



Otrzymano: 11 marca 2016  
Zaakceptowano: 12 maja 2016  
Udostępniono online: 25 maja 2016

## Wpływ tetrafluoroboranu amonu i heksafluorofosforanu amonu na wybrane gatunki chwastów – inhibicja wzrostu i zmiany zawartości barwników asymilacyjnych w roślinach

### The influence of ammonium tetrafluoroborate and ammonium hexafluorophosphate on selected weed species – inhibition of growth and change the content of photosynthetic pigments in plants

Barbara PAWŁOWSKA,\* Robert BICZAK\*

Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie, 42-200 Częstochowa, Armii Krajowej 13/15, Polska

**Streszczenie:** Nieorganiczne związki amonowe to grupa substancji chemicznych znanych od bardzo dawna i wykorzystywanych w wielu gałęziach przemysłu oraz w życiu codziennym. Przedstawicielami tej właśnie grupy związków chemicznych są tetrafluoroboran amonu i heksafluorofosforan amonu. Ze względu na to, że substancje te są rozpuszczalne w wodzie, to jakiegokolwiek przedostanie się ich do środowiska przyrodniczego może spowodować ich szybkie rozprzestrzenienie się i skażenie dużych terenów. Roślinami szeroko rozpowszechnionymi w przyrodzie i mającymi duży kontakt z różnymi zanieczyszczeniami są chwasty. W prezentowanej pracy zbadano wpływ tetrafluoroboranu amonu i heksafluorofosforanu amonu, zastosowanych w formie oprysku, na wzrost i rozwój trzech popularnych w Polsce gatunków chwastów: żółtlica drobnokwiatowej, szczawiu zwyczajnego i komosy białej (lebiody). Po zastosowaniu badanych związków stwierdzono, że substancją wykazującą większą fitotoksyczność był heksafluorofosforan amonu, a rośliną najbardziej wrażliwą okazał się być szczaw zwyczajny. Siła wpływu badanych związków była uzależniona w dużym stopniu od zastosowanego stężenia związku. Obserwacje dokonane na podstawie wyglądu roślin znalazły swoje potwierdzenie w inhibicji długości części nadziemnych roślin i ich korzeni oraz zmianach zawartości suchej masy i barwników fotosyntetycznych.

**Słowa kluczowe:** fitotoksyczność; właściwości chwastobójcze; żółtlica drobnokwiatowa; szczaw zwyczajny; komosa biała; sucha masa; chlorofil; inhibicja wzrostu roślin i korzeni

**Abstract:** Inorganic ammonium compounds are a group of compounds known for a long time and is used in many industries and in everyday life. Representatives of this group of compounds are ammonium tetrafluoroborate and ammonium hexafluorophosphate. Due to the fact that these compounds are soluble in water, any entering into the environment can cause them to spread rapidly and contaminate large areas. Plants widely distributed in nature and having high contact with the various impurities are weeds. In the present study we investigated the effect of ammonium tetrafluoroborate and ammonium hexafluorophosphate, used in the form of a spray on the growth and development of the three popular in Poland weed species: gallant soldier, common sorrel and white goosefoot (pigweed). Application of the test compounds showed that the substance having the highest phytotoxicity was ammonium hexafluorophosphate, and the plant was most sensitive to be common sorrel. The strength of the effect of test compounds was also dependent to a large extent upon the concentration of the compound. Observations made on the basis of the appearance of the products were confirmed to inhibit the length of the aerial parts of the plants and of their roots, and changes the content of dry matter and photosynthetic pigments.

**Keywords:** phytotoxicity; herbicidal properties; gallant soldier; common sorrel; white goosefoot; dry weight; chlorophyll; inhibition of plant growth and roots

#### 1. Wstęp

Nieorganiczne związki amonowe to olbrzymia grupa substancji chemicznych znajdujących szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, a część z nich jest również wykorzystywana przez ludzi w codziennym życiu. Jednymi z przedstawicieli tej grupy związków są tetrafluoroboran amonu i heksafluorofosforan amonu. Tetrafluoroboran amonu

$[\text{NH}_4][\text{BF}_4]$  to substancja chemiczna dobrze rozpuszczalna w wodzie i nierozpuszczalna w alkoholu. Związek ten wykorzystywany jest jako składnik kąpieli galwanicznych, w obróbce metali oraz jako katalizator reakcji alkilowania i polimeryzacji. Prowadzono również badania mające na celu zastosowanie tetrafluoroboranu amonu do impregnacji drewna [1]. Związek ten wykazuje jednak działanie szkodliwe dla oczu, skóry oraz błon śluzowych ludzi i zwierząt [2]. Heksfluorofosforan amonu  $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ , podobnie jak tetrafluoroboran, to związek dobrze rozpuszczalny w wodzie. Związek ten jest wykorzystywany w syntezie organicznej, jak i nieorganicznej [3]. Zarówno tetrafluorofosforan amonu, jak i heksafluorofosforan

\* Autor korespondencyjny.  
Adres e-mail: [b.pawlowska@ajd.czest.pl](mailto:b.pawlowska@ajd.czest.pl) (B. Pawłowska);  
[r.biczak@ajd.czest.pl](mailto:r.biczak@ajd.czest.pl) (R. Biczak).

amoni mogą być wykorzystywane w syntezie cieczy jonowych. W ostatnich latach udowodniono jednak, że ciecze jonowe z tymi anionami charakteryzują się wysoką toksycznością dla różnych elementów środowiska przyrodniczego. Badacze sugerują, że może to być związane z faktem, że związki te mogą uwalniać do gleby w wyniku hydrolizy niezwykle toksyczny i niepożądany w ekosystemach jon fluorkowy [4,5].

Zanieczyszczenie gleby różnymi związkami chemicznymi, jak i produktami ich rozkładu, stanowi olbrzymie zagrożenie dla różnych elementów środowiska przyrodniczego. Należy bowiem pamiętać, że gleba to środowisko życia wielu organizmów żywych oraz roślin, dla których jest ona nie tylko źródłem składników pokarmowych, ale również miejscem występowania wielu substancji toksycznych [6]. Roślinami bardzo licznie występującymi w przyrodzie praktycznie w każdym dostępnym miejscu są chwasty. Do grupy chwastów występujących pospolicie na całym terenie naszego kraju, jak również w wielu innych rejonach świata należą: żóltlica drobnokwiatowa (*Galinsoga parviflora* Cav.), szczaw zwyczajny (*Rumex acetosa* L.) i komosa biała (*Chenopodium album* L.) zwana lebiodą. Są to chwasty azotolubne i wiatropylne, posiadające bardzo duże zdolności do rozpowszechniania się oraz olbrzymie właściwości przystosowawcze. Jednocześnie należy pamiętać, że są takie miejsca na świecie np. Indie, gdzie rośliny te są uprawiane, a także wykorzystywane w ziołolecznictwie [7–13].

Dzięki szerokiemu rozpowszechnieniu chwastów w przyrodzie mogą stanowić one wskaźnik zanieczyszczenia środowiska naturalnego m.in. związkami chemicznymi. Dlatego niezwykle ważnym jest zbadanie, jaki wpływ mają poszczególne związki chemiczne na różne gatunki roślin. Celem naszej pracy było określenie wpływu dwóch związków nieorganicznych, a mianowicie tetrafluoroboranu amonu i heksafluorofosforanu amonu na wzrost i rozwój trzech popularnych w Polsce gatunków chwastów: żóltlicy drobnokwiatowej, szczawiu zwyczajnego i komosy białej. Jednocześnie ewentualny, niekorzystny wpływ tych substancji na chwasty może być wykorzystany w projektowaniu nowych związków o właściwościach herbicydowych, które mogłyby zastąpić stosowane obecnie preparaty chwastobójcze.

## 2. Część eksperymentalna

### 2.1. Związki chemiczne

Sole nieorganiczne wykorzystane w badaniach:  $[\text{NH}_4][\text{BF}_4]$  (czystość  $\geq 97\%$ ) i  $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$  (czystość: 99.99%) zakupione zostały w Sigma-Aldrich Chemical Co.

### 2.2. Badania toksyczności związków

Eksperyment wazonowy dotyczący oznaczenia potencjalnych właściwości fitotoksycznych  $[\text{NH}_4][\text{BF}_4]$  i  $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ , został przeprowadzony w hali wegetacyjnej Zakładu Biochemii i Ekotoksykologii, Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie.

Do doniczek plastikowych o średnicy 90 mm zawierających 250 g gleby, wysiano jednakową ilość (0.25 g) nasion żóltlicy drobnokwiatowej (*Galinsoga parviflora* Cav.), komosy białej (*Chenopodium album* L.) i szczawiu zwyczajnego (*Rumex acetosa* L.). Glebą użytą w doświadczeniu był piasek gliniasty lekki o zawartości frakcji  $< 0.02$  mm około 10%, węgla

organicznego  $9 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$  i pH równym 6.0. Po 3 tygodniach od wschodów rośliny zostały opryskane roztworami badanych związków, użytych w postaci roztworów wodnych w stężeniach 0.5%, 1.0% i 2.0%. W analogiczny sposób przygotowano również próby kontrolne, które opryskano wodą destylowaną bez dodatku związków.

Badania prowadzone były przez 14 dni od momentu oprysku. Przez cały okres badań utrzymywano stałą wilgotność podłoża na poziomie wymaganym dla roślin (70% polowej pojemności wodnej), stałą temperaturę  $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  i stałe natężenie oświetlenia równe 7000 lux. w systemie 16 godz./dzień i 8 godz./noc.

Jako wskaźnik toksyczności badanych związków posłużyła ocena wizualna zahamowania wzrostu, powstałych uszkodzeń czy usychania badanych gatunków chwastów, co zostało udokumentowane w postaci zdjęć cyfrowych przedstawionych w niniejszej pracy. W 14 dniu od oprysku oznaczono zawartość chlorofilu *a* i *b* oraz karotenoidów w badanych roślinach, a także inhibicję wzrostu roślin i ich korzeni. Na podstawie wartości inhibicji długości części nadziemnych roślin i ich korzeni wyznaczono wartości  $\text{EC}_{50}$ . Inhibicję wzrostu części nadziemnych roślin i ich korzeni określono jako różnicę długości części nadziemnych roślin i ich korzeni roślin badanych w stosunku do obiektów kontrolnych i wyrażono w %. Efektywne stężenia ( $\text{EC}_{50}$ ) oszacowano natomiast za pomocą nieliniowej analizy regresji, korzystając z oprogramowania GraphPad Prism (GraphPad Software, Inc., La Jolla, CA, USA).

### 2.3. Oznaczanie zawartości barwników asymilacyjnych i suchej masy w roślinach

Zawartość barwników fotosyntetycznych oznaczano metodą spektroskopową zgodnie ze sposobem opisanym przez Oren i wsp. [14]. Zawartość chlorofilu *a*, chlorofilu *b* i karotenoidów, oznaczono poprzez pomiar absorbancji (*A*) przy długości fali 470 nm, 647 nm i 664 nm. Zawartość pigmentów fotosyntetycznych wyrażoną w  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  świeżej masy (św.m.) obliczono z następujących wzorów:

$$a = 11.78 \cdot A_{664} - 2.29 \cdot A_{647} \quad (1)$$

$$b = 20.05 \cdot A_{647} - 4.77 \cdot A_{664} \quad (2)$$

$$c = 1000 \cdot A_{470} - 3.27 \cdot a - 104 \cdot b \quad (3)$$

$$\text{chl } a = 25 \cdot \left(\frac{a}{m}\right) \quad (4)$$

$$\text{chl } b = 25 \cdot \left(\frac{b}{m}\right) \quad (5)$$

$$\text{kar} = \left(\frac{25 \cdot c}{229 \cdot m}\right) \quad (6)$$

gdzie *m* – ilość mg świeżej masy materiału roślinnego.

Zawartość suchej masy oznaczono metodą suszarkowo-wagową [15], prowadząc suszenie około 1 g świeżej masy roślin w temp.  $105^\circ\text{C}$  do uzyskania stałej masy. Zawartość suchej masy podano w g/g św.m.

### 2.4. Analiza statystyczna

Wszystkie otrzymane w badaniach wyniki poddano analizie statystycznej, do określenia istotności stwierdzonych różnic wykorzystano jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA), a wartości NIR przy poziomie istotności 0.05% obliczono

testem Tukey'a. Prezentowane w tabelach dane są średnią  $\pm$  odchylenie standardowe z 3 powtórzeń badań dla każdego stężenia związku.

### 3. Wyniki i dyskusja

Uzyskane w omawianym eksperymencie wazonowym wyniki badań pozwalają stwierdzić, że tetrafluoroboran i heksafluorofosforan amonu to związki charakteryzujące się selektywnymi właściwościami chwastobójczymi. Związkiem o silniejszych właściwościach herbicydowych okazał się być  $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ , a rośliną najbardziej wrażliwą był szczaw zwyczajny. Na obserwowaną toksyczność badanych związków nieorganicznych największy wpływ miał zastosowany związek oraz jego stężenie, jak również gatunek rośliny.

Zastosowanie  $[\text{NH}_4][\text{BF}_4]$  w postaci oprysku liści roślin roztworem o stężeniu 0.5 i 1.0% nie powodowało większych zmian w wyglądzie komosy białej i żółtlicy drobnokwiatowej. Jedynie po zastosowaniu najwyższego stężenia (2.0%) tego związku zaobserwowano, że pojedyncze liście żółtlicy drobnokwiatowej zbrązowiły i po pewnym czasie uschły. Znalazło to niejako odzwierciedlenie w stwierdzonym braku inhibicji długości części nadziemnych roślin i ich korzeni oraz w wyliczonych wartościach  $\text{EC}_{50}$  dla roślin opryskanych  $[\text{NH}_4][\text{BF}_4]$ . W przypadku szczawiu zwyczajnego wszystkie wykonane zabiegi, niezależnie od zastosowanego stężenia  $[\text{NH}_4][\text{BF}_4]$  spowodowały, że ponad połowa roślin uschła, a rośliny praktycznie nie rosły. Zmiany te następowały tym szybciej, im wyższe było zastosowane stężenie związku. Obserwacje dokonane na podstawie wyglądu roślin również znalazły swoje potwierdzenie w wartościach inhibicji długości części nadziemnych roślin oraz ich korzeni, jak również w wyliczonych wartościach  $\text{EC}_{50}$  (Rysunek 1, Tabela 1 i 2).

Silniejsze właściwości chwastobójcze stwierdzono w przypadku zastosowania heksafluorofosforanu amonu  $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$

w postaci oprysku liści badanych roślin. Związek ten wykazywał właściwości fitotoksyczne w stosunku do wszystkich badanych gatunków chwastów, które były tym silniejsze, im wyższe było zastosowane stężenie tej substancji. W przypadku komosy białej zaobserwowano, że rośliny opryskane rosły dużo wolniej, niż kontrolne, a w przypadku zastosowania stężenia 2.0% po około 14 dniach od oprysku rośliny komosy białej uschły. W czwartym dniu po oprysku  $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$  zaobserwowano zmiany w wyglądzie roślin żółtlicy drobnokwiatowej. Przy zastosowaniu roztworu  $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$  o stężeniu 0.5% widać było tylko brązowe plamy na liściach żółtlicy, ale na obiektach doświadczalnych, na których zastosowano wyższe stężenia tej substancji, stwierdzono zasychanie większości roślin tego gatunku chwastów. Najbardziej wrażliwą rośliną na  $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$  okazał się być jednak szczaw zwyczajny, u którego zmiany w wyglądzie roślin obserwowano już w pierwszym dniu po oprysku. Czym wyższe, zastosowane było stężenie związku użyte do oprysku, tym więcej roślin uschło w kolejnych dniach prowadzenia eksperymentu (Rysunek 2). W przypadku roślin opryskanych  $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$  dokonane obserwacje znalazły potwierdzenie w określonych wartościach inhibicji długości części nadziemnych roślin i ich korzeni oraz w wyliczonych wartościach  $\text{EC}_{50}$ . Warto jednak zauważyć, że ze względu na to, że zabieg został wykonany w postaci oprysku liści, w przypadku obu zastosowanych związków większą inhibicję zaobserwowano w przypadku długości części nadziemnych roślin, które miały bezpośredni kontakt z badanymi związkami, niż w przypadku ich korzeni (Tabela 1 i 2).

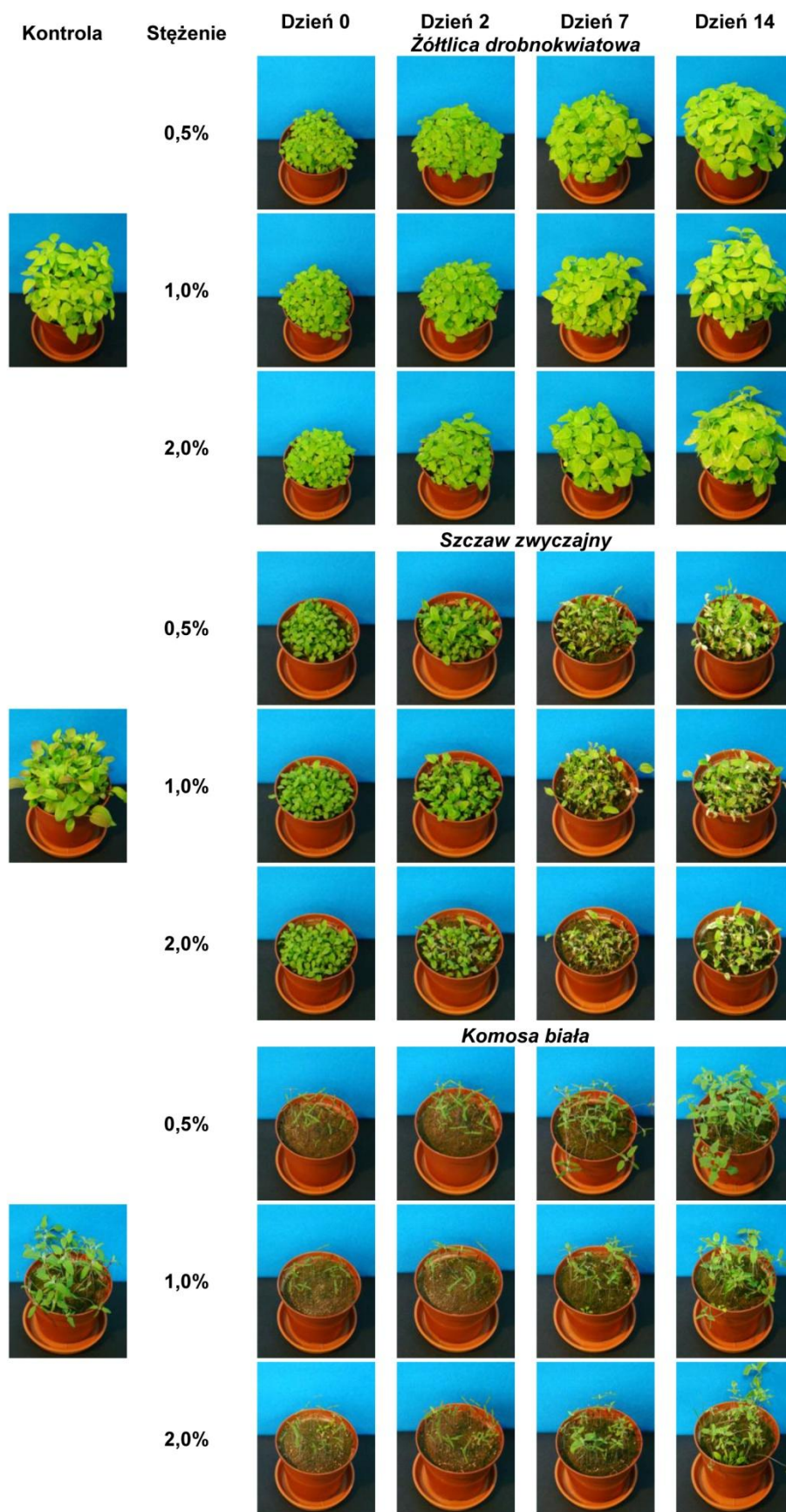
Wyniki uzyskane w niniejszym eksperymencie znajdują niejako potwierdzenie w badaniach własnych dotyczących toksyczności cieczy jonowych z różnym anionem jak również w badaniach innych autorów na ten temat. Cho i wsp. [16], na podstawie reakcji fitoplanktonu *Selenstrum capricornutum* uszeregowali toksyczność imidazoliowych cieczy jonowych ze względu na rodzaj towarzyszącego anionu wg schematu:

**Tabela 1.** Inhibicja wzrostu części nadziemnych roślin oraz wartości  $\text{EC}_{50}$  po oprysku chwastów roztworami tetrafluoroboranu amonu  $[\text{NH}_4][\text{BF}_4]$  oraz heksafluorofosforanu amonu  $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$  o stężeniu 0.5%, 1.0% i 2.0%.

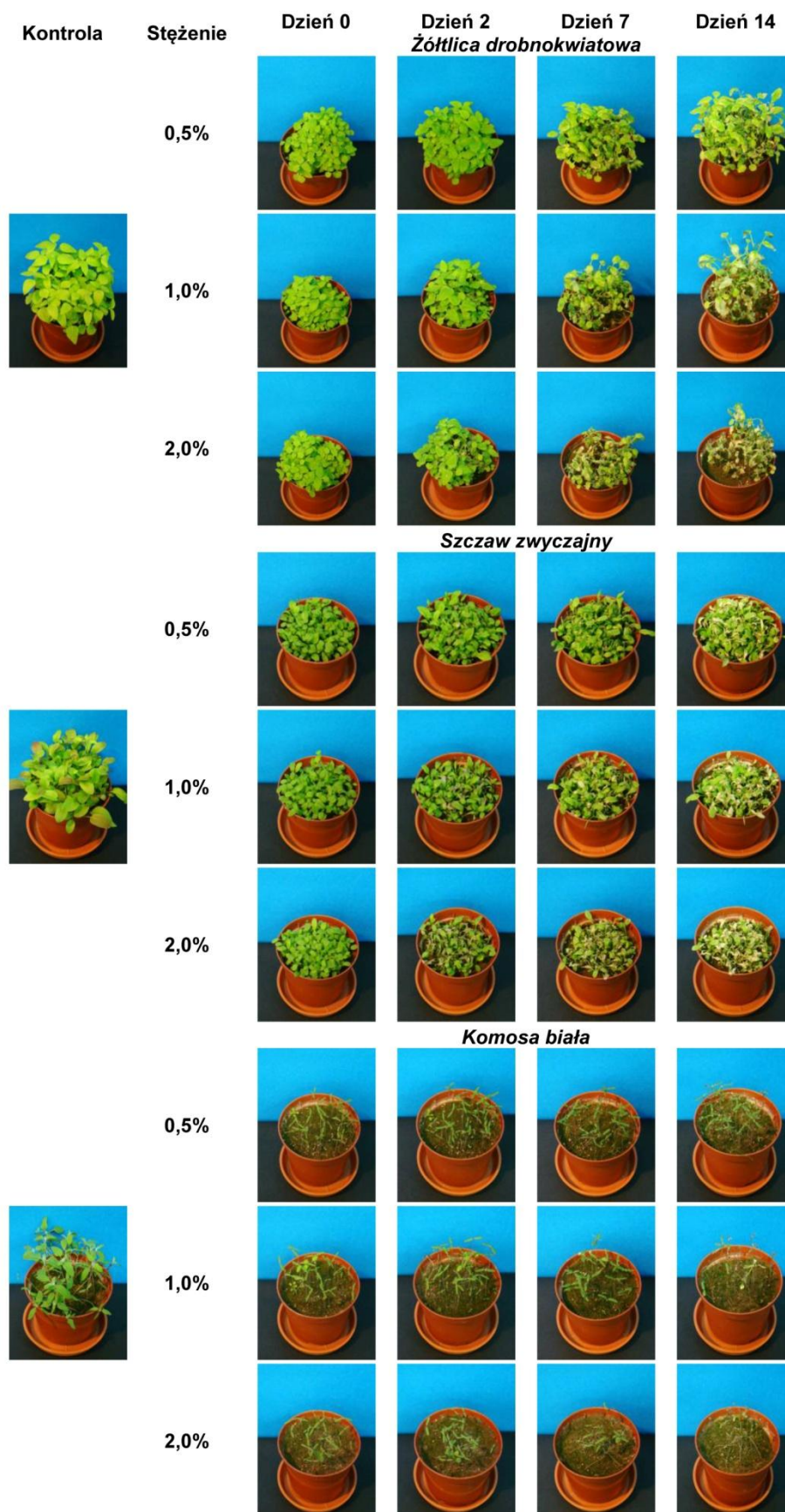
	Żółtlica drobnokwiatowa	$\text{EC}_{50}$ (%)	Szczaw zwyczajny	$\text{EC}_{50}$ (%)	Komosa biała	$\text{EC}_{50}$ (%)
0.5% $[\text{NH}_4][\text{BF}_4]$	-14.73 $\pm$ 1.58		26.00 $\pm$ 2.17		-0.02 $\pm$ 1.98	
1.0% $[\text{NH}_4][\text{BF}_4]$	2.51 $\pm$ 1.26	4.22 $\pm$ 3.69	29.49 $\pm$ 2.95	4.03 $\pm$ 5.13	4.60 $\pm$ 1.78	48.31 $\pm$ 1.60
2.0% $[\text{NH}_4][\text{BF}_4]$	6.23 $\pm$ 1.44		41.82 $\pm$ 2.55		4.78 $\pm$ 1.34	
0.5% $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$	15.33 $\pm$ 2.30		43.09 $\pm$ 3.40		18.94 $\pm$ 2.07	
1.0% $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$	18.61 $\pm$ 2.50	12.59 $\pm$ 0.20	54.39 $\pm$ 3.82	0.81 $\pm$ 0.12	30.22 $\pm$ 3.50	13.75 $\pm$ 0.75
2.0% $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$	27.19 $\pm$ 1.97		58.46 $\pm$ 4.44		30.03 $\pm$ 3.04	

**Tabela 2.** Inhibicja wzrostu korzeni oraz wartości  $\text{EC}_{50}$  po oprysku chwastów roztworami tetrafluoroboranu amonu  $[\text{NH}_4][\text{BF}_4]$  oraz heksafluorofosforanu amonu  $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$  o stężeniu 0.5%, 1.0% i 2.0%.

	Żółtlica drobnokwiatowa	$\text{EC}_{50}$ (%)	Szczaw zwyczajny	$\text{EC}_{50}$ (%)	Komosa biała	$\text{EC}_{50}$ (%)
0.5% $[\text{NH}_4][\text{BF}_4]$	0.30 $\pm$ 12.06		8.31 $\pm$ 1.64		-14.88 $\pm$ 1.94	
1.0% $[\text{NH}_4][\text{BF}_4]$	2.42 $\pm$ 10.20	8.14 $\pm$ 1.22	15.01 $\pm$ 2.52	6.34 $\pm$ 3.71	-6.32 $\pm$ 2.18	nietoksyczny
2.0% $[\text{NH}_4][\text{BF}_4]$	7.31 $\pm$ 9.67		25.50 $\pm$ 2.54		1.65 $\pm$ 1.68	
0.5% $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$	15.43 $\pm$ 2.79		-0.35 $\pm$ 1.45		-7.65 $\pm$ 1.59	
1.0% $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$	21.48 $\pm$ 2.87	2.40 $\pm$ 0.32	4.52 $\pm$ 2.68	4.78 $\pm$ 0.53	-3.83 $\pm$ 2.50	26.78 $\pm$ 2.33
2.0% $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$	45.72 $\pm$ 3.13		14.19 $\pm$ 2.97		5.69 $\pm$ 2.26	



Rysunek 1. Reakcja chwastów na oprysk roztworami tetrafluoroboranu amonu  $[NH_4][BF_4]$  o stężeniu 0.5%, 1.0% i 2.0%.



Rysunek 2. Reakcja chwastów na oprysk roztworami heksafluorofosforanu amonu  $[NH_4][PF_6]$  o stężeniu 0.5%, 1.0% i 2.0%.

**Tabela 3.** Zawartość suchej masy w roślinach żółtlicy drobnokwiatowej, szczawiu zwyczajnego i komosy białej po 14 dniach od oprysku roztworami  $[\text{NH}_4][\text{BF}_4]$  i  $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$  o stężeniu 0.5%, 1.0% i 2.0% (średnia  $\pm$  odch. stand.,  $n = 3$ ).

		Kontrola	Stężenie związków			NIR <sub>0.05</sub>
			0.5%	1.0%	2.0%	
Żółtlica drobnokwiatowa	$[\text{NH}_4][\text{BF}_4]$	0.1507 $\pm$ 0.0077	0.1509 $\pm$ 0.0006	0.1439 $\pm$ 0.0038	0.1257 $\pm$ 0.0004	0.0066
	$[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$		0.1288 $\pm$ 0.0050	0.1780 $\pm$ 0.0040	0.2460 $\pm$ 0.0060	0.0090
Szczaw zwyczajny	$[\text{NH}_4][\text{BF}_4]$	0.1069 $\pm$ 0.0035	0.1139 $\pm$ 0.0050	0.1460 $\pm$ 0.0050	–	0.0084
	$[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$		0.1027 $\pm$ 0.0055	0.1069 $\pm$ 0.0030	0.1074 $\pm$ 0.0045	0.0065
Komosa biała	$[\text{NH}_4][\text{BF}_4]$	0.0814 $\pm$ 0.0045	0.1030 $\pm$ 0.0040	0.0995 $\pm$ 0.0051	0.0978 $\pm$ 0.0035	0.0067
	$[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$		–	–	–	–

$\text{SbF}_6^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{CF}_3\text{SO}_3^- > \text{C}_8\text{H}_{17}\text{OSO}_3^- > \text{Br}^- = \text{Cl}^-$ . Na obserwowaną fitotoksyczność  $[\text{NH}_4][\text{BF}_4]$  i  $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$  największy wpływ miał rodzaj związku oraz jego stężenie, jak również gatunek rośliny. We wcześniejszych badaniach [17], dotyczących wpływu kwasu 2,2'-tiodioctowego na wzrost i rozwój lądowych roślin wyższych również wykazano, że działanie związków uzależnione było w dużym stopniu od zastosowanego stężenia, a chwastem wykazującym największą wrażliwość na zastosowany zabieg był szczaw zwyczajny. Do podobnych wniosków doszli również Biczak i wsp. [18], którzy wykazali w swoim eksperymencie selektywne właściwości chwastobójcze cieczy jonowych z anionem tetrafluoroboranowym. Wielu autorów [5,17,19,20] dowodzi wręcz liniowej zależności pomiędzy toksycznością badanych związków, a zastosowanym ich stężeniem. Tak silny wpływ na rośliny obserwowany był głównie dla wyższych stężeń związków, natomiast niższe stężenia soli mogą działać wręcz jak hormony roślinne i powodować szybszy wzrost i rozwój roślin [21].

W wyniku przeprowadzonych badań dokonano również oceny zawartości suchej masy roślin po opryskaniu ich roztworami  $[\text{NH}_4][\text{BF}_4]$  i  $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ . Stwierdzono, że jedynie w przypadku roślin żółtlicy drobnokwiatowej, opryskanej roztworami  $[\text{NH}_4][\text{BF}_4]$  nastąpił spadek zawartości suchej masy w stosunku do kontroli, który był tym większy, im wyższe było zastosowane stężenie związku. Jest to zgodne z wynikami uzyskanymi przez Liu i wsp. [21], którzy badając wpływ chloroku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego na sadzonki bobu, zaobserwowali spadek suchej masy w liściach tej rośliny. W przypadku roślin żółtlicy opryskanych roztworami  $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ , stwierdzono spadek poziomu suchej masy w stosunku do kontroli jedynie po zastosowaniu oprysku roztworem o stężeniu 0.5%, ale już zabieg wykonany przy użyciu wyższych stężeń tego związku spowodował wzrost zawartości suchej masy w liściach tej rośliny, w stosunku do obiektów kontrolnych. Zastosowanie oprysku roztworami  $[\text{NH}_4][\text{BF}_4]$  roślin komosy białej i szczawiu zwyczajnego doprowadziło natomiast do wzrostu zawartości suchej masy w liściach tych chwastów. O wzroście zawartości suchej masy w roślinach mających kontakt ze związkami chemicznymi znajdującymi się w podłożu donoszą także Biczak i wsp. [6,18,22] oraz Matusiak i wsp. [23]. Opryskanie roślin szczawiu zwyczajnego roztworami  $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ , niezależnie od zastosowanego stężenia, nie powodowało natomiast istotnych zmian zawartości suchej masy roślin, które nie uschły po zabiegu, w stosunku do kontroli (Tabela 3).

Za najważniejszy biomarker stresu oksydacyjnego wywołanego różnymi czynnikami abiotycznymi np. suszą, niewłaś-

ciwą temperaturą, zasoleniem czy obecnością w środowisku różnych związków chemicznych uważana jest zawartość barwników asymilacyjnych. Badania prowadzone przez wielu naukowców na całym świecie niezbiecie dowodzą, że obecność związków chemicznych może powodować uszkodzenie membran chloroplastów wskutek peroksydacji lipidów i zaburzenia w funkcjonowaniu fotosystemów PSI i PSII, a co za tym idzie zmniejszenie wydajności procesu fotosyntezy [24–27].

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że niezależnie od związku i zastosowanego stężenia, nastąpił spadek zawartości chlorofilu *a*, chlorofilu *b*, chlorofilu całkowitego oraz karotenoidów (Tabela 4). Świadczy to niezbiecie o tym, że zastosowanie  $[\text{NH}_4][\text{BF}_4]$  i  $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$  w postaci oprysku spowodowało wystąpienie stresu oksydacyjnego u badanych roślin i co z kolei doprowadziło do zaburzenia w funkcjonowaniu ich procesów fizjologicznych. Podobne zmiany zawartości chlorofilu u komosy białej pod wpływem NaCl i KCl obserwowali Yao i wsp. [28] oraz Stupnica-Rodzinkiewicz i wsp. [29] badając zawartość chlorofilu u chwastnicy jednostronnej, włośnicy zielonej, komosy białej oraz żółtlicy drobnokwiatowej, wystawionych na działanie osmii kwasów fenolowych (kwasu chlorogenowego, kwasu ferulowego, kwasu *p*-hydroksybenzoesowego, kwasu *p*-kumarowego, kwasu protokatechowego, kwasu salicylowego, kwasu *trans*-cynamonowego, kwasu wanilinowego). O wręcz liniowym spadku zawartości barwników asymilacyjnych, zaobserwowanym przy wzroście stężenia w podłożu czwartorzędowych soli amoniowych oraz cieczy jonowych, w glonach, rzęsie wodnej, liściach bobu i rzodkiewki zwyczajnej oraz siewkach pszenicy i jęczmienia jarego donoszą także odpowiednio Ma i wsp. [30], Zhang i wsp. [31], Liu i wsp. [21], Wang i wsp. [32] oraz Biczak [26]. Zaobserwowany w badaniach własnych spadek poziomu barwników asymilacyjnych w liściach komosy białej, żółtlicy drobnokwiatowej oraz szczawiu zwyczajnego może być spowodowany obecnością fluoru w anionach soli wykorzystanych w eksperymencie wazonowym. Telesiński i Śnioszek [33] dowodzą bowiem, że fluor ma niszczący wpływ na chloroplasty, a co za tym idzie ujemnie wpływa na procesy asymilacji i fotosyntezy, co w konsekwencji prowadzi do hamowania wzrostu rośliny oraz zmniejszenia objętości ich nasion.

Bardzo ważnymi parametrami świadczącymi o zdrowiu roślin jest również stosunek zawartości chlorofilu *a* do poziomu chlorofilu *b* (*a/b*) oraz zawartości chlorofilu całkowitego do karotenoidów. W przypadku tych parametrów nie stwierdzono tak liniowych zależności, pomiędzy wartościami tych biomarkerów, a stężeniem zastosowanych soli amoniowych, jakie zaobserwowano w przypadku zmian zawartości samych barwni-

**Tabela 4.** Zawartość barwników asymilacyjnych (mg/g św.m.) w liściach żóttlica drobnokwiatowej, szczawiu zwyczajnego i komosy białej opryskanych roztworami  $[\text{NH}_4][\text{BF}_4]$  i  $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$  o stężeniach 0.5%, 1.0% i 2.0% (średnia  $\pm$  odch. stand.,  $n = 3$ ).

		Kontrola	Stężenie związku			NIR <sub>0.05</sub>	
			0.5%	1.0%	2.0%		
$[\text{NH}_4][\text{BF}_4]$	Żóttlica drobnokwiatowa	Chl <i>a</i>	0.872 $\pm$ 0.004	0.810 $\pm$ 0.003	0.723 $\pm$ 0.004	0.633 $\pm$ 0.001	0.005
		Chl <i>b</i>	0.288 $\pm$ 0.004	0.271 $\pm$ 0.001	0.214 $\pm$ 0.006	0.214	0.006
		Chl <i>a+b</i>	1.160 $\pm$ 0.007	1.081 $\pm$ 0.004	0.937 $\pm$ 0.009	0.847	0.010
		Kar	0.238 $\pm$ 0.001	0.227 $\pm$ 0.001	0.196 $\pm$ 0.002	0.205 $\pm$ 0.028	0.022
		<i>a/b</i>	3.030 $\pm$ 0.038	2.987 $\pm$ 0.004	3.379 $\pm$ 0.090	2.963 $\pm$ 0.008	0.075
		Chl/Kar	4.869 $\pm$ 0.029	4.755 $\pm$ 0.016	4.790 $\pm$ 0.093	4.179 $\pm$ 0.533	0.418
	Szczaw zwyczajny	Chl <i>a</i>	0.708 $\pm$ 0.009	0.675 $\pm$ 0.003	0.630 $\pm$ 0.012	0.529 $\pm$ 0.011	0.015
		Chl <i>b</i>	0.230 $\pm$ 0.004	0.206 $\pm$ 0.001	0.213 $\pm$ 0.004	0.187 $\pm$ 0.004	0.005
		Chl <i>a+b</i>	0.938 $\pm$ 0.013	0.881 $\pm$ 0.003	0.842 $\pm$ 0.015	0.716 $\pm$ 0.014	0.019
		Kar	0.193 $\pm$ 0.002	0.162 $\pm$ 0.001	0.168 $\pm$ 0.003	0.148 $\pm$ 0.004	0.005
		<i>a/b</i>	3.073 $\pm$ 0.012	3.272 $\pm$ 0.027	2.959 $\pm$ 0.004	2.834 $\pm$ 0.047	0.043
		Chl/Kar	4.859 $\pm$ 0.007	5.432 $\pm$ 0.029	5.022 $\pm$ 0.026	4.843 $\pm$ 0.063	0.057
	Komosa biała	Chl <i>a</i>	1.012 $\pm$ 0.005	0.974 $\pm$ 0.126	0.747 $\pm$ 0.004	0.712 $\pm$ 0.020	0.098
		Chl <i>b</i>	0.281 $\pm$ 0.003	0.391 $\pm$ 0.071	0.204 $\pm$ 0.002	0.209 $\pm$ 0.004	0.055
		Chl <i>a+b</i>	1.293 $\pm$ 0.008	1.365 $\pm$ 0.055	0.951 $\pm$ 0.010	0.921 $\pm$ 0.024	0.047
Kar		0.250	0.251 $\pm$ 0.019	0.197 $\pm$ 0.002	0.199 $\pm$ 0.006	0.016	
<i>a/b</i>		3.598 $\pm$ 0.020	2.595 $\pm$ 0.088	3.659 $\pm$ 0.087	3.417 $\pm$ 0.057	0.069	
Chl/Kar		5.175 $\pm$ 0.039	5.438 $\pm$ 0.190	4.837 $\pm$ 0.111	4.633 $\pm$ 0.034	0.174	
$[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$	Żóttlica drobnokwiatowa	Chl <i>a</i>	0.872 $\pm$ 0.003	0.741 $\pm$ 0.012	0.595 $\pm$ 0.008	–	0.016
		Chl <i>b</i>	0.288 $\pm$ 0.004	0.262 $\pm$ 0.007	0.219 $\pm$ 0.001	–	0.009
		Chl <i>a+b</i>	1.160 $\pm$ 0.007	1.003 $\pm$ 0.019	0.814 $\pm$ 0.008	–	0.023
		Kar	0.238 $\pm$ 0.001	0.182 $\pm$ 0.002	0.140 $\pm$ 0.003	–	0.005
		<i>a/b</i>	3.030 $\pm$ 0.038	2.831 $\pm$ 0.040	2.720 $\pm$ 0.037	–	0.071
		Chl/Kar	4.869 $\pm$ 0.029	5.504 $\pm$ 0.036	5.812 $\pm$ 0.083	–	0.102
	Szczaw zwyczajny	Chl <i>a</i>	0.708 $\pm$ 0.009	0.649	0.573 $\pm$ 0.004	0.526 $\pm$ 0.003	0.008
		Chl <i>b</i>	0.230 $\pm$ 0.004	0.210	0.176 $\pm$ 0.002	0.183 $\pm$ 0.003	0.004
		Chl <i>a+b</i>	0.938 $\pm$ 0.013	0.859	0.749 $\pm$ 0.006	0.709 $\pm$ 0.005	0.012
		Kar	0.193 $\pm$ 0.002	0.169 $\pm$ 0.008	0.146 $\pm$ 0.002	0.147 $\pm$ 0.001	0.003
		<i>a/b</i>	3.073 $\pm$ 0.012	3.081	3.251 $\pm$ 0.027	2.872 $\pm$ 0.027	0.031
		Chl/Kar	4.859 $\pm$ 0.007	5.083 $\pm$ 0.023	5.134 $\pm$ 0.071	4.827 $\pm$ 0.010	0.058
	Komosa biała	Chl <i>a</i>	1.012 $\pm$ 0.005	0.916 $\pm$ 0.023	–	–	0.041
		Chl <i>b</i>	0.281 $\pm$ 0.003	0.275 $\pm$ 0.027	–	–	0.048
		Chl <i>a+b</i>	1.293 $\pm$ 0.008	1.192 $\pm$ 0.048	–	–	0.084
Kar		0.250	0.220 $\pm$ 0.009	–	–	0.015	
<i>a/b</i>		3.598 $\pm$ 0.020	3.345 $\pm$ 0.286	–	–	0.496	
Chl/Kar		5.175 $\pm$ 0.039	5.410 $\pm$ 0.008	–	–	0.062	

Chl *a* – chlorofil *a*; Chl *b* – chlorofil *b*; Chl *a+b* – chlorofil *a* + chlorofil *b*; Kar – karotenoidy; *a/b* – chlorofil *a*/chlorofil *b*; Chl/Kar – (chlorofil *a* + chlorofil *b*)/karotenoidy.

ków asymilacyjnych (Tabela 4). Wzrost wartości stosunku chlorofilu *a/b* może świadczyć o obronie rośliny przed zaistniałym stresem, natomiast spadek tej wartości dowodzić może, że stres oksydacyjny jest zbyt silny i następują zaburzenia w procesie fotosyntezy [27]. Potwierdzeniem tej hipotezy mogą być wartości stosunku chlorofilu całkowitego do karoteno-

idów. Początkowy wzrost zawartości karotenoidów w stosunku do poziomu chlorofilu niezbyt świadczy o próbie obrony rośliny przed zaistniałym stresem. Wiadomo jest bowiem, że karotenoidy to jeden z podstawowych zmiataaczy reaktywnych form tlenu (RFT), a głównym zadaniem tych barwników jest ochrona fotosystemów PSI i PSII [31,34–36]. Wzrost wartości

stosunku chlorofilu całkowitego do karotenoidów, stwierdzony w liściach chwastów głównie po zastosowaniu  $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ , świadczyć może o daleko idącym uszkodzeniu fotosystemów, a co za tym idzie o dużych zaburzeniach w procesie fotosyntezy, co prowadziło z kolei do istotnego ograniczenia tzw. produkcji pierwotnej roślin. Znajduje to odzwierciedlenie w obserwacjach dokonanych na podstawie wyglądu roślin komosy białej, żółtlicy drobnokwiatowej i szczawiu zwyczajnego oraz w wartościach inhibicji wzrostu tych roślin, a także zawartości suchej masy w liściach badanych chwastów.

#### 4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania dotyczące wpływu dwóch soli nieorganicznych – tetrafluoroboranu i heksafluorofosforanu amonu, zastosowanych w postaci oprysku liści trzech popularnych w Polsce gatunków chwastów: żółtlicy drobnokwiatowej, komosy białej i szczawiu zwyczajnego pozwalają stwierdzić, że są to związki wykazujące selektywne właściwości chwastobójcze. Związkiem wykazującym silniejsze właściwości chwastobójcze, niezależnie od gatunku chwastu na którym wykonany został oprysk, okazał się  $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ .  $[\text{NH}_4][\text{BF}_4]$  natomiast, wykazał silniejsze działanie w stosunku do roślin szczawiu zwyczajnego. Wpływ obydwu badanych związków nieorganicznych był silnie uzależniony od zastosowanego stężenia. Obserwacje dokonane na podstawie wyglądu roślin znalazły swoje potwierdzenie w zmianach zawartości suchej masy roślin oraz w spadku zawartości barwników asymilacyjnych w liściach żółtlicy drobnokwiatowej, komosy białej i szczawiu zwyczajnego.

Uzyskane w niniejszym eksperymencie wazonowym wyniki badań mogą pomóc w ochronie środowiska przyrodniczego przed zanieczyszczeniem go związkami chemicznymi, w tym solami nieorganicznymi. Uzyskane rezultaty mogą również być przydatne w ponownym zagospodarowaniu terenów zanieczyszczonych związkami zawierającymi aniony tetrafluoroboranowe i heksafluorofosforanowe, poprzez wprowadzenie na te tereny roślin odpornych na działanie tych związków chemicznych. Ponadto wyniki te mogą posłużyć w projektowaniu nowych związków wykazujących selektywne bądź totalne właściwości chwastobójcze, będących alternatywą dla stosowania konwencjonalnych środków ochrony roślin.

#### Literatura

- [1] H. Simsek, E. Baysal, H. Peker, *Constr. Build. Mater.*, **2010**, 24, 2279–2284. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.04.028
- [2] Hazardous substance fact sheet, New Jersey department of health and senior services, **2000**.
- [3] M.M. Woyski, W.J. Shenk, E.R. Pellon, *Inorg. Synth.*, **1950**, 3, 111–117.
- [4] R. Biczak, B. Pawłowska, P. Bałczewski, P. Rychter, *J. Hazard. Mater.*, **2014**, 274, 181–190. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.021
- [5] M. Cvjetko Bubalo, K. Hanousek, K. Radošević, V.G. Srček, T. Jakovljević, I. Radojčić Redovniković, *Ecotox. Environ. Saf.*, **2014**, 101, 116–123. http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.12.022
- [6] R. Biczak, B. Pawłowska, P. Bałczewski, B. Bachowska, B. Herman, *Ecol. Chem. Eng. A*, **2013**, 20, 621–630. doi: 10.2428/ecea.2013.20(06)057
- [7] W. Matuszkiewicz, *Przewodnik do oznaczania zbioro-*

*wisk roślinnych Polski*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, **2006**.

- [8] S.P. Choundhary, D.K. Sharma, *Int. J. Pharmacogn.*, **2014**, 1, 545–552. doi: 10.13040/IJPSR.0975-8232.IJP.1(9).545-52
- [9] A. Bazyłko, K. Boruc, J. Borzym, A.K. Kiss, *Phytoch. Lett.*, **2015**, 11, 394–398. http://dx.doi.org/10.1016/j.phytol.2014.11.005
- [10] J. Tauzon-Nartea, G. Savage, *Food Nutr. Sci.*, **2013**, 4, 838–843. doi: 10.4236/fns.2013.48109
- [11] A. Poonia, A. Upadhayay, *J. Food Sci. Technol.*, **2015**, 52, 3977–3985. doi: 10.1007/s13197-014-1553-x
- [12] J. Aper, B. De Cauwer, S. De Roo, M. Lourenço, V. Fievez, R. Bulcke, D. Reheul, *Weed Res.*, **2014**, 54, 169–177. doi: 10.1111/wre.12063
- [13] B. De Cauwer, R. Devos, S. Claerhout, R. Bulcke, D. Reheul, *Weed Res.*, **2014**, 54, 38–47. doi: 10.1111/wre.12055
- [14] R. Oren, K.S. Werk, N. Buchmann, R. Zimmermann, *Can. J. For. Res.*, **1993**, 23, 1187–1195.
- [15] I. Kowalska, *Rocz. AR Poznań*, **2004**, CCCLX, 105–110.
- [16] Ch.W. Cho, Y.Ch. Jeon, T.P.T. Pham, K. Vijayaraghavan, Y.S. Yun, *Ecotox. Environ. Saf.*, **2008**, 71, 166–171. doi: 10.1016/j.ecoenv.2007.07.001
- [17] B. Pawłowska, R. Biczak, P. Bałczewski, *Inż. i Ochr. Środ.*, **2013**, 16, 487–498.
- [18] R. Biczak, B. Pawłowska, J. Feder-Kubis, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**, 22, 11740–11754. doi: 10.1007/s11356-015-4327-8
- [19] H. Liu, S. Zhang, X. Hu, C. Chen, *Environ. Pollut.*, **2013**, 181, 242–249. doi: 10.1016/j.hazmat.2015.01.008
- [20] R. Biczak, B. Bachowska, P. Bałczewski, *Proc. ECOpole*, **2010**, 4, 105–113.
- [21] T. Liu, L. Zhu, J. Wang, J. Wang, H. Xie, *J. Hazard. Mater.*, **2015**, 285, 27–36. doi: 10.1016/j.hazmat.2014.11.028
- [22] R. Biczak, P. Bałczewski, B. Pawłowska, B. Bachowska, P. Rychter, *Ecol. Chem. Eng. S*, **2014**, 21, 281–295. doi: 10.2478/eces-2014-0022
- [23] A. Matusiak, J. Lewkowski, P. Rychter, R. Biczak, *J. Agric. Food Chem.*, **2013**, 61, 7673–7678. doi: 10.1021/jf402401z
- [24] E. Anjaneyulu, P. Surender Reddy, M. Srilakshmi Sunita, P.B. Kavi Kishor, B. Meriga, *J. Plant Physiol.*, **2014**, 171, 789–798. http://dx.doi.org/10.1016/j.jplph.2014.02.001
- [25] M. Rachoski, A. Gazquez, P. Calzadilla, R. Bezus, A. Rodriguez, O. Ruiz, A. Menendez, S. Maiale, *Acta Physiol. Plant.*, **2015**, 37, 117. doi: 10.1007/s11738-015-1865-0
- [26] R. Biczak, *J. Hazard. Matter.*, **2016**, 304, 173–185. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.10.055
- [27] B. Pawłowska, R. Biczak, *Chemosphere*, **2016**, 149, 24–33. doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.01.072
- [28] S. Yao, S. Chen, D. Xu, H. Lan, *Plant Growth Regul.*, **2010**, 60, 115–125. doi: 10.1007/s10725-009-9426-4
- [29] E. Stupnicka-Rodzynekiewicz, T. Dabkowska, A. Stokłosa, T. Hura, F. Dubert, A. Lepiarczyk, *J. Plant Dis. Prot.*, **2006**, special issue XX, 479–486.
- [30] J.M. Ma, L.L. Cai, B.J. Zhang, L.W. Hu, X.Y. Li, J.J. Wang, *Ecotox. Environ. Saf.*, **2010**, 73, 1465–1469. doi: 10.1016/j.ecoenv.2009.10.004
- [31] B. Zhang, X. Li, D. Chen, J. Wang, *Protoplasma*, **2013**, 250, 103–110. doi: 10.1007/s00709-012-0379-5
- [32] L.S. Wang, L. Wang, L. Wang, G. Wang, Z.H. Li, J.J. Wang, *Environ. Toxicol.*, **2009**, 24, 296–303. doi: 10.1002/tox.20435
- [33] A. Telesiński, M. Śnioszek, *Bromat. Chem. Toksykol.*, **2009**,



- 4, 1148–1154.
- [34] J. Chen, Q. Xiao, Ch. Wang, W.H. Wang, F.H. Wu, J. Chen, B.Y. He, Z. Zhu, Q.M. Ru, L.L. Zhang, H.L. Zheng, *Aquat. Bot.*, **2014**, *117*, 41–47. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aquabot.2014.04.004>
- [35] C. Arias-Baldrich, N. Bosch, D. Begines, A.B. Feria, J.A. Monreal, S. García-Mauriño, *J. Plant Physiol.*, **2015**, *183*, 121–129. doi: 10.1016/j.jplph.2015.05.016
- [36] Z. Gengmao, H. Yu, S. Xing, L. Shihui, S. Quanmei, W. Changhai, *Ind. Crops Prod.*, **2015**, *64*, 175–181. doi: 10.1016/j.indcrop.2014.10.058