

OCENA ZAGROZEŃ I DZIAŁANIE TOKSYCZNE MATERIAŁÓW STOSOWANYCH PODCZAS DRUKOWANIA PRZESTRZENNEGO W TECHNOLOGII FDM

RISK ASSESSMENT AND TOXICITY EFFECTS
OF MATERIALS USED DURING ADDITIVE MANUFACTURING
WITH FDM TECHNOLOGY

Elżbieta Dobrzyńska, Luiza Chojnacka-Puchta, Dorota Sawicka, Piotr Sobiech, Tomasz Jankowski,
Adrian Okołowicz, Małgorzata Szewczyńska

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy / Central Institute for Labour Protection – National Research Institute,
Warsaw, Poland
Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych / Department of Chemical, Biological and Aerosol Hazards

STRESZCZENIE

W artykule omówiono potencjał drukowania addytywnego, zagrożenia, jakie wynikają z jego stosowania dla zdrowia użytkowników (w tym operatorów drukarek 3D) i skutki oddziaływania substancji uwalnianych podczas tego procesu na podstawie dostępnych badań *in vitro* i *in vivo*. Wykazano, że substancje emitowane podczas drukowania z wykorzystaniem powszechnie stosowanego filamentu poli(akrylonitrylu-co-butadienu-co-styrenu) – (ABS) w produkcji przyrostowej mogą cechować się działaniem rakotwórczym, hepatotoksycznym i teratogennym oraz oddziaływać toksycznie na układ oddechowy. Wskazano najnowsze badania dotyczące mechanizmu powstawania cząstek stałych i lotnych związków organicznych podczas drukowania przestrzennego, parametrów wpływających na ich potencjalną emisję oraz kierunki ograniczania tych zagrożeń. Podkreślono konieczność opracowania przyjazniejszych dla środowiska i mniej emisyjnych materiałów do druku oraz strategii prewencji i środków ochrony indywidualnej oraz zbiorowej. Użytkownicy drukarek 3D powinni poznać wszystkie możliwe aspekty zagrożeń związanych z procesem drukowania. Zbyt mała ilość danych dotyczących bezpośredniego narażenia na substancje chemiczne i cząstki stałe uwalniane podczas użytkowania filamentów utrudnia budowanie świadomości bezpiecznej pracy. Szczególnie istotny jest wpływ emitowanych związków chemicznych i cząstek stałych z materiałów poddanych obróbce termicznej w jednej z najpopularniejszych technologii druku 3D, tj. osadzania topionego materiału, na zdrowie drukujących. Narażenie użytkowników np. na dodawane do filamentów plastyfikatory następuje różnymi drogami – przez skórę oraz układy oddechowy i pokarmowy. Dostępne dane epidemiologiczne i najnowsze prace eksperymentalne wskazują, że taka ekspozycja to wysokie ryzyko chorób układu naczyniowo-sercowego i miażdżycy u dorosłych lub problemów kardiologicznych i zaburzeń metabolicznych u dzieci. Niniejszy przegląd poprzez wskazanie potencjalnych czynników ryzyka może przyczynić się do ograniczenia utraty zdrowia użytkowników drukarek i poprawy warunków oraz bezpieczeństwa pracy przede wszystkim w przedsiębiorstwach, w których wykorzystuje się technologię wytwarzania addytywnego. Med Pr Work Health Saf. 2024;75(2)

Słowa kluczowe: środowisko pracy, substancje chemiczne, emisja, cząstki stałe, drukowanie przestrzenne, toksyczność materiałów

ABSTRACT

This paper discusses the potential of additive printing, the risks it poses to users' health (including 3D printer operators) and the effects of chemical substances released during the printing based on the available *in vitro* and *in vivo* studies. It was shown that substances emitted during printing with the commonly used acrylonitrile butadiene styrene (ABS) filament in additive manufacturing might have carcinogenic, hepatotoxic and teratogenic effects, as well as toxic effect on the respiratory system. The latest research on the mechanism of formation of particles and volatile organic compounds (VOCs) during 3D printing, the parameters affecting their potential emission, and trends in reducing these hazards are indicated. The need for the design of more environmentally friendly and less emissive printing materials, as well as strategies for prevention and individual and collective protection measures are emphasized. Users of 3D printers should be familiar with all possible aspects of the threats associated with the printing process. Insufficient data on direct exposure to chemicals and particles released during the use of filaments makes it difficult to build awareness of safe working practices. Of particular concern is the health impact of emitted chemicals and particles from thermally treated materials in one of the most popular technologies for 3D printing, i.e., fused deposition modelling. Exposure of the users to, for example, plasticizers added to filaments occurs through a variety of routes, by absorption through the skin, by inhalation or ingestion. Available epidemiological data, as well as current experimental works, indicate that such exposure is a high risk of cardiovascular diseases, atherosclerosis in adults, and cardiac

problems and metabolic disorders in children. This review, by identifying potential risk factors, may contribute to reducing the health loss of printer users and improving working conditions and safety, especially in enterprises where additive manufacturing technology is used. *Med Pr Work Health Saf.* 2024;75(2)

Key words: work environment, chemical substances, emissions, particles, additive manufacturing, toxicity of materials

Autorka do korespondencji / Corresponding author: Elżbieta Dobrzyńska, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych, Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa, e-mail: eleki@ciop.pl

Nadesłano: 15 listopada 2023, zatwierdzono: 13 lutego 2024

WSTĘP

Drukowanie przestrzenne to rodzina technologii o niezwykłym potencjale ze względu na możliwości w zakresie innowacyjnych zastosowań niemal w każdej dziedzinie produkcji i przetwórstwa przemysłowego, tworzenia nowych materiałów do druku, oprogramowania lub zmian w sposobie organizacji pracy. Procesy druku przestrzennego umożliwiają zmianę kształtów i wzornictwa dla każdego wytwarzanego modelu, która jest łatwo adaptowalna w szybko zmieniających się realiach produkcyjnych. Nie dziwi już wykorzystanie druku 3D do tworzenia wysokowytrzymałych części na potrzeby przemysłu lotniczego, budowlanego, spożywczego lub medycznego.

W dziedzinie medycyny druk 3D jest najczęściej stosowany do wytwarzania bionicznych organów (np. serca) lub wymiennych elementów w stomatologii i chirurgii szczękowo-twarzowej. Biomedycyna wykorzystuje dziś drukarki 3D do tworzenia anatomicznych modeli całych układów, które znajdują zastosowanie np. w symulacji skomplikowanych zabiegów kardio- i radiologicznych. Przemysł urządzeń medycznych już dawno dostrzegł potencjał addytywnej produkcji narzędzi chirurgicznych i przyrządów medycznych oraz wysoko jakościowego sprzętu laboratoryjnego. Technologie przyrostowe są obecnie integralną częścią czwartej rewolucji przemysłowej (Przemysł 4.0), dlatego celowe jest prowadzenie badań ukierunkowanych na rozpoznanie związanych z nimi zagrożeń w środowisku pracy.

Chociaż zastosowanie druku 3D jest coraz powszechniejsze, to jego wpływ na zdrowie i odpowiednie środki zapobiegawcze wciąż nie zostały szczegółowo omówione. Nieświadomość pracodawców i pracowników odnośnie do potencjalnych zagrożeń związanych ze stosowaniem druku przestrzennego w środowisku pracy może nieść za sobą ryzyko wypadku i pożaru oraz konsekwencje zdrowotne – często nie natychmiastowe, ale odległe w czasie.

Prawidłowo przeprowadzona ocena ryzyka może pozwolić pracodawcom zapobiegać szkodliwym skutkom

zagrożeń w środowisku pracy. Ocena ta powinna obejmować systematyczne badanie wszystkich aspektów pracy w celu ustalenia, które zagrożenia mogą spowodować obrażenia ciała lub utratę zdrowia pracownika. Ważne jest, czy zagrożenia tego typu można wyeliminować, a jeśli nie, to jakie działania należy podjąć, aby zmniejszyć związane z nimi ryzyko zawodowe. Należy pamiętać, że nieodpowiednie zarządzanie ryzykiem w miejscu pracy nie tylko naraża pracowników, ale również wiąże się ze znacznymi kosztami bezpośrednimi przedsiębiorstw i systemów opieki zdrowotnej. Dlatego budowanie świadomości bezpiecznej pracy podczas drukowania przestrzennego przyczynia się do ograniczenia ryzyka potencjalnej utraty zdrowia operatorów. Użytkownicy drukarek 3D powinni być świadomi wszystkich aspektów zagrożeń związanych z procesem drukowania, w tym uwalniania szkodliwych związków chemicznych i cząstek stałych z materiałów poddanych obróbce termicznej w niektórych technologiach druku 3D.

Dowiedziano, że podczas pracy drukarki możliwa jest emisja cząstek stałych, głównie drobnych i ultradrobnych, oraz lotnych związków organicznych (LZO), wśród których identyfikowane są substancje drażniące, toksyczne lub rakotwórcze [1]. Zagrożenia dla zdrowia użytkowników druku przestrzennego są związane głównie z emisją podczas wytwarzania różnego rodzaju produktów z tworzyw sztucznych i metali. Przegląd publikacji, w których opisano badania emisji cząstek stałych i substancji chemicznych podczas procesów druku 3D, przedstawiono we wcześniejszej publikacji autorów niniejszej pracy [1]. Niezwykle szybki rozwój technologii wytwarzania przyrostowego i badania prowadzone w zakresie bezpieczeństwa osób z nią pracujących dostarczają jednak nowej wiedzy w tym obszarze.

Prezentowany przegląd obejmuje najnowsze publikacje, które ukazały się w latach 2020–2023 i dotyczą zagrożeń chemicznych oraz pyłowych dla zdrowia pracujących podczas druku 3D w najpopularniejszej technologii osadzania topionego materiału (*fused deposition modeling* – FDM) z uwzględnieniem parametrów

wpływających na potencjalne emisje substancji chemicznych i cząstek stałych oraz badań ich toksyczności. W pracy wykorzystano również opracowania dotyczące oceny ryzyka zawodowego związanego ze stosowaniem lub występowaniem w środowisku pracy tego typu zagrożeń i sposobów ich ograniczania. Warto podkreślić brak prac przeglądowych na ten temat w języku polskim.

METODY PRZEGLĄDU

Autorzy dokonali przeglądu literatury obejmującego przede wszystkim najnowsze doniesienia z 4 ostatnich lat (2020–2023) z uwzględnieniem prac krajowych i zagranicznych. Podstawowymi źródłami wyszukiwania były bazy Web of Science, Science Direct, PubMed i Google Scholar. Wyszukiwania obejmowały potencjalne zagrożenia chemiczne i pyłowe dla użytkownika związane z drukowaniem przestrzennym. W tym obszarze prowadzono głównie przegląd publikacji na temat emisji substancji chemicznych i drobnych lub ultradrobnych cząstek stałych podczas pracy tego typu drukarek oraz ich toksyczności (badania *in vitro* na ludzkich liniach komórkowych i *in vivo*), a także potencjalnego wpływu na zdrowie pracujących z nimi osób. Wyszukiwanie prowadzono poprzez wprowadzanie konkretnego tytułu lub słowa kluczowego. Przykładowo wykorzystane słowa kluczowe w języku polskim to: „drukowanie przestrzenne”, „druk 3D” (oraz jego nazwy alternatywne), „emisja z drukarek 3D”, „zagrożenia”, „lotne związki organiczne”, „cząstki stałe”, „drobne i ultradrobne cząstki stałe”, „nanocząstki”, „narażenie zawodowe”, a w języku angielskim: „additive manufacturing”, „3D printer’s emission”, „exposure to 3D printing”, „cytotoxicity assay”, „plasticizers”, „emission in 3D printing”, „nanoparticles”, „phthalates”, „in vitro toxicity” oraz ich kombinacje. Wyszukiwania ukierunkowano na najbardziej znaną technologię druku 3D, tj. FDM, której nazwa również została wykorzystana jako słowo kluczowe lub w kombinacji słów kluczowych.

Zainteresowanie tematem drukowania w technologii addytywnej jest ogromne i stale rośnie, o czym świadczy pojawiająca się corocznie liczba publikacji z tego obszaru. Są to jednak głównie publikacje w języku angielskim. W tylko 1 z wykorzystanych baz liczba ta w 2023 r. przekroczyła 26 659 artykułów (stan na wrzesień 2023 r.), a w 2024 r. zaakceptowanych do publikacji jest już ponad 470 artykułów. Ogółem w niniejszym przeglądzie uwzględniono i opisano 59 prac.

WYNIKI PRZEGLĄDU

Drukowanie przestrzenne, szczególnie w procesie wytłaczania materiałów, jest szeroko rozpowszechnione w środowiskach przemysłowych, edukacyjnych i mieszkalnych, ale jego wpływ na zdrowie nadal nie został dobrze poznany. Najpopularniejsza w tej kategorii procesów technologia FDM wykorzystuje w procesie wytwórczym termoplasty – tworzywa sztuczne do formowania geometrii w wysokich temperaturach. Produktem ubocznym topnienia filamentu w tej technologii jest odparowywanie substancji chemicznych, których skład i dokładna ilość są trudne do oszacowania, ponieważ mogą zależeć nie tylko od zastosowanych materiałów, ale również od warunków prowadzenia procesu druku.

Obserwacja wysokiego wskaźnika emisji związków chemicznych i cząstek małych rozmiarów podczas drukowania 3D w tej technologii budzi obawy o zdrowie jej operatorów [2,3]. Druk w technologii FDM może być źródłem szkodliwych dla zdrowia cząstek stałych o średnicy głównie <100 nm, LZO i innych związków chemicznych [4]. Należy jednak pamiętać, że zarówno stężenie, jak i rozkład wymiarowy emitowanych cząstek może ulegać dynamicznym zmianom w czasie, które wynikają z wpływu warunków drukowania m.in. na procesy kondensacji i nukleacji [2]. Zrozumienie procesu emisji i narażenia na emitowane cząstki oraz związki chemiczne podczas druku 3D jest niezbędne dla zapewnienia odpowiednich warunków bezpieczeństwa i higieny pracy pracownikom, ale też do opracowywania bezpieczniejszych technologii druku 3D [5,6].

Substancje chemiczne i cząstki stałe emitowane podczas procesów drukowania przestrzennego

Operator drukarki 3D może być narażony na bezpośredni kontakt ze szkodliwymi substancjami uwalnianymi do powietrza w procesie druku lub bezpośrednio po jego zakończeniu. Przeprowadzone przez Karwasz i wsp. [7] symulacje emisji wykazały, że proces drukowania stwarza ryzyko dla użytkowników, a uwalniane podczas niego związki organiczne mogą rozprzestrzeniać się wokół urządzenia. Operator w czasie krótszym niż 3 s od otwarcia drzwi drukarki zostaje narażony na działanie zanieczyszczeń nagromadzonych wcześniej wewnątrz komory. Karwasz i Osiński [8] oceniają, że najwyższe ilościowe wartości emisji cząstek występują na etapie drukowania raftowego (czyli na wydrukowaną poziomą siatkę z filamentu, która znajduje się na powierzchni platformy roboczej), podczas podgrzewania dyszy i w pierwszej fazie właściwego drukowania.

Intensywność emisji masowej cząstek podczas drukowania osiąga najwyższe wartości podczas drukowania raftowego. Wynika to z dużej powierzchni materiału nagrzewanego wtedy przez stół drukujący, a tym samym dłuższego czasu uplastyczniania samego materiału. Budzi to spore obawy, ponieważ w badaniach ankietowych [7] wykazano, że >60% respondentów ma drukarkę w pomieszczeniu, w którym spędza większą część dnia lub śpi. Szkodliwość przedostawania się ultradrobnych cząstek emitowanych podczas druku 3D do układu oddechowego potwierdzili Su i wsp. [9] z zastosowaniem mobilnego aparatu do osadzania aerozolu w płucach (Mobile Aerosol Lung Deposition Apparatus – MALDA), który składa się z zestawu reprezentatywnych replik ludzkich dróg oddechowych.

Konsekwencje zdrowotne dla operatorów druku są szczególnie istotne w przypadku użytkownika drukarek w szkołach i środowiskach mieszkalnych, które mogą nie być wyposażone w odpowiednią wentylację. Problem narasta w przypadku kilku drukarek drukujących jednocześnie przez kilka godzin w tym samym pomieszczeniu. Badania takie prowadzili m.in. Pavlovskaja i wsp. [10], którzy podczas 8-godzinnej zmiany ortopedów i projektantów opracowujących modele zmierzili w strefie drukowania większej liczby drukarek 3D średnie stężenie cząstek ultradrobnych w zakresie od 4×10^3 do 26×10^3 cząstek/cm³.

Bardzo trudno oszacować, a tym bardziej porównać opisywany w literaturze poziom emisji LZO. Głównie dlatego, że – jak podkreślono we wcześniejszym przeglądzie autorów niniejszej pracy [1] – brakuje jednolitych metod ich pobierania i oznaczania, a wyniki są podawane w różnych jednostkach emisji na gram materiału lub stężeń emitowanych substancji. Istnieją metody znormalizowane badania emisji podczas druku 3D, ANSI/CAL/UL 2904 [11], jednak niektórzy autorzy wskazują, że ich zastosowanie niekoniecznie będzie gwarantować uzyskanie wyników o dobrej odtwarzalności [2].

Pierwsza norma nr 2904 ukazała się w 2019 r. W 2023 r. opublikowano jej drugą edycję [12], wprowadzając np. scenariusz badania dla drukarek działających na 2 ekstruderach jednocześnie czy zamieszczając nowe informacje na temat właściwości materiałów stosowanych jako filamenty. Duże znaczenie informacyjne mają również tzw. szybkie metody skryningowe (przesiewowe). Pinheiro i wsp. [13] zaproponowali prosty, niedrogi i jednorazowy papierowy nos optoelektroniczny (tj. matrycę czujników kolorymetrycznych) do identyfikacji tzw. odcisków palców emisji gazowej 5 różnych rodzajów filamentów termoplastycznych [poli(akrylonitrylu-co-butadienu-co-styrenu) – ABS,

termoplastycznego poliuretanu – TPU, kopolimeru poli(tereftalanu etylenu) (*polyethylene terephthalate glycol* – PETG), tritanu i polilaktydu (*poly(lactide)* – PLA) w środowisku wewnętrznym. Większość badaczy podkreśla jednak, że potrzebne są zharmonizowane metody monitorowania emisji i oceny narażenia, aby ułatwić porównywanie wyników badań, a tym samym oszacowanie narażenia.

W przeglądzie literatury dotyczącym emisji zarówno związków organicznych, jak i cząstek stałych przeprowadzonym przez Romanowskiego i wsp. [14] podano zakres współczynników emisji sumy LZO (Total Volatile Organic Compounds – TVOC) dla najpopularniejszego filamentu ABS w przedziale 0,2–200 µg/min. Różnice między opisywanymi przez badaczy wartościami wynikały z zastosowanej do druku marki filamentu, temperatury i techniki pomiaru. Skład jakościowy związków identyfikowanych podczas drukowania z filamentu ABS w wybranych publikacjach obejmował 70–177 różnych związków, w tym styren, etylobenzen, benzaldehid, formaldehyd i acetofenon.

Problemem okazuje się oddziaływanie na zdrowie człowieka niektórych zidentyfikowanych podczas druku substancji, które mogą być rakotwórcze, mutagenne lub reprotoksyczne. Potter i wsp. [15] ocenili, że drukowanie zaledwie 20 g niektórych filamentów w małym, niewentylowanym pomieszczeniu może narazić użytkownika na niebezpieczne stężenia wielu toksycznych LZO o właściwościach rakotwórczych, w tym aldehydu octowego, 1,4-dioksanu i ftalanu bis(2-etyloheksylu) (*bis(2-ethylhexyl) phthalate* – DEHP). W pracy Stefaniaka i wsp. [16] wykazano, że wszystkie kategorie procesów drukowania przestrzennego, z wyjątkiem tych wykorzystujących surowce metaliczne, uwalniały związki organiczne, w tym (ale nie wyłącznie) substancje drażniące drogi oddechowe (toluen, ksyleny), astmagenne (metakrylan metylu, styren) i rakotwórcze (benzen, formaldehyd, aldehyd octowy).

Różnice wskazane przez Romanowskiego i wsp. [14] w publikowanych pracach badawczych obejmują identyfikację głównych związków chemicznych charakterystycznych dla danego filamentu. Podczas drukowania z ABS i polistyrenu wysokoudarowego (*high impact polystyrene* – HIPS) w pracach poddanych przeglądowi najczęściej wykrywany był styren (w ilości 12–113 µg/min w zależności od marki filamentu i używanej drukarki). W przypadku PLA był to metakrylan metylu lub dimer kwasu akrylowego, ale w próbkach identyfikowano też aceton, etanol, laktyd, kwas octowy, 2-butanon i acetaldehyd. Przy użyciu filamentów nylonowych opisywano głównie emisje kaprolaktamu i glikolu propylenowego.

Wojnowski i wsp. [17] potwierdzają rozbieżności w zgłaszanym składzie mieszaniny substancji lotnych emitowanych podczas druku 3D (np. substancji pierwotnej). W przypadku PLA jako związek dominujący jest wskazywany metakrylan metylu, alkohol izopropylowy, a w innych źródłach – toluen. Według tych autorów [17] rozbieżności mogą wynikać ze sposobów pobierania próbek, dlatego zaproponowali zastosowanie metody analizy bezpośredniej, tj. spektrometrii mas z bezpośrednim wtryskiem (*direct injection mass spectrometry* – DI-MS), do monitorowania emisji substancji lotnych w czasie rzeczywistym. Umożliwiło to uzyskanie szczegółowych profili emisji substancji lotnych (laktyd, aldehyd octowy, jon $(C_3H_3O)^+$, kwas octowy i 2-butanon) podczas druku z PLA w odniesieniu zarówno do temperatury, jak i czasu trwania druku. Charakterystyka emisji z PLA ulega zmianie po osiągnięciu temperatury topnienia laktydu, a następnie ponownie po osiągnięciu temperatury topnienia PLA. Całkowite stężenie sumy LZO oszacowano jako podwyższone, a określone substancje, takie jak toluen i formaldehyd (odpowiednio $0,56 \pm 0,1$ mg/m³ i $0,23 \pm 0,034$ mg/m³), zmierzono w wysokim stężeniu w porównaniu z zaleceniami dotyczącymi jakości powietrza w pomieszczeniach [17].

Zastosowanie metod bezpośrednich może się więc przyczynić do zrozumienia procesów tworzenia i emisji poszczególnych substancji chemicznych podczas procesu druku. Ustalenie profilu emisji LZO uwalnianych podczas modelowania osadzania topionego w druku 3D przy użyciu filamentów polimerowych jest ważne pod względem zarówno zrozumienia procesów zachodzących podczas degradacji termicznej tworzyw termoplastycznych, jak i oceny narażenia użytkownika na potencjalnie szkodliwe substancje lotne.

Parametry wpływające na poziom emisji substancji chemicznych i cząstek stałych

Wpływ na ilość i skład emisji LZO może mieć materiał stosowanego do druku filamentu, jego dodatki, marka, kolor, a nawet partia [14]. Wybór materiałów nadających się do druku jest nadal ograniczony ze względu na wymagania drukowania, takie jak reologia, temperatura topnienia i inne właściwości fizyczne. W technologii FDM są szeroko stosowane polimery o niskich temperaturach topnienia i odpowiedniej lepkości, jednak często powodują one niezadowalające właściwości mechaniczne i chemiczne produktów końcowych. Wraz z rosnącym rynkiem konsumenckim tanich drukarek i długopisów drukujących rozwija się również rynek specjalistycznych filamentów z dodatkami, takimi

jak nieorganiczne barwniki, cząstki metali, nanomateriały, zawierające metale środki zmniejszające palność, przeciwutleniające, stabilizatory cieplne i katalizatory.

Wdychanie metali osadzonych na cząstkach stałych może stanowić zagrożenie dla zdrowia w zależności zarówno od metalu, jak i wchłoniętej dawki. Niewiele jest jednak doniesień na temat obecności, specjacji i źródła metali w emisjach oraz ich wpływu na procesy emisji oraz toksykologiczne implikacje emisji generowanych przez drukarki 3D. Według Łomnickiego [18] emisje związków organicznych z popularnych polimerów obejmują produkty degradacji termicznej, które wynikają bezpośrednio ze szkieletu polimeru. W celu uzyskania różnych właściwości estetycznych i strukturalnych wiele filamentów do drukarek 3D zawiera dodatki, które mogą wpływać na emisję LZO, lub nieprzereagowane inicjatory polimeryzacji. Dodatki do podstawowego filamentu zmieniają poziom i skład emitowanych substancji chemicznych oraz cząstek stałych. Dwa z 3 filamentów zawierających nanorurki węglowe emitowały związki, które nie były wcześniej identyfikowane w przypadku filamentów PLA i poliwęglanu bez dodatków. Obecność nanorurek węglowych w filamencie ABS obniżała z kolei całkowitą emisję LZO, ale zwiększała emisję bardziej toksycznych związków, takich jak alfa-metylostyren.

Jak ważne jest zwrócenie uwagi na dodatki do filamentów, potwierdzają badania Pottera i wsp. [15]. Zastosowanie PLA z dodatkiem metali powodowało emisję głównie laktydu, aldehydu octowego i 1-chlorododekanu. Badacze uznali obecność cząstek metalu w filamencie za możliwą przyczynę zwiększonej emisji sumy LZO. Wykorzystanie filamentu z cząstkami stali nierdzewnej charakteryzowało się 3-krotnym wzrostem emisji całkowitej zawartości LZO w porównaniu z cząstkami miedzi i brązu. Ponadto filamenty z cząstkami metalu lub nanorurkami węglowymi zawierały także inne nieujawnione przez producentów dodatki, które znacząco wpływały na emisję w fazie gazowej.

Dodawane do celu modyfikacji cech funkcjonalnych i estetycznych drukowanych obiektów składniki, takie jak cząstki metaliczne, stają się coraz popularniejsze [19]. Według Wade i wsp. [20] postęp w dziedzinie drukowania polimerów pozwala obecnie na dodawanie metali do surowców termoplastycznych do 80–90% ich masy. Cząstki związane z dodatkiem metali nie są chemicznie związane z polimerem z tworzywa sztucznego, co oznacza, że mogą potencjalnie migrować i stawać się biodostępne. Według Zhanga i wsp. [3] metale, które przenoszą się z tzw. dodatków do filamentów do cząstek

stałych emitowanych podczas druku, mogą zwiększać ryzyko narażenia.

Ryzyko kontaktu z metalami może wynikać z różnych dróg narażenia, tj. poprzez wdychanie, spożycie i kontakt ze skórą (np. filenty z dodatkiem miedzi i brązu). Analiza składu metali (i metaloidów) w surowych filamentach oraz w cząstkach emitowanych podczas drukowania wykazała, że niektóre z nich (np. krzem) cechowały się tendencją do wyższych współczynników podziału z filamentów do emitowanych cząstek. Proszek z brązu i stali nierdzewnej dodany do włókien kompozytowych rzadziej przenosił się z filamentu do cząstek. W przypadkach, gdy np. bor, arsen, mangan czy ołów były wykrywane tylko w cząstkach, wskazywano na zewnętrzne źródła emisji, takie jak drukarki. W emitowanych cząstkach wykryto metale ciężkie budzące obawy zdrowotne, chociaż ich szacowane stężenia w powietrzu były poniżej norm jakości powietrza i narażenia zawodowego.

Zhang i wsp. [2] w pracy przeglądowej obejmującej ponad 100 artykułów z lat 2015–2022 wskazali na różnice w emisji cząstek dla różnych filamentów (PLA, ABS, *poly(vinyl alcohol)* – PVA, laywood, HIPS i in.). Największą emisją i średnią wielkością cząstek charakteryzował się materiał ABS, zaś dla PLA odnotowano najmniejszą emisję oraz najmniejszą średnią wielkość cząstek. Średni współczynnik emisji dla ABS, PLA i innych filamentów (średnia dla 20 pozostałych materiałów) wynosiły, odpowiednio, $2,2 \times 10^{10}$, $6,0 \times 10^8$ i $3,9 \times 10^9$ cząstek/min.

Geometryczna średnia średnic cząstek dla ABS wynosiła 28,0–35,0 nm, dla PLA – 23,8–29,2 nm, a dla pozostałych materiałów – 24,9–31,8 nm. Stwierdzono również, że filenty z metalicznymi dodatkami emitują cząstki o mniejszych rozmiarach. W pracy Tanga [21] ocenione różnice w emisji cząstek sięgały 2 rzędów wielkości między różnymi filamentami.

Zisook i wsp. [22] identyfikowali związki potencjalnie niebezpieczne podczas druku przy użyciu filamentu akrylonitrylo-butadieno-styrenu w stężeniach znacznie poniżej limitów narażenia zawodowego (*occupational exposure limit* – OEL), podczas gdy nanocząstki wytwarzane były w stężeniu ok. 12 tys. cząstek na centymetr sześcienny powyżej tła. Badacze scharakteryzowali skład cząstek, wnioskując, że zidentyfikowane metale pochodziły zarówno z bazowego materiału filamentu, jak i drukarki (udział w emisji oscylował w zakresie 44–100% w zależności od marki drukarki i użytego do druku materiału). Metale alkaliczne i zasadowe o wyższych współczynnikach podziału prawdopodobnie wynikały z obecności nieznanych związków metali dodawanych do filamentów, które potencjalnie służyły

jako prekursorzy tworzenia cząstek. Stal nierdzewna i brąz, mimo wyższych ułamków wagowych w surowych filamentach, wykazywały niskie współczynniki podziału i były mniej podatne na aerolizację i uwalnianie podczas drukowania. Nie wykazano przekroczeń zawodowych normatywów higienicznych na metale, ale zwrócono uwagę, że na skutek ich obecności całkowite stężenie wdychanego pyłu frakcji PM_{2,5} może być wyższe niż typowe poziomy w pomieszczeniach i normy jakości powietrza.

Ze względu na brak znormalizowanej metody pomiaru Zhang i wsp. [2] zwracali uwagę na niespójność danych dotyczących stężenia cząstek i rozkładu ich wielkości. Badacze ocenili, że temperatura dyszy drukującej wpływała wykładniczo na emisję cząstek w przypadku wykorzystania do druku filamentów PLA i ABS, które mogą emitować bardziej kondensowalne średnio lotne związki organiczne. W przypadku filamentów, takich jak *styrene-free copolyester* (CP), CP-węgiel (*carbon fiber-filled styrene-free copolyester* – CARBON-CP), laywood i nylon, emitujących mniejszą ilość tych związków współczynniki wzrostu emisji cząstek były stosunkowo niskie. Parametry materiałów stosowanych do druku, np. gęstość wypełnienia, wpływały na emisję cząstek, podobnie jak zmiana wilgotności i temperatury w komorze [2].

Znaczny wpływ na poziom emisji ma również wybór drukarki lub zadane parametry drukowania, takie jak temperatura wytłaczania, temperatura złoża, częstotliwość wykonywania wydruków (gromadzenie materiału w dyszy), zużycie dyszy, a nawet jej rozmiar [14]. Wpływ ustawionych parametrów drukowania zarówno na ilość, jak i rodzaj emitowanych substancji potwierdzili Dostatni i wsp. [23]. Porównali oni wyniki emisji LZO z komory drukarki z wynikami analiz przeprowadzonych dla tych samych materiałów w warunkach laboratoryjnych przez proste ogrzewanie i stwierdzili, że powstałe różnice mogą wynikać ze specjalnych warunków w bloku grzejnym i dyszy drukarki 3D. Chýlek i wsp. [24] wskazali natomiast, że parametry konstrukcyjne drukarki, takie jak średnica dyszy, nie mogą być pomijane jako czynnik wpływający na emisję cząstek podczas druku 3D. Ponadto szybkie zmiany termodynamiczne, w tym bardzo szybki wzrost temperatury i ciśnienia, mogą prowadzić do zmian w składzie substancji chemicznych powstających w procesie [23]. Zmiany temperatury ogrzewania materiału mogą wpływać na termiczną depolimeryzację podstawowego składnika, utlenianie dodatków materiałowych lub uwalnianie plastifikatorów [25,26].

Kluczowym parametrem zapewniającym pomyślne wykonanie druku jest temperatura wylączarki, ale jest ona także jednym z głównych czynników powodujących emisję, ponieważ w wyniku termicznej degradacji polimeru tworzą się szkodliwe zanieczyszczenia (np. najdrobniejsze cząstki). Według autorów większości prac zwiększenie temperatury wylączarki dla danego filamentu zwiększa emisję cząstek. Tang i Seeger [27] sugerowali, że wzrost temperatury zaledwie o 5°C podnosi poziom emisji cząstek, dlatego jej ustawienie jest głównym parametrem badania i wzajemnego porównywania danych dotyczących emisji. W kolejnej pracy Tang i wsp. [21] stwierdzili jednak znaczne odchylenia rzeczywistej temperatury wylączarki od ustawionej, zadanej temperatury dla różnych modeli drukarek. Drukowanie tych samych filamentów przy użyciu 3 różnych modeli drukarek i identycznej ustawionej temperatury wylączarki powodowało różnice w emisji cząstek o ok. 2 rzędy wielkości. Dlatego autorzy sugerują odniesienie zmierzonych danych emisji do rzeczywistej temperatury wylączarki.

Toksyczność materiałów wykorzystywanych w technologii FDM

Do tej pory opublikowano zaledwie kilka badań *in vitro* i *in vivo* dotyczących toksyczności materiałów wykorzystywanych w technologiach przyrostowych [28]. Dowiedziono, że ABS, który wymaga wyższej temperatury topnienia (250–280°C), emituje więcej cząstek niż filamenty wykonane z PLA, które topią się w niższej temperaturze (200–220°C) [29]. Toksyczność tych filamentów zbadano na ludzkich komórkach układu oddechowego i komórkach odpornościowych szczura. Wykazano, że zarówno ABS, jak i PLA wpływają negatywnie na przeżywalność komórek.

W badaniach Farcasa i wsp. [30] oceniano toksyczność inhalacyjną z użyciem filamentu ABS w modelu *in vitro* na granicy faz powietrze–ciecz (*air-liquid interface* – ALI). Pierwotne ludzkie komórki nabłonka oskrzeli (*normal human bronchial epithelial cells* – NHBE) poddano działaniu emisji filamentów ABS w ALI. Nie zauważono istotnego wpływu ABS na integralność nabłonka ani indukcję cytotoksyczności. Już po 4 godz. narażenia odnotowano jednak zwiększone wydzielanie interleukiny IL-7, a po 24 godz. ekspozycji – znaczny wzrost markerów zapalnych (m.in. IL-13, IL-15, IFN- γ , TNF- α , IL-17A i VEGF). Wyniki te wskazują, że wzrost stężenia cytokin zapalnych jest niezależny od uszkodzenia błony komórkowej.

Pandit i wsp. [31] wykazali, że stosowanie filamentów ABS w produkcji przyrostowej może prowadzić

do toksyczności inhalacyjnej i po podaniu doustnym. Ujawniono, że większość substancji chemicznych emitowanych podczas druku 3D cechowała się wysokim poziomem wchłaniania w jelitach i potencjałem przenikania przez barierę krew–mózg. Autorzy wskazują na potrzebę dalszych badań nad opracowaniem bezpieczniejszych i biodegradowalnych materiałów do druku 3D w tej technologii.

W pracy Fanga i wsp. [32] zbadano toksyczność 3 filamentów: ABS, TPU i PETG. Wyemitowane przez 45 min lub 90 min cząstki wykorzystano do 24-godz. narażenia ludzkich komórek nabłonka pęcherzyków płucnych (A549) w ALI. W przypadku zarówno ABS, jak i PETG cząstki zbierane przez 45 min pracy wykazały większą toksyczność w porównaniu z cząstkami zbieranymi przez 90 min pracy. Najwyższą toksyczność dla cząstek zebranych podczas 90 min pracy wykazał ABS. Ponadto liczba emitowanych cząstek była największa w fazie wstępnego nagrzewania, a następnie spadała w trakcie drukowania, co podkreśla potrzebę wdrożenia środków bezpieczeństwa podczas procesu drukowania 3D szczególnie w fazie nagrzewania. Co więcej, najwyższa toksyczność ABS zwraca uwagę na potrzebę zachowania niezbędnych środków ostrożności podczas pracy z tym filamentem.

Wcześniejsze badania emisji substancji chemicznych i cząstek drobnych podczas druku 3D w badanych próbkach powietrza [33] wykazały obecność estrów kwasu ftalowego (*phthalate acid esters* – PAE), m.in. ftalanu dimetylu (*dimethyl phthalate* – DMP), ftalanu dietylu (*diethyl phthalate* – DEP), ftalanu dibutyli (*dibutyl phthalate* – DBP) i DEHP. W próbkach, które pobierano w trakcie drukowania z wykorzystaniem filamentu PETG, wykryto ftalan di-*n*-oktylu (*di-n-octyl phthalate* – DNOP). Biomonitoring narażenia zawodowego na ftalany jest bardzo potrzebny ze względu na niedostateczną wiedzę na temat poziomów narażenia w miejscu pracy i związanych z tym zagrożeń dla zdrowia pracownika [1].

Narażenie użytkownika na plastyfikatory następuje różnymi drogami – oddechową, doustną i przez skórę. Ekspozycja na plastyfikatory w świetle dostępnych badań epidemiologicznych i najnowszych prac eksperymentalnych wiąże się z wysokim ryzykiem chorób układu naczyniowego, rozwoju nadciśnienia tętniczego i miażdżycy u dorosłych lub problemów kardiologicznych i zaburzeń metabolicznych u dzieci [34]. Ftalan bis(2-etyloheksylu) jest sklasyfikowany jako najbardziej niebezpieczny w kat. 1 ED, czyli w kategorii substancji, dla których udowodniono działanie zaburzające czynność układu hormonalnego [tzw. substancje

endokrynnie czynne (*endocrine disruptors* – EDs)]. Niebezpieczny jest wpływ plastyfikatorów (wspomniany DEHP) na układ wydzielniczy, w szczególności zaburzający pracę układu hormonalnego, a tym samym spadek możliwości reprodukcyjnych [35,36].

Trasande i wsp. [37] w populacyjnych badaniach kohortowych wykazali, że śmiertelność z przyczyn sercowo-naczyniowych była istotnie zwiększona w przypadku głównego metabolitu DEHP, tj. ftalanu mono-(2-etylo-5-oksoheksylu). Mediana wieku badanej populacji w Stanach Zjednoczonych (N = 5303) wyniosła 56,6 roku.

Liu i wsp. [38] otrzymali bardzo niepokojące wyniki badań *in vitro* przedstawiające działanie 2 związków, DEHP i DNOP, które indukowały uszkodzenia w komórkach rakowych wątroby (HepG2). Powodowały one stres oksydacyjny za pośrednictwem mitochondriów, następowało hamowanie szlaku Nrf2 (jądrowy czynnik transkrypcyjny Nrf2 jest regulatorem mitochondriów, reguluje mitochondrialny sygnał redoks i inicjację śmierci komórki [39]), mechanizmu biogenezy mitochondriów, co prowadziło do nadmiernej autofagii komórek i w efekcie do ich obumierania.

Poitou i wsp. [40] przeprowadzili badania cytotoksyczności 3 plastyfikatorów na ludzkie komórki śródbłonka mikronaczyniowego (HMEC-1). Badali oni wpływ – pojedynczy lub łączny – DEHP, ftalanu diizononylu (*diisononyl phthalate* – DINP) i tereftalanu bis(2-etyloheksylu) (*bis(2-ethylhexyl) terephthalate* – DEHT). Plastyfikatory DEHP i DINP indukowały dysfunkcję śródbłonka poprzez zaburzenia oddychania mitochondrialnego związane ze zmniejszeniem produkcji ATP. Tereftalan bis(2-etyloheksylu) nie wykazywał żadnej cytotoksyczności, nie wpływał na liczbę żywych komórek ani nie powodował zmian zawartości całkowitego glutationu w komórkach, tj. nie wywoływał stresu oksydacyjnego. Badacze ci wykazali, że w komórkach endotelium zachodzi mechanizm tzw. adaptacji do wywoływanego plastyfikatorami stresu komórkowego, co w efekcie skutkuje zmianami metabolicznymi i przeprogramowaniem mitochondriów, aby jak najskuteczniej utrzymać niezaburzone procesy w komórkach poddanych narażeniu.

Trzeba pamiętać, że w przypadku nanocząstek droga oddechowa jest jedną z ważniejszych dróg narażenia. Shi i wsp. [41] w badaniach na ludzkich komórkach płuc A549 wykazali łączną toksyczność nanocząstek polistyrenu i estrów ftalanów, w tym DEHP i DBP. Zmniejszenie toksyczności dla związku DBP było wynikiem adsorpcji na cząstkach tworzyw sztucznych, co prowadziło do zmniejszenia biodostępności samego DBP. W przypadku jednoczesnej ekspozycji nanoplastiku w stężeniu

20 µg/ml zwiększało żywotność komórek narażonych na DEHP czy DBP, a toksyczność DEHP była większa niż DBP, podczas gdy narażenie komórek płuc na nanoplastik w stężeniu 200 µg/ml wyraźnie zmniejszało ich żywotność. Znornalizowane, w stosunku do kontroli, odpowiedzi w komórkach A549 na kombinacje PAE i nanoplastik pokazały, że pojedyncza ekspozycja na nanocząstki DBP lub DEHP zmniejsza żywotność komórek, prowadzi do aktywacji stresu oksydacyjnego i aktywuje markery zapalenia. Podobnie jak DEHP, DBP podlega rygorystycznym przepisom i wg Scientific Committee on Occupational Exposure Limits (SCOEL) dopuszczalny poziom narażenia zawodowego oscyluje na poziomie 580 µg/m³ w ciągu TWA-8 godz. (czasowej średniej ważonej).

Warto zwrócić uwagę, że podczas druku 3D z wykorzystaniem filamentu ABS oprócz wspomnianych ftalanów są emitowane takie związki organiczne jak bisfenol A (*bisphenol A* – BPA) [29]. Jest to dodatek do tworzyw sztucznych stosowany jako plastyfikator i przeciwutleniacz. Do najczęściej obserwowanych skutków zdrowotnych narażenia na BPA można zaliczyć podrażnienie skóry, oczu i dróg oddechowych oraz uszkodzenie oczu [29]. Ponadto naukowcy podkreślają, że ekspozycja na BPA przyczynia się do zaburzeń endokrynologicznych, immunosupresji i zwiększonego ryzyka raka piersi [42]. U kobiet BPA może powodować zespół metaboliczny, otyłość, cukrzycę, nowotwory jajnika, przedwczesne dojrzewanie, zaburzenia w rozwoju narządów rozrodczych, a także trudności w zajściu w ciążę i jej utrzymaniu oraz zespół policystycznych jajników [43]. U mężczyzn wpływa on na jakość nasienia [44], a długotrwałe narażenie może zwiększać ryzyko raka prostaty [45]. Co więcej, od 2016 r. w Unii Europejskiej BPA jest przypisany do kategorii substancji reprotoksycznych 1B, czyli wpływających na płodność. Biorąc to pod uwagę, należy zachować szczególną uwagę podczas pracy z filamentem ABS.

W licznych badaniach emisji cząstek i substancji chemicznych podczas druku 3D wykazano obecność w powietrzu cząstek metali o średnicy <100 nm w skupiskach lub w nanoskali [5]. Udokumentowano obecność takich pierwiastków, jak Co, Fe, Cr, S, Ni, Si, Mg, Cl, Ca, Na i Al. Karty charakterystyki nie uwzględniają obecności cząstek metali – jak wspomniano przypuszcza się, że są to dodatki i barwniki do filamentów. W badaniach dotyczących ultradrobnych cząstek uwalnianych podczas drukowania 3D wykryto obecność metali, których działanie np. na układy odpornościowy

lub oddechowy człowieka jest potencjalnie szkodliwe (chrom i nikiel). W badaniach koncentrowano się na potencjale narażenia nanocząstek, które pokonując barierę powietrze–płuca, krew–mózg czy szlak nos–mózg, uzyskują dostęp do układów naczyniowego lub nerwowego bądź zalegają wychwycone w układzie siateczkowo–śródbłonkowym ludzkiego organizmu [46].

Wang i wsp. [47] przeprowadzili badania na śródbłonkowej linii komórek żyły pępowinowej (*human umbilical vein endothelial cells* – HUVECs), oceniając cytotoxyczność nanocząstek kobaltu (Co-NPs) o średnicy 30 nm. Komórki poddane narażeniu na Co-NPs cechowały się niezwykle wysokimi stężeniami cytokin zapalnych IL-1 β , IL-6 i TNF- α . Stwierdzono ok. 50% spadek żywotności komórek eksponowanych na Co-NPs w stężeniu 400 $\mu\text{g}/\text{ml}$ przez 24 godz. oraz wzrost stężenia wewnątrzkomórkowych reaktywnych form tlenu (RFT).

Schumacher i wsp. [48] badali nanocząstki chromu Cr(III) i Cr(VI), wykorzystując linię komórkową ludzkich keratynocytów (HaCaT) oraz A549. Badacze przedstawili profile toksyczności dla użytych związków chromu, które wskazywały na wyższą toksyczność i genotoksyczność Cr(VI) w porównaniu z Cr(III).

Chakraborty i wsp. [49] przedstawili wyniki prac, w których nanocząstki Cr powodowały poważną toksyczność komórkową w pęcherzykach płuc. Ponadto wyniki testów kometowych wskazywały na uszkodzenia DNA i generowanie RFT. Gromadzące się w wątrobie, płucach i nerkach Cr-NPs powodowały uszkodzenia komórkowe organów, zaburzając równowagę antyoksydacyjną i wywołując liczne zmiany strukturalne w komórkach.

Bauer i wsp. [50] przebadali stosowany czasami stop kobaltowo-chromowy (CoCr) i jednoznacznie wykazali, że wpływał on apoptotycznie w sposób zależny od stężenia i czasu na chondrocyty stawowe. Narażenie ludzkich komórek na jony Co²⁺ i Cr²⁺ powodowało uwalnianie cytokin prozapalnych, które zaburzały ich aktywność metaboliczną i proliferację.

Singh i wsp. [51] zbadali toksyczność filamentów PLA i PLA z dodatkami, takimi jak nanorurki węglowe, miedź i stal. Wykorzystując komórki A549, po narażeniu na filamenty z dodatkiem miedzi zaobserwowali bardziej nasilone zmiany prowadzące do stresu siateczki śródplazmatycznej i zaburzeń metabolicznych oraz powodujące wyższą śmiertelność komórek. Co więcej, odnotowano zmiany w składzie lipidów błony komórkowej, a profile biochemiczne wykazały zmiany metabolizmu błon i lipoprotein podobne do tych, które powstają podczas rozwijania oporności na leki. Autorzy

sugerują zachowanie ostrożności podczas wykorzystywania w druku 3D filamentów z dodatkami metali.

Ocena ryzyka wynikającego z prowadzenia w środowisku pracy procesów drukowania w technologii FFF/FDM nie jest zadaniem prostym i wymaga holistycznego podejścia do zagadnienia. Próby przeprowadzenia takiej oceny podjęli m.in. Antić i wsp. [4] zgodnie z metodologią Kinneya. Zasugerowali oni podjęcie pewnych środków bezpieczeństwa, takich jak umieszczenie drukarki w obudowie i w wentylowanych pomieszczeniach lub stosowanie najniższej możliwej temperatury drukowania w celu zmniejszenia ilości odparowywanych substancji. Viitanen i wsp. [52] wskazali na dobrą skuteczność obudowy wraz z podłączonym odciągami. Tedla i Rogers [19] sugerowali stosowanie niższych temperatur druku dla filamentów, głównie z wypełnieniem metalowym. Potter i wsp. [15] zalecili sprawdzanie stosowanych dodatków do filamentów ze względu na ich wpływ na emisję LZO podczas drukowania 3D.

Ponadto wielu autorów podkreśla, że należy zachować szczególną ostrożność w pomieszczeniach, w których pracuje wiele maszyn jednocześnie, szczególnie w tych słabo wentylowanych lub bez systemu filtracji cząstek stałych [53].

Pojawiają się także propozycje zastosowania substytucji wykorzystywanych do druku materiałów. Wojnowski i wsp. [54] sugerują np. rozważenie nylonu lub PETG jako alternatywy do ABS w zastosowaniach FFF na poziomie konsumenckim. Drukowane elementy wykonane z nylonu lub PETG cechują się właściwościami mechanicznymi podobnymi do tych wykonanych z ABS, a jednocześnie całkowita emisja LZO podczas drukowania z użyciem obu tych filamentów była o ponad rząd wielkości niższa niż w przypadku ABS, w którym profil emisji był zdominowany przez styren (do 25 $\mu\text{g}/\text{g}$ wydrukowanego obiektu).

Karwasz i wsp. [7,8] sugerowali stosowanie środków zmniejszających ryzyko wdychania przez operatorów substancji chemicznych stwarzających zagrożenie, przede wszystkim prawidłowo zaprojektowanych i użytkowanych systemów mechanicznej wentylacji wywiewnej w celu usunięcia zanieczyszczeń na zewnątrz pomieszczenia/budynku, a także stosowanie wielostopniowych układów filtracji powietrza (wysokoskutecznych filtrów HEPA, filtrów węglowych) w celu wychwytywania i późniejszej eliminacji substancji zanieczyszczających.

Brak lub nieprawidłowe zaprojektowanie i kontrola systemów mechanicznej wentylacji na stanowiskach pracy z drukiem 3D może prowadzić do wzrostu stężenia cząstek

i substancji chemicznych w pomieszczeniach. Van Der Walt i wsp. [55] wykazali znaczący wzrost liczby cząstek o wielkości 0,01–1,00 μm podczas fazy natryskiwania spoiwa poli(metakrylanem metylu) (PMMA). Wartość maksymalna stężenia cząstek wynosiła $5,52 \times 10^4$ cząstek/ cm^3 . Stwierdzone przyrosty stężenia cząstek można przypisać konkretnym zdarzeniom podczas druku 3D i nieprawidłowej pracy systemu wentylacji mechanicznej. W celu bezpośredniego zabezpieczenia operatorów przed zagrożeniami substancjami chemicznymi w środowisku pracy druku 3D stosuje się również środki ochrony indywidualnej, m.in. maski i półmaski z filtrami. Również Manoj i wsp. [56] sugerują zastosowanie odpowiednich systemów filtracji powietrza opartych o działanie filtrów wysokoskutecznych.

Aby drukowanie było bezpieczne, należy kontrolować reakcje chemiczne i związaną z nimi emisję już na etapach produkcyjnych [57]. Hossaini wsp. [58] proponują zarówno przyjęcie bezpieczniejszych praktyk operacyjnych, jak i opracowanie ram regulacyjnych dla obiektów i producentów sprzętu drukującego oraz poszukiwanie lepszych technologii minimalizujących szkodliwe emisje podczas drukowania przestrzennego. Tang [21] sugeruje etykietowanie filamentów niskoemisyjnych specjalnymi etykietami na wzór niemieckiego oznaczenia Blue Angel.

Podjęmowane są też wysiłki w celu opracowania systemów, które będą usuwać zanieczyszczenia u źródła. Przykładem jest nisko kosztowy system odciążu zaproponowany przez Dunna i wsp. [59]. Z kolei Zhang i wsp. [2] zwrócili uwagę na wysoką skuteczność współdziałania mechanicznej wentylacji ogólnej i miejscowej podczas prowadzenia procesu druku 3D metodą FDM. Prowadzone w tym zakresie badania mogą przynieść korzyści badaczom, organom regulacyjnym i praktykom branżowym w zrozumieniu i pogłębianiu wiedzy na temat zagrożeń dla zdrowia, bezpieczniejszych praktyk i technologii w AM [58].

WNIOSKI

Zrozumienie procesu emisji i narażenia na cząstki stałe oraz związki chemiczne emitowane podczas druku 3D jest niezbędne do zapewnienia odpowiednich warunków bezpieczeństwa i higieny pracy. Z przeprowadzonego przeglądu literatury z ostatnich 4 lat wynika, że coraz więcej wiadomo na temat parametrów wpływających na emisję szkodliwych czynników chemicznych i pyłowych w procesie druku 3D. Jest to nie tylko stosowany filament (jego skład chemiczny) i wykorzystywana

w procesie drukarka 3D (np. średnica dyszy), ale również zadane parametry prowadzenia procesu (m.in. temperatura wytłaczarki i stołu roboczego). Dowiedziono, że dodatki do bazowego filamentu w technologii FDM zmieniają poziom i skład emitowanych substancji chemicznych i cząstek stałych. Ich liczba zmienia się w czasie trwania procesu, przy czym jest ona największa w fazie wstępnego nagrzewania i spada w trakcie drukowania. Dlatego ważne jest podawanie pełnych informacji na temat składu filamentu ze wskazaniem udziału procentowego dodatków. Zasadne jest umożliwienie doboru mniej emisyjnych materiałów do druku 3D przede wszystkim przedsiębiorstwom, w których wykorzystuje się technologię wytwarzania addytywnego z uwagi na ochronę operatorów drukarek i zapewnienie bezpiecznych warunków pracy.

Aby było to jednak możliwe, konieczne jest wypracowanie zharmonizowanej metody monitorowania emisji i oceny narażenia, która ułatwi porównywanie wyników badań. Metoda ta powinna uwzględniać nie tylko jednakowy sposób pobierania próbek do badań i przeliczania uzyskanych wyników, ale też ustawienia poszczególnych parametrów drukarki, które mogą wpływać na emisję szkodliwych czynników.

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury niezbędne wydaje się zapewnienie pracownikom odpowiednich środków bezpieczeństwa, takich jak umieszczenie drukarki w obudowie i wentylowanych pomieszczeniach oraz stosowanie najniższej możliwej temperatury drukowania. W celu zminimalizowania narażenia na cząstki stałe i substancje chemiczne konieczne jest stosowanie skutecznej mechanicznej wentylacji miejscowej przy źródle emisji zanieczyszczeń powietrza oraz wentylacji pomieszczeń, w których prowadzony jest proces. Projektanci stanowisk pracy związanych z drukiem 3D powinni rozważyć, jeśli jest to możliwe, hermetyzację procesu oraz wykorzystanie wielostopniowych systemów oczyszczania powietrza opartych na filtrach wysoko skutecznych i węglowych. Istotnym rozwiązaniem dla użytkowników druku byłoby również wskazanie bezpiecznych, tj. mniej toksycznych substytutów (zamienników), które mogą być wykorzystane w druku przyrostowym. Dotyczy to zarówno filamentów (przykład zastąpienia ABS przez PETG), jak i ich składników, co jest możliwe na etapie produkcji materiałów do druku. Przykładem takiego komponentu może być nieortoftalanowy odpowiednik DEHP – DEHT, który jest obecnie przedmiotem badań w wielu ośrodkach na świecie i wypiera szkodliwe plastyfikatory, zwiększając swoje udziały w europejskim rynku.

Wkład autorów

Koncepcja badań: Elżbieta Dobrzyńska,
Luiza Chojnacka-Puchta

Metodyka badań: Elżbieta Dobrzyńska,
Luiza Chojnacka-Puchta, Dorota Sawicka

Zbieranie materiału: Elżbieta Dobrzyńska,
Luiza Chojnacka-Puchta, Dorota Sawicka, Piotr Sobiech,
Tomasz Jankowski, Adrian Okołowicz,
Małgorzata Szewczyńska

Interpretacja wyników: Elżbieta Dobrzyńska,
Luiza Chojnacka-Puchta, Dorota Sawicka, Piotr Sobiech,
Tomasz Jankowski, Adrian Okołowicz,
Małgorzata Szewczyńska

Piśmiennictwo: Elżbieta Dobrzyńska,
Luiza Chojnacka-Puchta

PIŚMIENNICTWO

- Dobrzyńska E, Kondej D, Kowalska J, Szewczyńska M. State of the art in additive manufacturing and its possible chemical and particle hazards-review. *Indoor Air*. 2021;31(6): 1733-1758. <https://doi.org/10.1111/ina.12853>.
- Zhang J, Chen DR, Chen SH. A review of emission characteristics and control strategies for particles emitted from 3D fused deposition modeling (FDM) printing. *Build Environ*. 2022;221:109348, <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2022.109348>.
- Zhang Q, Weber RJ, Luxton TP, Peloquin DM, Baumann EJ, Black M, Metal compositions of particle emissions from material extrusion 3D printing: Emission sources and indoor exposure modeling. *Sci Total Environ*. 2023;860:160512, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160512>.
- Antić J, Mišković Ž, Mitrović R, Stamenić Z, Antelj J. The Risk assessment of 3D printing FDM technology, *Procedia Structural Integrity*. 2023;48: 274-279, <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2023.07.132>.
- Stefaniak AB, Bowers LN, Cottrell G, Erdem E, Knepp AK, Martin S, et al. Use of 3-Dimensional Printers in Educational Settings: The Need for Awareness of the Effects of Printer Temperature and Filament Type on Contaminant Releases. *J Chem Health Saf*. 2021;28(6):444-456. <https://doi.org/10.1021/acs.chas.1c00041>.
- Min K, Li Y, Wang D, Chen B, Ma M, Hu L, et al. 3D Printing-Induced Fine Particle and Volatile Organic Compound Emission: An Emerging Health Risk, *Environ Sci Technol Lett*. 2021; 8(8):616-625, <https://pubs.acs.org/doi/epdf/10.1021/acs.estlett.1c00311>.
- Karwasz A, Osinski F, Łukaszewski K. Pollutants Emitted from 3D Printers onto Operators. *Sustain*. 2022;14:1400. <https://doi.org/10.3390/su14031400>.
- Karwasz A, Osiński F. Analysis of Emission Solid Particles from the 3D Printing Process. In: Gapiński B, Ciszak O, Ivanov V. (eds) *Advances in Manufacturing III*. Manufacturing 2022. *Lecture Notes in Mechanical Engineering*. Springer, Cham. 2022. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-00805-4>.
- Su W-Ch, Chen Y, Xi J. Estimation of the deposition of ultrafine 3D printing particles in human tracheobronchial airways. *J Aerosol Sci*. 2020;149:105605. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2020.105605>.
- Pavlovskaja I, Martinsone Ž, Aneka K, Akūlova L, Paegle L. Emissions from 3D Printers as Occupational Environmental Pollutants. *Environ Clim Tech*. 2021;25,(1):1018–1031. <https://doi.org/10.2478/rtuect-2021-0077>.
- ANSI/CAN/UL 2904 Standard for safety, Standard Method for Testing and Assessing Particle and Chemical Emissions from 3D Printers, 2019.
- ANSI/CAN/UL 2904 Standard for safety, Standard Method for Testing and Assessing Particle and Chemical Emissions from 3D Printers, 2023.
- Pinheiro ND, Freire RT, Conrado JAM, Batista AD, Petrucci JF. Paper-based optoelectronic nose for identification of indoor air pollution caused by 3D printing thermoplastic filaments, *Anal Chim Acta*. 2021;1143:1-8, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.11.012>.
- Romanowski H, Bierka FS, Luch A, Laux P. Summary and derived Risk Assessment of 3D printing emission studies, *Atmos Environ*. 2023;294:119501 <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119501>.
- Potter PM, Al-Abed SR, Hasan F, Lomnicki SM, Influence of polymer additives on gas-phase emissions from 3D printer filaments, *Chemosphere*. 2021;279:130543, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130543>.
- Stefaniak AB, Preez SD, Du Plessis JL. Additive Manufacturing for Occupational Hygiene: A Comprehensive Review of Processes, Emissions, & Exposures, *J Toxicol Environ Health B*. 2021;24(5):173-222, <https://doi.org/10.1080/10937404.2021.1936319>.
- Wojnowski W, Kalinowska K, Majchrzak T, Zabiegała B. Real-time monitoring of the emission of volatile organic compounds from polylactide 3D printing filaments. *Sci Total Environ*. 2022;805:150181. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150181>.
- Łominicki W, VOCs and particulate matter emissions from 3D printing: Effect of filaments polymer composition and additives, *American Chemical Society Meetings and Events 2022* [cited 2023]. Available from: <https://acs.digitellinc.com/sessions/517278/view>.
- Tedla G, Rogers K. Characterization of 3D printing filaments containing metal additives and their particulate

- emissions. *Sci Total Environ.* 2023;875:162648, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162648>.
20. Wade AM, Peloquin DM, Matheson JM, Luxton TP. Dermal and oral exposure risks to heavy metals from 3D printing metal-fill thermoplastics. *Sci Total Environ.* 2023;903:166538, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166538>.
21. Tang CL, Seeger S, Röllig M. Improving the comparability of FFF-3D printing emission data by adjustment of the set extruder temperature, *Atmos Environ X.* 2023;18:100217, <https://doi.org/10.1016/j.aeoa.2023.100217>.
22. Zisook RE, Simmons BD, Vater M, Perez A, Donovan EP, Paustenbach DJ, et al. Emissions associated with operations of four different additive manufacturing or 3D printing technologies. *J Occup Environ Hyg.* 2020;17(10):464-479, <https://doi.org/10.1080/15459624.2020.1798012>.
23. Dostatni E, Osiński F, Karwasz A. Emissions of Volatile Compounds and Solids during Additive Manufacturing by the FFF Method. *Applied Sciences.* 2023;13(11):6371. <https://doi.org/10.3390/app13116371>.
24. Chýlek R, Kudela L, Pospíšil J, Šnajdárek L. Parameters Influencing the Emission of Ultrafine Particles during 3D Printing. *Int J Environ Res Public Health.* 2021;18:11670. <https://doi.org/10.3390/ijerph182111670>.
25. Tedla G, Jarabek AM, Byrley P, Boyes W, Rogers K. Human exposure to metals in consumer-focused fused filament fabrication (FFF)/ 3D printing processes. *Sci Total Environ.* 2022;(814):152622. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152622>.
26. Plessis JD, Preez SD, Stefaniak AB. Identification of effective control technologies for additive manufacturing. *J Toxicol Environ Health B Crit Rev.* 2022. 25(5):211-249. <https://doi.org/10.1080/10937404.2022.2092569>.
27. Tang CL, Seeger S. Systematic ranking of filaments regarding their particulate emissions during fused filament fabrication 3D printing by means of a proposed standard test method. *Indoor Air.* 2022;32:e13010. <https://doi.org/10.1111/ina.13010>.
28. Romanowski H, Bierkandt FS, Luch A, Laux P. Summary and derived Risk Assessment of 3D printing emission studies. *Atmos Environ.* 2023;294:119501 <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119501>.
29. Karwasz A, Osinski F. Literature review on emissions from additive manufacturing by FDM method and their impact on human health. *Management and Production Engineering Review.* MPER. 2020;11(3):65-73. <https://doi.org/10.24425/eper.2020.134933>.
30. Farcas MT, McKinney W, Coyle J, Orandle M, Mandler WK, Stefaniak AB, et al. Evaluation of Pulmonary Effects of 3-D Printer Emissions From Acrylonitrile Butadiene Styrene Using an Air-Liquid Interface Model of Primary Normal Human-Derived Bronchial Epithelial Cells. *Int J Toxicol.* 2022;41(4):312-328. <https://doi.org/10.1177/10915818221093605>.
31. Pandit S, Singh P, Sinha M, Parthasarathi R. Integrated QSAR and Adverse Outcome Pathway Analysis of Chemicals Released on 3D Printing Using Acrylonitrile Butadiene Styrene. *Chem Res Toxicol.* 2021;34(2):355-364. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.0c00274>.
32. Fang R, Mohammed AN, Yadav JS, Wang J. Cytotoxicity and Characterization of Ultrafine Particles from Desktop Three-Dimensional Printers with Multiple Filaments. *Toxics.* 2023;11(9):720. <https://doi.org/10.3390/toxics11090720>.
33. Dobrzyńska E, Kondej D, Kowalska J, Szewczyńska M. Exposure to chemical substances and particles emitted during additive manufacturing. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2022;29(26):40273-40278. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20347-2>.
34. Mariana M, Cairrao E. Phthalates Implications in the Cardiovascular System. *J Cardiovasc Dev Dis.* 2020;7(3):26. <https://doi.org/10.3390/jcdd7030026>.
35. Ma T, Zhou Y, Xia Y, Jin H, Wang B, Wu J, et al. Environmentally relevant perinatal exposure to DBP disturbs testicular development and puberty onset in male mice. *Toxicology.* 2021;459:152860. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2021.152860>.
36. Khasin LG, Della Rosa J, Petersen N, Moeller J, Kriegsfeld LJ, Lishko PV. The Impact of Di-2-Ethylhexyl Phthalate on Sperm Fertility. *Front Cell Dev Biol.* 2020;8:426. <https://doi.org/10.3389/fcell.2020.00426>.
37. Trasande L, Liu B, Bao W. Phthalates and attributable mortality: A population-based longitudinal cohort study and cost analysis. *Environ Pollut.* 2022;292(Pt A):118021. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118021>.
38. Liu H, Han W, Zhu S, Li Z, Liu C. Effect of DEHP and DnOP on mitochondrial damage and related pathways of Nrf2 and SIRT1/PGC-1 α in HepG2 cells. *Food Chem Toxicol.* 2021;158:112696. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2021.112696>.
39. Esteras N, Abramov AY. Nrf2 as a regulator of mitochondrial function: Energy metabolism and beyond. *Free Radic Biol Med.* 2022;189:136-153. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2022.07.013>.
40. Poitou K, Rogez-Florent T, Dirninger A, Corbière C, Monteil C. Effects of DEHP, DEHT and DINP Alone or in a Mixture on Cell Viability and Mitochondrial Metabolism of Endothelial Cells In Vitro. *Toxics.* 2022;10(7):373. <https://doi.org/10.3390/toxics10070373>.
41. Shi Q, Tang J, Wang L, Liu R, Giesy JP. Combined cytotoxicity of polystyrene nanoplastics and phthalate esters

- on human lung epithelial A549 cells and its mechanism. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2021;213:112041. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112041>.
42. Manzoor MF, Tariq T, Fatima B, Sahar A, Tariq F, Munir S, et al. An insight into bisphenol A, food exposure and its adverse effects on health: A review. *Front Nutr.* 2022;9:1047827. <https://doi.org/10.3389/fnut.2022.1047827>.
43. Khan NG, Correia J, Adiga D, Rai PS, Dsouza HS, Chakrabarty S, et al. A comprehensive review on the carcinogenic potential of bisphenol A: clues and evidence. *Environ Sci Pollut Res.* 2021;28:19643-19663. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13071-w>.
44. Castellini C, Totaro M, Parisi A, D'Andrea S, Lucente L, Cordeschi G, et al. Bisphenol A and Male Fertility: Myths and Realities. *Front Endocrinol (Lausanne).* 2020;11:353. <https://doi.org/10.3389/fendo.2020.00353>.
45. Bleak TC, Calaf GM. Breast and prostate glands affected by environmental substances (Review). *Oncol Rep.* 2021;45(4):20. <https://doi.org/10.3892/or.2021.7971>.
46. Chen R, Zhou R, Qiao J, Yang Y, Zhou X, Bai R, et al. Orally administered Bi₂S₃@SiO₂ core-shell nanomaterials as gastrointestinal contrast agents and their influence on gut microbiota. *Mater Today Bio.* 2021;13:100178. <https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2021.100178>.
47. Wang S, Wang C, Zhang W, Fan W, Liu F, Liu Y. Bioactive nano-selenium antagonizes cobalt nanoparticle-mediated oxidative stress via the Keap1-Nrf2-ARE signaling pathway. *J Nanopart Res.* 2022;24:16. <https://doi.org/10.1007/s11051-022-05395-6>.
48. Schumacher P, Fischer F, Sann J, Walter D, Hartwig A. Impact of Nano- and Micro-Sized Chromium(III) Particles on Cytotoxicity and Gene Expression Profiles Related to Genomic Stability in Human Keratinocytes and Alveolar Epithelial Cells. *Nanomaterials (Basel).* 2022;12(8):1294. <https://doi.org/10.3390/nano12081294>.
49. Chakraborty R, Renu K, Eladl MA, El-Sherbiny M, Elsherbini DMA, Mirza AK, et al. Mechanism of chromium-induced toxicity in lungs, liver, and kidney and their ameliorative agents. *Biomed Pharmacother.* 2022;151:113119. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2022.113119>.
50. Bauer C, Stotter C, Jeyakumar V, Niculescu-Morzea E, Simlinger B, Rodríguez Ripoll M, et al. Concentration-Dependent Effects of Cobalt and Chromium Ions on Osteoarthritic Chondrocytes. *Cartilage.* 2021;13(2_suppl):908S-919S. <https://doi.org/10.1177/1947603519889389>.
51. Singh AV, Maharjan RS, Jungnickel H, Romanowski H, Hachenberger YU, Reichardt P, et al. Evaluating particle emissions and toxicity of 3D pen printed filaments with metal nanoparticles as additives: in vitro and in silico discriminant function analysis. *ACS Sustainable Chem Eng.* 2021;9(35):11724-11737. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c02589>.
52. Viitanen AK, Kallonen K, Kukko K, Kanerva T, Saukko E, Hussein T, et al. Technical control of nanoparticle emissions from desktop 3D printing. *Indoor Air.* 2021;31(4):1061-1071. <https://doi.org/10.1111/ina.12791>.
53. Khaki S, Rio M, Marin P. Monitoring Indoor Air Quality in Additive Manufacturing environment, *Procedia CIRP.* 2020;90:455-460. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2020.01.113>.
54. Wojnowski W, Marć M, Kalinowska K, Kosmela P, Zabiegała B. Emission Profiles of Volatiles during 3D Printing with ABS, ASA, Nylon, and PETG Polymer Filaments. *Molecules.* 2022;27(12):3814. <https://doi.org/10.3390/molecules27123814>.
55. Van Der Walt S, Preez S, Plessis JL. Particle emissions and respiratory exposure to hazardous chemical substances associated with binder jetting additive manufacturing utilizing poly methyl methacrylate, *Hyg Environ Health Adv.* 2022;4:100033. <https://doi.org/10.1016/j.hea.2022.100033>.
56. Manoj A, Bhuyan M, Banik SR, Sankar MR. Review on particle emissions during fused deposition modeling of acrylonitrile butadiene styrene and polylactic acid polymers *Mater Today: Proc.* 2021;44:1375-1383. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.521>.
57. Park S, Shou W, Makatura L, Matusik W, Fu K. 3D printing of polymer composites: Materials, processes, and applications. *Matter.* 2022;5(1):43-76. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.10.018>.
58. Hossain SKM, Vega AT, Valles-Rosales D, Park YH, Kuravi S, Sohn H. Particulate suspension: a review of studies characterizing particulates and volatile organic compounds emissions during additive manufacturing processes, *Part Sci Tech.* 2023;41(3):350-360. <https://doi.org/10.1080/02726351.2022.2094301>.
59. Dunn KL, Hammond D, Menchaca K, Roth G, Dunn KH. Reducing ultrafine particulate emission from multiple 3D printers in an office environment using a prototype engineering control. *J Nanopart Res.* 2020;22:112. <https://doi.org/10.1007/s11051-020-04844-4>.