldehyd}$$

$$RCR_{(PLA, 15 \text{ min})} = 0,30 + (0,35?) + 1,9 + 0,05 + 0,1 = 2,70$$

da der ikke foreligger estimering af 15 minutters værdi for methylmetacrylat anvendes 4 timers værdien (anført som 0,35?), hvilket dog vil underestimere irritationsbidraget.

RCR (PLA, 4 timer) m.h.t. irritationseffekter:

$$RCR_{(PLA, 4 \text{ t})} = RCR_{laktid} + RCR_{methylacrylat} + RCR_{formaldehyd} + RCR_{acetaldehyd} + RCR_{isovaleraldehyd}$$

$$RCR_{(PLA, 4 \text{ timer})} = 0,10 + 0,35 + ? + ? + ? = 0,45 + ?$$

Mht. 4 timers eksponeringen vurderes den samlede RCR at være tæt på 1, idet det ukendte RCR bidrag fra formaldehyd (markeret ?) vurderes at være højere end for laktid og methylmethacrylat (som det ses ved 15 minutters eksponeringen). Endvidere er bidragene for acetaldehyd og isovaleraldehyd ved 4 timers eksponering ukendt (markeret ?). Det vil sige, at der kan være risiko for, at de samlede koncentrationer af de irriterende stoffer over en fire timers periode kan medføre irritationseffekter i øjne og luftveje.

Det skal bemærkes, at eksponering for methylmetacrylat kun er relevant, hvis der ved 3D-printning anvendes specielle typer af PLA-MMA copolymerer, som kan indeholde monomeren methylmetacrylat.

3D-printning med ABS

For printning med ABS vil det være RCR-værdierne for irriterende effekter for 15 minutters, henholdsvis 4 timers eksponeringen for *edikkesyre*, *acetophenon*, *formaldehyd*, *acetaldehyd* og *isovaleraldehyd*, der skal adderes:

***RCR* (ABS, 15 min) m.h.t irritationseffekter**

$$RCR_{(ABS, 15 \text{ min})} = RCR_{\text{edikkesyre}} + RCR_{\text{acetophenon}} + RCR_{\text{formaldehyd}} + RCR_{\text{acetaldehyd}} + RCR_{\text{isovaleraldehyd}}$$

$$RCR_{(ABS, 15 \text{ min})} = 0,37 + 0,33 + 0,8 + 0,05 + 0,4 = 1,95$$

Da der ud over de pågældende stoffer endvidere kan være et irritations potentiale fra andre stoffer, herunder partikler, vurderes det for sandsynligt at der kan opstå luftvejs og øjenirritation i forbindelse med ophold i kortvarige perioder meget tæt på printprocessen.

***RCR* (ABS, 4 timer) m.h.t irritationseffekter**

$$RCR_{(ABS, 4 \text{ timer})} = RCR_{\text{edikkesyre}} + RCR_{\text{acetophenon}} + RCR_{\text{formaldehyd}} + RCR_{\text{acetaldehyd}} + RCR_{\text{isovaleraldehyd}}$$

$$RCR_{(ABS, 4 \text{ timer})} = 0,12 + 0,09 + ? + ? + ? = 0,21 + ?$$

Da irritationsbidraget (RCR-værdien) for formaldehyd ved 15 minutters eksponering er ca. dobbelt så høj som for edikkesyre vurderes dette også at være tilfældet for 4 timers eksponering. For acetaldehyd og isovaleraldehyd er irritationsbidraget væsentligt lavere end for edikkesyre og acetophenon ved 15 minutters eksponeringen og vil således også være det for 4 timers eksponeringen. På den baggrund vurderes det ikke, at gennemsnitskoncentrationerne ude i rummet over en 4 timers periode vil give anledning til øjen- og luftvejsirritation, da RCR vurderes at forblive under 1.

7.2.1.3 Kombinationseffekter ved indånding

Det er generelt kendt at indånding af partikler og luftvejsirriterende dampe samtidig vil medføre en øget effekt m.h.t. luftvejsirritation. Præcist hvor meget effekten vil blive forstærket af samtidig forekomst af partikler er meget usikkert; men det ekstra effektbidrag dette kan medføre understøtter ovenstående konklusioner m.h.t. risikoen for luftvejsirritation.

7.2.1.4 Usikkerheder og begrænsninger ved vurderingen

Ovenstående vurdering er behæftet med usikkerheder. Datamængden vedrørende emission af partikler og af flygtige stoffer er stadig meget begrænset. Derfor er det vanskeligt at vurdere, hvor repræsentative fundene for de forskellige 3D-printmaterialer er. Samtidig er der ikke foretaget mere systematiske målinger af *eksponeringsniveauerne* af flygtige stoffer og partikler i forbindelse med forskellige realistiske brugssituationer for den private bruger i et lokale, som mere præcist kan belyse, hvilke eksponeringsniveauer en forbruger er udsat for. Der er således

usikkerheder forbundet med de foreliggende eksponeringsvurderinger, hvor niveauerne målt i et lille testkammer er skaleret op til et væsentligt større lokale. Særligt vurderes estimerne for spidsbelastningerne at være usikre, da der savnes brugsrelaterede målinger opløst i korte måleperioder på dette område.

Dernæst er der for partikelemissionen stor usikkerhed m.h.t. hvad forøgede niveauer af antallet af ultrafine partikler i luften betyder i en sundhedsmæssig sammenhæng, idet der savnes viden på dette område. Det kan således tænkes at flygtige luftvejsirriterende stoffer kan være adsorberet til de små partiklers relativt store overflade og dermed medføre en mere koncentreret eksponering af vævet i luftvejene, der hvor partiklen deponeres i luftvejene. Dvs. at de ultrafine partikler (i en indtil videre ukendt grad) kan forstærke de øvrige stoffers irritationseffekter.

M.h.t. emission af aldehyder (især formaldehyd som det mest potente luftvejsirriterende stof) foreligger der kun et sæt målinger ved printing af et ABS-materiale og to PLA-materialer, hvorfor vurderingsgrundlaget for disse sundhedsskadelige stoffer, er meget begrænset.

7.2.2 Vurdering af anvendelse af 3D-printet emne

I afsnit 4.2 blev det vurderet, at det mest kritiske scenarie i risikovurderingsmæssig sammenhæng er scenariet med anvendelse af et 3D-printet krus anvendt til fødevarer. Såfremt dette scenarie medfører risiko vil det også være relevant at vurdere scenariet m.h.t. børns sutning af et stykke 3D-printet legetøj, hvor eksponeringen dog vurderes at være væsentligt lavere end for kruset.

7.2.2.1 Vurdering af anvendelse af 3D-printet krus

Ud fra migrationstest med et SLA-printet emne af resin er der beregnet følgende eksponering af et 1 års barn, som drikker mælk af kruset 3 gange dagligt:

Eksponering (1-hydroxycyclohexylphenylketon): 17 µg/kg/d.

Eksponering (acrylater): 15 µg/kg/d.

Disse eksponeringer kan vurderes over for følgende DNEL-værdier:

DNEL (1-hydroxycyclohexylphenylketon): 1500 µg/kg/d.

DNEL (acrylater): 170 µg/kg/d.

Følgende risikokarakteriseringsratio (RCR) kan derpå estimeres:

RCR (1-hydroxycyclohexylphenylketon) = 17 µg/kg/d. / 1500 µg/kg/d = 0,013

RCR (acrylater) = 15 µg/kg/d / 170 µg/kg/d = 0,088

På dette grundlag vurderes der ikke at være risiko forbundet med det opstillede scenarie.

Det skal her understreges, at de fleste 3D-printmaterialer ikke er godkendte som fødevarekontaktmaterialer, og at 3D-printede emner derfor generelt ikke bør anvendes i forbindelse med kontakt med fødevarer, medmindre der foreligger overensstemmelseserklæringer for anvendelse som fødevarekontaktmaterialer.

Eksponeringen ved sutning af et stykke 3D-printet legetøj vurderes værende betydeligt mindre end eksponering fra krus. Det er derfor ikke relevant at foretage nærmere analyse af dette scenarie, da RCR værdierne vil blive væsentligt lavere.

7.2.2.2 Usikkerheder og begrænsning vedr. vurderingen

Der er foretaget relevante migrationstest på 3D-printmaterialet med vand som migrationsmedium. Resultaterne af disse tests for de undersøgte materialer medførte meget lav/ingen målbar migration. Det vurderes derfor, at risikovurderingen i forhold til migrerende stoffer er forholdsvis valide. Dette skal især ses i lyset af, at scenariet tager hensyn til migration for en meget stor overflade i forbindelse med at printmaterialet tænkes anvendt som krus til mælk. Samtidig er der anvendt migrationsdata for vand, hvor fedtindholdet i letmælk (1,5 %) kan tænkes at medføre en lidt større migration af de organiske stoffer. Således kan man forestille sig scenarier med et krus med større potentiale for migration og eksponering, som ville kunne give anledning til højere RCR-værdier. Fx hvis kruset anvendes til fedtholdige fødevarer, og hvis maden opvarmes i mikrobølgeovn, inden det gives til barnet. En nøjere vurdering af et sådant scenarie ville imidlertid kræve yderligere migrationsanalyser.

Endelig har det ikke været muligt at foretage en konkret vurdering af betydningen af evt. migration af særligt sundhedsskadelige metaller som fx bly, da evt. migration af bly og andre metaller var mindre end den anvendte detektionsgrænse.

7.3 Konklusion

I forbindelse med FDM 3D-printning opstår der emission af partikler (herunder ultrafine partikler, dvs. partikler under 100 nm i diameter) og af flygtige komponenter.

Data peger på, at typen af FDM 3D-printeren har afgørende betydning for emissionen af partikler. Dernæst er det generelle billede, at print med ABS medfører større partikelemission end print med PLA især m.h.t. emission af ultrafine partikler. På baggrund af måleresultater fra litteraturen vurderes det, at væsentlig forhøjede niveauer af antallet af ultrafine partikler især tæt på printprocessen kan opnås. Der foreligger dog ingen data, der kan belyse de evt. sundhedsmæssige aspekter af dette.

M.h.t. flygtige stoffer fra 3D-print med forskellige materialer kan følgende hovedkomponenter udpeges for de forskellige 3D-printmaterialer:

PLA: *Laktid (og methylmetacrylat)*
ABS: *Styren*
Nylon: *Caprolactam.*

Laktid, styren og caprolactam er alle monomere/ byggestene for de respektive polymermaterialer. For PLA er der dog usikkerhed vedrørende methylmetacrylat, idet dette stof kun er rapporteret fra én reference. Methylmetacrylat er en monomer, som indgår i specielle PLA-MMA copolymerer.

Ved opstilling af 3D-printeksponeringsscenarier for stofferne i et lokale, hvor der 3D-printes og ud fra en sundhedsmæssig screening af stofferne, anses luftvejs- og øjenirriterende egenskaber af stofferne at være de mest kritiske effekter i forbindelse med emissionen.

Det vurderes, at der kan være risiko for gener som følge af luftvejs- og øjenirritation pga. emission af luftvejs- og øjenirriterende stoffer og partikler fra printprocessen i forbindelse med 3D-print med PLA, ABS og nylon, især i forbindelse med længevarende printning i små rum og med ringe ventilation/ udluftning. Det vurderes, at der er størst risiko for dette i tilknytning til print med nylon ved emission af caprolactam. For print med PLA og ABS er der i en enkelt undersøgelse fundet emission af aldehyder. Dette kan potentielt øge risikoen for luftvejs- og øjenirritation.

Det vurderes ikke umiddelbart, at der er risiko for øvrige sundhedsskadelige effekter som følge af emission af de emitterede stoffer, herunder emission af hovedkomponenten styren fra ABS print.

For 3D-printede produkter er der ved migrationstest alene fundet migration af kemiske stoffer fra SLA-print. For et konkret forbrugerscenarie, hvor et printet krus formodes anvendt til mælk til et 1-årigt barn, vurderes migration og eksponering med stofferne ikke at forekomme i et niveau, der kan medføre nogen sundhedsmæssig risiko.

Det skal dog understreges, at 3D-printmaterialer, medmindre der foreligger en overensstemmelseserklæring, generelt ikke er vurderet egnede som fødevarekontaktmaterialer, og produkter fra 3D-print derfor ikke bør anvendes til fødevarer.

Ovenstående risikovurdering er baseret på en forholdsvis begrænset mængde data og på en toksikologisk screening af de stoffer, der afgives i størst mængde. Vurderingen repræsenterer således et øjebliksbillede af et område, der er under løbende udvikling. For en mere præcis vurdering savnes der bedre og mere systematisk viden om emissionen og brugereksponeringen fra de enkelte 3D-printere og de enkelte 3D-print-materialer, samt vurdering af materialernes bestandighed/ migrationspotentiale i forskellige brugerscenarier for de 3D-printede emner.

3D-printmaterialerne udvikles løbende og nye materialetyper markedsføres konstant, og derfor er risikovurderingerne i denne rapport begrænset til de undersøgte 3D-printmaterialer samt de foreliggende data.

Referencer

Abe, Y., Yamaguchi, M., Mutsuga, M., Kawamura, Y. og Akiyama, H. (2014), Survey of volatile substances in kitchen utensils made from acrylonitrile-butadiene-styrene and acrylonitrile-styrene resin in Japan, Food Science & Nutrition, Hæfte 2, side 236-243

Afshar-Mohajer N, Wu C-Y, Ladun T, Rajon DA, Huang Y (2015). Characterization of particulate matters and total VOC emissions from a binder jetting 3D-printer. Building and Environment 93, 293-301

Ayutthaya, W.D.N. & Poompradub, S. (2014). Thermal and mechanical properties of poly(lactic acid)/natural rubber blend using epoxidized natural rubber and poly(methyl methacrylate) as co-compatibilizers. Macromol. Res. 22: 686.

Azimi, P.; Zhao, D.; Pouzet, C.; Crain, N. E.; & Stephens, B. (2016). Emissions of Ultrafine Particles and Volatile Organic Compounds from Commercially Available Desktop Three-Dimensional Printers with Multiple Filaments. Environmental Science & Technology 50, 1260-1268

BAuA (2015). Assessment criterion (reference value) for granular biopersistent particles without known significant specific toxicity (nanoscaled GBP) (respirable dust) generated from manufactured ultrafine particles. Assessment criterion (reference value) for nanoscaled GBP (Version of 3 June 2015). Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin

Cooke, S. L (2011), Migration Models – Comparison of PVC, PET, and PLA Diffusivity, Combined with a Production Cost Model for Westridge Laboratories, California Polytechnic State University Materials Engineering Department

Conn, R.E, Kolstad, J.J., Borzelleca, J.F., Dixler, D.S., Filer, L.J., Ladu, B.N., Pariza, M. W. (1995), Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer, Food and Chemical Toxicology, Vol. 33, Hæfte 4, side 273-283

Crompton, T. R (2007), Additive Migration from Plastics into Foods, Smithers Rapra Press; Revised ed. edition

DS/EN 71-3:2013+A1:2014, Safety of toys – Part 3: Migration of certain elements

DS/EN 71-9 + A1:2007, Safety of toys – Part 9: Organic chemical compounds – Requirements

DS/EN 71-10:2006, Safety of Toys- Part 10: Organic chemical compounds – Sample preparation and extraction

DS/EN 71-11:2005: Safety of toys – Part 11: Organic chemical compounds – Methods of analysis

DTI (2002). Research into the mouthing of children up to 5 years old. Consumer and Competition Policy Directorate, DTI. URN 02/748.

ECHA (2012). Characterisation of dose [concentration] - response for human health (Chapter R.8). Version 2.1 November 2012.

EU Forordning nr. 10/2011 for plastmaterialer og –genstande bestemt til kontakt med fødevarer

Europaparlamentets og rådets direktiv 2009/48/EF om sikkerhedskrav til legetøj

Europa-parlamentets og Rådets forordning (EF) nr. 1272/2008 af 16. december 2008 om klassificering, mærkning og emballering af stoffer og blandinger mv.

Europa-parlamentets og Rådets forordning (EF) nr. 1907/2006 af 18. december 2006 om registrering, vurdering og godkendelse af samt begrænsninger for kemikalier (REACH).

Hansen, E., Nilsson N. H., Lithner, D., Lassen, C., 2013, Hazardous substances in plastic materials, TA 3017, Klima- og Forurensningsdirektoratet.

JRC/EU-Commission (2013). Harmonisation framework for health based evaluation of indoor emissions from construction products in the European Union using the EU-LCI concept. Report no 29. European Collaborative Action, Urban Air, Indoor Environment and Human Exposure. EUR 26168 EN.

Kim, Y., Yoon, C., Ham, S., Park, J., Kim, S., Kwon, O., & Tsai, P. J. (2015). Emissions of Nanoparticles and Gaseous Material from 3D-printer Operation. Environmental Science & Technology, 49(20), 12044-12053

Miljøstyrelsen (2006), Samlet sundhedsmæssig vurdering af kemiske stoffer i indeklimaet fra udvalgte forbrugerprodukter Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter, 75, 2006. Miljøstyrelsen.

Miljøstyrelsen (2014), Problematiske kemiske stoffer i plast, Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter nr. 132, 2014. Miljøstyrelsen.

Miljøstyrelsen (2015), Exposure to nanomaterials from the Danish Environment. Environmental project No. 1633.

Miljøstyrelsen (2016a), Kortlægning og risikovurdering af toluen og andre neurotoksiske stoffer i børneværelset. Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter nr. 145, 2016. Miljøstyrelsen.

Miljøstyrelsen (2016b). Kortlægning og risikovurdering af kemiske stoffer i gulvtæpper til børn. Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter nr. 147, 2016. Miljøstyrelsen.

Miljøstyrelsen (2016c), Fischer, C. H., Jay, O., Tordrup, S. W., Schjøth-Eskesen, J., Kortlægning samt fare- og ressourcevurdering af 3D-printere og 3D-printede artikler, Miljøstyrelsen, Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter nr. 144. Miljøstyrelsen.

Miljøstyrelsen (2016d), Nilsson, N. H., Schjøth-Eskesen, J., Malmgren-Hansen, B., Jacobsen, E., Determination of Migration Rates for Certain Phthalates Miljø- og fødevarestyrelsen, Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter nr. 149. Miljøstyrelsen

Miljøstyrelsen (2016e), Vejledning om B-værdier. Vejledning nr 20, August 2016. Miljøstyrelsen.

NMR (2012), Existing Default Values and Recommendations for Exposure Assessment. A Nordic Exposure Group Project 2011. Nordisk Ministerdåd, København. Series TemaNord, ISSN 0908-6692; 2012:505. 177 p.

REACH, Europa-parlamentets og Rådets forordning (EF) nr. 1907/2006 af 18. december 2006 om registrering, vurdering og godkendelse af samt begrænsninger for kemikalier.

Shelley Cooke and Sarina Surrette, Dr. Linda Vanasupa (2011), Migration Models - Comparison of PVC, PET and PLA Diffusivity, Combined with a Production Cost Model for Westridge Laboratories, Materials Engineering Department, California Polytechnic State University, May 31

Singh, P., Saengerlaub, S., Wani, A. A., Langowski, H. (2012), Role of plastics additives for food packaging, Pigment & Resin Technology, Vol. 41, Hæfte 6, side 368 – 379

Steinle, P. (2016), Characterization of emissions from a desktop 3D-printer and indoor air measurements in office settings. Journal of Occupational and Environmental Hygiene 13 (2), 121-132

Stephens, B.; Azimi, P.; El Orch, Z.; Ramos, T. (2013) Technical note Ultrafine particle emissions from desktop 3D-printers, Atmospheric Environment 79 (2013) 334-339

Stevens, M. (1999), Polymer Chemistry – An introduction, Oxford University Press

Stoffers, N. H., Dekker, M., Linssen, J. P. H., Strörmer, A., Franz, R., Van Boekel, M. A. J. S. (2004), Modelling of simultaneous two-sided migration into water and olive oil from nylon food packaging, European Food Research and Technology, Vol. 220, Hæfte 2, side 156-162

Sundhedsstyrelsen (2016). ERNÆRING TIL SPÆDBØRN OG SMÅBØRN – en håndbog for sundhedspersonale.

Voedsel en Waren Autoriteit (2005), Screening of plastic toys for chemical composition and hazards, report ND05o610/01

WHO (2000). Air Quality Guidelines for Europe, Second Edition. World Health Organization Regional Office for Europe. Copenhagen

WHO (2010). Selected Pollutants, WHO Guidelines for indoor air Quality. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen.

Yukata, A (2014) Survey of volatile substances in kitchen utensils made from acrylonitrile–butadiene–styrene and acrylonitrile–styrene resin in Japan, Food Science & Nutrition

Eksempler på Internetsider omtalt i rapporten:

www.thingiverse.com

WIKIPEDIA

WWW.LBORO.AC.UK

<https://www.quora.com>

<http://repage.com>

<https://groups.google.com/>

<https://www.3dponics.com>

<http://echa.europa.eu/>

på http://www.eu-lci.org/EU-LCI_Website/EU-LCI_Values.html

Eksempler på 3D-printudbydere:

<http://www.teknologisk.dk/>

<http://3dprinthuset.dk/>

<https://www.3dhubs.com/>

<http://3deksperter.dk/>

Ordliste

ABS	Akrylonitril-butadien-styren
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
CLP	Classification, Labelling and Packaging, Forordning nr. 1272/2008
DBP	Dibutylftalat
DEHP	Diethylhexylftalat
DMEL	Derived Minimum Effect Level
DNEL	Derived No Effect Levels
ECHA	Det Europæiske Kemikalieagentur
FDA	Food and Drug administration Approval
FDM	Fused Deposition Modeling
FFF	Fused Filament Fabrication
LC ₅₀	Koncentration af et stof, som resulterer i, at 50 % af testpopulationen dør over en specificeret periode
LCI	Lowest Concentration of Interest
MMA	Methylmetacrylat
MSDS	Material Safety Data Sheet
NIST	National Institute of Standards and Technology
NOAEC	No Observed Adverse Effect Concentration
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level
NOEL	No Observed Effect Level
PLA	Polylactic acid
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances
SLA	Stereolithography
SLS	Selective Laser Sintering
SVOC	Semi Volatile Organic Compounds
T _g	Glasovergangstemperaturen
TVOC	Total Volatile Organic Compounds
VOC	Volatile Organic Compounds
WHO	World Health Organisation

Bilag 1. Litteratursøgning for migration fra 3D-printede produkter

I den følgende tabel er angivet søgeord og resultater af søgning efter litteratur vedrørende migration fra færdig printede 3D-produkter. Desuden er angivet relevans i forhold til indeværende projekt.

Søgeord	Søgemetode	Funden litteratur	Relevans
ABS plastic microwave/dishwasher	Google	https://www.quora.com ¹⁰ http://reprage.com ¹¹	Amerikanske og australske diskussions-hjemmesider, hvor sundhedsmæssige spørgsmål stilles om at bruge 3D-printede objekter som service.
PLA plastic microwave/dishwasher		https://groups.google.com/ ¹²	
Migration 3D-printed objects	Google	https://www.3dponics.com ¹³	Flere 3D-print producenter diskuterer brugen af PLA-printet objekter til fødevare-brug.
Migration PLA polymer	Litteraturdatabaser	Migration models of PVC, PET and PLA plastic ¹⁴	Undersøgelse af plasttyper som fx PLA til brug i fødevare-emballage.
PLA migration studies	Litteraturdatabaser	Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer ¹⁵	Sikkerhedsvurdering af PLA i fødevare-emballage.
Migration plastic	Litteraturdatabaser	Additive Migration from Plastics Into Food ¹⁶	En samlet publikations-bog fra 2007 om additivs migration i mad fra plastik.
Migration acrylonitrile-butadiene-styrene	Litteraturdatabaser	Survey of volatile substances in kitchen utensils made from acrylonitrile-butadiene-styrene and acrylonitrile-styrene resin in Japan ¹⁷	Artiklen giver et overblik over, hvilke mulige flygtige stoffer som kan findes i ABS.
Migration nylon	Litteraturdatabaser	Modelling of simultaneous two-sided migration into water and	Migrationsstudie af nylon fødevare-emballage i vand og olie.

¹⁰ <https://www.quora.com/If-I-use-a-3D-printer-with-PLA-plastic-and-ABS-plastic-to-print-a-coffee-mug-should-I-be-concerned-about-health-issues-if-I-drink-from-it-daily>

¹¹ <http://reprage.com/post/36869678168/is-3d-printed-pla-food-safe>

¹² <https://groups.google.com/forum/#!topic/thingiverse/Tal7adl1WfQ>

¹³ <https://www.3dponics.com/learn/3d-printing-food-safety/>

¹⁴ <http://digitalcommons.calpoly.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1030&context=matesp>

¹⁵ <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027869159400145E>

¹⁶ <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780080224657>

¹⁷ <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/fsn3.100/full>

Søgeord	Søgemetode	Funden litteratur	Relevans
		olive oil from nylon food packaging ¹⁸	
Migration additives nylon	Litteraturdatabaser	Role of plastics additives for food packaging ¹⁹	Artikel om betydningen af plastadditiver til fødevareemballage.
		Kortlægning samt fare- og ressourcevurdering af 3D-printere og 3D-printede artikler ²⁰	Indledende vurdering af potentielt farlige stoffer i 3D-print-materialer.
		Hazardous substances in plastic materials ²¹	Norsk kortlægning om plasttyper og de farlige stoffer, som er i plastikken.
		Screening of Plastic Toys for Chemical Composition and Hazards ²²	Hollandsk kortlægning om de brugte materialer og additiver i plast-legetøj. 23 % af legetøjet indeholdt ABS.
Migration stoffer plast		Problematiske kemiske stoffer i plast	Dansk kortlægning om problematiske stoffer i plast og deres mulig migration.

¹⁸ <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs00217-004-1010-6>

¹⁹ <http://www.emeraldinsight.com/doi/abs/10.1108/03699421211274306>

²⁰ <http://mst.dk/service/publikationer/publikationsarkiv/2016/feb/kortlaegning-samt-fare-og-ressourcevurdering-af-3d-printere-og-3d-printede-artikler/>

²¹ <http://www.miljodirektoratet.no/old/klif/publikasjoner/3017/ta3017.pdf>

²² <https://english.nwwa.nl/search?zoekterm=SCREENING+OF+PLASTIC+TOYS+FOR+CHEMICAL+COMPOSITION+AND+HAZARDS>

Risikovurdering af 3D-printere og 3D-printede produkter

Et stigende antal private forbrugere køber 3D-printere og installerer dem i eget hjem. Ligeledes kan private forbrugere fremstille 3D-printede produkter i en række institutioner (fx biblioteker) og butikker eller bestille 3D-printede produkter via hjemmesider.

Projektet indeholder en vurdering af risikoen ved brug af 3D-printede produkter. Vurderingen er foretaget ud fra en række kemiske analyser af udvalgte materialer printet ved 3D-printteknikkerne Fused Deposition Modeling (FDM), Stereolithography (SLA) og Selective Laser Sintering (SLS). Fare- og risikovurderingen er foretaget ud fra resultater af migrationstest af de undersøgte 3D-printede produkter. Undersøgelsen viste at selv i et opstillet worst case-scenarie, hvor et 1-årigt barn drikker mælk af en 3D-printet kop eller hvor de printede materialer anvendes som legetøj, blev de undersøgte materialer ikke fundet at udgøre en sundhedsrisiko.

Projektet indeholder ligeledes en vurdering af risikoen ved brug af 3D-printere af typen FDM med fokus på afgangning. Vurderingen er foretaget ud fra eksisterende litteratur. Undersøgelsen viser, at der kan være risiko for luftvejs- og øjenirritation som følge af afgangning af forskellige kemiske stoffer under printningen med 3D-printere af typen FDM. Dette især i forbindelse med længerevarende printning i små rum.



Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K

www.mst.dk