CANADA • INLAND WATERS DIRECTORATE
126 FRENCH

Environnement Canada Environment Canada

Revue de la documentation sur les benzothiazoles dans le milieu aquatique

B. Brownlee, J.H. Carey et M.E. Fox

ÉTUDE N° 126, SÉRIE SCIENTIFIQUE

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHES SUR LES EAUX
DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES
BURLINGTON (ONTARIO) 1981

GB
707
C335
no. 126F

Environnement Canada Environment Canada

Revue de la documentation sur les benzothiazoles dans le milieu aquatique

B. Brownlee, J.H. Carey et M.E. Fox*

* B. Brownlee est au service de la Division de l'écologie aquatique tandis que J.H. Carey et M.E. Fox sont au service de la Division des contaminants environnementaux de l'Institut national de recherche sur les eaux.

ÉTUDE N° 126, SÉRIE SCIENTIFIQUE

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHES SUR LES EAUX
DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES
BURLINGTON (ONTARIO) 1981

Canada

Table des matières

	Page
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	v
INTRODUCTION	1
PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES	2
ANALYSES ET PRÉSENCE DANS L'ENVIRONNEMENT	3
PROPRIÉTÉS BIOLOGIQUES	3
TOXICITÉ POUR LES MAMMIFÈRES ET POUR L'HOMME	4
SOMMAIRE	4
RÉFÉRENCES	4

Tableaux

1. Propriétés physiques de quelques benzothiazoles 2
2. Milieux aquatiques dans lesquels des benzothiazoles ont été décelés 3

Illustrations

Figure 1. Formule développée des benzothiazoles étudiés et abréviations utilisées 1

Figure 2. Propriétés chimiques des benzothiazoles 2

Figure 3. Modèles de fragmentation du Bt, du MBT et du MMBT 2

Résumé

Le présent rapport étudie les benzothiazoles des points de vue suivants: (1) propriétés physico-chimiques, (2) analyse et concentration, (3) propriétés biologiques et (4) toxicité pour les mammifères et répercussion sur la santé. Six travaux ont été trouvés qui traitent des concentrations des benzothiazoles dans le milieu aquatique, c'est-à-dire dans les cours d'eau (1 à 2 parties par milliard), l'eau potable et les eaux résiduaires des usines de fabrication de pneus (20 à 60 parties par milliard). Les benzothiazoles montrent de nombreuses activités biologiques et servent industriellement en tant que fongicides. Aucunes données n'ont été trouvées sur leur toxicité pour les organismes aquatiques, bien que leur toxicité aiguë à l'égard des mammifères soit faible. Les domaines de la recherche à effectuer sont déterminés, dont les plus importants concernent: (1) les propriétés physiques, (2) la persistance et (3) la toxicité dans le milieu aquatique.

Abstract

The following aspects of benzothiazoles are reviewed: (1) physical and chemical properties, (2) analysis and occurrence, (3) biological properties and (4) mammalian toxicity and human health. Six reports were found in the literature on the occurrence of benzothiazoles in the following areas of the aquatic environment: river water (1-2 ppb), drinking water, and tire plant wastewater (20-60 ppb). Benzothiazoles display a wide range of biological activity and are used commercially as fungicides. No data were found for toxicity to aquatic organisms, although acute mammalian toxicity is low. Future research areas are identified, the most important of which are: (1) physical properties, (2) persistence and (3) aquatic toxicity.

Revue de la documentation sur les benzothiazoles dans le milieu aquatique

B. Brownlee, J.H. Carey et M.E. Fox

INTRODUCTION

En 1978, une étude entreprise fut sur le devenir des contaminants organiques du ruisseau Canagagique en aval d'Elmira, en Ontario. Lorsque les auteurs se sont rendus compte que la fraction neutre des extraits obtenus à partir de l'eau contenait surtout des benzothiazoles, ils ont passé en revue les publications qui mentionnaient la présence de ces substances en milieu aquatique. À Elmira, l'usine de la UNIROYAL CHEMICALS prépare des dérivés du benzothiazole pour l'industrie des élastromères. À la suite d'analyses préliminaires et après avoir pris connaissance de la liste des produits de cette usine (Industrie et Commerce Canada, 1971), sept composés furent choisis. Les *Chemical Abstracts* de 1967 à 1980, et les *Biological Abstracts* de 1972 à 1980 ont aussi été consultés. On peut voir à la figure 1 les formules développées de ces substances; les atomes de carbone de la substance mère (le benzothiazole) y sont numérotés. Voici les noms chimiques de ces substances et leurs synonymes accompagnés des numéros sous lesquels ils sont identifiés dans les *Chemical Abstracts*, de même que les abréviations utilisées dans cette étude:

Abréviation	Nom chimique	N° d'inscription
BT	Benzothiazole	[95-16-19]
MBT	Benzothiazolethiol-2, ou mercapto-2 benzothiazole	[149-30-4]
MMBT	Méthylthio-2 benzothiazole, ou méthylmercapto-2 benzothiazole	[615-22-5]
DBBT	Dithio-2,2' bisbenzothiazole	[120-78-5]
TBBT	Thio-2,2' bisbenzothiazole	[4074-77-5]
BBTS	*N*-tertiobutylbenzothiazole sulfénamide-2	[95-31-8]
CBTS	*N*-cyclohexylbenzothiazole sulfénamide-2	[95-33-0]

De ces sept composés, le MBT est de loin le plus utilisé, si l'on se fie au nombre de fois qu'il est cité dans les *Chemical Abstracts*. Quant au TBBT, au BBTS et au CBTS, les publications ne sont d'aucun intérêt pour le sujet qui nous occupe, et il n'en sera pas davantage question dans l'étude.

Beaucoup a été dit sur les benzothiazoles, mais on parle peu de leur présence dans l'environnement ainsi que de leurs effets et de leur devenir. Dans la présente étude, nous avons tenté de réunir les connaissances sur ces composés en milieu aquatique et de préciser le travail qui reste à faire pour modéliser leur comportement en tant que contaminants de l'environnement.

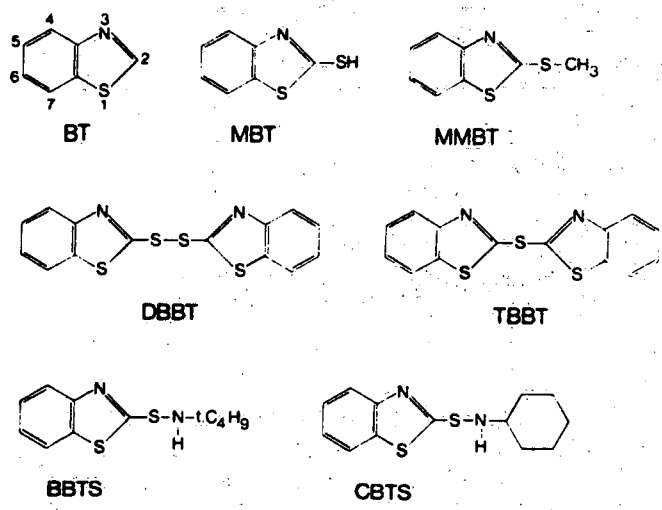

Figure 1. Formule développée des benzothiazoles étudiés, et abréviations utilisées. Les atomes de carbone du benzothiazole (BT) sont numérotés.

Les benzothiazoles servent à de nombreux usages; p. ex. ce sont des accélérateurs de vulcanisation, des biocides, des agents de sensibilisation en photographie, et des inhibiteurs de corrosion. Ils peuvent pénétrer dans l'environnement de diverses façons comme l'eau usée et les émissions atmosphériques qui résultent de leur fabrication, l'eau de refroidissement dans laquelle ils ont été ajoutés pour empêcher la corrosion, l'utilisation qu'on en fait comme biocides, et les pneus ainsi que les autres produits en caoutchouc. Certains caoutchoucs contiennent jusqu'à 2 % de MBT (Guess et O'Leary, 1969).

PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

Les propriétés physiques des benzothiazoles sont décrites dans le tableau 1. Il est très important de connaître la solubilité dans l'eau et le coefficient de partage de ces composés si l'on veut déterminer leur comportement et leur devenir en milieu aquatique; cependent, les données que nous possédons à ce sujet sont incomplètes.

Tableau 1. Propriétés physiques de quelques benzothiazoles

	BT	MBT	MMBT	DBBT
Point d'ébullition (°C)	227-228* 231†	SO	SO	SO
Point de fusion (°C)	SO	180.2-181.7* 179†	52†	180* 180†
Solubilité dans l'eau	faible*	moyenne*	100 ppm ‡	insoluble
Coefficient de partage (log P)	2.04§ 2.03§	1.61§ 2.20** 0.90‡‡	2.00** 3.0††	–

SO = Sans objet.
* *Merck Index* (1968).
† Chemical Rubber Company (1967).
‡ R.F. Platford. Résultats non publiés.
§ Hansch et Leo, 1979; octanol-eau.
** Hansch et Leo (1979); chloroforme-eau.
†† R.F. Platford, résultats non publiés; octanol-eau.
‡‡ Hansch et Leo (1979); méthyle, isobutyle, 1 cétone-eau.

Le benzothiazole réagit très facilement en position 2. Par addition, il forme, avec les isocyanates de phényle substitués, des *N*-arylbenzothiazolecarboxamides-2 (Papadopoulos et Schupbach, 1979) tel qu'indiqué dans la figure 2a. Par substitution homolytique, les acyl-2 benzothiazoles réagissent avec l'adamantyle-1 (Fiorentino *et al.*, 1977a,b; figure 2b). Par hydrolyse acide, l'acide benzothiazole-2 sulfonique donne l'hydroxy-2 benzothiazole (Mainprize *et al.*, 1976; figure 2c). La connaissance de ces réactions peut être importante pour identifier les produits de décomposition biologique et abiotique des benzothiazoles.

Le MBT peut exister sous deux formes tautomères: la la forme thiol et la forme thione (fig. 2d). Dans plusieurs de ses complexes métalliques à l'état solide, la forme thione prévaut (Yoshida *et al.*, 1979). La liaison est due au soufre exocyclique et probablement à l'azote du cycle. Dans les complexes que le MBT et le MMBT forment avec le platine, le palladium, l'osmium et l'or, la coordination se fait par l'intermédiaire de cet azote (Doadrio *et al.*, 1978). Les benzothiazoles et les thio-2 benzothiazoles semblent de très bons coordinats pour plusieurs métaux, ce qui peut influer sur leur comportement en milieu aquatique, par exemple sur leur partage entre les phases solide et liquide.

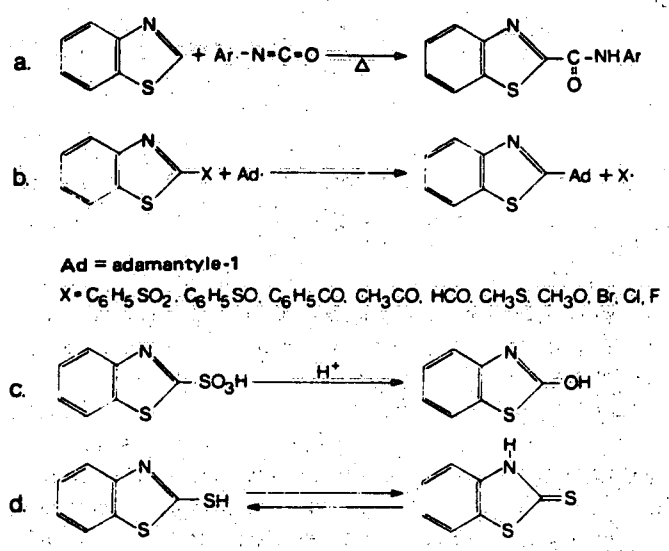

Figure 2. Propriétés chimiques des benzothiazoles.

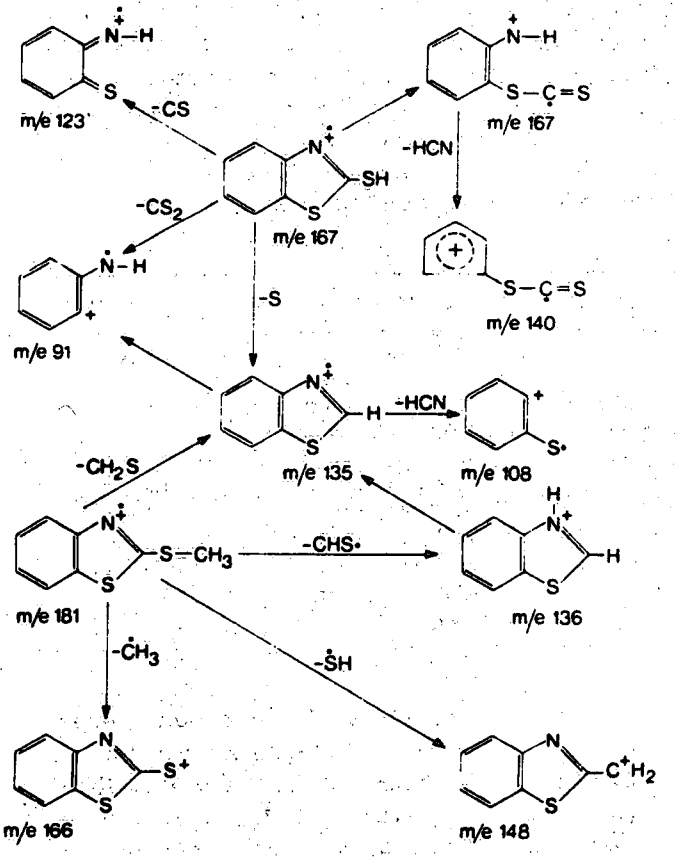

Figure 3. Modèles de fragmentation du BT, du MBT et du MMBT.

On a fait des spectres de masse à grande résolution de quelques dérivés de substitution du benzothiazole (Millard et Temple, 1968). Le benzothiazole perd les groupes CS et HCN, l'atome d'hydrogène du carbone en position 2 devenent le H du HCN. Dans les dérivés où la substitution s'est faite en position 2, il ne reste plus d'atome d'hydrogène sur ce carbone, et la scission se fait de façon différente; entre autres, le HCN ne se forme pas de la même façon que celle décrite ci-haut. Dans la figure 3, on peut voir les mécanismes de scission du BT, du MBT et du MMBT.

Les auteurs ont constaté que la spectrométrie de masse des ions négatifs et la chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à capture d'électrons permettaient de déceler de très faibles quantités de thio-2 benzothiazoles. Il est donc possible de mettre au point des méthodes d'analyse très sensibles et très spécifiques s'il en est besoin.

ANALYSE ET PRÉSENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

Trois méthodes générales servent à extraire les substances organiques des échantillons et à les concentrer: l'extraction par solvants, l'adsorption sur résines macroréticulaires puis l'élution avec un solvant organique tel que l'éther, et le stripping au gaz. Les deux premières méthodes ont été utilisées pour les benzothiazoles tandis que la dernière peut être employée pour le BT et le MMBT parce que leur pression de vapeur est assez élevée pour qu'ils puissent être extraits de cette façon. Les benzothiazoles sont beaucoup plus solubles dans l'eau que bien des contaminants (p. ex., les biphényles polychlorés); pour cette raison, leur extraction est un peu plus difficile et demande d'assez grandes quantités de solvants polaires. Les coefficients de partage du BT et du MMBT entre l'octanol et l'eau sont respectivement d'environ 100 et 1000 (tableau 1).

Les échantillons ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse accouplée ou non à la spectrométrie de masse. Dans la plupart des cas, au moins un des benzothiazoles faisait partie des substances dosées dans les échantillons. Le tableau 2 donne un résumé des divers benzothiazoles décelés dans l'eau. On en a trouvé dans les eaux usées (20 à 60 ppb de BT), les cours d'eau (1 à 2 ppb de BT) et l'eau potable (aucune donnée). Dans le cas d'une des usines de pneus, on a retrouvé du BT dans les eaux réceptrices plusieurs milles en aval du lieu de rejet (Jungclaus *et al.*, 1976). La seule fois où des sédiments ont été analysés, on n'a pu déceler de benzothiazoles.

Deux autres publications sont dignes de mention; comme elles ont paru au Japon, nous avons dû nous contenter des résumés. Dans un cas, on a dosé le MBT dans du poisson (de la carpe) et de l'eau d'aquarium par chromatographie en phase liquide à grande vitesse après extraction avec de la methyl-isobutyl-cétone (Ishiwata *et al.*, 1978). Les limites de détection étaient de 1 et de 0,01 ppm respectivement pour le poisson et l'eau. Dans l'autre cas, on a dosé le MBT dans les sédiments et l'eau de rivière par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à photométrie de flamme après extraction au chlorure de methylène (Shinohara *et al.*, 1978). Les limites de détection étaient de 0,04 et 2 ppb respectivement pour l'eau et les sédiments.

Tableau 2. Milieux aquatiques dans lesquels des benzothiazoles ont été décelés

Milieu	Benzothiazoles décelés
Eau potable Cincinnati, Ohio*	BT, MMBT, 2-HOBT
Eau de rivière †	BT (2 ppb)
Usine de pneus eaux usées‡	BT (20 ppb)
Usine de pneus eaux usées‡	BT (60 ppb) MBT (30 ppb)
Rivière Waal, Hollande §	BT ((1 ppb)
Fleuve Delaware, Philadelphie**	BT (en majeure partie), MMBT, MeBT

* Coleman *et al.* (1980); 2-HOBT: hydroxy-2 benzothiazole.
† Jungclaus *et al.* (1978); Situation géographique non mentionnée.
‡ Jungclaus *et al.* (1976); Usines non désignées.
§ Meijers et van der Leer (1976).
** Burnham *et al.* (1973); MeBT; méthylbenzothiazole, isomère non déterminé.

PROPRIÉTÉS BIOLOGIQUES

Les benzothiazoles ont une activité biologique très variée. On les emploie comme fongicides; le MBT est efficace contre certains champignons à des concentrations de 5 à 10 ppm (Owens, 1969). Plusieurs dérivés du benzothiazole, dont le MBT et l'éthylthio-2 benzothiazole qui sont assez simples, ont une certaine efficacité *in vitro* contre le virus de la vaccine, le virus de l'encéphalite équine de l'Ouest et le virus de la maladie de Newcastle (Rada *et al.*, 1979). L'amino-2 benzothiazole est efficace *in vivo* contre le virus de l'influenza (Akerfeldt, 1970). Certains dérivés de substitution des benzothiazoles formant des complexes avec l'ion chloroplatinate ont une certaine activité antitumorale (Doadrio *et al.*, 1978). Le MBT

catalyse la synthèse de quatre protéines par les cellules d'embryons de poulet en culture (Levinson *et al.*, 1979). Une propriété biologique des benzothiazoles qui pourrait être importante pour les installations d'épuration des eaux d'égout est leur capacité d'empêcher la nitrification (Tomlinson *et al.*, 1966). À des concentrations respectives de 3 et de 38 ppm pour le MBT et le DBBT, on a obtenu 75 % d'inhibition. Nous n'avons trouvé aucune donnée sur la toxicité de ces composés pour les organismes aquatiques comme le zooplancton et les poissons.

On connaît très peu de choses sur la biodégradabilité des benzothiazoles. Dans les essais en conditions non dynamiques, l'hydroxy-2 benzothiazole se dégrade facilement tandis que le MBT et le MMBT se dégradent plus lentement (Chudoba *et al.*, 1977). La boue activée déjà mise en contact avec l'acide benzothiazole-2 sulfonique dégrade l'hydroxy-2 benzothiazole, le BT et le MBT (Mainprize *et al.*, 1976); il semble que le contact préalable des microorganismes avec le benzothiazole soit nécessaire pour qu'ils puissent dégrader ces composés. Il est donc possible de conditionner les enzymes responsables de la dégradation.

On a étudié le métabolisme du MBT dans la carpe en utilisant des composés marqués au ^{14}C (Hashimoto *et al.*, 1978). Le MBT assimilé par l'intestin passe dans la bile sous forme de glucuronide et, finalement, presque 100 % de la dose administrée se retrouve dans l'eau où elle est excrétée, 0,3 % seulement demeurant dans la bile et les tissus.

TOXICITÉ POUR LES MAMMIFÈRES ET POUR L'HOMME

Il n'existe que peu de données sur la toxicité de ces composés pour les animaux, mais elle semble faible. Le MBT est peu toxique pour les cultures de cellules; chez la souris, la DL_{50} administrée en une seule fois dans le péritoine est de 440 mg/kg comparativement à 2000 mg/kg pour la dose orale (Guess et O'Leary, 1969), et une exposition intermittente endommage le foie et prolonge la période de sommeil (Guess et O'Leary, 1969). Chez le rat et la souris, la DL_{50} unique de DBBT est de 12 000 mg/kg (Vernot *et al.*, 1977). On a étudié l'absorption et l'excrétion du MBT marqué au ^{14}C chez le cochon d'Inde (Nagamatsu *et al.*, 1979). L'excrétion se fait surtout par les voies urinaires, et elle est de 92 % six heures après l'administration de la dose. On suppose que les métabolites retrouvés dans l'urine sont des glucuronides et des sulfates.

Un grand nombre de publications russes parlent de l'exposition professionnelle des travailleurs au MBT et au DBBT. Il ressort des résumés de ces articles que ces composés causent quelque souci, mais la nature exacte du problème n'est pas explicitée.

Le MBT est un allergène de contact (Baer *et al.*, 1973); c'est un des composés qui causent les allergies aux produits en caoutchouc dont souffrent certaines personnes.

SOMMAIRE

Bien que, du point du vue environnemental, on ne connaisse pas grand chose des benzothiazoles qui ont une importance industrielle, on retrouve ces substances en milieu aquatique. Ils ont une rémanence moyenne et possèdent une activité biologique ainsi que d'autres propriétés comme celle de former avec les métaux des composés chélatés. Tout bien considéré, ils ne semblent pas pour le moment mettre en danger le milieu aquatique et, lorsqu'ils sont décelés, ils sont en concentration insuffisante pour avoir une forte activité biologique. Ils peuvent diminuer la qualité de l'eau en lui donnant une odeur ou un goût particuliers (Verschueren, 1977). Leur présence dans le ruisseau Canagagique est une excellente occasion d'étudier du point de vue scientifique le comportement de composés organiques volatils assez solubles dans l'eau et faiblement rémanents dans un écosystème aquatique naturel.

Afin d'accroître notre connaissance de cette famille de composés et de modéliser leur comportement dans un écosystème aquatique, il faudrait:

(1) améliorer les méthodes d'analyse de l'eau parce que ces composés y sont solubles;
(2) trouver des façons de purifier les extraits pour mesurer la bioaccumulation dans les plantes et les tissus animaux;
(3) obtenir des données physiques permettant de calculer les vitesses de volatilisation;
(4) étudier leur biodégradation en laboratoire pour déterminer quels sont les produits de dégradation;
(5) étudier leur biodégradation sur le terrain pour estimer les véritables vitesses de dégradation et la rémanence des produits de dégradation; et
(6) entreprendre quelques essais biologiques simples pour étudier les effets éventuels de l'activité biologique de ces composés sur les écosystèmes.

REFERENCES

Akerfeldt, S. 1970. Studies on the *in vivo* antiviral effects of benzothiazole derivatives against various influenza A2 strains. J. Med. Chem. 13: 1012-1013.

Baer, R.L., D.L. Ramsey and E. Biondi. 1973. The most common contact allergens. Arch. Dermatol. 108: 74-78.

Burnham, A.K., G.V. Calder, J.S. Fritz, G.A. Junk, H.J. Svec and R. Vick. 1973. Trace organics in water: their isolation and identification. J. Am. Water Works Assoc. 65: 722-725.

Canada Department of Industry, Trade and Commerce. 1971. *Canadian Chemical Register*, pp. 138-141.

Chemical Rubber Company. 1967. *Handbook of Chemistry and Physics*. 48th ed., R.C. West (ed.), Chemical Rubber Company, Cleveland, Ohio.

Chudoba, J., F. Tuček and K. Zeis. 1977. Biochemischer Abbau von Benzothiazolderivaten. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 5: 495-498.

Coleman, W.E., R.G. Melton, F.C. Kopfler, K.A. Barone, T.A. Aurand and M.G. Jellison. 1980. Identification of organic compounds in a mutagenic extract of a surface drinking water by a computerized gas chromatography/mass spectrometry system (GC/MS/COM). Environ. Sci. Technol. 14:576-588.

Doadrio, A., D. Craciunescu and C. Ghirvu. 1978. On the anti-tumor activity of some VIII B group complexes with thiazole derivatives, Inorg. Perspect. Biol. Med. 1: 223-231.

Fiorentino, M., L. Testaferri, M. Tiecco and L. Troisi. 1977a. Homolytic, aromatic *ipso* substitutions in benzothiazoles by the nucleophilic 1-adamantyl radical. J. Chem. Soc. Chem. Commiss.: 316-317.

Fiorentino, M., L. Testaferri, M. Tiecco and L. Troisi. 1977b. Displacement of the acyl group in benzothiazoles by nucleophilic alkyl radicals. Homolytic aromatic *ipso* substitution. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2: 1679-1683.

Guess, W.L. and R.K. O'Leary. 1969. Toxicity of a rubber accelerator. Toxicol. Appl. Pharmacol. 14: 221-231.

Hansch, C. and A.J. Leo. 1979. *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*. New York: Wiley.

Hashimoto, K., Y. Sasaki, Y. Ohara and T. Matsuzawa. 1978. Absorption distribution and excretion of 2-mercaptobenzothiazole in carp. Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish. 44: 623-630; Biol. Abstr. 67: 18982 (1979).

Ishiwata, A., Z. Shimoda and T. Matsunaga. 1978. Determination of 2-mercaptobenzothiazole in fish and the aquarium water. Nippon Gomu Kyokaishi, 51: 813-822; Chem. Abstr. 90: 34540z (1979).

Jungclaus, G.A., L.M. Games and R.A. Hites. 1976. Identification of trace organic compounds in tire manufacturing plant wastewaters. Anal. Chem. 48: 1894-1896.

Jungclaus, G.A., V. Lopez Avila and R.A. Hites. 1978. Organic compounds in an industrial wastewater: a case study of their environmental impact. Environ. Sci. Technol. 12: 88-96.

Levinson, W., J. Idriss and J. Jackson. 1979. Metal binding drugs induce synthesis of four proteins in normal cells. Biol. Trace Element Res. 1: 15-23.

Mainprize, J., J.S. Knapp and A.G. Callely. 1976. The fate of benzothiazole-2-sulphonic acid in biologically treated industrial effluents. J. Appl. Bacteriol. 40: 285-291.

Meijers, A.P. and R. Chr. van der Leer. 1976. The occurrence of organic micropollutants in the river Rhine and the river Maas in 1974. Water Res. 10: 597-604.

Merck Index. 1968. 8th ed., P.G. Stecher (ed.), Merck & Co. Inc., Rahway, New Jersey.

Millard, B.J. and A.F. Temple. 1968. High resolution mass spectrometry, II. Some substituted benzothiazoles. Org. Mass Spectrom. 1: 285-294.

Nagamatsu, K., Y. Kido, G. Urakubo, Y. Aida, Y. Ikeda and Y. Suzuki. 1979. Absorption, distribution, excretion and metabolism of 2-mercaptobenzothiazole in guinea pig. Eisei Kagaku, 25: 59-65; Chem. Abstr. 91: 205051t (1979).

Owens, R.G. 1969. *In* Fungicides. An advanced treatise, D.C Torgeson (ed.), Academic Press, New York, pp. 147-301.

Papadopoulos, E.P. and C.M. Schupbach. 1979. Reactions of azoles with isothiocyanates at elevated temperature. J. Org. Chem. 44: 99-104.

Rada, B., E. Holbová, S. Mikulášek, E. Sidóová and A. Gvozdjaková. 1979. Antiviral activity of benzothiazole and benzothiazolinethione derivatives in cell cultures. Acta Virol. 23: 203-209.

Shinohara, J., R. Shinohara, S. Eto and T. Hori. 1978. Micro determination of 2-mercaptobenzothiazole in water and sediment by gas chromatrography with a flame photometric detector. Bunseki Kagaku, 27: 716-722; Chem. Abstr. 90: 66263c (1979).

Tomlinson, T.G., A.G. Boon and C.N.A. Trotman. 1966. Inhibition of nitrification in the activated sludge process of sewage disposal. J. Appl. Bacteriol. 29: 266-291.

Vernot, E.H., J. D. MacEwan, C.C. Haun and E.R. Kinkead. 1977. Acute toxicity and skin corrosion data for some organic and inorganic compounds and aqueous solutions. Toxicol. Appl. Pharmacol. 42: 417-423.

Verschueren, K. 1977. *In* Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, Van Nostrand Reinhold Ltd., New York, p. 123.

Yoshida, T., K. Yamasaki and S. Sawada. 1979. An X-ray photoelectron spectroscopic study of 2-mercaptobenzothiazole metal complexes. Bull. Chem. Soc. Jpn. 52: 2908-2912.

Environment Canada Library, Burlington
3 9055 1017 2970 4