

ACUTE TOXICITY TO AQUATIC INVERTEBRATES (DAPHNIA MAGNA)

TEST SUBSTANCE

Identity: A mixture containing perfluorooctanesulfonate, which may also be referred to as PFOS, FC-95, or as a component of FC-603EF. (1-Octanesulfonic acid) (CAS # 2795-39-3).

Remarks: The 3M production lot number is not noted. The test sample is FC-603EF. Current information indicates it is a mixture of 1.30% PFOS, 10% diethylene glycol butyl ether, 54.15% water, 22.5% ethylene glycol, 2.6% propanesultone foamer, 5% Alkylether sulfate, 0.1% N-(3-Chloroallyl)hexaminium chloride, 0.9% Xanthan gum, 0.9% starch, 1.0% triethanolamine, and 0.05% tolyl triazole.

The following summary applies a mixture with incompletely characterized concentrations of impurities. Data may not accurately reflect toxicity of the fluorochemical component of the test sample.

METHOD:

Method: DIN 38412

Type: Static acute

GLP: No

Year completed: 1996

Species: *Daphnia magna*

Supplier: Not given.

Analytical monitoring: Not given.

Exposure period: 24-hours

Test organism age: Not given.

Statistical method: Not given.

Test conditions:

Dilution water: Not given.

Dilution water chemistry: Not given.

Lighting: Not given

Stock and test solution preparation: Not given.

Exposure vessels: Not given.

Number of replicates: Not given.

Number of daphnids per replicate: Not given

Number of concentrations: four plus a blank control

Water chemistry during the study: Not given.

Remarks: Study summary is in German. Data was confirmed by Dr. Stefanie Giese-Bogdan, a native German speaker.

RESULTS

Nominal concentrations: Blank control, 40, 60, 70, and 500 mL/L.

Element values: 24-hour EC₅₀ = 64 mL/L

Element values based on nominal concentrations

Remarks: Testing was conducted on the mixture as described in the Test Substance Remarks field. The values reported apply to that mixture and not the fluorochemical proportion alone.

CONCLUSIONS

The test substance 24-hour EC₅₀ was determined to be 64 mL/L.

Submitter: 3M Company, Environmental Laboratory, P.O. Box 33331, St. Paul, Minnesota, 55133

DATA QUALITY

Reliability: Klimisch ranking 3. Study lacks description and records of the method followed. Sample purity was not properly characterized and the study lacks analytical confirmation of the amount of fluorochemical proportion in the solutions.

REFERENCES

The studies were conducted by Hygiene-Institut des Ruhrgebiets, Gelsenkirchen, Germany, at the request of the 3M Company, 1996.

OTHER

Last changed: 6/26/00.

3M Interne Mitteilung/3M Internal Correspondence

Von/From: D. Reese Datum/Date: 23.10.96
Profs: GE071524 Tel./Ext.: 3163
An/To: Dr. E. Reiner cc: R. Cox

Betreff/Subject: Hygiene institute testing

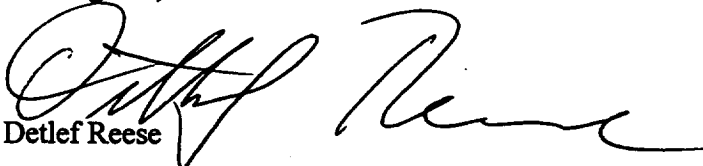
3M Lightwater ATC 3 % AR AFFF FC-603 EF is a new extinguishing medium for which an approval has to be applied.

One base for this approval is the ecotoxicological non-objection certificate from the Hygiene Institute at Gelsenkirchen. The following criteria have been tested:

- biodegradation (BOD, COD)
- dehydrogenase activity (TTC)
- fish toxicity.

I enclose the original report.

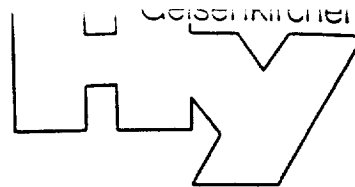
Best regards,


Detlef Reese

Encl.

Hygiene-Institut des Ruhrgebiets, Gelsenkirchen

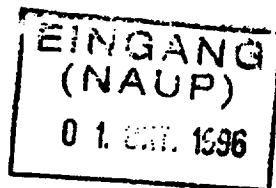
Institut für Umwelthygiene und Umweltmedizin
Direktor (kom.): Dr. Elmar Schrammeck



Hygiene-Institut Postfach 10 12 55 · 45812 Gelsenkirchen

3 M Deutschland GmbH
Carl Schurz-Str. 1

41453 Neuss



Rotthausen Straße 19
45879 Gelsenkirchen
Telefon (0209) 92 42-0
Telefon Durchwahl (0209) 92 42- 350
Telefax (0209) 92 42- 333

45879 Gelsenkirchen, 26. September

Dir.Tgb.-Nr. A 4025 S/96/hs
Sachbearbeiter: Herr Weiss

Betr.: Abwassertechnische Prüfung und Beurteilung
hier: Feuerlöschmittel "3 M Light Water™ ATC 3 % AR-AFFF FC-603 EF"

Bezug: Ihr Schreiben vom 22.07.1996, Ihr Zeichen: NVCP/UM/Lo

Im Rahmen der v.g. Auftragserteilung wurde das von Ihrer Firma hergestellte Feuerlöschmittel "3 M Light Water™ ATC 3 % AR-AFFF FC-603 EF" in bezug auf die biologische Abbaubarkeit sowie hinsichtlich des Verhaltens gegenüber höheren und niederen Wasserorganismen untersucht. Bei dem angesprochenen Produkt handelt es sich um eine auf der Basis von Alkoholen und Tensiden aufgebaute wäßrige Lösung.

Die analytischen Arbeiten wurden entsprechend den standardisierten DIN-Normen bzw. den in den Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung niedergelegten Vorschriften durchgeführt. Die Untersuchungsergebnisse werden nachfolgend unter kurzer Skizzierung des jeweils angewandten Untersuchungsverfahrens und der gewählten Testbedingungen beschrieben.

1. Bestimmung der Bakterientoxizität

Um praxisnahe Aussagen über eine ggf. vorliegende Toxizität des zu untersuchenden Produktes "3 M Light Water™ ATC 3 % AR-AFFF FC-603 EF" gegenüber niederen Wasserorganismen machen zu können, wurde ein TTC-Test durchgeführt. Das Verfahren beruht darauf, daß die Dehydrogenasen der lebenden Zellen (Belebtschlamm) 2,3,5-Triphenyl-tetrazoliumchlorid (TTC) zu rotem Formazan in quantitativer Abhängigkeit zu den jeweils aktiven Zellen reduzieren. Auf diese Weise läßt sich durch die mengenmäßige Erfassung des gebildeten Formazans eine unmittelbare Aussage über die Toxizität eines Stoffes, den man in eine definierte Belebtschlamm/TTC-Suspension einbringt, machen, wenn man die Ergebnisse mit denen einer Parallelprobe vergleicht, die diesen Stoff nicht enthält.

Wie die semilogarithmische grafische Abbildung Nr. 1 verdeutlicht, liegt die Formazanbildung, in absoluten Werten ausgedrückt, zunächst über dem Blindwert. Der weitere Verlauf der Kurve belegt dann, daß mit zunehmenden Anteilen an "3 M Light Water™ ATC 3 % AR-AFFF FC-603 EF" eine Abnahme der Formazanbildung, die bei einer Konzentration von ca. 0,1 ml/10 ml Gesamtlösung den Blindwert erreicht, eintritt.

2. Bestimmung der Fischtoxizität

Die Überprüfung des Produktes "3 M Light Water™ ATC 3 % AR-AFFF FC-603 EF" hinsichtlich fischtoxischer Eigenschaften erfolgte mit Hilfe des in der DIN 38 412, Teil 15 beschriebenen Verfahrens (Fischtest). Danach wurden 5 cm bis 7 cm lange Goldorfen (*Leuciscus idus*) in die aus v.g. Produkt und Verdünnungswasser hergestellten Testlösungen eingesetzt und das Verhalten der Tiere 48 Stunden lang beobachtet. Während der Versuchsdauer wurde die Temperatur des belüfteten Testwassers auf $20 \pm 1^\circ\text{C}$ gehalten. Die Testergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt:

Mengenanteil des Testgutes	in ml/l	30	50	70	100
Anteil toter Fische	in %	0	20	90	100

Aus den v.g. Daten lassen sich folgende LC-Werte ermitteln:

LC 0 : 30 ml "3 M Light Water™ ATC 3 % AR-AFFF FC-603 EF"/Liter
LC 50* : 58 ml "3 M Light Water™ ATC 3 % AR-AFFF FC-603 EF"/Liter
LC 100 : 100 ml "3 M Light Water™ ATC 3 % AR-AFFF FC-603 EF"/Liter

3. Bestimmung der Daphnientoxizität

Die Ermittlung der Daphnien-Toxizität erfolgte gemäß dem in der DIN 38412, Teil 11 beschriebenen Verfahren mit dem Testorganismus "Daphnia magna STRAUS". Als Maß für die Wirkung von Wasserinhaltsstoffen dient die Angabe der Verdünnungsstufe des Testgutes, in der nach Ablauf der 24-stündigen Testzeit (Temperatur: 20°C ± 2°C; keine Beleuchtung) ein bestimmter Prozentsatz der Daphnien noch schwimmfähig ist.

Die Wirkungen der Massenkonzentrationen des geprüften Feuerlöschmittels "3 M Light Water™ ATC 3 % AR-AFFF FC-603 EF" auf die Schwimmfähigkeit der Kleinkrebse - Daphnia magna sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Mengenanteil des Testgutes	in ml/l	40	60	70	500
Anteil schwimmunfähiger Daphnien	in %	0	30	80	100

Aus den vg. Versuchsergebnissen lassen sich nachfolgende Wirkungskonzentrationen (EC-Werte) für das Feuerlöschmittel "3 M Light Water™ ATC 3 % AR-AFFF FC-603 EF" ermitteln:

EC - 0 (24 h) = 40 ml/l
EC - 50 (24 h) = 64 ml/l
EC - 100 (24 h) = 500 ml/l

* LC 50 = Die graphisch oder rechnerisch ermittelte Konzentration des zu untersuchenden Testgutes, bei der 50 % der eingesetzten Fische innerhalb des 48-Stunden-Testes sterben.

4. Bestimmung der Algentoxizität

Die Bestimmung der Hemmwirkung der Zellvermehrung bei Grünalgen erfolgte gemäß der Europäischen Norm EN 28 692: 1993. Hierbei wird die Grünalge *Scenedesmus subspicatus* 72 Stunden unter definierten Bedingungen ($23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$; Dauerbeleuchtung 8000 Lux) in einem Nährmedium mit unterschiedlichen Konzentrationen des Probenmusters kultiviert; zu bestimmten Zeitpunkten (24 h, 48 h und 72 h) ist die Toxizität des Testgutes durch die Bestimmung der Zellzahl zu prüfen.

Die Ergebnisse des Zellvermehrungs-Hemmtestes sind nachfolgend aufgeführt:

Konzentration des Testgutes	in ml/l	20	40	60	100
Hemmung der Wachstumsrate	in %	17	34	48	64

Hieraus lassen sich für das Feuerlöschmittel "3 M Light WaterTM ATC 3 % AR-AFFF FC-603 EF" die nachfolgenden Wirkungskonzentrationen (EC-Werte) bei einer Hemmung von 10 % und 50 % bestimmen:

EC 10	(0 bis 72 h)	=	14	ml/l
EC 50	(0 bis 72 h)	=	65	ml/l

5. Biologisches Abbauverhalten

Die Bewertung des biologischen Abbauverhaltens des Feuerlöschmittels "3 M Light WaterTM ATC 3 % AR-AFFF FC-603 EF" ist in Anlehnung an den OECD-301 c (Miti-Test) über den biochemischen Sauerstoffbedarf auf manometrischem Wege ermittelt worden. Letztgenannte Verfahrensweise stellt nicht nur ein Maß für den oxidativen Abbau der organischen Inhaltsstoffe auf mikrobiologischem Wege dar, sondern läßt aufgrund des

entsprechenden Kurvenverlaufes auch Aussagen über die Kinetik des Abbaues zu. Als Berechnungsgröße im Hinblick auf die Abbaurate dient der nach der Dichromatmethode experimentell festgestellte Chemische Sauerstoffbedarf (CSB), der als Maß für die vollständige Mineralisation der organischen Substanz der Testflüssigkeit herangezogen werden kann.

Zieht man den für das Feuerlöschmittel "3 M Light WaterTM ATC 3 % AR-AFFF FC-603 EF" ermittelten Chemischen Sauerstoffbedarf von 20 000 mgO₂/l als die für den 100 %igen Abbau erforderliche Sauerstoffmenge heran, so beträgt der biochemische Abbau, ausgedrückt als BSB nach 5 Tagen 11 750 mg O₂/l = 58,8 %.

Wie der als Anlage beigefügten grafischen Darstellung der auf manometrischem Wege ermittelten biochemischen Abbaukinetik entnommen werden kann, ist der mikrobiologische Abbau der biochemisch oxidierbaren Inhaltsstoffe unter den gewählten Versuchsbedingungen nach etwa 16 bis 17 Tagen abgeschlossen; er beträgt ca. 82,5 %.

Zusammenfassung

Im Hinblick auf die Ableitung des Produktes über die Kanalisation in Abwasserreinigungsanlagen ist aufgrund der Ergebnisse des TTC-Versuches festzustellen, daß dann keine nachteiligen Auswirkungen auf den biologisch arbeitenden Teil eines Klärwerkes zu erwarten sind, wenn sichergestellt ist, daß die Feuerlöschmittellösung "3 M Light WaterTM ATC 3 % AR-AFFF FC-603 EF" mit anderen Wässern, z.B. häuslichen Abwässern mindestens im Verhältnis 1:100 verdünnt wird.

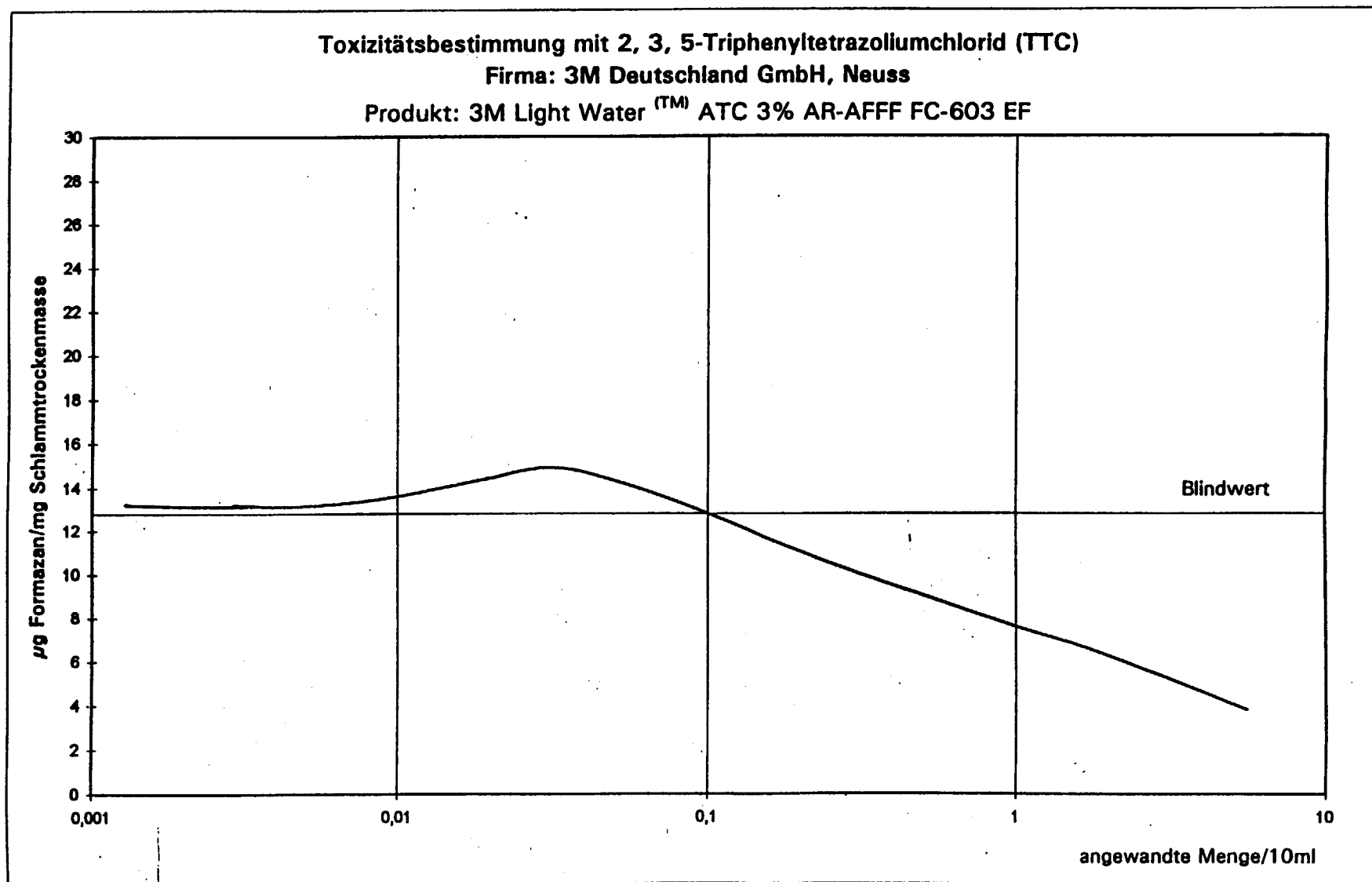
In Vorfluter sollten Wässer, die das Produkt "3 M Light WaterTM ATC 3 % AR-AFFF FC-603 EF" enthalten, nicht abgeleitet werden, da sie aufgrund der akuten aquatischen Toxizität zur nachteiligen Veränderung der Wasserbeschaffenheit führen würden.

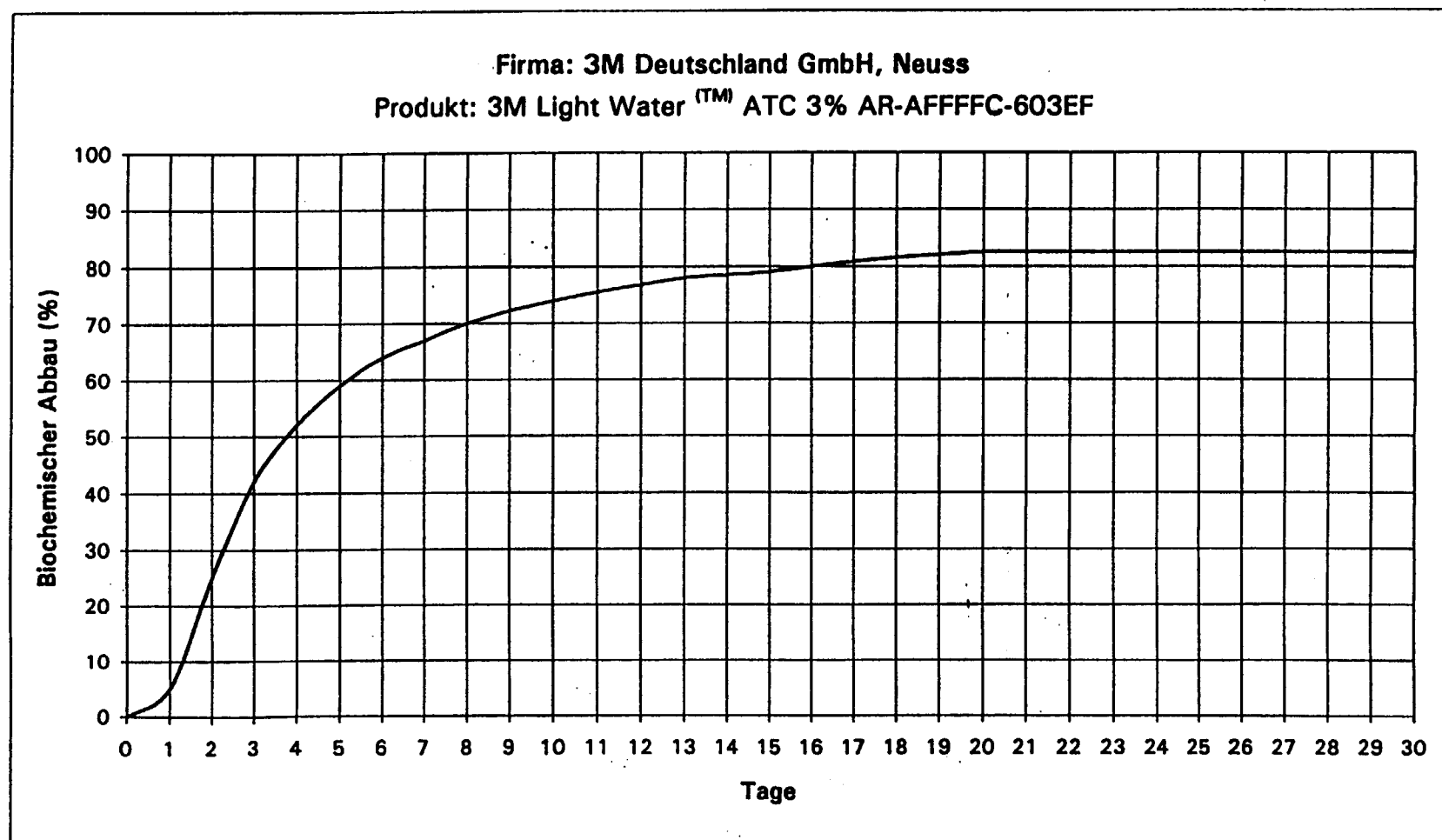
Mit freundlichen Grüßen
Der Direktor des Instituts
i.A.



(Dipl.-Ing. Sauerwald)

Anlagen





CSB	=	20.000	mg O ₂ /l		
BSB ₅	=	11.750	mg O ₂ /l	=	58,8 % Abbau
BSB ₁₀	=	14.750	mg O ₂ /l	=	73,8 % Abbau
BSB ₁₅	=	15.750	mg O ₂ /l	=	78,8 % Abbau
BSB ₂₀	=	16.500	mg O ₂ /l	=	82,5 % Abbau
BSB ₂₅	=	16.500	mg O ₂ /l	=	82,5 % Abbau