



Miljø- og  
Fødevareministeriet  
Miljøstyrelsen

# Kortlægning og risikovurdering af 3D-penne

Kortlægning af kemiske  
stoffer i forbrugerpro-  
dukter nr. 172

December 2018

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion: Teknologisk Institut

Sie Woldum Tordrup

Eva Jacobsen

Jeanette Schjøth-Eskesen

Christina Østerballe Pedersen

ISBN: 978-87-7038-020-1

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 indlægget udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

# Indhold

<b>Forord</b>	<b>4</b>
<b>Sammenfatning og konklusion</b>	<b>5</b>
<b>Summary and conclusion</b>	<b>9</b>
<b>1. Indledning</b>	<b>13</b>
1.1 Baggrund	13
1.2 Formål	14
<b>2. Kortlægning af 3D-penne til børn</b>	<b>15</b>
2.1 Indledning	15
2.2 Kortlægningsmetode	15
2.3 Resultater fra kortlægningen	16
2.3.1 Teknikker anvendt i 3D-penne	21
2.3.2 Materialer og kemisk indhold	22
2.3.3 Brugernes aldersgruppe	24
2.3.4 Mulige risici ved anvendelse af 3D-penne	24
2.4 Sammenfatning af kortlægning	25
<b>3. Opstilling af eksponeringsscenerier</b>	<b>27</b>
3.1 Introduktion og metode	27
3.2 Eksponeringsovervejelser i forbindelse med anvendelse af 3D-penne	28
3.2.1 Kropsvægt, hudarealer og indåndingsvolumen	28
3.2.2 Varighed, hyppighed og mængde af produkt	29
3.2.3 Fysiske omgivelser under anvendelse	30
3.3 Modeller til beregning af eksponering	31
3.3.1 Eksponering for et stof ved inhalation	31
3.3.1.1 Beregning af koncentrationen i luften	31
3.3.1.2 Beregning af eksponering via inhalation	32
3.3.2 Dermal eksponering for et stof	33
3.3.2.1 Beregning af koncentration på huden	33
3.3.2.2 Beregning af eksponering via hudkontakt	34
3.3.3 Oral eksponering for et stof	35
<b>4. Analyser</b>	<b>37</b>
4.1 Valg af 3D-penne og tilhørende materialer	37
4.2 Analyseprogram	38
4.3 Analyse for udvalgte metaller ved ICP-MS	39
4.3.1 Resultater af analyse for udvalgte metaller	39
4.3.2 Toksicitet af metaller	42
4.4 Screeningsanalyse ved GC-MS	43
4.4.1 Resultater af screeningsanalyser	44
4.4.2 Indledende farevurdering i forbindelse med GC-MS-screeningsanalyse	48
4.5 Valg af produkter og stoffer til kvantitative analyser	51
4.6 Kvantitative indholdsanalyser	53

4.6.1	Resultater af kvantitative indholdsanalyser	54
4.7	Headspaceanalyse af styren	55
4.7.1	Resultater af headspaceanalyse af styren	55
4.8	Sammenfatning af analyseresultater	56
<b>5.</b>	<b>Farevurdering af 3D-penne</b>	<b>58</b>
5.1	Valg af stoffer til fare- og risikovurdering	58
5.2	Farevurdering af de fire udvalgte stoffer	60
5.2.1	Acrylsyre	60
5.2.2	n-Butylmethacrylat	63
5.2.3	Styren	65
5.2.4	Vanillin	68
5.3	Sammenfatning af farevurdering	70
<b>6.</b>	<b>Eksponerings- og risikovurdering</b>	<b>71</b>
6.1	Baggrund	71
6.2	Metode til beregning af risiko	71
6.3	Resultater og diskussion	72
6.3.1	Acrylsyre	72
6.3.2	n-Butyl methacrylat	73
6.3.3	Styren	74
6.3.4	Vanillin	77
6.4	Sammenfatning af risikovurdering	78
<b>7.</b>	<b>Konklusion og perspektivering</b>	<b>79</b>
<b>8.</b>	<b>Referencer</b>	<b>81</b>
	<b>Bilag 1.Spørgeguide anvendt i forbindelse med kortlægning</b>	<b>84</b>
	<b>Bilag 2.Estimering af ekstruderingshastigheder</b>	<b>85</b>

# Forord

Projektet "Kortlægning og risikovurdering af 3D-penne" blev gennemført i perioden fra april 2017 til november 2017.

I løbet af de seneste år er flere variationer af håndholdte materialeekstruders (3D-penne), som kan bruges til at skabe objekter i 3D blevet solgt til voksne og børn via danske forhandlere. Miljøstyrelsen ønsker at få mere viden om indholdet af kemiske stoffer i disse 3D-penne og tilhørende materialer for at vurdere, om de kan udgøre en risiko for børns sundhed.

Projektet er en del af Miljøstyrelsens program for kortlægning af kemi i forbrugerprodukter og er gennemført for Miljøstyrelsen af Teknologisk Institut.

Projektet er gennemført af følgende deltagere:

- Sie Woldum Tordrup, projektleder, Teknologisk Institut
- Jeanette Schjøth-Eskesen, Teknologisk Institut
- Eva Jacobsen, Teknologisk Institut
- Christina Østerballe Pedersen, Teknologisk Institut
- Grete Lottrup Lotus, Miljøstyrelsen
- Shima Dobel, Miljøstyrelsen.

Projektet er finansieret af Miljøstyrelsen.

# Sammenfatning og konklusion

## Kortlægning og risikovurdering af 3D-penne til børn

### Baggrund

3D-penne er små, håndholdte materialeekstruders, der kan anvendes til at skabe 3D-objekter. Flere variationer af 3D-penne sælges i dag af danske forhandlere, og udbuddet vurderes at være stigende. Samtidig udvikles 3D-pennene, så de bliver stadig mere brugervenlige og rettet mod børn. Mange af de 3D-penne, som ses på markedet i dag, er baseret på kendte teknikker inden for 3D-printning, men den kemiske sammensætning af de anvendte materialer til 3D-penne er ikke tidligere undersøgt. Miljøstyrelsen ønsker derfor at få mere viden om indholdet af kemiske stoffer i de anvendte materialer til 3D-penne med henblik på at vurdere, om de kan udgøre en risiko for børns sundhed.

### Formål

Projektets formål er at få større viden om de specifikke kemiske stoffer, som indgår i materialer, der anvendes til 3D-penne; hvordan børn kan forventes at blive eksponeret for disse stoffer under brug af 3D-pennen; og om udvalgte stoffer udgør en sundhedsmæssig risiko.

### Projektet

I projektet er der gennemført en kortlægning af 3D-penne til børn på det danske marked, hvorefter udvalgte 3D-penne er indkøbt og analyseret for indhold af kemiske stoffer. På baggrund af analyseresultaterne er der udvalgt fire stoffer, som er vurderet i forhold til den sundhedsmæssige risiko for børns anvendelse af 3D-penne.

### Kortlægning

Kortlægningen er gennemført primært ved søgning af information om 3D-penne via forhandlere og producenters hjemmesider suppleret med enkelte henvendelser til forhandlere samt et enkelt butiksbesøg.

Der blev under danske domæner (.dk) identificeret ni forskellige 3D-penne i 12 forskellige webshops, som hovedsagelig dækker gadget- og legetøjsforhandlere. De markedsførte 3D-penne anvender tre teknikker:

- Materialet hærder ved UV-belysning
- Materialet hærder ved reduktion af temperatur
- Materialet hærder over tid.

De to første teknikker anses for sammenlignelige med kendte teknikker inden for 3D-printning; Stereolithography (SLA, UV-hærdning) og Fused Deposition Modeling (FDM, temperaturafhængig hærdning). Materiale typerne anvendt i 3D-penne er for nogle typer baseret på polymermaterialer af samme type, som anvendes til 3D-printning (ABS, PLA, UV-reaktive resiner). Der findes ingen parallel inden for 3D-printning til den tredje type 3D-pen, hvor hærdning sker over tid uden nogen anden ydre stimuli. For denne type minder det anvendte materiales tekstur om modellervoks, men det har ikke været muligt at identificere den nærmere kemiske sammensætning af materialet i forbindelse med kortlægningen.

Anbefalinger til aldersgruppe for anvendelsen af 3D-penne varierer fra 5-18 år. Baseret på det begrænsede datagrundlag ses der ikke nogen sammenhæng mellem anbefalet aldersgruppe og hærde teknik.

Leg med 3D-penne forventes i høj grad at være centreret om fremstillingsprocessen. Barnet sidder typisk selv og arbejder med 3D-pennen og kan komme i direkte kontakt med uhærdet materiale, når materialet monteres i 3D-pennen, samt med delvist uhærdet materiale efter ekstrudering fra 3D-pennen. Uhærdede materialer forventes at indeholde reaktive monomerer (for UV-hærdende materialer) eller bestå af smeltet polymer (for de temperaturhærdende materialer), når de forlader 3D-pennen.

Ofte er materialerne modellerbare, når de forlader 3D-pennen, og det er muligt at forme materialerne med fingrene, hvilket giver direkte hudkontakt med materialerne. For de temperaturhærdende polymerer betyder dette kontakt med opvarmet polymermateriale, hvor migrationen er højere end ved stuetemperatur. For de UV-reaktive materialer betyder det kontakt med et materiale, som ikke er færdigpolymeriseret, og som derfor stadig kan indeholde reaktive komponenter.

### **Overvejelser om eksponering**

Ved anvendelse af 3D-penne kan børn blive eksponeret for kemiske stoffer, som potentielt kan frigives fra de materialer, der anvendes i 3D-pennen. For 3D-penne forventes det, at selve forarbejdningsprocessen medfører en større eksponering end den efterfølgende brug af det fremstillede objekt.

Børns eksponering for kemiske stoffer under anvendelsen af 3D-penne vil bl.a. afhænge af materialerne, de kemiske indholdsstoffer og designet af den enkelte 3D-pen. Eksponeringen vil potentielt kunne forekomme i forbindelse med hudkontakt (dermalt) med det uhærdede materiale før og efter ekstrudering gennem 3D-pennen, ved indtagelse (oralt) af materiale ved hånd-til-mund-overførsel, gennem indånding (inhalation) af flygtige, kemiske stoffer eller af partikler, som afgives til luften under brug, eller ved en kombination heraf. Da kortlægningen indikerer, at målgruppen er børn fra 5 år og opefter, forventes direkte oralt indtag at udgøre en mindre sandsynlig eksponeringsvej, og der er derfor fokuseret på børns eksponering for kemiske stoffer gennem hudkontakt og ved indånding.

### **Analyser**

Der er udelukkende foretaget indholdsanalyse af de udvalgte materialer. Materialerne er halvflydende og uhærdede i den form, de antager, når barnet eksponeres for dem, derfor anses det som mest relevant at foretage indholdsanalyser og basere vurderingen af eksponering og risiko på disse resultater.

Der er foretaget analyser af otte 3D-penne med tilhørende 12 materialer, som omfatter UV-reaktive resiner, ABS-plast, PLA-plast, Eco-Plastic og et modellervokslignende materiale. Analyserne er foretaget, efter at materialerne har været ekstruderet igennem de tilhørende 3D-penne.

Der blev undersøgt for 15 metaller/grundstoffer og påvist indhold af krom, mangan, nikkel, kobber, zink, strontium, molybdæn, tin, antimon og bly. Der blev ikke påvist indhold af kobolt, arsen, selen, cadmium eller kviksølv. Der ses ingen klar tendens mellem de påviste metaller og materialernes farver udover et højt indhold af kobber i den blå farve og i nogle af de mørkere farver. Baseret på indholdsanalyserne af metaller sammenholdt med grænseværdier for migration fra legetøj kan der være en risiko for, at disse overskrides for krom og tin. Dette forudsætter, at der er tale om hexavalent krom og organisk tin, samt at stofferne migrerer ud af materialerne. Samlet set anses det ikke for sandsynligt, at disse betingelser vil være opfyldt, og det er valgt ikke at foretage yderligere analyser af metallerne.

GC-MS-screeningsanalyse af materialerne indikerer indhold af en lang række kemiske stoffer. Der er ved denne analyse set færrest stoffer for 3D-penne, som anvender modellervokslignende materiale, PLA-plast og Eco-Plastic. Derefter kommer ABS-plast, mens UV-reaktive

resiner indeholder det største antal stoffer. Der er lighedspunkter mellem resultaterne for screeningsanalyserne og resultater, som er rapporteret i en tidligere kortlægning af 3D-printede produkter for Miljøstyrelsen, men der ses også forskelle. Ved 3D-printede produkter var det ligeledes UV-reaktive resiner, som indeholdt flest forskellige stoffer.

Der er foretaget kvantitative analyser for 16 udvalgte stoffer ved forskellige specifikke analysemetoder. Stofferne er udvalgt bl.a. med baggrund i stoffernes klassificering. Ti af de udvalgte stoffer blev påvist i de analyserede prøver, mens seks stoffer ikke blev påvist over metodernes detektionsgrænser (fem isocyanater samt bis(2-ethylhexyl) isoftalat). I tabellen nedenfor ses en oversigt over de resultater, som lå over metodernes detektionsgrænser.

Stof	CAS-nr.	Prøvenr., farve	Materialetype	Resultat
Acrylsyre	79-10-7	1, sort	UV-resin	150 mg/kg
		3, blå		310 mg/kg
Methylmetacrylat	80-62-6	1, sort	UV-resin	320 mg/kg
		3, blå		290 mg/kg
Methacrylsyre	79-41-4	3, blå	UV-resin	340 mg/kg
n-Butylacrylat	141-32-2	3, blå	UV-resin	120.000 mg/kg
n-Butylmethacrylat	97-88-1	1, sort	UV-resin	66.000 mg/kg
		3, blå		20.000 mg/kg
Pentaerythritol-triacrylat	3524-68-3	1, sort	UV-resin	>730.000* mg/kg
		3, blå		>250.000* mg/kg
Toluen-2,6-diisocyanat	91-08-7	8, lilla	UV-resin	0,51 mg/kg
Benzylchlorid	100-44-7	3, blå	UV-resin	330 mg/kg
Styren	100-42-5	6, gul	ABS-plast	1100 mg/kg
Vanillin	121-33-5	9, lyserød	Modellervoks-lignende	59 mg/kg

\* Det har ikke været muligt at få oplyst renheden for referencematerialet, som er en teknisk vare. Renheden af den tekniske vare estimeres til min. 50 %, og det er ud fra denne renhed, resultatet er afrapporteret.

Styren er farlig ved indånding, og pga. det høje indhold i ABS-plast, og da der blev registreret en ubehagelig lugt ved brug af 3D-pennen, blev der foretaget headspaceanalyse af styren, hvor ca. 10-20 % af det totale indhold af styren i materialet ses afgivet til den omkringliggende luft.

### Fare og risikovurdering

De ti stoffer, som er påvist over analysemetodens detektionsgrænse, er gennemgået i forhold til stoffernes toksikologiske effekter, angivet med DNEL af registranter af stofferne under REACH. Fire stoffer blev udvalgt til fare- og risikovurdering:

- Acrylsyre
- n-Butylmethacrylat
- Styren
- Vanillin.

De fire stoffer er valgt på baggrund af en indledende vurdering baseret på fastsatte tærskelværdier for stofferne og en beregning af eksponeringsniveauet foretaget på et eksponerings-scenarie for et 6-årigt barn. Under de forudsætninger, som er anvendt, var acrylsyre, n-butylmethacrylat og styren de tre stoffer, som viste den højeste risiko (høje RCR-værdier), og de er derfor behandlet mere detaljeret i den sidste del af rapporten. For vanillin findes ikke en tærskelværdi under REACH-registreringen, men stoffet er et kendt allergen. Der findes dog ingen tilgængelig viden om specifikke tærskelværdier for den sundhedsmæssige effekt af



vanillin, hvorfor resultater er sammenlignet med den generelle tærskelværdi angivet af EU's Videnskabelige Komite for Forbrugersikkerhed (Scientific Committee on Consumer Safety – SCCS) for allergene stoffer. Denne sammenligning viser, at den dermale eksponering er over den generelle tærskelværdi under de anvendte forudsætninger. Stoffet medtages derfor til videre diskussion i rapporten.

### **Konklusion og perspektivering**

Kortlægning og analyse af udvalgte materialer til 3D-penne har givet øget viden om teknikkerne anvendt i 3D-penne, viden om den konkrete brugssituation og viden om de anvendte materialers kemiske indhold. Med udgangspunkt i resultater af screeningsanalyser af materialer anvendt i 3D-penne og kendskab til mulige indholdsstoffer blev det valgt at udføre kvantitative analyser af indhold af 16 udvalgte stoffer. Ti af stofferne blev påvist i de undersøgte materialer over metodens detektionsgrænse. Acrylsyre, styren, n-butylmethacrylat og vanillin blev herefter udvalgt til vurdering af den sundhedsmæssige risiko ved anvendelse af produktet.

Baseret på de opstillede og forfinede eksponeringsscenarier vurderes det, at styren ikke kan forventes at udgøre en risiko. For acrylsyre og n-butylmethacrylat indikerer risikoberegningerne, at det ikke kan afvises, at tærskelværdierne overskrides, men samtidig betyder stoffernes egenskaber og antagelsen om fuld migration, at beregningen sandsynligvis overestimerer risikoen. Det har ikke været muligt at verificere risikoen i nærværende projekt pga. manglende data. For vanillin ligger den dermale eksponering over den generelle tærskelværdi angivet af SCCS, hvis der antages fuld migration fra hele den mængde, der forventes at komme i kontakt med huden. Det anses dog for sandsynligt, at stoffet til en vis grad tilbageholdes i det materiale, som har en modellervokslignende tekstur. Hvis der i stedet beregnes på migration fra et 0,01 cm tykt lag i kontakt med huden, vil den dermale eksponering falde til under tærskelværdien, hvorfor det anses for sandsynligt, at også vanillin kan anses for ikke at udgøre en sundhedsmæssig risiko i det pågældende produkt.

Screeningsanalyserne pegede på en lang række af mulige kemiske stoffer, hvoraf ikke alle kunne identificeres og gennemgås i detaljer i dette projekt. En detaljeret gennemgang af de 151 identificerede stoffer samt opfølgende analyser og risikovurdering af udvalgte stoffer kunne give øget viden om andre relevante stoffer end de 16, der er udvalgt til analyse i dette projekt. Screeningen bekræftede, at der i de UV-reaktive materialer var langt flere forskellige stoffer end i de materialer, der hærdes uden lyskilde, fx ABS og PLA. Kombinationseffekter, også kaldet cocktaileffekter, som kan ændre de sundhedsmæssige effekter af kemiske stoffer, når man eksponeres for dem på samme tid, er ikke behandlet i denne rapport.

Der er i dette projekt fokuseret på eksponering for de kemiske stoffer. I tidligere rapporter om 3D-printning er problemstillingen omkring dannelsen af partikler i forbindelse med printningen belyst. Det er ikke undersøgt, om partikeldannelse også kunne udgøre et sundhedsmæssigt problem under børns anvendelsen af 3D-penne. Der er ligeledes ikke foretaget emissionsmålinger på flygtige stoffer i klimakamre eller i brugssituationer, hvilket kunne give et mere realistisk billede af eksponeringen og give øget viden om fx koncentrationsniveauer i børns umiddelbare nærhed under anvendelse.

# Summary and conclusion

## Survey and risk assessment of 3D pens for children

### Background

3D pens are small handheld material extruders that can be used to make 3D objects. Today, several variations of the 3D pens are sold by Danish distributors and supplies are estimated to be on the increase. At the same time, 3D pens are becoming even more user-friendly, and they are targeted at children. Many of the 3D pens on the market today are based on well-known 3D printing techniques, but the chemical composition of the materials used for 3D pens has not previously been investigated. Therefore, the Danish EPA wants to acquire greater knowledge of the chemical substances in the materials for 3D pens in order to assess if the substances pose a health risk for children.

### Objective

The objective of the project was to acquire greater knowledge of the specific chemical substances contained in the materials used for 3D pens; how children can expect to be exposed to the substances when using a 3D pen; and, if selected substances pose a health risk.

### The project

In the project, a survey was carried out of the 3D pens for children that are available on the Danish market, and then selected 3D pens were purchased and analysed for content of chemical substances. On the basis of the analysis results, four substances were chosen. They have been assessed in relation to the health risk for children when they use the products.

### Survey

The survey was carried out mainly by searching for information about 3D pens via the websites of the distributors and manufacturers supplemented with a few inquiries to distributors and a single shop visit.

Under Danish domains (.dk) nine different 3D pens were identified on 12 different webshops that mainly comprise gadget and toy dealers. The marketed 3D pens use three techniques:

- The material cures with UV lighting
- The material hardens when the temperature is reduced
- The material hardens in the course of time

The two first techniques can be compared to well-known techniques within 3D printing: Stereolithography (SLA, UV curing) and Fused Deposition Modeling (FDM, temperature-dependent hardening). Some of the types of material used in 3D pens are based on polymer materials of the same type as used for 3D printing (ABS, PLA, UV reactive resins). Within 3D printing, there is no parallel to the third type of 3D pen where hardening takes place over time without any external stimulants. For that type, the texture of the accompanying material resembles play dough, but it has not been possible to identify the exact chemical composition of the material in connection with this survey.

Recommendations to age group for using 3D pens varies from 5-18 years. Based on the limited data, no connection has been seen between the recommended age group and the hardening technique.

Play involving 3D pens is to a high degree expected to centre on the production process. The children sit alone and work with the 3D pens. They can come into direct contact with the un-

hardened material (when the material is placed in the 3D pen), and with the partly unhardened material after extrusion from the 3D pen. Unhardened materials are expected to contain reactive monomers (in the case of UV curing materials) or semifluid polymers (in the case of temperature-hardening materials), when the material comes out of the 3D pen.

The material is often pliable when it comes out of the 3D pen, and it is possible to shape the material with the fingers. That gives direct skin contact with the material. For the temperature-hardening polymers that means that there is contact with the heated polymer material where migration is higher than at room temperature. For the UV reactive materials that means that there is contact with a material that is not completely polymerised, and therefore it can still contain reactive components.

### **Considerations about exposure**

When using 3D pens, children can be exposed to chemical substances that potentially can be released from the material that is used in the 3D pen. For 3D pens it is expected that the production process itself will result in greater exposure than the subsequent use of the object that is created.

Children's exposure to chemical substances when using 3D pens will, i.a., depend on the materials, the chemical constituents and the design of the specific 3D pen. Exposure can potentially occur in connection with skin contact (dermal) with the unhardened material before and after extrusion through the 3D pen, during intake (oral) of the material through hand-to-mouth transfer, by inhalation of volatile, chemical substances or of particles that are emitted to the air during use or in a combination of the above. The survey indicates that the target group is children from 5 years and up, and therefore direct oral intake is expected to constitute a less probable route of exposure. That is why focus is on children's exposure to chemical substances through skin contact and inhalation.

### **Analyses**

Only content analyses were carried out on the selected materials. The materials are half-liquid and unhardened in the condition they have when children are exposed to them. Therefore, it is regarded as most relevant to carry out content analyses and to base the assessment of exposure and risk on those results.

Analyses were carried out on eight 3D pens with 12 accompanying materials that comprise UV reactive resins, ABS plastic, PLA plastic, Eco-Plastic and a material with a play dough-like texture. The analyses were carried out after the material had been extruded through the respective 3D pens.

Analyses were carried out for 15 metals/elements and a content of chromium, manganese, nickel, copper, zinc, strontium, molybdenum, tin, antimony and lead was detected. A content of cobalt, arsenic, selenium, cadmium or mercury was not detected. There is no clear tendency between the detected metals and the colour of the materials except for a high content of copper in the blue colour and in some of the dark colours. Based on the content analyses of metals and compared with the limit values for migration from toys, there might be a risk that they are exceeded for chromium and tin. However, that presupposes that the substances in question are hexavalent chromium and organic tin and that the substances migrate out of the materials. All in all, it is not regarded as probable that these conditions will be fulfilled, and it was chosen not to carry out further analyses of the metals.

The GC-MS screening analysis of the materials indicates a content of a wide range of chemical substances. This analysis identified the lowest number of substances for 3D pens that use a material with a play dough-like texture, PLA plastic or Eco-Plastic. They are succeeded by ABS plastic, whereas UV reactive resins contain the highest number of substances. There are

similarities between the results of the screening analyses and the results reported in the previous survey of 3D printed products for the Danish EPA, but there are also differences. In connection with 3D printed products, it was also the UV reactive resins that contained the highest number of different substances.

Quantitative analyses were carried out on 16 selected substances with various specific analysis methods. The substances were selected with a background in the classification of the substances. 10 of the selected substances were detected in the analysed samples, whereas six substances were not detected at a level above the detection limit of the methods (five isocyanates and bis(2-ethylhexyl) isophthalate). The table below shows the results that exceeded the detection limits of the methods.

Substance	CAS no.	Sample no., colour	Material type	Result
Acrylic acid	79-10-7	1, black 3, blue	UV resin	0.15 g/kg 0.31 g/kg
Methyl methacrylate	80-62-6	1, black 3, blue	UV resin	0.32 g/kg 0.29 g/kg
Methacrylic acid	79-41-4	3, blue	UV resin	0.34 g/kg
n-Butyl acrylate	141-32-2	3, blue	UV resin	120 g/kg
n-Butyl methacrylate	97-88-1	1, black 3, blue	UV resin	66 g/kg 20 g/kg
Pentaerythritol triacrylate	3524-68-3	1, black 3, blue	UV resin	>730* g/kg >250* g/kg
Toluene-2,6-diisocyanate	91-08-7	8, purple	UV resin	0.51 mg/kg
Benzyl chloride	100-44-7	3, blue	UV resin	330 mg/kg
Styrene	100-42-5	6, yellow	ABS plastic	1100 mg/kg
Vanillin	121-33-5	9, pink	Play dough-like	59 mg/kg

\* It was not possible to obtain information about the purity of the reference material, which is a technical product. The purity of the technical product is assessed to be min. 50%, and the result was reported on the basis of this purity.

Styrene is hazardous when inhaled, and due to the high content in ABS plastic and the ascertained malodour when using the 3D pen, a headspace analysis was carried out of styrene. On the basis of the headspace analysis it is estimated that app. 10-20% of the total content of styrene in the material is emitted to the surrounding air.

### Hazard and risk assessment

The ten substances that were detected above the detection limit of the analysis method were reviewed in relation to the toxicological effects by the DNEL reported by registrants of the substances under REACH. Four of the substances were selected for the hazard and risk assessment:

- Acrylic acid
- n-Butyl methacrylate
- Styrene
- Vanillin

The four substances were selected according to an introductory assessment based on the determined threshold values of the substances and the calculation of the exposure level carried out on an exposure scenario for a 6-year-old child. Under the conditions used, acrylic acid, n-butyl methacrylate and styrene were the three substances that showed the highest risk (high RCR values), and they are therefore discussed in detail in the final part of the report.

In this connection, vanillin is an exception, because no DNEL value is reported in the REACH registration, but the substance is a known allergen. However, no data is available about the specific threshold values regarding the health effect of vanillin. Therefore, the analysis results were compared to the general threshold value stated by the EU Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS) for allergen substances. This comparison shows that dermal exposure was exceeded considerably under the applied conditions. Therefore, the substance is included in the further discussions in this report.

### **Conclusion and future perspectives**

The survey and analysis of selected materials for 3D pens has provided increased knowledge of the techniques used in 3D pens, of the specific use situation and of the chemical content of the materials used. Based on the results of the screening analyses of the materials used in 3D pens as well as the knowledge of possible constituents, it was chosen to perform quantitative analyses of the content of 16 selected substances. In the tested materials, ten of the substances were detected above the detection limit of the method. Acrylic acid, styrene, n-butyl methacrylate and vanillin were subsequently selected for assessment of the health risk of the product during use.

Based on the developed and refined exposure scenarios, it is estimated that styrene is not expected to pose a risk. For acrylic acid and n-butyl methacrylate, the risk calculations indicate that it cannot be ruled out that the threshold values might be exceeded. However, at the same time the properties of the substances and the assumption of full migration mean that the calculation is likely to overestimate the risk. It has not been possible to verify the risk in this project due to lack of data. For vanillin, dermal exposure is above the general threshold value set by SCCS if full migration is assumed from the entire amount expected to come into contact with the skin. However, it is considered likely that the substance to a certain extent will be retained in the material that has a play dough-like texture. If instead, migration is calculated from a 0.01 cm thick layer in contact with the skin, then dermal exposure will be below the threshold value. Therefore, it is considered likely that vanillin can be expected not to pose a health risk in the product in question.

The screening analyses indicated a wide range of possible chemical substances. All of the substances have not been identified or reviewed in detail in this report. A more detailed review of the 151 identified substances as well as follow-up analyses and risk assessment of selected substances could provide increased knowledge of other relevant substances than the 16 selected for analysis in this project. The screening confirmed that the UV reactive materials had far more different substances than the materials that harden without a light source, e.g., ABS and PLA. Combination effects – also called cocktail effects – that can change the health effects of chemical substances after simultaneous exposure to several different chemical substances, have not been discussed in this report.

This project focuses on exposure to the chemical substances. In previous reports on 3D printing, the problem related to particle generation connected with printing was elucidated. It has not been investigated whether particle generation also could pose a health risk when children use 3D pens. Likewise, no emission measurements were carried out on volatile substances in climate chambers or in use situations. They could give a more realistic picture of the exposure and provide increased knowledge of, for example, concentration levels in the immediate proximity of children during use.

# 1. Indledning

## 1.1 Baggrund

Der findes flere forskellige typer af håndholdte materialeekstrudere, som kan bruges til at skabe objekter i 3D. Produkterne sælges som 3D-penne, 3D-tusser, stylingpistoler m.m., men betegnes i denne rapport samlet som 3D-penne. Nogle typer af 3D-penne er et spinoff af 3D-printere, hvor printteknikkerne fra 3D-print anvendes i små håndholdte enheder. Med 3D-penne kan der skabes kreative 3D-objekter inden for få minutter og uden forudgående teknisk viden eller brug af software eller computere. Sammenlignet med almindelige 3D-printere er 3D-penne kompakte og nemme at bruge, og en lang række af produkterne markedsføres således også til børn og sælges som legetøj til børn.

I løbet af de seneste år er flere variationer af 3D-penne blevet solgt til både børn og voksne af danske forhandlere, ofte via internettet, og udbuddet vurderes at være stigende. Samtidig udvikles 3D-pennene, så de bliver stadig mere brugervenlige og rettet mod børn.

Mange af de 3D-penne, som ses på markedet i dag, er baseret på to kendte teknikker inden for 3D-printning: Fused Deposition Modeling (FDM) og stereolithography (SLA).

Fused Deposition Modeling (FDM) er en proces, der anvendes af mange desktop-3D-printere, og denne teknik benyttes også til at skabe figurer i flere dimensioner ved hjælp af håndholdte enheder som 3D-penne. De materialer, som anvendes i denne teknik, falder under kategorien termoplastiske polymerer, hvor polymerkæderne allerede er dannet i materialet på forhånd og ikke brydes ved opvarmning. De anvendte materialer føres gennem en opvarmet dyse, hvor plasten smeltes, således at den kan ekstruderes i flydende form. Efterfølgende størkner materialet hurtigt ved stuetemperatur.

Stereolithography (SLA) er ligeledes kendt fra 3D-printere. Teknikken benytter flydende polymer, der hærder, når det udsættes for UV-lys. I 3D-penne baseret på denne teknik ekstruderes det flydende materiale gennem en dyse og hærder ved hjælp af en lyskilde fastgjort til spidsen af pennen. I denne teknik dannes selve polymeren under påvirkning af lyskilden, dvs. polymerens kæder dannes ud fra mindre enheder (monomer), og den kemiske sammensætning ændrer sig således markant under processen. Dysen forbliver kold, og disse 3D-penne fremhæves derfor som sikre at anvende for børn, da der ikke er risiko for forbrændinger<sup>1</sup>.

Det generelle kendskab til 3D-printmaterials nærmere kemiske sammensætning, mulige additiver og migration fra materialer er belyst i to tidligere kortlægningsprojekter for Miljøstyrelsen (Miljøstyrelsen, 2016A og 2017). Generelt peger informationerne på, at anvendte materialer spænder bredt, og at fx additiver i materialerne falder inden for kategorier og stoffer/stofgrupper, som også anvendes til mere traditionel brug af polymererne (farver, antioxidant, antistatiske midler, slip- og processeringsmidler). De tidligere studier har dog vist, at stoffer identificeret ved indholdsanalyse af de anvendte materialer til 3D-printning i efterfølgende migrationsstudier kun blev detekteret i meget få tilfælde og i lavere koncentrationer. Det vil sige, at der ganske vist blev identificeret indhold af problematiske stoffer, men det blev også

---

<sup>1</sup> Ammonista (2015), <http://www.ammonista.com/archive/2015/8/21/3-d-printing-for-novice-hands>

påvist, at stofferne under de anvendte testbetingelser ikke migrerer ud af 3D-printede produkter i en grad, som giver anledning til bekymring.

I de tidligere kortlægningsprojekter er 3D-penne ikke undersøgt. Det antages dog, at de materialer, der anvendes til 3D-penne, som er baseret på kendte 3D-printteknikker, vil være sammenlignelige med de printmaterialer, der anvendes til 3D-print.

Ud over 3D-penne baseret på de kendte teknikker og materialer fra 3D-printning findes der produkter målrettet børn, hvor der benyttes modellervokslignende materialer til at skabe 3D-objekter ved hjælp af en håndholdt enhed. Materialet presses ud, hvorefter det hærder over tid ved stuetemperatur. Det kemiske indhold af denne type produkter og tilhørende materialer er ikke tidligere undersøgt af Miljøstyrelsen.

Miljøstyrelsen ønsker større viden om indholdet af kemiske stoffer i materialer til 3D-penne målrettet børn for at vurdere, om stofferne kan udgøre en sundhedsmæssig risiko ved anvendelse, da det må antages, at børn med en vist sandsynlighed kan blive eksponeret for stoffer i materialerne, inden de er hærdet.

## **1.2 Formål**

Projektets formål er at få større viden om:

- Kemiske stoffer, som indgår i materialer, der anvendes til 3D-penne, og eventuelle stoffer, der dannes under anvendelsen af pennene
- Børns eksponering for kemiske stoffer, der afgives i forbindelse med brug af 3D-penne.
- Børns sundhedsmæssige risiko ved brug af 3D-penne.

3D-penne omfatter i nærværende projekt håndholdte enheder, som kan bruges til at skabe objekter i 3D. Projektet omfatter 3D-penne, som markedsføres til børn, og børns anvendelse af 3D-penne.

## 2. Kortlægning af 3D-penne til børn

**I dette kapitel gennemgås kortlægningen af 3D-penne til børn. Den anvendte metode, afgrænsning og de opnåede resultater rapporteres og diskuteres i relation til analyser og senere opstilling af eksponeringsscenerier.**

### 2.1 Indledning

Formålet med kortlægningen var at indhente tilgængelig information om 3D-penne markedsført til børn på det danske marked. Kortlægningen er udført i april 2017. I det følgende gives en beskrivelse af og en oversigt over de teknikker, der benyttes i de forskellige identificerede 3D-penne; typen af materialer og eventuelt indhold af kemiske stoffer; hvordan materialet hærdes, efter at det er ekstruderet; samt i hvilken butik 3D-penne og tilhørende materialer er fundet. Produktionsland er angivet, hvis informationen var tilgængelig. Anbefalinger til alder på de børn, som produkterne var markedsført til, blev ligeledes noteret, da denne information skal anvendes ved opstilling af eksponeringsscenerier og senere risikovurdering. Prisen på 3D-penne blev ligeledes noteret og inkluderet til valg af produkter til analyse.

Det forventes, at de materialer og teknikker, der anvendes i forbindelse med 3D-penne i høj grad vil minde om materialer og teknikker, der anvendes til 3D-printning i øvrigt. Som udgangspunkt forventes information om indhold af kemiske stoffer og deres egenskaber derfor at være omfattet af tidligere kortlægninger og analyser udført for Miljøstyrelsen:

- Kortlægning samt fare- og ressourcevurdering af 3D-printere og 3D-printede artikler (Miljøstyrelsen, 2016A)
- Risikovurdering af 3D-printere og 3D-printede produkter (Miljøstyrelsen, 2017).

I samråd med Miljøstyrelsen samt på baggrund af kortlægningen blev det besluttet, hvilke 3D-penne der blev indkøbt og analyseret. Indkøb repræsenterer udbuddet af 3D-penne markedsført til børn på det danske marked og dækker de teknikker og materialer, som formodes at kunne give anledning til den højeste eksponering.

### 2.2 Kortlægningsmetode

Det overordnede formål med kortlægningen var at indhente tilgængelige informationer om 3D-penne markedsført til børn. En 3D-pen anses for markedsført til børn, hvis der fx er angivet en anbefalet alder inden for intervallet 0-14 år; hvis markedsføringsmateriale og/eller emballage afbilder børn, der anvender produktet; og hvis produktet på hjemmesiden findes under produktkategorien "legetøj".



Udbuddet af 3D-penne og tilhørende materialer blev undersøgt ved besøg hos danske web-baserede forhandlere og hos event-/kursusholdere, som beskæftiger sig med 3D-penne, og som udbyder arrangementer, der er målrettet børn. Hvor det har været muligt, er der indhentet information om:

- Producent ('mærke')
- Produktionsland, eller hvor produktet er importeret fra
- Forhandler (ved flere forhandlere er de alle angivet)
- Pris
- Anbefaling til alder på de børn, som produkterne markedsføres til
- 3D-printteknik samt eventuel beskrivelse af proces
- Materialetyper samt indholdsstoffer.

Der blev taget udgangspunkt i informationer, som kan søges på internettet, og foretaget en indledende screening af forhandlere og eventholdere. Tre forhandlere blev derefter udvalgt og kontakten telefonisk med henblik på at få uddybende informationer om de produkter, som forhandlerne hver især udbyder på nettet. Der er ved henvendelsen taget udgangspunkt i en spørgeguide (se Bilag 1), hvorefter det blev forsøgt at indhente de ovenfor listede informationer. Henvendelse til forhandlere med flere typer af 3D-penne blev prioriteret for at maksimere udbyttet af henvendelsen.

Der blev endvidere rettet henvendelse via e-mail til to event-/kursusholdere. E-mailhenvendelsen bestod af en række spørgsmål, som i høj grad mindede om de spørgsmål, der blev stillet til forhandlere; dog med uddybende spørgsmål omkring brugen af 3D-pennene med henblik på at belyse målgruppen (aldersgruppe) og realistiske brugsscenarier. Oplysninger om brug er anvendt til senere opstilling af eksponeringsscenarier i forbindelse med risikovurdering.

Butiksbesøg har i projektet haft lav prioritet, idet det forventes, at de oplysninger, som er tilgængelige i butikken, i høj grad også vil kunne indhentes via butikkernes hjemmeside. Et enkelt butiksbesøg er dog gennemført for at undersøge, hvilke produkter der er tilgængelige i en almindelig legetøjsbutik, hvordan produkterne præsenteres, og hvilken mærkning de enkelte produkter er forsynet med.

Endvidere er der via en af de kontaktede forhandlere sendt forespørgsel til en enkelt af de producenter, som står bag de hyppigst sete mærker, for at indhente yderligere oplysninger om 3D-penne. Der er taget udgangspunkt i den opstillede spørgeguide anvendt til kontakt til forhandlerne, men udvidet med spørgsmål, som fx hvilke forholdsregler der er taget under designet af 3D-pennen, samt hvilke erfaringer producenten eventuelt måtte have med børns brug af 3D-penne (se Bilag 1).

I forbindelse med butiksbesøget er Tjek Kemien-appen brugt til skanning af stregkode på de to 3D-penne, som blev fundet på hylden i denne butik, med henblik på at indsamle oplysninger om evt. indhold af stoffer på kandidatlisten. Kandidatlisten er en liste over særligt problematiske stoffer under REACH, hvor virksomheder, som anvender stofferne, har særlige forpligtelser til at skaffe sig information og videregive information om stofferne i leverandørkæden (Forordning 1907/2006).

## 2.3 Resultater fra kortlægningen

En overordnet oversigt over de 3D-penne, som blev registreret i forbindelse med kortlægningen, kan ses i TABEL 1.

**TABEL 1.** Oversigt over registrerede 3D-penne i kortlægningen samt de forhandlere, der markedsfører produkterne. Alle de fundne 3D-penne er CE-mærkede. Det fremgår dog ikke af CE-mærkningen, om denne gælder produktet som legetøj eller som en anden produkttype, fx elektronik, som også kan kræve CE-mærkning.

Produkt	Teknik	Materialer og farver	Forhandler	Anbefalet alder	Pris (DKK) på 3D-pen	Produktionsland	Bemærkning
Atmosflare	SLA-baseret (UV-hærdning)	Ingen materialetype oplyst #I <sup>2</sup> : Pink (70 kr.) Lilla, gul, sort, hvid, grøn (119,95 kr.) #II: Lilla, blå, brun, orange, hvid, rød, grå, gul, pink, grøn, sort (99 kr.)	#I: Toys'R'us #II: www.coolshop.dk	#I: 14-18 år #II: 10+ år	#I: 329 #II: 499  Inkl. 2 patroner	Kina	Overholder standard EN-71 (oplyst på emballagen)  Indhold af allyl alifatisk urethane (oligomer) og ethylphenyl(2,4,6-trimethyl-benzoyl)-phosphinat (oplyst på emballagen)
3Doodler Start	FDM-baseret (temperaturafhængig hærdning)	Eco-Plastic #I: Rød, hvid, gul, orange, mintgrøn, blå, grå, grøn, selvlysende samt pakker med fire forskellige farver (59,95 kr.) #II3: Hvid, rød, gul, blå, grøn, grå samt pakker med fire (59,95 kr.) #III4: Blå, grøn, grå, mint, orange, rød, hvid, gul samt pakker med fire (59 kr.) Selvlysende (79 kr.)	#I: www.monito.dk #II: www.legeakademiet.dk #III: www.coolstuff.dk	#I: 8+ år #II: 8+ år #III: 8+ år	#I: 1099,95 #II: 1.129,95 #III: 499,00  Inkl. 8 farver	Kina	Overholder standard ASTM F963-11 (oplys på emballage) "miljøvenligt materiale, som er baseret på rismel (og dermed faktisk kan spises). Rismelsstavene er uden kemikalier, BPA-fri og fuldstændig biologisk nedbrydelige" (Legeakademiet.dk)  "Plasten hærdet på 10 – 15 sekunder" (Coolstuff.dk)

<sup>2</sup> <https://www.toysrus.dk/atmosflare-3d>

<sup>3</sup> [https://www.legeakademiet.dk/pi/3Doodler-tilbeh%C3%B8r-Milj%C3%B8venlige-rismelsstave\\_2739379\\_60308.aspx](https://www.legeakademiet.dk/pi/3Doodler-tilbeh%C3%B8r-Milj%C3%B8venlige-rismelsstave_2739379_60308.aspx)

<sup>4</sup> <https://www.coolstuff.dk/3Doodler-Start-Plast>

Produkt	Teknik	Materialer og farver	Forhandler	Anbefalet alder	Pris (DKK) på 3D-pen	Produktionsland	Bemærkning
IDO3D	SLA-baseret (UV-hærdning)	Ingen materialetype oplyst #I: Intet farveudvalg oplyst #II <sup>5</sup> : Farveændrende, når det kommer i koldt/varmt vand	#I: www.coop.dk #II: www.jollyroom.dk	#I: 8-14 år #II: 8+ år	149,95-249,95  Fx sæt med 2-4 farver	Ikke angivet	Overholder standard ASTM D4236 (oplyst på emballagen)
3Doodler Create	FDM-baseret (temperaturafhængig hærdning)	ABS/PLA/Flexy #I: ABS – Selvlysende, orange, lysblå, mørkeblå, lilla, rød, gul, turkis, brun, neongrøn, grøn (79 kr.)  PLA – Selvlysende, sort, grå, cremefarvet, lyslilla, hvid, gul, orange, bordeauxrød, guld, brun, blå, sølv, lyseblå, mørkeblå, lilla, laksefarvet, pink, mintgrøn, mintblå, forest green, limegrøn (79 kr.)  #II <sup>6</sup> : ABS – Sort, gul, hvid, blå, rød, grøn Flexy – turkis, sort, sølv, lilla, gul samt pakker med fire farver (79 kr.)	#I: www.3dprinthuset.dk #II: www.coolstuff.dk #III: www.bilka.dk	#II: 12+ år	885,00-894,00  ABS medfølger	Kina	Overholder standard EN-71 (oplyst på emballagen)  "to temperaturindstillinger, to hastigheder" (Coolstuff.dk)  "Pennens spids bliver meget varm under brug og må ikke berøres" (Coolstuff.dk)  "3Doodler er ikke legetøj og bør ikke anvendes af børn under 12 år" (Coolstuff.dk)

<sup>5</sup> <http://www.jollyroom.dk/legetoj/kreativt-legetoj/ovrigt/ido3d-3d-pen-color-change>

<sup>6</sup> <https://www.coolstuff.dk/3Doodler-Plast>

Produkt	Teknik	Materialer og farver	Forhandler	Anbefalet alder	Pris (DKK) på 3D-pen	Produktionsland	Bemærkning
		PLA – rød, grøn, hvid, gul, blå, sort samt pakker med fire farver (79 kr.)					
		#III: ABS - Neongrøn, gul, brun, neongul, limegrøn, rød, lilla, turkis (70 kr.) PLA – Lyseblå, mørkeblå, lilla, laksefarvet, pink, sort, grå, beige, hvid, orange, gul, pastelgrøn (70 kr.)					
3D Magic Styling pistol	SLA-baseret (UV-hærdning)	Ingen materialetype oplyst TOY'R'US <sup>7</sup> : Rød, gul, grøn, lilla, orange, blå (to farver for 100 kr.)	TOY'R'US/ Fætter BR	6-12 år	249,95  Inkl. 2 patroner	Kina	Overholder RoHS (oplyst på emballagen)
3D Magic 3D Maker	SLA-baseret (UV-hærdning)	Ingen materialetype oplyst TOY'R'US <sup>8</sup> : Rød, gul, grøn, lilla, orange, blå (to farver for 100 kr.)	TOYS'R'US /Fætter BR	6-14 år	399,00	Kina	"Fyld formene med gelé, og sæt dem i 3D-Makeren i få minutter" (ToysRUs.dk)
DOHVINCI	Modeller-vokstype	Ingen materialetype oplyst TOY'R'US <sup>9</sup> : Orange, pink, lilla, gul, grøn, blå, turkis, hvid, fersken, lilla med glimmer (fire farver for 60 kr.)	#I: TOYS'R'US  #II: Fætter BR  #III: Legekæden	#I: 6-12 år  #II: 6-12 år  #III: 6+ år	119,95-398  Inkl. 3 tuber (gul, blå, pink)	Kina	"pres og design dit helt eget mesterværk" (Legekaeden.dk)
			#IV: Bilka (sælges)				

<sup>7</sup> <https://www.toysrus.dk/3d-magic>

<sup>8</sup> <https://www.toysrus.dk/3d-magic>

<sup>9</sup> <https://www.toysrus.dk/dohvinci>

Produkt	Teknik	Materialer og farver	Forhandler	Anbefalet alder	Pris (DKK) på 3D-pen	Produktionsland	Bemærkning
		Glimmerfarver: Rød, turkis, blå, lilla, pink, gul (6 farver for 90 kr.)	også i Føtex og Netto)	#IV: 5+ år			
3D-RAW	FDM-baseret (temperaturafhængig hærkning)	Ingen materialetype oplyst	www.happyroom.dk	8+ år	1.289,00	Kina	
					Inkl. 6 farver (sort, hvid, rød, blå, gul, grøn)		
3D Stereo drawing pen RP-100B	FDM-baseret (temperaturafhængig hærkning)	PLA, ABS  PLA – Rød, hvid (299 kr.) 10 blandede farver a 10 meter for 199 kr. 20 blandede farver a 10 meter for 349 kr.	www.getgadget.dk	Intet oplyst	499,95 Inkl. 3 farver	Ikke angivet	"anbefaler PLA filament da dette er fremstillet af plantemateriale" (Getgadget.dk)

Der blev identificeret og registreret ni produkter fra otte forskellige producenter. Produkterne er under danske domæner (.dk) fundet i 12 forskellige webshops, som hovedsagelig omfatter gadget- og legetøjsforhandlere. Mange af produkterne sælges af flere forhandlere, men der er ikke et enkelt mærke, der sælges af alle de identificerede forhandlere.

Der tilbydes ofte flere varianter af de enkelte brands hos hver forhandler. Variationer indenfor produkterne dækker blandt andet over forskellige materialetyper (PLA<sup>10</sup>, ABS<sup>11</sup>, Flexy<sup>12</sup> og Eco-Plastic) og materialefarver, samt forskellige designtemaer for produkter med tilhørende 3D-forme (der er set design som fx sommerfugle, fisk og bygninger). Endelig findes selve 3D-pennen i forskellige farver, hvilket gør det muligt for børnene i målgruppen at få 3D-pennen i deres yndlingsfarve. Farven på materialet, der anvendes i 3D-pennen, kan være relevant ved vurdering af sundhedsrisici. Indholdet af kemiske stoffer vil typisk variere alt efter farve, både hvad angår selve 3D-pennen og det tilhørende materiale (Miljøstyrelsen, 2014A). I denne kortlægning fokuseres der kun på, hvad farven på materialet anvendt i 3D-pennen kan betyde, og ikke på variationer i farven på selve 3D-pennen og variationer inden for design/tema for de enkelte 3D-penne, da dette anses for at være af mindre betydning for børns eksponering for kemiske stoffer.

Prisniveauet for de registrerede produkter spænder fra 120 kr. til 1.289 kr., hvor de billige produkter er til engangsbrug, mens det er muligt at købe separate materialer til de dyrere 3D-penne. Det varierer fra produkt til produkt, hvor meget materiale der følger med i startpakken.

### 2.3.1 Teknikker anvendt i 3D-penne

De registrerede produkter falder i følgende tre kategorier:

- Produkter, som hærder ved hjælp af en lyskilde
- Produkter, hvor opvarmet materiale ekstruderes og hærder ved stuetemperatur
- Produkter, hvor materialet både ekstruderes og hærder ved stuetemperatur.

#### *Produkter, som hærder ved hjælp af en lyskilde*

Teknikken anvendt i denne produktkategori er sammenlignelig med teknikken i SLA-3D-printning, hvor materialet, der anvendes i 3D-pennen, består af en viskøs væske, som hærder ved hjælp af en UV-kilde. I 3D-penne baseret på denne teknik hærdes materialet ved hjælp af en diode placeret i spidsen af 3D-pennen. Der refereres fremover til denne kategori med udtrykket SLA-baserede 3D-penne, og fire af de registrerede produkter er baseret på denne teknik.

De registrerede 3D-penne, som er identificeret som SLA-baserede, anvender LED-lys til hærkning af materialet (polymerisering). I flere af de identificerede 3D-penne kan lyskilden tændes og slukkes under brug. Hvis lyskilden er slukket vil hærkning være langsom og barnet udsættes for uhærdet materiale fra 3D-pennen. LED-lysdioder afgiver stråling i et mere begrænset spektrum end traditionelle glødepærer, og de afgiver minimalt ultraviolet (UV) lys<sup>13</sup>. UV-lys, som anvendes til 3D-printning med SLA-teknikken, dækker bølglængdeintervallet 10 nm til 380 nm. Til 3D-printning med SLA-teknikken anvendes kraftige lyskilder, og der er særlige sikkerhedsforanstaltninger forbundet med design af 3D-printerne, da UV-stråling fra de

---

<sup>10</sup> polylactic acid

<sup>11</sup> acrylonitril-butadien-styren

<sup>12</sup> Flexy er et fleksibelt og elastisk materiale til 3D-penne og 3D-printning, nærmere information om polymertypen er ikke fundet.

<sup>13</sup> <http://www.kunstkonserveringen.dk/nyt/arkiv/nyheder-details/led-lys-paa-museerne.html>, tilgået 2017.05.01

kraftige kilder er skadelig for mennesker. Anvendelse af en svag LED-kilde til hærkning i 3D-penne er derfor en sikkerhedsmæssig fordel, da den kun udsender UV-lys i begrænset omfang og derfor kan opfylde kravene til legetøj (Sikkerhedsstyrelsen, 2015). En svagere lyskilde til hærkning kan dog betyde, at indholdet af kemiske stoffer, som bidrager til hærkning af materialet i 3D-penne, kan afvige fra indholdet i det printmateriale, som bruges til SLA-3D-printning. Det har dog ikke været muligt at be- eller afkræfte en eventuel afvigelse i forbindelse med denne kortlægning.

#### *Produkter, hvor opvarmet materiale ekstruderes og hærder ved stuetemperatur*

En anden kategori af produkter anvender en teknik, hvor et fast plastmateriale varmes op, ekstruderes ved forhøjet temperatur igennem 3D-pennen og efterfølgende hærder ved stuetemperatur, når materialet er presset ud. Denne teknik er sammenlignelig med FDM-teknikken anvendt til 3D-printning. Materialet, der anvendes i 3D-pennene, består således af et fast materiale, og kortlægningen bekræfter, at der i nogle 3D-penne anvendes materialer som PLA- og ABS-plast, der er kendt fra 3D-printning. Det har dog ikke været muligt at bekræfte, om materialesammensætningen er tilpasset brugen i 3D-penne. Denne kategori omtales herefter som FDM-baserede 3D-penne, og tre af de registrerede produkter er baseret på denne teknik.

#### *Produkter, hvor materialet både ekstruderes og hærder ved stuetemperatur*

Til denne teknik bruges mere faste, modellervoks-lignende materialer, som kan formes gennem en pistol eller modelleres med fingrene for derefter at hærde op inden for et par timer. Denne teknik anvendes ikke til 3D-print. Der refereres herefter til denne kategori med udtrykket modellervoxsbaserede 3D-penne. Et af de identificerede produkter er baseret på denne teknik.

### **2.3.2 Materialer og kemisk indhold**

Den viden, der er opnået ved kortlægningen af materialer til 3D-penne, er begrænset, men enkelte 3D-penne anvender materialer af samme type, som også anvendes til 3D-printning.

Der er skannet strekkoder på to SLA-baserede 3D-penne via Tjek Kemien-appen i forbindelse med butiksbesøget. Kun én af strekkoderne blev genkendt i appen, og for denne 3D-pen og tilhørende materiale er der sendt forespørgsel om indhold af kandidatlistestoffer gennem appen. Der blev ikke modtaget svar på forespørgslen.

En forhandler af FDM-baserede 3D-penne påpeger, at kendte materialer, som bruges til FDM-baseret 3D-printning, også tilbydes til 3D-penne. Forhandleren formoder, at materialerne til 3D-pennen er sammenlignelige med de tilsvarende plastmaterialer til 3D-printning. Materialerne til de registrerede 3D-penne, som anvender FDM-teknikken, er baseret på ABS-, Flexy- eller PLA-plast. ABS- og PLA-materialer til 3D-printning og deres kemiske indhold er undersøgt i to tidligere projekter udført for Miljøstyrelsen (Miljøstyrelsen, 2016 og 2017), og derfor gennemgås de ikke nærmere her. En forhandler fremhæver, at der i en specifik 3D-pen målrettet mindre børn udelukkende kan bruges et materiale, som er baseret på rismel (Eco-Plastic). Tykkelsen af plaststrengen burde ifølge producenten udelukke, at andre typer plast kan anvendes, da disse rent fysisk ikke kan indføres i 3D-pennen. Nærmere information om dette materiale er ikke fundet.

I et af de registrerede SLA-baserede produkter, som hærder ved UV-belysning, er et indhold af allyl alifatisk urethane (oligomer) og ethylphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinat fremhævet på produktemballagen. Ethylphenyl(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinat, CAS-nr. 84434-11-7 er iflg. ECHA's register selvklassificeret af industrien som hudsensibiliserende (Skin sens 1B). Ingen af de to stoffer er nævnt specifikt i de tidligere udførte kortlægningsprojekter for Miljøstyrelsen (Miljøstyrelsen, 2016A og 2017). Miljøstyrelsens rapport fra 2016 peger dog på, at væsker anvendt til SLA-printning kan indeholde urethaner, men at denne type væske ikke er den hyppigst forekommende (Miljøstyrelsen, 2016A).

En forhandler nævner, at der i forbindelse med indkøb indhentes information fra leverandøren om indholdet af kemiske stoffer, men at informationen er underlagt en aftale om fortrolighed. I relation til de kemiske stoffer ser denne forhandler på farevurdering og klassificering af de kemiske stoffer i 3D-penne og tilhørende materialer, men ikke på risiko eller eksponering i forhold til børn. Samme forhandler nævner, at der ifølge forhandlerens leverandør ikke er indhold af særligt problematiske stoffer (SVHC) i 3D-pennene. Andre 3D-penne på markedet, som viste sig at indeholde stoffer, som kan anses for problematiske (allergener som specifikt eksempel), er blevet fravalgt af forhandleren. Pigmenter kan være et problem inden for plast, da disse kan indeholde stoffer som har problematiske sundhedsmæssige effekter, fx stoffer som er på kandidatlisten (Miljøstyrelsen, 2014A), men forhandleren kunne ikke huske, om pigmenter var et problem i netop de 3D-penne, som forhandleren havde indhentet information om i forbindelse med indkøb.

En forhandler fremhævede, at urenheder i printmaterialer til 3D-printere ofte ses, hvis der indkøbes uoriginale printmaterialer. Det samme forventes at gælde for materialer til 3D-penne, og denne forhandler har da også kendskab til, at flere brugere køber materialestreng fra 3D-printere med passende diameter og bruger disse til 3D-penne (fx billige materialer produceret i Kina).

En forhandler har valgt kun at forhandle 3D-penne baseret på FDM-teknikken, da forhandleren anser disse penne for mere sikre end SLA-baserede penne pga. de potentielle risici ved kemiske dampe fra de viskøse materialer. Forhandleren markedsfører både 3D-printere og 3D-penne baseret på FDM-teknikken og anbefaler generelt PLA til begge produkttyper til private og skoler/børn, da forhandleren anser PLA for et bedre alternativ end ABS pga. de sundhedsmæssige aspekter. ABS er en polymer baseret på de tre monomerer acrylonitril, butadien og styren. De tre monomerer af ABS har en lang række uønskede toksikologiske effekter, såsom akut giftighed, brandfarlig, skadelig for specifikke organer, reproduktionstoksisk, mutagen, kræftfremkaldende, hudsensibiliserende, mistænkt for hormonforstyrrende effekt samt giftig for vandlevende organismer med langvarige virkninger<sup>14</sup>. I ABS-plast vil koncentrationen af restmonomerer i normale tilfælde dog være så lav, at den fuldt hærdede plast ikke anses for at være problematisk.

Ifølge Miljøstyrelsens rapport fra 2017 er det vurderet, at der kan være en risiko for gener som følge af luftvejs- og øjenirritation pga. emission af stoffer og partikler fra printprocessen i forbindelse med 3D-printning med PLA og ABS (Miljøstyrelsen, 2017). Der kan derfor være risiko for, at dette også er tilfældet ved anvendelse af 3D-penne, som anvender lignende materialer.

Materialerne er oftest stadig formbare, når de kommer ud af dysen på 3D-pennen, hvilket gør det muligt at bearbejde objektet med hænderne<sup>15</sup>. Dog kan materialet være klistret på overfladen og kan sidde fast på fingrene under brug, hvilket er fremhævet af en forhandler. At materialet er klistret kan være tegn på, at materialet ikke er fuldt hærdet. Der kan derfor potentielt forekomme eksponering for de anvendte monomerer i materialet ved en ufuldstændigt hærdet polymer, hvilket, hvad angår sundhedsmæssige effekter, gør en ufuldstændigt hærdet polymer mere problematisk end en fuldt hærdet.

---

<sup>14</sup> Klassificering hos ECHA.

<sup>15</sup> 3Doodler video tutorial, <http://the3doodler.com/videos/>, tilgået 2017.04.30



### 2.3.3 Brugernes aldersgruppe

Under kortlægningen blev der identificeret 3D-penne, som, hvad angår markedsføring, ikke umiddelbart var henvendt til børn. Disse penne er ikke registreret under kortlægningen og anses mere som kreativt værktøj for voksne. Eksempelvis anbefales det i produktbeskrivelserne for disse, at børn altid er sammen med en voksen, hvis denne type 3D-penne bruges. En forhandler nævner, at ikke alle 3D-penne er klassificeret som legetøj fra producentens side, men at de ikke desto mindre formodes at blive anvendt af børn.

De 3D-penne, der er registreret i denne kortlægning, og som anses for målrettet til børn, har en anbefalet aldersgruppe, som spænder fra 5 år og op til 18 år. En specifik 3D-pen anbefales af en enkelt forhandler til aldersgruppen fem år og ældre, mens de resterende tre forhandlere af samme produkt anbefaler en aldersgruppe fra seks år og opefter. Generelt er der blandt de identificerede forhandlere ikke altid enighed om den anbefalede aldersgruppe for en given 3D-pen.

Flere forhandlere anbefaler via deres hjemmesider, at 3D-penne bruges af større børn. Kontaktede eventholdere har bekræftet dette og forklarer, at det kræver en vis motorisk evne hos børnene at skabe kreative 3D-design med en 3D-pen. Hvis ikke de motoriske evner er tilstrækkeligt udviklede, mister børnene hurtigt interessen for pennen.

En af de kontaktede forhandlere, som også afholder arrangementer og kurser for skoler, fremhæver, at de udelukkende anbefaler undervisning af børn fra 2. klasses trin og ældre. Yderligere har forhandleren på baggrund af kontakt til leverandører valgt at tage særlige forholdsregler ved de arrangementer, som er målrettet børn. Eksempelvis vælges FDM-baserede printere og 3D-penne samt materialer udelukkende baseret på PLA, hvormed det antages, at børnenes eksponering for eventuelle sundhedsmæssigt problematiske dampe minimeres. Endvidere overvejes også lokale størrelse og udluftningsmuligheder i forbindelse med arrangementer.

### 2.3.4 Mulige risici ved anvendelse af 3D-penne

En forhandler har bevidst fravalgt FDM-baserede 3D-penne i sortimentet pga. sikkerhedsrisikoen ved det varme materiale, når der er tale om legetøj. En anden forhandler fremhæver dog, at producenten bag en af de FDM-baserede 3D-penne har truffet designmæssige foranstaltninger ved udformning af pennen, således at den opvarmede dyse ikke er direkte tilgængelig, hvorfor brugeren ikke kan brænde sig på den. Denne forhandler fremhæver muligheden for at vælge en biobaseret polymer (PLA) til de FDM-baserede 3D-penne. PLA kræver en lavere temperatur end fx ABS for at være formbar og reducerer derfor risikoen for forbrænding.

Et materiale, som bruges i et af de registrerede produkter, anføres af flere forhandlere til at være baseret på rismel. En forhandler nævner, at en test af produktet har vist, at materialet er lunkent, når det kommer ud, men at det ikke er klistret i overfladen og ingen lugt afgiver under brug.

En af de registrerede FDM-baserede 3D-penne har en funktion, der gør det muligt at justere temperaturen, alt efter om det er ABS eller PLA, der skal bruges. I et webinar vises, hvordan man kan kende forskel på de forskellige materialer, og hvordan temperaturen indstilles herfter<sup>15</sup>. Dette åbner op for fejlindstillinger af pennen, hvilket muligvis kan resultere i en øget migration fra materialet, hvis fx PLA opvarmes til en højere temperatur end tilsigtet.

Der kan ifølge en forhandler være forskel på, om producenterne anser de forskellige 3D-penne for at være legetøj eller ej. Dette gælder især de 3D-penne, som er målrettet større børn (fra 14 år) eller voksne. I legetøjsdirektivet defineres legetøj som produkter, der bruges af børn under 14 år under leg, og med den anbefalede aldersgrænse på minimum 14 år for brug af 3D-penne tyder det således på, at produktet ikke falder ind under definitionen legetøj (Direktiv 2009/48/EF).

En producent fremhæver, at man skal arbejde forsigtigt med 3D-pennen, og hvis man eventuelt skulle få materialet på hænderne, anbefales alkoholbaserede midler, som fx husholdnings-sprit eller hånddesinficeringsmidler, til rengøring<sup>16</sup>.

En forhandler har afprøvet en række produkter inden for kategorien 3D-penne, fordi kategorien er ny. Især var der fokus på 3D-penne med indbygget lyskilde. For legetøj med indbygget laser og LED-lampe må lyskilden ikke udgøre en risiko for barnet, og de tekniske krav skal ifølge vejledningen til legetøjsdirektivet (Europa-Kommissionen, 2016) følge den internationale standard IEC 60825-1 (IEC, 2014).

En anden forhandler fremhæver, at 3D-pennene typisk giver anledning til ujævne overflader, men at objekterne ikke efterbehandles med fx solventer som acetone for at forbedre udseendet på overfladen. I Miljøstyrelsens rapport fra 2016 angives det, at en sådan efterbehandling til tider anbefales for 3D-printede produkter (Miljøstyrelsen, 2016A). Derved er risikoen for eksponering for solventer ad denne rute væsentligt mindre ved brug af 3D-penne end ved 3D-printning. Forhandleren nævner, at det ofte er produktionsprocessen, der er i fokus, når børn bruger 3D-pennen.

## 2.4 Sammenfatning af kortlægning

Der er på danske hjemmesider identificeret forhandlere af 3D-penne til børn, og en række forskellige 3D-penne er set markedsført. De markedsførte 3D-penne anvender tre teknikker: hærkning ved UV-belysning, temperaturafhængig hærkning samt hærkning over tid. De to førstnævnte teknikker anses for sammenlignelige med kendte teknikker inden for 3D-printning; SLA (UV-hærkning) og FDM (temperaturafhængig hærkning). Materiale typerne anvendt i 3D-penne er for nogle typer baseret på de samme polymermaterialer, som anvendes til 3D-printning. Det gælder særligt materialerne til 3D-penne med temperaturafhængig hærkning, hvor ABS og PLA anvendes.

For materialer til 3D-penne med hærkning ved UV-belysning angives ikke på samme måde polymertypen, men det antages, at der kan være sammenfald med de UV-reaktive resiner anvendt til 3D-printning, hvilket det dog ikke har været muligt at bekræfte i forbindelse med kortlægningen.

Der findes ingen parallel inden for 3D-printning til den tredje type 3D-pen, hvor hærkning ses over tid uden nogen anden ydre stimuli. Materialets tekstur minder om modellervoks, men det har ikke været muligt at identificere den nærmere kemiske sammensætning af de anvendte materialer i forbindelse med kortlægningen.

Anbefalinger i forhold til aldersgruppe for de enkelte 3D-penne varierer fra 5 til 18 år. Kun en enkelt 3D-pen anbefales ned til 5 år, og kun en enkelt forhandler anbefaler et interval, der strækker sig helt til 18 år. Anbefalingerne om alder varierer dog ofte fra forhandler til forhandler og for de enkelte 3D-penne. Baseret på det begrænsede datagrundlag ses der ikke nogen sammenhæng mellem anbefalet aldersgruppe og hærkningsteknik.

---

<sup>16</sup> Ido3D video tutorial, <http://www.ido3dart.com/tips-and-tricks-vertical/>, tilgået 2017.04.30

Legen med 3D-penne forventes i høj grad at være centreret om fremstillingsprocessen. Derfor bør der i forbindelse med vurdering af risiko ved brug af 3D-penne fokuseres på dette, og en række parametre er derfor vigtige at medtage i de videre overvejelser om eksponering:

- Børnene sidder selv og arbejder med 3D-pennen. De kan komme i direkte kontakt med udgangsmaterialerne (når materialerne monteres i 3D-pennen) samt delvist uhærdede materialer, såsom reaktive monomerer (for UV-hærdende materialer) eller halvflydende polymer (for de temperaturhærdende materialer), lige når materialerne forlader 3D-pennen.
- 3D-pennenes design og funktioner kan have stor betydning, da fx temperaturen af spidsen kan medføre forbrændinger, materialets forhøjede temperatur kan medføre øget migration eller afgasning af flygtige stoffer, og effektiviteten af UV-belysning kan være afgørende for reaktionshastigheden og derved den kemiske sammensætning af materialet, når det forlader 3D-pennen.
- Ofte er materialerne formbare, når de forlader 3D-pennen, og muligheden for efterfølgende forarbejdning af materialerne med fingrene er angivet af mange af forhandlerne af 3D-penne.

# 3. Opstilling af eksponeringsscenarier

**I dette kapitel diskuteres og opstilles eksponeringsscenarier for børn, som bruger 3D-penne. Eksponeringsscenarier opstilles for efterfølgende at kunne vurdere om børn udsættes for koncentrationer af kemiske stoffer, der kan udgøre en sundhedsmæssig risiko.**

## 3.1 Introduktion og metode

Ved anvendelse af 3D-penne kan børn blive eksponeret for kemiske stoffer, som kan blive frigivet fra de materialer, der anvendes i 3D-penne. For 3D-penne forventes det, at selve forarbejdningsprocessen medfører en større eksponering end den efterfølgende brug af det fremstillede objekt. Der fokuseres derfor på eksponeringen under brug af 3D-penne, hvor der fremstilles objekter. Under fremstilling af objekter med 3D-penne ekstruderes materialerne igennem 3D-pennen og hærdes ved nedkøling, UV-belysning eller over tid.

Børns eksponering for kemiske stoffer under anvendelsen af 3D-penne vil bl.a. afhænge af materialerne, de kemiske indholdsstoffer og designet af den enkelte 3D-pen. Eksponeringen vil potentielt kunne forekomme i forbindelse med hudkontakt (dermalt) med det uhærdede materiale før og efter ekstrudering gennem 3D-pennen, ved indtagelse (oralt) af materiale, som ved hånd-til-mund-overførsel, gennem indånding (inhalation) af flygtige kemiske stoffer og partikler, som afgives til luften under brug, eller ved en kombination heraf.

Der tages udgangspunkt i de modeller, der er beskrevet i det Europæiske Kemikalieagentur (ECHA) vejledning for estimering af forbrugereksponeering (ECHA, 2016), og det angives, hvilke matematiske formler, der anvendes til de efterfølgende beregninger (KAPITEL 5), samt hvilke betydende parametre der indgår i beregningerne. Nogle parametre afhænger af det brugte produkt, dvs. 3D-pennen (fx mængden af materiale, der arbejdes med, og koncentrationen af et indholdsstof i materialet), mens andre parametre afhænger af brugssituationen. De sidstnævnte parametre vil blive skønnet baseret på oplysninger om anvendelse indhentet i den udførte kortlægning (fx om materialeegenskaber, håndtering og aktivitetens varighed).

I beregningerne indgår endvidere en række anatomiske og fysiologiske parametre, som afhænger af de aldersgrupper, der er mest relevante i forhold til anvendelse af 3D-penne. Her indgår således en række fastlagte standardværdier for fx hudareal af legemsdele og volumen af indåndet luft pr. døgn for børn i forskellige aldersgrupper.

Standardværdier og andre parametre til beregning er så vidt muligt fastsat i henhold til relevante vejledninger og anbefalinger fra ECHA (ECHA, 2016), Nordisk Ministerråd (Norden, 2011), tidligere eksponeringsscenarier opsat i rapporter udgivet af Miljøstyrelsen samt relevante udgivelser fra det hollandske forskningsinstitut RIVM (Bremmer og Van Veen, 2002).

Modellerne og standardværdierne vil sammen med de konkrete analyseresultater blive brugt til at beregne børns eksponering for specifikke stoffer i udvalgte materialer anvendt i 3D-penne markedsført til børn. De anvendte modeller og standardværdier vil som udgangspunkt blive anvendt til beregning for et realistisk worst case-eksponeringsscenarie.

Valget af den mest relevante eksponeringsvej og model til beregning vil afhænge af hvordan børnene anvender 3D-pennen, samt af de specifikke indholdsstoffer, der identificeres og de sundhedsmæssige effekter af disse. Derfor er beregningsmodeller for eksponering ved indånding, hudkontakt og oralt indtag kort gennemgået i det følgende (AFSNIT 3.3). De overvejelser, der er gjort i relation til eksponering på baggrund af kortlægningen gennemgås ligeledes i det følgende (AFSNIT 3.2). Overordnet set viser kortlægningen, at målgruppen er børn fra 5 år og opefter, hvor det direkte orale indtag forventes at udgøre en mindre eksponeringskilde. Der er derfor primært fokuseret på børns eksponering for kemiske stoffer gennem hudkontakt og ved indånding, mens oralt indtag forventes at spille en mindre rolle.

## **3.2 Eksponeringsovervejelser i forbindelse med anvendelse af 3D-penne**

Til beregning af børns eksponering for kemiske stoffer under anvendelse af 3D-penne skal der anvendes en række parametre, som estimeres på baggrund af informationen indhentet i kortlægningen. Disse parametre er gennemgået i det følgende.

### **3.2.1 Kropsvægt, hudarealer og indåndingsvolumen**

Information indhentet fra forhandleres hjemmesider under kortlægningen har vist, at målgruppen for 3D-penne til børn afhænger af typen af 3D-pen, men generelt er målgruppen børn fra 5 år og opefter. De standardiserede værdier anbefalet af Nordisk Ministerråd (Norden, 2011) er beregnet for aldersintervaller, som skiller ved 6 år, og der er markant forskel på værdierne for de to aldersgrupper. Derfor er de gennemsnitsværdier, der er opgivet i anbefalingerne fra Nordisk Ministerråd for hhv. 3-<6 år og 6-<11 år, medtaget, da målgruppen for anvendelse af 3D-penne dækker begge aldersgrupper. Værdierne kan ses i TABEL 2. Hvilke værdier, der anvendes i de faktiske eksponeringsberegninger til risikovurdering i KAPITEL 6, vil afhænge af den anbefalede aldersgruppe for den specifikke pen, og der tages udgangspunkt i den laveste anbefalede alder som en realistisk worst case-betragtning.

Til beregning af dermal eksponering antages, at det relevante hudområde for eksponering under brug af 3D-penne er hænderne. Dette skyldes, at der under printning og eventuel efterfølgende formning af det bløde materiale kan forekomme direkte kontakt med materialet og hænderne. Det vurderes, at et hudareal svarende til det yderste af fingerspidserne typisk udsættes. Det svarer til, at ca. 1/8 af hændernes areal udsættes.

Til beregning af eksponering ved indånding kan der anvendes et volumen af indåndet luft på hhv. dagsbasis og kortere tid ved varieret fysisk aktivitet. Anvendelse af 3D-pennen anses i den forbindelse som kreativt arbejde med let fysisk aktivitet (Miljøstyrelsen, 2015A). Værdierne er opstillet som gennemsnitsværdier i TABEL 2.

**TABEL 2.** Anbefalede fysiologiske standard værdier for børn (Norden, 2011).

Parameter	Beskrivelse	Alder	Værdi
LV	Legemsvægt, gennemsnitlig	3-<6 år	18,6 kg
		6-<11 år	31,8 kg
A <sub>der</sub>	Overfladeareal af hænder*	3-<6 år	0,037 m <sup>2</sup>
		6-<11 år	0,051 m <sup>2</sup>
IH-luft	Volumen af indåndet luft, gennemsnit, dagsbasis	3-<6 år	10,1 m <sup>3</sup> /d
		6-<11 år	12,0 m <sup>3</sup> /d
	Volumen af indåndet luft, gennemsnit, let aktivitet	3-<6 år	0,011 m <sup>3</sup> /min
		6-<11 år	0,011 m <sup>3</sup> /min

\* Værdier for samlet overfladeareal af hænderne er angivet, hvor en eksponering af ca. 1/8 af hændernes areal vurderes realistisk ved børns arbejde med 3D-penne.

### 3.2.2 Varighed, hyppighed og mængde af produkt

**Brugsfrekvensen** antages at være lavere end for modellervoks, hvor RIVM antager én ugentlig anvendelse af produktet og en kontakttid på 60 min. For 3D-pennen antages det, at produktet anvendes hhv. 30 min for de 3-6 årige samt 60 min for de 6-11 årige, og at brugsfrekvensen er gennemsnitligt én anvendelse per måned, og med maksimalt én anvendelse per dag. Anvendelsestiden forventes med andre ord at være kortere for børnene i den lave aldersgruppe, da de i modsætning til de lidt større børn (6-11 år) ofte ikke er beskæftiget af en leg så længe af gangen. Den lave brugsfrekvens er fastsat på baggrund af prisen, som er markant højere for materialer til 3D-penne end for modellervoks.

Til beregning af eksponering anvendes realistiske estimater for den mængde materiale, det er realistisk at børn i de to relevante aldersgrupper anvender og kommer i direkte hudkontakt med, under anvendelse af 3D-penne.

#### Materialemængde, der tages i anvendelse

Materialerne anvendt i 3D-penne kan for nogle typer i konsistens sammenlignes med modellervoks. I RIVM's faktaark om legetøj (Bremmer og Ven Veen, 2002) anbefales for modellervoks, at det antages, at en mængde på 350 g produkt tages i brug i forbindelse med eksponeringsberegninger. For andre materialetyper til 3D-penne, fx de UV-hærdende, kan konsistensen sammenlignes med fx fingermaling inden hærdning. RIVM estimerer i deres faktaark om legetøj, at der anvendes 20 g fingermaling per eksponeringsgang (Bremmer og Ven Veen, 2002). Kortlægningen har vist at materialeenhederne til 3D-penne er betydelig mindre end for modellervoks (ca. 1-40 g, hvoraf de fleste er 20 gram eller mindre, se Bilag 2). Materialer bliver i 3D-pennen ekstruderet og ført igennem en lille åbning og forsøg med 3D-pennene har vist, at ekstruderingshastigheden i gennemsnit er 1,7 g/min (for alle testede 3D-penne dækkes intervallet 0,4-3,3 g/min, se Bilag 2). Det antages, at barnet ikke ekstruderer materialer ud i hele den tid, hvor 3D-pennen anvendes, men også bruger tid på at montere materialer, skifte farver og evt. samle/forme det ekstruderede materiale med hænderne uden brug af 3D-pennen.

Mængden af materiale, der tages i anvendelse ved brug af 3D-penne, vil sandsynligvis variere med alderen på barnet. De lidt ældre børn forventes at sidde med 3D-pennen i længere perioder, hvorfor de ekstruderer mere materiale ud af pennen, hvorved den samlede mængde, der tages i brug, stiger. Den anvendte mængde vil variere fra pen til pen, men på baggrund af en målt gennemsnitlig ekstruderingshastighed på 1,7 g/min og en antagelse om, at der aktivt ekstruderes materiale i halvdelen af anvendelsestiden, vurderes en anvendt mængde på 25 g

for de 3-6 årige og 50 g for børn i aldersgruppen 6-11 år at udgøre et realistisk worst case-scenarie.

#### **Materiemængde, der kommer i kontakt med huden**

I information gennemgået under kortlægningen angiver flere producenter, at materialet stadig er formbart, når det forlader 3D-pennen, hvilket betyder, at børn kan have hudkontakt med materialerne under hærkning. Sammenlignes med andre typer af halvflydende produkter, som fx fingermaling og modellervoks, forventes det dog, at der ved brug af 3D-penne forekommer mindre hudkontakt. Det forudsættes således, at materialet primært applikeres ved brug af pennen, og at børn, der anvender fingermaling og modellervoks, oftest vil være yngre og finmotorisk ikke så udviklede som de yngste af de børn, der anvender 3D-penne. Derudover vil formbarheden af materialet falde over tid, efterhånden som materialet hærdner, hvorfor det forventes, at den tid, hvor børnene har direkte hudkontakt med det uhærdede materiale, begrænses.

I en rapport om børns eksponering for forskellige konserveringsmidler i legetøj (Miljøstyrelsen, 2014B) tages der for andre børnemalinger end fingermaling (hobbymaling, vindues-/glas-maling samt lim) udgangspunkt i mængden angivet for fingermaling, men pga. en forventet reduceret hudkontakt anvendes en mængde til beregning af dermal eksponering svarende til 20 % af den mængde materiale, der tages i anvendelse. Dette vil svare til en værdi på 5 g (20 % af 25 g). Den anvendte mængde antages at være højere for de 6-11-årige (50 g), men det forventes, at den relative mængde, som kommer i direkte kontakt med huden er lavere for denne aldersgruppe pga. en bedre finmotorik og udnyttelse af 3D-pennen som værktøj. Her antages derfor, at barnet kommer i direkte kontakt med 10 % af materialet, svarende til 5 g.

#### **Materiemængde, der indtages oralt**

Til beregning af det orale indtag anvendes et estimat af mængden af materiale, der indtages. I vejledning til legetøjsdirektivet til fastsættelse af migrationsgrænserne for metaller angives, at børn maksimalt kan forventes at indtage 100 mg fra bøjeligt legetøjsmateriale og 400 mg for flydende eller klæbrigt legetøj. Disse værdier er baseret på RIVMs anbefalinger af standardværdier til børn under 3, som sutter eller putter legetøjet i munden i længere perioder (Van Engelen, 2008). Indtag via hånd-til-mund må antages at være væsentlig lavere end 100-400 mg også aldersgruppen, der anvender 3D-penne taget i betragtning. Der findes dog ikke anbefalinger fra RIVM for standardværdier for hånd-til-mund eksponering, hvorfor der i denne rapport anvendes en værdi for oralt indtag på 100 mg som worst case-mængde (0,1 g) (Europa-Kommissionen, 2016).

### **3.2.3 Fysiske omgivelser under anvendelse**

Der anvendes en standardrumstørrelse på  $20 \text{ m}^3$ , som angivet i ECHA's vejledning (ECHA, 2016) til beregninger af eksponering via inhalation, hvilket betragtes som et realistisk worst case scenarie. Det anses dog for sandsynligt, at børn i den valgte aldersgruppe (5 år) ofte overvåges af en voksen under brugen af 3D-pennen, og derfor vil anvendelsen måske foregå i et større lokale - såsom et køkken-alrum. En af de forhandlere, der er kontaktet i forbindelse med kortlægningen, gør opmærksom på, at børnene ved anvendelse af 3D-penne ofte sidder meget koncentreret og tæt på materialet under brug, hvorfor koncentrationen af eventuelle stoffer lokalt kan forventes at være højere end den gennemsnitlige rumkoncentration (spidsbelastning). Dette anses for særligt relevant i forhold til stoffer, hvor der ses lokale effekter ved indånding. I en tidligere undersøgelse for Miljøstyrelsen anses volumener på mellem  $0,095 \text{ m}^3$  til  $3,6 \text{ m}^3$  at kunne udgøre et realistisk volumen i forhold til vurdering af spidsbelastning (Miljøstyrelsen, 2017). I vejledningen fra ECHA om eksponering (ECHA, 2016) foreslås anvendelse af fx  $2 \text{ m}^3$ , hvorfor denne værdi anvendes til vurdering af spidsbelastning i de udførte beregninger, når der er tale om akutte effekter.

I udregninger af eksponering ved inhalation kan et luftskifte fx på 0,5 gange pr. time, svarede til, at der hver time tilføres en mængde udeluft svarende til halvdelen af rummets volumen, antages. I en undersøgelse for Miljøstyrelsen om kemiske stoffer i gulvtæpper er det dog bemærket, at luftskiftet i børneværelser reelt kan være væsentlig lavere end dette (Miljøstyrelsen, 2016B). Det er derfor valgt, ikke at medtage effekterne af ventilation i de udførte eksponeringsberegninger i nærværende rapport, hvilket betyder at den reelle eksponering via inhalation vil være lavere end estimeret her.

### 3.3 Modeller til beregning af eksponering

Der tages udgangspunkt i simple beregningsmodeller til beregning af eksponering, som gennemgås i det følgende. Hvis beregninger med de simple modeller peger på en risiko ved anvendelsen af 3D-pennene er der mulighed for at tage mere komplekse modeller i brug og forfine eksponeringssceneriet.

#### 3.3.1 Eksponering for et stof ved inhalation

Vurdering af eksponering ved inhalation er relevant, hvis der ved analyse af materialerne til 3D-penne findes stoffer, som fx forårsager irritation ved indånding eller fremkalder skadelige effekter efter optagelse i blodet.

##### 3.3.1.1 Beregning af koncentrationen i luften

Koncentrationen af et stof i luften er særlig relevant, hvis eksponering for stoffet medfører lokale effekter i luftvejene, som fx irritation, da disse effekter ofte er meget koncentrationsafhængige.

##### Beregningsmodel

Eksponering via inhalation estimeres ud fra koncentrationen af et stof i luften udtrykt i mg/m<sup>3</sup>. Metoden, som angives i retningslinjer fra ECHA (ECHA, 2016), kan anvendes på alle stoffer, uanset om det kemiske stof i luften forekommer som gas eller som luftbårne partikler.

Modellen kræver viden om den anvendte mængde af et materiale (angivet i gram), koncentrationen af stoffet i materialet (angivet i mg/g materiale) samt en række parametre, der må fastsættes på baggrund af den specifikke anvendelse og værdier opgivet i tabeller i ECHA's vejledning (ECHA 2016).

Modellens parametre og formler er vist her:

Luftkoncentration af stoffet i rummet,  $C_{inh}$  [mg/m<sup>3</sup>] beregnes som:

$$C_{inh} \left[ \frac{mg}{m^3} \right] = \frac{Q_{prod} [g] * F_{c prod} \left[ \frac{mg}{g} \right]}{V_{rum} [m^3]} \quad (1)$$

$C_{inh}$  er luftkoncentrationen af stoffet i rummet (dvs. i indåndingsluften) og angives som mg stof/m<sup>3</sup> luft.  $C_{inh}$  beregnes ud fra følgende parametre:

$Q_{prod}$ : Mængden af materiale i gram

$F_{cprod}$ : Koncentrationen af stoffet i materialet i mg stof/g materiale

$V_{rum}$ : Volumen af det rum, hvor eksponeringen finder sted i m<sup>3</sup>



### Antagelser ved anvendelse af denne model

Beregningsmodellen repræsenterer en worst case-situation, hvor det antages, at 100 % af stoffet i den produktmængde (Qprod), der tages i anvendelse, frigives straks i lokalet, at barnet udsættes for stoffet i den tilsvarende koncentration i rummet (dvs. en homogen fordeling i lokalet) og der ikke tages højde for effekten af ventilation. Denne simple model, som anvendes i nærværende rapport forventes at give en worst case-vurdering af risiko ved inhalation, da det forventes, at stofferne ikke frigives straks, men derimod migrerer fra materialet over tid kombineret med en vis ventilation – begge dele resulterende i en lavere koncentration i lokalet.

Det anses for sandsynligt, at koncentrationen af stoffer i luften, som afgives fra materialerne under brug af 3D-pennen, lokalt kan være højere end ved beregning på en standardrumstørrelse. Til vurdering af spidsbelastninger kan et mindre rumvolumen (Vrum) anvendes.

### Anvendte parametre

Til denne beregning anvendes en mængde på 25 g for de 3-6 årige børn og 50 g for de 6-11 årige, da der her er tale om bl.a. flygtige stoffer, der som worst case kan forventes at migrere ud af hele den mængde der tages i anvendelse under leg med 3D-pennen.

Afhængig af hvilke effekter der er mest kritiske for de stoffer, der vurderes kan rumkoncentrationen beregnes med hhv. et begrænset rum (2 m<sup>3</sup>) for at vurdere spidsbelastning og lokaleffekter eller et standard rum (20 m<sup>3</sup>) for vurdering af langvarige effekter.

#### 3.3.1.2 Beregning af eksponering via inhalation

Fremkalder stoffet derimod skadelige effekter efter optagelse i blodet, fx skader på lever eller nyrer, beregnes den inhalerede mængde stof pr. dag pr. kg kropsvægt, D<sub>inh</sub> [mg/kg lgv/dag], da det for denne type effekter ofte vil være den samlede indåndede mængde, der er afgørende.

### Beregningsmodel

Eksponering via inhalation estimeres ud fra koncentrationen af stoffet i luften, C<sub>inh</sub> samt en række parametre, der må fastsættes på baggrund af den specifikke anvendelse og standardværdier opgivet af bl.a. Nordisk Ministerråd (Norden, 2011).

Modellens parametre og formler er vist her:

Den inhalerede mængde stof pr. dag pr. kg kropsvægt, D<sub>inh</sub> [mg/kg lgv/dag], beregnes som (ECHA, 2016):

$$D_{inh} \left[ \frac{\text{mg}}{\text{kg dag}} \right] = \frac{C_{inh} \left[ \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right] * I_{H \text{ luft}} \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{t}} \right] * T \text{ [t]} * n \left[ \frac{1}{\text{dag}} \right]}{LV \text{ [kg]}} \quad (2)$$

Hvor:

- C<sub>inh</sub>: Luftkoncentrationen af stoffet i rummet i mg stof/m<sup>3</sup>
- I<sub>H</sub>-luft: Inhaleret luft angivet i m<sup>3</sup>/time
- T: Eksponeringstid pr. eksponering i timer
- n: Antal eksponeringer pr. dag
- LV: Kropsvægt i kg

### Antagelser ved anvendelse af denne model

I modellen indgår luftkoncentrationen af stoffet i rummet,  $C_{inh}$ , beregnet med formel (1) i ovenstående, hvorfor de grundlæggende antagelser er de samme: Modellen repræsenterer en worst case-situation, hvor det antages, at 100 % af stoffet i den produktmængde ( $Q_{prod}$ ), der tages i anvendelse, frigives straks i lokalet, at barnet udsættes for stoffet i den tilsvarende koncentration i rummet (dvs. en homogen fordeling i lokalet) og der ikke tages højde for effekten af ventilation. Denne simple model forventes således at give en worst case-vurdering af risiko ved inhalation.

### Anvendte parametre

Til beregning af luftkoncentrationen anvendes parametre som beskrevet i ovenstående afsnit.

Til denne beregning anvendes endvidere en eksponeringstid på hhv. 30 min for de 3-6 årige børn og 60 min for de 6-11 årige samt en frekvens pr dag ( $n$ ) svarende til én anvendelse per dag, hvilket anses for at være et realistisk worst case-scenarie for anvendelse baseret på kortlægningen udført i indeværende rapport.

Standardværdier for inhaleret luft anvendes som opgivet af Nordisk Ministerråd (se TABEL 2) og modellen antager, at alt stoffet der er tilgængeligt i den indåndede luft optages (100 % optag). Beregningen kan i denne henseende anses som worst case, da optaget typisk vil ske over tid, samt stoffer ofte nedbrydes og udskilles fra kroppen.

### 3.3.2 Dermal eksponering for et stof

Vurdering af eksponering ved hudkontakt (dermal eksponering) er relevant, hvis der ved analyse af materialerne til 3D-penne findes stoffer, som er hudirriterende eller har allergifremkaldende egenskaber, samt stoffer, der kan optages gennem huden med andre problematiske effekter.

#### 3.3.2.1 Beregning af koncentration på huden

Koncentrationen af stoffer, som har lokale effekter, fx er hudirriterende eller allergifremkaldende, beregnes her som mængden af stof pr. overfladeareal.

#### Beregningsmodel

Dermal eksponering kan ved hjælp af modellerne, som er angivet i vejledningen fra ECHA (ECHA, 2016) estimeres som mængden af stof pr. overflade (i  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ).

$L_{der}$  er hudeksponering udtrykt som  $\text{mg}/\text{cm}^2$  hud og beregnes som:

$$L_{der} \left[ \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2} \right] = \frac{Q_{prod} [g] \cdot F_{c\ prod} \left[ \frac{\text{mg}}{g} \right]}{A_{der} [\text{cm}^2]} \quad (3)$$

Hvor:

$Q_{prod}$ : Mængden af materiale i gram

$F_{c\ prod}$ : Koncentrationen af stoffet i materialet i  $\text{mg}/\text{g}$  materiale

$A_{der}$ : Hudarealet, som udsættes, i  $\text{cm}^2$

### Antagelser ved anvendelse af denne model

I formel 3 antages, at alt stoffet i den mængde af materialet som forventes at komme i direkte kontakt med huden vil være tilgængeligt på huden med det samme (100 % migration og tilgængelighed), og at man eksponeres for den totale mængde, hvilket ofte ikke vil være tilfældet. I materialerne undersøgt i dette projekt forventes det kemiske stof at være mere eller mindre fast bundet i materialet, når det kommer i kontakt med huden, da materialerne ud fra information indhentet i kortlægningen forventes at begynde at hærde, umiddelbart efter at de forlader 3D-pennen. Hudeksponeringen vil derfor være afhængig af, i hvilken udstrækning og med hvor stor hastighed stoffet kan afgives (migrere) fra det anvendte materiale. Denne simple model forventes således at give en worst case-vurdering af risiko ved hudkontakt.

Med viden om migrationshastigheden (hvis denne er tilgængelig for det pågældende stof i materialet) og kontaktarealets størrelse samt kontaktvarigheden kan hudeksponeringen beregnes mere realistisk ved anvendelse med mere komplekse modeller, hvilket dog ikke er gjort i denne rapport.

### Anvendte parametre

Det antages i beregningen, at ca. 1/8 af hudarealet på hænderne kan komme i direkte kontakt med materialet, hvilket svarer til fingerspidserne. Som areal anvendes derfor 1/8 af de standardværdier for hudarealet af hænderne der er opgivet af Nordisk Ministerråd (se TABEL 2) for de to aldersgrupper.

Mængden af materiale anvendt til beregninger med denne model er den mængde, som barnet i den pågældende aldersgruppe forventes at have direkte hudkontakt med. Der anvendes derfor en produktmængde på 5 g for begge aldersgrupper.

### 3.3.2.2 Beregning af eksponering via hudkontakt

For stoffer, der kan optages over huden og medfører effekter på indre organer, er det den samlede mængde af stoffet, der er tilgængelig for hudabsorption, der beregnes i forhold til legemsvægten.

### Beregningsmodel

Eksponeringen angivet som koncentrationen af stoffet i kroppen,  $D_{der}$  (i mg/kg lgv/dag) beregnes som (ECHA, 2016):

$$D_{der} \left[ \frac{mg}{kg \text{ dag}} \right] = \frac{L_{der} \left[ \frac{mg}{cm^2} \right] * A_{der} [cm^2] * n \left[ \frac{1}{dag} \right]}{LV [kg]} \quad (4)$$

Hvor:

- $L_{der}$ : Hudeksponering i mg stof pr.  $cm^2$
- $A_{der}$ : Hudarealet, som udsættes, i  $cm^2$
- $n$ : Antal eksponeringer pr. dag
- $LV$ : Kropsvægt i kg

### Antagelser ved anvendelse af denne model

I modellen indgår hudeksponeringen af stoffet,  $L_{der}$ , beregnet med formel (3) i ovenstående, hvorfor de grundlæggende antagelser er de samme: Det antages, at alt stoffet i den mængde materiale, som er i direkte kontakt med huden, vil være tilgængeligt på huden med det samme (100 % migration og tilgængelighed), hvilket ikke anses for realistisk for de undersøgte materialer. Hudeksponeringen vil afhænge af, i hvilken udstrækning stoffet afgives (migrerer) fra det anvendte materiale.

Modellen antager endvidere, at stoffet optages fuldstændigt og der tages ikke højde for at optaget typisk vil ske over tid, samt at stoffer ofte nedbrydes i og udskilles fra kroppen efter de optages. Denne simple model forventes således at give en worst case-vurdering af risiko ved dermalt indtag.

### Anvendte parametre

Til beregning af hudeksponering anvendes parametre som beskrevet i ovenstående afsnit.

Til denne beregning anvendes endvidere en eksponeringsfrekvens pr. dag ( $n$ ) på 1 svarende til én anvendelse per dag, hvilket anses for at være et realistisk worst case-scenarie for anvendelse baseret på kortlægningen udført i indeværende projekt.

Standardværdier for kropsvægt anvendes som opgivet af Nordisk Ministerråd (se TABEL 2).

### 3.3.3 Oral eksponering for et stof

Oral eksponering antages som udgangspunkt primært at foregå for børn under 3 år (Van Engelen, 2008), men kan som følge af materialernes konsistens ikke fuldstændig udelukkes selv for de lidt større børn, da der kan ske hånd til mund eksponering. For børn, som anvender 3D-penne, anses det for muligt, at et mindre indtag af materialerne kan ske pga. afsættelse af materialer, som kan være let klistrede, på fingrene, som derefter puttes i munden med oralt optag til følge.

Modellen anvendes for stoffer, hvor der identificeres fx systemiske, kroniske effekter, hvor effekten af eksponering viser sig ved længerevarende brug.

### Beregningsmodel

Ifølge REACH-vejledningen om forbrugereksponeering (ECHA, 2016) kan det orale indtag,  $D_{oral}$  (mg/kg lgv/dag) for et stof findes ved hjælp af følgende formel:

$$D_{oral} = \frac{Q_{prod} * F_{C_{prod}} * n * 1000}{BW} \quad (5)$$

Hvor:

$Q_{prod}$  indtag: Mængden af produkt, der indtages i g

$F_{C_{prod}}$ : Vægtfraktion af stoffet i produktet

$n$ : Antal hændelser pr. dag

$BW$ : Legemsvægt i kg

### **Antagelser ved anvendelse af denne model**

I denne model antages, at alt stoffet i materialet vil frigives, når det indtages (100% migration), hvilket anses som en worst case-betragtning. Modellen antager endvidere, at stoffet optages fuldstændigt og der tages ikke højde for, at optaget typisk vil ske over tid og måske ikke vil være fuldstændigt, samt at stoffer ofte nedbrydes i og udskilles fra kroppen efter de optages. Denne simple model forventes således at give en worst case-vurdering af risiko ved oralt indtag.

### **Anvendte parametre**

Indtag via hånd-til-mund antages at være lavt når aldersgruppen, der anvender 3D-penne tages i betragtning. Der findes ikke anbefalinger fra RIVM for standardværdier for hånd-til-mund eksponering, og der anvendes en værdi for oralt indtag på 100 mg som worst case-mængde (0,1 g).

Til denne beregning anvendes endvidere en eksponeringsfrekvens pr. dag (n) på 1 svarende til én anvendelse per dag, hvilket anses for et realistisk worst case-scenarie for anvendelse baseret på kortlægningen udført i indeværende projekt.

Standardværdier for kropsvægt anvendes som opgivet af Nordisk Ministerråd (se TABEL 2).

# 4. Analyser

**Dette kapitel omhandler valg af 3D-penne og materialer til kemiske analyser, beskrivelse af valgte analysemetoder og resultater af udførte analyser.**

## 4.1 Valg af 3D-penne og tilhørende materialer

Udvælgelse af 3D-penne og tilhørende materialer samt efterfølgende analyseprogram er fastlagt på baggrund af den udførte kortlægning af 3D-penne til børn.

I samarbejde med Miljøstyrelsen er der udvalgt otte forskellige 3D-penne samt tilhørende materialer ud fra følgende kriterier:

1. Popularitet og tilgængelighed: De udvalgte 3D-penne er fundet hos flere forhandlere på det danske marked.
2. Teknikker: De udvalgte 3D-penne dækker teknikker, hvor det tilhørende materiale hærdes såvel med som uden LED-lyskilde, herunder modellervokslignende materiale.
3. Materialer til 3D-penne: Materialerne er i forskellige farver og dækker flere materialetyper inden for hver teknik.
4. Det skal være muligt at danne opretstående 3D-strukturer med 3D-pennen alene.

Der blev udvalgt i alt 12 materialer til de otte 3D-penne. Der er udelukkende testet materialer, som er udviklet til den pågældende 3D-pen, dvs. samme mærke som 3D-pennen og markedsført sammen med denne. Alle indkøbte 3D-penne er CE-mærkede, men det fremgår ikke af mærkningen, om denne dækker produkttypen legetøj eller en anden produkttype, der kræver CE-mærkning, som fx nogle typer af elektroniske produkter. For nogle 3D-penne var oplysning om CE-mærkning og plasttype ikke tilgængelig under kortlægningen, men først tilgængelige ved indkøb af produkterne (angivet på emballage eller i vedlagte papirer). 3D-penne udvalgt til analyse, materialetyper og farver er angivet i TABEL 3. Alle 3D-penne er ifølge informationen på emballagen fremstillet i Kina med undtagelse af en 3D-pen (materialer med prøvenummer 3 og 4), for hvilken produktionsland ikke er angivet.

**TABEL 3.** Oversigt over valgte materialer til 3D-penne til analyse. Til flere 3D-penne er der indkøbt materiale i to farver (men af samme materialetype), det gælder hhv. 3-4, 5-6, 7-8, 9-10 og 11-12.

Prøve nr.	Farve	Materialetype
1	Sort	UV-resin
2	Blå	Eco-Plastic
3	Blå	UV-resin
4	Rød	
5	Sort	ABS-plast
6	Gul	
7	Grøn	UV-resin
8	Lilla	
9	Lyserød	Modellervokslignende
10	Grøn	
11	Rød	PLA-Plast
12	Brun	

Produkter identificeret i kortlægningen, der krævede forme og en separat lysovn til hærkning, blev vurderet til at ligge på grænsen til definitionen på en 3D-pen og blev derfor ikke medtaget til de videre analyser.

De udvalgte 3D-penne dækker over tre forskellige teknikker fordelt på tre 3D-penne med UV-reaktive materialer, fire 3D-penne, hvor materialet opvarmes og hærder ved nedkøling, og en 3D-pen, som hverken benytter en bestemt temperatur eller UV-lys i forbindelse med hærkning.

Materialevalg til analyse omfatter: Eco-Plastic, ABS-plast, PLA-plast, UV-reaktive resiner samt modellervokslignende materiale til de valgte 3D-penne (se TABEL 3). Nogle penne kan anvende flere materialetyper (fx PLA-plast og ABS-plast), men til hver 3D-pen er der kun udvalgt én materialetype til analyse (den, som følger med i startpakken).

For hver materialetype er der testet 1-2 farver. Farverne vælges, så flest mulige farver er repræsenteret. De mørke farver prioriteres til analyserne, da en tidligere kortlægning for Miljøstyrelsen om 3D-printede produkter (Miljøstyrelsen, 2017) undersøgte en række farver og fremhævede, at sorte og mørke farver så ud til at indeholde højere koncentrationer af metaller end lyse farver.

## 4.2 Analyseprogram

Materialerne til 3D-penne er ofte delvis flydende, umiddelbart efter at de forlader 3D-pennen, og brugeren (barnet) kan derfor blive eksponeret for de flydende, uhærdede materialer. Materialerne, der anvendes til 3D-penne, forventes at være udviklet specielt til anvendelse i 3D-penne, og der kan derfor være afgørende forskelle i den kemiske sammensætning sammenlignet med materialer til 3D-printning, som tidligere er blevet undersøgt. Det antages derfor, at brugerne af 3D-penne ikke nødvendigvis udsættes for de samme stoffer, som hvis der var tale om materiale til 3D-printning. Herudover kan traditionelle migrationsanalyser ikke anvendes til beregning af eksponering, da der er tale om eksponering for stoffer fra et uhærdet materiale, og det må derfor alene antages for realistisk, at brugerne eksponeres for indholdsstofferne i det uhærdede materiale. På den baggrund sammensættes et analyseprogram, som udelukkende omfatter indholdsanalyser af uhærdet materiale.

I relation til fastlæggelse af analyseprogram for 3D-penne er følgende udfordringer identificeret:

- Hærkning af materialerne til 3D-penne forventes at sætte i gang, straks efter at materialet forlader beholderen. Det betyder, at den kemiske sammensætning af prøven vil ændre sig over tid for de reaktive materialer.
- Det forventes, at den største eksponering sker, umiddelbart efter at materialet forlader 3D-pennen, hvor barnet kan forme materialet med fingrene, og analyserne bør således foretages på uhærdet materiale.
- Flere parametre kan have betydning i forbindelse med analyserne, såsom temperaturen og den relative fugtighed i analyselaboratoriet. Parametrene kan have betydning for såvel hærkning som for migration og derfor for analyseresultatet.

Ud fra en betragtning om at direkte kontakt med de uhærdede materialer brugt i 3D-penne udgør den største eksponeringsrisiko, blev der udført et analyseprogram i to trin. Første trin bestod af indholdsanalyser for 15 metaller/grundstoffer ved ICP-MS samt semikvantitativ screeningsanalyse ved GC-MS for indholdsstoffer. Indholdsanalyserne blev gennemført ved ekstraktion af prøver, umiddelbart efter at de forlader 3D-pennen. Ved denne metode er det ikke muligt at skelne mellem stoffer, som stammer fra materialet, og stoffer, som stammer fra eller dannes ved ekstrudering gennem 3D-pennen. Analyse af materialerne gennemføres på nyindkøbte 3D-penne, og en eventuel afgivelse af stoffer fra selve 3D-pennen antages at falde over tid, men dette er ikke undersøgt nærmere.

Resultaterne af de semikvantitative bestemmelser af stoffer identificeret ved screeningsanalysen blev anvendt i andet trin, hvor der på baggrund af en indledende farevurdering blev udvalgt produkter til kvantitativ bestemmelse for udvalgte indholdsstoffer, se valgte produkter i afsnit 4.5. De kvantitative bestemmelser bekræfter indhold af udvalgte stoffer fra screeningsanalysen, og der opnås data til gennemførelse af eksponeringsvurdering.

De 15 metaller/grundstoffer er valgt ud fra, hvad der tidligere er undersøgt i kortlægningsprojektet for Miljøstyrelsen inden for 3D-printning pga. overlappet mellem materialetyper til 3D-printning og i 3D-penne (Miljøstyrelsen, 2017). Ved at vælge de samme metaller/grundstoffer kan der foretages en sammenligning af materialer anvendt i 3D-penne og til 3D-printning.

### **4.3 Analyse for udvalgte metaller ved ICP-MS**

Delprøver, nøjagtigt afvejet, blev ved hjælp af mikrobølgeinduceret opvarmning præpareret med en blanding af koncentreret salpetersyre ( $\text{HNO}_3$ ) og hydrogenperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Den resulterende opløsning blev fortyndet med MilliQ-vand.

Der blev foretaget dobbeltbestemmelser.

Destruktionsopløsningerne blev analyseret for de udvalgte metaller og halvmetaller ved ICP-MS med CCT i KED-mode og med helium som kollisionsgas. Germanium, rhodium og rhenium 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 væskerne blev analyseret tilsvarende.

Resultaterne rapporteres som et gennemsnit af dobbeltbestemmelserne af analyserne.

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

Metodens detektionsgrænse: 0,1-0,13 mg/kg (dog 0,5 mg/kg for zink).

#### **4.3.1 Resultater af analyse for udvalgte metaller**

Der er udført dobbeltbestemmelse, og begge resultater er angivet i **TABEL 4**. Den relative standardafvigelse på dobbeltbestemmelsen er højere end 20 % for nogle af prøverne.



**TABEL 4.** Resultater for analyse af udvalgte metaller og grundstoffer.

Enhed: mg/kg		Prøvenummer, farve, materiale											
Metal	1, sort UV-resin	2, blå Eco-Plastic	3, blå UV-resin	4, rød UV-resin	5, sort ABS-plast	6, gul ABS-plast	7, grøn UV-resin	8, lilla UV-resin	9, lyserød "Modellervoks"	10, grøn "Modellervoks"	11, rød PLA-plast	12, brun PLA-plast	
Chrom, Cr	0,24	0,18	-	3,4	2,0	0,75	-	-	-	1,1	0,62	0,68	
	0,16	0,18	-	1,9	1,4	0,84	-	-	-	1,3	0,94	0,71	
Mangan, Mn	0,21	0,43	0,14	0,33	0,20	-	-	-	2,6	2,1	-	-	
	0,10	0,43	0,14	0,20	0,15	-	-	-	2,5	2,6	-	-	
Nikkel, Ni	0,31	0,28	-	0,88	0,63	0,31	-	-	-	0,36	0,23	0,23	
	0,28	0,13	-	0,46	0,49	0,32	-	-	-	0,44	0,31	0,22	
Kobber, Cu	1,0	190	52	75	60	25	3,3	-	0,65	8,4	5,1	5,7	
	1,6	190	51	41	36	27	3,7	-	0,61	10	6,2	5,9	
Zink, Zn	34	16	0,50	122	85	33	<0,13	0,18	7,7	44	24	63	
	59	8,9	0,50	68	45	58	0,50	0,21	7,6	54	37	57	
Strontium, Sr	0,34	0,25	0,72	0,63	0,32	0,48	0,23	-	11	7,8	-	0,40	
	0,38	0,25	0,74	0,41	0,14	0,46	<0,13	-	11	9,0	-	0,39	
Molybdæn, Mo	-	-	-	0,86	0,53	-	-	-	-	0,38	0,16	0,14	
	-	-	-	0,48	0,29	-	-	-	-	0,45	0,24	0,14	
Tin, Sn	1,2	2,8	2,5	5,4	-	-	-	-	-	-	41	33	
	1,9	2,2	3,2	3,1	-	-	-	-	-	-	44	28	
Antimon, Sb	-	-	-	-	-	<0,13	-	-	-	-	-	-	
	-	-	-	-	-	0,37	-	-	-	-	-	-	
Bly, Pb	1,4	0,48	-	-	0,24	0,40	-	-	-	-	-	-	
	2,4	0,21	-	-	0,30	1,7	-	-	-	-	-	-	

-: Betyder mindre end detektionsgrænsen på 0,13 mg/kg (dog 0,5 mg/kg for zink)

Der er ikke påvist indhold af kobolt, arsen, selen, cadmium eller kviksølv i de undersøgte prøver.

Nedenfor ses en gennemgang af de enkelte materialetyper, se resultaterne i **TABEL 4**.

#### *UV-Resin, prøve nr. 1, 3, 4, 7 og 8*

De fem prøver indeholder alle zink som eneste fællesnævner i mængder på 0,2-122 mg/kg, og fire af prøverne indeholder kobber i mængder fra 1-190 mg/kg. Det er den blå farve, som har det højeste indhold af kobber. Derudover er der påvist krom, mangan, nikkel, strontium, molybdæn, tin og bly (0,14-5,4 mg/kg). Et produkt (prøve nr. 7 og 8) adskiller sig fra de øvrige to produkter (prøve 1 hhv. 3 og 4) derved, at der kun er påvist kobber, zink og strontium og i ganske lave koncentrationer i produktet sammenlignet med de øvrige produkter.

#### *Eco-Plastic, prøve nr. 2*

Prøven har et højt indhold af zink på 8,9-16 mg/kg og af kobber på 190 mg/kg, hvilket skyldes den blå farve. Derudover indeholder prøven krom, mangan, nikkel, strontium, tin og bly i lave koncentrationer (0,13-2,5 mg/kg).

#### *ABS-plast, prøve nr. 5 og 6*

De to prøver indeholder generelt lave mængder (0,14-2,0 mg/kg) af krom, mangan, nikkel, strontium, molybdæn, antimon og bly. For kobber er der påvist et indhold på 26-60 mg/kg og for zink et indhold på 33-85 mg/kg. De to prøver er fra samme type 3D-pen, og der er ganske lidt forskel i indhold undtagen for kobber og zink, hvilket sandsynligvis skyldes farverne.

#### *Modellervokslignende, prøve nr. 9 og 10*

Begge prøver indeholder mangan på 2,4-2,5 mg/kg og strontium 8,4-11 mg/kg. Den grønne farve indeholder en høj koncentration af kobber på 9,4 mg/kg. Desuden indeholder den grønne farve krom, nikkel og molybdæn, som ikke er påvist over detektionsgrænsen i den lyserøde farve.

#### *PLA-plast, prøve 11 og 12*

Begge prøver indeholder tin i mængder på 30-42 mg/kg, zink i mængder på 24-60 mg/kg samt kobber i mængder på 5,6-5,8 mg/kg. Indholdet af de øvrige metaller (krom, nikkel, strontium og molybdæn) er relativt lavt (0,14-0,94 mg/kg).

Generelt er de hyppigst forekommende metaller kobber og zink. I 11 ud af 12 prøver er der påvist kobber med indhold på 0,6-190 mg/kg, og der er påvist zink i alle 12 prøver med indhold på 0,13-122 mg/kg. Generelt er indholdet af kobber og zink højere i materialer til 3D-penne end til 3D-printere. De højeste indhold af kobber ses i 4 prøver i farverne blå, rød og sort, hvoraf den blå farve har det højeste indhold, hvilket også er set i tidligere analyser på materialer til 3D-printning (Miljøstyrelsen, 2017). En anden prøve i sort indeholder kun ganske lidt kobber, hvorfor producenterne må anvende forskellige typer af farver til materialerne.

Ingen af prøverne indeholder cadmium og kviksølv i mængder over detektionsgrænsen, og for bly ligger indholdene på mellem 0,2-2,4 mg/kg i fire prøver (materialetyperne UV-resin og ABS-plast). Otte af prøverne indeholder krom, der kan indikere indhold af hexavalent krom. For krom ses det højeste indhold på 1,9-3,4 mg/kg i en rød UV-resin. I seks af prøverne (materialetyperne UV-resin, Eco-Plastic og PLA-plast) er der påvist tin, der kan indikere indhold af organisk tin. For tin ses de højeste indhold på 30-42 mg/kg i rød og brun PLA-plast.

Der er højere usikkerhed på analyseresultaterne for materialer anvendt i 3D-penne sammenlignet med materialer anvendt i 3D-printere, hvilket muligvis kan skyldes, at materialerne til 3D-penne ikke er helt homogene, når de forlader 3D-pennen. En anden grund til den høje usikkerhed kan være, at selve pennen afgiver metaller under brug. 3D-penne anvendt i nærvæ-

rende projekt er nyindkøbte, og det antages, at eventuelle afgivelser af metal fra selve pennen vil være højest i starten. Det har ikke været muligt i dette projekt at undersøge inhomogenitet i materialerne eller afgivelse af metaller fra selve 3D-pennen yderligere.

#### 4.3.2 Toksicitet af metaller

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 0,2-2,4 mg/kg. Flere prøver indeholder krom (0,16-3,4 mg/kg) og tin (1,2-42,3 mg/kg), der kan indikere indhold af henholdsvis hexavalent krom og organisk tin. For krom ses det højeste indhold i en rød UV-resin (-4), mens det højeste tinindhold ses i et rødt PLA-filament (-11), se TABEL 4.

Migrationsgrænser for metaller fastsat i legetøjsdirektivet for 'flydende eller klæbrigt legetøjsmateriale' er angivet i TABEL 5 sammen med intervallet for indhold af de enkelte metaller, som er fundet i de analyserede prøver. Migrationsgrænserne for flydende eller klæbrigt legetøjsmateriale er angivet, da materialet når det kommer ud af 3D-pennen i værste tilfælde vil kunne anses for at være flydende eller klæbrigt. Screeningsanalysen for metaller gennemført i denne undersøgelse bestemmer ikke, hvorvidt der for krom og tin er tale om henholdsvis hexavalent krom og organisk tin, hvor grænseværdierne er markant lavere. Hvis det antages, at der er tale om hexavalent krom og organisk tin, samt at hele indholdet migrerer ud, vil grænseværdierne i legetøjsdirektivet være overskredet. Det forventes dog ikke, at hele mængden af krom er hexavalent krom og hele mængden af tin er organisk til. Endvidere forventes det, at stoffernes migration i nogen grad begrænses af materialerne, hvorfor en fuld migration ikke anses for realistisk.

Kobber er i prøve 2 (blå, Eco-Plastic) påvist i højere indhold end grænseværdien for migration. Højt kobberindhold kan forventes i blå prøver, da det stammer fra farven. Eco-Plastic som anvendes i 3D-penne er en termoplast, hvor materialet smeltes i 3D-penne og genhærdner når temperaturen falder, men hvor der ikke sker en polymerisering under processen, dvs. de kemiske bindinger i polymeren forbliver intakte. Det forventes derfor, at migrationen af kobber ud af materialet er begrænset, hvorfor det heller ikke forventes, at grænseværdien overskrides.

**TABEL 5.** Oversigt over resultater fra analyse af metal og grænseværdier opgivet for migration fra legetøj angivet i legetøjsdirektivet (Direktiv 2009/48/EF).

Metal	Indhold fundet ved analyse (min-maks i mg/kg)	Grænseværdier, direktiv 2009/48 (mg/kg i flydende eller klæbrigt legetøjsmateriale)
Chrom, Cr	0,16-3,4	9,4 for Cr III; 0,005 for Cr VI
Mangan, Mn	0,1-2,53	300
Nikkel, Ni	0,13-0,88	18,8
Kobber, Cu	0,63-190	156
Zink, Zn	<0,13-122	938
Strontium, Sr	<0,13-11,23	1125
Molybdæn, Mo	0,14-0,86	Ikke angivet
Tin, Sn	1,2-42,31	3750; organisk tin 0,2
Antimon, Sb	<0,13-0,37	11,3
Bly, Pb	0,27-2,4	3,4

## 4.4 Screeningsanalyse 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- til C4-aldehyder) ikke påvises ved metoden. Acrylonitril, som er en monomer i ABS-plast, kræver ligeledes en specifik analysemetode. Undersøgelse for specifikke indholdsstoffer er beskrevet i afsnittet kvantitative indholdsanalyser (afsnit 4.6).

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 derfor vil 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 ekstruderet direkte ned i ekstraktionsvæsken og ekstraheret med 5 mL dichlormethan. Ekstraktionen blev foretaget ved udrystning efterfulgt af ultralyd. Ekstraktet blev efterfølgende tilsat methanol (1:5) for at fælde polymeren. Der blev anvendt deuteret intern standard af DEHP-d<sub>4</sub>.

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

Blindprøver af væskerne blev analyseret tilsvarende.

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

Alle flygtige og semiflygtige organiske stoffer, der er rapporteret, er bestemt semikvantitativt over for responsfaktoren for DEHP-d<sub>4</sub>.

Phenol-d<sub>6</sub>, Naphthalen-d<sub>8</sub> og Phenanthren-d<sub>10</sub> var også tilsat som interne standarder, men blev ikke anvendt til kvantificeringen. Der er valgt en rapporteringsgrænse på 10 mg/kg.

De enkelte stoffer blev identificeret ved at sammenligne de aktuelle massespektre med massespektret fra NIST-biblioteket<sup>17</sup>. 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. Der er dog behov for verificering over for referencestoffer for en sikker identifikation, se de kvantitative analyser.

For visse stoffer kan hitraten være lav, og dermed kan identifikationen være misvisende, fordi opsætningen af et screeningsprogram ved GC-MS ikke vil kunne være optimal for samtlige indholdsstoffer. Alle identifikationer med hitrater større end 50 % fra NIST-biblioteket er rapporteret samt enkelte med lavere hitrate, hvor det vurderes at være relevant, fx ved høje koncentrationer. 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.

Indholdsstoffer i materialer anvendt til 3D-penne og 3D-printere er svære at kortlægge, da en del af dem ikke oplyses af producenterne af hensyn til fortrolighed. Det må derfor antages, at NIST-biblioteket ikke nødvendigvis inkluderer alle relevante massespektre for indholdsstoffer i denne

---

<sup>17</sup> National Institute of Standards and Technology (NIST), USA.

type af materialer. Screeningsanalysen ved GC-MS kan kun medtage flygtige og semiflygtige indholdsstoffer. Det vil sige, at meget polære og mindre flygtige indholdsstoffer ikke kan påvises ved denne metode, idet der skal anvendes HPLC-UV eller LC-MS. Disse to teknikker kræver kendskab til mulige indholdsstoffer og adgang til relevante referencestoffer, hvorfor de ikke er medtaget ved screeningsanalyserne i dette projekt.

Det var ikke alle materialer, som blev fuldstændigt opløst ved tilsætning af dichlormethan. Dette kan bl.a. skyldes indhold af uorganiske farvestoffer, fx Cu, men der kan også være meget polære additiver, som ikke vil kunne identificeres ved screeningsanalysen. Efter henstand natten over var der nogle af materialerne, som kvældede op og opsugede al dichlormethanen og blev til en gelé-lignende masse, som ikke kan injiceres på GC. Derfor var det nødvendigt at foretage GC-analysen inden for få timer efter ekstraktionen af visse materialer.

#### 4.4.1 Resultater af screeningsanalyser

De detaljerede resultater for screeningsanalyserne ved GC-MS er præsenteret i TABEL 6-TABEL 10. 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 af de aktuelle massespektre med massespektret fra NIST-biblioteket. Se i øvrigt under metodebeskrivelsen for screeningsanalysen.

**TABEL 6.** Resultater for analyse af 3D-penne, materialer af UV-reaktiv resin.

Enhed: mg/kg	Prøvenummer				
	CAS-nr.	Hitrate-%	1	3	4
Propylenglycol	57-55-6	65	106	2180	1880
(2-Hydroxyethyl)propenoat, sum af to toppe	818-61-1	98	i.p.	1020	880
Benzylchlorid	100-44-7	65	i.p.	110	72
N,N-Dimethyl-benzylamin	103-83-3	87	i.p.	160	130
Ethenylpropenoat, sum af to toppe	2177-18-6	43	i.p.	150	130
Oxybis(2,1-ethandiyloxy-2,1-ethandiyloxy)2-propenoat, sum af to toppe	17831-71-9	75	i.p.	130	110
4-Methoxyphenol, sum af en til to toppe	150-76-5	67	413	80	63
2,4,5-Trimethyl-benzaldehyd, sum af to toppe	5779-72-6	46	i.p.	180	160
2,4,6-Trimethylbenzoesyremethylester	2282-84-0	54	183	43	24
2,4,6-Trimethylbenzoesyreethylester, sum af to toppe	1754-55-8	94	330	180	120
2,4,6-Trimethylbenzoesyre	480-63-7	77	i.p.	i.p.	75
Phenylphosphinsyre	1779-48-2	57	290	150	150
Tri(propylenglycol)diacrylat	42978-66-5	70	49	i.p.	i.p.
Phenylphosphonsyrediethylester, sum af to toppe	1754-49-0	95	230	180	170
Phenylphosphonsyrlingdiethylester	1638-86-4	83	i.p.	10	10
2-Oxo-pentandisyredimethylester, sum af to toppe	13192-04-6	50	i.p.	77	66
Tri(propylenglycol), sum af to toppe	1638-16-0	63	2080	i.p.	i.p.
Pentaerythritoltriacrylat, sum af fire til seks toppe	3524-68-3	41	10710	3350	2720
N-Ethyl-N-(2-methoxyethyl)-benzenamin	-	63	i.p.	95	100
4-(Dimethylamino)-benzoesyreethylester, sum af to toppe	10287-53-3	98	2930	1350	1210
Tetradecansyre 2-[(Z)-octadec-1-enyloxy]ethyl ester, sum af to toppe	30760-01-1	28	310	115	89
Tri(propylenglycol)(propyl)ether	96077-04-2	29	3110	i.p.	i.p.

Enhed: mg/kg			Prøvenummer		
Stof	CAS-nr.	Hirate-%	1	3	4
2-(2(3H)-Oxo-4H-1,4-benzoxazin-4-yl)eddikesyre	6243-07-8	54	i.p.	84	92
Hexadecansyremethylester	112-39-0	67	i.p.	50	70
Ethyl 2-phenoxyethyl butandioat	-	39	i.p.	21	18
(7,7-Dimethyl-1-oxo-2,3,4,5,6,7-hexahydro-1H-inden-2-yl)eddikesyremethylester, sum af to toppe	55085-50-2	26	i.p.	110	120
3-[N-Phenylsulfonylamino]benzamid	-	29	i.p.	i.p.	17
4,8,12,16-Tetraoxaeicosan-1-ol, sum af fire toppe	-	53	10280	i.p.	i.p.
4-Oxo-pentansyrebenzylester	6939-75-9	19	i.p.	210	170
3-Octyl-2-oxiranoctansyremethylester	2500-59-6	69	i.p.	i.p.	43
Mesityl-Isopropylketon	2040-22-4	35	3980	640	460
Mesitylglyoxylsyreethylester	5524-57-2	32	i.p.	1470	1370
9,12-diepoxy-octadecansyreethylester	-	48	i.p.	29	25
Pentaerythritoltetraacrylat	4986-89-4	49	290	i.p.	i.p.
2-Hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethylhexadecanoat	23470-00-0	82	i.p.	190	170
Bis(2-ethylhexyl)phthalat	137-89-3	48	50	i.p.	i.p.
Stoffer med lav hirate: antal toppe, koncentrationsinterval			3, 25-240	14, 10-140	14, 10-60

i.p. betyder ikke påvist

**TABEL 7.** Resultater for analyse af 3D-penne, materialer af ABS-plast.

Enhed: mg/kg			Prøvenummer	
Stof	CAS-nr.	Hirate-%	5	6
1,3-Dimethylbenzene	108-38-3	45	520	110
Styren	100-42-5	46	1100	2150
4-Cyanocyclohexene	100-45-8	57	i.p.	73
Acetophenon	98-86-2	69	i.p.	280
2-Phenyl-2-propanol	617-94-7	43	i.p.	280
2,2'-Azobis (2-methylpropionitril)	78-67-1	76	i.p.	56
Isopropylbenzen	98-82-8	35	29	i.p.
Propylbenzene	103-65-1	78	29	i.p.
Cis-1,2-diphenylcyclobutane, sum af to til toppe	7694-30-6	21	300	570
Dodecylacrylat	2156-97-0	59	59	i.p.
Isophoron diisocyanat	4098-71-9	91	i.p.	58
1,3-Diphenylpropane	1081-75-0	94	42	i.p.
trans-1,2-Diphenylcyclobutan	20071-09-4	73	100	i.p.
n-Hexadecansyremethylester	112-39-0	78	67	i.p.
n-Hexadecansyreethylester	628-97-7	86	31	i.p.
4-Phenylcyclohexen, sum af to toppe	4994-16-5	43	116	i.p.
2-[1-(4-Cyano-1,2,3,4-tetrahydronaphthyl)]propannitril, sum af fire til fem toppe	57964-69-3	81	3700	4000
Octadecansyreethylester	111-61-5	76	0	i.p.

Enhed: mg/kg			Prøvenummer	
Stof	CAS-nr.	Hitrates-%	5	6
3-[1-(4-Cyano-1,2,3,4-tetrahydronaphthyl)]propionitril, sum af to toppe	57964-40-6	94	820	830
Cyclopentancarboxylsyre-pentadecylester	-	24	100	89
Stoffer med lav hitrate: antal toppe, koncentrationsinterval			10, 40-160	11, 70-330

i.p. betyder ikke påvist

**TABEL 8.** Resultater for analyse af 3D-penne, materialer af UV-reaktiv resin.

Enhed: mg/kg			Prøvenummer	
Stof	CAS-nr.	Hitrates %	7	8
Eddikesyrebutylester	123-86-4	93	14	24
Cyclohexanon	108-94-1	53	7	17
4-Acetylmorpholin	1696-20-4	84	17	140
N-Acryloylmorpholin	5117-12-4	98	8800	10100
2,4,5-Trimethylbenzaldehyd	5779-72-6	49	i.p.	87
2,4,6-Trimethylbenzoesyremethylester	2282-84-0	71	370	440
Tetrahydropyrrolo[2,1-c][1,4]oxazin-4-on	101250-37-7	72	34	i.p.
2,4,6-Trimethylbenzoesyre	480-63-7	82	880	2400
2,6-bis(1,1-Dimethylethyl)-4-hydroxy-4-methyl-2,5-cyclohexadien-1-on	-	89	160	i.p.
2,6-bis(1,1-Dimethylethyl)-2,5-Cyclohexadien-1,4-dion	719-22-2	72	33	i.p.
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol	128-37-0	71	230	380
2,4,6-Trimethylbenzoesyre	480-63-7	79	34	51
Ethyl-2,4,6-trimethylbenzoat	1754-55-8	32	i.p.	55
Isophoron diisocyanat, sum af to toppe	4098-71-9	89	150	230
Phenylcyclohexylketon	712-50-5	74	70	160
(1-Hydroxycyclohexyl)phenylmethanon, sum af to toppe	947-19-3	97	5250	7050
Diphenylphosphinsyremethylester	1706-90-7	97	85	140
Mesitylglyoxylsyreethylester	5524-57-2	31	770	1550
Mesityl-isopropylketon, sum af tre toppe	2040-22-4	38	6140	6540
4-(Diphenylphosphinyl)butansulfonsyremethylester	-	87	270	160
Stoffer med lav hitrate: antal toppe, koncentrationsinterval			16, 20-220	20, 30-230

i.p. betyder ikke påvist

**TABEL 9.** Resultater for analyse af 3D-penne, modellervokslignende materiale.

Enhed: mg/kg			Prøvenummer	
Stof	CAS-nr.	Hitrates %	9	10

Glycerol	56-81-5	92	7500	7580
1,2-Di-O-acetyl glycerol, sum af to toppe	102-62-5	76	70	i.p.
1-O-Acetyl glycerol	106-61-6	51	i.p.	61
Vanillin	121-33-5	64	36	42
2-Methylbenzensulfonamid	88-19-7	98	470	i.p.
4-Methylbenzensulfonamid	70-55-3	70	470	i.p.
Sum af alkaner	-	-	25900	24890

i.p. betyder ikke påvist

**TABEL 10.** Resultater for analyse af 3D-penne, materialer af Eco-Plastic og PLA-plast.

Stof	CAS-nr.	Hitrate %	Prøvenummer		
			2	11	12
2-Hydroxypropansyremethylester	2155-30-8	82	150	i.p.	i.p.
(2-Methylpropyl)hydrazine	42504-87-0	65	200	i.p.	i.p.
3,6-Dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion, sum af to til tre toppe	95-96-5	57	780	3200	4800
2-Oxepanon	502-44-3	89	290	i.p.	i.p.
2-Isocyanato-1,3-bis(1-methylethyl)benzen	28178-42-9	95	31	i.p.	i.p.
Isophoron diisocyanat	4098-71-9	92	120	i.p.	i.p.
Cyclopentanecarboxylsyreheptylester	-	8	810	i.p.	i.p.
Cyclopentanecarboxylsyrepentadecylester	-	22	630	i.p.	i.p.
Stoffer med lav hitrate: antal toppe, koncentrationsinterval			10, 30-90	9, 40-250	9, 45-270

i.p. betyder ikke påvist

Der er påvist mange forskellige flygtige og semiflygtige stoffer i prøverne. For de 3D-penne, hvor der er valgt flere materialer, er prøvernes indholdsstoffer næsten identiske.

Der er påvist færrest stoffer for 3D-penne, som anvender modellervokslignende materiale, PLA-plast og Eco-Plastic, derefter følger ABS-plast, mens UV-reaktive resiner indeholder flest forskellige stoffer.

Nedenfor er listet nogle kommentarer til de enkelte materialetyper, se TABEL 6-TABEL 10. Identifikationerne fra NIST-biblioteket kan alene anses for vejledende.

#### *UV-reaktiv resin, prøve nr. 1, 3, 4, 7 og 8*

Der anvendes forskellige UV-reaktive resiner til 3D-penne, idet materialer fra én 3D-pen (prøve nr. 7 og 8) adskiller sig fra de øvrige to produkter (prøve nr. 1 samt prøve nr. 3 og 4). Prøve nr. 1, 3 og 4 indeholder høje koncentrationer af pentaerythritoltriacrylat, mens prøve nr. 7 og 8 indeholder N-acryloylmorpholin og (1-hydroxycyclohexyl)phenyl-methanon. Kun i prøve nr. 1 blev der påvist en isoftalat.

#### *ABS-plast, prøve nr. 5 og 6*

Prøverne nr. 5 og 6, som er ABS-plast, indeholder en stor mængde styren, hvilket stemmer overens med resultaterne i projektet for 3D-printede produkter og med, at styren er en monomer, som anvendes i ABS-plast (Miljøstyrelsen, 2017).



#### *Modellervokslignende, prøve nr. 9 og 10*

Prøverne nr. 9 og 10, som er modellervokslignende, lugter af vanilje, og der er da også ved screeningsanalyserne påvist indhold af vanillin. Hovedbestanddelen af prøverne består af alkanforbindelser og glycerin. Prøve nr. 9, lyserød, indeholder 4-Methyl-benzenesulfonamide (toluene-4-sulphonamide), som anvendes i overfladebehandling af metal, lim, fugemasse, blæk og toner<sup>18</sup>.

#### *Eco-Plastic, prøve nr. 2*

De højeste koncentrationer er fundet for en række alifatiske estere samt stoffet 3,6-Dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion (DL-lactid). Sidstnævnte findes også i PLA-plast og antages at være monomerer fra plasten (Miljøstyrelsen, 2017).

#### *PLA-plast, prøve nr. 11 og 12*

For prøverne var der generelt meget dårlig identifikation af indholdsstofferne i lave koncentrationer. De højeste indholdsstoffer blev identificeret som 3,6-Dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dion (DL-lactid), som er monomerer af plasten. I prøve nr. 12 (brun) blev påvist 2-(3-Hydroxy-2-quinolyl)-1H-indene-1,3(2H)-dion. Stoffet er et gult farvestof (Disperse Yellow 54), som anvendes som farve i polymer og tekstil samt i blæk og toner<sup>19</sup>.

Der er påvist indhold af Isophoronediiisocyanat i både Eco-Plastic (prøve nr. 2), ABS-plast (prøve nr. 6) og UV-reaktiv resin (prøve nr. 7 og 8). Isocyanater anvendes bl.a. til polyurethancoatings (monomer), lim, fugemasse, modellervoks og polymer<sup>20</sup>.

### **4.4.2 Indledende farevurdering i forbindelse med GC-MS-screeningsanalyse**

Stofidentifikation foretaget i forbindelse med GC-MS-screening resulterede i påvisning af 151 stoffer, som efterfølgende er blevet vurderet, og heraf er seksten stoffer udvalgt til kvantitativ analyse. Stoffer, som kun er identificeret med meget lav hitrate, er ikke gennemgået nærmere.

Af de 151 identificerede stoffer er 61 registreret i det europæiske kemikalieagenturs (ECHA) fortegnelse over klassificering og mærkning af kemiske stoffer (C&L fortegnelsen); 44 er klassificeret af industrien (selvklassificeret), og 17 har en harmoniseret klassificering<sup>21</sup>. De 17 stoffer, som har en harmoniseret klassificering er gennemgået nærmere, se TABEL 11. Flere af stofferne har effekter som akut toksiske, hudirriterende eller ætsende, øjenirriterende, kræftfremkaldende og mutagene samt effekter på specifikke organer. Seks af stofferne er klassificeret, som hudsensibiliserende (skin sens 1), og et stof er endvidere sensibiliserende ved indånding (Resp. Sens 1).

Med 151 identificerede stoffer har det ikke inden for projektets rammer været muligt at gennemgå alle klassificeringer i detaljer. Der er derfor i nedenstående kommentarer taget udgangspunkt i:

- De 17 stoffer, som har en harmoniseret klassificering,
- Stoffer, hvor der ved selvklassificering angives CMR-effekter (kræftfremkaldende, mutagene og reproduktionstoksiske)
- Stoffer, som falder inden for relevante kemiske stofgrupper i forhold til polymermaterialerne, såsom: acrylater, ftalater og isocyanater.

Endvidere er der foretaget en sammenligning med de stoffer, som er fundet i sammenlignelige materialetyper i tidligere analyser af 3D-printede produkter (Miljøstyrelsen 2017).

---

<sup>18</sup> ECHA – open brief profile for toluene-4-sulphonamide, tilgået 2017-08-26

<sup>19</sup> ECHA – open brief profile for 3-hydroxy-2-(3-hydroxy-2-quinolyl)-1H-inden-1-one, tilgået 2017-08-26

<sup>20</sup> ECHA – open brief profile for 3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyl isocyanate, tilgået 2017-08-26

<sup>21</sup> Det Europæiske Kemikalie Agentur – søgning efter kemikalier: <https://echa.europa.eu/da/home>

Prøve 1 (UV-resin) indeholder bis(2-ethylhexyl) isoftalat (CAS-nr. 137-89-3), som bl.a. er selvklassificeret som reproduktionstoksisk i kategori 1B (selvklassificering). Prøve 1 indeholder desuden acrylater, bl.a. pentaerythritoltriacrylat (CAS-nr. 3524-68-3), som er klassificeret øjen- og hudirriterende samt allergifremkaldende (harmoniseret klassificering).

Prøve 2 (Eco-Plastic) indeholder flere isocyanater (CAS-nr. 28178-42-9, selvklassificering, CAS-nr. 4098-71-9, harmoniseret klassificering), som har en række sundhedsskadelige effekter, såsom hud- og øjenirriterende og hudsensibiliserende.

Prøve 3 og 4 (UV-resin, er meget sammenlignelige) indeholder benzylchlorid (CAS-nr. 100-44-7), som bl.a. er klassificeret som kræftfremkaldende i kategori 1B (harmoniseret klassificering). Prøverne indeholder endvidere Oxybis(2,1-ethandiyloxy-2,1-ethandiyloxy) 2-propenoat (CAS-nr. 17831-71-9), en acrylat, som ikke har en harmoniseret klassificering, men af de fleste selvklassificeres som akut toksisk, hudirriterende, sensibiliserende, øjenskadende og i enkelte selvklassificeringer også angives som mistænkt for at være mutagen (Muta 2) (selvklassificering).

Prøve 5 og 6 (ABS-plast, er sammenlignelige) indeholder som forventet for ABS styren (CAS-nr. 100-42-5). Prøverne indeholder endvidere nitrilforbindelser i store mængder (bl.a. CAS-nr. 57964-39-3, ikke i CLP-databasen). Nitrilforbindelsen med det sandsynlige CAS-nr. 78-67-1 påvises dog kun i prøve 6 (harmoniseret klassificering). Derudover indeholder prøverne m-xylene (CAS-nr. 108-38-3), som også påvises både i 3D-penne og 3D-printede produkter af ABS. Stoffet m-xylene er klassificeret som hudirriterende og akut toksisk (harmoniseret klassificering). Forskellige benzenderivater (CAS-nr. 20071-09-4 og 4994-16-5, findes ikke i C&L-fortegnelsen) påvises kun i prøve 5, men findes tilsvarende i 3D-printede produkter af ABS (sammenligning med (Miljøstyrelsen, 2017)).

Prøve 7 og 8 (UV-resin, er sammenlignelige) indeholder 4-acetyl-morpholine, som de fleste selvklassificerer som hudsensibiliserende (skin sens 2) og mistænkt for at være reproduktionstoksisk (Repr. 2) (selvklassificering). Prøverne indeholder endvidere en række ketoner (fx CAS-nr. 947-19-3, selvklassificering), som også findes som hovedbestanddel i 3D-printede produkter fremstillet med UV-resin. Andre hovedbestanddele er dog forskellige. CAS-nr. 712-50-5 (selvklassificering) påvises både i denne UV-resin anvendt til 3D-penne og i 3D-printede produkter af UV-resiner. Ud over ketoner indeholder prøverne cyclohexanon (CAS-nr. 108-94-1), som dog påvises i langt mindre mængder i 3D-penne sammenlignet med 3D-printede produkter. Cyclohexanon har en harmoniseret klassificering, som angiver, at stoffet er farligt ved indånding.

Prøve 9 og 10 (modellervokslignende, er sammenlignelige) indeholder vanillin (CAS-nr. 121-33-5), som de fleste vælger at selvklassificere som øjenirriterende, mens en del vælger at selvklassificere som hudsensibiliserende (skin sens 1) (selvklassificering). Produkt 9 indeholder derudover to toluenderivater, som af nogle selvklassificeres som henholdsvis mistænkt for at være reproduktionstoksisk (Repr 2) (CAS-nr. 70-55-3, kun få) og mistænkt for at være kræftfremkaldende (Carc 2) (CAS-nr. 88-19-7, hoveddelen).

Prøve 11 og 12 (PLA, er sammenlignelige) indeholder ingen af de 17 stoffer med harmoniserede klassificeringer samt andre stoffer, som er anset for relevante at gennemgå i forbindelse med denne screening.

**TABEL 11:** Oversigt over de 17 identificerede stoffer med fareklasse- og kategorikode opgivet i den harmoniserede klassificering. Indhold er angivet som estimat fra screeningsanalyse for de enkelte prøver.

Stof	CAS-nr.	Prøvenr.	Indhold mg/kg	Fareklasse- og kategorikode
Benzylchlorid	100-44-7	3	113	Acute Tox. 4 (H302), Skin Irrit. 2 (H315), Eye Dam. 1 (H318), Acute Tox. 3 (H331), STOT SE 3 (H335), Carc. 1B (H350), STOT RE 2 (H373)
		4	72	
Styren	100-42-5	5	1097	Flam. Liq. 3 (H226), Skin Irrit. 2 (H315), Eye Irrit. 2 (H319), Acute Tox. 4 (H332), STOT RE 1 (H372), Repr. 2 (H361d)
		6	2148	
Tri(propylenglycol) diacrylat	42978-66-5	1	49	Skin Irrit. 2 (H315), Eye Irrit. 2 (H319), Skin Sens. 1 (H317), STOT SE 3 (H335), Aquatic Chronic 2 (H411)
(2-Hydroxyethyl)propenoat	818-61-1	3	1071*	Acute tox. 3 (H311), Skin Corr. 1B (H314), Skin Sens. 1 (H317), Aquatic Acute 1 (H400)
		4	878*	
Eddikesyrebutylester	123-86-4	7	14	Flam. Liq 3 (H226), STOT SE 3 (H336)
		8	24	
Acetophenon	98-86-2	6	276	Acute tox 4 (H302), Eye irritant 2 (H319)
Isopropylbenzen-	98-82-8	5	29	Flam. Liq 3 (H226), Asp. Tox. 1 (H304), STOT SE 3 (H335), Aquatic Chronic 2 (H411)
1,3-Dimethylbenzene	108-38-3	5	520	Flam. Liq 3 (H226), Acute Tox. 4 (H312), Skin Irrit. 2 (H315), Acute Tox. 4 (H332)
		6	108	
Propylbenzen	103-65-1	5	29	Flam. Liq. 3 (H226), Asp. Tox. 1 (H304), STOT SE 3 (H335), Aquatic Chronic 2 (H411)
N,N-Dimethylbenzylamin-	103-83-3	3	155	Flam. Liq. 3 (H226), Acute Tox. 4 (H302), Acute Tox. 4 (H312), Skin Corr. 1B (H314),
		4	127	

Stof	CAS-nr.	Prøvenr.	Indhold mg/kg	Fareklasse- og kategorikode
				Acute Tox. 4 (H332), Aquatic Chronic 3 (H412)
Cyclohexanon	108-94-1	7	7	Flam. Liq 3 (H226), Acute Tox. 4 (H332)
		8	17	
Pentaerythritolt-riacrylat	3524-68-3	1	10710*	Skin Irrit. 2 (H315), Eye Irrit. 2 (H319), Skin Sens. 1 (H317)
		3	3349*	
		4	2804*	
Pentaerythritolte-traacrylat	4986-89-4	3	137	Skin Irrit. 2 (H315), Eye Irrit. 2 (H319), Skin Sens. 1 (H317)
Isophoron diisocyanat	4098-71-9	2	120	Skin Irrit. 2 (H315), Eye Irrit. 2 (H319), Skin Sens. 1 (H317), Acute Tox. 3 (H331), STOT SE 3 (H335), Resp. Sens 1 (H334), Aquatic Chronic 2 (H411)
		6	58	
		7	147*	
		8	233*	
4-Methoxyphenol	150-76-5	1	413	Acute Tox. 4 (H302), Eye Irrit. 2 (H319), Skin Sens. 1 (H317)
		3	81*	
		4	63*	
2,2'-azobis (2-methylpropionitril)	78-67-1	6	56	Self-react. C (H242), Acute Tox. 4 (H302), Acute Tox. 4 (H332), Aquatic Chronic 3 (H412)
(±)-2-hydroxypropansyre-remethylester,	2155-30-8	2	153	Flam. Liq. 3 (H226), Eye Irrit. 2 (H319), STOT SE 3 (H335)

\* Angiver sum af resultat for mere end en top i kromatogrammet, som har det pågældende stof-ID.

## 4.5 Valg af produkter og stoffer til kvantitative analyser

Der blev i alt udvalgt seks materialer til kvantitative analyser for udvalgte stoffer.

Metalanalyserne angiver generelt et lavt indhold i forhold til grænseværdier for migration i legetøj. Der kan være usikkerhed omkring tilstedeværelse af organisk tin og hexavalent krom, men der foretages ikke yderligere metalanalyser.

Den udførte GC-MS-screening har givet et overordnet billede af den kemiske sammensætning og peget på specifikke stoffer og stofgrupper af interesse i forhold til den senere risikovurdering. Screeningen ved GC-MS kan give et misvisende billede af den kemiske sammensætning i forhold til, hvilke stoffer og særligt mængder børn reelt udsættes for i forbindelse med leg med 3D-penne, og kan ikke danne baggrund for risikovurderingen. Derfor udvælges stofgrupperne isocyanater, acrylater, samt isoftalat, styren, vanillin og benzyl chlorid til kvantitativ analyse, hvor enkelte stoffer inden for hver stofgruppe kvantitativt analyseres ved anvendelse af en mere specifik metode (fx HPLC, se TABEL 12). Stofgrupperne er udvalgt på baggrund af den indledende farevurdering og efterfølgende prioritering i samarbejde med Miljøstyrelsen. Det forventes, at migration fra ma-

materialer, som smeltes i 3D-pennen og efterfølgende hærder ved stuetemperatur (ABS, PLA, Eco-Plastic), er lavere end fra UV-resinerne, som endnu ikke er fuldt ud polymeriserede, når de forlader 3D-pennen. Der er fundet flere stoffer ved GC-MS-screeningen, og de tilhørende klassificeringer er overordnet vurderet som mere problematiske end klassificeringerne for de materialer, som hærdes uden UV-påvirkning. Derfor udføres flere kvantitative analyser på UV-resiner end på materialer, som hærder uden UV-påvirkning.

De valgte produkter til kvantitativ analyse dækker hhv. UV-reaktiv resin, Eco-Plastic, ABS-plast og modellervokslignende materiale.

**TABEL 12:** Oversigt over udvalgte kvantitative analyser og prøver.

Kvantitativ analyse for	Prøvenr	Materialetype
Acrylsyre, methylmethacrylat, methacrylsyre, n-butylacrylat, 2-ethylhexyl acrylat, n-butylmethacrylat og pentaerythritoltriacrylat. HPLC.	1	UV-resin
	3	UV-resin
Isophoron diisocyanat (CAS-nr. 4098-71-9), andre isocyanater, som medtages inden for samme analysemetode: Toluen-2,4-diisocyanat (2,4-TDI, CAS-nr. 584-84-9), Toluen-2,6-diisocyanat (2,6-TDI, CAS-nr. 91-08-7), 4,4'-Diphenylmethane diisocyanat (MDI, CAS-nr. 101-68-8), Hexamethylen diisocyanat (HDI, CAS-nr. 822-06-0) og 4,4'-Methylenbis(cyclohexyl isocyanat), (HMDI, CAS-nr. 5124-30-1). HPLC	2	Eco-Plastic
	6	ABS-plast
	8	UV-resin
Styren (CAS-nr. 100-42-5), GC-MS og headspace	6	ABS-plast
Vanillin, GC-MS	9	Modellervokslignende
Isoftalat identificeret i screening som CAS-nr. 137-89-3, GC-MS	1	UV-resin
Benzylchlorid (CAS- 100-44-7)	3	UV-resin

Acrylsyre og andre mindre acrylater kunne ikke påvises ved screeningsanalysen ved GC-MS. Da der ved screeningsanalysen var identificeret muligt indhold af pentaerythritol triacrylat, blev to materialer af UV-reaktiv resin, hhv. prøve nr. 1 og 3, udvalgt til nærmere undersøgelse ved HPLC for acrylsyre, udvalgte acrylater og pentaerythritol triacrylat.

Ved screeningsanalysen blev der i prøve nr. 2, 6 og 8 (hhv. Eco-Plastic, ABS-plast og UV-resin) påvist et muligt indhold af isophoron diisocyanat. Det blev derfor valgt at undersøge dette nærmere og samtidig undersøge for evt. indhold af andre udvalgte isocyanater ved HPLC, som ikke kan påvises ved GC-MS-analysen.

Prøve nr. 6 (ABS-plast) blev udvalgt til kvantitativ bestemmelse af styren. For 3D-penne, hvor der anvendes ABS som materiale, kan den direkte eksponering for det opvarmede materiale medføre en risiko for eksponeringen for styren under brug. Det skyldes, at migration af eventuelle restmonomerer øges ved højere temperatur (ikke at polymeriseringen ikke er afsluttet). Analysen bestemmer det totale indhold af monomeren styren i ABS-materialet. Det blev valgt ikke at undersøge for acrylonitril, da der ikke blev påvist migration af acrylonitril i 3D-printede produkter (Miljøstyrelsen, 2017).

Prøve nr. 9 (modellervokslignende) blev udvalgt til kvantitativ analyse for vanillin, da stoffet anses for relevant i forhold til eksponering af børn pga. stoffets klassificering som øjenirriterende og hudsensibiliserende (selvklassificering).

I prøve nr. 1 (UV-resin) blev der påvist indhold af en isoftalat. Hitraten var kun 50 % for bis(2-ethylhexyl) isoftalat, og derfor blev der udført en analyse for at verificere, om der er tale om dette specifikke stof eller om der kunne være tale om en anden ftalat.

## 4.6 Kvantitative indholdsanalyser

I det følgende er metoderne, som er anvendt ved de kvantitative analyser, beskrevet.

### *Acrylsyre og acrylater (prøve nr. 1 og 3, UV-resin)*

En delprøve blev ekstraheret med acetonitril og analyseret ved HPLC med UV-detektion (HPLC/UV). Kvantificeringerne blev udført ud fra kalibreringskurver af de enkelte referencestoffer. Blindprøver af væskerne blev analyseret tilsvarende. Der blev udført tripelbestemmelse.

Metodens detektionsgrænse: 0,05 mg/g

Detektionsgrænsen er fastsat ud fra laveste kalibreringspunkt.

Genfindingsprocent (komponentafhængig): 80-120 %

Usikkerhed: 15 %RSD

Der blev afprøvet to opløsningsmidler i forbindelse med analysen for acrylater. Acetonitril er et betydeligt bedre ekstraktionsmiddel end THF. Det kan ikke udelukkes, at andre opløsningsmidler kan have en anden ekstraktionseffektivitet, hvilket ikke er undersøgt i dette projekt. Ved ekstraktion med THF var det ikke muligt at bestemme acrylsyre og flere af acrylaterne pga. interferens fra andre stoffer i materialet. Det har ikke været muligt at analysere for 2-ethylhexylacrylat pga. interferens fra pentaerythritol triacrylat i begge opløsningsmidler.

Som referencestof af pentaerythritol triacrylat har det kun være muligt at købe et teknisk materiale. Dette består af flere isomerer, som resulterer i flere toppe i kromatogrammet, hvilket gør kvantificeringen usikker, da der ikke kan fremskaffes et certifikat, som beskriver fordelingen mellem isomererne. De undersøgte prøver indeholder alle sammen isomerer, men det ser ud til, at forholdene mellem isomererne er anderledes i prøverne sammenlignet med referencestoffet. Det har ikke været muligt at få oplyst renheden af det tekniske materiale, men denne estimeres til min. 50% og resultaterne afrapporteres på baggrund af en renhed på 50%.

### *Isocyanater (prøve nr. 2, 6 og 8, hhv. Eco-Plastic, ABS-plast og UV-resin)*

En delprøve blev ekstraheret med dichlormethan tilsat intern standard, derivatiseret og analyseret ved HPLC med fluorescensdetektion (HPLC/FLD). Kvantificeringerne blev udført ud fra kalibreringskurver af de enkelte referencestoffer. Blindprøver af væskerne blev analyseret tilsvarende. Der blev udført tripelbestemmelse.

Metodens detektionsgrænse: 0,1 ug/g

Detektionsgrænsen er fastsat ud fra laveste kalibreringspunkt.

Genfindingsprocent (komponentafhængig): 50-105 % (detektionsgrænsen hævet for isocyanat med lav genfinding)

Usikkerhed: 25 %RSD

### *Styren (prøve nr. 6, ABS-plast), benzylchlorid (prøve nr. 3, UV-resin), vanillin (prøve nr. 9, model-lervokslignende) samt ftalater og isoftalat (prøve nr. 1, UV-resin)*

En delprøve blev ekstraheret med dichlormethan tilsat interne standarder og analyseret ved GC med MS-detektion (GC/MS). Kvantificeringerne blev udført ud fra kalibreringskurver af de enkelte referencestoffer. Blindprøver af væskerne blev analyseret tilsvarende. Der blev udført tripelbestemmelse.

Metodens detektionsgrænse (komponentafhængig): 5-25 ug/g

Detektionsgrænsen er fastsat ud fra laveste kalibreringspunkt.

Genfindingsprocent (komponent afhæng): 80-120 %

Usikkerhed: 15 %RSD

For analyse af ftalat blev medtaget referencestof bis(2-ethylhexyl) isoftalat, CAS-nr. 137-89-3, som NIST-biblioteket havde foreslået med en hitrate på 50 %.

#### 4.6.1 Resultater af kvantitative indholdsanalyser

I følgende tabeller er angivet resultaterne af de kvantitative analyser. Alle analyser er udført på materialerne, efter at de har været igennem 3D-pennene.

**TABEL 13.** Resultater for analyser af acrylsyre og udvalgte acrylater.

Enhed: mg/kg		Prøvenummer, farve, materiale	
Sxtof	CAS-nr.	1, sort, UV-resin	3, blå, UV-resin
Acrylsyre	79-10-7	150	310
Methylmetacrylat	80-62-6	320	290
Methacrylsyre	79-41-4	<50	340
n-Butylacrylat	141-32-2	<50	120.000
n-Butylmethacrylat	97-88-1	66.000	20.000
Pentaerythritoltriacrylat	3524-68-3	>730.000*	>250.000*

< Betyder, mindre end den angivne detektionsgrænse. \*Det har ikke været muligt at få oplyst renheden for reference materialet som er en teknisk vare. Renheden af den tekniske vare estimeres til min. 50% og det er ud fra den renhed resultatet er afrapporteret.

**TABEL 14.** Resultater for analyser af isocyanater.

Enhed: mg/kg		Prøvenummer, farve, materiale		
Stof	CAS-nr.	2, blå Eco-Plastic	6, gul, ABS-plast	8, lilla, UV-resin
Toluen-2,4-diisocyanat	584-84-9	<0,1	<0,1	<0,1
Toluen-2,6-diisocyanat	91-08-7	<0,1	<0,1	0,51
Hexamethylen diisocyanat	822-06-0	<0,2	<0,2	<0,2
4,4'-Methylenbis(phenyl isocyanat) – blanding af cis og trans	101-68-8	<0,1	<0,1	<0,1
4,4'-Methylenbis(cyclohexyl isocyanat) - blanding af cis og trans	5124-30-1	<0,1	<0,1	<0,1
Isophoron diisocyanat	4098-71-9	<0,1	<0,1	<0,1

< Betyder, mindre end den angivne detektionsgrænse.

Ved GC-MS-screeningen angav NIST-biblioteket, at der kunne være indhold af isophoron diisocyanat i flere af prøverne. Ved den efterfølgende kvantitative analyse ved HPLC er der ikke påvist indhold af isophoron diisocyanat (der er anvendt samme ekstraktionsmidler ved de to analyser). Dette kan skyldes forskelle i de to analyseteknikker og baseret på tidligere erfaring med metoderne anses det for sandsynligt, at der i forbindelse med opvarmning af prøven ved injektion på GC-MS-udstyret kan dannes stoffer, som derefter detekteres i analysen. Dette sker ikke ved den kvantitative metode på HPLC, som derfor giver et bedre billede af de stoffer og mængder, barnet reelt eksponeres for under brug.

Prøve nr. 3 (blå, UV-resin) blev analyseret for benzychlorid CAS-nr. 100-44-7.

Prøven indeholder 330 mg/kg.

Prøve nr. 6 (gul, ABS-plast) blev analyseret for styren CAS-nr. 100-42-5.

Prøven indeholder 1100 mg/kg.

Prøve nr. 9 (lyserød, modellervokslignende) blev analyseret for vanillin CAS-nr. 121-33-5.

Prøven indeholder 59 mg/kg.

Prøve nr. 1 (sort, UV-resin) blev analyseret for bis(2-ethylhexyl) isoftalat CAS-nr. 137-89-3. Analysen viste, at der ikke var tale om bis(2-ethylhexyl) isoftalat i prøve nr. 1, men sandsynligvis en anden ftalat, som det ikke har været muligt at identificere i dette projekt. Der var ved GC-MS-screeningen påvist et indhold på 50 mg/kg ved beregning over for den interne standard DEHP-d<sub>4</sub>.

## 4.7 Headspaceanalyse af styren

Det blev observeret ved brug af 3D-penne, at nogle penne blev meget varme og afgav en ubehagelig lugt. Det blev derfor valgt at udføre en headspaceanalyse for styren for derved at estimere, hvor meget styren brugeren udsættes for gennem inhalation ved anvendelsen af en 3D-pen, hvor der anvendes materialet ABS-plast. Prøve nr. 6 blev valgt til denne undersøgelse. Ved brug af 3D-pennen varmes ABS-plasten ifølge producenten op til mellem 230 og 240 grader.

Forud for en headspaceanalyse opvarmes den udtagne prøve, og det er muligt at varme op til 120 grader. Da opvarmning i laboratoriet foretages over længere tid, kan det ikke udelukkes, at opvarmningen kan påvirke kompositionen af ABS-plasten på en anden måde end ved opvarmning i 3D-pennen. Dog vurderes risikoen at være begrænset, da temperaturen er lavere end den, som anvendes ved brug af 3D-pennen.

Der blev udført to headspaceundersøgelser af ABS-plasten, før og efter plasten har været igennem 3D-pennen, for at undersøge, om processen har betydning. Ved prøvetagning af materiale, der har været igennem 3D-pennen, tegnes der direkte ned i præparationsglasset. Det kan ikke udelukkes, at en del af styren vil nå at dampe af i forbindelse med prøveudtagningen. Det kan derfor ikke afvises, at analysen underestimerer den reelle afgivelse af styren fra ABS-plast, umiddelbart efter at den forlader 3D-pennen.

Der blev afvejet ca. 0,01 g i et præparationsglas forud for opvarmningen til 120 grader.

Styren blev detekteret ved GC-MS.

Metodens detektionsgrænse: 50 µg/g

Detektionsgrænsen er fastsat ud fra laveste kalibreringspunkt.

Genfindingsprocent: 109-120 %

Usikkerhed: 20 %RSD

### 4.7.1 Resultater af headspaceanalyse af styren

Resultater af headspaceanalyse af prøve nr. 6 er angivet i TABEL 15.

**TABEL 15.** Resultater af headspaceanalyse af styren.

Enhed: mg/kg	Prøve nr. 6, gul, ABS
Udgangsmateriale, 120 grader	120
Efter 3D-pennen, 120 grader	270

Ved analyse af prøve 6, efter at den har været igennem 3D-pennen, er der kvantificeret et indhold af styren på 1.100 mg/kg. Der er målt ca. en tiendedel af dette indhold ved headspace af udgangsmaterialet og ca. en femtedel, efter at materialet har været igennem 3D-pennen.



## 4.8 Sammenfatning af analyseresultater

Der er foretaget analyser af 8 3D-penne med tilhørende 12 materialer, som består af UV-reaktive resiner, ABS-plast, PLA-plast og Eco-Plastic samt et modellervokslignende materiale. Analyserne er foretaget, efter at materialerne har været igennem de tilhørende 3D-penne.

Der blev undersøgt for 15 metaller/grundstoffer og påvist indhold af krom, mangan, nikkel, kobber, zink, strontium, molybdæn, tin, antimon og bly. Der blev ikke påvist indhold af kobolt, arsen, selen, cadmium eller kviksølv. De påviste metaller og grundstoffer i materialer, som er ført igennem 3D-penne, stemmer godt overens med de analyseresultater, som er rapporteret i det tidligere projekt for Miljøstyrelsen, hvor der blev udført analyser på 3D-printede produkter (Miljøstyrelsen, 2017). Der er påvist flere metaller/grundstoffer samt højere koncentrationer i nærværende projekt, specielt i UV-reaktive resiner. Der ses ingen klar tendens mellem de påviste metaller og materialernes farver udover højt indhold af kobber i blå farve og i nogle af de mørke farver. Baseret på indholdsanalyserne af metaller sammenholdt med grænseværdier for migration for legetøj kan der være en risiko for, at disse overskrides for krom og tin. Dette forudsætter dog, at der er tale om hexavalent krom og organisk tin, samt at stofferne migrerer ud af materialerne. Samlet set anses det ikke for sandsynligt, at disse betingelser vil være opfyldt, og det er valgt ikke at foretage tilsvarende undersøgelse i dette projekt.

GC-MS-screeningsanalyse af materialerne indikerer et indhold af en lang række kemiske stoffer. Der er ved denne analyse identificeret færrest stoffer for 3D-penne, som anvender modellervokslignende materiale, PLA-plast og Eco-Plastic. Derefter følger ABS-plast, mens UV-reaktive resiner indeholder det største antal forskellige stoffer. Der er lighedspunkter mellem resultaterne for screeningsanalyserne og de resultater, som er rapporteret i det tidligere kortlægningsprojekt for 3D-printede produkter, men der ses også forskelle i indholdsstofferne. Ved 3D-printede produkter var det ligeledes UV-reaktive resiner, som indeholdt flest forskellige stoffer. Der er identificeret stoffer, som falder inden for relevante kemiske stofgrupper, dvs. stofgrupper, der kan forventes i polymermaterialer, såsom acrylater, isocyanater, styren, og nitrilforbindelser. I en enkelt UV-reaktiv resin (prøve nr. 1) blev der i screeningsanalysen set indikationer af et muligt indhold af en isoftalat. Tilsvarende var det også kun i 3D-printede produkter af UV-reaktiv resin, at der blev påvist indhold af ftalater i den tidligere kortlægning (Miljøstyrelsen, 2017). Det har ikke været muligt i dette projekt at bekræfte stoffets identitet. Endvidere blev der ved screening identificeret vanillin i en materialetype. De angivne hitrater for identifikation viser, at der for visse stoffer er en stor usikkerhed på identifikationerne, hvilket også var tilfældet i det tidligere projekt.

Der er foretaget kvantitative analyser for 16 udvalgte stoffer ved forskellige specifikke analysemetoder. I

TABEL 16 er samlet en oversigt over resultaterne for de 10 stoffer, for hvilke de kvantitative resultater lå over metodernes detektionsgrænser. De resterende seks stoffer (fem isocyanater samt bis(2-ethylhexyl) isoftalat) er ikke detekteret i et niveau over detektionsgrænsen, og et indhold af disse stoffer kan derfor ikke bekræftes.

**TABEL 16.** Oversigt over kvantitative resultater.

Stof	CAS-nr.	Prøvenr., farve	Materialetype	Resultat
Acrylsyre	79-10-7	1, sort	UV-resin	0,15 g/kg
		3, blå		0,31 g/kg
Methylmetacrylat	80-62-6	1, sort	UV-resin	0,32 g/kg
		3, blå		0,29 g/kg
Methacrylsyre	79-41-4	3, blå	UV-resin	0,34 g/kg
n-Butylacrylat	141-32-2	3, blå	UV-resin	120 g/kg
n-Butylmethacrylat	97-88-1	1, sort	UV-resin	66 g/kg

Stof	CAS-nr.	Prøvenr., farve	Materialetype	Resultat
		3, blå		20 g/kg
Pentaerythritol-triacrylat	3524-68-3	1, sort 3, blå	UV-resin	>730* g/kg >250* g/kg
Toluen-2,6-diisocyanat	91-08-7	8, lilla	UV-resin	0,51 mg/kg
Benzylchlorid	100-44-7	3, blå	UV-resin	330 mg/kg
Styren	100-42-5	6, gul	ABS-plast	1100 mg/kg
Vanillin	121-33-5	9, lyserød	Modellervoks- lignende	59 mg/kg

\* Det har ikke været muligt at få oplyst renheden for referencematerialet, som er en teknisk vare. Renheden af den tekniske vare estimeres til min. 50 %, og det er ud fra denne renhed, resultatet er afrapporteret.

De kvantitative resultater for benzylchlorid og vanillin er en faktor 2-3 højere end de beregnede semikvantitative resultater ved den indledende GC-MS-screening, mens styren er en faktor 2 lavere.

Indholdet af pentaerythritoltriacrylat er meget højt i de to undersøgte UV-reaktive materialer, hvilket tyder på, at det indgår som hovedbestanddel i selve polymermaterialet.

Det har ikke ved de kvantitative analyser været muligt at identificere et ftalat, ligesom en isocyanat ikke kunne genfindes ved HPLC-analyse, da den muligvis er dannet i injektoren på GC-MS'en. Dette understøtter, at GC-MS-screeninger er et glimrende værktøj til at få et indblik i kompleksiteten af stoffer og estimeret indhold i et materiale, som er ukendt, men at det skal følges op af yderligere undersøgelser med specifikke metoder og referencestoffer for at være sikker på den korrekte identitet og præcise koncentration.

Styren er farlig ved indånding, og pga. det høje indhold i ABS-plast samt konstatering af en ubehagelig lugt ved brug af 3D-pennen blev der foretaget headspaceanalyse af styren. På baggrund af headspaceanalysen er det estimeret, at ca. 10-20 % af stoffet afgives til den omkringliggende luft.

# 5. Farevurdering af 3D-penne

## 5.1 Valg af stoffer til fare- og risikovurdering

Resultaterne af de kvantitative analyser for 16 udvalgte stoffer på seks materialer til 3D-penne viser indhold af ti stoffer over de anvendte metoders detektionsgrænse (se TABEL 16, som opsummerer de kvantitative analyseresultater).

De ti stoffers toksikologiske effekter, som angivet af registranter af stoffer under REACH<sup>22</sup>, er listet i TABEL 17. Som det fremgår af tabellen, er der ikke angivet DNEL-værdier (Derived No Effect Level) for forbrugere for alle stoffer, og det er i dette projekt valgt, at de stoffer, for hvilke der ikke er angivet en DNEL-værdi, ikke behandles nærmere.

Fire stoffer er udvalgt til gennemgang i denne rapport:

- Acrylsyre
- n-Butylmethacrylat
- Styren
- Vanillin.

De fire stoffer er valgt på baggrund af en indledende risikovurdering baseret på de angivne DNEL i TABEL 17 samt eksponeringsberegningen foretaget på scenarier for et 3-6-årigt barn, som beskrevet i KAPITEL 3, og med den eksponeringsmodel, der svarer til de angivne effekter. Det vil sige, at der i beregningen skelnes imellem eksponeringsvejene inhalation, dermal eller oral eksponering, og om det drejer sig om akutte eller langvarige effekter. Stofferne gav i denne realistiske worst case-vurdering risikokarakteriseringsratio (RCR) værdier under 1, hvilket angiver en lav risiko ved anvendelse (data ikke vist). Acrylsyre, n-butylmethacrylat og styren var de tre stoffer, som viste de højeste RCR-værdier under forudsætningerne beskrevet i KAPITEL 3, og de medtages derfor til nærmere diskussion i de følgende afsnit.

Vanillin er i denne forbindelse en undtagelse, idet der ikke findes en DNEL hos ECHA, men stoffet er et kendt allergen (SCCS, 2012). Der findes dog ikke tilgængelig viden om specifikke tærskelværdier for vanillin. Derfor er analyseresultatet i stedet anvendt til at beregne en dermal eksponering, som sammenholdes med den generelle tærskelværdi angivet af SCCS for allergene stoffer (SCCS, 2012). Denne sammenligning viser, at tærskelværdien er overskredet væsentligt under de anvendte forudsætninger. Stoffet medtages derfor til diskussion i de følgende afsnit.

---

<sup>22</sup> <https://echa.europa.eu/>

**TABEL 17.** Oversigt over stoffer, der er analyseret kvantitativt med resultater over detektionsgrænsen samt tærskelværdier (DNEL) for forbrugere opgivet af registrarer af stoffet hos ECHA.

Stof	CAS-nr.	DNEL (ECHA)
Acrylsyre	79-10-7	<p><b>Inhalation:</b>                      Langsigtet: (DNEL) 3,6 mg/m<sup>3</sup> irritation (luftvejene)                      Akut/kortsigtet: (DNEL) 3,6 mg/m<sup>3</sup> irritation (luftvejene)</p> <p><b>Dermal:</b>                      Akut/kortsigtet: (DNEL) 1 mg/cm<sup>2</sup> hudirritation/ætsende</p>
Methylmetacrylat	80-62-6	<p><b>Inhalation:</b>                      Langsigtet, systemisk: (DNEL) 74,3 mg/m<sup>3</sup> (toksicitet efter gentaget dosis)                      Langsigtet, lokal: (DNEL) 104 mg/m<sup>3</sup> (toksicitet efter gentaget dosis)</p> <p><b>Dermal:</b>                      Langsigtet, systemisk (DNEL) 8,2 mg/kg LV/dag                      Langsigtet, lokal (DNEL) 1,5 mg/cm<sup>2</sup> (sensibiliserende)                      Akut /kortsigtet, local (DNEL): 1,5 mg/cm<sup>2</sup> (sensibiliserende)</p>
Methacrylsyre	79-41-4	<p><b>Inhalation:</b>                      Langsigtet, systemisk: (DNEL) 6,3 mg/m<sup>3</sup> irritation (luftvejene)                      Langsigtet, lokal: (DNEL) 6,55 mg/m<sup>3</sup> irritation (luftvejene)</p> <p><b>Dermal:</b>                      Langsigtet, systemisk (DNEL) 2,55 mg/kg LV/dag irritation (luftvejene)</p>
n-Butylacrylat	141-32-2	-
n-Butylmethacrylat	97-88-1	<p><b>Inhalation:</b>                      Langsigtet, systemisk: (DNEL) 66,5 mg/m<sup>3</sup> (toksicitet efter gentaget dosis)                      Langsigtet, lokal: (DNEL) 366,4 mg/m<sup>3</sup> irritation (luftvejene)</p> <p><b>Dermal:</b>                      Langsigtet, systemisk (DNEL) 3 mg/kg LV/dag (toksicitet efter gentaget dosis)</p>
Pentaerythritol triacrylat	3524-68-3	-
Toluen-2,6-diisocyanat	91-08-7	<p>Ingen tærskelværdier angivet hos ECHA for forbrugere, men for arbejdere angives:</p> <p><b>Inhalation:</b>                      Langsigtet, systemisk (DNEL) 0,035 mg/ m<sup>3</sup>                      Langsigtet, lokal (DNEL) 0,035 mg/ m<sup>3</sup>                      Akut, systemisk (DNEL) 0,14 mg/ m<sup>3</sup>                      Akut, lokal (DNEL) 0,14 mg/ m<sup>3</sup></p>
Benzylchlorid	100-44-7	-
Styren	100-42-5	<p><b>Inhalation:</b>                      Langsigtet, systemisk: (DNEL) 10,2 mg/m<sup>3</sup> (toksicitet efter gentaget dosis)                      Akut/kortsigtet, systemisk: (DNEL) 174,25 mg/m<sup>3</sup> (akut toksisk)                      Akut/kortsigtet, lokal: (DNEL) 182,75 mg/m<sup>3</sup> (akut toksisk)</p> <p><b>Dermal:</b>                      Langsigtet, systemisk (DNEL) 343 mg/kg LV/dag (toksicitet efter</p>

Stof	CAS-nr.	DNEL (ECHA)
		gentaget dosis) <b>Oral:</b> Langsigtet, systemisk (DNEL) 2,1 mg/kg LV/dag (toksicitet efter gentaget dosis)
Vanillin	121-33-5	<b>Dermal:</b> <u>Akut, lokal: SCCS: 0,8 ug/cm<sup>2</sup> (SCCS, 2012)</u>

## 5.2 Farevurdering af de fire udvalgte stoffer

De følgende afsnit giver et overblik over de sundhedsmæssige effekter, som er generelt kendte for de udvalgte stoffer. Informationen er baseret på vurderinger af tærskelværdier angivet i den offentlige del af stoffets REACH-registreringsdossier, hvor primært studier, som er baseret på en etableret OECD-testguideline, og som fortrinsvis er udført efter GLP-standard (Good Laboratory Practice), danner grundlag for den fastsatte tærskelværdi. Derudover anvendes risikovurderingsrapporter fra EU, og andre internationale organisationer (fx OECD). Der vil være særlig fokus på de eksponeringsveje, som i tidligere kapitler er blevet fremhævet som særligt væsentlige for anvendelsen af 3D-penne: dermal kontakt og indånding, men alle stoffernes effekter medtages i vurderingen.

Hvert enkelt stof vil blive vurderet i forhold til:

- Identifikation, klassificering og fysisk-kemiske egenskaber
- Optagelse og distribution
- Lokale effekter: Irritation og allergi (hud/øjne/luftvejsirritation, ætsning og sensibilisering)
- Systemiske effekter: Akutte og kroniske effekter
- Identifikation af kritisk effekt og fastsættelse af sikker dosis (DNEL).

Der tages udgangspunkt i CLP-klassificering og sundhedsfareklasser, og faresætninger er opgivet for de undersøgte stoffer. For vanillin, som ikke har en harmoniseret klassificering, men derimod er selvklassificeret af industrien, anvendes de aggregerede fareklasser og faresætninger, som samlet er notificeret for det pågældende stof. I tilfælde af sammenfaldende klassificering inden for relevante kategorier (fx Acute Tox. 2 og Acute Tox. 3) fremhæves den mest konservative (worst case). For at fremhæve den relative hyppighed af kategorierne ved selvklassificering opgives antallet af notifikationer for hver kategori i forhold til det totale antal af notifikationer for det givne stof.

Irritation og allergi samt akutte og kroniske effekter vil blive vurderet i perspektiv af stoffernes CLP-klassificering (selvklassificeret eller harmoniseret klassifikation). Hvor det er muligt, identificeres den fastsatte sikre dosis (DNEL) for de relevante eksponeringsruter (primært dermal og inhalation).

### 5.2.1 Acrylsyre

#### Identifikation, klassificering og fysisk-kemiske egenskaber

Fysisk-kemiske egenskaber samt klassificeringer af stoffet fra ECHA's stofprofil (brief profile) er angivet i TABEL 18.

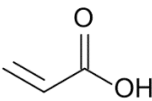
**TABEL 18.** Fysisk-kemiske egenskaber opgivet i ECHA's offentliggjorte registreringsdata for stoffet samt klassificering af stoffet i ECHA's CLP-database.

Kemisk navn	Acrylsyre
Synonymer	2-hydroxyethyl f

	2-Propenoic acid ACRYLIC ACID Acrylic Acid (stabilized with MEHQ) acrylic acid, acrylic acid glacial, acrylic acid technical Acrylic acid; prop-2-enoic acid acrylicacid Acrylsäure prop-2-enoate Prop-2-enoic acid propenoic acid
--	---

CAS-nr.	79-10-7
---------	---------

EC-nr.	201-177-9
--------	-----------

Kemisk Struktur	
-----------------	---

<b>Klassificering</b> Harmoniseret CLP- klassificering	Flam. Liq. 3, H226 - brandfarlig væske og damp Acute Tox. 4, H302 - farlig ved indtagelse, H312 - farlig ved hudkontakt, H332 - farlig ved indånding Skin Corr. 1A, H314 - forårsager svære forbrændinger af huden og øjenskader Aquatic Acute 1, H400 - meget giftig for vandlevende organismer STOT SE 3, H335 kan forårsage irritation af luftvejene: C ≥ 1 %
--	--

Fysisk tilstandsform	Flydende
----------------------	----------

Molvægt	72,06 g/mol
---------	-------------

Smeltepunkt	13 °C
-------------	-------

Kogepunkt	141 °C
-----------	--------

Damptryk	5,29 hPa
----------	----------

Fordelingskoefficient (log Pow)	0,46
---------------------------------	------

Vandopløselighed	1000 g/L
------------------	----------

### Optagelse og distribution

Ifølge et toksikokinetisk studie refereret i den offentlige del af registreringsdata for stoffet hos ECHA<sup>23</sup> absorberes og elimineres acrylsyre hurtigt hos rotter (Fischer 344) efter en enkelt oral dosis på 150 eller 40 mg/kg legemsvægt. Udånding er angivet som den vigtigste eliminationsvej med ca. 80-90 % af den administrerede dosis genfundet efter dosering. Processen er hurtig og næsten fuldstændig inden for 8 timer efter dosering på 40 mg/kg og inden for 24 timer efter dosering på 150 mg/kg. 88-95 % af den administrerede dosis genfindes ved studiets afslutning. Den ufuldstændige genfindning kan sandsynligvis forklares af acrylsyres flygtighed og tilbøjelighed til at binde sig til materialer som plast og glas, hvilket kan medføre tab af stoffet under den kemiske analyse. Der er ikke angivet information om distribution efter optag over huden eller optag ved indånding af stoffet. For et hydrofilt stof som acrylsyre kan en næsten kvantitativ absorption (100 %) via inhalation dog sandsynligvis antages (EU RAR, 2002). Ved dermal eksponering kan en del af acrylsyren forventes at dampe af pga. stoffets damptryk, mens den resterende del ses hurtigt absorberet ved studier i mus og rotter. Den dermale absorption er dog stærkt afhængig af bl.a. pH-værdien af opløsningen, der doseres (EU RAR, 2002).

### Lokale effekter: Irritation og allergi

<sup>23</sup> <https://echa.europa.eu/da/registration-dossier/-/registered-dossier/15803/7/2/2>

I det toksikologiske resumé af registreringen af stoffet hos ECHA<sup>23</sup> er opgivet DNEL-værdier for flere lokale effekter.

For irritation af luftveje angives DNEL til 3,6 mg/m<sup>3</sup> for både akut og kronisk irritation. Som nøglestudie angives et rottestudie (Sprague-Dawley) udført i henhold til en metode, der anses for sammenlignelig med OECD Guideline 403 for bestemmelse af akut inhalationstoksicitet. Testdyrene (10 af hvert køn) blev udsat for mættede dampe med stoffet i to koncentration på hhv. 4,25 og 5,12 mg/L i en periode på 4 timer. Det er ikke angivet, hvordan den anførte DNEL er fremkommet, og hvilke sikkerhedsfaktorer der er anvendt til fastsættelse af DNEL-værdien.

For akut irritation/ætsning af huden angives en DNEL på 1 mg/cm<sup>2</sup>. Som nøglestudie angives et kaninstudie (New Zealand White) udført i henhold til GLP-guidelines (standard akut metode). Testdyrene (5 af hvert køn) blev udsat for en dermal dosis på 2000 mg/kg legemsvægt ved eksponering for stoffet i en 20 % vandig opløsning i en periode på 24 timer. Der er set irritation, misfarvning, sprængning og/eller mekanisk skade, der hvor stoffet er doseret på huden, i hele observationsperioden (14 dage). Der henvises endvidere til endnu et kaninstudie (New Zealand White) udført efter OECD Guideline 404 for bestemmelse af akut dermal irritation/skade. Fem testdyr blev i dette studie eksponeret for stoffet i kun 3 min (belastning angives ikke), hvorefter dyrene udvikler eksem, der breder sig ud over kontaktområdet inden for en time. Stoffet konkluderes ud fra dette studie at være stærkt ætsende. Det er ikke angivet, hvordan den anførte DNEL er fremkommet, og hvilke sikkerhedsfaktorer der er anvendt. En gentagen administration af en 4 % opløsning på huden af mus i en periode på 13 uger med 3 doseringer per uge forårsagede irritation, mens administrationen af en 1 % opløsning i 13 uger eller gennem hele levetiden ikke medførte nogen virkninger (EU RAR, 2002).

#### **Systemiske effekter: Akutte og kroniske effekter**

Der er ikke angivet nogen systemiske effekter for acrylsyre i forbindelse med registrering af stoffet. I EU-risikovurderingen af stoffet fra 2002 er det konkluderet, at acrylsyre ikke er kræftfremkaldende, mutagen eller reproduktionstoksisk (EU RAR, 2002).

#### **Identifikation af kritisk effekt og fastsættelse af sikker dosis**

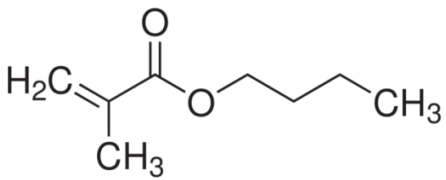
Samlet set domineres acrylsyres toksikologiske profil af de lokale irritationsvirkninger, som også vil være meget relevante effekter i forhold til de forventede brugsmønstre i forbindelse med anvendelse af 3D-penne med forventet hudkontakt og risiko for afdampning af flygtige stoffer ved fremstilling af 3D-figurer. Til risikovurdering af dette stof anses den kritiske effekt derfor som irritation (dermal og inhalation). DNEL for forbrugere, som opgivet af registranterne af stoffet, anvendes til vurdering af risiko.

## 5.2.2 n-Butylmethacrylat

### Identifikation, klassificering og fysisk-kemiske egenskaber

Fysisk-kemiske egenskaber samt klassificeringer af stoffet fra ECHA's stofprofil (brief profile) er angivet i TABEL 19.

**TABEL 19.** Fysisk-kemiske egenskaber opgivet i ECHA's offentliggjorte registreringsdata for stoffet samt klassificering af stoffet i ECHA's CLP-database.

Kemisk navn	n-Butylmethacrylat
Synonymer	2-Propenoic acid, 2-methyl-, butyl ester butyl 2-methylprop-2-enoate BUTYL METHACRYLATE Butyl Methacrylate (stabilized with HQ) butyl-methacrylate- N-BUTYL METHACRYLATE n-Butylmetacrylat n-Butylmethacrylat
CAS-nr.	97-88-1
EC-nr.	202-615-1
Kemisk Struktur	
Klassificering Harmoniseret CLP- klassificering	Flam. Liq. 3, H226 - brandfarlig væske og damp Skin Irrit. 2, H315 - forårsager hudirritation Eye Irrit. 2, H319 - forårsager alvorlig øjenirritation Skin Sens. 1, H317 - kan forårsage allergisk hudirritation STOT SE 3, H335 - kan forårsage irritation af luftvejene
Fysisk tilstandsform	Flydende
Molvægt	142,20 g/mol
Smeltepunkt	-50 °C
Kogepunkt	163 °C
Damptryk	2,12 hPa
Oktanol/vand-fordelings- koefficient (log Pow)	3
Vandopløselighed	360 mg/L

### Optagelse og distribution

n-butyl methacrylat absorberes i større eller mindre grad ad alle ruter og hydrolyseres derefter hurtigt med carboxylesteraaser til methacrylsyre og den respektive alkohol (n-butanol). Den oprindelige acrylat forsvinder fra kroppen inden for få minutter. De primære nedbrydningsprodukter, methacrylsyre og den tilsvarende alkohol fjernes også hurtigt fra blod via de fysiologiske veje, hvor størstedelen af det doserede stof udåndes som CO<sub>2</sub>. For nedbrydningsproduktet methacrylsyre er halveringstid i rotterne kun 1,7 minutter<sup>24</sup>.

<sup>24</sup> <https://echa.europa.eu/da/registration-dossier/-/registered-dossier/15151/7/2/1>



### Lokale effekter: Irritation og allergi

n-butyl methacrylat klassificeres som hudirriterende og sensibiliserende. Ifølge den offentlige del af REACH-registreringen for stoffet er LLNA-data (Local Lymph Node Assay) ikke tilgængelige, hvorfor en induktionsspecifik DNEL ikke er afledt for hudsensibilisering. Da stoffet af registranten anses for at være af lav allergifremkaldende potens, hvilket også tidligere er rapporteret (ECE-TOX, 1996), antages en sensibiliserings-DNEL på 1 % i opløsning.<sup>25</sup>

Stoffet kan endvidere forårsage irritation af luftvejene (lokalt), og der er af registranter under REACH fastsat en DNEL for kronisk irritation af luftveje på 366,4 mg/m<sup>3</sup> irritation (luftveje). Denne er fastsat på baggrund af et 28-dages inhalationsstudie på rotter af begge køn, som er gennemført efter gældende GLP-regler og OECD-guidelines (OECD 412, Subacute Inhalation Toxicity: 28-Day Study), hvor histopatologiske ændringer i næsehulen blev detekteret. NOAEC (No Observed Adverse Effect Concentration) for denne lokale effekt blev i studiet bestemt til 310 ppm (svarende til 1832 mg/m<sup>3</sup>). Dette er konsistent med den strukturelt lignende methyl methacrylat, der ligesom n-butyl methacrylat danner methacrylsyre ved nedbrydning. Ved beregning af DNEL anvendes en samlet sikkerhedsfaktor på 5, hvorigennem der tages højde for variationen mellem mennesker (intraspecies)<sup>25</sup>.

### Systemiske effekter: Akutte og kroniske effekter

Stoffet kan forårsage kronisk irritation af luftvejene (systemisk), og der er af registranter under REACH fastsat en DNEL for kronisk irritation af luftveje på 66,5 mg/m<sup>3</sup> irritation (repeated dose toxicity). Denne er fastsat på baggrund af et 28-dages inhalationsstudie på rotter af begge køn, som er gennemført efter gældende GLP-regler og OECD-guidelines (OECD 412, Subacute Inhalation Toxicity: 28-Day Study), hvor histopatologiske ændringer i næsehulen blev detekteret. NOAEC (No Observed Adverse Effect Concentration) for den systemiske effekt blev i studiet bestemt til 1891 ppm (svarende til 11.175 mg/m<sup>3</sup>). Ved beregning af DNEL anvendes en samlet sikkerhedsfaktor på 168, hvorigennem der tages højde for det anvendte studies længde (sub-akut til kronisk; faktor 6), variationen mellem mennesker (intraspecies, faktor 5), og at eksponeringstiden antages at være signifikant længere for forbrugere end for arbejdere (faktor 5,6)<sup>25</sup>.

For oralt indtag har registranter af stoffet fastsat en DNEL for kroniske effekter på 3 mg/kg lgv/dag (repeated dose toxicity). Denne er fastsat på baggrund af tegn på generel systemisk toksicitet ved en dosis over 120 mg/kg lgv/dag (NOAEC) hos både han- og hunrotter i et subkronisk 90-dages sondestudie udført efter OECD Guideline 408 (Repeated Dose 90-Day Oral Toxicity in Rodents). Effekter inkluderer påvirkning af leveraktiviteten (øget levervægt, forlænget protrombintid, lavere serumglobulin og triglyceridniveauer) og nyrernes vægt (øget absolut vægt). Ved beregning af DNEL anvendes en samlet sikkerhedsfaktor på 40, hvorigennem der bl.a. tages højde for variation mellem arter (rotter til mennesker, faktor 4), variationen mellem mennesker (intraspecies, faktor 5) og længden af studiet (subkronisk til kronisk, faktor 2)<sup>25</sup>.

Ingen CMR-effekter (kræftfremkaldende, mutagen og reproduktionstoksisk) er rapporteret for n-butyl methacrylat (ECETOC, 1996).

### Identifikation af kritisk effekt og fastsættelse af sikker dosis

Da det orale indtag i forbindelse med børns anvendelse af 3D-penne anses for meget begrænset, og da potensen i forhold til det allergifremkaldende potentiale er lav, anses den mest kritiske effekt at være irritation af luftveje med DNEL på 66,5 mg/m<sup>3</sup>.

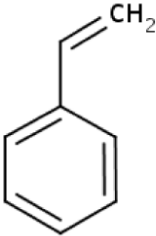
<sup>25</sup> <https://echa.europa.eu/da/registration-dossier/-/registered-dossier/15151/7/1>

### 5.2.3 Styren

#### Identifikation, klassificering og fysisk-kemiske egenskaber

Fysisk-kemiske egenskaber samt den harmoniserede CLP-klassificering angivet på ECHA's hjemmeside er vist i TABEL 20.

**TABEL 20.** Fysisk-kemiske egenskaber opgivet i ECHA's offentliggjorte registreringsdata for stoffet samt klassificering af stoffet i ECHA's CLP-database.

Kemisk navn	Styren
Synonymer	Styreen Styren Styrene Styrene monomer Styrol Styrole Styrolene
CAS-nr.	100-42-5
EC-nr.	202-851-5
Kemisk Struktur	
Klassificering Harmoniseret CLP- klassificering	Repr. 2, H361d - Mistænkes for at skade det ufødte barn Acute Tox. 4, H332 - Farlig ved indånding STOT RE 1, H372 - Forårsager organskader (høreorganer) ved længerevarende eller gentagen eksponering. Skin Irrit. 2, H315 - Forårsager hudirritation Eye Irrit. 2, H319 - Forårsager alvorlig øjenirritation Flam. Liq. 3, H226 - Brandfarlig væske og damp
Fysisk tilstandsform	Flydende
Molvægt	104,151 g/mol
Smeltepunkt	-31 °C
Kogepunkt	145 °C
Damptryk	6,67 hPa
Fordelingskoefficient (log Pow)	2,95
Vandopløselighed	310 mg/L

#### Optagelse og distribution

Styrendampe optages ifølge den videnskabelige litteratur nemt via indånding hos mennesker. Den absorberede fraktion af stoffet er omkring 100 % i koncentrationsniveauer på 10-200 ppm. Ved hudkontakt er optagelsen af styren derimod væsentligt lavere med en estimeret optagelse på 2-5 % af den anvendte dosis. For oralt optag af styren er der ingen tilgængelig information, men baseret på de fysisk-kemiske egenskaber og sammenholdt med data fra dyreforsøg antages den absorberede fraktion at være omkring 100 % (EU RAR, 2008).

Styren, og metabolitter af stoffet, fordeles i hele kroppen med den højeste koncentration i fedtvævet. Koncentrationen af styren er normalt højere i hjernen sammenlignet med koncentrationen i blodet. Museforsøg har ligeledes påvist, at stoffet via moderkagen kan nå fosteret. I mennesker nedbrydes styren relativt hurtigt og udskilles via urinen. En mere dybdegående beskrivelse af metabolismen af styren er beskrevet i Miljøstyrelsens rapport om styren, udarbejdet som et led i arbejdet med Listen over Uønskede Stoffer (LOUS) (Miljøstyrelsen, 2014C).

#### **Lokale effekter: Irritation og allergi**

Styren er klassificeret under CLP som et stof, der kan forårsage hudirritation (Skin Irrit. 2) og alvorlig øjenirritation (Eye Irrit. 2). De tilgængelige data på hudirritation efter eksponering for styren på væskeform indikerer, at der skal gentagen eksponering til for at forårsage en effekt. Derimod kan flydende styren samt styrendampe forårsage øjenirritation. NOAEC-værdien (No Observed Adverse Effect Concentration) er fastsat til 100 og 216 ppm ved hhv. 7 og 1 times eksponering (EU RAR, 2008). Styren kan ligeledes medføre irritation af luftvejene, men ved et højere koncentrationsniveau end det, som forårsager øjenirritation.

Omfattende information fra forsøg på mennesker og fra dyreforsøg giver ikke anledning til at klassificere styren som allergifremkaldende (EU RAR, 2008).

#### **Systemiske effekter: Akutte og kroniske effekter**

For mennesker findes der information om akut toksicitet i forbindelse med inhalation, der indikerer effekt af styren på centralnervesystemet ved et koncentrationsniveau på 200-400 ppm (over 30-90 minutter). Der findes ikke umiddelbart information om andre akutte effekter af styren på mennesker, og tilgængelige dyreforsøg anses for ubrugbare, da styrens akutte effekt på mus afviger fra effekt på mennesker (EU RAR, 2008). I forhold til risikovurdering er koncentrationen, hvor der ikke observeres akutte effekter på centralnervesystemet, fastsat til 100 ppm for 7 timers eksponering (EU RAR, 2008). Registranter af stoffet under REACH angiver en systemisk DNEL på 174,25 mg/m<sup>3</sup> for den akutte effekt via inhalation. Denne DNEL er beregnet på basis af en NOAEC på 863 mg/m<sup>3</sup> og anvender en sikkerhedsfaktor på 5, som tager højde for variationer mellem individer<sup>26</sup>.

Der er et omfattende antal af studier i mennesker af styrens toksicitet ved længere tids (kronisk) eller gentagen eksponering. Fra undersøgelser af arbejdsmiljørelaterede effekter af styren fremgår det, at de mest fremtrædende symptomer er irritation af øjne og næse. Men forstyrrelse af centralnervesystemet, såsom hovedpine og sløvhed, anses for den mest sundhedsrelevante effekt (EU RAR, 2008). Neurotoksiske effekter af styren er ligeledes veldokumenteret i dyreforsøg. Styrens effekt på synet og særligt hørelsen anses for den mest relevante i forhold til gentagen inhalatorisk eksponering. En tidligere kortlægning for Miljøstyrelsen indikerer ligeledes, at langvarig inhalatorisk arbejdsmiljørelateret eksponering for styren kan medføre delvis tab af hørelsen (Miljøstyrelsen, 2014C). ECHA's risikovurderingskomité (RAC) konkluderede i 2012 på foranledning af Miljøstyrelsen, at styren skulle klassificeres som STOT SE1 (Forårsager organskader (høreorganer) ved længerevarende eller gentagen eksponering) (ECHA, 2012A).

I forhold til de inhalatoriske effekter har registranter under REACH fastsat en kronisk DNEL på 10,2 mg/m<sup>3</sup> (repeated dose toxicity). Denne er fastsat på baggrund af en NOAEC (No Observed Adverse Effect Concentration) for systemisk effekt bestemt til 212 mg/m<sup>3</sup>. Ved beregning af DNEL anvendes en samlet sikkerhedsfaktor på 3, hvorigennem der tages højde for variationen fra arbejdere til forbrugere<sup>27</sup>.

<sup>26</sup> <https://echa.europa.eu/da/registration-dossier/-/registered-dossier/15565/7/6/3>

<sup>27</sup> <https://echa.europa.eu/da/registration-dossier/-/registered-dossier/15565/7/1>

I forbindelse med risikovurderingen foretaget af RAC for styren blev stoffet ligeledes klassificeret som Repr. 2 (Mistænkes for at skade det ufødte barn) (ECHA, 2012A). Der er påvist reprotoxiske effekter i form af udviklingseffekter (forsinket udvikling) i et veldokumenteret 2-generations rotteforsøg – og der er ud fra dette studie estimeret en NOAEC på 120 mg/kg/dag (EU RAR, 2008). Der forefindes ligeledes et omfattende datamateriale i forhold til reprotoxiske effekter i mennesker for eksponering i arbejdsmiljøet (fx spontan abort, menstruationsforstyrrelser, forringet fertilitet, forringet sædkvalitet, lavere fødselsvægt og mental underudvikling hos barnet), men det er ikke muligt at konkludere noget definitivt ud fra disse studier (EU RAR, 2008).

Der er ingen evidens for mutagene effekter. Tidligere blev styren vurderet af IARC (International Agency for Research on Cancer) som muligt kræftfremkaldende for mennesker, men den nuværende konklusion er, at der ikke er evidens for denne effekt i mennesker (EU RAR, 2008).

#### **Identifikation af kritisk effekt og fastsættelse af sikker dosis**

Den kritiske effekt (ved oral eksponering) for styren er stoffets reprotoxiske effekt, hvor NOAEC er estimeret til at være 120 mg/kg/dag (RAR, 2008).

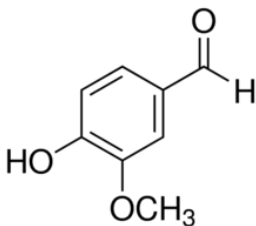
NOAEC-værdien er ifølge RAR-rapporten baseret på inhalatorisk eksponering fra et veldokumenteret 2-generationsstudie med rotter. I en tidligere risikovurdering for Miljøstyrelsen (Miljøstyrelsen, 2015B) er der anvendt en DNEL oral på 0,6 mg/kg lgv/dag for styren baseret på den ovennævnte NOAEC 120 mg/kg/dag. For styren svarer optag og absorption af stoffet ved inhalation til optag ved oral eksponering, og der er i den tidligere risikovurdering således ikke anvendt nogen sikkerhedsfaktor i den sammenhæng. Der er til beregning af DNEL anvendt en samlet sikkerhedsfaktor på 200, som tager højde for forskel i eksponeringsvarighed (fra subkronisk til kronisk, faktor 2), variationen mellem arter (allometrisk skalering fra rotter til mennesker, faktor 4), en faktor 2,5 for resterende forskelle mellem arter samt for variation mellem mennesker (intraspecies, faktor 10), som angivet i ECHA's Guidance on information requirements and chemical safety assessment – Chapter R.8 (ECHA, 2012B). Registranter af stoffet angiver derimod en markant højere DNEL oral på 2,1 mg/kg lgv/dag (repeated dose toxicity), men baggrunden for denne værdi fremgår ikke tydeligt af den offentlige del af registreringsdata. I denne rapport anvendes i risikovurderingen den laveste af disse to DNEL, dvs. en DNEL på 0,6 mg/kg lgv/dag.

## 5.2.4 Vanillin

### Identifikation, klassificering og fysisk-kemiske egenskaber

Fysisk-kemiske egenskaber samt klassificeringer af stoffet fra industriens selvklassificering som angivet på ECHAs hjemmeside er angivet i TABEL 21.

**TABEL 21.** Fysisk-kemiske egenskaber opgivet i ECHA's offentliggjorte registreringsdata for stoffet samt klassificering af stoffet i ECHA's CLP-database.

Kemisk navn	Vanillin
Synonymer	1-butoxypropan-2-ol 3-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde 3-Methoxy-4-hydroxy benzaldehyde 4-hydroksy-3-metoksybenzaldehyd, 4-Hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde 4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde Benzaldehyde, 4-hydroxy-3-methoxy- Ester vanilin vanilla VANILLIN Vanillin (4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde) Wanilina
CAS-nr.	121-33-5
EC-nr.	204-465-2
Kemisk Struktur	
Klassificering Selvklassificering efter CLP (aggregeret)	Eye Irrit. 2, H319 - Forårsager alvorlig øjenirritation (1085 af 1457 notifiers) Skin Sens. 1, H317 - Kan forårsage allergisk hudreaktion (226 af 1457 notifiers) Acute Tox. 4, H302 - Farlig ved indtagelse (91 af 1457 notifiers) Skin Irrit. 2, H315 - Forårsager hudirritation (12 af 1457 notifiers) Aquatic Chronic 3, H412 - Skadelig for vandlevende organismer, med langvarige virkninger (1 af 1457 notifiers) Aquatic acute, H400 - Meget giftig for vandlevende organismer (1 af 1457 notifiers)
Fysisk tilstandsform	Fast, krystallinsk pulver, farveløst til let gulligt
Molvægt	152,15 g/mol
Smeltepunkt	81-83 °C
Kogepunkt	285 °C
Damptryk	1,33 hPa (107 °C)
Fordelingskoefficient (log Pow)	1,17
Vandopløselighed	9 g/L

### **Optagelse og distribution**

100 mg/kg Igv vanillin i en oral dosering til hanlige albinorotter medførte en udskillelse af de fleste metabolitter via urinen inden for 24 timer, primært som glucuronid- og sulfatkonjugater, selvom vanillinsyre udskilles som fri syre og som glycinokjugat. Efter 48 timer er 94 % af dosis udskilt som metabolitter. For et voksent menneske ses en stigning af vanillinsyre i urinen hen over 24 timer efter en dosis på 100 mg opløst i vand, hvilket svarer til ca. 94 % af vanillindosen (EFSA, 2005).

### **Lokale effekter: Irritation og allergi**

Stoffet har ikke en harmoniseret klassificering, men størstedelen af de virksomheder, som har indberettet en klassificering, bedømmer stoffet som øjenirriterende (74 % angiver kategorien Eye irrit 2).

Vanillin er et kendt kontaktallergen hos mennesker. Der er publiceret mellem 11 og 100 tilfælde i litteraturen, og der er igennem disse cases ikke tilstrækkelig tilgængelig viden til at fastsætte tærskelværdier for stoffets allergene effekt (SCCS, 2012). I en tidligere kortlægning for Miljøstyrelsen om allergifremkaldende stoffer i legetøj angives en LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level) på  $>12.500 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , men baggrunden for denne fremgår ikke. Anbefalingen fra SCCS i forbindelse med vurdering af allergifremkaldende stoffer er, at der i mangel af specifikke data bør anvendes en generel tærskelværdi på  $0,8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  (baseret på en koncentration på 100 ppm) (SCCS, 2012).

### **Systemiske effekter: Akutte og kroniske effekter**

En række ældre studier er refereret i den offentlige del af registreringsdata for stoffet, hvor konklusionerne generelt angives som uden fare eller lav fare for de undersøgte effekter. Ingen systemiske effekter er angivet, og stoffet udviser ikke CMR-effekter ifølge det foreliggende data.<sup>28</sup>

### **Identifikation af kritisk effekt og fastsættelse af sikker dosis**

Den kritiske toksikologiske effekt af vanillin anses for at være stoffets allergene effekt. Vanillin er et kendt allergen, med det har på baggrund af den nuværende viden ikke været muligt at fastsætte grænseværdier for elicitering eller sensibilisering. Der tages derfor udgangspunkt i den generelle fastsatte grænseværdi anbefalet af SCCS i forbindelse med risikovurdering:  $0,8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  (SCCS, 2012).

---

<sup>28</sup> <https://echa.europa.eu/da/registration-dossier/-/registered-dossier/2209/7/1>

### 5.3 Sammenfatning af farevurdering

I nedenstående tabel er de fire udvalgte stoffers kritiske effekt angivet samt mest relevante eksponeringsvej og valgte tærskelværdi til efterfølgende risikovurdering.

**TABEL 22.** Opsummering af farevurdering

Stofnavn	CAS-nr.	Kritisk effekt, tærskelværdi	Relevant eksponeringsvej
Acrylsyre	79-10-7	Irritation af hud, 1 mg/cm <sup>2</sup>	Dermal
		Irritation af luftveje, 3.6 mg/m <sup>3</sup>	Inhalation
n-butyl methacrylat	97-88-1	Irritation af luftveje, 66,5 mg/m <sup>3</sup>	Inhalation
Styren	100-42-5	Reprotoksisk effekt, på 0,6 mg/kg lgv/dag	Oral, dermal
Vanillin	121-33-5	Allergifremkaldende, 0,8 ug/cm <sup>2</sup>	Dermal

# 6. Eksponerings- og risikovurdering

## 6.1 Baggrund

På baggrund af analyseresultaterne er der foretaget indledende vurdering af risiko for de 16 stoffer, hvor det var muligt (AFSNIT 5.1), hvorefter der er gennemført en farevurdering af fire af disse stoffer. I nærværende kapitel foretages en risikovurdering af, om de fire stoffers anvendelse i de pågældende 3D-penne kan anses for at være sikker. Metoden til beregning af risikoen for anvendelsen af de identificerede stoffer i materialet til 3D-pennen er beskrevet nedenstående samt i KAPITEL 3.

## 6.2 Metode til beregning af risiko

Til beregning af risiko anvendes beregningsmetoden angivet i REACH-vejledningen for risikovurdering (ECHA, 2016). Der vurderes i hvert enkelt tilfælde, om der er tale om en risiko for sundheden ud fra beregning af risikokarakteriseringsratioen (Risk Characterisation Ratio - RCR), som beregnes ved brug af de identificerede tærskelværdier (DNEL), og ved brug af eksponeringen som er beregnet med baggrund i de fastsatte parametre i KAPITEL 3 samt ved brug af analyse-resultater i KAPITEL 0.

Den sundhedsmæssige risiko ved eksponering for en given koncentration af et stof over en given tid vurderes ud fra worst case-beregningerne for hhv. dermal, inhalatorisk og oral eksponering og sammenholdes med de respektive DNEL-værdier opsummeret i TABEL 22. Risikoen for en effekt vurderes således ud fra en RCR-værdi, der beregnes med følgende formel:

$$RCR = \frac{D_{Der}}{DNEL} \quad \text{eller} \quad RCR = \frac{D_{Inh}}{DNEL} \quad \text{eller} \quad = \frac{D_{Oral}}{DNEL} \quad (7)$$

Hvis der forventes signifikante bidrag via mere end en eksponeringsvej, kan de enkelte bidrag udregnes og en samlet eksponering anvendes til beregning af RCR. Resultatet af en samlet risiko skal i dette tilfælde anvendes med forbehold, da eksponeringsvurderingerne er foretaget med konservative antagelser, som fx at 100 % af stoffet frigives fra materialet.

For tærskelværdier angivet som en koncentration, som det fx er tilfældet for acrylsyres irritation af luftvejene med en DNEL på 3,6 mg/m<sup>3</sup>, beregnes RCR-værdien på baggrund af eksponeringen regnet som koncentration (dvs. C<sub>inh</sub> eller C<sub>der</sub> anvendes i stedet for hhv. D<sub>inh</sub> eller D<sub>der</sub>).

En RCR-værdi over 1 indikerer, at der er en risiko forbundet med det givne stof under de valgte betingelser. Hvis værdien er tæt på 1, kan eksponeringssceneriet forfines og risikoen vurderes ud fra et mere realistisk scenarie. Det er ligeledes muligt at inddrage parametre fra farevurderingen af stoffet, som kunne være relevante i forhold til fastsættelse af en forfinet DNEL-værdi.



## 6.3 Resultater og diskussion

### 6.3.1 Acrylsyre

#### Irritation ved indånding – akut effekt

Til beregning af koncentration af stoffet i rummet ( $C_{inh}$ ) ved hjælp af formel 1 anvendes parametrene til eksponeringsvurdering fastsat i KAPITEL 3, som er opsummeret i TABEL 23.

**TABEL 23.** Parametre til beregning af eksponeringsniveau og RCR for irritation ved indånding af acrylsyre.

Parameter	Beskrivelse	Værdi for 3-6-årige	Værdi for 6-11-årige
FCprod	Koncentrationen af stoffet i materialet i mg/g	0,31 mg/g	0,31 mg/g
Qprod	Mængden af materiale i gram	25 g	50 g
Vrum	Volumen af det rum, hvor eksponeringen finder sted, i m <sup>3</sup>	20 m <sup>3</sup>	20 m <sup>3</sup>
C <sub>inh</sub>	Koncentration af stoffet i rummet i mg/m <sup>3</sup>	0,39 mg/m <sup>3</sup>	0,78 mg/m <sup>3</sup>
DNEL	Tærskelværdi	3,6 mg/m <sup>3</sup>	3,6 mg/m <sup>3</sup>
RCR	Risikokarakteriseringsratio	0,11	0,22

De beregnede RCR-værdier er højest for 6-11-årige børn, men begge RCR-værdier ligger under 1. Anbefalingen i forhold til aldersgruppe for den pågældende 3D-pen ligger nærmere aldersgruppen 6-11-årige, hvorfor denne beregning anses for mest relevant. Hvis der i stedet anvendes en rumstørrelse på 2 m<sup>3</sup> for at simulere, at alt stoffet frigives lokalt omkring barnet under leg (og indåndes), resulterer det i en RCR på hhv. 1,1 for 3-6-årige og 2,2 for 6-11-årige. I beregningen antages, at 100 % af stoffet i materialet, som barnet arbejder med, frigives i lokalet uden at tage højde for effekten af eventuel ventilation og spredning af stoffet i resten af lokalet. Denne simple model giver sandsynligvis en worst case-vurdering af risiko ved inhalation, men akrylsyre er et flygtigt stof med et højt damptryk, hvilket kan påvirke fordampningen af stoffet fra materialet positivt. Risikovurderingen kan derfor ikke afvise, at der potentielt kan forekomme overskridelse af tærskelværdien af acrylsyre lokalt, hvilket kan give anledning til luftvejsirritation ved anvendelse af 3D-pennen. Acrylsyre har dog en tilbøjelighed til at binde til plast, og det er i nærværende projekt ikke muligt at verificere risikoen, da det kræver yderligere data til bestemmelse af emission af stoffet fra materialet til den omgivende luft, samt evt. spredning af stoffet over tid ved fx opsamling af luftprøver og måling af koncentrationen af stoffet i disse.

#### Hudirritation – akut effekt

Til beregning af mængden af stof pr. overflade ( $L_{der}$ ) ved hjælp af formel 3 anvendes parametrene til eksponeringsvurdering fastsat i KAPITEL 3, som er opsummeret i TABEL 24.

**TABEL 24.** Parametre til beregning af eksponeringsniveau og RCR for hudirritation af acrylsyre.

Parameter	Beskrivelse	Værdi for 3-6-årige	Værdi for 6-11-årige
FCprod	Koncentrationen af stoffet i materialet i mg/g	0,31 mg/g	0,31 mg/g
Qprod	Mængden af materiale i kontakt med huden i gram	5 g	5 g
Ader	Hudarealet, som udsættes, i cm <sup>2</sup>	46,25 cm <sup>2</sup>	63,75 cm <sup>2</sup>
Lder	Hudeksponering i mg stof/cm <sup>2</sup>	0,034 mg/cm <sup>2</sup>	0,024 mg/cm <sup>2</sup>
DNEL	Tærskelværdi	1 mg/cm <sup>2</sup>	1 mg/cm <sup>2</sup>
RCR	Risikokarakteriseringsratio	0,034	0,024

De beregnede RCR-værdier er højest for 3-6-årige børn, men begge RCR-værdier er markant under 1. Anbefalingen i forhold til aldersgruppe for den pågældende 3D-pen ligger nærmere aldersgruppen 6-11-årige, hvorfor denne beregning anses for mest relevant. Akrylsyre har en tilbøjelighed til at binde til plast og kan i øvrigt pga. stoffets fysiske-kemiske egenskaber forventes at fordampe fra materialet og derved reducere hudeksponeringen. Den simple model forventes således at give en worst case-vurdering af risiko ved hudkontakt. Således anses indholdet af acrylsyre for sikkert i forhold til risiko for irritation af hud under de anvendte forudsætninger.

### 6.3.2 n-Butyl methacrylat

#### Irritation ved indånding - kronisk effekt

Til beregning af koncentration af stoffet i rummet ( $C_{inh}$ ) ved hjælp af formel 1 anvendes parametrene til eksponeringsvurdering fastsat i KAPITEL 3, som er opsummeret i TABEL 25.

**TABEL 25.** Parametre til beregning af eksponeringsniveau og RCR for irritation ved indånding af n-butyl methacrylat (systemisk).

Parameter	Beskrivelse	Værdi for 3-6-årige	Værdi for 6-11-årige
FCprod	Koncentrationen af stoffet i materialet i mg/g	66 mg/g	66 mg/g
Qprod	Mængden af materiale i gram	25 g	50 g
Vrum	Volumen af det rum, hvor eksponeringen finder sted, i m <sup>3</sup>	20 m <sup>3</sup>	20 m <sup>3</sup>
C <sub>inh</sub>	Koncentration af stoffet i rummet i mg/m <sup>3</sup>	82,5 mg/m <sup>3</sup>	165 mg/m <sup>3</sup>
DNEL	Tærskelværdi	66,5 mg/m <sup>3</sup>	66,5 mg/m <sup>3</sup>
RCR	Risikokarakteriseringsratio	1,24	2,48

De beregnede RCR-værdier for den systemiske effekt af stoffet via inhalation er høje for både 6-11-årige børn og 3-6-årige børn. Anbefalingen i forhold til aldersgruppe for den pågældende 3D-pen ligger nærmere aldersgruppen 6-11-årige, hvorfor denne beregning anses for mest relevant. Stoffet er en flygtig organisk forbindelse, så koncentrationen af stoffet i et reduceret rum forventes ikke at forblive høj over længere tid. Da der endvidere kun er registreret kroniske effekter af stoffet og ingen akutte effekter, anses det ikke for relevant at vurdere eksponering i det reducerede rum.

I beregningen antages, at 100 % af stoffet i materialet, som barnet arbejder med, frigives i lokalet uden at tage højde for effekten af eventuel ventilation, som vil reducere koncentrationen i rummet over tid. Den simple model giver en worst case-vurdering af risiko ved inhalation, men n-butyl methacrylat er flygtigt, hvilket kan påvirke fordampningen af stoffet fra materialet positivt, men også bevirke at stoffet hurtigere fjernes fra lokalet med ventilation. Endvidere er der i modellen ikke taget hensyn til, at stoffet måske tilbageholdes i materialet til en vis grad og frigivelsen derfor bliver mindre end 100 %. Sammenholdes den beregnede koncentration i luften i stedet med tærskelværdien for irritation ved indånding (lokal effekt), som er angivet til 366,4 mg/m<sup>3</sup>, er denne ikke overskredet under de anvendte betingelser.

På baggrund af de beregnede RCR-værdier kan det derfor ikke afvises, at indholdet af stoffet potentielt kan udgøre en risiko for irritation ved indånding under de anvendte forudsætninger, men det har ikke været muligt at verificere risikoen på baggrund af de udførte analyser.

### 6.3.3 Styren

#### Reprotoksisk effekt, kronisk

Til vurdering af risikoen for styrens reprotoksiske effekt forventes et muligt bidrag fra dermal såvel som oral eksponering. Derfor beregnes eksponeringen via begge eksponeringsveje, og en summeret eksponering anvendes til beregning af risiko.

Det orale indtag ( $D_{oral}$ ) beregnes ved hjælp af formel 5 og parametrene fastsat i KAPITEL 3, som er opsummeret i TABEL 26.

**TABEL 26.** Parametre til beregning af oral eksponering for styren.

Parameter	Beskrivelse	Værdi for 3-6-årige	Værdi for 6-11-årige
FCprod	Koncentration af stoffet i materialet i mg/g	1,1 mg/g	1,1 mg/g
Qprod indtag	Mængden af produkt, der indtages, i g	0,1 g	0,1 g
n	Antal hændelser pr. dag	1	1
BW	Legemsvægt i kg	18,6	31,8
Doral	Oralt indtag i mg/kg lgv/dag	0,006	0,003

Til beregning af det dermale bidrag til den systemiske eksponering for styren anvendes formel 3 og 4 med parametrene til eksponeringsvurdering fastsat i KAPITEL 3, som er opsummeret i TABEL 27.

**TABEL 27.** Parametre til beregning af dermal eksponering for styren.

Parameter	Beskrivelse	Værdi for 3-6-årige	Værdi for 6-11-årige
FCprod	Koncentrationen af stoffet i materialet i mg/g	1,1 mg/g	1,1 mg/g
Qprod	Mængden af materiale i kontakt med huden i gram	5 g	5 g
Ader	Hudarealet, som udsættes, i cm <sup>2</sup>	46,25 cm <sup>2</sup>	63,75 cm <sup>2</sup>
n	Antal hændelser pr. dag	1	1
BW	Legemsvægt i kg	18,6	31,8
Dder	Dermal eksponering i mg stof/kg lgv/dag	0,296	0,173

**TABEL 28.** Summeret systemisk eksponeringsniveau for styren

Parameter	Beskrivelse	Værdi for 3-6-årige	Værdi for 6-11-årige
Doral	Oralt bidrag til eksponering	0,006	0,003
Dder	Dermalt bidrag til eksponering	0,296	0,173
Sum	Oralt + dermalt bidrag	0,302	0,176
DNEL	Tærskelværdi	0,6 mg/kg lgv/dag	0,6 mg/kg lgv/dag
RCR	Risiko karakteriserings ratio	0,503	0,294

De beregnede RCR-værdier er højest for 3-6-årige børn, og det dermale bidrag overstiger det orale, hvilket var forventet, da det orale indtag anses for meget begrænset for denne aldersgruppe af børn. Anbefalingen i forhold til aldersgruppe for den pågældende 3D-pen ligger nærmere aldersgruppen 6-11-årige, hvorfor denne beregning anses for mest relevant. I modellen for det orale optag antages, at alt stoffet i materialet frigives og optages, når det indtages (100 % migration). Dette anses for realistisk baseret på styrens fysisk-kemiske egenskaber sammenholdt med data fra dyreforsøg (EU RAR, 2008). Samtidig anses den anvendte mængde, der anvendes i beregningen som forventes indtaget dog at være relativt høj, hvilket anses som en worst case-betragtning.

Optaget af styren gennem huden er som worst case-betragtning sat til 100 %, hvilket er markant højere, end hvad der kan forventes. Data i den tilgængelige litteratur peger på, at kun 2-5 % optages over huden. Modellen både for den orale eksponering og den dermale eksponering afspejler således en worst case-vurdering af risikoen. Da begge RCR-værdier er under 1, anses det ikke for sandsynligt, at styren udgør en risiko under de anvendte forudsætninger.

### Irritation ved indånding

Ud over styrens reprotoksiske effekt er stoffet også irriterende ved indånding. Denne effekt er derfor vurderet i relation til børns eksponering for stoffet gennem brug af 3D-penne. Til beregning af luftkoncentration af stoffet i rummet ( $C_{inh}$ ) ved hjælp af formel 1 anvendes parametrene til eksponeringsvurdering fastsat i KAPITEL 3, som er opsummeret i TABEL 29.

**TABEL 29.** Parametre til beregning af eksponeringsniveau og RCR for irritation ved indånding af styren.

Parameter	Beskrivelse	Værdi for 3-6-årige	Værdi for 6-11-årige
FCprod	Koncentrationen af stoffet i materialet i mg/g	1,1 mg/g	1,1 mg/g
Qprod	Mængden af materiale i gram	25 g	50 g
Vrum	Volumen af det rum, hvor eksponeringen finder sted, i m <sup>3</sup>	20 m <sup>3</sup>	20 m <sup>3</sup>
Cinh	Koncentration af stoffet i rummet i mg/m <sup>3</sup>	1,38 mg/m <sup>3</sup>	2,75 mg/m <sup>3</sup>
DNEL	Tærskelværdi	10,2 mg/m <sup>3</sup>	10,2 mg/m <sup>3</sup>
RCR	Risikokarakteriseringsratio	0,135	0,270

RCR-værdierne er under 1, men hvis der anvendes en rumstørrelse på 2 m<sup>3</sup>, som for at simulere at alt stoffet frigives lokalt omkring barnet under leg (og indåndes), resulterer dette i en RCR på hhv. 1,3 for 3-6-årige og 2,7 for 6-11-årige. Da headspaceanalyse af styren indikerer, at kun en fraktion (10-20 %) af stoffet kan forventes at afdampe under anvendelsen i 3D-pennen, vil den reelle eksponering være lavere og resultere i RCR-værdier under 1. Således anses indholdet af styren for sikkert i forhold til risiko for irritation ved indånding under de anvendte forudsætninger.

### 6.3.4 Vanillin

#### Allergen effekt

Til vurdering af vanillins allergene effekt anvendes beregning af den dermale belastning angivet som mængden af stof pr. overflade ( $L_{der}$ ), som udregnes ved hjælp af formel 3. Parametrene til beregningen er fastsat i KAPITEL 3 og opsummeres i TABEL 30.

**TABEL 30.** Parametre til beregning af eksponeringsniveau for vanillin til sammenligning med tærskelværdi opgivet af SCCS.

Parameter	Beskrivelse	Værdi for 3-6-årige	Værdi for 6-11-årige
FCprod	Koncentrationen af stoffet i materialet i mg/g	0,059 mg/g	0,059 mg/g
Qprod	Mængden af materiale i kontakt med huden i gram	5 g	5 g
Ader	Hudarealet, som udsættes, i cm <sup>2</sup>	46,25 cm <sup>2</sup>	63,75 cm <sup>2</sup>
Lder	Hudeksponering i µg stof/cm <sup>2</sup>	6,38 µg/cm <sup>2</sup>	4,63 µg/cm <sup>2</sup>
SCCS-tærskel*	Generel tærskelværdi	0,8 µg/cm <sup>2</sup>	0,8 µg/cm <sup>2</sup>

\* SCCS, 2012.

Koncentrationerne i de analyserede prøver svarer til en dermal eksponering på hhv 6,38 og 4,63 µg/cm<sup>2</sup>. Anbefalingen i forhold til aldersgruppe for den pågældende 3D-pen ligger nærmere den ældre aldersgruppe, hvorfor denne beregning anses for mest relevant. Som beskrevet i afsnit 5.2.4 er der ikke fastsat en klar koncentrationsgrænse for sensibilisering eller fremkaldelse af en allergisk reaktion for vanillin. Den beregnede hudeksponering ligger over den foreslåede generelle grænseværdi for allergener på 0,8 µg/cm<sup>2</sup>. Der er i beregningerne taget udgangspunkt i en forventet migration på 100 %, men det modellervokslignende materiale, hvori vanillin er detekteret, er forholdsvis fast i tekturen, hvorfor tilbageholdelse af stoffet i materialet forventes at forekomme. Der er ikke fundet data på migration af vanillin, som kan anvendes til at forfine scenariet, men migrationen ud af produktet forventes at være lavere end 100 %. En direkte sammenligning af mængden af stof pr. overflade og grænseværdien vil være en overvurdering af risikoen, og der er ikke foretaget migrationsstudier på vanillin, som kan belyse risikoen yderligere.

I den simple beregningsmodel antages, at barnet eksponeres for det totale indhold af vanillin fra den mængde, der kan forventes at komme i kontakt med huden under brug. Ud fra en forventning om, at vanillin til en vis grad fastholdes i materialet, kan en forfining af scenariet gennemføres under antagelse af, at barnet kun eksponeres for vanillin fra et lag på 0,01 cm tættest på huden (anbefaling fra ECHA, 2016). Antages en densitet af materialet på 1 g/cm<sup>3</sup>, svarer det til, at mængden af materiale (Qprod) reduceres til hhv. 0,46 g for de 3-6-årige og 0,64 g for de 6-11-årige, hvilket medfører en hudeksponering på 0,59 µg/cm<sup>2</sup> for begge aldersgrupper. Forfining af scenariet ud fra disse antagelser tyder derfor på, at et eksponeringsniveau under den generelle grænseværdi fastsat af SCCS sandsynligvis opnås.

Det er således sandsynligt, at mængden af vanillin ikke udgør en sundhedsmæssig risiko i det pågældende materiale. Dog kan eksponeringen være i nærheden af den generelle tærskelværdi.

## 6.4 Sammenfatning af risikovurdering

Risikovurderingen er foretaget med udgangspunkt i en række realistiske worst case-antagelser i forbindelse med opstillingen af eksponeringsscenarierne for stofferne. Overordnet set betyder det, at den reelle risiko for de undersøgte stoffer højst sandsynligt er lavere end angivet i rapporten og det har for alle undersøgte stoffer været nødvendigt at forfine nogle af de anvendte scenarier.

For akrylsyre tyder beregninger af luftkoncentrationen i et begrænset rum på, at der potentielt kan forekomme overskridelse af tærskelværdien af acrylsyre lokalt, som kan give anledning til luftvejsirritation ved anvendelse af 3D-pennen. Stoffets egenskaber peger dog på, at risikoen under de anvendte forudsætninger overestimeres, og det har i nærværende projekt ikke været muligt at verificere risikoen, da det kræver yderligere data.

De beregnede RCR-værdier for den systemiske effekt af n-butyl methacrylat via inhalation er højere end 1 for både 6-11-årige børn og 3-6-årige børn. Koncentrationen af stoffet i rummet forventes dog ikke at forblive høj over længere perioder, da stoffet er flygtigt. Høj koncentration over længere tid er afgørende for, om der fremkaldes kroniske effekter og den simple beregning giver således en worst case-vurdering af risiko for kroniske effekter ved inhalation. Sammenholdes den beregnede koncentration i luften i stedet med tærskelværdien for irritation ved indånding (lokal effekt), som er angivet til 366,4 mg/m<sup>3</sup>, er denne ikke overskredet under de anvendte betingelser. På baggrund af de beregnede RCR-værdier kan det ikke afvises, at indholdet af stoffet potentielt kan udgøre en risiko for kroniske effekter ved indånding, men det har ikke været muligt at verificere risikoen på baggrund af de udførte analyser.

Det anses ikke for sandsynligt, at styren udgør en risiko i forhold til de reprotoksiske effekter under de anvendte forudsætninger, da de beregnede RCR-værdier ligger under 1. RCR ligger højest for 3-6-årige børn, og det dermale bidrag overstiger det orale, som forventet. Ud over styrens reprotoksiske effekt er stoffet irriterende ved indånding. Hvis der anvendes en rumstørrelse på 2 m<sup>3</sup>, for at simulere at alt stoffet frigives lokalt omkring barnet under leg (og indåndes), resulterer dette i en RCR over 1 for begge aldersgrupper. De udførte analyser peger på, at kun en fraktion (10-20 %) af stoffet afdamper under anvendelsen i 3D-pennen. Hvis det antages, at 20% af stoffet afdamper, vil den reelle eksponering være lavere og resultere i RCR-værdier under 1. Således anses indholdet af styren for sikkert i forhold til risiko for irritation ved indånding under de anvendte forudsætninger.

For vanillin er indholdet i produktet højt, hvilket resulterer i, at den dermale eksponering ligger over den generelle tærskelværdi angivet af SCCS, hvis der antages fuld migration fra hele den mængde, der forventes at komme i kontakt med huden. Det anses for sandsynligt, at stoffet til en vis grad tilbageholdes i materialet, som har en modellervokslignende tekstur. Hvis der i stedet beregnes på migration fra et 0,01 cm tykt lag i kontakt med huden vil den dermale eksponering falde til under tærskelværdien, hvorfor det anses for sandsynligt, at vanillin ikke udgør en sundhedsmæssig risiko i det pågældende produkt.

## 7. Konklusion og perspektivering

Kortlægning og analyse af udvalgte materialer til 3D-penne har givet øget viden om teknikkerne anvendt i 3D-penne, om den konkrete brugssituation og om de anvendte materials kemiske indhold.

Med udgangspunkt i resultater af screeningsanalyser af 3D-penne samt kendskab til mulige indholdsstoffer blev det valgt at udføre kvantitative analyser af indhold af 16 udvalgte stoffer. Ti af stofferne blev i de undersøgte materialer påvist over metodens detektionsgrænse. Acrylsyre, styren, n-butylmethacrylat og vanillin blev herefter udvalgt til vurdering af den sundhedsmæssige risiko ved anvendelse. Baseret på de opstillede eksponeringsscenerier vurderes det, at styren ikke kan forventes at udgøre en risiko. For acrylsyre og n-butylmethacrylat indikerer risikoberegningerne, at det ikke kan afvises, at tærskelværdierne for inhalation overskrides, men samtidig betyder stoffernes egenskaber og antagelsen om fuld migration, at beregningen sandsynligvis overestimerer risikoen. Det har ikke været muligt at verificere risikoen i nærværende projekt pga. manglende data. For vanillin ligger den dermale eksponering over den generelle tærskelværdi angivet af SCCS, hvis der antages fuld migration fra hele den mængde, der forventes at komme i kontakt med huden. Det anses dog for sandsynligt, at stoffet til en vis grad tilbageholdes i det materiale, som har en modellervokslignende tekstur. Hvis der i stedet beregnes på migration fra et 0,01 cm tykt lag i kontakt med huden, vil den dermale eksponering falde til under tærskelværdien, hvorfor det anses for sandsynligt, at også vanillin kan anses for ikke at udgøre en sundhedsmæssig risiko i det pågældende produkt.

I risikovurderingen er ikke taget højde for, at der ved eksponering for flere forskellige kemiske stoffer samtidig, kan opstå kombinationseffekter, også kaldet cocktaileffekter. Kombina-tionseffekter gør, at risikoen for effekter ændrer sig og betyder fx, at selv om eksponering for et enkelt kemikalie i en bestemt mængde ikke i sig selv udgør en risiko, så kan der være en risiko, hvis man samtidig udsættes for andre stoffer. Det er en vanskelig problemstilling, og der mangler i høj grad viden om, hvordan kombinationseffekter fungerer. Screeningsanalyserne pegede på en lang række af mulige, kemiske stoffer, hvoraf ikke alle kunne identificeres og gennemgås i detaljer i denne rapport. Screeningen bekræftede, at der i de UV-reaktive materialer var langt flere forskellige stoffer end i de materialer, der hærder uden lyskilde, fx ABS og PLA. En mere detaljeret gennemgang af de 151 identificerede stoffer samt opfølgende analyser og risikovurdering af udvalgte stoffer kunne give øget viden om andre relevante stoffer end de 16, der er udvalgt til analyse i dette projekt.

Materialerne anvendt til 3D-penne har vist sig meget forskelligartede og dækker fx både termoplast, hvor materialet kan smeltes og genhærdes ved afkøling, og hærdeplast, hvor polymeriseringen sker ved UV-belysning. Dette gør, at analyse af materialerne er kompleks, og materialerne skal behandles vidt forskelligt. Det er nødvendigt at gøre sig en række overvejelser i forbindelse med analysen, når resultaterne skal anvendes til beregning af eksponering og risikovurdering. Data skal så vidt muligt afspejle den reelle brugssituation, men mange parametre spiller ind, fx at den kemiske sammensætning af UV-hærdende materialer ændrer sig efter ekstrudering, fordi der sker en polymerisering.



Der er i dette projekt fokuseret på eksponering for de kemiske stoffer. I tidligere rapporter om 3D-printning er problemstillingen omkring dannelsen af partikler i forbindelse med printningen belyst. Det er ikke undersøgt, om partikeldannelse også kunne udgøre et sundhedsmæssigt problem under børns anvendelse af 3D-penne. Der er ligeledes ikke foretaget emissionsmålinger på flygtige stoffer i klimakamre eller i brugssituationer, hvilket kunne give et mere realistisk billede af eksponeringen og give øget viden om fx koncentrationsniveauer i børns umiddelbare nærhed under anvendelse.

## 8. Referencer

Bremmer H J, Van Veen, M P (2002) Children's Toys Fact Sheet - To assess the risks for the consumer RIVM report 612810012/2002, The Dutch National Institute for Public Health and the Environment.

Direktiv 2009/48/EF. EUROPA-PARLAMENTETS OG RÅDETS DIREKTIV 2009/48/EF af 18. juni 2009 om sikkerhedskrav til legetøj.

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

ECETOX, 1996, Joint assessment of commodity chemicals no. 36 n-butyl methacrylate CAS no. 97-88-1/isobutyl methacrylate CAS no. 97-86-9, ECETOC JACC report no. 36, December 1996

ECHA (2012A) Committee for Risk Assessment RAC Opinion proposing harmonised classification and labelling at EU level of Styrene EC number: 202-851-5 CAS number: 100-42-5. Ref.: ECHA-RAC-CLH-O-0000002714-75-01/F. Adopted 28 November 2012  
[http://echa.europa.eu/documents/10162/13579/opinion\\_adopted\\_clh+styrene\\_en.pdf](http://echa.europa.eu/documents/10162/13579/opinion_adopted_clh+styrene_en.pdf)

ECHA (2012B), Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment, Chapter R.8: Characterization of dose [concentration]-response for human health, Version 2.1, November, 2012, European Chemicals Agency

ECHA (2016), Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment, Chapter R.15: Consumer exposure assessment, Version 3.0, July 2016, European Chemicals Agency

Europa-kommissionen (2016), Direktiv 2009/48/EF om sikkerhedskrav til legetøj – En vejledning

FEICA (2016) FEICA Specific Consumer Exposure Determinants (SCEDs), guidance paper, Brussels, February 2016.

Forordning nr. 1272 (2008) EUROPA-PARLAMENTETS OG RÅDETS FORORDNING (EF) Nr. 1272/2008 af 16. december 2008 om klassificering, mærkning og emballering af stoffer og blandinger og om ændring og ophævelse af direktiv 67/548/EØF og 1999/45/EF og om ændring af forordning (EF) nr. 1907/2006 (CLP-Forordningen).

Forordning nr. 1907 (2006) EUROPA-PARLAMENTETS OG RÅDETS FORORDNING (EF) Nr. 1907/2006 af 18. december 2006 om registrering, vurdering og godkendelse af samt begrænsninger for kemikalier (REACH), om oprettelse af et europæisk kemikalieagentur og om ændring af direktiv 1999/45/EF og ophævelse af Rådets forordning (EØF) nr. 793/93 og Kommissionens forordning (EF) nr. 1488/94 samt Rådets direktiv 76/769/EØF og Kommissionens direktiv 91/155/EØF, 93/67/EØF, 93/105/EF og 2000/21/EF (REACH-Forordningen).

IEC 60825-1 (2014), Safety of laser products - Part 1: Equipment classification and requirements, International Electrotechnical Commission.

Miljøstyrelsen (2014A) Nilsson, N, Hansen E, Vium K S R, (2014) Problematiske kemiske stoffer i plast, Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter nr. 132, Miljøstyrelsen

Miljøstyrelsen (2014B), Poulsen PB og Nielsen R, Kortlægning og sundhedsmæssig vurdering af konserveringsmidler i legetøj, Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter nr. 123, 2014, Miljøstyrelsen

Miljøstyrelsen (2014C) Kjølholt, J.; Warming, M.; Maag, J.; Mikkelsen, S. H.; Nielsen, E.; Nilsson, N. H., Survey of styrene. Part of the LOUS review. Environmental project No. 1612, 2014.

Miljøstyrelsen (2015A) Vium, KSR; Heckmann, LHL; Nielsen, IB; Tønning, K; Larsen, PB; Englund, EH. Børneinstitutioners anvendelse af materialer fra brugte produkter, Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter nr. 143, 2015

Miljøstyrelsen (2015B), CMR-stoffer i legetøj – kontrol og risikovurdering, Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter nr. 141, 2015.

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

Miljøstyrelsen (2016B), Klinke H B, Tordrup SW, Witterseh T, Rodam J, Nilsson NH, Larsen PB, Kortlægning og risikovurdering af kemiske stoffer i gulvtæpper til børn, Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter nr. 147, 2016

Miljøstyrelsen (2017), Jacobsen E, Nielsen I B, Schjøth-Eskesen J, Fischer C H, Larsen P B, Andersen D N, Risikovurdering af 3D-printere og 3D-printede produkter, Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter nr. 160, 2017, Miljøstyrelsen

Norden (2011), Existing Default Values and Recommendations for Exposure Assessment, A Nordic Exposure Group Project 2011, TemaNord 2012:505, ISBN 978-92-893-2316-1

OECD Guideline 403 – Acute inhalation toxicity

OECD Guideline 408 - Repeated Dose 90-Day Oral Toxicity in Rodents

OECD Guideline 412 - Subacute Inhalation Toxicity: 28-Day Study

OECD Guideline 413 – Subchronic inhalation toxicity: 90-Day Study

EU RAR (2002) European Union Risk Assessment Report ACRYLIC ACID CAS No: 79-10-7 EINECS No: 201-177-9 RISK ASSESSMENT. Final report 2002, Germany

EU RAR draft (2008) EUROPEAN UNION RISK ASSESSMENT REPORT Styrene CAS No: 100-42-5 EINECS No 202-851-5. Draft for publication, June 2008, United Kingdom

SCCS (2012) Opinion on Fragrance allergens in cosmetic products. SCCS/1459/11, Adopted 26-27 June 2012.

Sikkerhedsstyrelsen (2015), Sikkerhedsstyrelsen advarer mod farlige laserpointere, <https://www.sik.dk/Global/Presse/Nyheder-indtil-2015/Pressemeddelelser-2015/Sikkerhedsstyrelsen-advarer-mod-farlige-laserpointere>, dateret 2015.04.28, tilgået 2017-05-02.

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

Van Engelen, J.G.M.; Park, M.V.D.Z.; Janssen, P.J.C.M.; Oomen, A.G.; Brandon, E.F.A.; Bouma, K.; Sips, A.J.A.M.; Van Raaij, M.T.M. (2008) Chemicals in Toys. A general methodology for assessment of chemical safety of toys with a focus on elements. National Institute for Public Health and the Environment (RIVM) 2008.

# Bilag 1. Spørgeguide anvendt i forbindelse med kortlægning

Spørgsmålene i denne guide blev brugt som udgangspunkt, men tilpasset, afhængigt af om det var en producent, forhandler eller event manager, der blev interviewet.

---

Vi kan se på jeres hjemmeside, at I forhandler 3D-pennen (navn på produktet) målrettet børn.

- Hvilke overvejelser har du haft i forbindelse med salg af 3D-penne til børn i forhold til indholdet af skadelige stoffer og anvendelse til børn?
- Hvilken aldersgruppe vil I generelt anbefale for hver 3D-pen (og hvorfor)?
- Som vi forstår det, er der taget særlige forholdsregler med nogle 3D-penne for at mindske risikoen for børn; kan du forklare/uddybe dette med hensyn til sikkerhed i brug?
- Ville det være muligt at forsyne os med sikkerhedsdatablade (SDS) på de materialer, der bruges til 3D-pennene?
- Ifølge REACH-forordningen har vi ret til at få oplyst indholdet i artikler af særligt problematiske kemikalier - de såkaldte kandidatlistestoffer - hvis indholdet er over 0,1 vægtprocent. Kan du informere os om eventuelt indhold i de anvendte 3D-penne eller materialer?

For at hjælpe os med at evaluere børns eksponering under deres brug af 3D-penne, vil vi gerne vide mere om anvendelsen af 3D-penne. Kan du fortælle os om jeres erfaring med den faktiske brug af produkterne - fx:

- Er den ekstruderede polymer blød eller klæbrig, når den forlader pennen og i hvor lang tid?
- Afgiver materialerne/3D-pennen nogen lugt eller røg under brug?
- Hvor lang tid leger børn typisk med 3D-pennen?
- Er der nogen særlige udfordringer for børn, når de anvender 3D-pennen?
- Hvilke overvejelser har I haft med hensyn til arrangementer/kurser, der er rettet mod børn (anbefalet aldersinterval for målgruppe, valg af materialer, etc.)?
- Har du andre brugerrelaterede observationer, der kan være relevant til vurdering af eksponering?

## Bilag 2. Estimering af ekstruderingshastigheder

Til vurdering af risiko ved brug af 3D-pennene er der brug for et realistisk estimat af den mængde materiale, der tages i anvendelse af børnene under brug af pennen. Der er derfor gennemført en forsøgsrække med de indkøbte 3D-penne, hvor den mængde materiale der ekstruderes på et minut er afvejnet. Ekstruderingshastigheden for tre gentag per pen er beregnet og gengives i tabel 31 nedenfor.

Endvidere er mængden i hver materialeenhed noteret i det omfang, det har været muligt. Vægt eller volumen noteret skal tages med forbehold, da de ikke altid er opgivet på enheden eller emballagen og for nogle enheder er angivet for åbne beholdere, hvor en del af materialet allerede var blevet brugt.

**TABEL 31. Ekstruderingshastigheder og vægt eller volumen per materialeenhed.**

3D - pen nr	Vægt eller volume af materiale-enheden	Ekstruderingshastighed, g/min – forsøg 1	Ekstruderingshastighed, g/min – forsøg 2	Ekstruderingshastighed, g/min – forsøg 3	Ekstruderingshastighed, g/min – gennemsnit
4	1,68 g	0,56	0,58	0,59	0,57
8	ca. 12 g	1,14	1,18	1,15	1,16
2	0,90 g	0,39	0,39	0,41	0,40
9	ca. 12 g	1,01	0,93	0,98	0,97
3	26 ml	2,43	2,44	2,17	2,35
5	20 g	3,37	3,76	2,74	3,29
1	22 ml	1,66	2,37	1,95	1,99
7	ca. 14 g	2,65	2,76	2,56	2,65
Gennemsnit, g/min					1,67

En gennemsnitlig ekstruderingshastighed på 1,67 g/min svarer til, at der på 15 min ekstruderes 25 g materiale og på 30 min ekstruderes 50 g.

## Kortlægning og risikovurdering af 3D-penne

3D-penne er små, håndholdte værktøjer som kan ekstrudere plastmateriale i tynde strenger og dermed bruges til at skabe figurer i 3D. Flere typer af 3D-penne markedsføres til børn. Miljøstyrelsen ønsker med denne kortlægning og risikovurdering at få mere viden om indholdet af kemiske stoffer i materialer anvendt i 3D-penne og vurdere, om leg med 3D-penne kan udgøre en risiko for børns sundhed. Kortlægningen viser at der i 3D penne til børn primært benyttes materialer der hærder ved reduktion af temperatur eller ved UV-belysning. Screeningsanalyser af materialer til 3D-penne indikerede et indhold af en lang række kemiske stoffer 16 stoffer blev udvalgt til kvantitativ analyse, hvoraf 4 (styren, vanillin, acrylsyre og n-butylmethacrylat) blev udvalgt til vurdering af den sundhedsmæssige risiko ved anvendelse af 3D-pennene. Det vurderes, at indholdet af styren og vanillin ikke forventes at udgøre en risiko, mens risikoberegningerne for indhold af acrylsyre og n-butylmethacrylat ikke kan afvise, at tærskelværdierne for sundhedseffekter kan overskrides i et worst-case scenarie med antagelse om fuld migration. Begge stoffer blev fundet i materialer som hærder ved UV-belysning. Denne kortlægning er den første om 3D-penne. Den har fokus på eksponering for kemiske stoffer, men det var ikke muligt inden for projektets rammer at kvantificere og vurdere alle identificerede kemiske stoffer i de undersøgte materialer. Ligeledes er der ikke udført målinger i reelle brugssituationer eller undersøgt aspekter som kombinationseffekter og partikeldannelse i relation til vurdering af den sundhedsmæssige risiko ved børns anvendelse af 3D-penne.



Miljøstyrelsen  
Haraldsgade 53  
2100 København Ø

[www.mst.dk](http://www.mst.dk)