

Robert BICZAK¹, Barbara BACHOWSKA¹ i Piotr BAŁCZEWSKI^{1,2}

BADANIE FITOTOKSYCZNOŚCI CIECZY JONOWEJ CHLOREK 1-(METYLOTIOMETYLO)-3-BUTYLOIMIDAZOLIOWY

STUDY OF PHYTOTOXICITY OF IONIC LIQUID 1-(METHYLTHIOMETHYLENE)-3-BUTYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE

Abstrakt: Ciecze jonowe mające niskie temperatury topnienia (<100÷150°C) zostały zakwalifikowane do nowej generacji polarnych rozpuszczalników organicznych i katalizatorów. Związki te są nietlotne, niepalne, a ich „zielony” charakter jest związany z nieznacznym ciśnieniem ich oparów. Jednakże, wprowadzenie do obrotu jakichkolwiek substancji chemicznych wymaga określenia ich wpływu na wszystkie składowe przyrody. Oznaczenie potencjalnej ekotoksyczności nowych związków chemicznych wiąże się z prowadzeniem badań dotyczących oddziaływania tych substancji na wzrost i rozwój wybranych organizmów. W przedstawionej pracy określono wpływ chlorku 1-metylotiometylo-3-butyloimidazoliowego, wprowadzonego do gleby, na wczesne stadia wzrostu i rozwoju roślin wyższych, zgodnie z normą ISO-11269-2:1995. W przeprowadzonym eksperymencie nasiona wybranych gatunków lądowych roślin wyższych - jęczmienia jarego (*Hordeum vulgare*) i rzodkiewki zwyczajnej (*Raphanus sativus* L. subvar. *radicula* Pers.) wysiano do wazonów zawierających glebę, do której dodano badany związek chemiczny, oraz do wazonów zawierających glebę kontrolną. Przez cały okres prowadzenia badań utrzymywano optymalne warunki wzrostu i rozwoju dla wybranych gatunków roślin. Oceniając fitotoksyczność chlorku 1-metylotiometylo-3-butyloimidazoliowego, określono i porównano wschody i masę (suchą i zieloną) pędów roślin kontrolnych ze wschodami i masą (suchą i zieloną) pędów roślin rosnących na glebie, do której wprowadzono odpowiednie ilości tego związku. Dokonano również oceny wizualnej wszystkich uszkodzeń badanych gatunków roślin, takich jak zahamowanie wzrostu, zmiany chloro- i nekrotyczne.

Słowa kluczowe: ciecze jonowe, fitotoksyczność, lądowe rośliny wyższe, jęczmień, rzodkiewka, plon, sucha masa, chloroza, nekroza

Ciecze jonowe to substancje chemiczne składające się wyłącznie z jonów, organicznego (przeważnie) kationu i najczęściej nieorganicznego anionu, przy czym jeden lub oba jony mają dużą objętość. Najbardziej znane sole tego typu zawierają kation imidazoliowy, pirydyniowy, pirolidyniowy, amoniowy lub fosfoniowy, a z anionów należy wymienić halogenki (Br^- i Cl^-) oraz azotany, tetrafluoroborany oraz heksafluorofosforany. Kation występujący w cieczach jonowych wykazuje niski stopień symetrii, wskutek czego następuje obniżenie energii sieci krystalicznej takiego układu, co w konsekwencji obniża temperaturę topnienia związku. Prawie wszystkie ciecze jonowe topią się w temperaturze poniżej 150°C [1-4].

Historia cieczy jonowych liczy sobie prawie 100 lat, tj. od 1914 roku, kiedy Walden otrzymał pierwszą sól tego typu - azotan etyloamoniowy. Większe zainteresowanie ciecze jonowe wzbudziły dopiero na początku lat 90. ubiegłego stulecia, od momentu odkrycia pierwszych związków tego typu, stabilnych w obecności powietrza i wilgoci. W sprzedaży pierwsze ciecze jonowe pojawiły się w 1999 roku i od tego okresu nastąpił lawinowy wzrost aktywności badawczej w zakresie syntezy, właściwości i potencjalnego zastosowania cieczy jonowych w różnych dziedzinach przemysłu chemicznego i farmaceutycznego [1, 2, 5-9].

¹ Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Akademia im. Jana Długosza, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, email: r.biczak@ajd.czyst.pl, b.bachowska@ajd.czyst.pl

² Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii Nauk, ul. H. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź, email: pbalczew@bilbo.cbmm.lodz.pl

Atrakcyjność cieczy jonowych, jako medium reakcyjnego, wynika głównie z wielu ich pożądaných w syntezie chemicznej właściwości, tj. bardzo małej prężności par, niepalności, stabilności termicznej (nawet do temp. 350°C) i elektrochemicznej, dobrych właściwości katalitycznych. Ciecze jonowe nie mieszają się z wieloma substancjami organicznymi, przy czym większość wykazuje doskonałą rozpuszczalność w wodzie. Ciecze jonowe są ponadto bardzo dobrymi rozpuszczalnikami dla wielu substancji nieorganicznych, organicznych i metaloorganicznych [1, 3, 10]. Wszystkie powyższe właściwości decydują o zaliczeniu cieczy jonowych do bardzo atrakcyjnych rozpuszczalników, które mogą być wykorzystane zarówno w procesach jednofazowych, jak i wielofazowych oraz być może zastąpią kiedyś tradycyjne lotne rozpuszczalniki organiczne. Bardzo ważną cechą cieczy jonowych jest możliwość modyfikacji ich właściwości fizycznych i chemicznych poprzez zmianę struktury kationu i dobór odpowiedniego anionu, dlatego pojawiło się w przypadku tych soli określenie „rozpuszczalniki projektowalne” (*designer solvents*). Nie bez znaczenia dla przyszłości cieczy jonowych w przemyśle chemicznym jest stosunkowo mały koszt ich produkcji [1, 5, 7, 11-13].

Innym określeniem cieczy jonowych, które bardzo często pojawia się w literaturze, jest nazwa „zielone rozpuszczalniki”. Określenie to pojawiło się głównie dlatego, że ciecze jonowe są w większości nielotne (niskie wartości prężności par), dzięki czemu zmniejsza się ryzyko narażenia ludzi na choroby, których przyczyną jest wnikanie trujących oparów przez układ oddechowy [2, 8, 11, 12, 14].

Wprowadzenie do przemysłu i obrotu handlowego jakichkolwiek substancji chemicznych wymaga oczywiście przeprowadzenia szeregu badań, określających wpływ tych związków chemicznych na środowisko naturalne [5, 15]. Olbrzymia liczba doniesień literaturowych dotyczy określenia potencjalnej toksyczności cieczy jonowych dla ekosystemów wodnych, zarówno słodkowodnych, jak i morskich [1, 2, 9-12, 14, 16]. Konieczność takich badań wynika z faktu, że pożądana w przemyśle chemicznym dobra rozpuszczalność cieczy jonowych w wodzie może jednocześnie zwiększać prawdopodobieństwo występowania tych soli w ciekach wodnych, zbiornikach i wodach gruntowych na skutek przypadkowego bądź zamierzonego zrzutu ścieków zawierających te związki chemiczne. Wówczas ciecze jonowe wykazujące dużą stabilność w wodzie i ulegające w większości dość powolnej biodegradacji mogą przez długi czas przebywać w tym środowisku i oddziaływać na poszczególne elementy ekosystemu wodnego bądź wnikać do poszczególnych elementów różnych łańcuchów troficznych [1, 2, 9, 11, 17, 18]. Stąd częste w dostępnej literaturze są doniesienia o badaniach toksyczności cieczy jonowych dla roślin wodnych (głównie glonów) [1, 11, 19, 20], planktonu [10, 12, 14, 16, 17], bezkręgowców [1, 11, 16, 18] i ryb [11, 16, 21]. Wyniki badań prezentowane w tych pracach nie pozostawiają żadnej wątpliwości co do faktu nadużywania w stosunku do cieczy jonowych określenia „zielone” bądź „przyjazne” środowisku. Ta olbrzymia liczba związków (szacowana na 10^8) wykazuje toksyczność dla wszystkich elementów ekosystemów wodnych, a wielkość toksycznego oddziaływania zależy zarówno od struktury cieczy jonowej, zastosowanego stężenia, jak i od cech gatunkowych i genetycznych poszczególnych organizmów oraz od innych ksenobiotyków występujących w tym naturalnym środowisku [3, 8, 9-12, 18-21]. Niektóre badania dowodzą, iż ciecze jonowe charakteryzują się porównywalnym, a czasami i większym oddziaływaniem

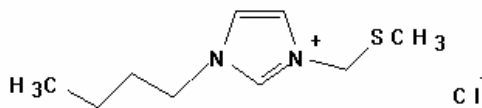
toksycznym od działania tradycyjnych, lotnych rozpuszczalników organicznych, które mają być wyeliminowane z użycia [1, 2, 11, 14].

Wykorzystywanie na coraz większą skalę cieczy jonowych może stanowić także zagrożenie dla środowisk glebowych, do których mogą te substancje trafić np. w postaci odpadów poprodukcyjnych. Stąd konieczność określenia stopnia oddziaływania tych związków chemicznych czy to na elementy środowiska glebowego (edafon), czy na wzrost i rozwój lądowych roślin zielonych [5, 13, 15, 22, 23]. W literaturze pojawiają się prace wykazujące potencjalną toksyczność cieczy jonowych dla wzrostu i rozwoju lądowych roślin wyższych. Zakres i stopień toksycznego oddziaływania uzależniony jest od tych samych czynników, które decydują o toksyczności cieczy jonowych w ekosystemach wodnych, a ponadto takie oddziaływanie zależy w dużym stopniu od właściwości sorpcyjnych gleby i zawartości w glebie substancji organicznej [5, 13, 15, 22-24]. W związku z powyższym nie należy bezwzględnie definiować wszystkich cieczy jonowych mianem „zielone”, lecz z całej gamy wybierać tylko te, których niekorzystne oddziaływanie na środowisko naturalne jest najmniejsze [1, 8, 11, 25].

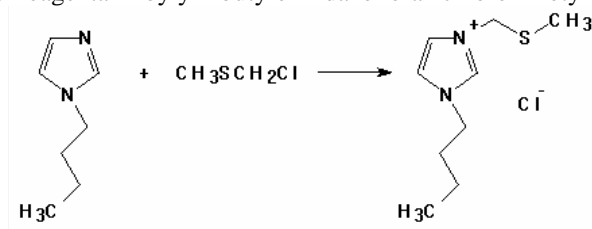
Celem niniejszej pracy była ocena wpływu chlorku 1-metylotiometylo-3-butyloimidazoliowego na wzrost i rozwój lądowych roślin wyższych.

Materiały i metody

Przedmiotem prezentowanych badań była ciecz jonowa chlorek 1-metylotiometylo-3-butyloimidazoliowy:



zsyntezowany z Katedrze Chemii Organicznej Akademii im. J. Długosza (AJD) w Częstochowie. Reagentami były 1-butyloimidazol oraz chlorek metyloiometylowy:



Mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w kolbie okrągłodennej w temperaturze wrzenia heksanu użytego jako rozpuszczalnika. Po odparowaniu rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem otrzymano ciecz jonową o barwie i konsystencji płynnego miodu.

Badania wpływu chlorku 1-metylotiometylo-3-butyloimidazoliowego na wschody i wzrost roślin wyższych przeprowadzono w hali vegetacyjnej Zakładu Biochemii AJD w Częstochowie zgodnie z normą PN-ISO 11269-2:1995 [26]. W eksperymencie wykorzystano roślinę jednoliścienną - jęczmień jary (*Hordeum vulgare*) i roślinę dwuliścienną - rzodkiewkę zwyczajną (*Raphanus sativus* L. subvar. *radicula* Pers.). Doniczki, wykonane z nieporowatego tworzywa sztucznego o średnicy około 90 mm, napełniono glebą kontrolną i glebą z dodatkiem badanej cieczy jonowej w odpowiednim

stężeniu. Analiza składu granulometrycznego gleby użytej w eksperymencie wykazała, że był to piasek gliniasty lekki (pgl) o zawartości cząstek spławialnych - 10%, węgla organicznego około 1,0% i pH(KCl) równym 5,7. Do tak przygotowanych wazonów wysiano po 20 jednakowych i pochodzących z tego samego źródła nasion wybranych gatunków roślin (rys. 1).



Rys. 1. Zdjęcia cyfrowe doniczek z wysianymi nasionami

Fig 1. Digital photographs of pots with planted seeds

Przeprowadzony test fitotoksyczności składał się z dwóch cykli badawczych: badań wstępnych i badań końcowych. Badania wstępne wykonano w celu ustalenia zakresu stężeń związków wpływających na jakość gleby, dlatego zgodnie z normą [26] chlorek 1-metylotiometylo-3-butyloimidazoliowy wprowadzono do gleby o stężeniach: 0, 1, 10, 100 i 1000 mg/kg suchej masy gleby. W badaniach końcowych dobrano stężenia w postępie geometrycznym, wykorzystując współczynnik równy 2. W omawianym eksperymencie zastosowano stężenia równe 200, 400 i 800 mg/kg suchej masy gleby. Ciecz jonową wprowadzono do gleby w postaci roztworów wodnych.

Oceniając fitotoksyczność chlorku 1-metylotiometylo-3-butyloimidazoliowego, określono i porównano wschody i masę (suchą i zieloną) pędów roślin kontrolnych ze wschodami i masą (suchą i zieloną) pędów roślin rosnących na glebie, do której wprowadzono odpowiednie ilości badanych substancji chemicznych. Dokonano oceny wizualnej wszystkich uszkodzeń badanych gatunków, takich jak: zahamowanie wzrostu, chloroza i nekroza, czego odzwierciedleniem są wykonane zdjęcia cyfrowe roślin doświadczalnych. Na podstawie otrzymanych wyników określono ponadto wartości LOEC (*lowest observed effect concentration*) - najniższe stężenie wywołujące zauważalne skutki w postaci zmniejszenia wzrostu i wschodów w porównaniu z kontrolą, oraz NOEC (*no observed effect concentration*) - najwyższe stężenie niewywołujące zauważalnych, toksycznych skutków.

Ocenę istotności otrzymanych wyników przeprowadzono, wykorzystując analizę wariancji (test F Fishera-Snedecora), a wartości $NIR_{0,05}$ obliczono za pomocą testu Tukeya.

Wyniki i ich omówienie

Otrzymane wyniki dotyczące oddziaływania cieczy jonowej - chlorku 1-metylotiometylo-3-butyloimidazoliowy na wschody i wzrost wczesnych stadiów rozwojowych jęczmienia jarego i rzodkiewki zwyczajnej zostały przedstawione w tabelach 1 i 2.

Tabela 1

Zmiany podstawowych parametrów testu fitotoksyczności dla jęczmienia jarego po wprowadzeniu do gleby odpowiednich ilości [mg/kg suchej masy gleby] chlorku 1-metylotiometylo-3-butyloimidazoliowego

Table 1

Changes in basic parameters of the phytotoxicity test for spring barley following the introduction of 1-(methylthiomethylene)-3-butyloimidazolium chloride compound [mg/kg of soil dry mass] to the soil

Próbka Sample	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Badania wstępne / Preliminary test									
0	20	19	100	2,742	100	0,147	100	0,1206	100
1	20	18	95	2,563	93	0,145	99	0,1225	102
10	20	19	100	2,678	98	0,141	96	0,1226	102
100	20	19	100	2,659	97	0,143	97	0,1234	102
1000	20	19	100	1,854	68	0,100	68	0,1463	121
Badania końcowe / Final test									
200	20	20	105	3,011	110	0,151	102	0,1215	101
400	20	19	100	2,977	109	0,154	105	0,1244	103
800	20	19	100	1,838	67	0,099	68	0,1440	119
NIR _{0,05} - 1			NIR _{0,05} - 0,206			NIR _{0,05} - 0,012		NIR _{0,05} - 0,0030	

a - ilość wysianych nasion, b - ilość roślin, c - % wschodów w stosunku do kontroli, d - plon świeżej masy [g/wazon], e - % plonu w stosunku do kontroli, f - średnia masa jednej rośliny [g], g - % masy jednej rośliny w stosunku do kontroli, h - sucha masa [mg/g s.m.], i - % suchej masy w stosunku do kontroli

a - amount of seeds planted, b - number of plants, c - % germinations relative to the controls, d - crop fresh weight [g/pot], e - % of crop relative to the control, f - mean weight of single plant [g], g - % of single plant weight relative to the control, h - dry weight [mg/g d.m.], i - % of dry weight relative to the control

Tabela 2

Zmiany podstawowych parametrów testu fitotoksyczności dla rzodkiewki zwyczajnej po wprowadzeniu do gleby odpowiednich ilości [mg/kg suchej masy gleby] chlorku 1-metylotiometylo-3-butyloimidazoliowego

Table 2

Changes in basic parameters of the phytotoxicity test for common radish following the introduction of 1-(methylthiomethylene)-3-butyloimidazolium chloride compound [mg/kg of soil dry mass] to the soil

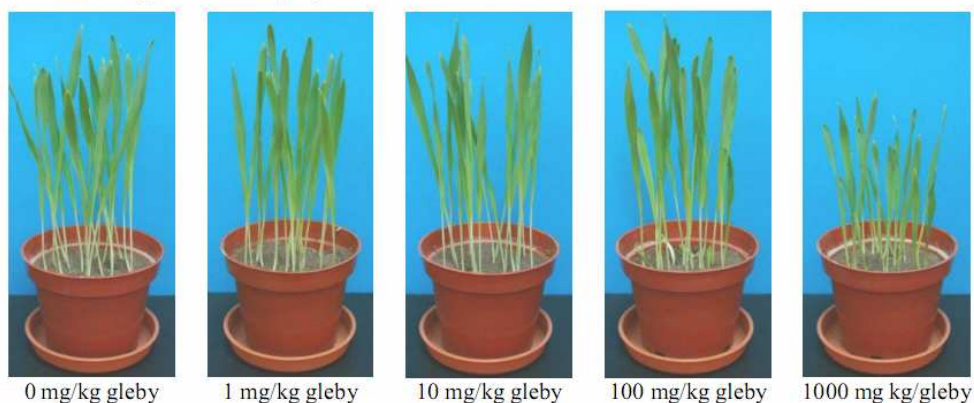
Próbka Sample	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Badania wstępne / Preliminary test									
0	20	18	100	2,392	100	0,135	100	0,1205	100
1	20	18	100	2,471	103	0,135	99	0,1305	108
10	20	17	94	2,325	97	0,137	96	0,1215	101
100	20	19	106	2,409	101	0,124	97	0,1254	104
1000	20	19	106	1,829	83	0,098	73	0,1353	112
Badania końcowe / Final test									
200	20	18	100	2,292	96	0,129	95	0,1189	99
400	20	19	106	2,289	96	0,122	90	0,1185	98
800	20	19	106	1,961	82	0,101	75	0,1303	108
NIR _{0,05} - 1			NIR _{0,05} - 0,283			NIR _{0,05} - 0,016		NIR _{0,05} - 0,0048	

a - ilość wysianych nasion, b - ilość roślin, c - % wschodów w stosunku do kontroli, d - plon świeżej masy [g/wazon], e - % plonu w stosunku do kontroli, f - średnia masa jednej rośliny [g], g - % masy jednej rośliny w stosunku do kontroli, h - sucha masa [mg/g s.m.], i - % suchej masy w stosunku do kontroli

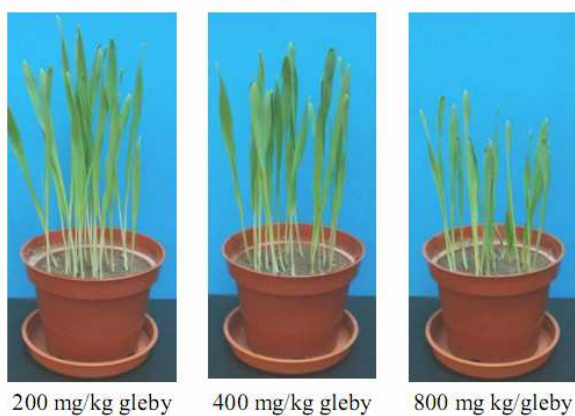
a - amount of seeds planted, b - number of plants, c - % germinations relative to the controls, d - crop fresh weight [g/pot], e - % of crop relative to the control, f - mean weight of single plant [g], g - % of single plant weight relative to the control, h - dry weight [mg/g d.m.], i - % of dry weight relative to the control

Przeprowadzone badania wstępne pokazały, że chlorek 1-metylotiometylo-3-butyloimidazoliowy, zastosowany w omawianym eksperymencie w stężeniach: 1, 10 i 100 mg/kg suchej masy gleby, nie miał znaczącego wpływu na wschody i wzrost obu roślin eksperymentalnych, o czym świadczy procent wschodów, ilość świeżej i suchej masy pędów w odniesieniu do roślin kontrolnych (0 mg/kg gleby). Na podstawie normy EN 13432 [27] uznaje się bowiem, że badana substancja jest nietoksyczna, jeżeli wskaźnik wykiełkowanych nasion oraz ogólna świeża masa roślin nie różni się o $\pm 10\%$ w stosunku do próbki kontrolnej. W przypadku oceny wizualnej dla tych stężeń również nie zaobserwowano widocznych różnic w wyglądzie roślin, zarówno tych rosnących na obiektach kontrolnych, jak i badanych - nie stwierdzono jednocześnie zahamowania wzrostu i zmian chloro- i nekrotycznych (rys. 2 i 3).

Badania wstępne – Preliminary test



Badania końcowe – Final test



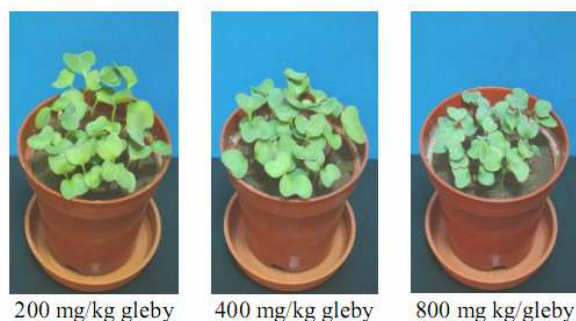
Rys. 2. Zdjęcia cyfrowe roślin jęczmienia jarego w 14 dniu po wprowadzeniu do gleby chlorku 1-metylotiometylo-3-butyloimidazoliowego [mg/kg suchej masy gleby]

Fig. 2. Digital photographs of spring barley on the 14th day after introduction to the soil 1-(methylthiomethylene)-3-butylimidazolium chloride [mg/kg of soil dry mass]

Badania wstępne – Preliminary test



Badania końcowe – Final test



Rys. 3. Zdjęcia cyfrowe roślin rzodkiewki zwyczajnej w 14 dniu po wprowadzeniu do gleby chlorku 1-metylotiometylo-3-butyloimidazoliowego [mg/kg suchej masy gleby]

Fig. 3. Digital photographs of garden radish on the 14th day after introduction to the soil 1-(methylthiomethylene)-3-butyloimidazolium chloride [mg/kg of soil dry mass]

Pierwsze objawy toksyczności badanej cieczy jonowej w badaniach wstępnych można zaobserwować po wprowadzeniu do 1 kg gleby 1000 mg analizowanej substancji, czego przejawem był głównie spadek zielonej masy pędów wynoszący około 32% w przypadku jęczmienia i 17% dla rzodkiewki zwyczajnej. Podobne korelacje stwierdzić można, analizując wpływ chlorku 1-metylotiometylo-3-butyloimidazoliowego, zastosowanego w stężeniu największym, na plon świeżej masy przeliczony na jedną roślinę. Stwierdzono ponadto znaczny wzrost suchej masy obu roślin doświadczalnych oraz zaobserwowano zmiany w wyglądzie zewnętrznym roślin, w porównaniu z roślinami kontrolnymi.

Wyniki uzyskane w badaniach wstępnych znalazły potwierdzenie w niezależnie przeprowadzonych badaniach końcowych. Wzrost koncentracji cieczy jonowej w glebie do 200, 400 i 800 mg na kg suchej masy prowadził do systematycznego zmniejszania się plonu świeżej masy pędów ogółem, plonu świeżej masy przeliczonego na jedną roślinę oraz wzrostu zawartości suchej masy zarówno dla jęczmienia jarego, jak i rzodkiewki zwyczajnej. Jednak istotne różnice stwierdzono wyłącznie dla stężenia równego 800 mg/kg gleby (tabele 1 i 2). Dla tego stężenia zaobserwowano również zmiany w wysokości obu roślin w odniesieniu do próbek kontrolnych (rys. rys. 2 i 3). Ciecz jonowa chlorek 1-metylotiometylo-3-butyloimidazoliowy nie wykazuje inhibitującego wpływu na zdolność kiełkowania nasion rzodkiewki zwyczajnej i ziarna jęczmienia jarego.

Uzyskane w omawianym eksperymencie wyniki znajdują potwierdzenie w dostępnej literaturze. O toksycznym oddziaływaniu cieczy jonowych na wzrost i rozwój lądowych roślin wyższych, w zależności od zastosowanego stężenia związku, a także cech genetycznych gatunków i odmian, donosi Bałczewski i współprac. [5] oraz Matzke i współprac. [28]. Inni autorzy [15, 22-24] sugerują ponadto, że toksyczność cieczy jonowych dla roślin zielonych zależy także od struktury związku oraz czynników środowiskowych, takich jak skład granulometryczny gleby, poziom sorpcji glebowej i zawartość glebowej substancji organicznej.

Podsumowanie

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że ciecz jonowa chlorek 1-metylotiotymetylo-3-butyloimidazoliowy może być uważana za związek chemiczny wykazujący niewielką potencjalną toksyczność dla lądowych roślin wyższych, przy czym toksyczne oddziaływanie badanej substancji uzależnione jest głównie od zastosowanego stężenia. Największe stężenie badanych związków, niepowodujące wyraźnego obniżenia się wschodów i wzrostu (NOEC), określić można na poziomie 400 mg/kg suchej masy gleby, natomiast najmniejsze stężenie, powodujące obniżkę wzrostu/wschodów roślin (LOEC), wynosi 800 mg odpowiedniej substancji na kg suchej masy gleby. Ciecz jonowa nie wykazuje niekorzystnego wpływu na zdolność kiełkowania nasion.

Literatura

- [1] Keskin S., Kayrak-Talay D., Akman U. i Hortaçsu Ö.: *A review of ionic liquids towards supercritical fluid application*. J. Supercrit. Fluids, 2007, **43**, 150-180.
- [2] Romero A., Santos A., Tojo J. i Rodríguez A.: *Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids*. J. Hazard. Mater., 2008, **151**, 268-273.
- [3] Salminen J., Papaiconomou N., Kumar R.A., Lee J.-M., Kerr J., Newman J. i Prausnitz J.M.: *Physicochemical properties and toxicities of hydrophobic piperidinium and pyrrolidinium ionic liquids*. Fluid Phase Equilib., 2007, **261**, 421-426.
- [4] Ranke J., Möllter K., Stock F., Bottin-Weber U., Poczobutt J., Hoffmann J., Ondruschka B., Filser J. i Jastorff B.: *Biological effects of imidazolium ionic liquids with varying chain lengths in acute Vibrio fischeri and WST-1 cell viability assays*. Ecotoxicol. Environ. Saf., 2004, **58**, 396-404.
- [5] Bałczewski P., Bachowska B., Białas T., Biczak R., Wieczorek W.M. i Balińska A.: *Synthesis and phytotoxicity of new ionic liquids incorporating chiral cations and/or chiral anions*. J. Agric. Food Chem., 2007, **55**, 1881-1892.
- [6] Obliosca J.M., Arco S.D. i Huang M.H.: *Synthesis and optical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium lauryl sulfate ionic liquids*. J. Fluoresc., 2007, **17**, 613-618.
- [7] Stolte S., Arning J., Bottin-Weber U., Matzke M., Stock F., Thiele K., Uerdingen M., Welz-Biermann U., Jastorff B. i Ranke J.: *Anion effects on the cytotoxicity of ionic liquids*. Green Chem., 2006, **8**, 621-629.
- [8] Docherty K.M. i Kulpa Ch.F.: *Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids*. Green Chem., 2005, **7**, 185-189.
- [9] Luis P., Ortiz I., Aldaco R. i Irabien A.: *A novel group contribution method in the development of a QSAR for predicting the toxicity (Vibrio fischeri EC₅₀) of ionic liquids*. Ecotoxicol. Environ. Saf., 2007, **67**, 423-429.
- [10] Cho Ch.-W., Thuy Pham T.-P., Jeon Y.-Ch. i Yun Y.-S.: *Influence of anion on the toxic effects of ionic liquids to a phytoplankton Selenastrum capricornutum*. Green Chem., 2008, **10**, 67-72.
- [11] Kulacki K.J. i Lamberti G.A.: *Toxicity of imidazolium ionic liquids to freshwater algae*. Green Chem., 2008, **10**, 104-110.
- [12] Cho Ch.-W., Thuy Pham T.-P., Jeon Y.-Ch., Vijayaraghavan K., Choe W.-S. i Yun Y.-S.: *Toxicity of imidazolium salt with anion bromide to a phytoplankton Selenastrum capricornutum: effect of alkyl-chain length*. Chemosphere, 2007, **69**, 1003-1007.

- [13] Petkovic M., Ferguson J., Bohn A., Trindade J., Martins I., Carvalho M.B., Leitão M.C., Rodrigues C., Garcia H., Ferreira R., Sedon K.R., Rebelo L.P.N. i Silva Pereira C.: *Exploring fungal activity in the presence of ionic liquids*. Green Chem., 2009, **11**, 889-894.
- [14] Cho Ch.-W., Jeon Y.-Ch., Thuy Pham T.-P., Vijayaraghavan K. i Yun Y.-S.: *The ecotoxicity of ionic liquids and traditional organic solvents on microalga *Selenastrum capricornutum**. Ecotoxicol. Environ. Saf., 2008, **71**, 166-171.
- [15] Matzke M., Stolte S., Thiele K., Juffernholz T., Arning J., Ranke J., Welz-Biermann U. i Jastroff B.: *The influence of anion species on the toxicity of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids observed in an (eco)toxicological test battery*. Green Chem., 2007, **9**, 1198-1207.
- [16] Pretti C., Chiappe C., Baldetti I., Brunini S., Monni G. i Intorre L.: *Acute toxicity of ionic liquids for three freshwater organisms: *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Daphnia magna* and *Danio rerio**. Ecotoxicol. Environ. Saf., 2009, **72**, 1170-1176.
- [17] Garcia M.T., Gathergood N. i Scammells P.J.: *Biodegradable ionic liquids. Part II. Effect of the anion and toxicology*. Green Chem., 2005, **7**, 9-14.
- [18] Costello D.M., Brown L.M. i Lamberti G.A.: *Acute toxic effects of ionic liquids on zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) survival and feeding*. Green Chem., 2009, **11**, 548-553.
- [19] Latała A., Nędzi M. i Stepnowski P.: *Toxicity of imidazolium and pyroliidinium based ionic liquids towards alga *Bacillaria paxillifer* (a microphytobenthic diatom) and *Geitlerinema amphibium* (a microphytobenthic blue green alga)*. Green Chem., 2009, **11**, 1371-1376.
- [20] Latała A., Nędzi M. i Stepnowski P.: *Toxicity of imidazolium and pyroliidinium based ionic liquids towards alga *Chlorella vulgaris*, *Oocystis submarina* (green algae) and *Cyclotella meneghiniana*, *Skeletonema marinoi* (diatoms)*. Green Chem., 2009, **11**, 580-588.
- [21] Pretti C., Chiappe C., Pieraccini D., Gregori M., Abramo F., Monni G. i Intorre L.: *Acute toxicity of ionic liquids to the zebrafish (*Danio rerio*)*. Green Chem., 2006, **8**, 238-240.
- [22] Matzke M., Stolte S., Arning J., Uebers U. i Filser J.: *Imidazolium based ionic liquids in soils: effects of the side chain length on wheat (*Triticum aestivum*) and cress (*Lepidium sativum*) as affected by different clays and organic matter*. Green Chem., 2008, **10**, 584-591.
- [23] Matzke M., Stolte S., Arning J., Uebers U. i Filser J.: *Ionic liquids in soils: effects of different anion species of imidazolium based ionic liquids on wheat (*Triticum aestivum*) as affected by different clay minerals clay concentration*. Ecotoxicology, 2009, **18**, 197-203.
- [24] Studzińska S. i Buszewski B.: *Study of toxicity of imidazolium ionic liquids to watercress (*Lepidium sativum* L.)*. Anal. Bioanal. Chem., 2009, **393**, 983-990.
- [25] Haerens K., Matthijs E., Chmielarz A. i Van der Bruggen B.: *The use of ionic liquids based on choline chloride for metal deposition: a green alternative?* J. Environ. Manage., 2009, **90**, 3245-3252.
- [26] ISO-11269-2: Soil Quality - Determination of the effect of pollutants on the soil flora - Part 2. Effects on chemicals on the emergence and growth of higher plants. International Organization for Standardization, Geneva 1995.
- [27] PN-EN 13432: Opakowania - Wymagania dotyczące opakowań przydatnych do odzysku przez kompostowanie i biodegradację - Program badań i kryteria oceny do statecznej akceptacji opakowań, 2002.
- [28] Matzke M., Stolte S., Böschen A. i Filser J.: *Mixture effects and predictability of combination effects of imidazolium based ionic liquids as well as imidazolium based ionic liquids and cadmium on terrestrial plants (*Triticum aestivum*) and limnic green algae (*Scenedesmus vacuolatus*)*. Green Chem., 2008, **10**, 784-792.

STUDY OF PHYTOTOXICITY OF IONIC LIQUID 1-(METHYLTHIOMETHYLENE)-3-BUTYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE

Institute of Chemistry, Environmental Protection and Biotechnology, Jan Długosz University
Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences

Abstract: Ionic liquids are low melting (<100÷150°C) which have been accepted as new generation of polar solvents and catalysts. These compounds are non-volatile, non-flammable and their “green” character has usually been justified with their negligible vapor pressure. However, the marketing of any chemical substance, requires the determination of their impact on all the compartments of the environment of nature. Determination of the potential ecotoxicity of new chemical compounds associated with the conduct of research on the effects of those compounds

on the growth and development of selected organism. In the present work, the influence of 1-(methylthiomethylene)-3-butylimidazolium chloride, introduced to the soil on germination and early stages of growth and development of superior plants was investigated using the plant growth test based on the ISO-11269-2:1995 International Standard. In this test, the seeds of selected species of land superior plants - spring barley (*Hordeum vulgare*) and common radish (*Raphanus sativus* L. subvar. *radicula* Pers.) were planted in pots containing soil to which a test chemical compound had been added and in pots with control soil. Optimum conditions for growth and development of the selected plant species were maintained for the duration of the experiment. To evaluate the phytotoxicity of the applied concentrations of the 1-(methylthiomethylene)-3-butylimidazolium chloride, the germination and (dry and fresh) weight of control plant seedlings were determined and compared with the germination and (dry and fresh) weight of the seedlings of plants grown in the soil with appropriate amounts of the test chemicals added. The visual assessment of any types of damage to the test species, such as growth inhibition, chlorosis and necrosis, was also carried out.

Keywords: ionic liquids, phytotoxicity, land superior plants, spring barley, common radish, yield, dry weight, chlorosis, necrosis