



Otrzymano: 27 lipca 2016  
Zaakceptowano: 28 września 2016  
Udostępniono online: 10 października 2016

## Dynamika zanikania 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych cieczy jonowych w aspekcie ich oddziaływania na aktywność oksydazy *o*-difenolowej w glebie

### Dissipation dynamic of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids and their effect on *o*-diphenol oxidase activity in soil

Arkadiusz TELESIŃSKI,\* Nina SUŁKOWSKA

Katedra Fizjologii Roślin i Biochemii, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, 71-434 Szczecin, Słowackiego 17, Polska

**Streszczenie:** Doświadczenie przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych na dwóch glebach o składzie granulometrycznym: piasku gliniastym ( $C_{org}$  8.71 g/kg,  $pH_{KCl}$  6.36) i gliny lekkiej ( $C_{org}$  10.92 g/kg,  $pH_{KCl}$  6.81). Do próbek gleb wprowadzono dwie cieczy jonowe: tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy [BMIM][BF<sub>4</sub>] oraz tetrafluoroboran 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy [HMIM][BF<sub>4</sub>] w dawkach: 0, 5, 50, 500 oraz 5000 mg/kg s.m. gleby. W 1., 7., 14., 28. i 56. dniu doświadczenia oznaczono chromatograficznie zawartość kationów imidazoliowych, potencjometrycznie zawartość fluoru rozpuszczalnego i potencjalnie dostępnego dla roślin oraz spektrofotometrycznie aktywność oksydazy *o*-difenolowej. Otrzymane wyniki wykazały, że kation [BMIM] okazał się układem odpornym na degradację w glebie, podczas gdy wydłużenie podstawnika alkilowego do sześciu atomów węgla zdecydowanie przyspieszyło proces zanikania. Zawartość fluoru rozpuszczalnego w roztworze glebowym, jak i potencjalnie dostępnego dla roślin, w glebie zanieczyszczonej imidazoliowymi cieczami jonowymi, zwiększała się w trakcie trwania doświadczeń. Natomiast zmiany aktywności oksydazy *o*-difenolowej w glebie zanieczyszczonej analizowanymi cieczami jonowymi zależne były od dawki oraz rodzaju cieczy jonowej, a także właściwości gleby.

**Słowa kluczowe:** imidazoliowe cieczy jonowe, fluor, oksydaza *o*-difenolowa, gleba

**Abstract:** The experiment was carried out on two soil samples with granulometric composition: loamy sand ( $C_{org}$  8.71 g/kg,  $pH_{KCl}$  6.36) and sandy loam ( $C_{org}$  10.92 g/kg,  $pH_{KCl}$  6.81). Two ionic liquids: 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [BMIM][BF<sub>4</sub>] and 1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [HMIM][BF<sub>4</sub>] at dosages of: 0, 5, 50, 500, and 5000 mg/kg dm. were applied into soil. On days 1, 7, 14, 28, and 56 content of imidazolium cations, two forms of fluoride (soluble and potentially available to plants) and activity of *o*-diphenol oxidase were determined by chromatographic, potentiometric, and spectrophotometric methods, respectively. Obtained results showed that the [BMIM] cation was resistant to degradation in the soil, while lengthening the alkyl substituent six carbon strongly accelerated the process of decomposition. Soluble and potentially available to plants fluoride content in the soil with imidazolium ionic liquids, increased during the experiments. Changes of *o*-diphenol oxidase activity in soil with imidazolium ionic liquids: with tetrafluoroborate anion were dependent on the dose and the type of ionic liquid, and the soil properties.

**Keywords:** imidazolium ionic liquids, fluoride, *o*-diphenol oxidase, soil

#### 1. Wstęp

Cieczy jonowe (*ionic liquids* – ILs) określane są często mianem tzw. „zielonych rozpuszczalników”. Jednak całkowite postrzeganie tych związków jako przyjaznych środowisku może prowadzić do niewłaściwego eksperymentalnego ich projektowania i utylizacji. Cieczy jonowe są zaawansowanymi, technologicznymi rozpuszczalnikami, które mogą zostać dostosowane do specyficznego celu. Oferują nowe, interesujące właściwości chemiczne i fizyczne, a ich niska prężność par stała się głównym powodem zainteresowania tymi związkami. Ważne jest jednak, aby wziąć pod uwagę, iż dalszy los większości cieczy jonowych w środowisku oraz ich potencjalna toksyczność nie jest do końca poznana [1].

Cieczy jonowe mogą dostawać się do gleby między innymi w wyniku przypadkowego rozlania, stosowania kompostów z osadów ściekowych, czy odcieków ze składowisk odpadów. Kationy organiczne cieczy jonowych w niewielkim stopniu ulegają biodegradacji oraz charakteryzują się dużą sorpcją na cząstkach gleby, zwłaszcza z dużą zawartością węgla organicznego, przez co przez długi okres pozostają w środowisku glebowym. Ponadto, znajdujący się bardzo często w anionie fluor, ze względu na szereg ekstremalnych swoich właściwości jest zaliczany do tych pierwiastków, których oddziaływanie na środowisko przyrodnicze należy uznać za szczególnie niebezpieczne [2].

Ze względu na heterogeniczność środowiska glebowego bardzo dobrym narzędziem pozwalającym w sposób kompleksowy określić faktyczną jakość jest jego aktywność enzymatyczna. Przez długi okres czasu gleba była traktowana jako sorbent, filtr i bufor środowiska, zabezpieczający jakość wody i atmosfery. Zachodzą jednak w niej ciągłe procesy rozkładu

\* Autor korespondencyjny.  
Adres e-mail: [arkadiusz.telesinski@zut.edu.pl](mailto:arkadiusz.telesinski@zut.edu.pl) (A. Telesiński).

i syntezy zarówno związków mineralnych, jak i organicznych, a także ich przemieszczanie i akumulacja. Procesy biologiczne kształtujące żyzność gleby opierają się na transformacji materii organicznej, przy czym związane są one głównie z drobnoustrojami i wydzielanymi przez nie enzymami oraz z tempem prowadzonych przez nie przemian biogeochemicznych w krążeniu pierwiastków [3]. Jedną z ważniejszych grup enzymów są oksydazy polifenolowe, których podstawową funkcją jest katalizowanie niespecyficznych reakcji polimeryzacji, depolimeryzacji i transformowania szerokiego spektrum związków fenolowych [4]. Oksydazy polifenolowe mają również zdolność do degradacji aromatycznych zanieczyszczeń gleby. Przekształcają one te związki do form, które spontanicznie łączą się lub wbudowują kowalencyjnie w strukturę kwasów humusowych [5]. Jak podają Gramms i in. [6] oksydazy polifenolowe przekształcają cząsteczki aromatyczne w rodnikowe kationy, które spontanicznie ulegają polimeryzacji lub wiążą się kowalencyjnie z reaktywnymi cząsteczkami próchnicy, przez co stają się biologicznie niedostępne.

Celem podjętych badań było określenie szybkości zanikania dwóch kationów imidazoliowych różniących się podstawnikiem alkilowym, a także zmian zawartości fluoru oraz aktywności oksydazy *o*-difenolowej [EC 1.10.3.1] w piasku gliniastym oraz glinie lekkiej.

## 2. Część eksperymentalna

### 2.1. Odczynniki chemiczne

W badaniach zastosowano dwie cieczki jonowe: tetrafluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy – [BMIM][BF<sub>4</sub>] oraz tetrafluoroboran 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy – [HMIM][BF<sub>4</sub>], prod. Merck KGaA, Darmstadt. Substratami do oznaczenia aktywności oksydazy *o*-difenolowej były: katechol i prolina, prod. Fluka. W analizach potencjometrycznych wykorzystano bufor TISAB III, prod. Fluka, a także standard fluorkowy o stężeniu 100 mg/dm<sup>3</sup>, prod. Thermo Orion. Do analiz chromatograficznych zastosowano metanol czystości HPLC, prod. LaboChemie PVT.LTD.

Pozostałe odczynniki stosowane w analizach wyprodukowane zostały przez Polskie Odczynniki Chemiczne S.A. oraz Chempur. Do sporządzania roztworów stosowano wodę dejonizowaną oczyszczoną przy użyciu demineralizatora HLP Smart 2000, Hydrolab, Polska o średnim przewodnictwie właściwym 0.15 μS/cm i napięciu powierzchniowym 72.3 mN/m w 25°C.

### 2.2. Aparatura

W oznaczeniach spektrofotometrycznych zastosowano spektrofotometr UV-1800 firmy Shimadzu. W analizach potencjometrycznych wykorzystano pH-jonometr ORION 920A wraz z jonoselektywną elektrodą fluorkową. Natomiast do oznaczeń chromatograficznych użyto zestawu do wysokosprawnej chromatografii cieczowej HPLC Series 200 z detektorem UV wraz z kolumną Gemini C6-Phenyl RP 150 × 4.6 mm (5 μm) firmy Phenomenex.

### 2.3. Schemat doświadczenia

Badania przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych na dwóch próbkach próbek gleb pobranych z poziomu orno-próchnicznego (0–30 cm) gleb rdzawych typowych RSD

w Lipniku oraz czarnych ziem Równiny Gumienieckiej. Gleby te charakteryzują się składem granulometrycznym, odpowiednio piasku gliniastego i gliny lekkiej, pH w 1 M KCl: 6.36 i 6.81, zawartością węgla organicznego: 8.71 i 10.92 g/kg oraz zawartością azotu ogółem: 0.72 i 0.99 g/kg.

Pobrane z pola próbki gleby przesiano przez sito o średnicy oczek 2 mm i wprowadzono do nich analizowane cieczki jonowe w dawkach: 5, 50, 500 oraz 5000 mg/kg s.m. gleby. Następnie doprowadzono wilgotność gleb do 60% maksymalnej pojemności wodnej. Glebę dokładnie wymieszano i przechowywano w szczelnie zamkniętych workach polietylenowych w temperaturze 20°C. Punktem odniesienia były próbki gleb kontrolnych (bez dodatku cieczy jonowych) utrzymywane w takich samych warunkach jak próbki glebowe z dodatkiem cieczy jonowych.

We wszystkich kombinacjach badano w trzech powtórzeniach aktywność oksydazy *o*-difenolowej, zawartość kationów imidazoliowych, fluoru rozpuszczalnego oraz potencjalnie dostępnego dla roślin, w następujących terminach: 1., 7., 14., 28., 56. dzień doświadczenia.

### 2.4. Metody analityczne

Zawartość kationów imidazoliowych oznaczano metodą wysokosprawnej chromatografii gazowej, zgodnie z warunkami chromatograficznymi podanymi przez Nichthausner i in. [7]. Zawartość fluoru rozpuszczalnego (ekstrahowanego 0.01 M CaCl<sub>2</sub>) oraz potencjalnie dostępnego dla roślin (ekstrahowanego 2 M HClO<sub>4</sub>) mierzono potencjometrycznie metodami Larsena i Widdowsona [8] oraz Ogońskiego i Samujło [9], w modyfikacji Nowak i Kuran [10]. Pomiaru aktywności oksydazy *o*-difenolowej dokonano spektrofotometrycznie za pomocą metody Perucci'ego i in. [11].

### 2.5. Analiza danych

Otrzymane wyniki pozostałości kationów imidazoliowych przeliczono na procentową pozostałość w stosunku do wprowadzonej do gleby ich dawki. Do danych doświadczalnych dopasowano wykładnicze równania regresji, otrzymując krzywe zanikania w postaci:

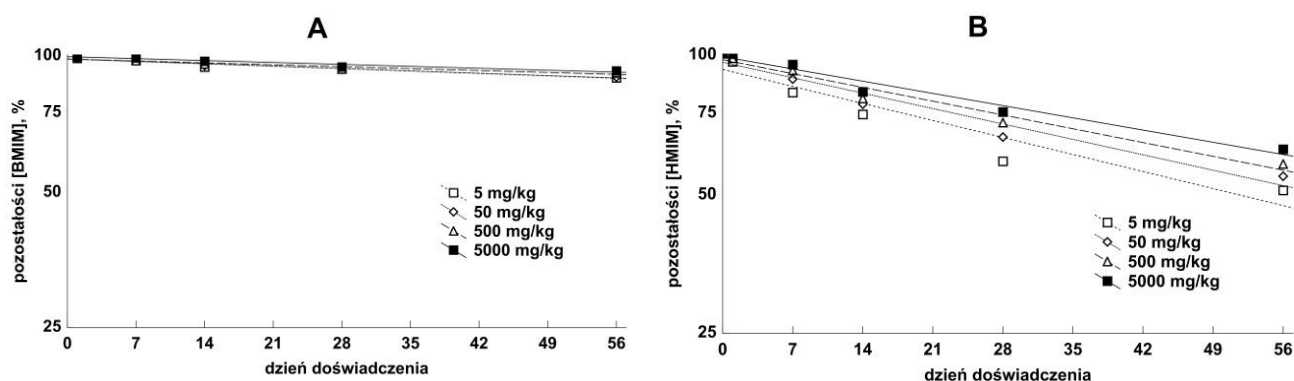
$$y = pe^{qt} \quad (1)$$

gdzie: *y* – pozostałość kationu w stosunku do wprowadzonej dawki (%); *t* – czas trwania doświadczenia (dni); *e* – podstawa logarytmu naturalnego; *p*, *q* – oszacowane współczynniki równania.

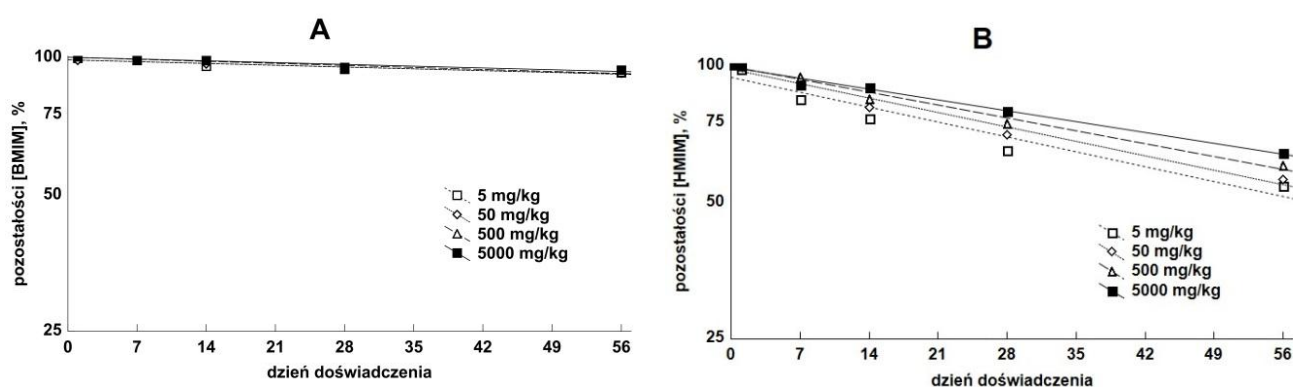
Na podstawie otrzymanego równania krzywej obliczono okres połowicznego zanikania kationów imidazoliowych według wzoru:

$$T_{1/2} = \frac{[\ln(50) - \ln(p)]}{q} \quad (2)$$

Wyniki aktywności oksydazy *o*-difenolowej opracowano statystycznie za pomocą dwuczynnikowej analizy wariancji, gdzie czynnikiem pierwszym był rodzaj kationu, a czynnikiem drugim – dawka cieczy jonowej. Najmniejsze istotne różnice (NIR) obliczono testem Tukey'a na poziomie istotności *p* < 0.05. Wyliczono również współczynniki korelacji liniowej Pearsona pomiędzy zawartością kationów imidazoliowych i fluoru a aktywnością oksydazy *o*-difenolowej. Do analiz statystycznych wykorzystano oprogramowanie Statistica 12.5 (StatSoft Inc.).



Rysunek 1. Pozostałości kationów 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych w piasku gliniastym: A – [BMIM], B – [HMIM].



Rysunek 2. Pozostałości kationów 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych w glinie lekkiej: A – [BMIM], B – [HMIM].

### 3. Wyniki i dyskusja

Zanikanie kationów imidazoliowych w glebie przedstawiono na Rysunkach 1 i 2. Natomiast wartości czasu ich połowicznego zaniku ( $T_{1/2}$ ) zestawiono w Tabeli 1. Pozostałości kationu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [BMIM] w ostatnim dniu doświadczenia wynosiły od około 89% (przy dawce 5 mg/kg s.m. gleby) do około 92% (przy dawce 5000 mg/kg s.m. gleby) w piasku gliniastym (Rysunek 1A), a w glinie lekkiej od około 92% (przy dawce 5 mg/kg s.m. gleby) do około 93% (przy dawce 5000 mg/kg s.m. gleby) (Rysunek 2A). Wydłużenie podstawnika alkilowego w kationie imidazoliowym do sześciu atomów węgla (1-heksylo-3-metyloimidazoliowy [HMIM]) spowodowało przyspieszenie rozkładu kationów. W ostatnim dniu doświadczenia pozostałości [HMIM] w piasku gliniastym kształtowały się na poziomie od około 52% do około 57% (Rysunek 1B), a w glinie lekkiej na poziomie od około 53% do około 60% (Rysunek 2B). Analizując obliczone zgodnie ze wzorem (2) okresy połowicznego zaniku ( $T_{1/2}$ ) [BMIM] stwierdzono, że w piasku gliniastym w zależności od dawki

cieczy jonowej wahały się one od około 339 do około 343 dni. Podobne wartości stwierdzono w glinie lekkiej dla dawek 5, 50 i 500 mg/kg s.m. gleby (340–344 dni). Natomiast po wprowadzeniu przy dawce 5000 mg/kg s.m. gleby  $T_{1/2}$  wyniósł aż 689 dni. Wielu autorów podaje, że kation [BMIM] jest odporny zarówno na biodegradację [12–15], jak i fotodegradację [16,17]. W przypadku [HMIM] obliczone wartości  $T_{1/2}$  były zdecydowanie krótsze. Wraz ze zwiększaniem dawki okres połowicznego zaniku wydłużał się i przy stężeniu 5000 mg/kg s.m. gleby wyniósł 75.44 dnia w piasku gliniastym oraz 85.21 dnia w glinie lekkiej (Tabela 1). Wielu autorów potwierdza występowanie zależności między długością podstawnika alkilowego i stopniem biodegradacji kationu imidazoliowego [14,18,19]. Może to w dużej mierze wynikać z sorpcji kationów, która zwiększa się wraz z wydłużaniem podstawnika alkilowego [2].

Po wprowadzeniu do gleby 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych cieczy jonowych z anionem tetrafluoroboranowym zaobserwowano w trakcie trwania doświadczenia stopniowy wzrost zawartości fluoru w formie rozpuszczalnej, jak i potencjalnie dostępnej dla roślin (Tabele 2 i 3). Przy dawkach cieczy jono-

Tabela 1. Czasy połowicznego zaniku 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych cieczy jonowych w glebie, dni.

Dawka cieczy jonowych mg/kg	[BMIM]		[HMIM]	
	piasek gliniasty	gлина lekka	piasek gliniasty	gлина lekka
5	339.35	342.73	51.35	57.24
50	338.73	340.65	59.18	66.82
500	340.36	344.52	66.35	75.82
5000	343.10	689.28	75.44	85.21

**Tabela 2.** Zawartości fluoru rozpuszczalnego i potencjalnie dostępnego (mg/kg s.m.) w glebie z dodatkiem [BMIM][BF<sub>4</sub>].

Dawka cieczy jonowej mg/kg	Dzień doświadczenia									
	1	7	14	28	56	1	7	14	28	56
	Fluor rozpuszczalny					Fluor potencjalnie dostępny dla roślin				
	Piasek gliniasty									
0	0.89	0.93	0.87	1.04	1.00	40.77	38.63	45.29	45.11	44.92
5	0.92	1.10	1.00	1.09	1.09	41.38	39.37	46.33	45.78	45.74
50	0.93	1.37	2.18	2.07	1.96	55.10	54.32	59.08	57.19	56.46
500	1.57	6.26	8.57	15.41	17.56	152.59	188.60	196.01	197.15	191.04
5000	8.03	49.85	88.81	139.53	153.13	1222.56	1367.22	1355.01	1367.22	1391.63
	Gлина lekka									
0	1.44	1.43	1.44	1.45	1.44	79.43	76.50	76.13	76.51	76.34
5	1.47	1.47	1.61	1.65	1.66	79.88	77.19	77.31	77.76	77.68
50	1.58	1.61	1.85	2.30	2.49	83.70	85.65	89.72	90.99	90.86
500	2.04	7.57	11.75	17.21	19.35	139.62	107.14	144.45	125.73	136.60
5000	7.48	51.36	77.82	175.33	191.35	887.47	1193.88	1238.64	1383.50	1211.87

wych 50–5000 mg/kg koncentracja fluoru potencjalnie dostępnego dla roślin przekraczała 50 mg/kg s.m. Tak duża zawartość tego pierwiastka może być toksyczna dla roślin [23].

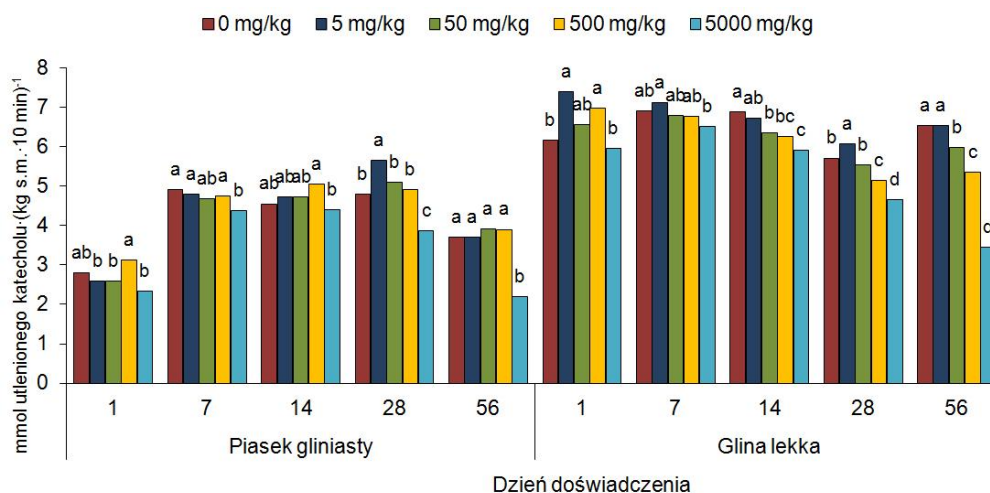
Zarówno obecność fluoru, jak i kationów imidazoliowych może toksycznie wpływać na populację mikroorganizmów glebowych. Jednym ze wskaźników stanu fizjologicznego mikroflory jest aktywność enzymatyczna. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że badane imidazoliowe cieczy jonowe istotnie wpływały na aktywność oksydazy *o*-difenolowej w glebie. Zaobserwowany efekt zależny był zarówno od rodzaju kationu imidazoliowego (długości łańcucha alkilowego), dawki cieczy jonowej, jak i właściwości gleby (Rysunek 3 i 4). Dawki od 5 do 500 mg/kg spowodowały nieregularne wahania aktywności oksydazy *o*-difenolowej w trakcie trwania doświadczenia (zaobserwowana stymulacja lub inhibicja aktywności nie przekraczała 20% w stosunku do gleby kontrolnej), podczas gdy przy dawce 5000 mg/kg najczęściej obserwowana była inhibicja aktywności enzymu (sięgająca 40%

w piasku gliniastym i 50% w glinie lekkiej). Większość doniesień literaturowych wskazuje na negatywny wpływ różnych cieczy jonowych na aktywność mikroorganizmów [24–27] oraz wydzielane przez nie enzymy: dehydrogenazy [28], lipazę [29], amylazę, proteazy i katalazę [30]. Ponadto Pernak i in. [31] podają, że aktywność przeciwdrobnoustrojowa cieczy jonowych wskazuje na negatywne oddziaływanie tych związków na środowisko, a także na trudności biodegradacyjne.

Obliczone współczynniki korelacji wykazały w piasku gliniastym istnienie istotnej ujemnej zależności pomiędzy zawartością kationów imidazoliowych i fluoru potencjalnie dostępnego dla roślin a aktywnością oksydazy *o*-difenolowej. Natomiast w glinie lekkiej wystąpiła istotna ujemna zależność pomiędzy koncentracją obu form fluoru a aktywnością oznaczonego enzymu (Tabela 4). Machoy-Mokrzyńska i Machoy [32] podają, że oksydazy polifenolowe są jednymi z nielicznych enzymów stymulowanych przez jony fluorkowe. Kremenkova i Gaponyuk [33], a także Śnioszek i in. [34] odnotowali akty-

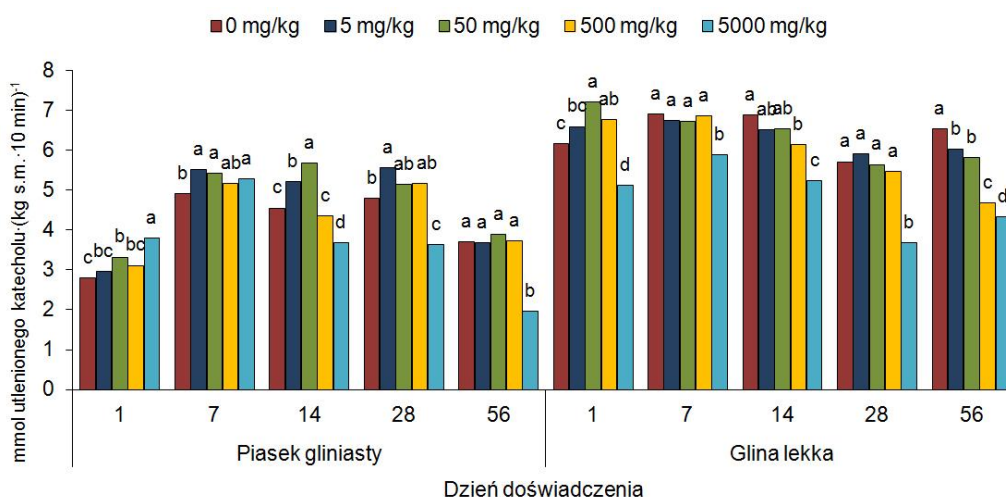
**Tabela 3.** Zawartości fluoru rozpuszczalnego i potencjalnie dostępnego (mg/kg s.m.) w glebie z dodatkiem [HMIM][BF<sub>4</sub>].

Dawka cieczy jonowej mg/kg	Dzień doświadczenia									
	1	7	14	28	56	1	7	14	28	56
	Fluor rozpuszczalny					Fluor potencjalnie dostępny dla roślin				
	Piasek gliniasty									
0	0.89	0.93	0.87	1.04	1.00	40.77	38.63	45.29	45.11	44.92
5	1.04	1.25	1.13	1.24	1.34	40.96	39.12	45.96	46.22	45.96
50	1.27	2.34	1.89	2.37	2.38	51.70	51.45	58.59	57.55	54.14
500	1.48	4.93	7.58	12.74	14.25	144.57	144.05	184.94	182.50	142.21
5000	7.21	43.40	79.51	135.41	154.50	971.70	965.60	1136.50	1001.00	1101.71
	Gлина lekka									
0	1.44	1.43	1.44	1.45	1.44	79.43	76.50	76.13	76.51	76.34
5	1.47	1.47	1.60	1.64	1.64	79.96	77.31	76.82	77.27	77.39
50	1.59	2.32	2.00	2.50	2.54	88.38	87.00	86.75	88.75	88.46
500	2.16	7.98	11.32	16.59	19.27	139.98	101.20	113.93	108.77	121.30
5000	7.94	51.27	83.68	165.64	222.84	980.25	900.49	860.62	988.79	797.14



Wartości oznaczone tymi samymi literami w określonym dniu pomiaru nie różnią się istotnie na poziomie  $p < 0.05$ .

**Rysunek 3.** Aktywność oksydazy *o*-difenolowej w piasku gliniastym i glinie lekkiej po aplikacji [BMIM][BF<sub>4</sub>].



Wartości oznaczone tymi samymi literami w określonym dniu pomiaru nie różnią się istotnie na poziomie  $p < 0.05$ .

**Rysunek 4.** Aktywność oksydazy *o*-difenolowej w piasku gliniastym i glinie lekkiej po aplikacji [HMIM][BF<sub>4</sub>].

**Tabela 4.** Współczynniki korelacji liniowej pomiędzy zawartością kationów imidazoliowych (IM), fluoru potencjalnie dostępnego dla roślin (F-HClO<sub>4</sub>) i fluoru rozpuszczalnego (F-CaCl<sub>2</sub>) a aktywnością oksydazy *o*-difenolowej w glebie.

Zawartość	Aktywność oksydazy <i>o</i> -difenolowej	
	Piasek gliniasty	Glina lekka
Zawartość kationów IM	-0.48*	-0.22
Zawartość F-HClO <sub>4</sub>	-0.55*	-0.48*
Zawartość F-CaCl <sub>2</sub>	-0.28	-0.58*

\* Współczynniki istotne na poziomie  $p < 0.05$ .

wację oksydazy *o*-difenolowej w glebie zanieczyszczonej fluorem. Brak takich wniosków w badaniach własnych może wynikać ze zdecydowanie silniejszego oddziaływania kationów imidazoliowych niż fluoru na procesy metaboliczne w glebie.

Ponadto należy uwzględnić ewentualne synergistyczne bądź antagonistyczne oddziaływanie kombinacji kation-anion.

#### 4. Podsumowanie

Kation 1-butylo-3-metyloimidazoliowy okazał się układem odpornym na degradację w glebie, podczas gdy wydłużenie podstawnika alkilowego do sześciu atomów węgla (kation 1-heksylo-3-metyloimidazoliowy) zdecydowanie przyspieszyło proces rozkładu. Zawartość fluoru rozpuszczalnego w roztworze glebowym, jak i potencjalnie dostępnego dla roślin, w glebie zanieczyszczonej imidazoliowymi cieczami jonowymi, zwiększała się w trakcie trwania doświadczeń, jednak na ilość uwalnianego fluoru nie miała większego wpływu długość podstawnika alkilowego w kationie. Zwiększanie dawki, oraz wydłużanie podstawnika alkilowego w kationie imidazoliowym, zwiększało oddziaływanie cieczy jonowych na aktywność oksydazy *o*-difenolowej. Zmiany aktywności oksydazy *o*-difenolowej.

lowej w glebie zanieczyszczonej imidazoliowymi cieczami jonowymi: tetrafluoroboranem 1-butylo-3-metyloimidazoliowym oraz tetrafluoroboranem 1-heksylo-3-metyloimidazoliowym, zależne były od dawki oraz rodzaju cieczy jonowej, a także właściwości gleby.

## Literatura

- [1] J. Pernak, *Przem. Chem.*, **2003**, *82*, 521–524.
- [2] R.P. Swatowski, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, *Green Chem.*, **2003**, *5*, 361–363. doi: 10.1039/B304400A
- [3] E.J. Bielińska, A. Mocek-Plóćiniak, *Arch. Environ. Protect.*, **2015**, *41*, 89–97. doi: 10.1515/aep-2015-0010
- [4] P. Baldrian, *FEMS Microbiol. Rev.*, **2006**, *30*, 215–242. doi: 10.1111/j.1574-4976.2005.00010.x
- [5] J.-W. Park, J. Dec, J.-E. Kim, J.M. Bollag, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **2000**, *38*, 405–410. doi: 10.1007/s002449910054
- [6] G. Gramms, D. Ziegenhagen, S. Sorge, *Microbiol. Ecol.*, **1999**, *37*, 140–151.
- [7] J. Nichthauser, W. Mrozik, A. Markowska, P. Stepnowski, *Chemosphere*, **2009**, *74*, 515–521. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.09.086
- [8] S. Larsen, A.E. Widdowson, *J. Soil Sci.*, **1971**, *22*, 210–221.
- [9] T. Ogoński, D. Samujło, *Metabolizm fluoru '96. Analitika związków fluoru*, **1996**, 11–14.
- [10] J. Nowak, B. Kuran, *Rocz. Glebozn.*, **2000**, *5*, 125–133.
- [11] R. Perucci, C. Casucci, S. Dumontet, *Soil Biol. Biochem.*, **2000**, *32*, 1927–1933. doi: 10.1016/S0038-0717(00)00168-1
- [12] T.M. Garcia, N. Gathergood, P. Scammells, *Green Chem.*, **2005**, *7*, 9–14. doi: 10.1039/B411922C
- [13] N. Gathergood, P. Scammells, T.M. Garcia, *Green Chem.*, **2006**, *8*, 156–160. doi: 10.1039/B516206H
- [14] K.M. Docherty, J.K. Dixon, C.F. Kulpa, *Biodegradation*, **2007**, *18*, 481–493. doi: 10.1007/s10532-006-9081-7
- [15] D. Coleman, N. Gathergood, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 600–637. doi: 10.1039/b817717c
- [16] P. Stepnowski, A. Zalewska, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2005**, *170*, 45–50. doi: 10.1016/j.jphotochem.2004.07.019
- [17] M. Czerwicka, S. Stolte, A. Müller, E.M. Siedlecka, M. Gołębiowski, J. Kumirska, P. Stepnowski, *J. Hazard. Mater.*, **2010**, *171*, 478–483. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.027
- [18] A.S. Wells, V.T. Coombe, *Org. Process Res. Dev.*, **2006**, *10*, 794–798. doi: 10.1021/op060048i
- [19] S. Stolte, S. Abdulkarim, J. Arning, A.-K. Blomeyer-Nienstedt, U. Bottin-Weber, M. Matzke, J. Ranke, B. Jastorff, J. Thöming, *Green Chem.*, **2008**, *10*, 214–224. doi: 10.1039/B713095C
- [20] P. Stepnowski, W. Mrozik, J. Nichthauser, *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, *41*, 511–516. doi: 10.1021/es062014w
- [21] W. Mrozik, C. Jungnickel, M. Skup, P. Urbaszek, P. Stepnowski, *Environ. Chem.*, **2008**, *5*, 299–306. doi: 10.1071/en08015
- [22] M. Matzke, K. Thiele, A. Müller, J. Filser, *Chemosphere*, **2009**, *74*, 568–574. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.09.049
- [23] A. Kabata-Pendias, H. Pendias, *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, **1999**.
- [24] K.M. Docherty, C.F. Kulpa, *Green Chem.*, **2005**, *7*, 185–189. doi: 10.1039/B419172B
- [25] L. Carson, P.K.W. Chau, M.J. Earle, M.A. Gilea, B.F. Gilmore, S.P. Gorman, M.T. McCanna, K.R. Seddon, *Green Chem.*, **2009**, *11*, 492–497. doi: 10.1039/B821842K
- [26] H. Wang, S.V. Malhorta, A.J. Francis, *Chemosphere*, **2011**, *82*, 1597–1603. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.11.049
- [27] Y. Yu, Y. Nie, *J. Environ. Protect.*, **2011**, *2*, 298–303. doi: 10.4236/jep.2011.23033
- [28] M. Markiewicz, C. Jungnickel, A. Markowska, U. Szczepaniak, M. Paszkiewicz, I. Hupka, *Molecules*, **2009**, *14*, 4396–4405. doi: 10.3390/molecules14114396
- [29] N. Li, W. Du, Z. Huang, W. Zhao, S. Wang, *Chin. J. Catal.*, **2013**, *34*, 769–780. doi: 10.1016/S1872-2067(11)60521-4
- [30] A. Telesiński, *Zmiany parametrów biochemicznych i toksykologicznych gleb pod wpływem 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych cieczy jonowych*, Wyd. Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin, **2012**.
- [31] J. Pernak, J. Kalewska, H. Ksycińska, J. Cybulski, *Europ. J. Med. Chem.*, **2001**, *36*, 899–907. doi: 10.1016/S0223-5234(01)01280-6
- [32] A. Machoy-Mokrzyńska, Z. Machoy, *Ann. Acad. Med. Stetin.*, **2006**, *52*(Suppl. 1), 73–77.
- [33] N.P. Kremlenkova, E.I. Gaponyuk, *Sov. Soil Sci.*, **1984**, *16*, 26–30.
- [34] M. Śnioszek, A. Telesiński, B. Smolik, H. Zakrzewska, *Possibilities of using clay minerals to reduce fluorine effects on activity of phenolic metabolism selected enzymes in soil and pea and spring wheat plants* [w:] *Pierwiastki, środowisko i życie człowieka*, K. Pasternak (ed.), Wyd. System-Graf, Lublin, **2009**, pp. 344–356.