

ACUTE TOXICITY TO FISH

TEST SUBSTANCE

Identity: Mixture containing perfluorooctanesulfonate which may also be referred to as PFOS, FC-95, or as a component of FC-201F.
(1-Octanesulfonic acid, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadecafluoro-, potassium salt, CAS # 2795-39-3)

Remarks: The 3M production lot number was not noted. The test sample is FC-201F. Current information indicates that FC-201F is a mixture of 3.0% PFOS, 36.0% diethylene glycol butyl ether, 36.6% water, 8.25% acrylic foamer, 7.0% sodium octyl sulfate, 6.0% sulfonated alkyl ether sodium salts, 3.0% triethanolamine, and 0.15% tolyl triazole.

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

METHOD:

Method: DIN 38412, part 20 (fish test)

Test type: Acute static

GLP: No

Year Completed: 1993

Species: *Leuciscus idus*

Supplier: Not noted.

Analytical monitoring: Not noted.

Exposure period: 48-hours

Statistical methods: Not noted.

Test fish age: Not noted.

Length and weight: Length = 5 - 7 cm
Weight = Not noted

Loading: Not noted.

Pretreatment: Not noted.

Test conditions:

Dilution water: Not noted.

Dilution water chemistry: Not noted.

Lighting: Not noted.

Stock and test solution preparation: Not noted.

Concentrations dosing rate: Not noted.

Stability of the test chemical solution: Not noted.

Exposure vessels: Not noted.

Number of replicates: Not noted.

Number of fish per replicate: Not noted.

Number of concentrations: Not noted.

Water chemistry during the study: Water was aerated and temperature was kept at $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$

RESULTS

Nominal concentrations: Not noted.

Element value: 48-hour NOEC = 500 ppm

Element values based on nominal concentrations.

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

The NOEC was calculated based on the report statement "As a result of the test it has to be stressed that only a 20 fold diluted testing liquid (1% solution) shows no more negative effects on the animals." A 1% solution diluted 20 times would calculate to be 500 ppm.

Report is in German; English summary provided

CONCLUSIONS

The FC-201F 48-hour No Observed Effects Concentration (NOEC) was 500 ppm.

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

DATA QUALITY

Reliability: Klimisch ranking 4. Testing lacks documentation of methodology used. Sample purity was not properly characterized and the study lacks analytical confirmation of the amount of fluorochemical proportion in the solution.

REFERENCES

The fish study was conducted by the Hygiene Institute for the Ruhr District, Gelsenkirchen, Germany, 1993.

OTHER

Last changed: 6/26/00

EXAMINATION AND ASSESSMENT OF SEWAGE BEHAVIOUR

~~ATTACHED WITH THE LETTER~~
YOUR LETTER ETC.

Within the framework of the a/m. order the product Light Water FC-201 F (manufactured by your company) was tested with regard to its biological degradability and its reaction towards higher and lower trophic levelled aquatic organisms. The mentioned product is a liquid which is miscible with water in every ratio. It shall be used as a fire extinguishing agent in a concentration range from 1 to 1.5 %.

The analytical work was carried out corresponding to the specified DIN-standards resp. to the instructions which are set down in the German Standard Procedure for Water, Waste Water and Sludge Examination.

The results are described as below by outlining each examination procedure applied.

1. BIOCHEMICAL DEGRADATION

The biochemical degradation rate of the product Light Water FC-201 F (1% aqueous solution) was determined via the biochemical oxygen demand. This procedure does not only show the extent of the microbiological oxidative degradation of the organic compounds but allows statements about the degradation kinetics because of the corresponding graph (alt.: curve) progression.

The chemical oxygen demand was used as calculating quantity with regard to the degradation rate. It was determined experimentally via the potassium dichromate method which can be used as a measure for the complete mineralisation of the product's organical substance ($COD=11000 \text{ mg O}_2/l$). If you use this value as the required oxygen quantity for a 100 % degradation, the biochemical degradation, expressed as BOD_5 ($250 \text{ mg O}_2/l$), amounts to 56,8 %. As you can see from the attached graph on the biochemical degradation kinetics determined manometrically the biochemical oxidation is finished already halfway after four days. The final point of the microbiological degradation of the chemically oxidizable contents is reached -under the chosen test conditions- after 24 days and amounts to 75%. The available data indicate that you can classify the product Light Water FC-201 F as easily degradable.

2. REACTION TOWARDS LOWER AQUATIC ORGANISMS

A TTC-test with a 1% ready to use solution was carried out to generate a statement (coming close to practice) about a possible toxicity of the product Light Water FC-201 F.

The method is based on the reduction of 2,3,5-triphenyltetrazolium chloride to red formazan by the dehydrogenases of the living cells (activated sludge), depending quantitatively on the active cells. By registering the amount of produced formazan you can conclude immediately on the toxicity of a substance brought into a defined suspension of activated sludge and TTC, if you compare the results to a blank test. The semi-logarithmic graph makes clear that the formation of formazan, expressed in absolute values, is at first higher than the blank value. The further progression of the graph shows a decreasing formation of formazan with an increasing ratio of 1% Light Water FC-201 F-solution. The blank value is reached at a concentration of 1 ml per 10 ml total solution. An amount of 8 ml product solution leads to an approximate inactivation of the living cells; the activity of the dehydrogenase comes almost to an end.

3. REACTION TOWARDS HIGHER AQUATIC ORGANISMS

The examination of the product Light Water FC-201 F with respect to its fish toxicity was carried out according to the method described in DIN 38412, part 20 (fish test) in a 1% utility-solution (alt.: ready to use ?). A test solution made up of the product and dilution water has been stocked with *Leuciscus idus* in a size range from 5 to 7 cm. The behaviour of the animals has been watched for 48 hours. During the test the temperature of the aerated test water was kept at $20 \pm 1^\circ\text{C}$. As a result of the test it has to be stressed that only a 20 fold diluted testing liquid (1% solution) shows no more negative effects on the animals.

500 ppm concentration

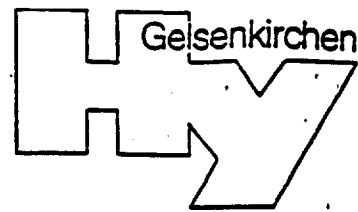
4. SUMMARY

The product Light Water FC-201 F is an organically polluted liquid which is easily accessible to biological degradation. The result of the TTC-test shows that draining the product through sewers into a waste water purifying plant has no negative effects on the biological part of a sewage plant. Nevertheless it has to be ensured that the 1% quenching liquid is diluted with water, e.g. domestic waste water, in a ratio of at least 1:10.

1000 ppm concentration

Water which contains the product Light Water FC-201 F should not be drawn off into a drainage ditch. In this case the high organical pollution and the toxicity to fish would lead to a negative effect on the water composition.

Signature



Hygiene-Institut · Postfach 10 12 45 · 45812 Gelsenkirchen

3 M Deutschland GmbH
Carl-Schurz-Str. 1

41453 Neuss

Rotthausen Straße 19
45879 Gelsenkirchen
Telefon (0209) 15 86-0
Telefon Durchwahl (0209) 15 86- 174/247
Telefax (0209) 15 86- 251

45879 Gelsenkirchen, 13. September 1993
Dir.Tgb.-Nr. A 3469 E/93/C
Sachbearbeiter: Tolksdorf / Weiß

Betr.: Abwassertechnische Prüfung und Beurteilung
hier: Produkt Light Water FC-201 F

Bezug: Ihr Schreiben vom 29.03.1993, Z.: NMCP/RV-TH

Im Rahmen der v.g. Auftragserteilung wurde das von Ihrer Firma hergestellte Produkt Light Water FC-201 F hinsichtlich der biologischen Abbaubarkeit und des Verhaltens gegenüber höheren und niederen Wasserorganismen untersucht. Bei dem angesprochenen Produkt handelt es sich um eine mit Wasser in jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeit, die als Feuerlöschmittel in einer Konzentration von 1 % bis 1,5 % eingesetzt werden soll.

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. Biochemischer Abbau (Mitfi-Test)

Die biologische Abbaurate des Produktes Light Water FC-201 F (1 %ig) wurde über den biochemischen Sauerstoffbedarf auf manometrischem Wege ermittelt. 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.

FIRE-HYGIENIC EXAMINATION (Brandhygienische Prüfung)

In your a.m. letter you invited us to do the fire hygienic examinations and assessment of the extinguishing agent called Light Water FC-201 F, which is manufactured by your company.

The test report is intended to be presented to the registration office for extinguishing agents; it is no assessment by means of fire engineering. The product to be tested is a fire extinguishing agent based on surfactants and alcohols; it shall be used as a foam.

Test results

a) COMPATIBILITY OF THE EXTINGUISHING AGENT SOLUTIONS WITH SKIN AND EYES

To detect possible irritant effects of the extinguishing agent Light Water FC- 201 F on skin and eyes, white rabbits were used for experiments. Diluted solutions of the product in concentrations of 1 and 10 weight percentage were applied to the sensitive inner skin of the ear and underneath one eyelid of the animals.

The results of the experiments showed that no irritant effects could be detected on the skin treated with a/m solutions. Therefore, you can assume that skin irritations can be widely excluded during the use of the extinguishing agent. The pH-values of the solutions are of a magnitude of 8.1 to 8.4; in this range skin usually tolerates the solution without irritations.

The examination of irritant effects regarding the eyes showed that only the 10% solution caused minor reddening of the eye's mucous membrane on the first experimental day; the irritation ended the following day. The 1% test solution didn't cause any irritations.

b) COMPATIBILITY OF THE FOAMED EXTINGUISHING AGENT

The effect of the foam of the extinguishing agent Light Water FC-201 F on skin was tested with a heavy (?) foam. This foam was produced by means of a 1% solution and with the help of a modified wet extinguisher. In the experiment guinea pigs (with the exception of their heads) were exposed to the foam for 10 minutes. Afterwards the foam was removed manually and the skin of the animals dried with warm air. These tests with the extinguishing agent Light Water FC-201-F showed no negative effects on the animals. Apart from this result it has to be pointed out that inhalation of this kind of foam may lead to suffocation; it shouldn't be sprayed at people directly.

c) With regard to possible toxic effects of the fire extinguishing agent Light Water FC-201 F on mammals toxicological tests were carried out for orientation with a collective of 15 white mice. The animals were kept on dried food and received a 1% solution of the mentioned extinguishing agent as the only drinking possibility. During the experimental time of 14 days and the subsequent observation interval of two weeks, no damages were detected in comparison to a group of control animals.

SUMMARY

On the basis of the known test results and the data given to us, there are no reservations against the planned use of the extinguishing agent Light Water FC-201 F from a fire hygienic point of view.

Als Berechnungsgröße im Hinblick auf die Abbaurate diente der nach der Kaliumdichromatmethode experimentell festgestellte chemische Sauerstoffbedarf (CSB = 11 000 mgO₂/l), der als Maß für die vollständige Mineralisation der organischen Substanz des Produktes herangezogen werden kann. Zieht man diesen Wert als die für den 100 %igen Abbau erforderliche Sauerstoffmenge heran, so beträgt der biochemische Abbau, ausgedrückt als BSB₅ (6 250 mgO₂/l) 56,8 %. Wie der als Anlage beigefügten grafischen Darstellung über die auf manometrischem Wege ermittelte biochemische Abbaukinetik entnommen werden kann, ist die biochemische Oxidation nach einem Zeitraum von 4 Tagen bereits zur Hälfte abgeschlossen. Der Endpunkt des mikrobiologischen Abbaues der chemisch oxidierbaren Inhaltsstoffe ist unter den gewählten Versuchsbedingungen nach etwa 24 Tagen erreicht und beträgt 75 %. Aufgrund der vorliegenden Daten kann das Produkt Light Water FC-201 F (1 %ig) als biologisch gut abbaubar eingestuft werden.

2. Verhalten gegenüber niederen Wasserorganismen

DEK L3

Um praxisnahe Aussagen über eine ggfl. vorliegende Toxizität des zu untersuchenden Produktes Light Water FC-201 F gegenüber niederen Wasserorganismen machen zu können, wurde ein TTC-Test mit einer 1 %igen Gebrauchslösung durchgeführt. Das Verfahren beruht darauf, daß die Dehydrogenasen der lebenden Zellen (Belebtschlamm) 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid (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 verdeutlicht, liegt die Formazanbildung, in absoluten Werten ausgedrückt, zunächst über dem Blindwert. Der weitere Verlauf der Kurve belegt dann, daß mit zunehmenden Anteilen an 1 %iger Light-Water FC-102 F-Lösung eine Abnahme der Formazanbildung, die bei einer Konzentration von ca. 1,0 ml / 10 ml Gesamtlösung den Blindwert erreicht, eintritt. Mengenanteile von 8 ml an Produktlösung führen schließlich zur annähernden Inaktivität der lebenden Zellen und zum weitreichenden Erlöschen der Dehydrogenasenaktivität.

3. Verhalten gegenüber höheren Wasserorganismen

Die Überprüfung des Produktes Light Water FC-201 F hinsichtlich fischtoxischer Eigenschaften erfolgte mit Hilfe des in der DIN 38 412, Teil 20 beschriebenen Verfahrens (Fischtest) an einer 1 %igen Gebrauchslösung. 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 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten. Als Testergebnis ist im vorliegenden Fall festzuhalten, daß erst bei einer 20-fachen Verdünnung der 1 %igen Testflüssigkeit keine nachteiligen Auswirkungen auf die eingesetzten Tiere mehr zu erkennen waren.

4. Zusammenfassung

Das Produkt Light Water FC-201 F stellt eine organisch belastete Flüssigkeit dar, die dem biologischen Abbau gut zugänglich ist.

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 1 %ige Löschflüssigkeit mit anderen Wässern, z.B. häuslichen Abwässern mindestens im Verhältnis 1:10 verdünnt wird.

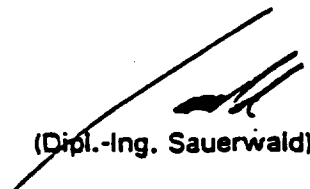
In Vorfluter sollten Wässer, die das Produkt Light Water FC-201 F enthalten, nicht abgeleitet werden, da sie aufgrund der hohen organischen Belastung sowie der Fischtoxizität zur nachteiligen Veränderung der Wasserbeschaffenheit führen würden.

Der Direktor des Instituts

i.A.

Verteiler
Landesfeuerwehrschule NRW
Amd. Prüfstelle für
Feuerlöschmittel u. -geräte
Telgte

Anlagen


(Dipl.-Ing. Sauerwald)

Hygiene-Institut des Ruhrgebiets
zu Gelsenkirchen

μg Formazan/mg Schlemmtrockenmasse

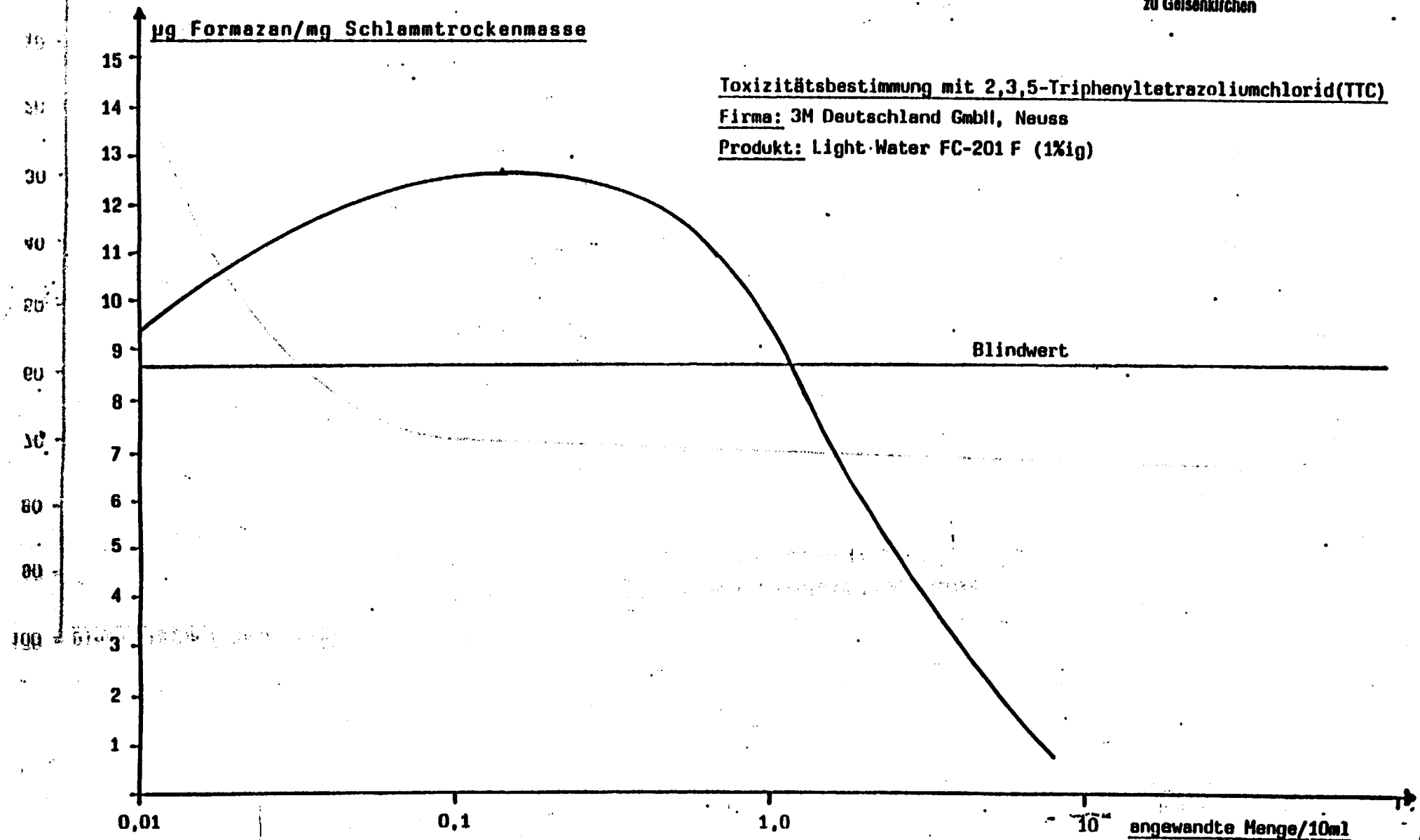
Toxizitätsbestimmung mit 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid(TTC)

Firma: 3M Deutschland GmbH, Neuss

Produkt: Light-Water FC-201 F (1%ig)

Blindwert

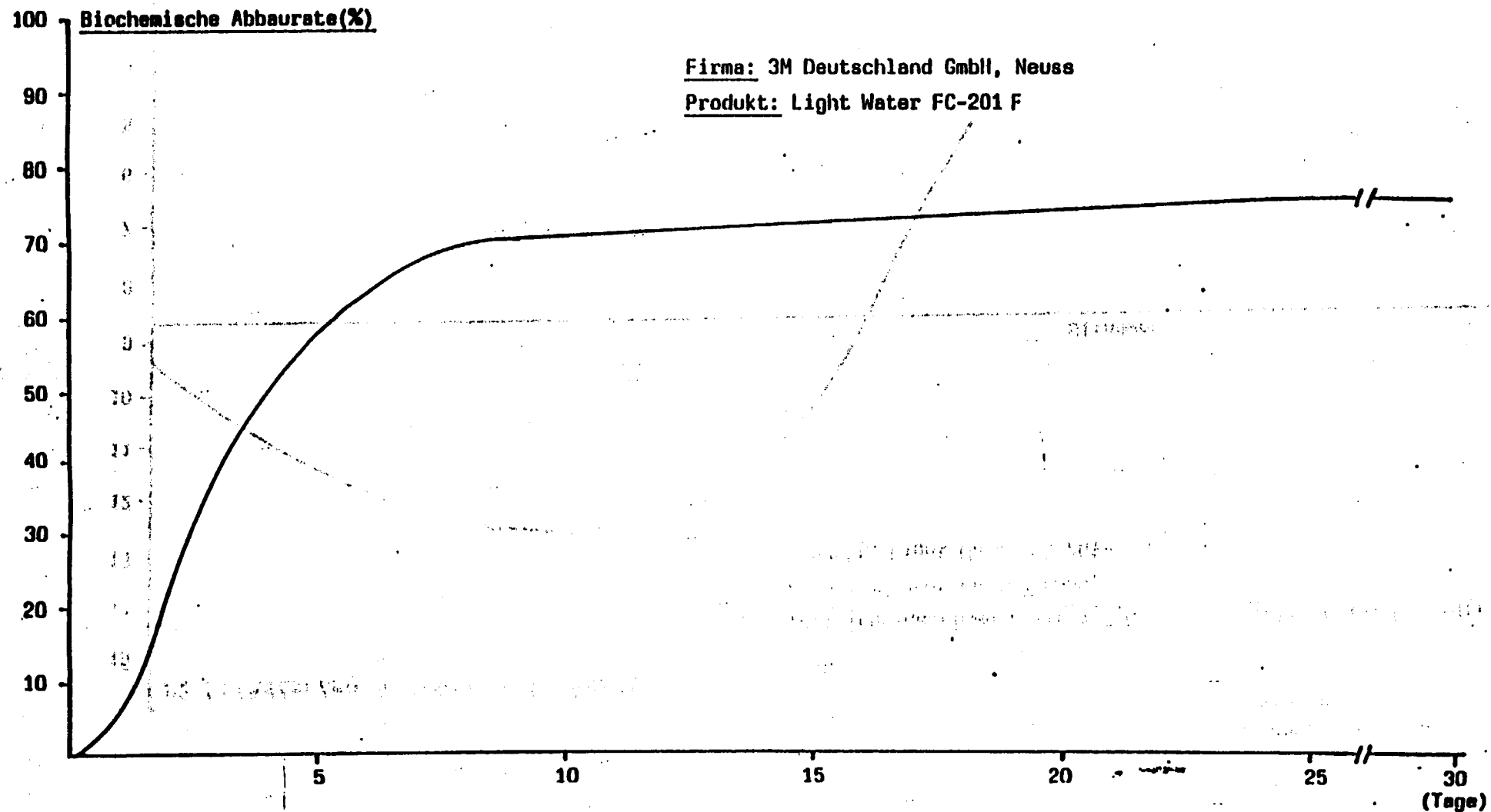
angewandte Menge/10ml



Biochemische Abbaukinetik

Firma: 3M Deutschland GmbH, Neuss

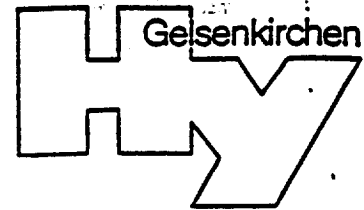
Produkt: Light Water FC-201 F



Hygiene-Institut

des Ruhrgebiets, Gelsenkirchen

Institut für Umwelthygiene und Umweltmedizin
Direktor: Prof. Dr. med. Martin Exner



Hygiene-Institut · Postfach 10 12 45 · 45812 Gelsenkirchen

3 M Deutschland GmbH
Carl-Schurz-Str. 1

41453 Neuss

Rotthausen Straße 19
45879 Gelsenkirchen
Telefon (0209) 15 86-0
Telefon Durchwahl (0209) 15 86- 174/247
Telefax (0209) 15 86- 251

45879 Gelsenkirchen, 13. September 1993
Dir.Tgb.-Nr. A 3471 E/93/C
Sachbearbeiter: Tolksdorf/ Weiß

Betr.: Löschmittel Light Water FC-201 F
hier: Brandhygienische Prüfung und Beurteilung

Bezug: Ihr Schreiben vom 29.03.1993, Z.: NMCP/RV-TH

Im Rahmen des v.g. Schreibens beauftragten Sie uns mit der brandhygienischen Prüfung und Beurteilung des von Ihnen hergestellten Löschmittels mit der Bezeichnung Light Water FC-201 F.

Der hier zu erstellende Prüfbericht ist nur zur Vorlage bei den Zulassungsstellen für Feuerlöschmittel bestimmt und stellt keine Beurteilung in brandtechnischer Hinsicht dar.

Bei dem zur Überprüfung anstehenden Produkt handelt es sich um ein auf der Basis von Tensiden und Alkoholen aufgebautes Feuerlöschmittel, das als Schaum zum Einsatz kommen soll.

Untersuchungsergebnisse

a. Haut- und Augenverträglichkeit von Löschmittellösungen

Zur Ermittlung der möglichen Reizwirkung des Löschmittels Light Water FC-201 F gegenüber der Haut und den Augen sind weiße Kaninchen zu Versuchszwecken herangezogen worden. Im vorliegenden Fall wurden verdünnte Lösungen des Produktes mit Konzentrationen von 1 Gew.% und 10 Gew.% auf die als empfindlich bekannte Ohrinnenhaut und unter ein Augenlid der Tiere appliziert.

Als Ergebnis der durchgeführten Versuche ist festzustellen, daß bei den mit v.g. Lösungen behandelten Hautpartien keine Reizerscheinungen zu beobachten waren und somit davon ausgegangen werden kann, daß beim Einsatz des Löschmittels Irritationen der Haut weitgehend auszuschließen sind. Die pH-Werte der Lösungen bewegen sich in einer Größenordnung von 8,1 bis 8,4 und somit in einem Bereich, der von der Haut üblicherweise noch reizlos toleriert wird.

Die Überprüfung der Reizwirkung im Hinblick auf die Augen ergab, daß nur die 10 %ige Testlösung am ersten Versuchstag eine leichte Rötung der Augenschleimhäute hervorrief; die v.g. Irritation klang jedoch nach einem Tag ab. Die 1 %ige Testlösung löste keine Reizerscheinungen aus.

b. Verträglichkeit des verschäumten Löschmittels

Die Reizwirkung des verschäumten Löschmittels Light Water FC-201 F auf die Haut ist anhand eines Schwerschaumes untersucht worden, der aus einer 1 %igen Verdünnung mit Hilfe eines modifizierten Naßlöschers erzeugt wurde. Im Versuch wurden Meerschweinchen mit Ausnahme des Kopfes 10 Minuten lang v.g. Schaum ausgesetzt. Danach wurde der Schaum manuell entfernt und das Fell der Tiere in einem Warmluftstrom getrocknet. Nach dem Ende der Versuche waren bei den eingesetzten Tieren keine nachteiligen Auswirkungen des zu untersuchenden Löschschaumes Light Water FC-201 F feststellbar.

Unabhängig hiervon ist an dieser Stelle jedoch darauf hinzuweisen, daß die Inhalation von Schäumen dieser Art zum Erstickten führen kann, und daß Menschen nicht direkt angesprüht werden sollten.

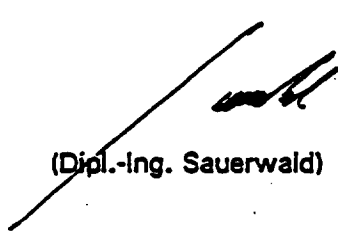
- c.** Im Hinblick auf die säugetiertoxikologische Wirkungsweise des Feuerlöschmittels Light Water FC-201 F sind orientierende, toxikologische Untersuchungen an einem Kollektiv von 15 weißen Mäusen durchgeführt worden. Die Tiere wurden bei Trockenfutter gehalten und erhielten als ausschließliche Trinkmöglichkeit eine 1 %ige Lösung des genannten Löschmittels. Als Ergebnis dieses Versuches ist festzuhalten, daß während der 14-tägigen Versuchszeit sowie im Nachbeobachtungszeitraum von zwei Wochen gegenüber einer Gruppe von Kontrolltieren keine Schädigungen feststellbar waren.

Zusammenfassung

Aufgrund der vorliegenden Untersuchungsergebnisse und der uns zur Rezeptur überlassenen Daten bestehen gegen die geplante Verwendung des Löschmittels Light Water FC-201 F aus brandhygienischer Sicht keine Bedenken.

Der Direktor des Instituts

i.A.


(Dipl.-Ing. Sauerwald)

Verteiler

Landesfeuerwehrschule NRW
Amtd. Prüfstelle für
Feuerlöschmittel u. -geräte
Telgte