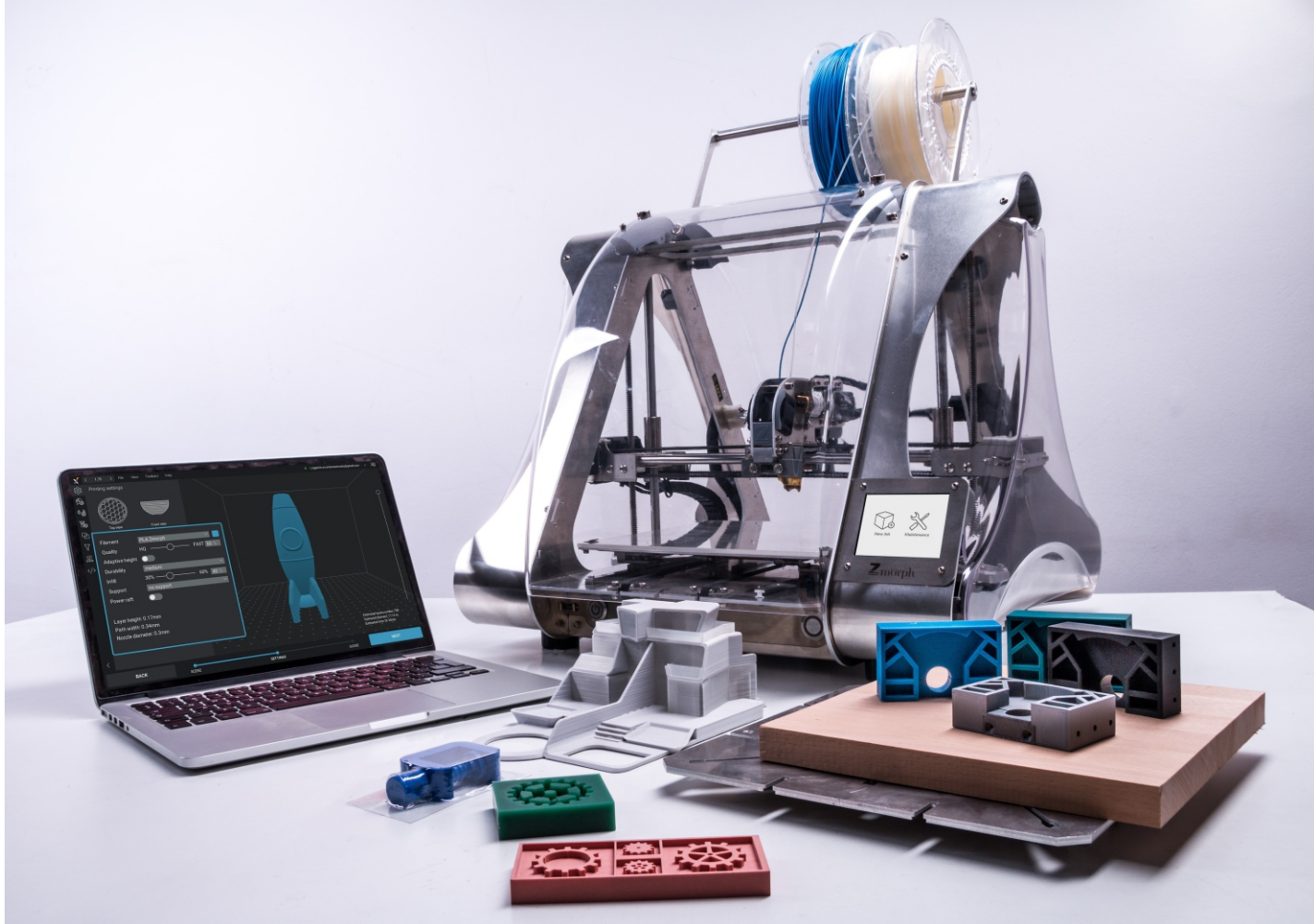


Elżbieta Dobrzyńska
Małgorzata Szewczyńska
Joanna Kowalska
Dorota Kondej

Ocena narażenia na substancje chemiczne i pyły emitowane podczas drukowania 3D

Materiały szkoleniowe



Elżbieta Dobrzyńska ■ Małgorzata Szewczyńska ■
Joanna Kowalska ■ Dorota Kondej

Ocena narażenia na substancje chemiczne i pyły emitowane podczas drukowania 3D

Materiały szkoleniowe



Warszawa, 2022

Opracowano na podstawie wyników V etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju.

Projekt nr II.PB.06 pt. Analiza zagrożeń związanych z emisją substancji chemicznych podczas drukowania przestrzennego 3D.

Koordinator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Autorzy: Elżbieta Dobrzyńska, Małgorzata Szewczyńska, Joanna Kowalska, Dorota Kondej – Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Opracowanie redakcyjne: Kamil Jach

Opracowanie graficzne: Anna Borkowska

Projekt okładki: Jolanta Maj

© Copyright by Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy
Warszawa 2022



Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa
tel. (22) 623 36 98, www.ciop.pl

Spis treści

Cel szkolenia.....	5
Wprowadzenie	6
Drukowanie przestrzenne.....	9
Potencjalne zagrożenia związane z drukiem 3D	14
Substancje chemiczne i pyły stwarzające zagrożenie w środowisku pracy operatora drukarki.....	15
<i>Emitowane substancje chemiczne</i>	18
<i>Emitowane cząstki stałe</i>	22
<i>Nanomateriały</i>	24
<i>Gazy</i>	25
<i>Rozpuszczalniki</i>	25
Ocena narażenia i ryzyka zawodowego związanego z występowaniem i stosowaniem substancji chemicznych podczas drukowania 3D.....	26
Identyfikacja zagrożeń	28
<i>Wykaz substancji stosowanych w miejscu pracy</i>	29
<i>Karty charakterystyki substancji niebezpiecznych</i>	29
<i>Oznakowanie</i>	32
<i>Pomiary identyfikacyjne</i>	33
<i>Analiza stosowanych procedur pracy</i>	33
Ocena ryzyka związanego z narażeniem na zidentyfikowane substancje chemiczne w środowisku pracy	34
<i>Ocena ryzyka inhalacyjnego na podstawie wyników pomiarów</i>	35
<i>LZO emitowane do powietrza podczas drukowania</i>	36
<i>Ocena ryzyka inhalacyjnego metodami bezpomiarowymi</i>	38
<i>Ocena ryzyka dermalnego</i>	40
<i>Ocena narażenia na cząstki stałe</i>	44
Ograniczanie ryzyka zawodowego	46
<i>Eliminacja</i>	46
<i>Substytucja</i>	46

<i>Inne przykłady substytucji</i>	48
<i>Planowanie działań ograniczających zagrożenia na etapie organizacji stanowiska pracy</i>	48
<i>Środki techniczne</i>	48
<i>Środki organizacyjne</i>	50
<i>Badania medycyny pracy</i>	52
<i>Instrukcje stanowiskowe BHP – wskazówki dla pracownika</i>	52
<i>Procedura dotycząca narażania i rozlania</i>	53
<i>Postępowanie z odpadami</i>	54
<i>Środki ochrony indywidualnej (ŚOI)</i>	54
<i>Okresowe przeglądy</i>	56
Bezpieczne drukowanie 3D – Infografika	57
Piśmiennictwo	59

Cel szkolenia

Celem szkolenia jest zdobycie wiedzy na temat zagrożeń spowodowanych występowaniem substancji chemicznych i cząstek stałych w środowisku pracy operatora / użytkownika drukarki 3D i sposobów ich ograniczania.

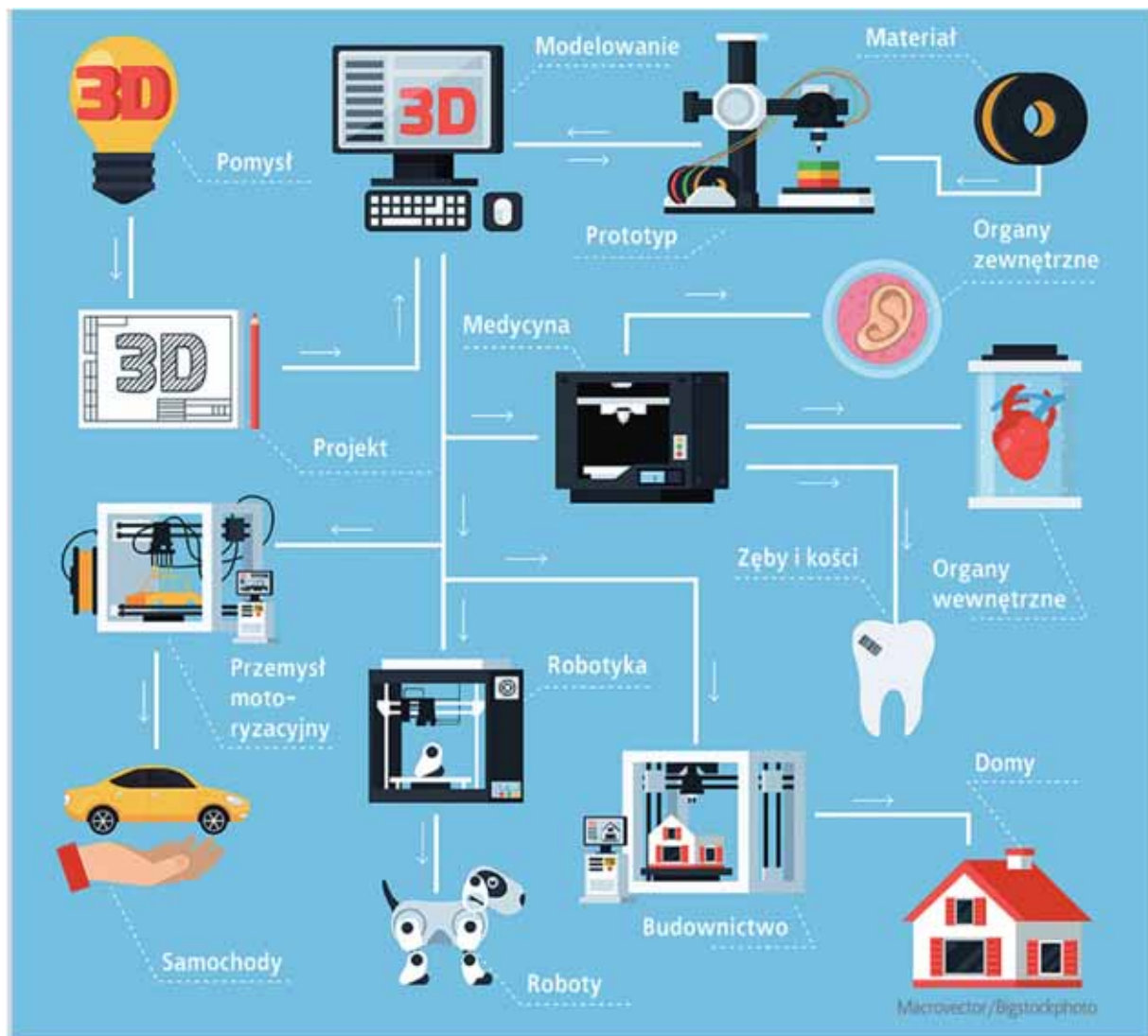
Uczestnik szkolenia zapozna się z kwestiami zdrowia i bezpieczeństwa w środowisku pracy, w którym występują i są stosowane substancje chemiczne. Pozna podstawowe zasady oceny narażenia związanego z ich występowaniem oraz podstawy ograniczania zagrożeń związanych z emisją substancji chemicznych i pyłów podczas drukowania przestrzennego.

Po zapoznaniu się z problematyką szkolenia uczestnik powinien posiadać wiedzę na temat:

- ▶ potencjalnych zagrożeń pojawiających się podczas drukowania przestrzennego,
- ▶ występujących lub stosowanych w przedsiębiorstwie substancji i mieszanin chemicznych, w tym materiałów do druku,
- ▶ właściwości stosowanych substancji chemicznych, materiałów i stopnia ich szkodliwości na zdrowie pracujących,
- ▶ źródeł emisji substancji chemicznych i cząstek stałych,
- ▶ skutków zdrowotnych / działań niepożądanych wywoływanych przez substancje chemiczne i cząstki stałe,
- ▶ ogólnych możliwości zastosowania oraz obowiązku posiadania kart charakterystyki substancji i mieszanin stwarzających zagrożenie,
- ▶ zasad oceny ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na substancje chemiczne i cząstki stałe, hierarchii stosowania środków zapobiegawczych i głównych kierunków dokonywania wyboru odpowiednich rozwiązań organizacyjnych lub technicznych w celu eliminacji lub ograniczania zagrożeń,
- ▶ dobrych praktyk bezpiecznego drukowania przestrzennego, w tym:
 - przygotowania stanowiska pracy i drukarki w sposób bezpieczny dla użytkownika,
 - właściwej obsługi urządzenia drukującego 3D,
 - zachowywania odpowiednich procedur i norm bezpieczeństwa.

Wprowadzenie

Technologie wytwarzania przyrostowego, jako istotny element rewolucji Przemysłu 4.0 i alternatywa dla tradycyjnych technologii wytwarzania, to metody addytywne, polegające na nadbudowywaniu kolejnych warstw produktu. Ponieważ technologia ta generuje niewielkie koszty początkowe i znacznie przyspiesza uruchomienie produkcji, zyskuje przewagę w produkcji jednostkowej i niskoseryjnej i tym samym, daje duże możliwości przy optymalizowaniu łańcucha dostaw. Ponadto w zastosowaniach przemysłowych druk 3D pozwala na tworzenie i wdrażanie nowych narzędzi, które przyspieszają, upraszczają i zwiększają powtarzalność procesu produkcyjnego w przedsiębiorstwach [1]. Nieograniczone możliwości druku 3D znajdują zastosowanie praktycznie w każdej dziedzinie produkcji – od tworzenia modeli koncepcyjnych, aż po wytwarzanie wysokowytrzymałych części na potrzeby lotnictwa, czy transportu. Stosowanie druku 3D w architekturze, projektowaniu i pracach badawczych, ze względu na szeroką paletę dostępnych materiałów, przynosi wiele korzyści, takich jak: skrócenie czasu wykonywania prototypów, wzrost szybkości wykrywania błędów projektowych, możliwość wielokrotnego wykonywania testów, a przy tym bardzo szybką poprawę, doskonalenie i optymalizację prototypów. Możliwa jest również produkcja części zamiennych, które mogą być wykonywane na miejscu, modyfikując w ten sposób rolę dostawców w cyklu produkcyjnym [2]. Przykłady skutecznego wykorzystania technologii druku 3D znaleźć można w medycynie, budownictwie, w przemyśle włókienniczym, meblarskim a nawet do produkcji żywności (rys. 1). Niezwykle szybki rozwój technologii wytwarzania przyrostowego pociąga za sobą również powstawanie nowych materiałów i oprogramowania. Wzrasta zakres dostępnych proszków, materiałów kompozytowych na bazie polimerów, czy też żywic. Produkowane są nowe specjalistyczne materiały antystatyczne, antybakteryjne, czy materiały inteligentne reagujące na różnice temperatury, ciśnienia lub intensywność oświetlenia. Ze względu na niezwykle dokładność odwzorowania modeli i całkowicie gładkie powierzchnie wydruków, w zastosowaniach medycznych wykorzystuje się przede wszystkim technologie, w których drukuje się za pomocą światłoczułych materiałów, choć nie brakuje również przykładów wydruków z metali np. z tytanu w stomatologii.



Rysunek 1. Przykładowe zastosowania druku przestrzennego

Należy przy tym podkreślić, że druk 3D stosowany jest obecnie zarówno przez liderów światowego rynku, jak i przez porównywalnie niewielkie firmy. Analitycy prognozują, że między 2025 a 2030 rokiem rynek drukarek 3D powiększy się do 39,24 mld dolarów z rocznym wzrostem na poziomie 13,4%. Ma to napędzać zapotrzebowanie na drukowane komponenty medyczne, prototypowanie i przedsięwzięcia rządowe. [3, 4] Eksperti wskazują jednak, że za tak szybkim rozwojem technologii wytwarzania przyrostowego nie zawsze nadążają potencjalni użytkownicy. Rozwój technologii druku to niewątpliwie ogromne możliwości dla obsługujących te urządzenia, ale też pojawiające się pytania o jego wpływ na ich zdrowie.

Rosnąca liczba producentów i klientów, różnorodność procesów, wykorzystywanie zarówno znanych, jak i nowych dla użytkownika materiałów, ale i wiedza o zagrożeniach, które mogą pojawiać się podczas druku 3D sprawia, że ocena bezpieczeństwa i higieny pracy w procesie drukowania przestrzennego jest niezwykle istotna. Nieświadomość użytkowników drukarek odnośnie do potencjalnych zagrożeń może nieść ze sobą konsekwencje zdrowotne, często nie natychmiastowe a odległe w czasie. Dlatego tak ważne jest budowanie świadomości bezpiecznej pracy z tymi urządzeniami, podnoszenie świadomości dot. zagrożeń i prowadzenie szkoleń w tym obszarze dla użytkowników, producentów i dostawców materiałów do druku przestrzennego.

Drukowanie przestrzenne

Drukowanie 3D (drukowanie przestrzenne; drukowanie trójwymiarowe – z jęz. ang. *additive manufacturing* – AM) to technika wytwarzania przyrostowego, której istotą jest produkowanie trójwymiarowych obiektów stałych (wyrobów) z pliku cyfrowego na podstawie komputerowego modelu. Wg *National Institute of Occupational Safety and Health* (NIOSH) jest to rodzina technologii wykorzystywanych do budowy obiektów (zazwyczaj warstwa po warstwie) z komputerowego pliku projektowego [5]. W konsekwencji prób ujednoczenia terminologii, w odniesieniu do wszystkich procesów wytwarzania części z modeli i materiałów 3D przyjęto termin drukowanie przestrzenne [6]. Alternatywne nazwy stosowane w literaturze to także: obróbka przyrostowa, szybkie prototypowanie, czy wytwarzanie cyfrowe.

W procesach obróbki przyrostowej, surowiec nakładany jest warstwami w kontrolowanym procesie termicznym, chemicznym lub fotochemicznym. Zasada działania drukarek 3D zależy zatem od technologii nakładania i utwardzania materiału, z którego powstają trójwymiarowe elementy [7]. Rozróżnia się następujące technologie nakładania i utwardzania materiału, w których:

- ▶ odpowiednio przygotowany materiał jest nakładany warstwowo na stół modelowy przez głowice z dyszami,
- ▶ materiał rozprowadzany warstwowo na stole modelowym jest poddawany obróbce (spiekaniu, przetapianiu, itp.),
- ▶ główny materiał budulcowy jest rozprowadzany warstwowo na stole modelowym, a głowica podaje specjalne lepiszcze umożliwiające jego trwałe sklejanie.

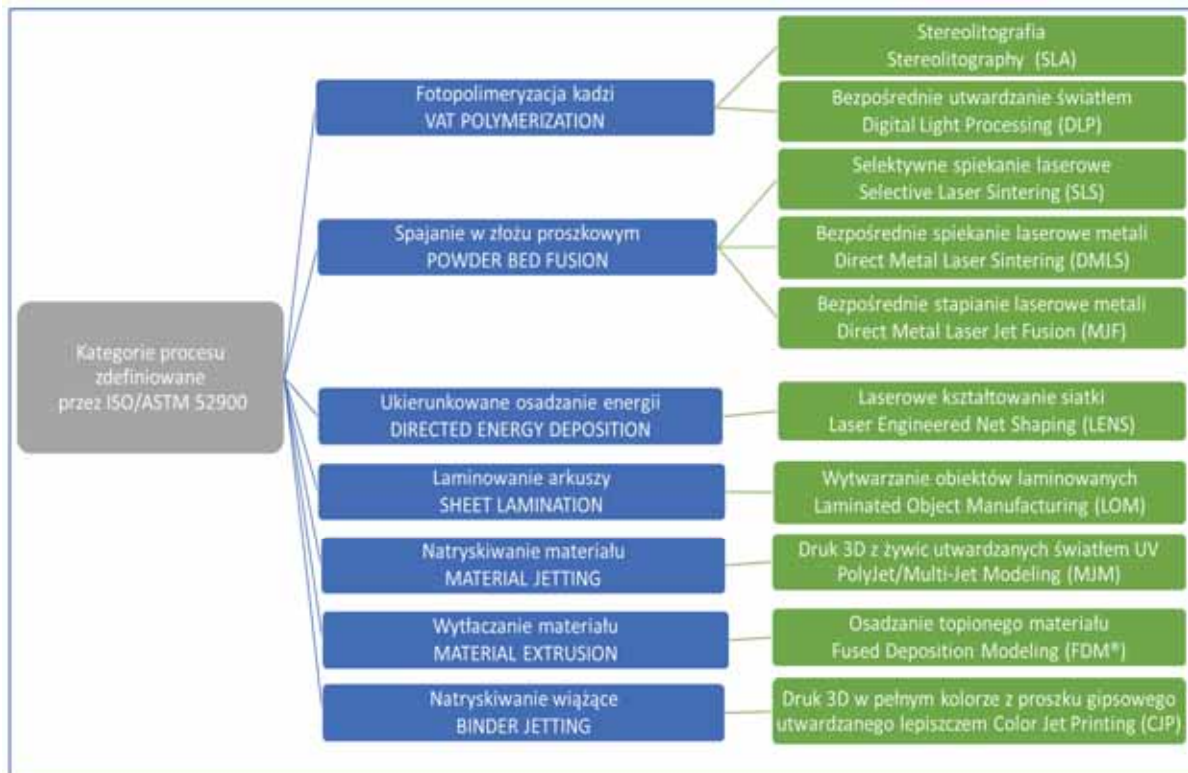
Wszystkie drukarki 3D są zintegrowane z komputerowym oprogramowaniem wspomagającym projektowanie (CAD, *computer-aided design*) przeznaczonym do wykorzystania przy użyciu tej technologii. Na podstawie obrazu generowanego przez komputer, drukarka zależnie od kategorii procesu poddaje materiał wsadowy obróbce, tworząc w ten sposób precyzyjną replikę obrazu 3D.

Norma ISO/ASTM 52900:2021 [6], wyróżnia siedem kluczowych kategorii drukowania przestrzennego:

1. Binder Jetting (BJT), wtryskiwanie spoiwa, natryskiwanie wiążące – proces wytwarzania addytywnego, w którym płynny środek wiążący jest selektywnie osadzany w celu połączenia materiałów proszkowych.
2. Directed Energy Deposition (DED) – ukierunkowane osadzanie energetyczne to proces, w którym skupiona energia termiczna jest wykorzystywana do łączenia materiałów poprzez ich topienie w trakcie osadzania. "Skoncentrowana energia termiczna" oznacza, że źródło energii (na przykład laser, wiązka elektronów albo łuk plazmowy) jest skupione w celu stopienia osadzanych materiałów.
3. Material Extrusion (MEX) – wytłaczanie materiału, tj. proces, w którym materiał jest selektywnie dozowany przez dyszę lub kryzę.
4. Material Jetting (MJT) – natryskiwanie materiału, oznacza proces, w którym krople materiału wsadowego są selektywnie osadzane. Przykładowe materiały wsadowe do rozpylania materiału obejmują żywicę fotopolimerową i wosk.
5. Powder Bed Fusion (PBF) – spajanie w złożu proszkowym, tj. proces, w którym energia cieplna selektywnie łączy części złoża proszku.
6. Sheet Lamination (SHL) – laminowanie arkuszy, tj. proces, w którym arkusze materiału są łączone w celu utworzenia części.
7. Vat Photopolymerization (VPP) – fotopolimeryzacja kadzi, tzn. proces, w którym ciekły fotopolimer w kadzi jest selektywnie utwardzany przez polimeryzację aktywowaną światłem.

Kategorie procesu są określane przez materiały wsadowe, ich formę fizyczną (np. ciecz, ciało stałe), zachodzące podczas drukowania procesy (siły mechaniczne i energia używana do wiązania materiałów) oraz odpowiednie urządzenia [8].

Kategorie drukowania przestrzennego są reprezentowane przez różne technologie, z których najważniejszymi i najbardziej popularnymi są: stereolitografia (SLA) i bezpośrednie utwardzanie światłem (DLP), osadzanie topionego materiału (FDM), selektywne spiekanie laserowe (SLS) lub bezpośrednie spiekanie laserowe metali (DMLS) i bezpośrednie stapianie laserowe metali (MJF), laserowe kształtowanie siatki (LENS), produkcja przedmiotów laminowanych (LOM), druk 3D z żywic utwardzanych światłem UV (MJM) i druk 3D w pełnym kolorze z proszku gipsowego utwardzanego lepiszczem (CJP) [9]. Ich klasyfikację do poszczególnych kategorii przedstawiono na rys. 2.



Rysunek 2. Kategorie procesu wg ISO/ASTM 52900:2021 [na podstawie: 6]

Najpopularniejsza technologia druku 3D występuje pod nazwami: FDM (ang. *Fused Deposition Modeling*) oraz FFF (ang. *Fused Filament Fabrication*). FDM w języku polskim znane jest, jako osadzanie topionego materiału. Materiał, z którego wykonywane są wydruki 3D w technologii FDM stanowią szpule z nawiniętym drutem wykonanym z termoplastycznego tworzywa sztucznego (filament). Nanoszony materiał przeciskany jest przez dyszę, ogrzaną do temperatury jego topnienia.

Charakterystyczną cechą wydruków w tej technologii jest ich powierzchnia boczna z zauważalnym układem warstw. Przewaga FDM nad tradycyjną obróbką polega na tym, że przedmioty mogą być drukowane bez ograniczeń geometrycznych, uszkodzone obiekty mogą być z łatwością wymieniane, a technika jest opłacalna [10, 11].

Druk 3D w technologii SLS polega na spiekaniu kolejnych warstw materiału w formie proszku, przy użyciu światła laserowego. SLS łączy w sobie zalety wysokiej precyzji i możliwości druku, jest efektywna w drukowaniu elementów o złożonej geometrii i jest jedną z niewielu technologii, które nie wymagają stosowania konstrukcji nośnych. Bezropuszczalnikowy charakter, dostępność polimeru termoplastycznego, minimalny lub brak

etapu obróbki przedmiotów już wydrukowanych (post-processingu), to niektóre z zalet procesu drukowania SLS. Ponadto technologia ta umożliwia wytwarzanie części wykonanych z wielu różnych materiałów, polimerów i poliamidów, mieszanek poliamidów z wypełniaczami, nylonu w formie proszku o odpowiedniej gradacji, szkła, ceramiki i metali. Inną technologią z kategorii Powder Bed Fusion jest bezpośrednio spiekanie laserowe metali (DMLS), wykorzystujące wiązkę laserową o wysokiej gęstości do stapiania proszków metali.

Stereolitografia (w skrócie SLA, ang. *Selective Laser Sintering*) to pierwsza metoda wytwarzania przyrostowego, która zapoczątkowała nowy nurt w obszarze szybkiego prototypowania i produkcji niskoseryjnej. Wydruki SLA powstają z żywicy światłoutwardzalnej, płynnego materiału, który zmienia stan skupienia na stały pod wpływem lasera UV. Ze względu na zawarte w żywicy fotoinicjatory, w miejscach, w których padło światło lasera powstaje wydruk 3D. Wydruki z żywicy są bardzo precyzyjne i doskonale odwzorowują model cyfrowy. Stosowane w tej technologii żywice mogą posiadać podwyższone właściwości mechaniczne, wytrzymałościowe, czy elastyczne. Wydruki wykonane są z proszku materiałów opartych na tworzywach sztucznych (poliamidy), które mogą być albo uszlachetnione włóknem szklanym, węglowym, albo aluminium. Spiekanie laserowe daje właściwie nieograniczone możliwości drukowania z niezwykłą precyzją i w bardzo krótkim czasie, bez konieczności stosowania materiału podporowego i bez skomplikowanego „post-processingu”. DLP to technologia druku 3D polegająca na utwardzaniu materiałów światłoczułych (fotopolimerów), za pomocą światła projektora (w przeciwieństwie do technologii SLA). Maszyna dozuje ciekłą warstwę płynnej żywicy, a następnie utwardza ją sterowaną komputerowo wiązką światła ultrafioletowego według określonych wzorów każdej warstwy. Pod koniec procesu nadmiar nieutwardzonej żywicy jest usuwany w kąpieli chemicznej. Technologia ta jest niezwykle precyzyjna (dokładność do kilkudziesięciu mikronów) i gwarantuje doskonałą, bardzo gładką powierzchnię wydruków, ale też małą wytrzymałość mechaniczną wydruków w porównaniu do innych technologii, a zwłaszcza SLS.

MJM/PolyJet polega na drukowaniu elementów z ciekłych żywic fotopolimerowych utwardzanych światłem UV. Podobnie jak w przypadku tradycyjnych drukarek atramentowych, piezoelektryczne głowice drukujące natryskują na platformę roboczą kolejne warstwy ciekłego fotopolimeru, który następnie pod wpływem światła ultrafioletowego ulega utwardzeniu. Elementy wydrukowane w technologii PolyJet charakteryzują się wysoką

dokładnością, przy jednoczesnym uzyskaniu dużej gładkości powierzchni. Dodatkową zaletą jest możliwość budowania modeli z szerokiej gamy materiałów twardych (podobnych do ABS), elastycznych oraz transparentnych. Natomiast technologia CJP (ang. *ColorJet Printing*) to druk 3D z proszku gipsowego utwardzanego lepiszczem pozwalający na drukowanie elementów w pełnej palecie barw.

Potencjalne zagrożenia związane z drukiem 3D

Zdefiniowane w normie ISO/ASTM 52900 kategorie procesów 3D mogą pomóc w identyfikacji zagrożeń występujących w środowisku pracy operatora druku w danej technologii [12]. Zagrożenia dla użytkownika drukarki związane są nie tylko z zastosowanymi procesami i technologiami, ale i specyfiką środowiska pracy, w którym odbywa się proces. Mogą one pojawiać się podczas wykonywania takich czynności, jak: przygotowanie drukarki i materiałów do druku, sam proces drukowania i prace po jego zakończeniu, ale też np. podczas konserwacji lub w wyniku nieprawidłowego działania urządzeń. Zagrożenia te mogą być powodowane przez oddziaływanie czynników:

- fizycznych (hałas, mechaniczne – maszyny i ruchome elementy, oświetlenie elektryczne, promieniowanie optyczne i laserowe, prąd elektryczny, pola elektromagnetyczne, drgania mechaniczne),
- chemicznych (substancje i mieszaniny chemiczne, cząstki stałe),
- psychofizycznych.

Potencjalne skutki tych zagrożeń podczas drukowania przestrzennego to, m.in.:

- podrażnienia i choroby oczu, skóry i układu oddechowego. Skutki mogą być ostre lub przewlekłe, a w przypadku niektórych substancji obserwuje się ich kumulację (szkodliwe działanie substancji chemicznych na zdrowie operatora drukarek),
- oparzenia (wywoływane kontaktem z gorącymi powierzchniami, np. blokiem głowicy drukującej, lampą UV, silnikiem drukarki),
- porażenie prądem elektrycznym (wywoływane przez zasilacze wysokiego napięcia, niezabezpieczone elementy elektryczne i uszkodzone przewody zasilające),
- pożar (będący pochodną zapłonu łatwopalnych substancji chemicznych czy surowców do druku),
- obrażenia mechaniczne, będące następstwem np. uderzenia, obtarcia przez spadające przedmioty, przygniecenia np. rąk przez ruchome elementy drukarki, czy przecięcia spowodowanego używaniem ostrych narzędzi (w tym skalpeli, śrubokrętów),

- ▶ obciążenia układu mięśniowo-szkieletowego powodowane przez podnoszenie materiałów, sprzętu, części drukowanych i konserwację maszyn,
- ▶ stres, wynikający np. ze stosowania nietypowych surowców i nowych rozwiązań technologicznych [13],
- ▶ uszkodzenia wzroku spowodowane działaniem lamp UV używanych w drukarkach SLA, czy laserów w drukarkach Directed Energy Deposition i Powder Bed Fusion.

Na dokładną identyfikację czynników stwarzających zagrożenia, istotny wpływ ma znajomość kategorii procesu i stosowanej podczas druku technologii. Różnice wynikać będą również z tego, czy stosowane są tzw. drukarki amatorskie czy przemysłowe. Podczas gdy drukarki amatorskie na ogół mają otwartą komorę roboczą i prostą konstrukcję, wymagają częstej kalibracji i ręcznego dostosowywania parametrów druku do materiału. Drukarki przemysłowe mają zamkniętą komorę roboczą dodatkowo ogrzewaną w kontrolowany sposób. Są wyposażone w rozwiązania technologiczne zapewniające powtarzalność produkcji i dokładność wymiarową, zazwyczaj też przetwarzają tworzywa, które wymagają bardzo rygorystycznych parametrów procesu druku [14].

Substancje chemiczne i pyły stwarzające zagrożenie w środowisku pracy operatora drukarki

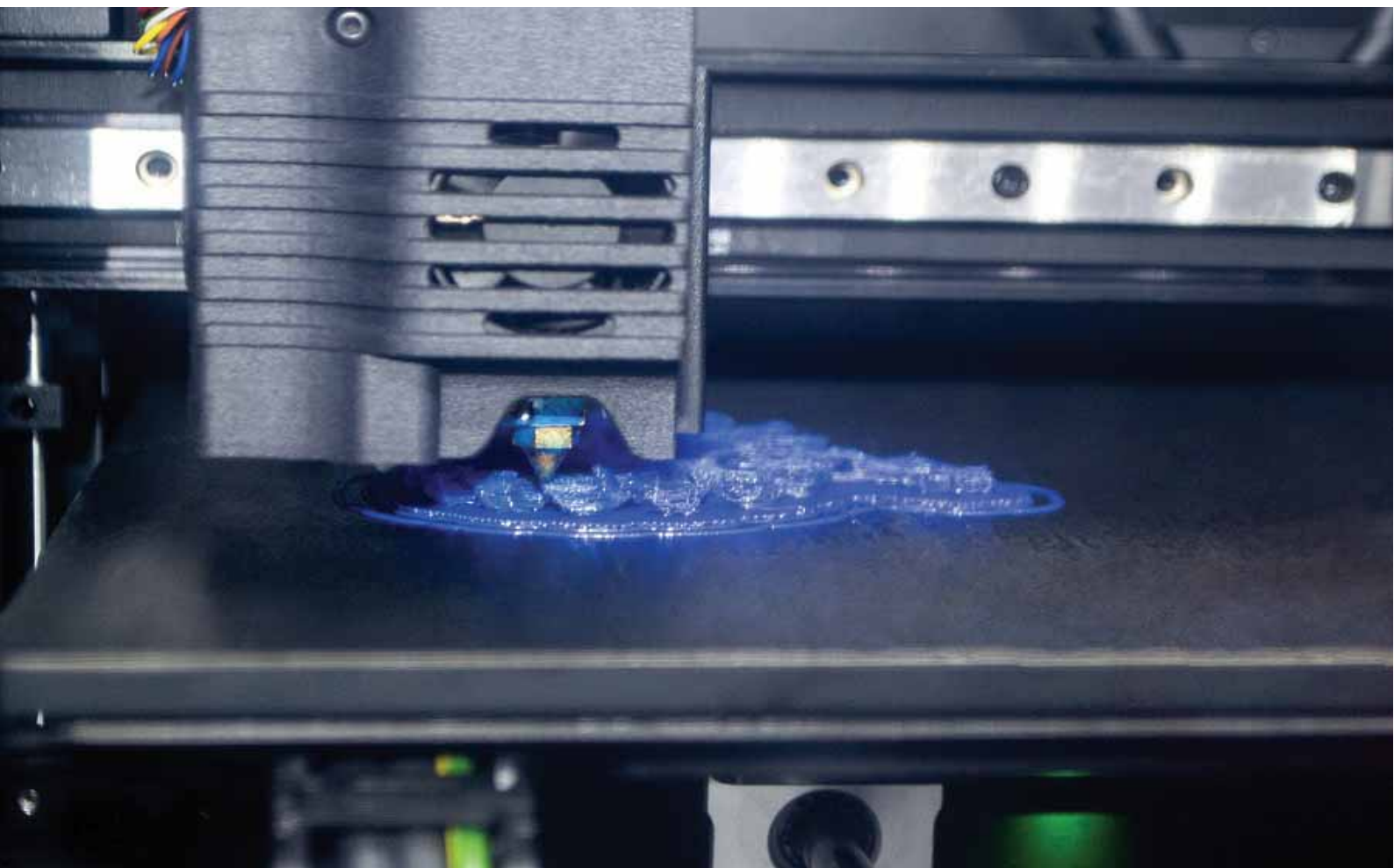
Źródłem narażenia na substancje chemiczne i cząstki stałe dla operatorów drukarek 3D mogą być:

- ▶ materiały wykorzystywane do drukowania, takie jak tworzywa termoplastyczne, polimery, czy żywice,
- ▶ produkty rozkładu termicznego tych materiałów i dodatków, np. poprawiających ich właściwości fizykochemiczne (barwniki, plastyfikatory, uniepalniacze),
- ▶ chemikalia stosowane przed i po procesie drukowania (post-processingu).

W warunkach narażenia zawodowego wchłanianie substancji chemicznych zachodzi przede wszystkim przez drogi oddechowe (wdychanie szkodliwych substancji chemicznych, np. lotne związki organiczne (LZO) i cząstki stałe (PM) emitowane do powietrza stanowisk

pracy), przez skórę (np. żywice, rozpuszczalniki, spoiwa, czy proszki) i z przewodu pokarmowego przez ewentualne spożycie [12].

Druk 3D może być wykonany z wielu różnych surowców, zależnych m.in. od zastosowanej technologii, które występują gł. w postaci: proszku, płynnych żywic lub termoplastycznych tworzyw, tzw. filamentów. Każda technologia druku 3D wykorzystuje inne materiały, które spajane są w inny sposób. Pozwala to na zastosowanie takich materiałów, jak: metale, ceramika, polimery, kompozyty, materiały hybrydowe, czy tworzywa gradientowe [8].



fot. Marina1408/Bigstockphoto

W przypadku technologii FDM / FFF druk wykonywany jest z tworzyw termoplastycznych. Najbardziej popularne tworzywa to m.in.: kopolimer akrylonitrylo-butadienostyrenowy (ABS), poliwęglan (PC), polilaktyd – kwas polimlekowy (PLA), polipropylen (PP), polietylen o dużej gęstości (HDPE), polifenylosulfon (PPSU), Flex – na bazie ftalanu butylenu /poli(eteru alkilenowego) oraz polistyren wysoko udarowy (HIPS), czy odporny na czynniki atmosferyczne kopolimer (terpolimer) akrylonitrylu, styrenu i akrylanów (ASA).

PET-G to z kolei politereftalan etylenu modyfikowany glikolem, znany głównie jako tworzywo do produkcji opakowań dla produktów spożywczych. Coraz częściej stosuje się też kompozyty polimerowe wzmocnione włóknami węglowymi, czy włóknami szklanymi. Stosowane filamenty składają się jednak nie tylko z głównych materiałów, ale także z kilku rodzajów takich dodatków, jak: barwniki, środki zmniejszające palność, stabilizatory UV, przeciwutleniacze lub plastyfikatory [15].

W technologiach, takich jak SLA czy DLP, do druku stosuje się żywice dobierane pod względem właściwości materiałów i kompatybilności z posiadanym urządzeniem. Zależnie od technologii utwardzania żywic – np. z wykorzystaniem lasera, ekranu LCD lub projektorra, materiały różnią się między sobą, np. długością fali światła polimeryzującego. Wśród dostępnych żywic wyróżnia się podstawowe typy, tj. żywice klasyczne standardowe z pigmentem do kolorowego druku, żywice inżynieryjne – materiały, w których szczególny nacisk położony jest na wytrzymałość elementów i ich właściwości mechaniczne (np. odporność na uderzenia czy podwyższone temperatury). Inne to żywice elastyczne, jubilerskie (poprzez zawartość wosku odlewniczego stosowane w jubilerstwie) oraz żywice biokompatybilne – przystosowane do zastosowań medycznych i stomatologicznych. Stosuje się też żywice specjalne, m.in. materiały ceramiczne lub o szczególnych właściwościach elastycznych, na potrzeby specjalistycznych aplikacji. W procesie drukowania przestrzennego wykorzystuje się niekiedy mieszkę sproszkowanego poliamidu z aluminium (alumid). Wśród innych materiałów wykorzystywanych na skalę przemysłową należy wymienić polisulfon (PSU) i polifenylosulfon (PPSU) – obydwie te związki są syntetycznymi tworzywami sztucznymi, których obróbka wymaga stosowania środków bezpieczeństwa. W technologiach spajania w złożu proszkowym SLS stosowane są głównie proszki poliamidowe, takie jak PA12, PA12GF (z domieszką szkła) oraz PA11. SLM i DMLS to przede wszystkim druk 3D z zastosowaniem metali jak: stopy tytanu, stopy aluminium, stopy na bazie niklu i kobaltu oraz stal nierdzewna [16]. Możliwe jest również wytwarzanie obiektów z ceramiki (tlenek glinu, szkło bioaktywne czy tlenek cyrkonu) i betonu [8]. Wszystkie proszki metali o dowolnym składzie i wielkości cząstek powinny być traktowane jako niebezpieczne, w tym stopy i mieszaniny zawierające substancje niemetaliczne. Proszki metali powinny być stosowane z dużą ostrożnością, ponieważ narażenie na nie może spowodować przewlekłe skutki zdrowotne, a niewłaściwe obchodzenie się z nimi może spowodować pożar lub wybuch.

Coraz powszechniej stosowane są również tzw. materiały specjalistyczne, w tym materiały antystatyczne PET-G ESD/ABS ESD, wykrywalne magnetycznie, np. PET-G MDT, czy materiały o nowych składach, jak CALIBRAM, łączący w sobie cechy ABS-u i Nylonu, materiały o właściwościach antybakteryjnych i antywirusowych (materiały Copper3D), ale też specjalne materiały w branży spożywczej i odzieżowej. Do druku 3D stosowane są również tzw. materiały inteligentne - rodzaj tworzyw reagujących na różnice temperatury, ciśnienia lub intensywność oświetlenia po zakończeniu produkcji.

Materiały stosowane do druku należy rozpatrywać pod kątem ich bezpieczeństwa dla użytkownika, uwzględniając ich toksyczność (oddechowa, skórna itd.), bezpieczeństwo (łatwopalność itp.) oraz współekspozycje. Szeroka gama materiałów, takich jak żywice epoksydowe, poliwęglany, elastomery, kopolimery np. ABS oraz poliamidy może stanowić potencjalne zagrożenie ze względu na ich działanie na zdrowie człowieka. Jeżeli operator będzie miał z nimi kontakt poprzez wdychanie oparów lub przypadkowe rozlanie na skórę, może dojść do narażenia inhalacyjnego, ostrych reakcji skórnych alergii lub podrażnienia oczu [17]. Ryzyko to może pojawiać się podczas pracy z żywicami epoksydowymi stosowanymi w procesie stereolitografii, czy podczas obróbki powierzchni przedmiotów już wydrukowanych.

Emitowane substancje chemiczne

Użytkownicy drukarek 3D powinni być świadomi wszystkich możliwych aspektów zagrożeń związanych z procesem drukowania, jak choćby uwalniania potencjalnie niebezpiecznych związków z materiałów poddanych obróbce termicznej w niektórych technologiach druku 3D. Stosowane materiały w większości procesów 3D są podgrzewane, wytłaczane lub topione przy użyciu różnych źródeł energii [18]. Nawet w umiarkowanej wysokiej temperaturze (np. 170-240°C) podczas obróbki termicznej tworzyw termoplastycznych emitowane są lotne związki organiczne (LZO), amoniak, cyjanowodór, fenol, czy benzen i cząstki ultradrobne (UFP).

Lotne związki organiczne to grupa związków chemicznych o określonych właściwościach fizykochemicznych, które łatwo przechodzą w postać pary lub gazu, charakteryzują się wysoką prężnością par i niską rozpuszczalnością w wodzie, a ich początkowa temperatura wrzenia jest mniejsza lub równa 250°C (mierzona w warunkach ciśnienia normalnego 101,3 kPa). Głównie są to węglowodory aromatyczne i alifatyczne, alkohole, estry, terpeny, aldehydy i ketony.



fot. kwanchai.c./Bigstockphoto

Większość z tych związków to monomery filamentów i produkty uboczne ich degradacji, identyfikowane w próbkach powietrza w wyniku prowadzonych prac badawczych. Najczęściej emitowanymi pojedynczymi LZO są monomery materiałów podstawowych (np. styren z ABS i HIPS, laktyd z PLA i kaprolaktam z nylonu [19] z termicznej degradacji samego polimeru. W technologii FDM/FFF uwalnianie lotnych związków chemicznych może wynikać także z obecności łatwo rozkładających się dodatków chemicznych [20, 21]. W większości badań substancje emitowane podczas zastosowania ABS do druku to poza styrenem: akrylonitryl, acetonitryl, metakrylan metylu, glikol propylenowy, kumen, cykloheksanon, etylobenzen, toluen, butanol i aceton [22]. Identyfikacja potencjalnych źródeł emitowanych substancji nie zawsze jest jednak prosta. Przykładowo, tetrametylosukcynonitryl (TMSN) i 2,4-di-tert-butylofenol uznano za produkt uboczny polimeryzacji i stabilizator polimeryzacji, etylobenzen za produkt degradacji styrenu [23], kumen (w badaniach kilku typów ABS) może pochodzić z rozkładu dikumenu, powszechnie dodawanego jako środek zmniejszający palność. Z kolei ftalany są powszechnie znane, jako plastyfikatory. Każdy rodzaj filamentu emituje inną mieszaninę tych związków, wśród których mogą występować substancje o udowodnionym szkodliwym oddziaływaniu na zdrowie człowieka np. toluen, ksyleny, heksan, octan butylu i in. Nadmierna ekspozycja na lotne związki organiczne, które mogą

być emitowane podczas procesu AM, może prowadzić do podrażnień oczu, nosa i gardła, bólu głowy lub utraty koordynacji. Warunki prowadzenia procesu drukowania (zwłaszcza temperatura ogrzewania materiałów w dyszy i wysoka temperatura stołu roboczego) i typ drukarki wpływają na rodzaj i natężenie emitowanych substancji i cząstek. Potwierdzono również związek wielkości emisji LZO z temperaturą drukowania i szybkością nagrzewania się filamentów. Badania wykazały, że mała szybkość nagrzewania może hamować tworzenie się styrenu, monomeru ABS [24].

Jak potwierdzają wyniki prac prowadzonych w CIOP-PIB w latach 2020-2022 [25], identyfikowane na stanowiskach pracy operatorów drukarek, lotne związki organiczne mogą być wynikiem termicznej degradacji stosowanego do druku polimeru (np. styren, etylobenzen, toluen, ksyleny i aldehydy), ale również obecności dodatków chemicznych, które są rozkładane w zadanej temperaturze (kumen, estry kwasu ftalowego). Wykorzystywane materiały, niezależnie od zastosowanej technologii druku przestrzennego, emitują substancje klasyfikowane jako stwarzające zagrożenie dla zdrowia człowieka, tj. działające szkodliwie w następstwie wdychania, drażniąco na oczy i skórę, ale też rakotwórcze (formaldehyd i 1,2-dichloropropan) i endokrynnie aktywne (ftalany). Przykładowe wyniki pomiarów identyfikacyjnych przeprowadzonych w ramach projektu przedstawiono w tabelach 1-2.

Tabela 1. Związki chemiczne zidentyfikowane podczas wykorzystywania do druku filamentów PLA, ABS, Flex i PET-G (prace własne)

Stosowane materiały	Zidentyfikowane związki chemiczne
PLA - produkt na bazie polilaktydu ABS - kopolimer akrylonitrylo-butadieno-styrenowy Flex - na bazie ftalanu butylenu / poli(eteru alkilenowego) PET-G - na bazie politereftalanu etylenu modyfikowanego glikolem	toluen, dimetylocykloheksan, oktan, octan butylu, etylocykloheksan, ksyleny, etylobenzen, 2- i 3-metyloheksan, heptan, metylocykloheksan, metyloheptan, kumen, nonan i siloksany styren, 2,4-dimetyloheptan i 4,4-dimetylo-2 pentanal, kwas 1,4-benzenodikarboksylowy formaldehyd, acetaldehyd, aceton, benzaldehyd, krotonoaldehyd 2,5-dimetylobenzaldehyd, waleroaldehyd, heksaldehyd, butyroaldehyd ftalan dimetylu, ftalan dietylu, ftalan dibutyli, ftalan bis(2-etyloheksylu), DNOP

Tabela 2. Związki uwalniane podczas procesu drukowania przestrzennego w technologii DLP i SLA, ich klasyfikacja CLP i oznakowanie

NAZWA ZWIĄZKU		Formaldehyd	Acetaldehyd	Aceton	2,2-dimetyloheksan	limonen	kumen	1,2-dichloropropan	cykloheksan	metylocykloheksan
NDS/ NDSch/ NDSP [mg/m ³]		0,37/ 0,74/-	-/-/45	600/ 1800/-	-	-	50/250/-	50/- /-	300/1000/-	1600/3000/-
Klasyfikacja	Klasa zagrożenia i kody kategorii	Carc. 1B,H350; Muta.2 H341; Acute Tox. 3*, H331; Acute Tox. 3*, H301; Acute Tox. 3*, H311; Skin Corr. 1B, H314; Skin Sens. 1, H317;	Flam. Liq. 1, H224; Carc. 2, H351; Eye Irrit. 2, H319; STOT SE 3, H336;	Flam. Liq. 2, H225; Eye Irrit. 2, H319; STOT SE 3, H336;	Flam. Liq. 2 Asp. Tox. 1 Skin Irrit. 2 STOT SE 3 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	Flam. Liq. 3 Skin Irrit. 2 Skin Sens. 1 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	Flam. Liq. 3 Asp. Tox. 1 STOT SE 3 Aquatic Chronic 2	Flam. Liq. 2 Asp. Tox. 1 Skin Irrit. 2 STOT SE 3 Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	Flam. Liq. 2 Asp. Tox. 1 Skin Irrit. 2 STOT SE 3 Aquatic Chronic 2	
	Kody zwrotów wskazujących rodzaj zagrożenia	H350 H341 H301 H311 H331 H314 H317	H224 H351 H319 H335	H225 H319 H336	H225 H304 H315 H336 H400 H410	H226 H315 H317 H400 H410	H226 H304 H335 H411	H225 H350 H332 H302	H225 H304 H315 H336 H400 H410	H225 H304 H315 H336 H411

Znajomość właściwości substancji chemicznych, w tym ich właściwości fizycznych, oddziaływania na organizm człowieka, a więc toksyczności, rodzaju i drogi narażenia, pozwalają na prawidłowy nadzór nad bezpieczeństwem ich stosowania. Dla operatorów drukarek skutki narażenia na substancje chemiczne i cząstki stałe mogą być stosunkowo łagodne (podrażnienie skóry, czy oczu), ale i bardzo niebezpieczne (nowotwory, zaburzenia rozrodczości, czy zaburzenia funkcjonowania układu endokrynnego). Działania niepożądane wystąpić mogą po pojedynczym przypadku narażenia lub wynikać z długotrwałego narażenia o małym nasileniu.

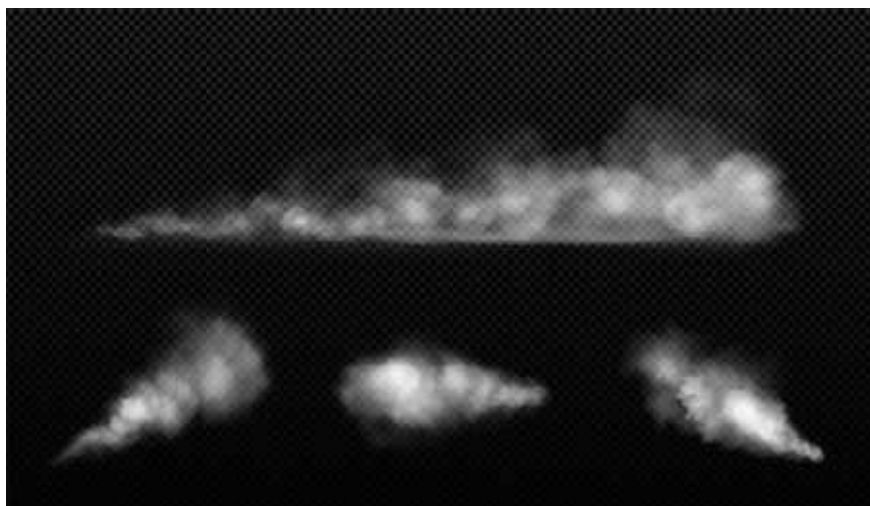
Wpływ lotnych związków organicznych na zdrowie człowieka trudno jednoznacznie opisać, ponieważ jest to bardzo duża grupa związków o różnorodnych właściwościach. LZO, uwalniane do powietrza podczas druku 3D mogą powodować podrażnienie dróg oddechowych i oczu, nosa i gardła, zmęczenie, mdłości, bóle i zawroty głowy, skrócenie oddechu

i problemy skórne. Wyższe stężenia i długotrwałe narażenie może powodować takie objawy, jak utrata koordynacji oraz uszkodzenie wątroby, nerek i centralnego układu nerwowego.

Obecność wśród emitowanych substancji czynników rakotwórczych, mutagennych lub reprotoksycznych (wpływających szkodliwie na rozrodczość) zwiększa ryzyko szacowane dla operatora drukarki i wymaga zastosowania odpowiednich środków zapobiegawczych.

Emitowane cząstki stałe

Cząstki stałe emitowane podczas procesu drukowania 3D to mieszanina bardzo małych ciał stałych zawieszonych w powietrzu. Występują one w różnych rozmiarach, ale podczas drukowania 3D głównie generowane są cząstki ultradrobne (UFP). Mają one wymiary mniejsze niż 100 nanometrów (nanometr to jedna miliardowa część metra). W technologii FDM na wielkość i dynamikę emisji cząstek wpływa zarówno typ drukarki, rodzaj filamentu, kształt drukowanego przedmiotu, jak i parametry drukowania. Według Jeon i wsp. (2020) [26] drukowanie 3D z wykorzystaniem kopolimeru ABS prowadzi do emisji 33 - 38 razy większej liczby czą-



fol. klyaksun/Bigstockphoto

stek niż druk z użyciem polilaktydu PLA. Dla innych materiałów największą emisję stwierdza się w przypadku poliwęglanu, następnie PCTPE, T-Glase, HIPS, nylonu, laywood oraz laybrick. Zwiększona emisja cząstek wydaje się być ściśle związana z rozkładem termicznym filamentów. Według Sittichompoo i wsp. (2020) [27] na liczbę emitowanych cząstek ma wpływ temperatura i stężenie lotnych związków organicznych emitowanych z filamentów, podczas gdy czas drukowania i szybkość wymiany powietrza w pomieszczeniu wpływają na ich morfologię. Youn i wsp. (2019) [28] wykazali, że większość nanocząstek emitowanych z drukarek 3D ulega aglomeracji i tworzy aglomeraty o wielkości ok. 100 nm. Stężenie cząstek emitowanych w procesie drukowania 3D zmienia się na różnych etapach procesu i zazwyczaj zaraz po rozpoczęciu drukowania szybko rośnie, a następnie zmniejsza się, ale

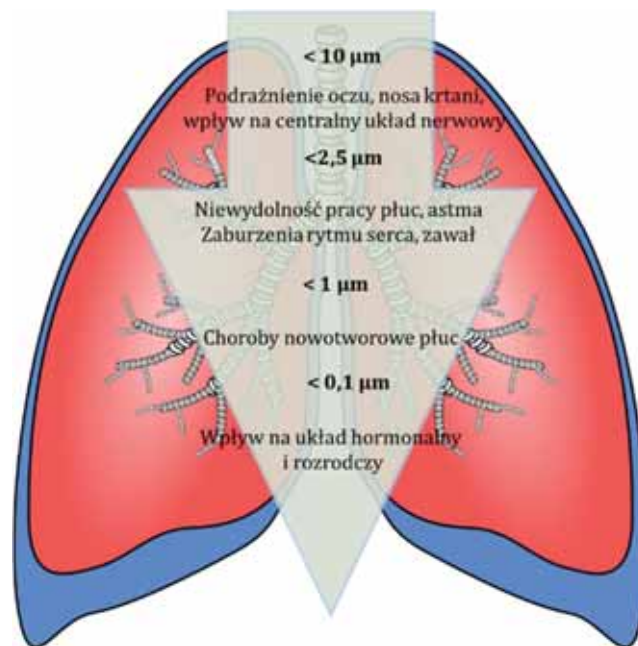
jest zwykle wyższe niż stężenie tła [29]. Emisja cząstek zwiększa się podczas jednoczesnej pracy większej liczby drukarek 3D. Wnioski wynikające z prowadzonych badań wskazują jednoznacznie, że w trudnych warunkach ekspozycji (np. mniejsza kubatura pomieszczenia, słaba wentylacja, drukarka umieszczona w pobliżu miejsca przebywania ludzi, większa liczba drukarek, większa częstotliwość drukowania, itp.), emisja cząstek będzie miała znacznie większy negatywny wpływ na zdrowie pracownika [30].

Przykładowe wyniki badania emisji cząstek drobnych podczas drukowania przestrzenne- go prowadzonych w ramach projektu II.PB.06 w CIOP-PIB wykazały, że drukowanie 3D powoduje uwalnianie cząstek o średnicy modalnej w zakresie od 10,0 do 115,6 nm i wzrost stężenia liczbowego cząstek w powietrzu w pomieszczeniu pracy we wszystkich badanych przypadkach, ale zakres zmian stężenia liczbowego cząstek jest różny w zależności od stosowanego filamentu (Tabela 3.).

Tabela 3. Wyniki pomiarów cząstek w różnych warunkach (badania własne) [25]

Filament	Stężenie cząstek [cząstka /cm ³]		Średnica cząstek [nm]		Wentylacja
	min	max	min	max	
ABS	5 207	130 786	16,1	62,0	wentylacja grawitacyjna
	539	3 427	39,4	81,0	wentylacja mechaniczna ogólna
FIBERFLEX-300	5 624	88 626	20,7	56,4	wentylacja grawitacyjna
PETG	3 853	10 068	57,3	106,7	wentylacja grawitacyjna
PLA	6 463	14 779	28,1	42,1	wentylacja grawitacyjna
	4 839	17 528	33,3	60,6	wentylacja naturalna; wyłączona wentylacja mechaniczna ogólna
WOOD	71	1 756	10,0	115,6	wentylacja mechaniczna ogólna

Drobne (FP) i ultradrobne cząstki stałe (UFP) mogą przenikać do krwi i być przenoszone do różnych organów wewnętrznych człowieka, ale też podrażniać skórę, płuca, nerwy i tkanki mózgowie. Rozkład wymiarów cząstek zawartych w powietrzu w środowisku pracy i wdychanych przez człowieka ma bardzo istotny wpływ na sposób i miejsce ich osadzenia się w układzie oddechowym i wywoływanie negatywnych skutków zdrowotnych [30, 31]. Im mniejsza cząstka, tym większe zagrożenie dla zdrowia (rys. 3).



Rysunek 3. Niepożądane skutki zdrowotne zależne od średnicy aerodynamicznej cząstek

Niepożądane skutki zdrowotne związane z narażeniem na UFP mogą występować w miejscach ich wnikania do organizmu, czyli przede wszystkim w obszarze układu oddechowego, skóry i oczu. Zmiany te mają najczęściej charakter reakcji drażniących i zapalnych. Badania naukowe potwierdzają, że UFP mogą przenikać z obszaru wymiany gazowej płuc do układu krążenia. Podwyższone poziomy cząstek mogą powodować niekorzystne skutki zdrowotne (np. podrażnienie oczu, nosa i gardła, śmiertelność z przyczyn sercowo-płucnych, udary i astmę) [32].

Wśród głównych skutków narażenia na cząstki drobne i ultradrobne najczęściej wymienia się: stany zapalne dróg oddechowych, które mogą prowadzić do alergii i astmy, zmiany zwłóknieniowe tkanki mięszkowej płuc, zmiany w układzie sercowo-naczyniowym przejawiające się zaburzeniami rytmu serca i zmianami w układzie krzepnięcia, nerwowym, immunologicznym, wydzielania wewnętrznego, wydalniczym, zaburzenia płodności oraz zmiany genotoksyczne, których skutkiem mogą być choroby nowotworowe [33]. Uważa się, że cząstki te powodują takie efekty toksyczne, jak stres oksydacyjny i reakcje zapalne.

Nanomateriały

Nanomateriały mogą być dodatkiem do materiałów podstawowych stosowanych do druku, np. filamentów i mogą to być:

Przykłady nanomateriałów	Zastosowanie
Nanocząstki żelaza (nFe)	spiekanie stali
Nanocząstki srebra (nAg)	spiekanie i przewodnictwo
Nanocząstki sadzy (nCB) i nanorurki węglowe (CNTs)	przewodnictwo, sztywność, wytrzymałość na rozciąganie
Nanocząstki tlenku krzemu (nSiOx)	wytrzymałość polimerów

Gazy

Do druku 3D mogą być stosowane gazy, takie jak azot lub argon, aby stworzyć niepalną atmosferę w komorze druku.

Rozpuszczalniki

Najbardziej popularne rozpuszczalniki stosowane w tych technologiach to fumaran dimetylu, izopropanol, aceton, keton metylowo-etylowy (2-butanon). Rozpuszczalniki organiczne, jak aceton i alkohole łatwo odparowują w temperaturze pokojowej. Są one używane z drukarkami FDM do przygotowania stołu drukarki i wykończenia powierzchni. Związki te stwarzają ryzyko przedostawania się do organizmu człowieka przez układ oddechowy, skórę lub układ pokarmowy. Zagrożeniem dla użytkownika drukarki mogą być tzw. kąpiele parowe czy kąpiele żrące. W kąpieli parowej można wygładzić lub "wypolerować" obiekty z filamentu ABS, umieszczając je w zamkniętym naczyniu wypełnionym niewielką ilością acetonu lub innego rozpuszczalnika organicznego, który odparowuje i wchodzi w reakcję z tworzywem. Rozpuszczalniki te są zwykle łatwopalne i mogą powodować objawy, takie jak ból głowy, nudności, czy podrażnienie dróg oddechowych. W kąpieli żrącej materiał nośny może zostać usunięty poprzez umieszczenie wydruków w podgrzewanej kąpieli zawierającej wodorotlenek sodu lub inne substancje chemiczne o działaniu żrącym. Narażenie na działanie tych substancji chemicznych może spowodować poważne oparzenia chemiczne, blizny i ślepotę. Niebezpieczne mogą być również inne substancje chemiczne stosowane podczas obróbki materiału i po zakończeniu procesu drukowania w procesie post-processingu i obróbki powierzchniowej, w tym rozpuszczalniki stosowane do wygładzania wydruków w technologii FDM czy rozpuszczania struktur nośnych w niektórych technologiach, np. w SLA.

Ocena narażenia i ryzyka zawodowego związanego z występowaniem i stosowaniem substancji chemicznych podczas drukowania 3D

Prawidłowo przeprowadzona ocena ryzyka zawodowego pozwala pracodawcom zapobiegać szkodliwym skutkom zagrożeń występujących w środowisku pracy. Ocena ta polegająca powinna na systematycznym badaniu wszystkich aspektów pracy, w celu stwierdzenia, jakie zagrożenia mogą być powodem urazu lub pogorszenia się stanu zdrowia pracownika i czy zagrożenia te można wyeliminować, a jeżeli nie – jakie działania należy podjąć w celu ograniczenia związanego z nimi ryzyka zawodowego.

Praca z udziałem czynnika chemicznego (zgodnie z definicją podaną w rozporządzeniu ministra zdrowia w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych (Dz. U. 2016 poz. 1488) [34] oznacza każdą pracę, w której stosuje się lub zamierza stosować czynnik chemiczny w jakimkolwiek procesie, łącznie z jego wytwarzaniem, wszelkimi manipulacjami, przechowywaniem, transportem oraz usuwaniem w postaci odpadów i procesami przeróbki odpadów, a także wszelką działalność, która wynika z takiej pracy.

Ryzyko zawodowe związane z występowaniem czynników chemicznych to wynik



bezpośredniego kontaktu z substancją chemiczną



powstawania substancji w prowadzonym procesie drukowania



niekontrolowanej reakcji chemicznej, takiej jak pożar, czy wybuch

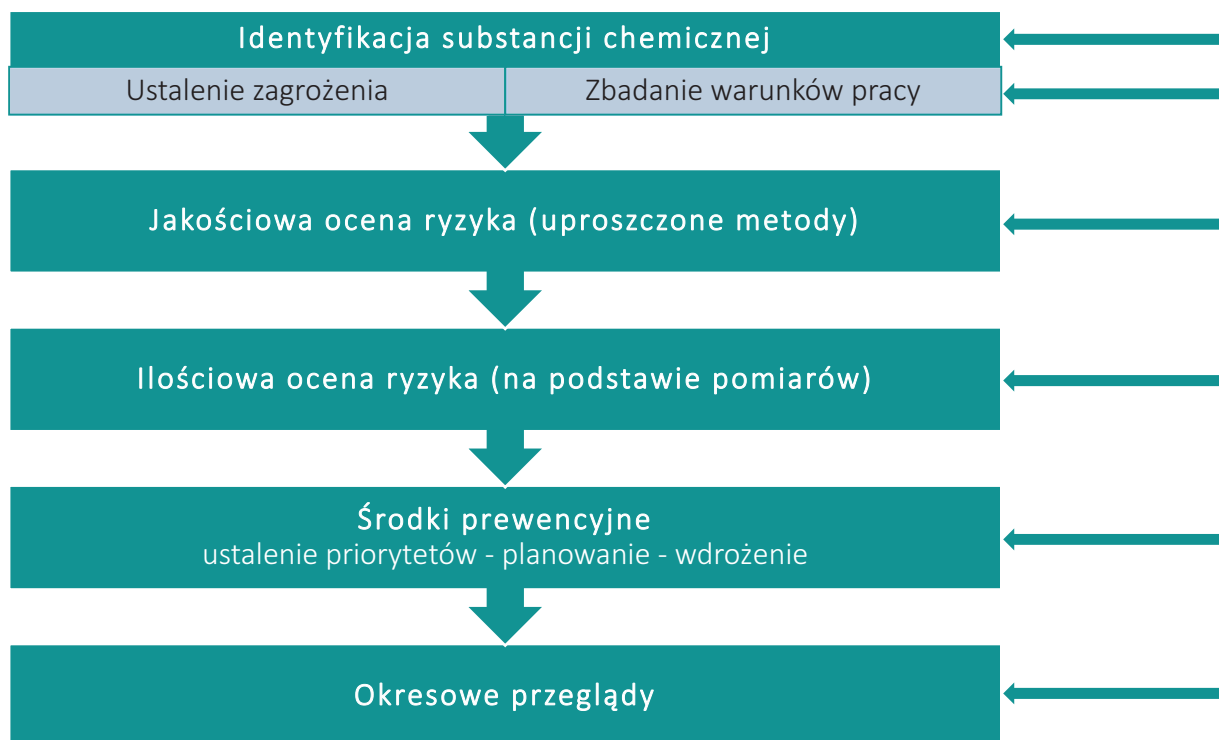
Obowiązkiem pracodawcy jest zatem ustalenie, czy w środowisku pracy występuje czynnik chemiczny stwarzający zagrożenie, a następnie dokonanie i udokumentowanie oceny ryzyka zawodowego z nim związanego.

Pracodawca powinien poznać występujące i/lub stosowane w zakładzie pracy substancje i mieszaniny chemiczne oraz zagrożenia jakie mogą one powodować. Zweryfikować i określić substancje chemiczne występujące np. w składzie filamentów, zapoznać się z ich właściwościami i ustalić stopień szkodliwości na zdrowie pracujących. Wyniki przeprowadzonej oceny ryzyka będą podstawą do podejmowania odpowiednich działań korygujących w celu ochrony pracowników przed szkodliwymi skutkami ich działania.

Ocenę ryzyka w odniesieniu do substancji chemicznych należy przeprowadzić, uwzględniając:

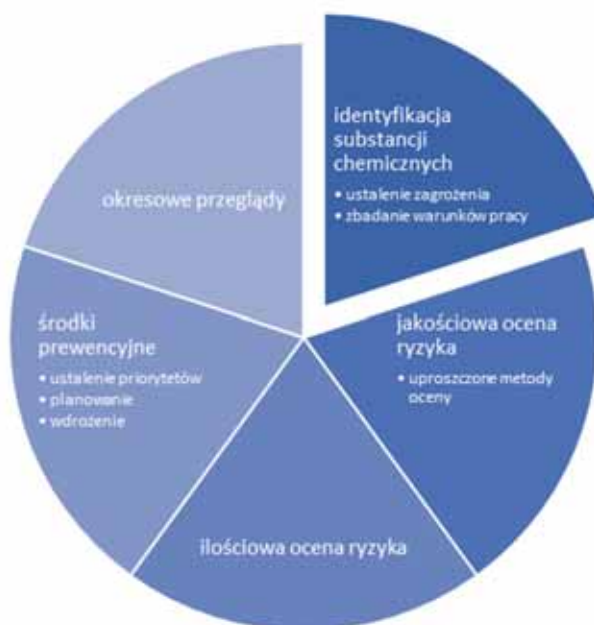
- ▶ warunki pracy drukarki (sposób drukowania, obudowa przestrzeni roboczej drukarki, wentylacja),
- ▶ szkodliwe substancje i preparaty stosowane na poszczególnych etapach pracy, jak również te w surowcach, np. filamentach (narażenie przez skórę/wdychanie),
- ▶ środowisko pracy (wentylacja, lokalizacja, gorące powierzchnie, niebezpieczeństwo pożaru),
- ▶ etapy pracy (obróbka wstępna, drukowanie, obróbka końcowa, konserwacja).

W odniesieniu do zidentyfikowanych substancji chemicznych, wobec których wyznaczono wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz.U. 2018 poz. 1286 ze zmianami) [35], należy przeprowadzić badania i pomiary stężenia czynników chemicznych w środowisku pracy, a z wynikami badań zapoznać pracowników i podjąć odpowiednie środki zapobiegające zagrożeniu. Ocenę ryzyka przeprowadza się zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 4.



Rysunek 4. Schemat procesu oceny ryzyka zawodowego związanego z występowaniem substancji chemicznych

Identyfikacja zagrożeń



Identyfikacja zagrożeń polega na zebraniu informacji dotyczących rodzaju i przebiegu procesu drukowania i wykonywanych przez operatora druku prac, jak również stosowanych przez niego substancji lub mieszanin chemicznych.

Wykaz substancji stosowanych w miejscu pracy

Identyfikację zagrożeń ułatwia przygotowanie **wykazu substancji stosowanych i przetwarzanych w miejscu pracy**. Należy zebrać informacje na temat tych substancji (ich właściwości, efektów szkodliwych, dróg przedostawania się do środowiska pracy, zaleceń bezpiecznego stosowania), sprawdzić dopuszczalne wartości narażenia zawodowego tych substancji w miejscu pracy oraz czy pracownik ma do czynienia z substancjami rakotwórczymi lub mutagennymi, dla których obowiązują bardziej rygorystyczne przepisy.

Lista występujących w środowisku pracy substancji chemicznych powinna zawierać wszystkie substancje, które mogą przyczyniać się do występowania szkodliwych efektów w organizmie pracownika. Należy ustalić, jakie są stosowane w danym procesie produkty wyjściowe, ich zanieczyszczenia, produkty pośrednie i końcowe, korzystając z danych prowadzonego procesu druku oraz informacji od producentów. Pracodawca jest zobowiązany do uzyskania informacji na temat stosowanych substancji i preparatów chemicznych od dostawcy lub z innych dostępnych mu źródeł, jeżeli jest to niezbędne do przeprowadzenia oceny ryzyka zawodowego. Źródłem tych informacji mogą być dokumentacje, np. procesu druku i dotyczące bezpieczeństwa i higieny pracy, jak również rozmowy z pracownikami i obserwacja warunków pracy. Podstawowym narzędziem zapewniającym przepływ informacji umożliwiających podjęcie koniecznych środków w celu zapewnienia bezpieczeństwa oraz ochrony zdrowia człowieka i środowiska jest karta charakterystyki stosowanych substancji i mieszanin chemicznych oraz materiałów do druku.

Karty charakterystyki substancji niebezpiecznych

Karta charakterystyki musi zawierać informacje na temat właściwości substancji lub mieszanin stwarzających zagrożenie (informacje o zagrożeniach fizycznych, dla zdrowia oraz dla środowiska), a także ich bezpiecznego magazynowania, postępowania z nimi i usuwania odpadów. Pracodawca jest zobowiązany zapewnić pracownikom dostęp do informacji zawartych w kartach charakterystyki poszczególnych substancji stosowanych w ich środowisku pracy, a także wdrożyć zalecane środki ochronne, które w nich określono.

Karta charakterystyki powinna być dostarczona nieodpłatnie, w formie papierowej lub elektronicznej, najpóźniej w momencie pierwszej dostawy substancji lub mieszaniny. Wymagania dotyczące zawartości i formatu karty zostały określone w Dzienniku Urzędowym UE Rozporządzenie Komisji (UE) 2020/878 z dnia 18 czerwca 2020 r. zmieniające załącznik

II do rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) [36]. Po 1 stycznia 2023 r. karta charakterystyki każdego produktu dostępnego na rynku powinna być zgodna z tym rozporządzeniem 2020/878. Karta charakterystyki składa się z 16 sekcji (Tabela 4).

Tabela 4. Wzór karty charakterystyki

KARTA CHARAKTERYSTYKI
SEKCJA 1: Identyfikacja substancji/mieszaniny i identyfikacja przedsiębiorstwa
1.1. Identyfikator produktu
1.2. Istotne zidentyfikowane zastosowania substancji lub mieszaniny oraz zastosowania odradzane
1.3. Dane dotyczące dostawcy karty charakterystyki
1.4. Numer telefonu alarmowego
SEKCJA 2: Identyfikacja zagrożeń
2.1. Klasyfikacja substancji lub mieszaniny
2.2. Elementy oznakowania
2.3. Inne zagrożenia
SEKCJA 3: Skład/informacja o składnikach
3.1. Substancje
3.2. Mieszaniny
SEKCJA 4: Środki pierwszej pomocy
4.1. Opis środków pierwszej pomocy
4.2. Najważniejsze ostre i opóźnione objawy oraz skutki narażenia
4.3. Wskazania dotyczące wszelkiej natychmiastowej pomocy lekarskiej i szczególnego postępowania z poszkodowanym
SEKCJA 5: Postępowanie w przypadku pożaru
5.1. Środki gaśnicze
5.2. Szczególne zagrożenia związane z substancją lub mieszaniną
5.3. Informacje dla straży pożarnej
SEKCJA 6: Postępowanie w przypadku niezamierzonego uwolnienia do środowiska
6.1. Indywidualne środki ostrożności, wyposażenie ochronne i procedury w sytuacjach awaryjnych
6.2. Środki ostrożności w zakresie ochrony środowiska
6.3. Metody i materiały zapobiegające rozprzestrzenianiu się skażenia i służące do usuwania skażenia
6.4. Odniesienia do innych sekcji
SEKCJA 7: Postępowanie z substancjami i mieszaninami oraz ich magazynowanie
7.1. Środki ostrożności dotyczące bezpiecznego postępowania
7.2. Warunki bezpiecznego magazynowania, w tym informacje dotyczące wszelkich wzajemnych niezgodności
7.3. Szczególne zastosowanie(-a) końcowe
SEKCJA 8: Kontrola narażenia/środki ochrony indywidualnej
8.1. Parametry dotyczące kontroli
8.2. Kontrola narażenia

KARTA CHARAKTERYSTYKI

SEKCJA 9: Właściwości fizyczne i chemiczne

9.1. Informacje na temat podstawowych właściwości fizycznych i chemicznych

9.2. Inne informacje

SEKCJA 10: Stabilność i reaktywność

10.1. Reaktywność

10.2. Stabilność chemiczna

10.3. Możliwość występowania niebezpiecznych reakcji

10.4. Warunki, których należy unikać

10.5. Materiały niezgodne

10.6. Niebezpieczne produkty rozkładu

SEKCJA 11: Informacje toksykologiczne

11.1. Informacje na temat klas zagrożenia zdefiniowanych w rozporządzeniu (WE) nr 1272/2008

11.2. Informacje o innych zagrożeniach

SEKCJA 12: Informacje ekologiczne

12.1. Toksyczność

12.2. Trwałość i zdolność do rozkładu

12.3. Zdolność do bioakumulacji

12.4. Mobilność w glebie

12.5. Wyniki oceny właściwości PBT i vPvB

12.6. Właściwości zaburzające funkcjonowanie układu hormonalnego

12.7. Inne szkodliwe skutki działania

SEKCJA 13: Postępowanie z odpadami

13.1. Metody unieszkodliwiania odpadów

SEKCJA 14: Informacje dotyczące transportu

14.1. Numer UN lub numer identyfikacyjny ID

14.2. Prawidłowa nazwa przewozowa UN

14.3. Klasa(-y) zagrożenia w transporcie

14.4. Grupa pakowania

14.5. Zagrożenia dla środowiska

14.6. Szczególne środki ostrożności dla użytkowników

14.7. Transport morski luzem zgodnie z instrumentami IMO

SEKCJA 15: Informacje dotyczące przepisów prawnych

15.1. Przepisy prawne dotyczące bezpieczeństwa, zdrowia i ochrony środowiska specyficzne dla substancji lub mieszaniny

15.2. Ocena bezpieczeństwa chemicznego

SEKCJA 16: Inne informacje

Najważniejsze informacje z punktu widzenia pracodawcy i pracownika są przedstawione w SEKCJACH 2-5, 7-8 i 13. Informacje o zagrożeniach stwarzanych przez substancję lub mieszaninę w karcie charakterystyki znaleźć można w SEKCJI 2 (Identyfikacja zagrożeń) oraz w SEKCJI 3 (Skład/informacja o składnikach). SEKCJA 4 oraz SEKCJA 8 dostarczają informacji

o niezbędnych środkach dotyczących ochrony zdrowia ludzkiego i bezpieczeństwa w miejscu pracy oraz ochrony środowiska. SEKCJA 5 to informacje na temat postępowania w przypadku pożaru. W SEKCJI 7 i 13 znajdują się informacje dotyczące bezpiecznego magazynowania substancji lub mieszaniny, postępowania z nią oraz jej usuwania.

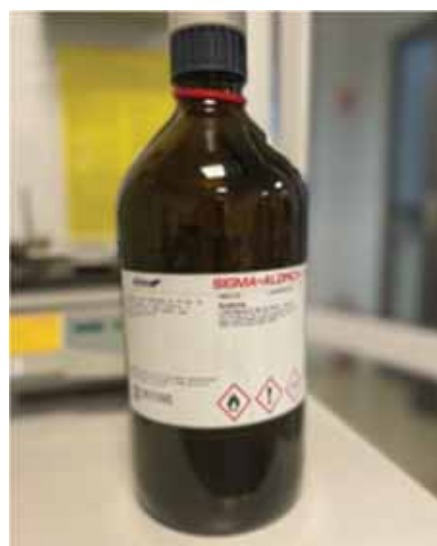
Na podstawie prawidłowo sporządzonej karty charakterystyki opracowywana jest etykieta umieszczana na produkcie, która ma zapewnić konsumentowi wyczerpującą informację o potencjalnych zagrożeniach, związanych z użyciem substancji lub mieszaniny.

Oznakowanie

Właściwe oznakowanie opakowań substancji i mieszanin chemicznych i miejsc ich przechowywania zapewnia możliwość szybkiej oraz prawidłowej identyfikacji chemikaliów. Pozwala zarazem na zapewnienie pracującym skutecznych środków ochrony zbiorowej oraz indywidualnej, a także na właściwe ich stosowanie.

Na każdym opakowaniu zawierającym substancję lub mieszaninę stwarzającą zagrożenie powinna być trwale przytwierdzona etykieta. Od 1 grudnia 2010 r. wszystkie substancje chemiczne wprowadzane na rynek UE muszą być znakowane i klasyfikowane zgodnie z rozporządzeniem CLP [37]. Zgodnie z art. 17 tego rozporządzenia oznakowanie (etykieta) substancji lub mieszaniny zaklasyfikowanej jako stwarzająca zagrożenie powinno zawierać:

- nazwę, adres i numer telefonu dostawcy lub dostawców,
- nominalną ilość substancji lub mieszaniny w pakunkach udostępnianych ogółowi społeczeństwa,
- identyfikator produktu (zgodny z art. 18 rozporządzenia CLP),
- piktogramy określające rodzaj zagrożenia,
- hasło ostrzegawcze („niebezpieczeństwo” lub „uwaga”),
- zwroty wskazujące rodzaj zagrożenia (zwroty H),
- zwroty wskazujące środki ostrożności (zwroty P),
- inne informacje (informacje uzupełniające) wymagane przepisami art. 25 rozporządzenia CLP.



Oznakowanie powinno być widoczne i umożliwiać identyfikację substancji chemicznych lub ich mieszanin. Etykieta produktu będącego w obrocie na terytorium RP powinna być sporządzona w języku polskim, podobnie jak karta charakterystyki.

Pomiary identyfikacyjne

W przypadkach, gdy brakuje informacji w karcie charakterystyki i innych dostępnych pracodawcy źródłach lub w przypadkach, gdy skład stosowanych surowców (w tym przypadku materiałów stosowanych do druku) jest chroniony przez producentów, wytypowanie czynników stwarzających zagrożenie dla zdrowia zatrudnionych osób może być trudne. Rozwiązaniem może być przeprowadzenie szczegółowych badań identyfikacyjnych, które powinny być zlecane wyspecjalizowanym laboratoriom badawczym. Wyniki tych badań pozwolą na wytypowanie potencjalnie szkodliwych substancji w pracy operatora druku 3D i podjęcie kolejnych kroków.

Analiza stosowanych procedur pracy

Kolejnym etapem jest analiza stosowanych procedur pracy z uwzględnieniem rodzaju wykonywanych prac i jej etapów (obróbka wstępna, drukowanie, obróbka końcowa, konserwacja), ich intensywności, okresu trwania, częstotliwości narażenia pracowników na zidentyfikowane substancje chemiczne i stosowanych przez pracowników środków ochrony zbiorowej i indywidualnej, środków organizacyjnych oraz opinii lekarza medycyny pracy. Na tym etapie określa się liczbę pracowników (w tym mężczyzn, kobiet, kobiet w ciąży i w okresie karmienia, młodocianych), chronometraż ich pracy, warunki pracy przy użytkowaniu czynników chemicznych podczas druku przestrzennego (sposób drukowania, obudowa przestrzeni roboczej drukarki, wentylacja), z rozpatrywaniem ich ilości. Istotne jest poznanie wyników pomiarów substancji szkodliwych w środowisku pracy, jeśli były przeprowadzone. Niezależnie od tego, kto dokonuje oceny ryzyka, istotne jest, aby zasięgać opinii pracowników i włączać ich w ten proces. To oni znają najlepiej swoje miejsce pracy i będą musieli wdrożyć zmiany w zakresie warunków pracy i stosowanych praktyk.

Podczas analizy środowiska i etapów pracy, należy wziąć pod uwagę działania stwarzające potencjalne ryzyko, m.in.:

- ▶ Przebywanie w słabo wentylowanym pomieszczeniu z wieloma drukarkami 3D.
- ▶ Obsługa i przebywanie w pobliżu niezamkniętych drukarek 3D lub czyszczenie drukarek 3D bez odpowiednich środków ochronnych.
- ▶ Obchodzenie się z niektórymi rodzajami materiałów do druku 3D, zwłaszcza proszkami, w systemie nieobudowanym, jak również żywicami, spoiwami, rozpuszczalnikami i innymi chemikaliami.
- ▶ Nieprzestrzeganie instrukcji i zaleceń producenta (w tym próby obejścia blokad i urządzeń zabezpieczających w drukarkach 3D).
- ▶ Eksploatacja uszkodzonych drukarek 3D (np. drukarka nie jest czysta lub w złym stanie roboczym).
- ▶ Używanie ostrych narzędzi, takich jak skalpele i śrubokręty, do materiałów do druku 3D i drukowanych obiektów.
- ▶ Nieprawidłowe czyszczenie rozlanych materiałów lub odpadów.
- ▶ Niewłaściwe czyszczenie systemów zbierania pyłu używanych do wychwytywania lotnych związków organicznych i emisji cząstek stałych.
- ▶ Konserwacja drukarek 3D bez obudowy.
- ▶ Obsługa drukarek 3D z promieniowaniem UV, laserowym lub radiacyjnym bez zabezpieczeń.

Ocena ryzyka związanego z narażeniem na zidentyfikowane substancje chemiczne w środowisku pracy

Wykaz stosowanych substancji chemicznych i analiza procedur pracy pozwala na kolejny etap tj. ocenę ryzyka zawodowego związanego z ich występowaniem. Ocena ta powinna obejmować zagrożenia dla zdrowia pracownika wynikające z przedostawania się substancji chemicznych i ich mieszanin przez układ oddechowy, przez skórę i szkodliwego oddziaływania na skórę, a także zagrożenia wynikające z ich właściwości fizykochemicznych. Pracodawca powinien sporządzić ocenę ryzyka zawodowego w formie pisemnej i zapoznać

pracownika z jej wynikami, a także udostępnić je lekarzowi sprawującemu profilaktyczną opiekę zdrowotną nad pracownikami.

Ocena ryzyka inhalacyjnego na podstawie wyników pomiarów

Zgodnie z zaleceniami Kodeksu pracy oraz Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 2 lutego 2011 r. w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz.U. 2011 nr 33 poz. 166)[38] obowiązkiem pracodawcy jest przeprowadzanie pomiarów stężeń w powietrzu na stanowiskach pracy substancji chemicznych i pyłów, dla których są ustalone wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń i ustalenie relacji wskaźników narażenia do tych wartości. Przykładowo w środowisku pracy operatora drukarki 3D w technologii FDM będą to głównie rozpuszczalniki takie jak aceton, izopropanol i inne substancje stosowane na etapie obróbki materiału tj. jego przygotowania i post-processingu.

Wartości i definicje normatywów higienicznych dla substancji chemicznych, odpowiednio NDS, NDSch i NDSP podane są w Rozporządzeniu Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy [35]. Wykaz substancji o ustalonych wartościach NDS, na bieżąco aktualizowany zależnie od zmian w ustawodawstwie, znajduje się również w bazie ChemPył w zakładce Niebezpieczne substancje chemiczne [39]. Ustanowione wartości normatywów higienicznych są prawnie wiążące, a zatem narażenie na czynniki chemiczne każdego pojedynczego pracownika nie powinno przekraczać określonych wartości dopuszczalnych [40]. Pomiary stężeń substancji chemicznych w powietrzu powinny być wykonywane przez laboratoria akredytowane, a w przypadku braku laboratoriów akredytowanych do badania lub pomiarów określonego czynnika wykonują je także inne jednostki określone w rozporządzeniu Ministra Zdrowia (Dz.U. 2011 nr 33 poz. 166 ze zm.) [38]. Wykonuje się je zgodnie z metodami określonymi w Polskich Normach, a w przypadku braku takich norm, zwalidowanymi rekomendowanymi metodami, które wymagają selektywnych metod oznaczania o odpowiedniej czułości i precyzji.

Najczęściej wykorzystuje się techniki chromatograficzne, a procedury analityczne stosowane do ilościowego oznaczania substancji chemicznych w powietrzu muszą zapewniać

ich ilościowe wyodrębnienie z powietrza oraz pomiar ich stężeń przynajmniej na poziomie 0,1 wartości NDS. Wyniki przeprowadzonej oceny narażenia są podstawą szacowania ryzyka zawodowego związanego z obecnością szkodliwych substancji chemicznych w środowisku pracy. Wszystkie wymagania wynikające z normatywów higienicznych NDS oraz NDSCh (jeżeli taką wartość dla danej substancji ustalono) powinny być spełnione równocześnie. Przekroczenie któregokolwiek z nich powoduje, że warunki nie mogą być uznane za bezpieczne. Zależnie od uzyskanego wyniku, wyznacza się ryzyko:

- ▶ małe (M) – pomijalne – jeżeli wyznaczone wskaźniki narażenia przy ocenie zgodności warunków pracy z wartościami NDS oraz dodatkowo NDSCh lub NDSP są mniejsze niż 0,5 tych wartości,
- ▶ średnie (Ś) – akceptowalne – jeżeli wyznaczone wskaźniki narażenia są równe lub większe od 0,5 wartości NDS, NDSCh lub NDSP, ale nie przekraczają tych wartości,
- ▶ duże (D) – nieakceptowalne – jeżeli wskaźniki narażenia są większe od wartości NDS, NDSCh lub NDSP.

Jednak, w przypadku występowania substancji o działaniu rakotwórczym i mutagennym w środowisku pracy ryzyko dla wszystkich pracowników jest zawsze duże, jeżeli wskaźniki narażenia są równe lub większe od 0,1 wartości NDS. Natomiast, gdy stężenia w powietrzu są mniejsze od 0,1 NDS, to ryzyko szacuje się jako średnie.

Gdy wyznaczone wskaźniki narażenia są większe od wartości normatywów higienicznych, istnieje prawdopodobieństwo wystąpienia szkodliwych dla zdrowia skutków. Rodzaj tych skutków zależy od substancji szkodliwej, a ciężkość następstw zdrowotnych od krotkości przekroczenia normatywów higienicznych. Najniebezpieczniejsze w skutkach, tj. zagrażające życiu pracowników, jest przekroczenie wartości NDSP. Dotyczy to substancji, które w czasie krótkiej ekspozycji mogą powodować ostre odczyny zapalne błon śluzowych oczu i górnych dróg oddechowych lub stany skurczowe dróg oddechowych (przykładem jest acetaldehyd).

LZO emitowane do powietrza podczas drukowania

W przypadku LZO jako grupy związków chemicznych nie ma ustalonych wartości normatywów higienicznych zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy [35]. Dopuszczalne

poziomy stężen LZO obowiązują w przypadku określania jakości powietrza w pomieszczeniach bytowych. Zarządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 12 marca 1996 r. (M.P. 1996 nr 19 poz. 231) [42], zawiera spis dopuszczalnych średniodobowych stężeń substancji chemicznych szkodliwych dla zdrowia w powietrzu pomieszczeń kategorii A (pomieszczenia mieszkalne, budynki służby zdrowia, budynki oświaty i pomieszczenia przeznaczone do przechowywania produktów żywnościowych) i B (pomieszczenia przeznaczone na pobyt ludzi w budynkach użyteczności publicznej inne niż zaliczone do kategorii A oraz pomieszczenia pomocnicze w mieszkaniach). Wytyczne Światowej Organizacji Zdrowia (WHO, 1989) [43] oraz wskaźniki zaproponowane przez Møllhave dotyczą dopuszczalnego stężenia lotnych związków organicznych przeliczonych na toluen, wg Seiferta dopuszczalnych stężeń odnoszących się do grup związków różniących się toksycznością [44]. Klasyfikację organicznych zanieczyszczeń powietrza wewnętrznego zaproponowaną przez Światową Organizację Zdrowia [43, 45-46] przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Zależność pomiędzy stężeniem związków organicznych w powietrzu wewnętrznym (wyrażoną jako całkowita zawartość związków organicznych TVOC), a ich potencjalną szkodliwością dla zdrowia

Poziom zanieczyszczeń	Stopień szkodliwości
< 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Nieszkodliwe dla zdrowia
200-300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Potencjalnie szkodliwe
300-5000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Szkodliwe dla zdrowia, powodują pojawianie się nieprzyjemnego zapachu

Powietrze wewnętrzne jest jednak systemem dynamicznym, podlegającym zmianom zarówno jakościowym, jak i ilościowym nawet w bardzo krótkim okresie czasu. Jego jakość kształtuje wiele czynników, a poprawna ocena wymaga poznania i zrozumienia wielu współzależnych od siebie parametrów [46]. Przykładowe wyniki uzyskane podczas drukowania z zastosowaniem wybranych filamentów (badania własne) przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Przykładowe wyniki sumy LZO podczas drukowania z zastosowaniem wybranych filamentów [25]

Zakres stężeń [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] sumy LZO
PLA
673 – 2835
685- 2258
1047 – 2129
ABS
995 – 2786
1617 – 4452
737 – 2667
FLEX
1138 – 2801
882 – 3123
PET-G
856 – 3280

W każdym przypadku zakres stężeń przekracza wartość $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Z tego względu pracodawca i pracownik zatrudniony na stanowisku operatora drukarki 3D powinien mieć świadomość, że drukowanie przestrzenne może wiązać się z emisją LZO. W technologii FDM, każdy rodzaj filamentu emituje inną mieszaninę lotnych związków organicznych a skutki zdrowotne mogą wystąpić po długim czasie od okresu narażenia. Należy więc podejmować odpowiednio ukierunkowane działania zaradcze ograniczające to zagrożenie.

Ocena ryzyka inhalacyjnego metodami bezpomiarowymi

Ocenę ryzyka zawodowego stwarzanego przez substancje chemiczne, które nie mają ustalonych wartości normatywnych w przepisach krajowych można przeprowadzić metodami bezpomiarowymi, np. metodą opracowaną i rekomendowaną przez Komisję Europejską [40]. Główna zasada metody to jakościowy sposób oceny i zarządzania ryzykiem stwarzanym przez niebezpieczne substancje chemiczne przy uwzględnieniu trzech zmiennych procesu pracy, tj.:

- zagrożenie stosowaną w środowisku pracy substancją chemiczną
- (czynniki chemiczne należy zaklasyfikować do jednej z pięciu kategorii zagrożenia – A, B, C, D i E na podstawie zwrotów wskazujących rodzaj zagrożenia (zwroty H), umieszczonych na etykiecie lub podanych w karcie charakterystyki),
- skłonność do przedostawania się tej substancji do środowiska pracy
- (wyznacza się ją w przypadku cieczy z zależności jej temperatury wrzenia (lotność) od temperatury roboczej, a w przypadku ciał stałych oceniając skłonność do tworzenia pyłów (wysoka, średnia lub niska))
- ilość substancji użyta w ocenianej operacji (w odpowiednich jednostkach).

Wykorzystując trzy omówione zmienne, wyznacza się przewidywany poziom ryzyka zawodowego 1–4 – odpowiednio w odniesieniu do wyznaczonej kategorii zagrożenia A-E, z zależności skłonności do przedostawania się do środowiska pracy od ilości substancji (tabela 7.). Wyznaczony poziom ryzyka jest połączony z odpowiednią strategią prewencji, przy uwzględnieniu ogólnych zasad zapobiegania ryzyku wynikających z art. 5 dyrektywy 98/24/WE [47]. Na podstawie wyznaczonych poziomów, ryzyko ocenia się jako małe (poziomy 1-2), średnie (poziom 3.) lub duże (poziom 4.).

Tabela 7. Skłonność substancji do przedostawania się do środowiska pracy w zależności od jej od ilości

Kategoria zagrożenia A				
Stosowana ilość	Lotność / Tworzenie pyłu			
	<i>Trudno lotne lub mała zdolność tworzenia pyłu</i>	<i>Średnio lotne</i>	<i>Średnia zdolność tworzenia pyłu</i>	<i>Łatwo lotne lub wysoka zdolność tworzenia pyłu</i>
<i>mała</i>	1	1	1	1
<i>średnia</i>	1	1	1	2
<i>duża</i>	1	1	2	2
Kategoria zagrożenia B				
Stosowana ilość	Lotność / Tworzenie pyłu			
	<i>Trudno lotne lub mała zdolność tworzenia pyłu</i>	<i>Średnio lotne</i>	<i>Średnia zdolność tworzenia pyłu</i>	<i>Łatwo lotne lub wysoka zdolność tworzenia pyłu</i>
<i>mała</i>	1	1	1	1
<i>średnia</i>	1	2	2	2
<i>duża</i>	1	2	3	3
Kategoria zagrożenia C				
Stosowana ilość	Lotność / Tworzenie pyłu			
	<i>Trudno lotne lub mała zdolność tworzenia pyłu</i>	<i>Średnio lotne</i>	<i>Średnia zdolność tworzenia pyłu</i>	<i>Łatwo lotne lub wysoka zdolność tworzenia pyłu</i>
<i>mała</i>	1	2	1	2
<i>średnia</i>	2	3	3	3
<i>duża</i>	2	4	4	4

Kategoria zagrożenia D				
Stosowana ilość	Lotność / Tworzenie pyłu			
	<i>Trudno lotne lub mała zdolność tworzenia pyłu</i>	<i>Średnio lotne</i>	<i>Średnia zdolność tworzenia pyłu</i>	<i>Łatwo lotne lub wysoka zdolność tworzenia pyłu</i>
<i>mała</i>	2	3	2	3
<i>średnia</i>	3	4	4	4
<i>duża</i>	3	4	4	4
Kategoria zagrożenia E				
W przypadku występowania substancji zaliczonych do poziomu ryzyka E niezależnie od pozostałych zmiennych ryzyko należy zaliczyć do ryzyka 4				

W bazie CHEMPYŁ przygotowano prosty program dostępny nieodpłatnie online (<https://www.ciop.pl/PORMJ>), który pozwala na wyznaczenie poziomu ryzyka tą metodą w sposób automatyczny.

Ocena ryzyka dermalnego

W przypadku stosowania w środowisku pracy substancji chemicznych, które działają szkodliwie na skórę lub wchłaniają się przez nieuszkodzoną skórę przeprowadza się ocenę ryzyka dermalnego. Dotyczy to substancji stosowanych na stanowiskach pracy w procesie obróbki i post-processingu, np. rozpuszczalniki, czy żywice stosowane w innych technologiach niż FDM. Korzystając z informacji na temat klasyfikacji danej substancji chemicznej, którą znaleźć można w rozporządzeniu CLP, kartach charakterystyki, jak również w bazie CHEMPYŁ do oceny ryzyka dermalnego wytypowane zostaną głównie substancje o działaniu miejscowym – drażniące, żrące i uczulające, mające klasyfikację zharmonizowaną, którym przypisano zwroty (wg CLP):

H314: Powoduje poważne oparzenia skóry i uszkodzenia oczu.

H315: Działa drażniąco na skórę.

H317: Może powodować reakcję alergiczną skóry.

EUH066: Powtarzające się narażenie może powodować wysuszenie lub pękanie skóry oraz substancje chemiczne, dla których oceniono możliwość wchłaniania przez skórę i oznakowano symbolem „Sk” (substancja wchłania się przez skórę), czyli substancje mające klasyfikację zharmonizowaną do jednej z 4 kategorii toksyczności na podstawie toksyczności ostrej (Acute Tox. 1–4) po naniesieniu na skórę z przypisanym zwrotem rodzaju zagrożenia (CLP):

H310: Grozi śmiercią w kontakcie ze skórą.

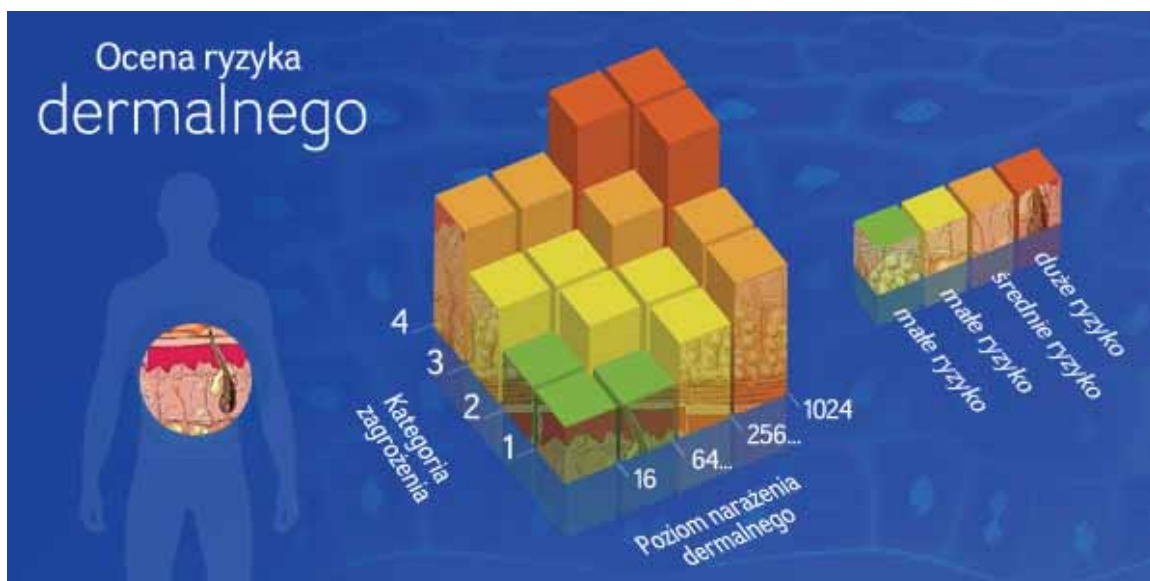
H311: Działa toksycznie w kontakcie ze skórą.

H312: Działa szkodliwie w kontakcie ze skórą.

Wyniki oceny ryzyka dermalnego stanowią przede wszystkim wskazówki do prawidłowego doboru środków ochrony indywidualnej – odzieży i rękawic ochronnych, a w przypadku substancji wchłaniających się przez skórę do oceny wielkości dawki wchłoniętej tą drogą przez pracownika podczas wykonywania czynności zawodowych. Ponieważ brak jest ilościowych metod do oznaczania dopuszczalnych stężeń substancji chemicznych zdeponowanych na skórze podczas pracy, zaleca się w tym przypadku stosowanie metod jakościowych. Jedną z nich jest metoda opracowana przez specjalistów amerykańskich [25, 41, 47], opierająca się na:

- określeniu zagrożenia dermalnego na podstawie analizy właściwości toksycznych substancji chemicznej oddziałującej na skórę pracownika (kategorie 1-4),
- wyznaczeniu wskaźników określających wielkość powierzchni skóry mającej kontakt z substancją chemiczną (CA) oraz stężenia substancji (C), częstotliwości kontaktu (CF), czasu jej pozostawania na skórze (RT) i zdolności przenikania przez skórę (PP)
- a w konsekwencji wyznaczeniu poziomu ryzyka związanego z narażeniem dermalnym z równania: $ER = CA \times C \times CF \times RT \times PP$.

Na podstawie uzyskanej wartości poziomu ryzyka ER i wyznaczonej (z pomocą odpowiednich tabel) kategorii zagrożenia dla skóry dokonuje się oceny ryzyka zawodowego związanego z narażeniem dermalnym jako małe, średnie lub duże, odczytując te wartości z histogramu (rys. 5) [48].









Rysunek 5. Obliczanie wyniku do oceny ryzyka dermalnego

Do oceny ryzyka dermalnego wykorzystać można również program Stoffenmanager w bezpłatnej wersji Basic (<https://stoffenmanager.nl/>) [49]. Program ten wymaga wprowadzenia większej ilości danych na temat procesu drukowania, warunków w pomieszczeniu, stosowanych środków ochrony zbiorowej i indywidualnej. Przykładowy wynik oceny ryzyka dermalnego, przeprowadzonej z wykorzystaniem tej metody, dla osób mających kontakt z acetonem – przy braku miejscowej wentylacji wywiewnej i w większym pomieszczeniu przedstawiono w tabeli 8.

Tabela 8. Wynik oceny ryzyka dermalnego przeprowadzonej w programie Stoffenmanager podczas stosowania acetonu

Dane ogólne	
Produkt	aceton
Wydział	Zakład 1
Zbiór produktów	Stoffenmanager
Nazwa oceny ryzyka	ocena ryzyka podczas oczyszczania elementów acetonem
Warunki pracy	
Zwroty H	H225 H319 H336
Rozcieńczenie produktu	100
Rodzaj produktu	Jak rozpuszczalnik
Zadanie	Ręczne rozprowadzanie produktu bez użycia narzędzi, tylko za pomocą rąk, szmatki lub gąbki.
PROC	PROC28: Ręczna konserwacja (czyszczenie i naprawa) maszyn
Zastosowanie produktu	Mniej niż 0,5 L/15min
Czy pomieszczenie pracy jest małe i zamknięte?	Nie, pomieszczenie NIE jest małe i ciasne
Wysokość robocza	Głównie na poziomie pasa
Odzież robocza	Nie, zwykła odzież
Czas trwania zadania	6 do 30 minut dziennie
Narażone części ciała	Jedna dłoń lub mniej Przedramiona Głowa
Wynik oceny ryzyka – skóra	

Skóra - działanie miejscowe	
Klasa zagrożenia	A
Klasa narażenia	5
Wskaźnik ryzyka	II
Skóra - działanie układowe	
Klasa zagrożenia	-
Klasa narażenia	6
Wskaźnik ryzyka	III
Wynik oceny ryzyka – oczy	
Klasa zagrożenia	C
Zalecana ochrona oczu	Odpowiednia ochrona oczu musi być stosowana: Stosuj okulary ochronne wyposażone w osłonki boczne.
Uwaga	W zależności od zadania, zalecana ochrona oczu nie zawsze jest potrzebna

Legenda						
klasa zagrożenia - skóra i oczy (kz)			klasa narażenia - skóra (kn)		poziom ryzyka - skóra (ryzyko)	
-	n.d. Brak zagrożenia dla tej drogi narażenia		1	pomijalne	III	Twój Trzeci priorytet ograniczenia narażenia
A	niskie Niskie zagrożenie przy tej drodze narażenia		2	niskie	II	Twój Drugi priorytet ograniczenia narażenia
B	średnie Średnie zagrożenie przy tej drodze narażenia		3	średnie	I	Twój Pierwszy priorytet ograniczenia narażenia
C	wysokie Zaleca się ocenę ryzyka związanego z narażeniem dermalnym oraz środki ochrony skóry		4	wysokie		
D	bardzo wysokie Niezbędna jest ocena ryzyka związanego z narażeniem dermalnym.		5	bardzo wysokie		ryzyko miejscowego działania na skórę (kontakt z substancją)
E	ekstremalne Proszę rozważyć zastąpienie produktu, do tego czasu niezbędna jest ocena ryzyka związanego z narażeniem dermalnym.		6	ekstremalne		ryzyko wchłaniania przez skórę (wchłanianie substancji przez skórę)

Ocena narażenia na cząstki stałe

Narażenie na cząstki drobne i ultradrobne, może wynikać z ich obecności w materiale do druku, ale cząstki stałe mogą być też uwalniane do środowiska pracy jako efekt uboczny prowadzonych procesów. Podczas drukowania 3D emitowane są głównie cząstki o wymiarach poniżej 100 nm.

Ponieważ brak obowiązujących prawnie normatywów dla cząstek o wymiarach w nanoskali zaleca się stosowanie uproszczonych jakościowych metod oceny ryzyka, dla których nie jest konieczne przeprowadzenie pomiarów stężeń w środowisku pracy. Jedną z takich metod jest metoda „Zarządzanie pasmami ryzyka” (ang. *CB control banding*), proponowana przez Komisję Europejską do oceny ryzyka i zarządzania ryzykiem zawodowym związanym z narażeniem na nanomateriały, która w uproszczony sposób umożliwia dobór środków ochronnych dla różnych kategorii zagrożeń i różnych poziomów narażenia. Metoda ta szczegółowo opisana została w Zaleceniach Kondej [33]. Zasady zarządzania ryzykiem zawodowym i praktyczne rady dotyczące ich wdrożenia są również przedstawione w specyfikacjach technicznych:

- ISO/TS 12901-1:2012 Nanotechnologie – Zarządzanie ryzykiem zawodowym w odniesieniu do nanomateriałów – Część 1. Zasady i metody [50].
- ISO/TS 12901-2:2014 Nanotechnologie – Zarządzanie ryzykiem zawodowym w odniesieniu do nanomateriałów – Część 2. Metoda control banding do kontroli ryzyka zawodowego [51].

W dokumencie ISO/TS 12901-2:2014 [50] jest przedstawiona metoda oceny ryzyka zawodowego związanego z inhalacyjnym narażeniem na NOAA (nanoobiekty, ich aglomeraty i agregaty). Metoda CB może być stosowana do oceny ryzyka podczas wytwarzania i stosowania NOAA w normalnych lub racjonalnie przewidywalnych warunkach, w tym podczas konserwacji i sprzątnięcia, a także w przypadkowych sytuacjach (Jankowska i in. 2017) [31]. Ogólna struktura metody CB zawiera następujące elementy:

- zbieranie informacji,
- przypisanie NOAA do kategorii zagrożeń (ang. hazard banding – HB),
- opis cech potencjalnego poziomu narażenia (ang. exposure banding – EB),
- określenie zalecanych praktyk dla środowiska pracy i procesów (metoda CB),
- ocenę strategii kontroli lub ocenę ryzyka (ang. risk banding – RB).

Jeśli informacji na temat zagrożenia lub narażenia na NOAA jest niewiele lub nie ma ich wcale, należy przyjąć zasadę "najgorszego przypadku". Ale zawsze, kiedy jest to tylko możliwe, należy się opierać na wynikach badań wykonanych w warunkach rzeczywistych, dokumentować informacje na temat warunków pracy i stosowanych środków kontroli. Należy również udokumentować, jakie nanomateriały były stosowane w procesie, szczególnie w odniesieniu do nanomateriałów, dla których nie ma ustanowionych wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń [31].

Zalecane środki służące do ochrony przed narażeniem na nanocząstki (CB) w odniesieniu do kategorii zagrożeń (HB) i poziomów narażenia (EB) przedstawiono w tabeli 1, gdzie:

- CB 1 – naturalna lub mechaniczna wentylacja ogólna.
- CB 2 – wentylacja miejscowa (np. okapy).
- CB 3 – obudowy częściowe (np. dygestoria).
- CB 4 – obudowy całkowite (systemy zamknięte).
- CB 5 – obudowy całkowite nadzorowane przez specjalistów.

Wynik oceny ryzyka zawodowego (RB) przedstawiono w tabeli 9.

Tabela 9. Środki kontroli (CB) w odniesieniu do kategorii zagrożeń (HB) i poziomów narażenia (EB)

Kategoria zagrożenia (HB)	Środki kontroli (CB) w odniesieniu do poziomu narażenia (EB)			
	EB 1	EB 2	EB 3	EB 4
A	CB 1	CB 1	CB 1	CB 2
B	CB 1	CB 1	CB 2	CB 3
C	CB 2	CB 3	CB 3	CB 4
D	CB 3	CB 4	CB 4	CB 5
E	CB 4	CB 5	CB 5	CB 5

Tabela 10. Ocena ryzyka w odniesieniu do kategorii zagrożeń (HB) i poziomów narażenia (EB) [31]

Kategoria zagrożenia (HB)	Ocena ryzyka w odniesieniu do poziomu narażenia (EB)			
	EB 1	EB 2	EB 3	EB 4
A	małe	małe	małe	średnie
B	małe	małe	średnie	duże
C	małe	średnie	średnie	duże
D	średnie	średnie	duże	duże
E	średnie	duże	duże	duże

W zależności od wyznaczonego poziomu ryzyka zawodowego należy dobrać odpowiednie środki prewencyjne w celu jego ograniczenia.

Ograniczanie ryzyka zawodowego

Wynik przeprowadzonej oceny ryzyka w pracy operatora drukowania przestrzennego stanowi podstawę do jego ograniczenia, pozwala ustalić priorytety oraz wyznaczyć środki zapobiegawcze konieczne do zastosowania, dostarczyć informacji na temat skuteczności już istniejących. Środki ograniczające ryzyko powinny być stosowane w kolejności od najbardziej do najmniej skutecznych (rys. 6), przy czym można stosować tak wiele środków, jak to możliwe, aby zmniejszyć ryzyko do możliwie najniższego poziomu.



Rysunek 6. Działania ograniczające ryzyko

Eliminacja

Wylimitowanie ryzyka zawodowego zgodnie z Dyrektywą 89/391/EWG [52] jest najważniejszą zasadą profilaktyki. Niestety wylimitowanie ryzyka związanego z substancjami chemicznymi jest możliwe sporadycznie, jedynie w przypadku, gdy rezygnuje się ze stosowania stwarzającej zagrożenie substancji chemicznej lub mieszaniny.

Substytucja

W przypadku kiedy niemożliwe jest wylimitowanie stosowanych substancji niebezpiecznych lub materiałów, należy rozważyć ich zastępowanie przez mniej niebezpieczne.

W przypadku operatorów drukarek, należy rozważyć możliwości zastosowania nieszkodliwych lub mniej szkodliwych substancji chemicznych, czy materiałów i drukarek 3D o niższej emisji. Przykładowo w technologii FDM, każdy rodzaj filamentu emituje inną mieszankę lotnych związków organicznych i cząstek stałych. W oparciu o dane literaturowe i prowadzone w wielu ośrodkach prace badawcze, należy wybierać materiały o stosunkowo niskim stopniu zagrożenia (np. stosować filamenty PLA zamiast ABS, kiedy to możliwe) (rys. 7).



Rysunek 7. Wybór filamentów zależnie od poziomu emisji cząstek i LZO (Źródło: chemicalinsights, [53])

Większość producentów drukarek 3D zaleca filamenty, które powinny być używane w ich drukarkach. Zalecenia te są istotne, gdyż niewiele jest wiarygodnych informacji na temat dodatków chemicznych w tańszych zamiennikach filamentów. Należy zwrócić uwagę na pochodzenie materiałów do druku. Z pewnością dotyczy to m.in. kontroli substancji importowanych z państw trzecich. Analizy Europejskiej Agencji Chemikaliów wykazują bowiem, że aż 90% przypadków niedostosowania do obowiązujących w Europie przepisów dotyczy substancji sprowadzonych na nasz rynek spoza UE i kupowanych np. za pośrednictwem platform internetowych [54].

Inne przykłady substytucji

Dla użytkowników drukarek 3D używających roztworów kąpieli zasadowej do czyszczenia wydrukowanych części zalecane jest zastosowanie mniej niebezpiecznych materiałów, takich jak np. nadwęglan sodu (np. OxiClean) zamiast roztworów wodorotlenku sodu.

Jeżeli całkowite wyeliminowanie zagrożenia w ramach procesu nie jest technicznie lub ekonomicznie możliwe, ryzyko powinno być zminimalizowane poprzez zmniejszenie ilości wykorzystywanych materiałów lub modyfikację ich formy w celu zmniejszenia zagrożenia. Przykładowo, należy rozważyć czy proces z wykorzystaniem proszków może być zastąpiony procesem z wykorzystaniem zawiesin lub etapy procesu mogą być modyfikowane w celu ich zautomatyzowania lub wyeliminowania operacji, w wyniku których następuje np. emisja cząstek nanostrukturalnych, czy lotnych związków organicznych do otoczenia.

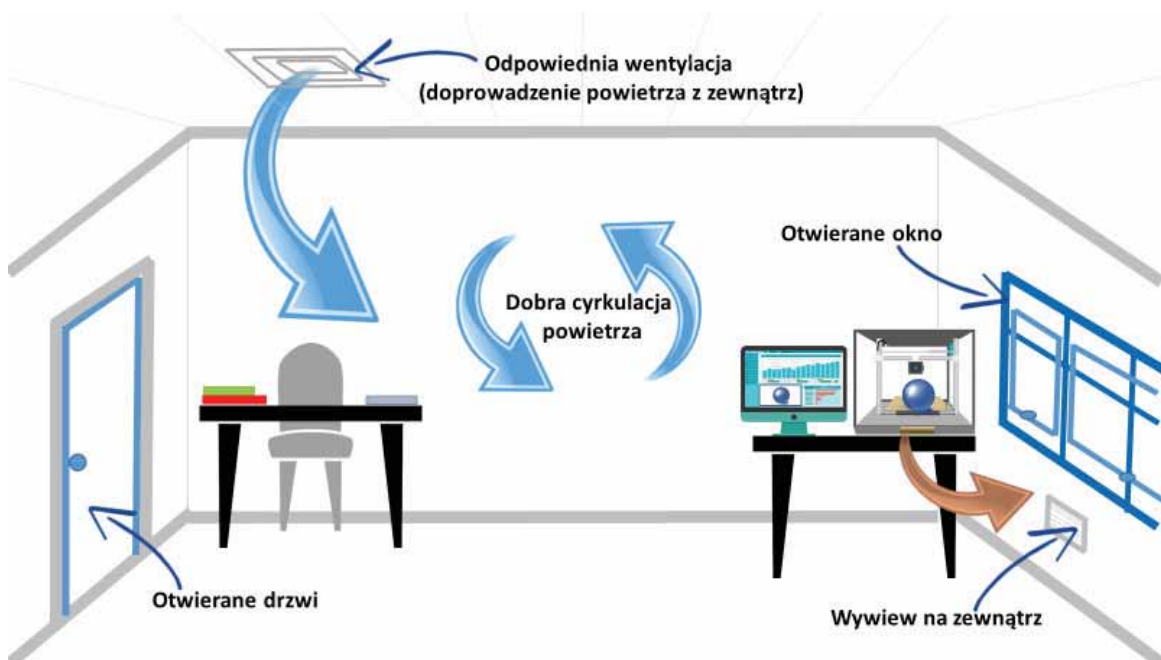
Planowanie działań ograniczających zagrożenia na etapie organizacji stanowiska pracy

Ograniczenie zagrożeń to także przemyślane zakupy i właściwa lokalizacja drukarki. Przy zakupie drukarek, należy rozważyć te, które posiadają zintegrowane obudowy skuteczne w wychwytywaniu lub usuwaniu zanieczyszczeń z otoczenia, bezpośrednie odciągi oraz właściwy system filtracji. Jeżeli drukowanie 3D i narażenie na cząstki drobne i ultradrobne jest nieuniknione, ważne aby wybrać drukarki, które są zasadniczo eksploatowane w systemie zamkniętym. Po zakupie drukarki 3D należy starannie wybrać miejsce jej użytkowania. Drukarki 3D powinny być zlokalizowane z dala od miejsc o dużym natężeniu ruchu i miejsc przebywania ludzi w budynku, a najlepiej w odizolowanym, dobrze wentylowanym pomieszczeniu. Obsługa drukarek powinna odbywać się zgodnie z instrukcjami producenta i zaleceniami dotyczącymi bezpieczeństwa [53].

Środki techniczne

Środki ochrony zbiorowej przed zagrożeniem substancjami chemicznymi podczas druku 3D obejmują wentylację mechaniczną ogólną oraz wentylację mechaniczną miejscową, wyposażoną w odpowiednie układy do oczyszczania powietrza z par i gazów (sorbenty) oraz cząstek stałych i ciekłych (filtry powietrza).

W pomieszczeniach pracy, w których wydzielają się substancje szkodliwe dla zdrowia, powinna być zapewniona taka wymiana powietrza, aby nie były przekraczane wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń. Drukarka 3D powinna być umieszczona w dobrze wentylowanym pomieszczeniu z właściwą cyrkulacją (rozprowadzeniem) doprowadzanego z zewnątrz świeżego powietrza i odprowadzeniem powietrza zanieczyszczonego. Stanowisko drukowania 3D powinno być zlokalizowane z dala od nawiewników powietrza w celu ograniczenia rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w pomieszczeniu (rys. 8).



Rysunek 8. Lokalizacja drukarki 3D w pomieszczeniu (opracowano na podstawie Chemical Insights, 3D printers safety) [53]

Najlepszym sposobem ograniczenia i zminimalizowania narażenia na gazy, pary i cząstki bardzo drobne jest kontrola źródła ich powstawania. Najkorzystniejszym rozwiązaniem jest szczelne obudowanie rejonu emisji przez stosowanie elementów sterujących dostarczonych przez producenta drukarki, takie jak np. obudowa z blokadą. Należy rozważyć wyposażenie stanowiska drukowania 3D w elementy zasysające wentylacji miejscowej wywiewnej. Warunkiem właściwej pracy tych elementów jest prawidłowe ich umieszczenie względem źródła emisji, tak aby znajdowało się ono w obszarze skutecznego działania elementów zasysających. Stosowanie wentylacji miejscowej powinno być wspomagane działaniem wentylacji ogólnej. Zarówno w urządzeniach wentylacji miejscowej, jak i w systemach wentylacji ogólnej powinny być stosowane układy oczyszczające odprowadzane powietrze o odpowiednio wysokiej skuteczności.

W przypadku nanomateriałów w zależności od postaci, w jakiej występują, ich właściwości i charakteru czynności z nim związanych w strategii doboru środków ograniczających narażenie zaproponowano 4 typy środków inżynierijno-technicznych [33].

Typy środków technicznych	
Typ A	odciągi z odprowadzeniem powietrza na zewnątrz, w przypadku recyrkulacji powietrza stosować filtry HEPA
Typ B	częściowa obudowa z filtrami HEPA i recyrkulacją powietrza
Typ C	częściowa obudowa z filtrami HEPA i odprowadzeniem powietrza na zewnątrz w bezpieczne miejsce, np. digestorium
Typ D	pełna obudowa z filtrami HEPA i odprowadzeniem powietrza na zewnątrz w bezpieczne miejsce

Obejmują one optymalizację i uproszczenie procesów, izolację procesu połączoną z mechanizacją lub automatyzacją, która zapewnia skuteczną kontrolę emisji, prowadzenie operacji w wentylowanej obudowie i wychwytywanie zanieczyszczeń u źródła przez miejscową wentylację wywiewną. Usuwane powietrze powinno być oczyszczone z cząstek ultradrobnych poprzez zastosowanie filtrów HEPA (skuteczność min. 99,97% dla cząstek 300 nm) lub filtrów ULPA (skuteczność min. 99,999% dla cząstek 120 nm). W przypadku stosowania nanorurek i nanocząstek biotrwałych zalecane jest stosowanie komór laminarnych z filtrami HEPA klasy H14. Wentylacja ogólna nie powinna być traktowana jako sposób na usunięcie niebezpiecznych nanomateriałów z miejsca pracy [33].

Środki organizacyjne

Ogromne korzyści może przynieść skuteczna procedura organizacyjna, pomagając zminimalizować liczbę operatorów narażonych na niebezpieczeństwo i czas ekspozycji przy procesach wiążących się z ryzykiem. Ograniczeniu narażenia zawodowego sprzyja wdrożenie procedur mających na celu zminimalizowanie występowania, powstawania i ponownej emisji związków chemicznych i cząstek, eksploatację sprzętu i jego konserwację zgodnie z dobrą praktyką, właściwe sprzątnięcie pomieszczeń pracy i postępowanie z odpadami. Tylko upoważniony, przeszkolony personel powinien być uprawniony do obsługi drukarek 3D.

Profilaktyka organizacyjna aby zminimalizować narażenie na emisję, obejmować powinna:

- Instalowanie, obsługiwanie i konserwowanie drukarki 3D zgodnie z instrukcjami producenta.
- Ograniczenie liczby osób narażonych i umieszczenie stanowisk pracy z dala od drukarek 3D (np. w innym pomieszczeniu, monitorowanie zdalne lub opuszczenie obszaru).
- Ograniczenie czasu narażenia, czasu pracy spędzanego w bezpośredniej bliskości pracującej drukarki 3D (koordynowanie harmonogramów pracy w taki sposób, aby drukarki 3D pracowały poza godzinami pracy lub gdy pomieszczenie jest najmniej zajęte).
- Optymalizacja warunków prowadzenia procesu drukowania (np. stosowanie najniższej temperatury drukowania, która pozwoli uzyskać pożądany produkt. Praca w wyższej temperaturze może zwiększyć emisję LZO i cząstek).
- Przeszkolenie personelu w zakresie prawidłowej i bezpiecznej obsługi drukarki 3D, związanych z nią materiałów i sposobu postępowania z substancjami chemicznymi, filamentami itp.
- Informowanie pracowników o źródłach narażenia na niebezpieczne substancje chemiczne, ze szczególnym uwzględnieniem substancji rakotwórczych i mutagennych oraz zagrażających bezpieczeństwu pracowników substancji palnych, wybuchowych, utleniających i żrących.
- Zapewnienie kart charakterystyki niebezpiecznych substancji chemicznych i udostępnianie ich pracownikom (Obowiązek ich dostarczenia spoczywa na producencie, dystrybutorze lub dalszym użytkowniku na każdym etapie dystrybucji).
- Przygotowanie i sprawdzenie instrukcji bhp/stanowiskowych uwzględniających informacje zawarte w kartach charakterystyki.
- Opracowanie instrukcji określających sposób składowania, pakowania, załadunku i transportu materiałów niebezpiecznych. Powinny być one dostępne w magazynach z chemikaliami.
- Przechowywanie substancji chemicznych lub ich mieszanin w odpowiednio oznakowanych i zabezpieczonych miejscach (szafy do przechowywania chemikaliów) i przeznaczonych do tego opakowaniach zgodnie z zasadami zawartymi w karcie charakterystyki (na opakowaniach substancji i ich mieszanin obowiązujące piktoqramy zgodne z rozporządzeniem CLP). Nie należy przechowywać substancji łatwopalnych, takich jak polimery żywiczne, aceton w lodówkach/zamrażarkach.

- Odpowiednie postępowanie z odpadami (w tym materiałami czyszczącymi/ rękawicami) i ich usuwanie zgodnie ze wszystkimi obowiązującymi przepisami.
- Zaznajomienie pracownika z lokalizacją sprzętu ratunkowego odpowiedniego do zagrożeń związanych z drukarką, takiego jak gaśnice i stanowiska do płukania oczu.
- Odpowiednie zaplecze socjalne w celu utrzymania higieny osobistej.

Badania medycyny pracy

W skierowaniach na badania lekarskie wstępne i okresowe, wymaganych zgodnie z postanowieniami Kodeksu pracy, należy uszczegóławiać narażenie na specyficzne rodzaje chemikaliów. Rzetelne wskazanie zagrożeń pozwala lekarzom medycyny pracy na prawidłowy dobór zakresu profilaktycznych badań lekarskich. Umożliwi to właściwe zdiagnozowanie zdrowia pracowników w celu określenia zdolności do wykonywania określonej pracy. Szczególne obowiązki wobec pracodawców ustalono w przypadku zatrudniania pracowników w warunkach narażenia na działanie substancji i czynników rakotwórczych. Dotyczą one zapewnienia tym pracownikom okresowych badań lekarskich także po zaprzestaniu pracy w kontakcie z tymi substancjami i czynnikami, jak również po rozwiązaniu stosunku pracy (jeżeli zainteresowana osoba zgłosi wniosek o objęcie takimi badaniami).

Instrukcje stanowiskowe BHP - wskazówki dla pracownika

Zgodnie z kodeksem pracy, pracodawca zobowiązany jest do udostępniania pracownikom stanowiskowych instrukcji BHP, tj. zasad, które obowiązują na stanowisku pracy, obejmujące wskazówki dotyczące postępowania w obliczu różnych wydarzeń, jak i przy wykonywaniu danego zadania. Przykładowe wskazówki podczas tworzenia instrukcji stanowiskowej bhp operatora drukowania przestrzennego:

- Utrzymuj miejsca pracy w czystości i porządku (oczyszczanie obszaru roboczego niezwłocznie po użyciu i prawidłowe usuwanie pyłu, skrawków i odpadów przy użyciu wilgotnych ręczników papierowych.
- Po zakończeniu drukowania odczekaj kilkanaście minut przed wejściem do pomieszczenia, aby umożliwić osadzenie się cząstek i zmniejszyć narażenie. Przed przystąpieniem do serwisowania należy pozwolić na przewietrzenie pomieszczeń.
- Pamiętaj o wyłączeniu, odłączeniu od zasilania i schłodzeniu urządzenia przed przystąpieniem do czyszczenia lub konserwacji.

- ▶ Podczas druku na drukarkach 3D do metalu upewnij się, że używany gaz obojętny nie wycieka, a zawór jest zamknięty przed konserwacją, naprawą lub wykonaniem czynności wymagających zdjęcia obudowy.
- ▶ Nie używaj rozpuszczalników organicznych na podgrzewanych elementach drukarek, ani innych łatwopalnych płynów w pobliżu drukarek 3D.
- ▶ Zwróć uwagę na wyposażenie stanowisk pracy w gaśnicę odpowiedniej klasy w przypadku pracy z pyłami metali lub ich wytwarzania.
- ▶ Kąpiele zasadowe powinny mieć najmniejsze niezbędne stężenie i objętość, być umieszczone w pojemniku wtórnym w pobliżu zlewu na odpowiedniej wysokości, trzymane z dala od kwasów, przykryte, gdy nie są używane i oznakowane pełną nazwą chemiczną i stężeniem procentowym.
- ▶ Ograniczaj ilość stosowanych jednocześnie materiałów w postaci sypkiej.
- ▶ Szczelnie zamykaj wszystkie pojemniki zawierające sypkie materiały w celu zapobiegania przedostawania się ich do powietrza.
- ▶ W celu ograniczenia narażenia drogą pokarmową wprowadzić bezwzględny zakaz jedzenia i picia w środowisku pracy, unikać dotykania okolic ust podczas pracy z materiałami i substancjami chemicznymi, myć dokładnie ręce przed spożyciem posiłku.

Poniższe praktyki bezpieczeństwa powinny być przestrzegane w odniesieniu do każdej operacji przenoszenia lub produkcji proszków metali:

- ▶ Nigdy nie pozwalaj, aby maszyny pracowały bez nadzoru.
- ▶ Minimalizuj możliwość rozsypania oraz rozprzestrzeniania pyłu w powietrzu.
- ▶ Używaj tylko odkurzaczy przeznaczonych do pracy z proszkami metali.

Procedura dotycząca narażenia i rozlania

W przypadku rozlania materiałów do druku 3D, które są uważane za niebezpieczne zgodnie z klasyfikacją CLP (w tym, lecz nie wyłącznie, żywice, roztwory kąpeli zasadowych, rozpuszczalniki). Należy upewnić się, że czyszczenie materiału nie spowoduje emisji cząstek stałych lub ciekłych. W przypadku materiałów stałych stosować metody mokre.

Postępowanie z odpadami

Podczas procesów drukowania 3D może powstać kilka różnych rodzajów odpadów.

1. Żywice utwardzane promieniami UV: Jeśli żywice są w pełni utwardzone i stałe, należy przekreślić oznaczenia dotyczące korozji i wyrzucić do zwykłego kosza.
2. Proszki metali: Proszki metali zebrane w pojemnikach do zbierania drukarek 3D należy traktować jako odpady niebezpieczne i postępować zgodnie z procedurą utylizacji.
3. Roztwory do kąpeli zasadowych: Roztwory stosowane w etapach wykończeniowych procesów druku 3D powinny być traktowane jako odpady niebezpieczne, gdy roztwory są zużyte lub nie są już wykorzystywane.

Wszystkie odpady laboratoryjne zawierające proszki metali, roztwory kąpeli zasadowych lub rozpuszczalniki powinny być traktowane jako odpady niebezpieczne. Dotyczy to również zanieczyszczonych resztek (np. sprzętu ochrony indywidualnej, plastiku, pokryw stołów). Zanieczyszczone odpady należy umieścić w odpowiednim pojemniku i oznakować. Na etykiecie powinny być podane względne ilości (procentowo) wszystkich składników w pojemniku na odpady.

Środki ochrony indywidualnej (ŚOI)

Stosowanie środków ochrony indywidualnej (ŚOI) chroniących przed czynnikami chemicznymi, proszkami metali i nanocząstkami (np. rękawic, okularów ochronnych, środków ochrony dróg oddechowych) pomoże zmniejszyć poziom narażenia na działanie substancji niebezpiecznych podczas procesu drukowania. Pracodawca jest zobowiązany dostarczyć pracownikom ŚOI, poinformować o sposobach posługiwania się nimi i odpowiednio przeszkolić. Ogólne wskazówki doboru środków ochrony indywidualnej są podawane w kartach charakterystyki substancji niebezpiecznej (sekcja 8). Należy ocenić potrzebę stosowania środków ochrony dróg oddechowych, skóry i oczu. Wybrać odpowiedni sprzęt ochronny na podstawie oceny ryzyka dla substancji czy mieszanin stosowanych na poszczególnych etapach pracy.

Podczas pracy z proszkami metali należy nosić następujące środki ochrony indywidualnej: długie spodnie, buty o zamkniętych palcach, fartuch laboratoryjny, rękawice nitrylowe, butylowe lub neoprenowe, które zakrywają mankiety fartucha laboratoryjnego, okulary ochronne, gogle ochronne lub sprzęt ochrony dróg oddechowych.

Szczególną uwagę należy zwrócić na nieutwardzone tworzywa sztuczne i ich pozostałości, takie jak składniki i mieszaniny epoksydów, akrylanów i izocyjanianów, których nie wolno dotykać. Należy zapobiegać zanieczyszczeniu powierzchni i ubrań. Osoby przetwarzające żywice epoksydowe powinny zawsze nosić odporne na działanie chemikaliów rękawice i odzież ochronną. Rękawice powinny być starannie dobrane, biorąc pod uwagę rozpuszczalnik, który może być użyty podczas pracy. Podczas procesów z użyciem gorących powierzchni, ostrych narzędzi, drażniących tworzyw sztucznych i żrących chemikaliów należy nosić odpowiednie rękawice (np. rękawice termiczne, rękawice odporne na przecięcia, jednorazowe rękawice nitrylowe lub inne rękawice odporne na chemikalia, zależnie od potrzeb).

Należy wprowadzić również odpowiednie sposoby postępowania w przypadku, gdy istnieje ryzyko kontaktu nanomateriałów ze skórą i oczami lub narażenia drogą pokarmową. W celu ograniczenia narażenia dermalnego na nanomateriały zaleca się unikać kontaktu nanomateriału ze skórą i stosować odzież ochronną wykonaną z tkaniny o niskim zatrzymywaniu cząstek stałych i ich uwalnianiu z odzieży:

- ▶ w przypadku pracy krótkotrwałej – fartuch laboratoryjny z polietylenu nie bawełniany, z regulowanymi mankietami;
- ▶ w przypadku pracy długotrwałej lub z dużym ryzykiem pylenia nanomateriału – odzież ochronna typ 5, kombinezony z tworzywa o właściwościach barierowych np. TYVEC/TYCHEM.

Odzież zanieczyszczoną nanomateriałami pylistymi natychmiast wymieniać na czystą, stosować rękawice jednorazowe, które muszą być odporne na działanie czynników chemicznych i formy macierzystej substancji a rękawice te powinny obejmować dłonie i nadgarstki i być zakładane „na zakładkę” z rękawami fartucha. W każdym przypadku stosowania rękawic należy wymieniać je po każdym zadaniu lub w przypadku, gdy są widoczne ślady ich zużycia, zdejmować w bezpieczny sposób a zużyte rękawice przechowywać w zamkniętych, plastikowych workach, aż do przekazania ich w formie odpadu. Zawsze należy myć ręce wodą i mydłem natychmiast po zdjęciu rękawic oraz przed opuszczeniem miejsca pracy.

Należy używać okularów ochronnych lub gogli odpowiednich do zagrożeń chemicznych. Jeżeli istnieje prawdopodobieństwo znacznych rozprysków, oprócz ochrony oczu należy stosować osłony całej twarzy.

W celu ograniczenia narażenia inhalacyjnego na cząstki drobne i ultradrobne oraz LZO należy:

- ▶ stosować środki ochrony indywidualnej, zwłaszcza dróg oddechowych, a więc maski lub półmaski z filtrami klasy nie niższej niż P3,
- ▶ w przypadku dłuższej pracy sprzęt ze wspomaganie przepływu powietrza wyposażony w maski, półmaski skompletowane z filtrem klasy TMP3,
- ▶ maski, półmaski o wskaźniku efektywności $APF \geq 20$ (APF – ang. *assigned protection factor*); w przypadku nanomateriałów o dużej toksyczności (nanorurki, nanocząstki biotrwałe) zalecany $APF \geq 400$.

Okresowe przeglądy

Ocena ryzyka i skuteczność wdrożonych środków ograniczających narażenie powinna być poddawana okresowemu przeglądowi ze względu na możliwą zmianę warunków pracy, stosowanych materiałów oraz pojawiające się nowe informacje w tym zakresie.

Bezpieczne drukowanie 3D – Infografika

Podstawowe zasady bhp podczas druku przestrzennego z wykorzystaniem substancji i mieszanin chemicznych przedstawione zostały za pomocą infografiki – Bezpieczne drukowanie 3D.





CIOP  PIB

 **CHEMPYŁ**

Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych

- ▶ SKUTECZNA POMOC W OCENIE NARAŻENIA I RYZYKA ZAWODOWEGO
- ▶ WYCZERPUJĄCE ŹRÓDŁO INFORMACJI NA TEMAT NIEBEZPIECZNYCH SUBSTANCJI CHEMICZNYCH W ŚRODOWISKU PRACY
- ▶ PRZEWODNIKI, ZBIORY I OBOWIAZUJĄCE AKTY PRAWNE

www.ciop.pl/chempyl

Materiał opracowany na podstawie wyników V etapu programu wieloletniego pn. „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w latach 2020-2022 w zakresie służb państwowych ze środków ministra właściwego ds. pracy.
Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.
Zadanie 4.SP.13

Piśmiennictwo

1. https://cubicinch.pl/uslugi/?utm_source=google&utm_medium=cpc&utm_campaign=S_Druk3d_Warszawa&utm_term=druk3d-warszawa&gclid=CjwKCAjwtcCVBhAOEiwAT1fY76FtMHErPKs3R2TrUy8JrkN33nV9OPTbPTewo-A_5vEvQ__JR8RsBoC4Z8QAvD_BwE
2. Korner M.E.H., Lamban M.P., Albajez J.A., Santolaria J., Corrales L.D.N., Royo J. (2020). Systematic Literature Review: Integration of Additive Manufacturing and Industry 4.0. *Metals-Basel.*, 10(8). doi: 10.3390/met10081061
3. <https://www.production-manager.pl/2021/07/20/wartosc-rynku-drukarek-3d-przekroczy-20-ml-dolarow/>
4. <https://www.pip.gov.pl/pl/wydawnictwa/119148,bhp-wydawnictwa.html>
5. Druley K. 3D printing and worker safety. Exploring the hazards of this emerging technology. *Safety and Health*, 2019. <https://www.safetyandhealthmagazine.com/articles/18295-d-printing-and-worker-safety>
6. ISO/ASTM 52900:2021 Additive manufacturing — General principles — Fundamentals and vocabulary
7. Słoniewski J., Czop P., Patora B. O czym należy wiedzieć przed zakupem drukarki 3D DLP? *Nowoczesny Technik Dentystyczny*, 3, 62-65, 2019
8. Fiał Ch., Pieknik M., Druk 3D jako technologia przyszłości – część 1, *Technologia i Jakość Wyrobów* 65, 2020
9. Afshar-Mohajer N., Wu C-Y, Ladun T., Rajon D. A., Huang Y. Characterization of particulate matters and total VOC emissions from a binder jetting 3D printer. *Building and Environment*, 93(2), 293-301, 2015. doi: 10.1016/j.buildenv.2015.07.013
10. Sonsalla T., Moore A.L., Meng W.J., Radadia A.D., Weiss L. 3-D printer settings effects on the thermal conductivity of acrylonitrile butadiene styrene (ABS). *Polymer Testing*, 70, 389-395, 2018. doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.07.018
11. https://cadxpert.pl/wp-content/uploads/2022/07/Druk_3D_Przewodnik.pdf
12. Roth G.A., Geraci C.L., Stefaniak A., Murashov V., Howard J. Potential occupational hazards of additive manufacturing, *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 16(5), 321-328, 2019. doi: 10.1080/15459624.2019.1591627
13. Rejeski D., Zhao F., Huang Y. Research needs and recommendations on environmental implications of additive manufacturing. *Additive Manufacturing*, 19, 21-28, 2018. doi: 10.1016/j.addma.2017.10.019
14. <https://www.utrzymanieruchu.pl/raport-druk-3d-w-przemysle/>
15. Stefaniak A.B., LeBouf R.F., Yi J., i in. Characterization of chemical contaminants generated by a desktop fused deposition modeling 3-dimensional Printer. *J Occup Environ Hyg.*, 14(7), 540-550, 2017. doi: 10.1080/15459624.2017.1302589
16. Ahmed G.M.S., Badruddin I.A., Tirth V., Algahtani A., Ali M.A. Wear resistance of maraging steel developed by direct metal laser sintering. *Materials Express*, 10(7), 1079-1090, 2020. doi: 10.1166/mex.2020.1715

17. Wojtyła S., Klama P., Baran T. Is 3 D printing safe? Analysis of the thermal treatment of thermoplastics: ABS, PLA, PET, and nylon. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 14(6), D80-D85, 2017. doi: 10.1080/15459624.2017.1285489
18. Floyd E.L., Wang J., Regens J.L. Fume emissions from a low-cost 3-D printer with various filaments. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 14(7), 523-533, 2017. doi: 10.1080/15459624.2017.1302587
19. Davis A.Y., Zhang Q., Wong J.P.S., Weber R.J., Black M.S. Characterization of volatile organic compound emissions from consumer level material extrusion 3D printers. *Building and Environment*, 160, 106209, 2019. doi: 10.1016/j.buildenv.2019.106209
20. Stefaniak A.B, Johnson A.R., du Preez S., Hammond D.R., Wells J.R., Ham J.E., LeBouf R.F., Menchaca K.W., Martin Jr S.B., Duling M.G., Bowers L.N., Knepp A.K., Su F.C., de Beer D.J., du Plessis J.L. Evaluation of emissions and exposures at workplaces using desktop 3-dimensional printers. *Journal of Chemical Health and Safety*, 26(2), 19-30, 2019. doi: 10.1016/j.jchas.2018.11.001
21. Gu J., Karrasch S., Salthammer T. Review of the characteristics and possible health effects of particles emitted from laser printing devices. *Indoor Air*, 30(3), 396-421, 2020. doi: 10.1111/ina.12646
22. Wojtyła S, Klama P, Śpiewak K, Baran T. 3D printer as a potential source of indoor air pollution. *Int J Environ Sci Technol*. 17, 207-218, 2020
23. Mendes-Felipe C., Oliveira J., Etxebarria I., Vilas-Vilela J.L., Lanceros-Mendez S. State-of-the-art and future challenges of UV curable polymer-based smart materials for printing technologies. *Adv Mater Technol-Us.*, 4(3), 2018. doi: 10.1002/admt.201800618
24. Ding S., Ng B.F., Shang X., Liu H., Lu X., Wan M.P. The characteristics and formation mechanisms of emissions from thermal decomposition of 3D printer polymer filaments. *Science of The Total Environment*, 692, 984-994, 2019. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.07.257
25. Sprawozdanie etapowe pt/ "Analiza zagrożeń związanych z emisją substancji chemicznych podczas drukowania przestrzennego 3D", II.PB.06 – Program Wieloletni CIOP-PIB w latach 2020-2022.
26. Jeon H., Park J., Kim S., Park K., Yoon C. Effect of nozzle temperature on the emission rate of ultrafine particles during 3D printing. *Indoor Air*, 30(2), 306-314, 2020. doi: 10.1111/ina.12624
27. Sittichompoo S., Kanagalingam S., Thomas-Seale L.E.J., Tsolakis A., Herreros J.M. Characterization of particle emission from thermoplastic additive manufacturing. *Atmospheric Environment*, 239, 117765, 2020. doi: 10.1016/j.atmosenv.2020.117765
28. Youn J-S, Seo J-W, Han S., Jeon K-J. Characteristics of nanoparticle formation and hazardous air pollutants emitted by 3D printer operations: from emission to inhalation. *RSC Advances*, 9, 19606-19612, 2019. doi: 10.1039/c9ra03248g
29. Azimi P., Zhao D., Pouzet C., Crain N.E., Stephens B. Emissions of ultrafine particles and volatile organic compounds from commercially available desktop three-dimensional printers with multiple filaments. *Environ. Sci. Technol*. 50, 1260–1268, 2016. doi: 10.1021/acs.est.5b04983
30. Dobrzyńska, E., Kondej, D., Kowalska, J. and Szewczyńska, M. State of the art in additive manufacturing and its possible chemical and particle hazards—review. *Indoor Air*, 31: 1733-1758, 2021. doi: 10.1111/ina.12853
31. Jankowska E., Sobiech P., Kaczorowska B., Jankowski T., Ocena i kontrola ryzyka w odniesieniu do narażenia na nanoobiekty oraz ich aglomeraty i agregaty (NOAA) -zalecenia, CIP-PIB 2017, Warszawa

32. Zontek T.L., Ogle B.R., Jankovic J.T., Hollenbeck S.M. An exposure assessment of desktop 3D printing. *Journal of Chemical Health & Safety*, 24(2), 15-25, 2017. doi: 10.1021/acs.chas.8b24206
33. Kondej D., Zalecenia do ograniczania narażenia na cząstki nanostrukturalne występujące w środowisku pracy, CIOP-PIB 2019, Warszawa
34. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 grudnia 2004 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych (Tekst jednolity Dz. U z 2016 r., poz. 1488) Obwieszczenie Ministra Zdrowia z dnia 9 września 2016 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu rozporządzenia Ministra Zdrowia w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych
35. Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy Dz.U. 2018 poz. 1286 ze zm.
36. Rozporządzenie Komisji (UE) 2020/878 z dnia 18 czerwca 2020 r. zmieniające załącznik II do rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH)
37. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywę 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (Dz. Urz. UE L 353 z 31 grudnia 2008 roku)
38. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 2 lutego 2011 r. w sprawie badań i pomiarów czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz.U. 2011 nr 33 poz. 166)
39. Baza CHEMPYŁ www.ciop.pl/chempyl
40. Pośniak M, Dobrzyńska E. Ocena ryzyka związanego z występowaniem substancji chemicznych metodami bezpomiarowymi. Materiały szkoleniowe. CIOP-PIB, Warszawa, 2018
41. Pośniak M, Dobrzyńska E. Substancje chemiczne w środowisku pracy. Materiały szkoleniowe. CIOP-PIB, Warszawa, 2020
42. Zarządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 12 marca 1996 r. (M.P. 1996 nr 19 poz. 231)
43. World Health Organization, WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants, 2010.
44. Rozprawa doktorska mgr inż. Marek Badura, pt. Oznaczanie lotnych związków organicznych półprzewodnikowymi czujnikami gazów w obecności interferentów Wrocław 2014 https://www.dbc.wroc.pl/Content/24562/PDF/badura_oznaczenie_PhD.pdf
45. Pośniak M., Jankowska E. (red.) – Zespół chorego budynku. Ocena parametrów środowiska pracy. CIOP-PIB Warszawa, 2009
46. Zabiegała B. Jakość powietrza wewnętrznego – lotne związki organiczne jako wskaźnik jakości powietrza wewnętrznego. W: Problemy jakości powietrza wewnętrznego w Polsce 2007, red. J. Sowa, M. Mijakowski., Warszawa. 2008; 233-254
47. Dyrektywa Rady 98/24/WE z dnia 7 kwietnia 1998 r. w sprawie ochrony zdrowia i bezpieczeństwa pracowników przed ryzykiem związanym ze środkami chemicznymi w miejscu pracy
48. https://www.ciop.pl/CIOPPortalWAR/appmanager/ciop/pl?_nfpb=true&_pageLabel=P14400132071346315291310&html_tresc_root_id=16487&html_tresc_id=31352&html_klucz=16487&html_klucz_spis=16487

49. Stoffenmanager <https://stoffenmanager.nl>
50. ISO/TS 12901-1:2012 Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nano-materials – Part 1. Principles and approaches (Nanotechnologie – Zarządzanie ryzykiem zawodowym w odniesieniu do nanomateriałów – Część 1. Zasady i metody)
51. ISO/TS 12901-2:2014 Nanotechnologies – Occupational risk management applied to engineered nano-materials – Part 2. Use of the control banding approach (Nanotechnologie – Zarządzanie ryzykiem zawodowym w odniesieniu do nanomateriałów – Część 2. Metoda control banding do kontroli ryzyka zawodowego).
52. Dyrektywa z dnia 12 czerwca 1989 r. w sprawie wprowadzenia środków w celu poprawy bezpieczeństwa i zdrowia pracowników w miejscu pracy 89/391/EWG
53. 3D Printer Safety: A Guide for Institutions of Higher Education to Support Indoor Air Quality & Human Health <https://chemicalinsights.org/>
54. https://www.pipc.org.pl/files/1473620269/lib/Biuletyn_Bezpieczna_Chemia_1_2022.pdf