Hygiene-Institut des Ruhrgebiets

Institut für Umwelthygiene und Toxikologie Direktor: Prof. Dr.rer.nat. Lothar Dunemann

Träger: Verein zur Bekämpfung der Volkskrankheiten im Ruhrkohlengebiet e.V.



HYGIENE-INSTITUT - Postfach 10 12 55 - 45812 Gelsenkirchen

CW FIRE – SUPPORT GmbH Sprudelallee 14 D-63628 Bad Soden - Salmünster Besucher-/Paketanschrift: Rotthauser Str. 21, 45879 Gelsenkirchen

Zentrale (0209) 9242-0 Durchwahl (0209) 9242-350 Telefax (0209) 9242-333 E-Mail s.bien@hyg.de Internet www.hyg.de

Unser Zeichen: A-292355-17-Bi Ansprechpartner: Herr Bien

Gelsenkirchen, den 26.01.2018

Seite 1 von 13

Schaumlöschmittel "TRIDENT" vom 15.09.2017

Prüfung und Beurteilung von Feuerlöschmitteln in Anlehnung an E DIN EN 1568-1 bis -4 sowie gemäß Anhang B der Richtlinie VdS 3124

hier: Ökotoxikologische- und Abwassertechnische Prüfung und Beurteilung

Ihre Schreiben vom 13.09.2017 und 26.10.2017; Herr Clemens Widmayr

Sehr geehrter Herr Widmayer,

im Rahmen der v.g. Auftragserteilung wurde das von Ihrer Firma hergestellte Muster eines fluorfreien Schaumlöschmittels mit der Bezeichnung "TRIDENT" in Bezug auf die biologische Abbaubarkeit, auf den Gehalt an fluororganischen Verbindungen sowie hinsichtlich des Verhaltens gegenüber höheren und niederen Wasserorganismen untersucht.

Die analytischen Arbeiten wurden entsprechend den OECD Test Guidelines sowie 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.

Es gelten unsere AGB (http://www.hyg.de). Die Ergebnisse unserer Prüfungen und die Bewertungen gelten für die untersuchten Prüfgegenstände und die zu diesem Zeitpunkt gültigen gesetzlichen Regelungen. Die Akkreditierung gilt für die in der Anlage zur Akkreditierungsurkunde aufgeführten Prüfverfahren (http://www.hyg.de). Dieses Dokument darf ohne unsere ausdrückliche schriftliche Genehmigung nur in vollständiger und unveränderter Form veröffentlicht oder vervielfältigt werden.





Zu den entsprechenden Überprüfungen gelangte in allen Fällen das Konzentrat des o.g. Löschmittels, welches unserem Hause am 15.09.2017 postalisch überstellt wurde und unter der internen Kennung A2017-18446 / -21649 datenbanktechnisch erfasst wurde.

1. <u>Bestimmung der Bakterientoxizität</u>

Um praxisnahe Aussagen über eine ggf. vorliegende Toxizität des zu untersuchenden Produktes 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-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 (Anlage 1) verdeutlicht, liegt die Formazanbildung, in absoluten Werten ausgedrückt, ab einer Konzentration von ca. 0,03 ml/10 ml Gesamtlösung unterhalb des Blindwertes der Referenzlösung. Der weitere Verlauf der Kurve belegt, dass mit zunehmenden Anteilen an dem hier untersuchten Produktmuster eine weitere Abnahme der Formazanbildung eintritt.

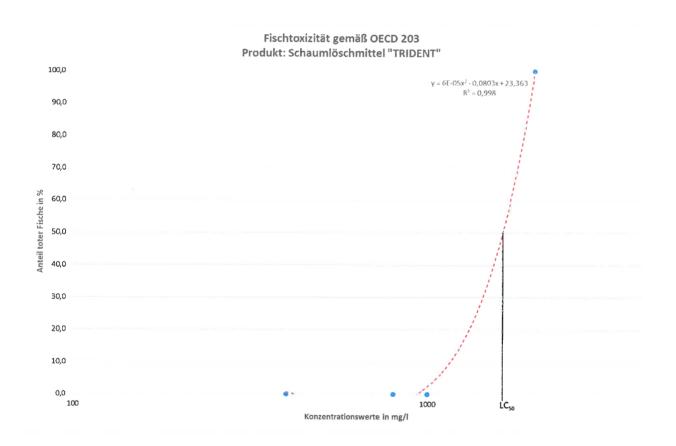
2. Bestimmung der Fischtoxizität

Die Überprüfung des Produktmusters hinsichtlich fischtoxischer Eigenschaften erfolgte mit Hilfe des in der OECD-Guideline 203 ("Fish, Acute Toxicity Test") beschriebenen Verfahrens (Fischtest). Danach wurden 2 cm bis 3 cm lange Zebrabärblinge (Brachydanio rerio) in die aus v.g. Produkt und Verdünnungswasser hergestellten Testlösungen

eingesetzt und das Verhalten der Tiere 96 Stunden lang beobachtet. Während der Versuchsdauer wurde die Temperatur des belüfteten Testwassers auf 24 ± 1°C gehalten.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle festgehalten:

Konzentration des Testgutes in	mg/l	100	400	800	1000	2000
Anteil toter Fische in	%	0	0	0	0	100



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

LC-0 : 1000 mg/l LC-50* : 1600 mg/l LC-100 : 2000 mg/l

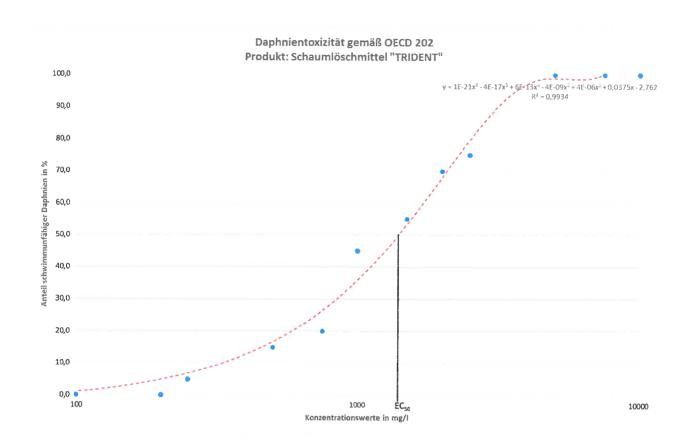
^{*} LC 50 = Die graphisch / rechnerisch ermittelte Konzentration des zu untersuchenden Testgutes, bei der 50 % der eingesetzten Fische innerhalb des 96-Stunden-Tests sterben.

3. <u>Bestimmung der Daphnientoxizität</u>

Die Ermittlung der Daphnientoxizität erfolgte gemäß dem in der OECD-Guideline 202 ("Acute Immobilisation Test") 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 48-stündigen Testzeit (Temperatur: 20 °C ± 1 °C) ein bestimmter Prozentsatz der Daphnien noch schwimmfähig ist.

Die Wirkungen der Massenkonzentrationen des geprüften Feuerlöschmittels auf die Schwimmfähigkeit der Kleinkrebse *Daphnia magna* sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Konzentration des Testgutes in mg/l	5	7,5	10	20	25
Anteil schwimmunfähiger Daphnien in %	0	0	0	0	0
		-			
Konzentration des Testgutes in mg/l	50	75	100	200	250
Anteil schwimmunfähiger Daphnien in %	0	0	0	0	5
Konzentration des Testgutes in mg/l	500	750	1000	1500	2000
Anteil schwimmunfähiger Daphnien in %	15	20	45	55	70
Konzentration des Testgutes in mg/l	2500	5000	7500	10000	20000
Anteil schwimmunfähiger Daphnien in %	75	100	100	100	100



Aus den v.g. Versuchsergebnissen lassen sich nachfolgende Wirkungskonzentrationen (EC-Werte) für das hier untersuchte Feuerlöschmittel ermitteln:

EC-0 : 200 mg/l
EC-50* : 1400 mg/l
EC-100 : 5000 mg/l

4. <u>Bestimmung der Algentoxizität</u>

Die Bestimmung der Hemmwirkung der Zellvermehrung bei Grünalgen erfolgte gemäß der OECD-Guideline 201 ("Growth Inhibition Test"). Hierbei wird die Grünalge Desmodesmus subspicatus 72 Stunden unter definierten Bedingungen (23 °C \pm 2 °C; Dauerbeleuchtung ca. 8000 Lux) in einem Nährmedium mit unterschiedlichen Konzentrationen des Proben-

^{*} EC 50 = Die graphisch / rechnerisch ermittelte Konzentration des zu untersuchenden Testgutes, bei der 50 % der eingesetzten Daphnien innerhalb des 48-Stunden-Tests ihre Schwimmfähigkeit verlieren.

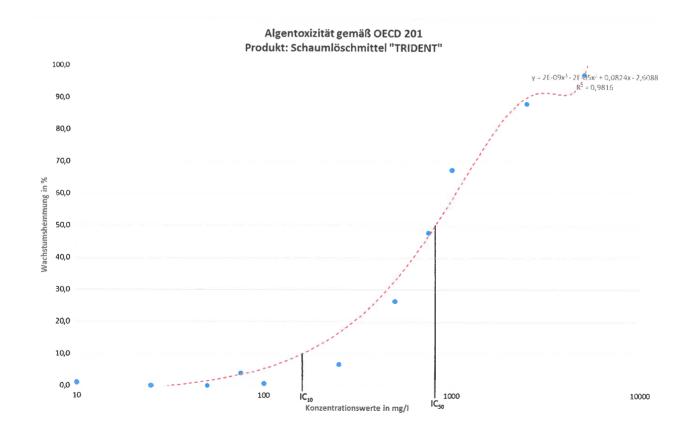
musters kultiviert; zu bestimmten Zeitpunkten (24 h, 48 h und 72 h) ist die Toxizität des Testgutes durch die Bestimmung der Zellzahl zu prüfen.

Die Ergebnisse des Zellvermehrungs-Hemmtests sind nachfolgend aufgeführt:

Konzentration der Originalsubstanz	in mg/l	2,5	5	7,5	10	25	50
Hemmung der Wachstumsrate	in %	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5

Konzentration der Originalsubstanz	in mg/l	75	100	250	500	750	1000
Hemmung der Wachstumsrate	in %	< 5	< 5	7	26	48	67

Konzentration der Originalsubstanz	in mg/l	2500	5000
Hemmung der Wachstumsrate	in %	88	97



Aus den v.g. Versuchsergebnissen lassen sich nachfolgende Wirkungskonzentrationen (IC-Werte) für das hier untersuchte Feuerlöschmittel ermitteln:

IC-10

170 mg/l

IC-50

800 mg/l

:

5. Biologisches Abbauverhalten

Das biologische Abbauverhalten des hier untersuchten Feuerlöschmittels ist gemäß OECD-301 f (Manometrischer Respirationstest) auf manometrischem Wege über den biochemischen Sauerstoffbedarf ermittelt worden. Letztgenannte Verfahrensweise gibt nicht nur ein Maß für den mikrobiologisch-oxidativen Abbau der organischen Inhaltsstoffe wieder, sondern lässt aufgrund des entsprechenden Kurvenverlaufes auch Aussagen über die Kinetik des Abbaues zu. Als Bezugsgröße 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 angesehen werden kann.

Zieht man den für das unverdünnte Feuerlöschmittel ermittelten Chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) von 233000 mg O_2/I als die für den 100 %igen Abbau erforderliche Sauerstoffmenge heran, so beträgt der biochemische Abbau, ausgedrückt als BSB nach 5 Tagen (BSB $_5$) 116000 mg O_2/I = 49,8 %.

Wie der beigefügten grafischen Darstellung (Anlage 2) der auf manometrischem Wege ermittelten biochemischen Abbaukinetik entnommen werden kann, beträgt der mikrobiologische Abbau der biochemisch oxidierbaren Inhaltsstoffe unter den gewählten Versuchsbedingungen nach 27 bis 28 Tagen ca. **95,6** %.

Eine Prüfsubstanz ist gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (Kap. 4.1.2.9.5) biologisch schnell in der Umwelt abbaubar, wenn bereits nach 10 Tagen (ab dem Zeitpunkt eines

beginnenden Abbauprozesses: ≥10%) ein Verbrauch von Sauerstoff von 60% des theoretischen Maximums (ThSB) nachzuweisen ist.

Da bei der hier untersuchten Prüfsubstanz nach einem Zeitraum von 10 Tagen bereits eine Abbaurate von > 60 % erreicht werden konnte, kann für das Schaumlöschmittel eine "schnelle biologische Abbaubarkeit" attestieren werden.

6. <u>Bestimmung der Hemmwirkung auf Leuchtbakterien</u>

Die akute Toxizität des Löschschaum-Konzentrats "TRIDENT" gegenüber Vibrio fischeri (Leuchtbakterium) wird i.d.R. gemäß der DIN ISO 11348-2, 2009 untersucht.

Mithilfe des Luminometers LUMIStox 300® wird die Lichtleistung von Leuchtbakterien mit mehreren Verdünnungen von "TRIDENT" nach 30 min Inkubation bei 15°C gemessen. Die Leuchthemmung wird gegen einen nicht toxischen Kontrollansatz bestimmt.

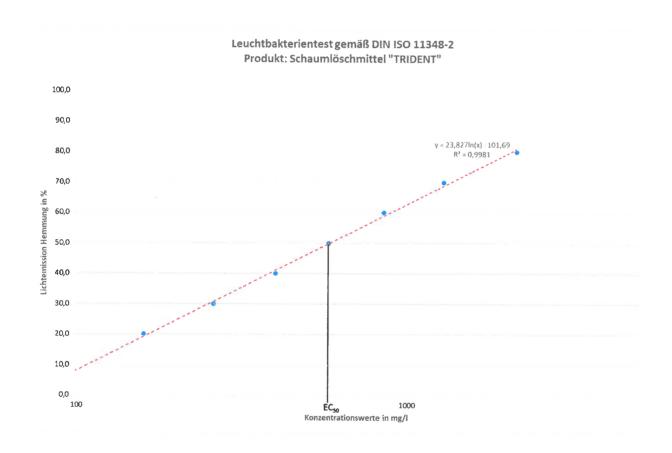
Die Ergebnisse der Lichthemmung als Maß der Leuchtbakteriengiftigkeit wurden mit der Software Lumisoft IV® ausgewertet. Die Ergebnisse sind nachfolgend aufgeführt:

Konzentration der Originalsubstanz in mg/l	80	130	170	250
Hemmung der Lichtemission in %	9	15	21	29

Konzentration der Originalsubstanz	in mg/l	330	500	670	1000
Hemmung der Lichtemission	in %	36	46	53	64

Aus den v.g. Versuchsergebnissen lässt sich die folgende Wirkungskonzentration für eine 50%ige Hemmung (EC-50) für das Produkt "TRIDENT" ermitteln:





Die Konzentration, bis zu der es zu keinen negativen Effekte durch die Prüfsubstanz auf den Testorganismus kommt (No Observed Effect Concentration -NOEC) wird über Verdünnungsstufen ermittelt und bezieht sich gemäß DIN ISO 11348-2, 2009 auf die erste Verdünnungsstufe einer Probe, bei der eine Hemmwirkung von weniger als 20% dokumentiert werden kann.

Für "TRIDENT" kann somit eine NOEC von 160 mg/l ausgewiesen werden.

Institut für Umwelthygiene und Toxikologie

7. Anwesenheit von fluororganischen Verbindungen

Das Schaumlöschmittelmuster wurde auftragsgemäß ebenfalls hinsichtlich des möglichen Gehalts an Fluortensiden gemäß DIN 38407-F 42 untersucht. Die ermittelten Ergebnisse sind der folgenden Tabelle zu entnehmen:

Parameter		Probe	TRIDENT (HY-Buch-Code: A2017-21649)
Perfluorobutanat	PFBA	μg/l	< 0,025
Perfluoropentanoat	PFPA	<i>μ</i> g/l	< 0,025
Perfluorohexanoat	PFHxA	μg/l	< 0,025
Perfluoroheptanoat	PFHpA	<i>μ</i> g/l	< 0,025
Perfluorooctanoat	PFOA	<i>μ</i> g/l	< 0,025
Perfluorononaoat	PFNA	<i>μ</i> g/l	< 0,025
Perfluorodecanoat	PFDA	<i>μ</i> g/l	< 0,025
Perfluorobutylsulfonat	PFBS	<i>μ</i> g/l	< 0,025
Perfluorohexylsulfonat	PFHxS	<i>μ</i> g/l	< 0,025
Perfluorooctylsulfonat	PFOS	μg/l	< 0,025

Als Resultat ist festzustellen, dass Fluortenside in dem untersuchten Löschmittel, unter Berücksichtigung der matrixbedingt realisierbaren Bestimmungsgrenze, nicht nachweisbar waren.

Institut für Umwelthygiene und Toxikologie

Zusammenfassung

In Rahmen der hier an dem Löschmittelkonzentrat "TRIDENT" vom 15.09.2017 durchgeführten ökotoxikologischen Untersuchungen konnten die nachfolgend zusammengefassten Prüfdaten ermittelt werden:

Methode	Wirk-Größe / Einheit	Toxizitäts-Werte / Prüfdaten
Bakterientoxizität (TTC)	NOEC	3,0 ml/l
Fischtoxizität	LC ₅₀	1600 mg/l
Daphnientoxizität	EC ₅₀	1400 mg/l
Algentoxizität	IC ₅₀	800 mg/l
Biologische Abbaubarkeit	Abbau nach 28 Tagen	95,6 %
Leuchtbakterientoxizität	EC ₅₀	580 mg/l
Gehalt an fluororganischen Verbindungen	μg/l	n.n.

n.n. = nicht nachweisbar

Im Hinblick auf die Ableitung des Produktes über die Kanalisation in Abwasserreinigungsanlagen ist aufgrund der Ergebnisse des TTC-Versuchs festzustellen, dass dann keine nachteiligen Auswirkungen auf den biologisch arbeitenden Teil eines Klärwerks zu erwarten sind, wenn sichergestellt ist, dass das Löschmittelkonzentrat mit anderen Wässern, z.B. häuslichen Abwässern **mindestens** im Verhältnis 1:400 verdünnt wird.

Ferner muss gewährleistet sein, dass die Kläranlage durch feuerlöschmittelhaltiges Wasser frachtmäßig und hydraulisch nicht überlastet wird.

Gemäß VERORDNUNG (EG) Nr. 1272/2008 vom 16.12.2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen ist ein Produkt dann in eine der vorhandenen Einstufungskategorien (Kategorie 1 bis 4) für die Einstufung als gewässergefährdend - mit der Vergabe entsprechender Kennzeichnungselemente für die "Gewässergefährdung" sowie der zugehörigen H- und P-Sätze - einzustufen, wenn beispielsweise die folgenden Kriterien erfüllt werden:

H: 400 Sehr giftig für Wasserorganismen

(gewässergefährdend, akute Wirkung der Kategorie 1)

Akute Toxizität: 96 h LC50 (Fisch) $\leq 1 \text{ mg/l}$

oder 48 h EC50 (Daphnia) \leq 1 mg/l

oder 72 h IC50 (Alge) $\leq 1 \text{ mg/l}$

H: 410 Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung

(gewässergefährdend, chronische Wirkung der Kategorie 1)

Akute Toxizität: 96 h LC50 (Fisch) $\leq 1 \text{ mg/l}$

oder 48 h EC50 (Daphnia) \leq 1 mg/l

oder 72 h IC50 (Alge) $\leq 1 \text{ mg/l}$

und der Stoff ist nicht leicht biologisch abbaubar (Abbaurate < 60%)

H: 411 Giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung

(gewässergefährdend, chronische Wirkung der Kategorie 2)

Akute Toxizität: 96 h LC50 (Fisch) $> 1 \text{ bis } \leq 10 \text{ mg/l}$

oder 48 h EC50 (Daphnia) > 1 bis ≤ 10 mg/l

oder 72 h IC50 (Alge) $> 1 \text{ bis } \leq 10 \text{ mg/l}$

und der Stoff ist nicht leicht biologisch abbaubar (Abbaurate < 60%), es sei denn die

NOEC-Werte sind einheitlich im Bereich > 1 mg/l

H: 412 Schädlich für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung (gewässergefährdend, chronische Wirkung der Kategorie 3)

Akute Toxizität:

96 h LC50 (Fisch)

 $> 10 \text{ bis } \le 100 \text{ mg/l}$

oder

48 h EC50 (Daphnia) $> 10 \text{ bis } \le 100 \text{ mg/l}$

oder

72 h IC50 (Alge)

 $> 10 \text{ bis } \le 100 \text{ mg/l}$

und der Stoff ist nicht leicht biologisch abbaubar (Abbaurate < 60%), es sei denn die

NOEC-Werte sind einheitlich im Bereich > 1 mg/l

Anhand der experimentell ermittelten Prüfdaten zur aquatischen Toxizität des Schaumlöschmittel-Konzentrats "TRIDENT" muss, aufgrund des nachgewiesenen schnellen biologischen Abbauverhaltens des Produktes und der hier dargestellten Prüfdaten zur akuten aquatischen Toxizität, das Löschmittelkonzentrat nach unserer Auffassung der Verordnungslage nicht als "gewässergefährdend" eingestuft werden. Eine Kennzeichnung mit dem GHS-Piktogramm "Umweltgefährlich" (GHS09) ist unseres Erachtens somit nicht erforderlich.

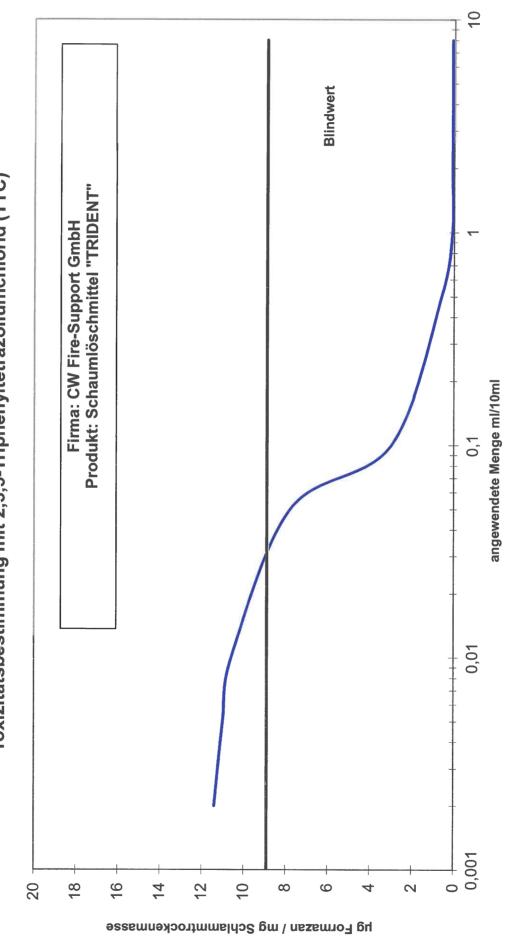
Der Direktor des Instituts i.A.

Dipl.-Chem.-Ing. Susanne Benitez Leiterin der Abteilung Abwasser-, Boden- und Lufthygiene

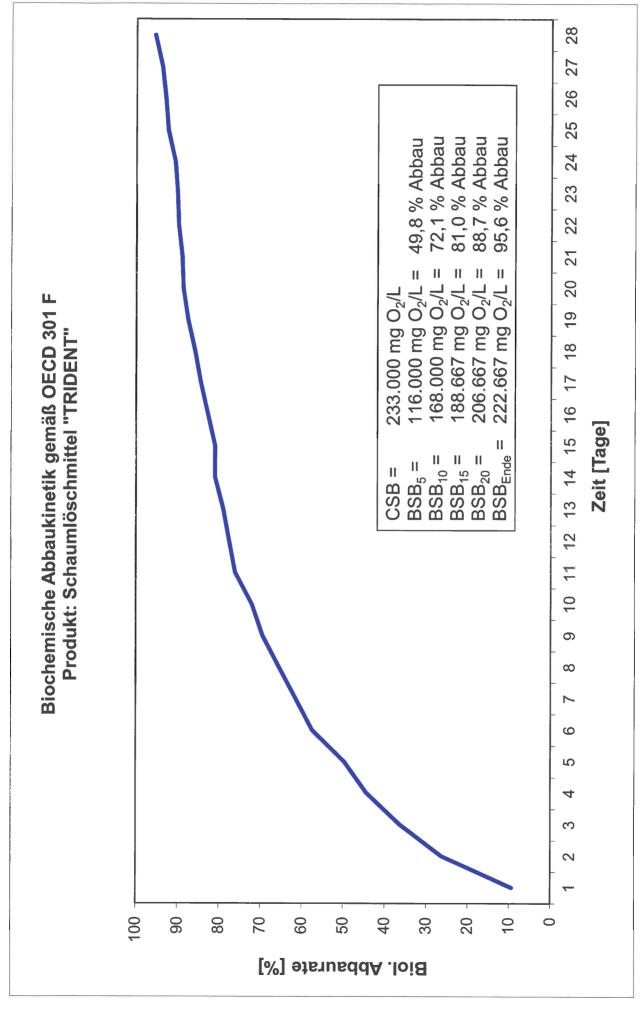
Dipl.-Umweltwiss. Sebastian Bien Sachgebietsleiter Ökotoxikologie und Bergbauhygiene

2 Anlagen (insgesamt 2 Seiten)

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



Träger des Hygiene-Instituts: Verein zur Bekämpfung der Volkskrankheiten im Ruhrkohlengebiet e.V., Gelsenkirchen



Träger des Hygiene-Instituts: Verein zur Bekämpfung der Volkskrankheiten im Ruhrkohlengebiet e.V., Gelsenkirchen