

Robert BICZAK¹, Piotr BAŁCZEWSKI^{1,2}, Barbara PAWŁOWSKA¹, Barbara HERMAN¹
i Piotr RYCHTER¹

FITOTOKSYCZNOŚĆ CIECZY JONOWEJ, POCHODNEJ IMIDAZOLU

PHYTOTOXICITY OF IONIC LIQUID, A DERIVATIVE OF IMIDAZOLE

Abstrakt: Ciecze jonowe cieszą się obecnie znacznym zainteresowaniem jako doskonała alternatywa dla rozpuszczalników organicznych, które mogą być wykorzystane w chemicznych procesach jednorodnych i wielofazowych. Związki te są nietlone, niepalne, a ich „zielony” charakter jest związany z nieznacznym ciśnieniem par. Jednakże wprowadzenie do obrotu jakichkolwiek substancji chemicznych wymaga określenia ich wpływu na wszystkie elementy 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 dimetylofosforanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego, wprowadzonego do gleby, na wschody i 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 badanego związku chemicznego i do wazonów zawierających glebę kontrolną. Przez cały okres prowadzenia badań utrzymywano optymalne warunki wzrostu i rozwoju dla wybranych gatunków roślin. Oceniając fitotoksyczność dimetylofosforanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego, 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 odpowiednią ilość 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

Atrakcyjność cieczy jonowych, jako medium reakcyjnego, wynika głównie z wielu ich właściwości pożądaných w syntezie chemicznej, tj.: bardzo mała prężność par, niepalność, stabilność termiczna i elektrochemiczna oraz dobre właściwości katalityczne. 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]. Wszystkie powyższe właściwości decydują o zaliczeniu cieczy jonowych do bardzo atrakcyjnych rozpuszczalników, które 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 ich stosunkowo niski koszt produkcji [1, 4-7].

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

W dostępnej literaturze bardzo często określa się ciecze jonowe „zielonymi rozpuszczalnikami”. Nazwa ta pojawiła się głównie dlatego, że ciecze jonowe są w większości nietlone, dzięki czemu zmniejsza się ryzyko narażenia ludzi na choroby, których przyczyną jest wnikanie trujących oparów przez układ oddechowy [8-10].

Wprowadzenie do przemysłu i obrotu handlowego jakichkolwiek substancji chemicznych wymaga przeprowadzenia szeregu badań, oceniających m.in. wpływ tych związków chemicznych na środowisko naturalne [4, 11]. Olbrzymia ilość doniesień literaturowych dotyczy określenia potencjalnej toksyczności cieczy jonowych dla ekosystemów wodnych zarówno słodkowodnych, jak i morskich [1, 6, 9, 10, 12-17]. Konieczność prowadzenia 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. 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, 6, 15]. Stąd częste w dostępnej literaturze są doniesienia o badaniach toksyczności cieczy jonowych dla roślin wodnych [1, 6, 8, 10, 12, 13, 17], planktonu [10, 14, 18], bezkręgowców [1, 6, 14, 15] i ryb [6, 14, 16]. 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 ilość związków wykazuje toksyczność dla wszystkich elementów ekosystemów wodnych, a stopień oddziaływania toksycznego 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, 6, 15-18]. Niektóre badania dowodzą, iż ciecze jonowe charakteryzują się porównywalnym, a czasami i większym oddziaływaniem toksycznym od działania tradycyjnych, lotnych rozpuszczalników organicznych, które miałyby zostać wyeliminowane z użycia [1, 6, 10].

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 też na wzrost i rozwój lądowych roślin zielonych [4, 7, 11, 19-21]. 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 decydowały o toksyczności cieczy jonowych w ekosystemach wodnych, a ponadto takie oddziaływanie zależy w dużym stopniu od właściwości sorpcyjnych gleby i zawartości substancji organicznej w glebie [4, 7, 11, 20-22].

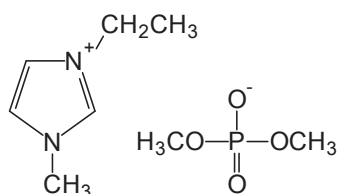
Zupełnie inny aspekt potencjalnej toksyczności cieczy jonowych przedstawiany jest w badaniach określających aktywność przeciwnowotworową tych substancji. W testach cytotoksyczności analizuje się bowiem możliwość wykorzystania cieczy jonowych do zwalczania ludzkich komórek rakowych [23-25]. Obiecujące wyniki uzyskano, stosując

cieczy jonowe z długimi alkilowymi łańcuchami, ponadto stwierdzono wpływ rodzaju kationu na stopień cytotoksyczności tych związków [24].

Celem niniejszej pracy była ocena wpływu dimetylofosforanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego na wzrost i rozwój lądowych roślin wyższych.

Materiały i metody

Przedmiotem prezentowanych badań była ciecz jonowa dimetylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy o wzorze:



Badania wpływu dimetylofosforanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego na wschody i wzrost roślin wyższych przeprowadzono w hali vegetacyjnej Katedry Biochemii i Technologii Bioproduktów AJD w Częstochowie, zgodnie z normą PN-ISO 11269-2:1995 [26]. W eksperymencie wazonowym 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 spławalnych około 11%, węgla organicznego - 1,0% i pH_{KCl} równym 5,8. Do tak przygotowanych wazonów wysiano po 20 jednakowych i pochodzących z tego samego źródła nasion wybranych gatunków roślin.

Przeprowadzony test fitotoksyczności składał się z dwóch cykli badawczych: badania wstępne i badania końcowe. Badania wstępne wykonano w celu ustalenia zakresu stężeń związków wpływających na jakość gleby, dlatego zgodnie z normą [26] dimetylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy wprowadzono do gleby w 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 dimetylofosforanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego, 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 badanej substancji. Dokonano oceny wizualnej wszystkich uszkodzeń badanych gatunków, takich jak: zahamowanie wzrostu, chloroza i nekroza, czego odzwierciedleniem są zdjęcia cyfrowe roślin doświadczalnych. Na podstawie otrzymanych wyników określono ponadto wielkości LOEC (*lowest observed effect concentration*) - najniższe stężenie wywołujące zauważalne obniżenie wzrostu roślin

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 testem Tukeya.

Wyniki i dyskusja

Otrzymane wyniki dotyczące oddziaływania cieczy jonowej - dimetylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy 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] dimetylofosforanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego

Table 1
Changes in basic parameters of the phytotoxicity test for spring barley following the introduction of 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethyl phosphate 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	2,823	100	0,146	100	0,0985	100
1	20	20	105	2,818	100	0,141	97	0,0999	102
10	20	20	105	2,834	100	0,144	99	0,0991	101
100	20	20	105	2,668	94	0,133	91	0,1034	105
1000	20	20	105	1,170	41	0,059	40	0,1388	141
Badania końcowe - Final test									
200	20	20	105	2,037	72	0,102	70	0,1200	122
400	20	19	100	1,345	48	0,070	48	0,1287	131
800	20	19	100	1,183	42	0,062	43	0,1332	135
	$NIR(LSD)_{0,05} - 1$			$NIR(LSD)_{0,05} - 0,114$		$NIR(LSD)_{0,05} - 0,006$		$NIR(LSD)_{0,05} - 0,0023$	

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 św.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 mass [mg/g f.m.], i - % of dry mass relative to the control

Cykl badań wstępnych pokazał, że dimetylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy zastosowany w omawianym eksperymencie w stężeniach 1, 10, i 100 mg/kg suchej masy gleby nie miał istotnego wpływu na wschody i wzrost obu roślin eksperymentalnych. Na podstawie normy EN 13432 [27] uznaje się bowiem, że substancja nie wykazuje toksyczności, jeżeli wskaźnik wykiełkowanych nasion oraz ogólna świeża masa roślin rosnących na podłożu z badaną substancją nie różni się o $\pm 10\%$ w stosunku do próbki kontrolnej. W przypadku oceny wizualnej roślin eksperymentalnych dla tych stężeń również nie zaobserwowano widocznych różnic w wyglądzie roślin zarówno tych z obiektów kontrolnych, jak i badanych - nie stwierdzono jednocześnie zahamowania wzrostu i zmian chloro- i nekrotycznych (rys. 1 i 2).

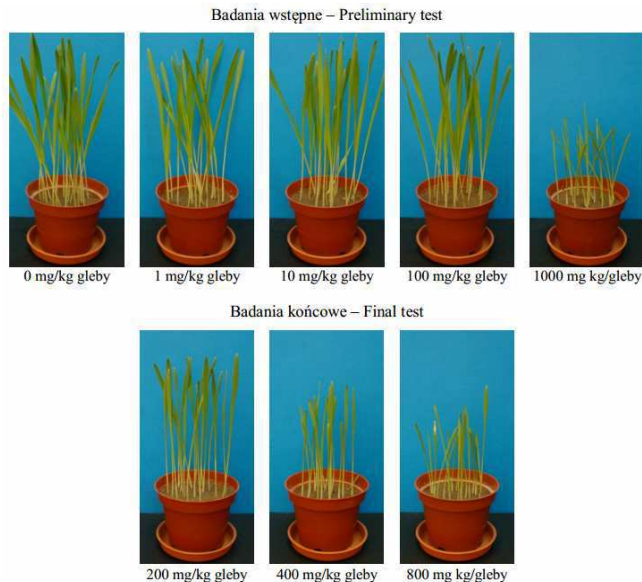
Tabela 2
Zmiany podstawowych parametrów testu fitotoksyczności dla rzodkiewki zwyczajnej po wprowadzeniu do gleby odpowiednich ilości [mg/kg suchej masy gleby] dimetylofosforanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego

Table 2
Changes in basic parameters of the phytotoxicity test for common radish following the introduction of 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethyl phosphate 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	3,369	100	0,174	100	0,0738	100
1	20	20	105	3,888	115	0,198	114	0,0726	98
10	20	20	105	3,893	116	0,195	112	0,0729	99
100	20	19	100	3,517	104	0,182	104	0,0753	102
1000	20	19	100	1,984	58	0,105	60	0,1059	144
Badania końcowe - Final test									
200	20	19	100	3,038	90	0,158	90	0,0789	107
400	20	20	105	2,276	68	0,116	68	0,0919	127
800	20	20	105	1,619	49	0,082	48	0,1221	165
	NIR(LSD) _{0,05} - 1			NIR(LSD) _{0,05} - 0,270		NIR(LSD) _{0,05} - 0,014		NIR(LSD) _{0,05} - 0,0035	

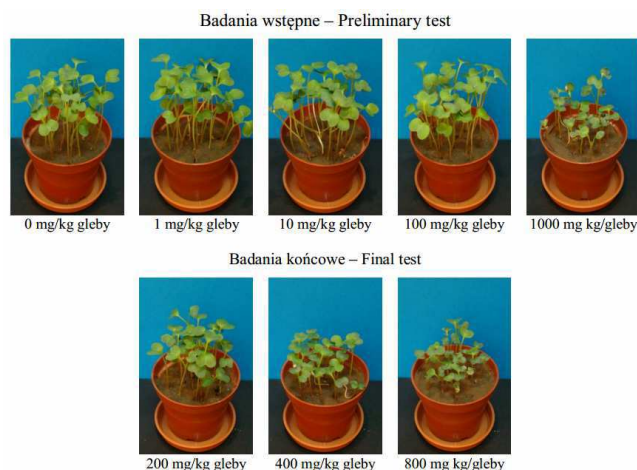
a - ilość wysianych nasion, b - ilość roślin, c - % wschodów w stosunku do kontroli, d - plon świeżej masy [g/wazon], e - % plonu w stosunku do kontroli, f - średnia masa jednej rośliny [g], g - % masy jednej rośliny w stosunku do kontroli, h - sucha masa [mg/g św.m.], i - % suchej masy w stosunku do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

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



Rys. 1. Zdjęcia cyfrowe roślin jęczmienia jarego w 14 dniu po wprowadzeniu do gleby dimetylofosforanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego [mg/kg suchej masy gleby]

Fig. 1. Digital photographs of spring barley on the 14th day after introduction to the soil 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethyl phosphate [mg/kg of soil dry mass]



Rys. 2. Zdjęcia cyfrowe roślin rzodkiewki zwyczajnej w 14 dniu po wprowadzeniu do gleby chlorku dimetylofosforanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego [mg/kg suchej masy gleby]

Fig. 2. Digital photographs of cammon radish on the 14th day after introduction to the soil 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethyl phosphate [mg/kg of soil dry mass]

Toksyczność dimetylofosforanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego ujawniła się za to wyraźnie po wprowadzeniu do 1 kg gleby 1000 mg tego związku. Przejawem toksyczności był głównie spadek zielonej masy pędów, wynoszący około 59% w przypadku jęczmienia i 42% dla rzodkiewki zwyczajnej. Podobne korelacje stwierdzić można, analizując wpływ dimetylofosforanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego zastosowanego w stężeniu najwyższym na plon świeżej masy przeliczony na jedną roślinę. Stwierdzono również istotny wzrost poziomu suchej masy obu roślin doświadczalnych, 41 i 44% odpowiednio dla jęczmienia i rzodkiewki, oraz zaobserwowano zmiany w wyglądzie zewnętrznym roślin w porównaniu z roślinami z obiektów kontrolnych.

W przeprowadzonych badaniach końcowych okazało się, że 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 (tab. 1 i 2).

Ciecz jonowa dimetylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy nie wykazała inhibitującego wpływu na zdolność kiełkowania nasion rzodkiewki zwyczajnej i ziarna jęczmienia jarego.

Uzyskane w omawianym eksperymencie wazonowym 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, donoszą Bałczewski i in. [4], Biczak i in. [19] oraz Matzke i in. [28]. Inni autorzy [11, 20-22] sugerują ponadto, że toksyczność cieczy jonowych dla roślin zielonych zależy także od struktury związku oraz różnych czynników środowiskowych.

Podsumowanie

Na podstawie otrzymanych w badaniach wazonowych wyników można stwierdzić, że ciecz jonowa dimetylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy może być uważana za związek chemiczny wykazujący potencjalną toksyczność dla lądowych roślin wyższych, przy czym toksyczne oddziaływanie badanej substancji uzależnione jest głównie od zastosowanego stężenia. Najwyższe stężenie badanego związku, niepowodujące wyraźnego obniżenia się wschodów i wzrostu (NOEC), określić można na poziomie 100 mg/kg suchej masy gleby dla siewek jęczmienia jarego oraz 200 mg/kg suchej masy gleby dla rzodkiewki, natomiast najniższe stężenie powodujące zmniejszenie wzrostu/wschodów roślin (LOEC) wynosiło 200 i 400 mg substancji na kg suchej masy gleby odpowiednio dla jęczmienia jarego i rzodkiewki zwyczajnej. Dimetylofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy nie wykazywał niekorzystnego wpływu na zdolność kiełkowania nasion obu roślin.

Literatura

- [1] Keskin S, Kayrak-Talay D, Akman U, Hortaçsu Ö. A review of ionic liquids towards supercritical fluid application. *J Supercrit Fluids*. 2007;43:150-180. DOI: 10.1016/j.supflu.2007.05.013.
- [2] Zhang J, Liu SS, Dou RN, Liu HL, Zhang J. Evaluation on the toxicity of ionic liquid mixture with antagonism and synergism to *Vibrio qinghaiensis* sp.-Q67. *Chemosphere*. 2011;82:1024-1029. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.10.063.
- [3] Salminen J, Papaiconomou N, Kumar RA, Lee JM, Kerr J, Newman J, et al. Physicochemical properties and toxicities of hydrophobic piperidinium and pyrrolidinium ionic liquids. *Fluid Phase Equilib*. 2007;261:421-426. DOI: 10.1016/j.fluid.2007.06.031.
- [4] Bałczewski P, Bachowska B, Białas T, Biczak R, Wiczorek WM, Balińska A. Synthesis and phytotoxicity of new ionic liquids incorporating chiral cations and/or chiral anions. *J Agric Food Chem*. 2007;55:1881-1892. DOI:10.1021/jf062849q.
- [5] Stolte S, Arning J, Bottin-Weber U, Matzke M, Stock F, Thiele K, et al. Anion effects on the cytotoxicity of ionic liquids. *Green Chem*. 2006;8:621-629. DOI: 10.1039/b602161a.
- [6] Kulacki KJ, Lamberti GA. Toxicity of imidazolium ionic liquids to freshwater algae. *Green Chem*. 2008;10:104-110. DOI: 10.1039/b709289j.
- [7] Petkovic M, Ferguson J, Bohn A, Trindade J, Martins I, Carvalho MB, et al. Exploring fungal activity in the presence of ionic liquids. *Green Chem*. 2009;11:889-894. DOI: 10.1039/b823225c.
- [8] Thuy Pham PT, Cho ChW, Yun YS. Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review. *Water Res*. 2010;44:352-372. DOI: 10.1016/j.watres.2009.09.030.
- [9] Sena DW, Kulacki KJ, Chaloner DT, Lamberti GA. The role of the cell wall in the toxicity of ionic liquids to the alga *Chlamydomonas reinhardtii*. *Green Chem*. 2010;12:1066-1071. DOI: 10.1039/c000899k.
- [10] Cho ChW, Jeon YCh, Thuy Pham TP, Vijayaraghavan K, Yun YS. The ecotoxicity of ionic liquids and traditional organic solvents on microalga *Selenastrum capricornutum*. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2008;71:166-171. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2007.07.001.
- [11] Matzke M, Stolte S, Thiele K, Juffernholz T, Arning J, Ranke J, et al. 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. DOI: 10.1039/b705795d.
- [12] Ventura SPM, Gonçalves AMM, Gonçalves F, Coutinho JAP. Assessing the toxicity on [C₃mim][Tf₂N] to aquatic organism of different trophic levels. *Aquat Toxic*. 2010;96:290-297. DOI: 10.1016/j.aquatox.2009.11.008.
- [13] Ma JM, Cai LL, Zhang BJ, Hu LW, Li XY, Wang JJ. Acute toxicity and effects of 1-alkyl-methylimidazolium bromide ionic liquids on green alga. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2010;73:1465-1469. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2009.10.004.
- [14] Pretti C, Chiappe C, Baldetti I, Brunini S, Monni G, 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. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2008.09.010.

- [15] Costello DM, Brown LM, Lamberti GA. Acute toxic effects of ionic liquids on zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) survival and feeding. *Green Chem.* 2009;11:548-553. DOI: 10.1039/b822347e.
- [16] Pretti C, Chiappe C, Pieraccini D, Gregori M, Abramo F, Monni G, et al. Acute toxicity of ionic liquids to the zebrafish (*Danio rerio*). *Green Chem.* 2006;8:238-240. DOI: 10.1039/b511554j.
- [17] Latała A, Nędzi M, Stepnowski P. Toxicity of imidazolium ionic liquids towards alga. Influence of salinity variations. *Green Chem.* 2010;12:60-64. DOI: 10.1039/b918355h.
- [18] Cho ChW, Thuy Pham TP, Jeon YCh, Yun YS. Influence of anion on the toxic effects of ionic liquids to a phytoplankton *Selenastrum capricornutum*. *Green Chem.* 2008;10:67-72. DOI: 10.1039/b705520j.
- [19] Biczak R, Bachowska B, Bałczewski P. Badanie fitotoksyczności cieczy jonowej chlorek 1-(metylo-tiometylo)-3-butyloimidazoliowy. *Proc ECOpole.* 2010;4(1):105-113.
- [20] Matzke M, Stolte S, Arning J, Uebers U, 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. DOI: 10.1039/b717811e.
- [21] Matzke M, Stolte S, Arning J, Uebers U, 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. DOI: 10.1007/s10646-008-0272-3.
- [22] Studzińska S, Buszewski B. Study of toxicity of imidazolium ionic liquids to watercress (*Lepidium sativum* L.). *Anal Bioanal Chem.* 2009;393:983-990. DOI: 10.1007/s00216-008-2523-9.
- [23] Jodynis-Liebert J, Nowicki M, Murias M, Adamska T, Ewertowska M, Kujawska M, et al. Cytotoxicity, acute and subchronic toxicity of ionic liquid, didecyldimethylammonium saccharinate, in rats. *Regul Toxicol Pharmacol.* 2010;57:266-273. DOI: 10.1016/j.yrtph.2010.03.006.
- [24] Malhotra SV, Kumar V. A profile of the in vitro anti-tumor activity of imidazolium - based ionic liquids. *Bioorg. Med Chem Lett.* 2010;10:581-585. DOI: 10.1016/j.bmcl.2009.11.085.
- [25] Carrera GVSM, Frade RFM, Aires-de-Sousa J, Alfonso CAM, Branco LC. Synthesis and properties of new functionalized guanidinium based ionic liquids as non-toxic versatile organic materials. *Tetrahedron.* 2010;66:8785-8794. DOI: 10.1016/j.tet.2010.08.040.
- [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, Bösch A, 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. DOI: 10.1039/b802350f.

PHYTOTOXICITY OF IONIC LIQUID, A DERIVATIVE OF IMIDAZOLE

¹Institute of Chemistry, Environmental Protection and Biotechnology, Jan Długosz University in Częstochowa

²Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences

Abstract: Ionic liquids have attracted considerable interest as excellent alternatives to organic solvents for use in homogeneous and biphasic processes. Ionic liquids 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 elements 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-ethyl-3-methylimidazolium dimethyl phosphate, 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-ethyl-3-methylimidazolium dimethyl phosphate, the germination and (dry and fresh) mass of control plant seedlings were determined and compared with the germination and (dry and fresh) mass 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 mass, chlorosis, necrosis