

Fotokjemisk degradering av organisk stoff og miljøgifter. Eksempel: tilsetningsstoffer i flyavisingsvæsker

Av Lars J. Hem¹, Thomas Hartnik², Roger Roseth² and Gijs D. Breedveld³

¹ Aquateam, ² Jordforsk, ³ Norges Geotekniske Institutt

Sammendrag

Benzotriazol er et vanlig brukt tilsetningsstoff i flyavisingsvæsker. Stoffet er påvist i grunnvann under avisingplattformen på en rekke flyplasser i verden. Stoffet er toksisk, og er ikke biologisk nedbrytbart. Det er gjennomført laboratorietester for å klarlegge om UV-bestråling kan bryte ned stoffet og redusere vannets toksisitet. Benzotriazol kan nedbrytes ved UV-bestråling ved pH mindre eller lik 7. Ca. 90 % reduksjon i konsentrasjonen av benzotriazol ble oppnådd ved en dose på 1070 mWs/cm², og det ble observert en første ordenssammenheng mellom reduksjonen og logaritmen til UV-dosen. Benzotriazol ble i liten grad mineralisert, men brutt ned til nye stoffer hvorav anilin og phenazin ble påvist. Disse metabolittene er også toksiske, men i mindre grad enn benzotriazol, slik at resultatet av UV-bestrålingen var en reduksjon i vannets toksisitet.

Abstract

Benzotriazole is a commonly used additive in aircraft de-icing fluids. As a result of extensive de-icing activities the

compound is detected in the groundwater below de-icing platforms at several international airports. The compound is toxic, and not biodegradable. Laboratory tests have been performed to study if UV irradiation can degrade the compound and reduce the aquatic toxicity. Benzotriazole can be degraded by UV irradiation at pH values below 7. Approximately 65 % reduction in the benzotriazole concentration was achieved at a dose of 320 mWs/cm², and almost 90 % reduction was achieved at 1070 mWs/cm², with an apparent first order relation between the logarithm to the UV dose and the reduction. Benzotriazole is not significantly mineralised by UV irradiation, but transformed into other compounds, of which aniline and phenazine were identified. The metabolites show toxic effects, but they are not as toxic as benzotriazole, resulting in a general decrease in toxicity as a result of UV irradiation.

Bakgrunn

Sikkerheten i flytrafikken forutsetter at både fly og rullebaner er frie for is og sne. For å oppnå dette må en i

mange tilfeller benytte avisingskjemikalier. Flyavisingskjemikalierne er i hovedsak basert på propylenglykol, mens baneavisingskjemikalierne er basert på acetat, formiat eller urea.

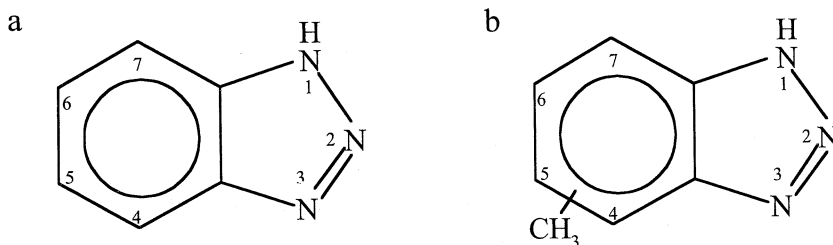
Det er anslått at behovet for avisingskjemikalier ved en middels stor internasjonal flyplass vil være mellom 1000 og 10.000 tonn pr. år avhengig av værforhold og trafikk [1, 2]. Avrenning fra avisingsplattformene samles normalt opp. I tillegg er det påvist diffus spredning langs rullebanene. Novak et al. [3] rapporterte at mer enn 60 % av forbrukt flyavisingsvæske ble spredt diffust i nærområdet til en kanadisk flyplass. I Norge er det anslått at opptil 20 % av flyavisingsvæsken spres diffust [4]. Ved mange internasjonale flyplasser vil avrenningen langs rullebanen infiltreres til grunnvannet med påfølgende forurensning av grunnvann og overflatevann [5, 6, 7]. Ved noen flyplasser har en forsøkt å forebygge slik forurensning ved kontrollert spredning av forurenset vann og sne, og påfølgende nedbrytning i grunnen [8, 9, 10].

Den eksakte sammensetningen av flyavisingsvæskene er ikke alminnelig kjent, men de består generelt av 50-80 % propylenglykol, 1-4 % tilsetningsstoffer, og vann. Tilsetnings-

stoffene har ulike funksjoner, som f.eks. å øke heft til flykroppen og å hemme korrosjon. Type og mengde tilsetningsstoffer vil variere mellom ulike produkter, men benzotriazol og metyl-benzotriazol (tolyltriazol) er mye brukt som flamme- og korrosjonshemmere [2]. Innholdet av triasoler i avisingsvæskene varierer betydelig, og verdier fra 0,05 % [11] til 0,6 % [2] er rapportert. Nylig har alternative flamme- og korrosjonshemmere blitt introdusert i flyavisingsvæsker.

Propylenglykol er lett biologisk nedbrytbart, og effekten av utslipp på jord og grunnvann er godt dokumentert [8, 12, 13, 14]. Mindre kunnskap er det imidlertid om transportmekanismene og effektene på miljøet av noen av tilsetningsstoffene.

Benzotriazol og tolyltriazol benyttes, foruten i avisingsvæsker, i kjølevæsker, i hydraulikkvæsker, i smøremidler, som polymerstabilisatorer og i metallindustri. Benzotriazol er en svak syre (se figur 1a) med en pK_a-verdi beregnet ut fra variasjonen i UV-absorbans (254 nm) på 8,6 [15] og en svakt hydrofobisk natur (log K_{ow} på 1,44). Tolyltriazol forekommer vanligvis som en blanding av to isomerer: 4-metylbenzotriazol og 5-metylbenzotriazol (se figur 1b) med pK_a-verdier på 8,8 og log K_{ow} > 2 [2].



Figur 1: Kjemisk struktur på benzotriazol (a) og tolyltriazol (b)

Det er påvist at benzotriazol gir et signifikant bidrag til akutt toksisitet i overflatevann forurenset av flyavisingsvæsker [2, 16]. Imidlertid er det begrenset med økotoksikologiske data om stoffet, og da i hovedsak fra akutte tester (tabell 1). Én test med reproduksjonshemming av *Daphnia magna* ga

en NOEC (no observed effect concentration) verdi på 3 mg/l, og basert på dette ble det beregnet en PNEC (predicted no effect concentration) verdi på 0,06 mg/l [17]. Stoffet er klassifisert som "giftig for vannlevende organismer og kan forårsake uønskede langtidsvirkninger i vannmiljøet".

| | | |
|------------------|------------------------------------|-----------------|
| Løselighet (g/l) | | 20 |
| Bionedbrytbarhet | | Ikke nedbrytbar |
| Log K_{ow} | | 0-1,44 |
| Toksisitet | Bakterier EC_{50} (mg/l) | 41->100 |
| | Alge EC_{50} (mg/l) | 70 |
| | Pelagisk krepsdyr EC_{50} (mg/l) | 20-122 |
| | NOEC (mg/l) | 3 |
| | Bentisk krepsdyr LC_{50} (mg/kg) | 500 |
| | Fisk LC_{50} (mg/l) | 130 |

Tabell 1. Sammendrag av kjemiske og biologiske data om benzotriazol [17].

Benzotriazol er antatt å ikke være biologisk nedbrytbar [18, 19, 20, 21]. For å bryte ned stoffet må benzenringen deles. Ensymet som forårsaker denne delingen, Cytochrome P450, inaktiveres av benzotriazol. Mikrobiologisk nedbrytning av benzotriazol eller tolyltriazol er ikke påvist [17,22]. Det er imidlertid observert en svak nedbrytning forårsaket av peroksidase fra pepperrot og soppen *Phanerochaete chrysosporium* [23]. Reduksjon av benzotriazol i vann som er i kontakt med planterøtter er observert, men det er uklart om reduksjonen skyldes evotranspirasjon eller nedbrytning/transformasjon [24].

Rask nedbrytning av benzotriazol er observert ved UV-bestråling [15, 23]. Mer enn 65 % av fotooksidasjonen skyldes lys med bølgelengde under 350 nm [25]. Kombinert bruk av ozon

og UV-bestråling har vist seg å være spesielt effektivt for nedbrytning av benzotriazol [26].

Metodikk

UV absorbans skanning ble gjennomført ved pH mellom 3 og 9 for benzotriazol og tolyltriazol hver for seg, og ved konsentrasjoner av stoffene på 5-12 mg/l. Triasolløsningene ble laget med destillert vann, og pH ble justert med lut eller saltsyre. UV absorbans ble målt med spektrofotometer med 10 mm kvartskvyette. Triasolene ble analysert på HPLC.

UV-bestråling ble gjennomført med en mellom- til høytrykkslampe og med kontinuerlig gjennomstrømming. UV-lampen var utlånt av Birger Christensen AS. Bølgelengden var 270 ± 30 nm, og energiforbruket var 500 W. UV-dosen ble variert ved å

justere den hydrauliske oppholdstiden i kammeret. UV-dosen ble beregnet ut fra leverandørens data, og refererer seg til det minst bestrålte punktet i kammeret. Ulike konsentrasjoner av benzotriazol (0-7,6 mg/l) ble tilført kranvann med ca. 3 mg TOC/l. Soda ble brukt for pH-justering. pH og benzotriazolkonsentrasjonen var konstant i hvert forsøk. Temperaturen i tilført vann var 6-8 °C, og steg 0-4 °C i løpet av den tiden vannet var i kontakt med UV-lampen.

Etter en optimalisering av UV-bestrålingen ble grunnvann forurenset av flyavisingsvæske behandlet. Innholdet av organisk stoff var 250 mg TOC/l, mens konsentrasjonen av benzotriazol var 81 µg/l. Toksisitet ble målt med Microtox®-bioassay [27] og

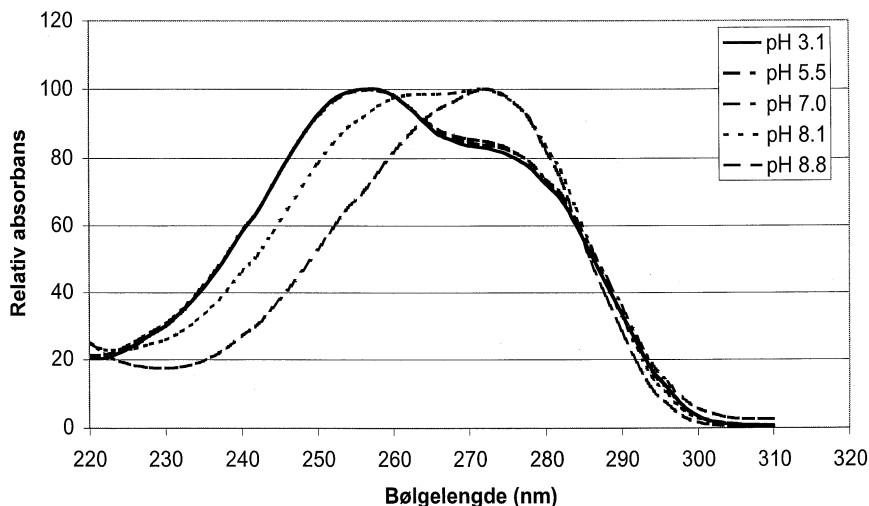
med en nitrifikasjonstest. I nitrifikasjonstesten ble det brukt en blandet kultur av ammoniumoksidanter i henhold til ISO standard 9509 [28].

Det ble også gjennomført forsøk der en søkte å påvise eventuelle nedbrytningsprodukter. Forsøkene ble gjennomført med vannmengder på henholdsvis 1,4, 6,0 og 8,0 l/min. Ubehandlet og UV-bestrålte prøver ble analysert for anilin, og det ble gjennomført en skanning på GC-MS for om mulig å identifisere andre nedbrytningsprodukter.

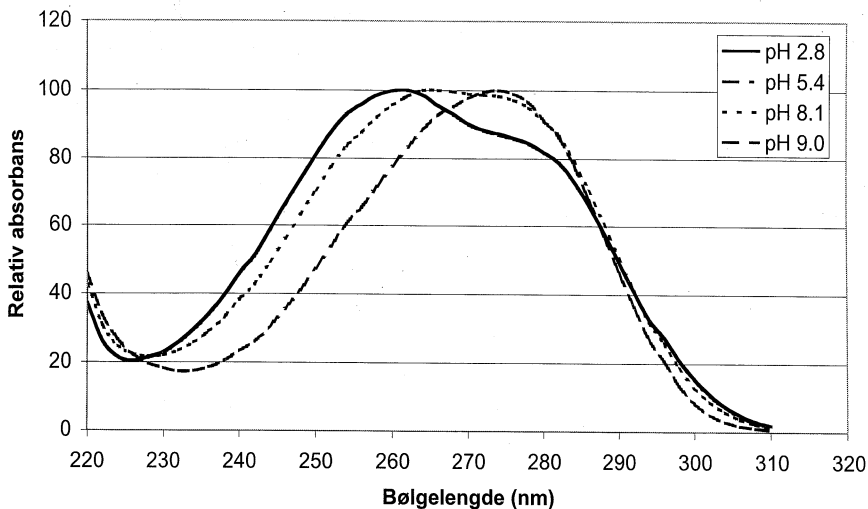
Resultater

UV absorbens skanning

Resultatene fra UV absorbens skanning er vist i figur 2 og 3.



Figur 2: UV absorbens skanning av benzotriazol. Resultatene for pH 3,1, 5,5 og 7,0 er tilnærmet identiske.



Figur 3: UV absorbens skanning av tolyltriasol. Resultatene for pH 2,8 og 5,4 er tilnærmet identiske.

Begge triasolene hadde absorpsjonsmaksimum på omtrent 254 nm ved relativt lav pH (≤ 7). Fordi triasoler er aromater som normalt har absorpsjonsmaksimum ved denne bølgelengden, var ikke dette noen overraskelse. Dersom pH var høyere enn 7 økte bølgelengden for absorpsjonsmaksimum. Dette skiftet i fysiske egenskaper kan forklares med at triasolene er svake syrer som avgir et

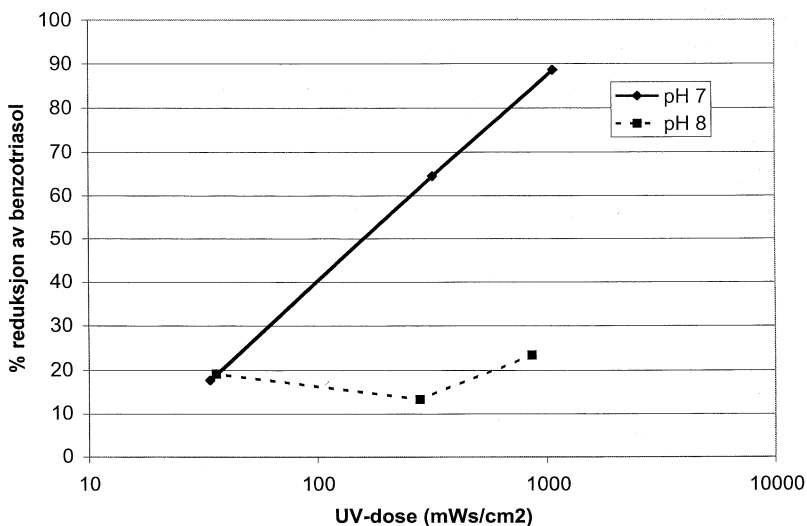
proton ved høye pH-verdier. En slik pH-avhengighet med hensyn på UV-absorbans er i overensstemmelse med tidligere publiserte resultater [17].

Fotokjemisk nedbrytning av benzotriasol

Resultatene fra forsøk med UV-bestråling av kranvann tilsatt benzotriasol er vist i tabell 2 og figur 4.

| Vannføring (l/min) | pH | Absorbans (1/cm) | | | | UV-transmisjon 254 nm (%) | UV-dose (mWs/cm ²) | Benzotriasol (mg/l) | |
|--------------------|-----|------------------|------|--------|-------|---------------------------|--------------------------------|---------------------|------|
| | | 254 nm | | 410 nm | | | | Inn | Ut |
| | | Inn | Ut | Inn | Ut | | | | |
| 46 | 7,0 | 0,43 | 0,42 | 0,017 | 0,045 | 38 | 34 | 5,1 | 4,2 |
| 5,8 | 7,0 | 0,39 | 0,35 | 0,022 | 0,089 | 44 | 320 | 4,5 | 1,6 |
| 1,4 | 6,8 | 0,58 | 0,42 | 0,045 | 0,155 | 36 | 1070 | 7,6 | 0,87 |
| 1,4 | 7,8 | 0,50 | 0,54 | 0,018 | 0,047 | 29 | 860 | 7,3 | 5,9 |
| 6 | 7,6 | 0,40 | 0,39 | 0,018 | 0,030 | 41 | 280 | 4,5 | 3,9 |
| 40 | 7,6 | 0,48 | 0,45 | 0,016 | 0,047 | 35 | 36 | 6,4 | 4,9 |
| 1,5 | 6,7 | 0,18 | 0,16 | 0,019 | 0,025 | 69 | 2500 | 0 | 0 |

Tabell 2: Resultater fra UV-bestråling av benzotriasol



Figur 4: Nedbrytning av benzotriazol ved pH 7 og 8

Benzotriazolkonsentrasjonen ved pH 7 ble redusert tilnærmet som en første ordens funksjon av logaritmen til UV-dosen ved doser mellom 34 og 1070 mWs/cm². Ved den høyeste dosen var reduksjonen ca. 90 %.

Ved pH 8 ble det registrert ca. 20 % reduksjon, uavhengig av hvor stor UV-dosen var. Dette er betydelig mindre reduksjon enn ved pH 7, og bekrefter tidligere observasjoner av pH-effekten på den fotokjemiske nedbrytningen [15]. I henhold til Androozzi et al. [15] vil reduksjonen øke ytterligere ved å senke pH fra 7 til 5. Den uioniserte formen av benzotriazol dominerer ved pH lavere enn 8, og stoffets aromatiske egenskapene blir mer fremtredende. Dette påvirker

UV-absorbansen, som er høyere for benzotriazol på uionisert form enn på ionisert form. En høy absorpsjon av lys for uionisert benzotriazol synes å destabilisere molekylene, noe som resulterer i en mer effektiv reduksjon av benzotriazol ved pH under ca. 8.

Nedbrytning av benzotriazol medførte ikke noen komplett mineralisering. UV-bestrålingen resulterte i en rødbrun farge på vannet, noe som tilsier at det var dannet metabolitter. Fargen økte UV absorbans, noe som forklarer hvorfor UV-transmisjonen, og dermed UV-dosen, var betydelig lavere med benzotriazol i vannet enn uten.

Resultater fra UV-bestråling av benzotriazol i grunnvann under en nedlagt avisingsplattform er vist i tabell 3.

| Vannføring (l/min) | pH | Absorbans (1/cm) | | | | UV Transmisjon 254 nm (%) | UV dose (mWs/cm ²) | Benzotriazol (µg/l) | |
|--------------------|------------------|------------------|------|--------|-------|---------------------------|--------------------------------|---------------------|----|
| | | 254 nm | | 410 nm | | | | Inn | Ut |
| | | Inn | Ut | Inn | Ut | | | | |
| 1,4 | 6,9 ¹ | 0,59 | 0,62 | 0,034 | 0,031 | 24 | 670 | 81 | 28 |

Tabell 3: Resultater fra UV-bestråling av benzotriazol i grunnvann under en nedlagt avisingsplattform

Konsentrasjonen av benzotriazol ble redusert med 65 % ved en dose på 670 mWs/cm², noe som er i god overensstemmelse med resultatene oppnådd med benzotriazol tilsatt kranvann. Når en tar i betraktning av konsentrasjonen av benzotriazol i grunnvannet var ca. 1 % av det som ble tilsatt kranvann i tidligere forsøk,

tilsier dette at graden av nedbrytning synes å være uavhengig av benzotriazolkonsentrasjonen ved de konsentrasjonene som ble utprøvd.

Toksisitet av benzotriazol og nedbrytningsprodukter

Resultatene fra toksisitetstestene er vist i tabell 4.

| | Konsentrasjon av benzotriazol (mg/l) | Microtox (%) | Nitrifikasjonshemming (%) | |
|--|--------------------------------------|------------------------|---------------------------|-------|
| | | | EC-20 | EC-50 |
| Kranvann tilsatt benzotriazol | 7,6 | 42 | 27 | 68 |
| Kranvann tilsatt benzotriazol og UV-bestrålt | 0,87 ¹ | 50 | 85 | 167 |
| Kranvann | 0 | Ingen observert effekt | Ingen observert effekt | |
| UV-bestrålt kranvann | 0 | Ingen observert effekt | Ingen observert effekt | |

1) Konsentrasjonen før UV-bestrålingen var 7,6 mg/l

Tabell 4: Toksisitet (nitrifikasjonshemming og Microtox)

Benzotriazol hemmet nitrifikasjon, og hadde også effekt på bakterien *Vibrio fischeri*, som er testorganisme i Microtox bioassay. Fotokjemisk nedbrytning av benzotriazol reduserte toksisiteten både i nitrifikasjonstesten og Microtox, men på langt nær i samme grad som benzotriazol ble nedbrutt. 88 % reduksjon i benzotriazol resulterte i 16 % reduksjon i toksisitet, noe som viser at benzotriazol ble brutt ned til stoffer som også har effekt på nitrifiserende bakterier og *Vibrio fischeri*.

Identifisering av nedbrytningsprodukter

Anilin ble påvist i konsentrasjoner på inntil 0,18 mg/l i UV-bestrålt vann, men ble ikke påvist i ubehandlet vann. Anilin var dermed et av nedbrytningsproduktene, men representerte kun 1

% av disse produktene. Nedbrytningsproduktene utgjorde 1-20 % av den totale mengden benzotriazol i ubehandlet vann, og de største mengdene ble påvist ved de høyeste UV-dosene. Dette viser at nedbrytningsproduktene i liten grad ble nedbrutt fotokjemisk. 10-20 % av nedbrytningsproduktene var phenazin, et stoff som har en EC₅₀-verdi på 21 mg/l (15 min) [29], og dermed er mer enn dobbelt så giftig for *Vibrio fischeri* som det benzotriazol er.

En ukjent komponent utgjorde 0,5-16 % av den totale benzotriazolmengden i ubehandlet vann. Stoffet har en høyere molekylvekt enn benzotriazol og phenazin, og massespekteret indikerte at det kan være 11H-Dibenzo [b,e]dioxepin-11-one, et oksidasjonsprodukt fra phenazin.

Phenazin vil gi gul til rød farge og anilin rød farge [30], og dette forklar-

er fargen som fremkom etter UV-bestråling.

Konklusjoner

Benzotriazol kan bli nedbrutt ved UV-bestråling ved pH mindre eller lik 7. 90 % reduksjon i konsentrasjonen av benzotriazol ble oppnådd ved en UV-dose på 1070 mWs/cm². Resultatene indikerer en første ordens sammenheng mellom reduksjonen og logaritmen til UV-dosen. Ved pH 8 ble det kun oppnådd marginal reduksjon i benzotriazolkonsentrasjonen.

Benzotriazol ble ikke komplett mineralisert, men nedbrutt til anilin, phenazin og et ukjent stoff. Nedbrytningsproduktene utgjorde 1-20 % av benzotriazolkonsentrasjonen i ubehandlet vann. Nedbrytningsproduktene er toksiske, men den totale toksisiteten til vannet ble redusert som følge av UV-bestrålingen. Resultatene indikerer at det ukjente nedbrytningsproduktet har høyere molekylvekt enn benzotriazol, og 11H-Dibenzo[b,e]dioxepin-11-one er en mulighet.

Forsøksresultatene viste at toksisiteten til benzotriazol-forurenset vann kan reduseres ved UV-bestråling. Imidlertid er den nødvendige UV-dosen høy (1000 mWs/cm²). Forutsatt at det er en første ordens sammenheng mellom logaritmen til UV-dosen og reduksjonen av benzotriazol, vil tre UV-enheter á 160 mWs/cm² gi samme reduksjon som én enhet á 1000 mWs/cm², noe som tilsier at flere enheter i serie vil være rimeligere enn én stor enhet.

Referanser

1. Betts, K.S. Airport pollution pre-

vention takes off. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 210A-212A.

2. Cornell, J. S.; Pillard, D. A.; Hernandez, M. T. Comparative measures of the toxicity of component chemicals in aircraft deicing fluids. *Environ. Toxicol. and Chem.* **2000**, 19, 1465-1472.
3. Novak, L.J.; Holtze, K.; Kent, R.A.; Jefferson, C.; Anderson, D. Acute toxicity of storm water associated with de-icing/anti-icing activities at Canadian airports. *Environ. Toxicol. and Chem.* **2000** 19, 1846-1855.
4. Moen, S. Personlig kommunikasjon, Oslo Lufthavn Gardermoen (OSL), 2001.
5. Fisher, D.J.; Knott, M.H.; Turley, S.D.K.; Turley, B.S.; Yonkos, L.T.; Ziegler, G.P. The acute whole effluent toxicity of storm water from and international airport. *Environ. Toxicol. and Chem.* **1995**, 14, 1103-1111.
6. Corsi, S.R.; Hall, D.W.; Geis, S.W. Aircraft and runway deicers at general Mitchell international airport, Milwaukee, Wisconsin, USA. 1. Biochemical oxygen demand and dissolved oxygen in receiving streams. *Environ. Toxicol. and Chem.* **2001a**, 20, 1474-1482.
7. Corsi, S.R.; Hall, D.W.; Geis, S.W. Aircraft and runway deicers at general Mitchell international airport, Milwaukee, Wisconsin, USA. 2. Toxicity of aircraft and runway

- deicers. *Environ. Toxicol. and Chem.* **2001b**, *20*, 1483-1490.
8. Roseth, R.; Bjørnstad, H.; Kraft, P.; Warner, B. Airport stormwater treatment in constructed soil filters – a comparative study of aircraft deicers. In *Deicing and Dustbinding-Risk to Aquifers*, Nysten, T. and Suokko, T. (eds.); Proceedings of an International Symposium, Helsinki, Finland, 14-18 October, 1998, pp. 155-165.
9. Breedveld, G.D.; Børresen, M.; Roseth, R. Degradation of airport contaminants in a soil based treatment plant. Proceedings of the First European Bioremediation Conference, Chania, Crete, Greece, 2-5 July, 2001, 5-8.
10. Switzenbaum, M.S.; Veltman, S.; Mericas, D.; Wagoner, B.; Schoenberg, T. Best management practices for airport deicing stormwater. *Chemosphere* **2001**, *43*, 1051-1062.
11. Petersen, G.I.; Tørslev, J.; Madsen, T. Copenhagen airport, environmental evaluation of benzotriazole and tolyltriazole (in Danish), Technical report, VKI, Hørsholm, Denmark, 1999.
12. French, H.K.; van der Zee, S.E.A.T.-M.; Leijnse, A. Transport and degradation of propylene glycol and potassium acetate in the unsaturated zone. *J. Contam. Hydrol.* **2001**, *49*, 23-48.
13. Shupack, D.P.; Anderson, T.A. Mineralization of propylene glycol in root zone soil. *Water, Air, and Soil Pollut.* **2000**, *118*, 53-64.
14. Bakken, L.; Swensen, B. Deicing chemicals as substrates for the microbial communities in subsoil. In *Deicing and Dustbinding-Risk to Aquifers*, Nysten, T. and Suokko, T. (eds.); Proceedings of an International Symposium,, Helsinki, Finland, 14-18 October, 1998, 3-14.
15. Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Longo, G. Photochemical degradation of benzotriazole in aqueous solution. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1998**, *73*, 93-98.
16. Cancilla, D. A.; Holtkamp, A.; Matassa, L.; Fang, X. Isolation and characterization of Microtox-active component from aircraft deicing/anti-icing fluids. *Environ. Toxicol. and Chem.* **1997**, *16*, 430-434.
17. Hem, L. J.; Weideborg M.; Schram E. Degradation and toxicity of additives to de-icing fluids; the effect of discharge of such fluids to municipal wastewater treatment, Proceedings from 2000 WEF and Purdue Univ. Industrial Wastes Technical Conference, St. Louis, USA, 21-24 May, 2000.
18. Hoffman, H.; Jacobi, S. Metabolism of 1H-benzotriazolecarboxylic acid *in vitro* and *in vivo*. *Arch. Pharm. (Weinheim)*. **1989**, *322* (8), 457-459.
19. Kent, UM.; Hanna, I. H.; Szklarz, G. D.; Vaz, A. D.; Halpert, J. R.;

- Bend, J. R.; Hollenberg, P. F. Significance of glycine 478 in the metabolism of N-benzyl-1-aminobenzotriazole to reactive intermediates by cytochrome P450 2B1. *Biochemistry* **1997**, *36* (39), 11707-11716.
20. Town, C. C.; Henderson, L.; Chang, D.; Mortillo, M.; Garland, W. (1993) Distribution of 1-aminobenzotriazole in male rats after administration of an oral dose. *Xenobiotica* **1993**, *23* (4), 383-390.
21. Woodcroft, K.J.; Webb, C. D.; Yao, M.; Weedon, A. C.; Bend, J. R. Metabolism of the cytochrome P450 mechanism-based inhibitor N-benzyl-1-aminobenzotriazole to products that covalently bind with protein in guinea pig liver and lung microsomes: comparative study with 1-aminobenzotriazole. *Chem. Res. Toxicol.* **1997**, *10* (5), 589-599.
22. Gruden C.L.; Dow, S.M.; Hernandez, M.T. Fate and toxicity of aircraft deicing fluid additives through anaerobic digestion. *Water Environ. Res.*, **2001**, *73*, 72-79.
23. Wu, X.; Chou, N.; Lupher, D.; Davis, L. C. Benzotriazoles: toxicity and degradation, Proceedings of the 13th annual Conference on Hazardous Waste Research, Kansas State University Manhattan, Kansas, USA, 1998, 374-384.
24. Castro, S.; Davis, L.C.; Erickson, L.E. Plant-enhanced remediation of glycol-based aircraft deicing fluids. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* **2001**, *5*, 141-152.
25. Pickett, J. E.; Moore, J. E. Photodegradation of UV-absorbers – kinetics and structural effects. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1995**, *232* (okt), 229-238.
26. Goncharuk, V. V.; Vakulenko, V. F.; Samsoni-Todorov, A. O.; Pedrezov, O. N.; Shevchenko, T. L. Decomposition of pesticide derivatives of triazole in the process of ozonation. *J. of Water Chemistry and Technology* **1996**, *18* (4), 339-345.
27. Beckman. Microtox® Acute Toxicity Basic Test Procedures, Instruction Manual. Beckman Instruments Carlsbad: CA, USA, 1985.
28. ISO Water quality. Method for assessing the inhibition of nitrification of activated sludge microorganisms by chemicals and waste waters, ISO 9509. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1989.
29. Kaiser, K. L. E.; Palabrica, V. S., Photobacterium phosphoreum Toxicity Data Index. *Water Poll. Res. J. Canada* **1991**, *26* (3): 361-431.
30. Merck. *The Merck index*, 12th ed; Merck & Co., Inc: NJ, USA, 1996.