



**Barbara Pawłowska<sup>1</sup>, Barbara Bachowska<sup>1</sup>, Piotr Bałczewski<sup>1,2</sup>,  
Robert Biczak<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie  
al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa*

*e-mail: r.biczak@ajd.czyst.p, b.pawlowska@ajd.czyst.pl*

<sup>2</sup>*Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych Polskiej Akademii  
Nauk, ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź*

*e-mail: pbalczew@cbmm.lodz.pl*

## BADANIA FITOTOKSYCZNOŚCI FOSFONIOWYCH CIECZY JONOWYCH

**Streszczenie.** Ciecze jonowe to bardzo interesująca grupa związków, które dzięki swoim właściwościom fizykochemicznym są wykorzystywane w wielu dziedzinach przemysłu chemicznego, m.in. katalizie i biokatalizie, ekstrakcji i separacji, elektrochemii, a także w przemyśle farmaceutycznym, spożywczym i biotechnologii, a badania nad ich coraz szerszym wykorzystaniem ciągle trwają [1-3].

Wzrastające zainteresowanie branży przemysłowej cieczami jonowymi prowadzi do szybkiego wzrostu produkcji i praktycznego wykorzystania cieczy jonowych, co z kolei skutkuje przedostaniem się tych substancji do środowisk naturalnych. W literaturze naukowej pojawiają się zatem prace traktujące o oddziaływaniu cieczy jonowych na wzrost i rozwój roślin wyższych [4, 5].

W niniejszej pracy określono toksyczne oddziaływanie dla roślin wyższych wybranych jodków fosfoniowych. W przeprowadzonych badaniach wykorzystano popularne w Polsce gatunki chwastów – żóltlicę drobnokwiatową, komosę białą oraz szczaw zwyczajny. Jako wskaźnik właściwości fitotoksycznych wybranych jodków fosfoniowych posłużyła ocena wizualna wszystkich uszkodzeń badanych gatunków roślin, takich jak zahamowanie wzrostu, nekroza i chloroza, zasychanie, czego odzwierciedleniem są wykonane zdjęcia cyfrowe roślin doświadczalnych.

**Słowa kluczowe:** ciecze jonowe, toksyczność, lądowe rośliny wyższe, chloroza, nekroza.

## DETERMINATION OF PHYTOTOXICITY OF PHOSPHONIUM IONIC LIQUIDS

**Abstract.** Ionic liquids are a very interesting group of compounds which, due to its physical and chemical properties are used in many areas of the chemical industry, among others, catalysis and biocatalysis, extraction and separation, electrochemistry, as well as in the pharmaceutical, food and biotechnology, and research into their greater use is still going on [1-3].

The growing interest in ionic liquids industry, leads to a rapid increase in production and practical use of ionic liquids, which in turn results in penetration of these substances in natural environments. In the scientific literature there is therefore the work of dealing with the impact of ionic liquids on the growth and development of higher plants [4,5].

In this work, the toxic effect for higher plants selected phosphonium iodide. The present study used popular in Poland weed species - gallant soldier (*Galinsoga parviflora* Cav.), goosefoot (*Chenopodium album* L.), sorrel (*Rumex acetosa* L.) As an indicator of phytotoxic properties of selected phosphonium iodide was used visual assessment of all lesions examined plant species, such as growth inhibition, necrosis and chlorosis, which is reflected drying out are made digital images of experimental plants.

**Keywords:** ionic liquids, toxicity, land superior plants, chlorosis, necrosis.

### Wstęp

Ciecze jonowe to związki chemiczne charakteryzujące się temperaturą topnienia poniżej 100°C. Zbudowane są wyłącznie z jonów. Kation ma charakter organiczny, zazwyczaj jest asymetryczny i ma duże rozmiary (alkilimidazoliumy, alkilofosfoniowy, alkilopirydyniowy). Anion natomiast ma słabe właściwości koordynacyjne i może być nieorganiczny (np. Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) lub organiczny (np. octan, salicylan, mlecyan). Związki te charakteryzują się szeregiem właściwości takich, jak: niska prężność par, niepalność, stabilność termiczna i elektrochemiczna, wysokie przewodnictwo jonowe czy dobre właściwości katalityczne. Są również dobrymi rozpuszczalnikami dla wielu substancji nieorganicznych i organicznych, a jednocześnie nie mieszają się z wieloma substancjami organicznymi, przy czym wiele z nich dobrze rozpuszcza się w wodzie [6-10].

Dzięki ogromnej liczbie możliwych połączeń kationów i anionów można uzyskać substancje o optymalnych właściwościach dla procesu, w którym mogą być wykorzystane, dzięki czemu ciecze jonowe zyskały miano „rozpuszczalników projektowalnych” [4, 7, 11].

Posiadając tak szeroką gamę pożądanych właściwości i dzięki szerokieму wyborowi różnorodnych związków, ciecze jonowe opuściły laboratoria i znalazły sobie drogę do olbrzymiego spektrum zastosowań przemysłowych

i wykorzystania komercyjnego na dużą skalę, a liczba ich potencjalnych zastosowań ciągle rośnie.

Duże zainteresowanie cieczami jonowymi obserwuje się w związku z możliwością ich wykorzystania jako alternatywy dla tradycyjnych rozpuszczalników organicznych zarówno w procesach z udziałem katalizatora, jak i bezkatalitycznych, w syntezie organicznej, biotechnologii oraz nanotechnologii. Ciecze jonowe mogą być również przydatne w reakcjach Friedela-Craftsa, Diesla-Adlera, dimeryzacji, polimeryzacji olefin, depolimeryzacji, nitrowania, oksydacji, katalitycznego uwodornienia i wielu innych. Substancje te można również stosować jako smary, surfaktanty, wypełnienie w kolumnach chromatograficznych, jako media grzewcze, a dzięki wysokiej stabilności termicznej i elektrochemicznej stosuje się je jako elektrolity w bateriach konwencjonalnych, słonecznych i ogniwach wodorowych. Ciecze jonowe są również stosowane jako herbicydy [4, 7, 11-14].

Na dużą skalę ciecze jonowe wykorzystano już w 1998 roku, kiedy to IFP (Philips Petroleum) uruchomił pierwszą pilotową instalację do procesu dimeryzacji butenów do izooktenu w środowisku cieczy jonowej. Planowana skala produkcji to 20-90 tys. ton izooktenu/rok. Natomiast w 2003 roku firma BASF zastosowała po raz pierwszy ciecze jonowe w przemyśle, w procesie otrzymywania związków fosfoniowych.

Dzięki nieograniczonej możliwości zastosowań i wykorzystania na skalę przemysłową, ciecze jonowe mogą w najbliższym czasie trafić do środowiska naturalnego w postaci odpadów poprodukcyjnych, odpływów z hałd, w wyniku wypadków podczas transportu czy awarii instalacji służących do ich przemysłowego wykorzystania. Nielotność cieczy jonowych powoduje, że są one bezpieczne dla atmosfery, jednak środowisko glebowe i wodne może ulec zanieczyszczeniu. Pojawia się zatem konieczność określenia oddziaływania tych związków na środowisko naturalne oraz możliwość kumulowania się soli jonowych w różnych organizmach żywych. Konieczność prowadzenia takich badań narzuca również rozporządzenie Unii Europejskiej w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH), które zmusza do określenia ryzyka dla środowiska i zdrowia człowieka oraz badań właściwości wszystkich związków wprowadzanych i znajdujących się w obrocie handlowym na terenie Unii. Dlatego też, równocześnie z określeniem właściwości poszczególnych cieczy jonowych, prowadzone są badania mające na celu określenie szeroko rozumianej, potencjalnej toksyczności tych związków. W dostępnej literaturze istnieje bardzo duża liczba doniesień dotyczących oddziaływania cieczy jonowych na różne elementy środowiska naturalnego, tj. mikroorganizmy [5, 7, 15, 16], bezkręgowce [17, 18], glony [17, 19-21], grzyby [22, 23], ciągle natomiast niewiele jest prac traktujących o fitotoksyczności tych związków [4, 5, 24-26]. Z literatury tej wynika, że o potencjalnej toksyczności cieczy jonowych decyduje wiele czynników, z których najważniejszymi są: rodzaj kationu i długość pod-

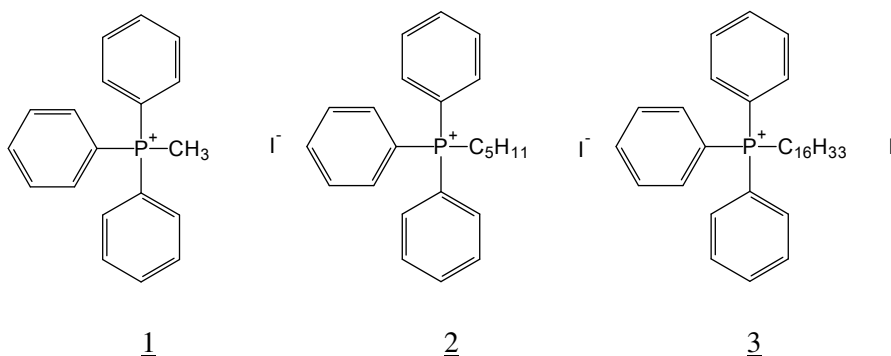
stawnika w kationie, zastosowane stężenie substancji, ale również rodzaj anionu, warunki siedliskowe danych organizmów oraz interakcje z innymi związkami obecnymi w środowisku.

Badania potencjalnej toksyczności prowadzone są już na etapie laboratoryjnym w celu uniknięcia wprowadzenia do środowiska substancji szkodliwych, które mogłyby mu zaszkodzić, a jednocześnie unika się w ten sposób olbrzymich kosztów związanych z usuwaniem ich ze środowiska. Badania takie prowadzone są na szeroką skalę i obejmują wody, ścieki, osady denne oraz glebę. Planując tego typu analizy, należy pamiętać, że „końcowym” magazynem wszystkich substancji jest gleba, w której mogą one zostać zaabsorbowane przez koloidy glebowe i zostać pobrane przez organizmy glebowe i rośliny. To z kolei może mieć ogromny wpływ m.in. na jakość i wielkość plonów roślin uprawnych [27]. Obecnie badania fitotoksyczności są szeroko stosowane w biomonitoringu zawartości różnych związków (np. pestycydów, WWA) czy metali ciężkich w glebach i osadach ściekowych wykorzystywanych rolniczo [28-30].

Celem niniejszej pracy było określenie toksycznego oddziaływania wybranych jodków fosfoniowych dla roślin wyższych.

## Materiały i metody

W prezentowanej pracy określono wpływ cieczy jonowych: jodku trifenylometylofosfoniowego (1), trifenylo-*n*-pentylofosfoniowego (2) i trifenyloheksadecylofosfoniowego (3) o wzorach:



zsyntezowanych w Katedrze Chemii Organicznej Akademii im. J. Długosza w Częstochowie, na wybrane rośliny wyższe. Badane związki zastosowano w postaci roztworów wodno-alkoholowych o stężeniach 0,5%, 1,0% i 2,0%, którymi opryskano liście roślin wykorzystanych w eksperymencie. W przeprowadzonych badaniach wykorzystano popularne w Polsce gatunki chwastów –

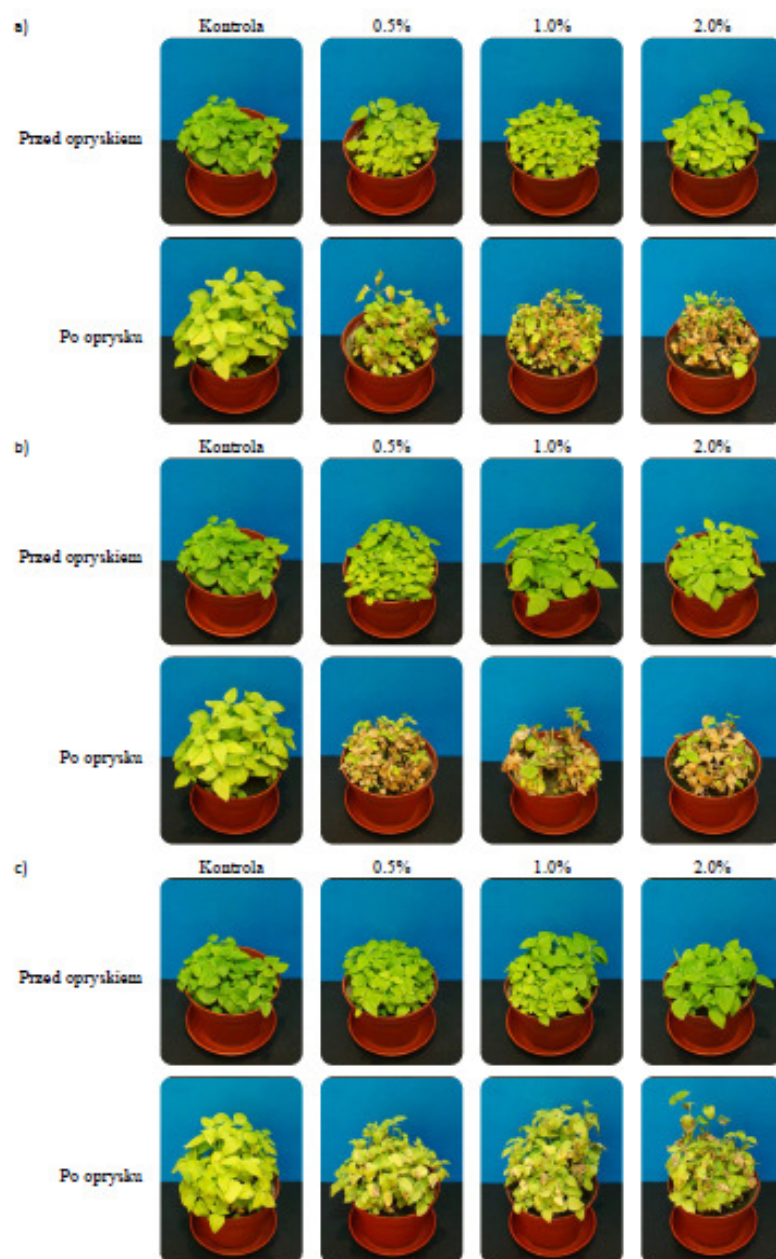
żóltlicę drobnokwiatową (*Galinsoga parviflora* Cav.), komosę białą (*Chenopodium album* L.) oraz szczaw zwyczajny (*Rumex acetosa* L.). Nasiona wybranych chwastów wysiano do doniczek o średnicy 90 mm wypełnionych glebą. Po 3 tygodniach od wysiania nasion rośliny opryskano przygotowanymi roztworami wodno-alkoholowymi. Przez cały okres prowadzenia badań utrzymywano optymalne warunki wzrostu i rozwoju wybranych gatunków roślin (temp.  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ , światło - 16 h/dobę, wilgotność gleby ~70% całkowitej pojemności wodnej). Jako wskaźnik właściwości fitotoksycznych wybranych jodków fosfoniowych posłużyła ocena wizualna wszystkich uszkodzeń badanych gatunków roślin, takich jak zahamowanie wzrostu, nekroza i chloroza, zasychanie, czego odzwierciedleniem są wykonane zdjęcia cyfrowe roślin doświadczalnych.

## Wyniki i dyskusja

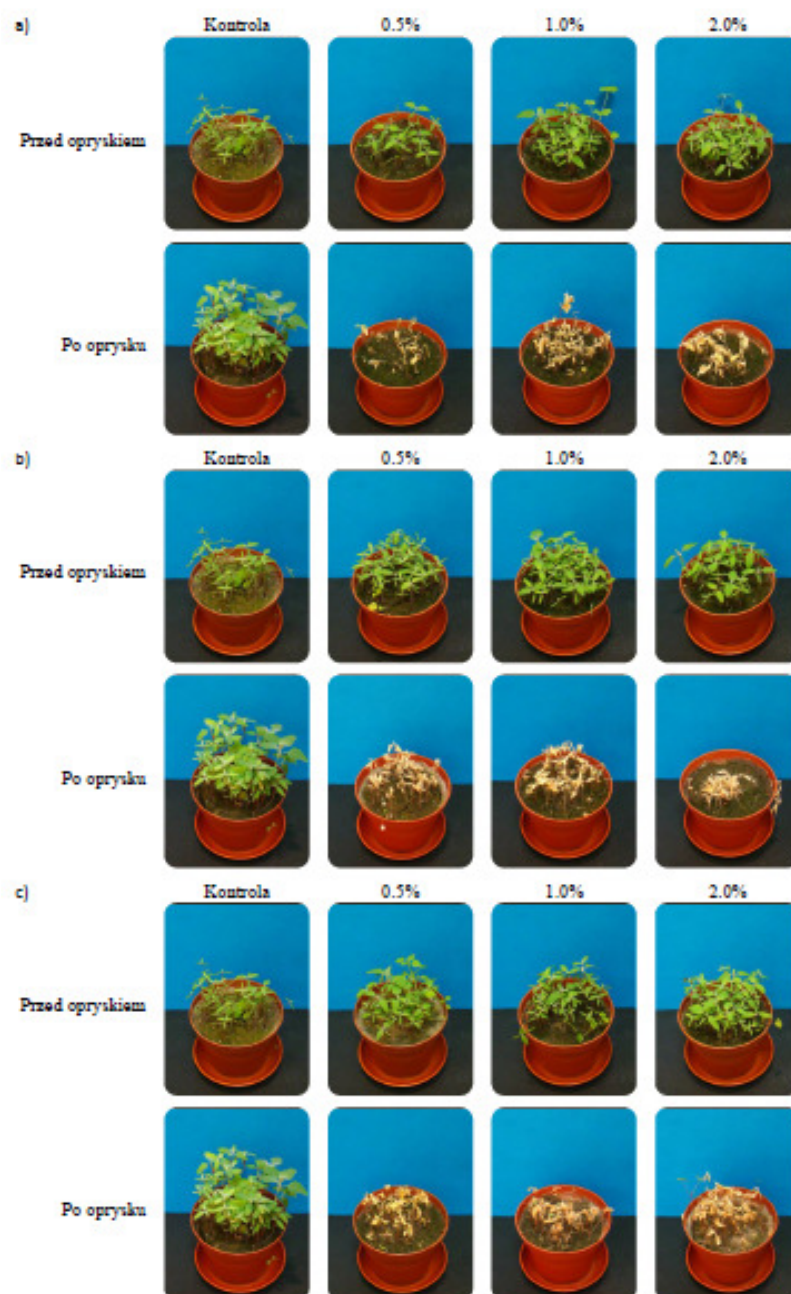
Wyniki eksperymentu wazonowego dotyczącego oddziaływania jodku trifenylo-metylofosfoniowego, jodku trifenylo-*n*-pentylofosfoniowego i jodku trifenyloheksadecylofosfoniowego na żóltlicę drobnokwiatową, komosę białą oraz szczaw zwyczajny przedstawiono na rysunkach poniżej.

Z przeprowadzonych badań wazonowych wynika, że jodki fosfoniowe wykazują potencjalną toksyczność w stosunku do roślin wyższych, a ich działanie zależne jest przede wszystkim od gatunku roślin oraz od zastosowanego stężenia. Rośliną najbardziej wrażliwą na działanie wszystkich jodków fosfoniowych okazała się komosa biała, której rośliny uschły po oprysku badanymi jodkami nawet przy najniższym zastosowanym stężeniu (0,5%). Szczaw zwyczajny okazał się całkowicie odporny na działanie jodku trifenyloheksadecylofosfoniowego, natomiast pozostałe dwa jodki wykazały silne działanie toksyczne w stosunku do tej rośliny. W przypadku żóltlicy drobnokwiatowej najsilniejszym działaniem chwastobójczym charakteryzował się jodek trifenylo-pentylofosfoniowy, po zastosowaniu roztworu o stężeniu 2% uschła większość roślin. Słabsze działanie na rośliny żótlicy wykazał jodek trifenylo-metylofosfoniowy, który zniszczył około połowę roślin (po zastosowaniu oprysku roztworem o stężeniu 2%), natomiast oprysk jodkiem trifenyloheksadecylofosfoniowym powodował jedynie niewielkie zmiany nekrotyczne (brązowe plamy na liściach, nawet przy najwyższym zastosowanym stężeniu 2%), ale rośliny całkowicie nie uschły.

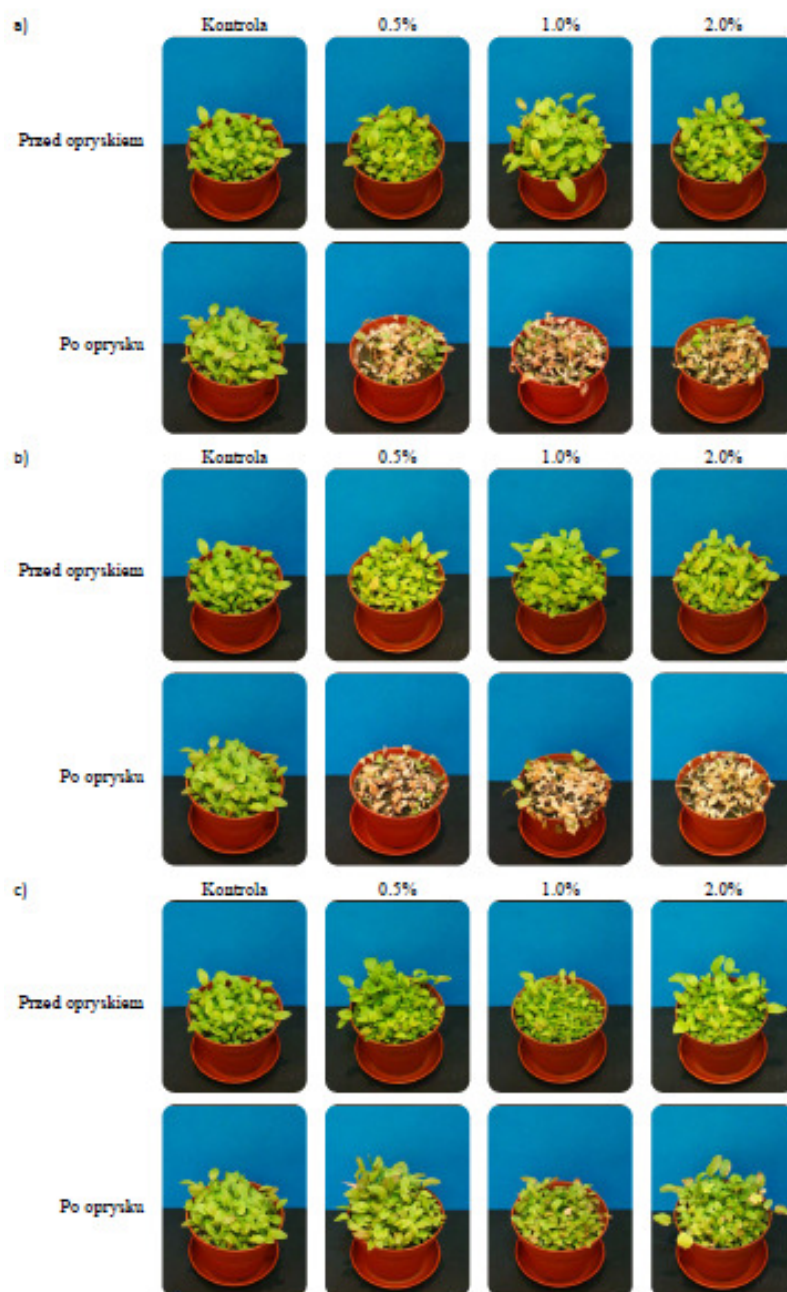
O szybkości działania badanych cieczy jonowych decyduje przede wszystkim zastosowane stężenie tych związków. Im wyższe stężenie substancji w roztworze, którym zostały opryskane badane rośliny, tym obserwowano szybsze działanie substancji na rośliny użyte w eksperymencie, pierwsze zmiany można było zaobserwować już około dwóch dni po zastosowaniu oprysku.



Rys. 1. Rośliny żółtlicy drobnokwiatowej (*Galinsoga parviflora* Cav.) przed i po zastosowaniu oprysku 0,5, 1 i 2% roztworami: a) jodku trifenylo-metylofosfoniowego, b) jodku trifenylo-*n*-pentylofosfoniowego, c) jodku trifenyloheksadecylofosfoniowego



Rys. 2. Rośliny komosy białej (*Chenopodium album* L.) przed i po zastosowaniu oprysku 0,5, 1 i 2% roztworami: a) jodku trifenylo-metylofosfoniowego, b) jodku trifenylo-*n*-pentylofosfoniowego, c) jodku trifenyloheksadecylofosfoniowego



Rys. 3. Rośliny szczawiu zwyczajnego (*Rumex acetosa* L.) przed i po zastosowaniu oprysku 0,5, 1 i 2% roztworami: a) jodku tryfenylometylofosfoniowego, b) jodku tryfenylo-*n*-pentylofosfoniowego, c) jodku tryfenyloheksadecylofosfoniowego



Wyniki uzyskane w omawianych badaniach znajdują potwierdzenie w dostępnej literaturze. Toksyczne oddziaływanie jodków fosfoniowych na wzrost i rozwój lądowych roślin wyższych, a szczególnie roślin uprawnych (jęczmienia jarego i rzodkiewki zwyczajnej), zostało przedstawione w dwóch pracach Biczaka i wsp. [31, 32]. O szkodliwym oddziaływaniu cieczy jonowych na rośliny wyższe donoszą również Bałczewski i wsp. [4], Biczak i wsp. [5] i Matzke i wsp. [33]. Zaobserwowana w tych pracach fitotoksyczność cieczy jonowych zależała od zastosowanego w badaniach stężenia związku. Im wyższe stężenie, tym związek silniej oddziałuje na rośliny, co jest zgodne z rezultatami uzyskanymi w prezentowanej pracy. Równie ważnym czynnikiem wpływającym na toksyczność cieczy jonowych, który udało się potwierdzić w omawianych badaniach, są cechy genetyczne gatunków i odmian roślin wykorzystanych w badaniach [5, 33, 34]. Cybulski i wsp. [11], Petkovic i wsp. [35] oraz Cho i wsp. [36] donoszą ponadto, że działanie cieczy jonowych zależne jest również od długości łańcucha alkilowego w cząsteczce oraz od rodzaju kationu i anionu. Autorzy Ci sugerują, że im więcej węgla w podstawniku, tym większa toksyczność soli jonowych. Stwierdzenie to nie znalazło jednak potwierdzenia w omawianych badaniach, gdyż fitotoksyczność substancji użytych w eksperymencie rosła tylko do pewnej długości łańcucha (jodek trifenylo-*n*-pentylofosfoniowy był bardziej toksyczny niż jodek z podstawnikiem metylowym). Jodek fosfoniowy z najdłuższym łańcuchem węglowym (16 węgla) wykazywał natomiast najmniejszą toksyczność dla lądowych roślin wyższych w porównaniu do pozostałych badanych związków. Otrzymane wyniki badań są zgodne z innymi doniesieniami literaturowymi [31].

## Podsumowanie

Wyniki otrzymane w omawianym eksperymencie pozwalają stwierdzić, że jodki trifenylo-metylofosfoniowy, trifenylo-*n*-pentylofosfoniowy oraz trifenylo-heksadecylofosfoniowy wykazują dość silne działanie toksyczne w stosunku do lądowych roślin wyższych. Obserwowane toksyczne działanie tych związków uzależnione było od gatunku roślin. Największy wpływ tych związków obserwowano w stosunku do komosy białej, której rośliny uschły po zastosowaniu oprysków roztworami zawierającymi każdy z badanych związków. Szczaw zwyczajny okazał się całkowicie odporny jedynie na jodek trifenyloheksadecylofosfoniowy, natomiast w przypadku żótlicy drobnokwiatowej najsilniej działał jodek trifenylo-*n*-pentylofosfoniowy, który doprowadził do uschnięcia większości roślin tego gatunku, podczas gdy jodek trifenyloheksadecylofosfoniowy powodował jedynie niewielkie zmiany nekrotyczne na liściach żótlicy. Szybkość działania badanych cieczy jonowych zależna była także od stężenia roztworu zastosowanego do

oprysku. Pierwsze objawy działania roztworów o stężeniu 2% często widoczne były już po około dwóch dniach od oprysku.

## Literatura

- [1] Ventura S.P.M., Gonçalves A.M.M., Sintra T., Pereira J.L., Gonçalves F., Coutinho J.A.P., Designing ionic liquids: the chemical structure role in the toxicity, [in:] *Ecotoxicology*, Vol. 22, 2013, p. 1-12, DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10646-012-0997-x>
- [2] Hoogerstraete T.V., Wellens S., Verachtert K., Binnemans K., Removal of transition metals from rare earths by solvent extraction with an undiluted phosphonium ionic liquid: separations relevant to rare-earth magnet recycling, [in:] *Green Chem.*, Vol. 15, 2013, p. 919-927, DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C3GC40198G>
- [3] Pereira S.C., Bussamara R., Marin G., Giordano R.L.C., Dupont J., de Campos Giordano R., Enzymatic synthesis of amoxicilin by penicillin G acylase in the presence of ionic liquids, [in:] *Green Chem.*, Vol. 14, 2012, p. 3146-3156, DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C2GC36158B>
- [4] Bałczewski P., Bachowska B., Białas T., Biczak R., Wieczorek W.M., Balińska A., Synthesis and Phytotoxicity of New Ionic Liquids Incorporating Chiral Cations and/or Chiral Anions, [in:] *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 55, 2007, p. 1881-1892, DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jf062849q>
- [5] Biczak R., Pawłowska B., Bałczewski P., Rychter P., The role of the anion in the toxicity of imidazolium ionic liquids, [in:] *J. Hazard. Mater.*, Vol. 274, 2014, p. 181-190., DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.021>
- [6] Docherty K.M., Kulpa Ch.F., Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids, [in:] *Green Chem.*, Vol. 7, 2005, p. 185-189., DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/b419172b>
- [7] Keskin S., Kayrak-Talay D., Akman U., Hortaçsu Ö., A review of ionic liquids towards supercritical fluid application, [in:] *J. Supercrit Fluids*, Vol. 4, 2007, p. 150-180., DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2007.05.013>
- [8] Romero A., Santos A., Tojo J., Rodríguez A., Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids, [in:] *J. Hazard Mater.*, Vol. 151, 2008, p. 268-273., DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.079>
- [9] Stolte S., Arning J., Bottin-Weber U., Matzke M., Stock F., Thiele K., Uerdingen M., Welz-Biermann U., Ranke J., Anion effects on the cytotoxicity of ionic liquids, [in:] *Green Chem.*, Vol. 8, 2006, p. 621-629., DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/b602161a>

- [10] Berthod A., Carda-Broch S., Use of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in CCC, [in:] *Anal. Bioanal. Chem.*, Vol. 380, 2004, p. 168-177,  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-004-2717-8>
- [11] Cybulski J., Wiśniewska A., Kulig-Adamiak A., Dąbrowski Z., Praczyk T., Michalczyk A., Walkiewicz F., Materna K., Pernak J., Mandelate and prolinatate ionic liquids: synthesis, characterization, catalytic and biological activity, [in:] *Tetrahedron Lett.*, Vol. 52, 2011, p. 1325-1328., DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.01.069>
- [12] Pernak J., Borucka N., Walkiewicz F., Markiewicz B., Fochtman P., Stolte S., Steudte S., Stepnowski P., Synthesis, toxicity, biodegradability and physicochemical properties of 4-benzyl-4-methylmorpholinium-based ionic liquids, [in:] *Green Chem.*, Vol. 13, 2001, p. 2901-2910.
- [13] Erbedinger M., Mesiano A.J., Russell A.J., Enzymatic Catalysis of formation of Z-aspartame in ionic liquids – an alternative to enzymatic catalysis in organic solvents, [in:] *Biotechnol. Prog.*, Vol. 16, 2000, p. 1129-1131., DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/bp000094g>
- [14] Madria N., Arunkumar T.A., Nair N.G., Vadapalli A., Huang Y.-W., Jones S.C., Reddy V.P., Ionic liquid electrolytes for lithium batteries: Synthesis, electrochemical, and cytotoxicity studies, [in:] *J. Power Sources*, Vol. 234, 2013, p. 277-284,  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.02.002>
- [15] Docherty K.M., Joyce M.V., Kulacki K.J., Kulpa C.F., Microbial biodegradation and metabolite toxicity of three pyridinium-based cation ionic liquids, [in:] *Green Chem.*, Vol. 12, 2010, p. 701-712,  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/b919154b>
- [16] Zhang J., Liu S.-S., Liu H.-L., Effect of ionic liquid on the toxicity of pesticide to *Vibrio-qinghaiensis* sp.-Q67, [in:] *J. Hazard. Mater.*, Vol. 170, 2009, p. 920-927,  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.056>
- [17] 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*, [in:] *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, Vol. 72, 2009, p. 1170-1176,  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.09.010>
- [18] Costello D.M., Brown L.M., Lamberti G.A., Acute toxic effects of ionic liquids on zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) survival and feeding, [in:] *Green Chem.*, Vol. 11, 2009, p. 548-553,  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/b822347e>
- [19] Pretti C., Chiappe C., Pieraccini D., Gregori M., Abramo F., Monni G., Intorre L., Acute toxicity of ionic liquids to the zebrafish (*Danio rerio*),

- [in:] *Green Chem.*, Vol. 8, 2006, p. 238-240., DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/B511554J>
- [20] Ventura S.P.M., Gonçalves A.M.M., Gonçalves F., Coutinho J.A.P., Assessing the toxicity on [C3mim][Tf2N] to aquatic organisms of different trophic levels, [in:] *Aquat. Toxicol.*, Vol. 96, 2010, p. 290-297, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aquatox.2009.11.008>
- [21] Latała A., Nędzi M., Stepnowski P., Toxicity of imidazolium and pyroliidinium based ionic liquids towards alga. *Chlorella vulgaris*, *Oocystis submarina* (green algae) and *Cyclotella meneghiniana*, *Skeletonema marinoi* (diatoms), [in:] *Green Chem.*, Vol. 11, 2009, p. 580-588, DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/b821140j>
- [22] Myles L., Gore R., Špulák M., Gathergood N., Cannon S.J., Highly recyclable, imidazolium derived ionic liquids of low antimicrobial and antifungal activity: A new strategy for acid catalysis, [in:] *Green Chem.*, Vol. 12, 2010, p. 1157-1162, DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c003301d>
- [23] Petkovic M., Ferguson J., Bohn A., Trindade J., Martins I., Carvalho M.B., Leitão M.C., Rodrigues C., Garcia H., Ferreira R., Seddon K.R., Rebelo L.P.N., Pereira S.C., Exploring fungal activity in the presence of ionic liquids, [in:] *Green Chem.*, Vol. 11, 2009, p. 889-894., DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/b823225c>
- [24] Bubalo M.C., Radošević K., Redovniković I.R., Halambek, J., Srček V.G., A brief overview of the potential environmental hazards of ionic liquids, [in:] *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, Vol. 99, 2014, p. 1-12, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.10.019>
- [25] Das R.N., Roy K., Advances in QSPR/QSTR models of ionic liquids for the design of greener solvents of the future, [in:] *Molecular Diversity*, Vol. 17, 2013, p. 151-196, DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11030-012-9413-y>
- [26] Biczak R., Bachowska B., Bałczewski P., Badanie fitotoksyczności cieczy jonowej chlorek 1-(metylo-tiometylo)-3-butyloimidazoliowy, [in:] *Proc. ECOpole*, Vol. 4, 2010, p. 105-113.
- [27] Garczyńska M., Mazur A., Kostecka J., Wybrane aspekty toksykologii dżdżownic w kontekście zrównoważonego rozwoju, [in:] *Zesz. Nauk PTGleg.*, Vol. 11, 2009, p. 61-66.
- [28] Oleszczuk P., Hollert H., Comparison of sewage sludge toxicity to plants and invertebrates in three different soils, [in:] *Chemosphere*, Vol. 83, 2011, p. 502-509, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.12.061>
- [29] Hamdi H., Manusadžianas L., Aoyama I., Jedidi N., Effects of anthracene, pyrene and benzo[a]pyrene spiking and sewage sludge compost amendment on soil ecotoxicity during a bioremediation proces, [in:] *Chemosphere*, Vol. 65, 2006, p. 1153-1162,

- DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.03.065>
- [30] Oleszczuk P., Phytotoxicity of municipal sewage sludge composts related to physio-chemical properties, PAHs and heavy metals, [in:] *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, Vol. 69, 2008, p. 496-505,  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2007.04.006>
- [31] Biczak R., Bałczewski P., Pawłowska B., Bachowska B., Rychter P., Comparison of phytotoxicity of selected phosphonium ionic liquid, [in:] *Ecol. Eng. Chem. S*, Vol. 21, 2014, p. 281-295,  
DOI: <http://dx.doi.org/10.2478/eces-2014-0022>
- [32] Biczak R., Pawłowska B., Bałczewski P., Bachowska B., Herman B., Phytotoxicity of ionic liquids containing phosphorus atom, [in:] *Ecol. Chem. Eng. A*, Vol. 20, 2013, p. 621-630.
- [33] 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 clay and organic matter, [in:] *Green Chem.*, Vol. 10, 2008, p. 584-591,  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/b717811e>
- [34] Pawłowska B., Biczak R., Bałczewski P., Fitotoksyczność kwasu 2,2'-tiodioctowego w stosunku do wybranych roślin wyższych, [in:] *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, Vol. 16, 2013, p. 487-498.
- [35] Petkovic M., Hartmann D.O., Adamova G., Seddon K.R., Rebelo L.N., Pereira C.S., Unravelling the mechanism of toxicity of alkyltributylphosphonium chlorides in *Aspergillus nidulans* conidia, [in:] *New. J. Chem.*, Vol. 26, 2012, p. 56-63,  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C1NJ20470J>
- [36] Cho Ch.-W., Pham T.P.T., Jeon Y.-Ch., Vijayaraghavan K., Choe W.-S., Yun Y.-S., Toxicity of imidazolium salt with anion bromide to a phytoplankton *Selenastrum capricornutum*: Effect of alkyl-chain length, [in:] *Chemosphere*, Vol. 69, 2007, p. 1003-1007,  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.06.023>