

# 离子液体对高等植物的毒性 及其生物降解性研究综述

杨艺晓, 赵继红, 张宏忠

(郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:** 离子液体作为新型绿色溶剂存在一定的毒性, 降解不完全将对环境造成巨大的危害. 关于离子液体对高等植物的毒性方面的研究主要集中在其对植物种子发芽率和幼苗生长的影响 2 个方面. 常见的咪唑或者吡啶类的离子液体的生物降解性都不理想; 氨基酸离子液体由于具有生物降解性、低毒性及高生物相容性而成为新型离子液体的开发方向. 深入研究吡啶类、季铵盐、季磷盐等离子液体对高等植物的毒性, 探究离子液体对植物生命周期的影响, 设计易生物降解的离子液体, 通过基因工程等筛选出能够降解离子液体的优势微生物, 构建全面的离子液体毒性和生物降解性的构效关系模型等, 将是今后要加强的研究内容.

**关键词:** 离子液体; 高等植物毒性; 生物降解性

**中图分类号:** R994.6 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.2095-476X.2013.06.009

## Review of higher plant toxicity and biodegradation of ionic liquid

YANG Yi-xiao, ZHAO Ji-hong, ZHANG Hong-zhong

(College of Material and Chemical Engineering Zhengzhou University of Light Industry Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** As the green solvent, ionic liquids have certain toxicity, and its incompleated degradation will cause huge damage to the environment. The study of ionic liquids toxicity to the higher plants focused on its impact on seed germination and seedling growth. The biodegradability of imidazole and pyridine ionic liquids are not ideal; amino ionic liquids with biodegradability, low toxicity and high biocompatibility will become new research direction. Exploring the impact of ionic liquids on plant life cycle, designing readily biodegradable ionic liquids, screening dominant bacteria that have high degrading effect to ionic liquids through genetic engineering and building a comprehensive QSAR models of ionic liquid toxicity and biodegradability, will be the main studies in the future.

**Key words:** ionic liquid; higher plant toxicity; biodegradation

## 0 引言

离子液体 IL(ionic liquid)是指液态的离子化合

物,一般由体积较大的有机阳离子与无机或有机阴离子构成,大多在室温下呈液体状态,所以又叫低温熔融盐<sup>[1-2]</sup>. 离子液体与传统的有机溶剂相比具

收稿日期: 2012 - 12 - 21; 修回日期: 2013 - 07 - 31

基金项目: 郑州轻工业学院大学生科技创新项目(2013)

作者简介: 杨艺晓(1988—),女,河南省汝州市人,郑州轻工业学院硕士研究生,主要研究方向为水处理.

通信作者: 张宏忠(1968—),男,河南省新乡市人,郑州轻工业学院教授,主要研究方向为水处理.

有一系列突出的优点:熔点低、热稳定性高、化学稳定性高、几乎无蒸汽压、电化学窗口大及良好的可设计性等<sup>[3]</sup>。它能有效避免传统有机溶剂所造成的严重环境问题、健康问题、安全以及设备腐蚀问题等,从而在有机合成、萃取分离、电化学、纳米材料、清洁燃料生产、环境科学等方面得到了广泛的应用。

随着研究和应用的不断深入,人们逐渐认识到离子液体作为新型绿色溶剂的缺点,即离子液体具有毒性。近年来,离子液体毒性的研究引起了国内外科研工作者的广泛关注<sup>[4-7]</sup>。离子液体最终可能有一部分流失到环境中从而污染环境,由于其具有较高的化学稳定性,会以持久污染物形式通过水循环或其他途径进入农业生态系统。另外,很多研究者认为,离子液体的生物降解性是从环境中消除有害化合物的重要过程,是通过化合物进行环境安全性评价的一个重要指标<sup>[8]</sup>。鉴于此,本文将分别从离子液体对高等植物的毒性和其生物降解性2个方面进行综述分析。

## 1 离子液体对高等植物的毒性

离子液体一旦作为工业溶剂大规模使用,不可避免地流失和废弃就会对环境中的生物体产生危害<sup>[9]</sup>。相关研究表明,离子液体对微生物、藻类、动物等均有不同程度的毒性<sup>[10-13]</sup>,而离子液体对高等植物的毒性的研究则相对较少。

目前,离子液体对高等植物的毒性研究主要集中在其对植物种子发芽率的影响及对幼苗生长的影响2个方面。刘萍等<sup>[14]</sup>的研究结果表明,1-辛基-3-甲基咪唑溴化盐( $[C_8mim]Br$ )的暴露导致小麦种子发芽势、发芽率和淀粉酶活力显著降低;同时根长、芽长、根活力、叶片中的叶绿素和类胡萝卜素含量也显著下降。另外,处理组幼苗叶片中超氧负离子产生速率和丙二醛含量均高于对照,差异为显著或极显著水平。 $[C_8mim]Br$ 对小麦种子的抑制效应具有典型的剂量依赖型特点。该课题组还研究了 $[C_8mim]Br$ 对小麦幼苗的超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化物酶(POD)、抗坏血酸过氧化物酶(APX)及干重等的影响,结果表明,随着处理浓度的增加,各种过氧化物酶的活性降低,幼苗的干重减少, $[C_8mim]Br$ 对小麦具有明显的毒性效应<sup>[15]</sup>。

为了探究离子液体对植物可能造成的伤害,陈忠林等<sup>[16]</sup>采用在种子萌发期直接胁迫的方法,研究

了1-甲基-3-乙基-咪唑缬氨酸盐( $[C_2mim][Val]$ )对小麦幼苗及叶片保护酶的影响,得出了与文献[14]相似的结论,而 $[C_2mim][Val]$ 的亲水性和亲脂性可能是其对植物存在潜在毒性的2个主要原因。L. S. Wang等<sup>[17]</sup>研究了1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐( $[C_4mim]BF_4$ )对小麦幼苗的影响。当 $[C_4mim]BF_4$ 浓度为4.4 mmol/L时小麦的发芽率为38%,同时小麦幼苗的根长和芽长随着 $[C_4mim]BF_4$ 浓度的增加而减少,特别当 $[C_4mim]BF_4$ 浓度超过1.8 mmol/L时小麦发芽种子的淀粉酶的活性显著降低,从而得出了 $[C_4mim]BF_4$ 浓度 $>0.9$  mmol/L时对小麦幼苗具有毒害作用的结论。Y. Du等<sup>[18]</sup>研究了1-丁基-3-甲基咪唑氯盐( $[C_4mim]Cl$ )对水稻幼苗的毒性,结果表明,水稻幼苗的根长和茎长均随该离子液体浓度的增加而减小,各种过氧化物酶的活性也明显低于对照组,丙二醛的含量最高可达对照组的155.9%。

以上研究只是针对一种离子液体对植物的毒性,而B. Jastorff等<sup>[7]</sup>研究了2种咪唑类离子液体1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐( $[BMIM][BF_4]$ )和1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐( $[OMIM][BF_4]$ )对独行菜的毒性,结果表明其毒性随取代烷基链长度的增加而增加。S. Studzińska等<sup>[19]</sup>则研究了3种咪唑类离子液体对独行菜的毒性,得到了随着离子液体疏水性的减少幼苗增长程度增大,且离子液体阳离子的亲油性与其毒性线性相关的结论,为将来预测咪唑类离子液体的毒性提供了一定的参考价值。M. Matzke等<sup>[20]</sup>研究了咪唑类离子液体多种阴离子对普通小麦在含有不同金属矿物的黏土中的生长影响,结果表明, $Tf_2N^-$ 阴离子的毒性最强, $[BMIM]Tf_2N^-$ 的加入会导致土壤对植物抑制作用增加。

杨芬芬等<sup>[21]</sup>研究了5种离子液体对白菜、黄瓜、玉米3种植物发芽及生长状况的影响。结果表明:离子液体对白菜、玉米、黄瓜均具有一定的毒害作用,且随着离子液体浓度和作用时间的增加而增加;就种子发芽这一生态毒理指标而言,不同作物对离子液体毒性敏感次序为黄瓜 $>$ 玉米 $>$ 白菜;以卤素为阴离子的烷基咪唑类离子液体 $[EMIM]Br$ 和 $[BMIM]Cl$ 比以烷基硫酸酯和烷基磷酸酯为阴离子的同类离子液体的毒性高。这种毒性顺序可能与卤素离子对细胞膜较强的穿透能力和由于离子液体的稳定所造成的阴阳“离子对”的共迁移有关。

## 2 离子液体生物降解性

离子液体的稳定性会随其阴、阳离子的变化有很大的不同,例如,有的离子液体耐大剂量的核辐射,有的离子液体在酸性条件下会分解,而氯铝酸离子液体遇水则会立即分解.如果在工业应用时有一部分离子液体排放到环境中,其自然降解程度就成为是否对环境友好的一个重要参数<sup>[22]</sup>.

许多研究者对常见的咪唑类或者吡啶类的离子液体的生物降解性的进行了研究. M. T. Garcia等<sup>[23]</sup>采用封闭瓶实验法研究了咪唑类离子液体的生物降解性.实验28 d后发现生物可降解性基本为0. M. Stasiewicz等<sup>[24]</sup>采用同样方法测定了1-烷基甲基-3-羟基吡啶阳离子,邻磺酰苯甲酰亚胺、糖精、氯等阴离子离子液体的生物降解性(28 d测定降解率).当碳原子为4—11时,该类吡啶类离子液体的生物降解性随着碳原子链的增长而增大,但总体上无一定规律可言,当1位取代烷基碳原子数为11时,降解率最大(72.2%),其他离子液体的生物降解率都<50%.虽然K. M. Docherty等<sup>[25]</sup>的研究证明了吡啶类离子液体比咪唑类离子液体更容易生物降解,但是文献[26—30]的研究表明,常见的咪唑或者吡啶类的离子液体的生物降解性都不理想.

离子液体的稳定性使得人们必须考虑在完全利用了离子液体之后,如何更好地处理它,这便对设计制造出易生物降解的离子液体有着越来越迫切的要求<sup>[31]</sup>.戴宁等<sup>[32]</sup>参考并改善表面活性剂生物降解性的实验,在支链上添加酯基来改善离子液体的生物降解性.方东等<sup>[33]</sup>设计并合成了含开链季铵阳离子的N,N-二甲基-N-十二烷基-N-磺酸丙基硫酸氢铵盐([DMDAPS]·[HSO<sub>4</sub>])离子液体,作为催化剂重复使用9次后其催化活性无明显变化,对该离子液体采用活性污泥法进行生物降解实验,COD去除率为88.8%~90.0%.

氨基酸是一种无毒的天然产物,由于其既含有氨基又含有羧基,因此既可作为离子液体的阴离子又可作为其阳离子.氨基酸离子液体由于具有手性、生物降解性、低毒性及高生物相容性已成为新型离子液体的研究开发方向<sup>[34]</sup>.最近,S. Pavlovica等<sup>[35]</sup>合成的2-乙羟基氨基乳酸离子液体易生物降解且几乎没有毒性,生物降解率都在60%以上,最高可达95%,作为溶剂和催化剂至少可以重复利

用20次,是一类绿色的离子液体.针对国内外氨基酸离子液体的研究进展状况,吴阳等<sup>[36]</sup>综述了氨基酸离子液体具有生物可再生及生物可降解并且生产成本低的特点,表明其在工业及应用领域发展的机遇和潜力是无比深远的,而且正在迎来新的突破.

## 3 结论与展望

离子液体具有巨大的潜在工业应用价值,毒性及降解性的研究已经成为制约其大规模应用的瓶颈.目前,对离子液体的毒性研究多集中于其对微生物、藻类、动物等的毒性,而其对高等植物的毒性研究相对较少,并且离子液体对高等植物的研究多是某种咪唑类物质对1种植物种子的毒性.通过对离子液体生物降解性的研究发现,吡啶类离子液体要比咪唑类离子液体较易生物降解.然而,常见离子液体的生物降解性却并不理想,有的研究者开始考虑合成一些容易生物降解的离子液体,如加入酯基、酰胺基等,并取得了不错的效果.通过离子液体对高等植物的毒性和生物降解性的研究,可为环境影响评价提供一定参考,同时也为离子液体的工业化应用打下了基础.

根据以上情况提出以下建议:1)系统深入地研究离子液体对植物生命周期的影响;2)研究吡啶类、季铵盐、季磷盐等离子液体对高等植物的毒性;3)设计易生物降解离子液体;4)通过微生物筛选、基因工程等筛选出能够降解离子液体的优势微生物;5)建立离子液体生物毒性和降解性的构效关系模型.

### 参考文献:

- [1] Matsumoto H, Yanagida M, Tanimoto K, et al. Highly conductive room temperature molten salts based on small trimethylalkylammonium cations and bis (trifluoromethylsulfonyl) imide [J]. *Chemistry Letters* 2000 29(8):922.
- [2] Seddon K R. Ionic liquids for clean technology [J]. *J Chem Tech Biotechnol* 1997 68:351.
- [3] 李汝雄. 绿色溶剂——离子液体的合成与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社 2004.
- [4] 柯明, 周爱国, 宋昭峥, 等. 离子液体的毒性 [J]. *化学进展* 2007 19(5):671.
- [5] Bernot R J, Brueseke M A, Evans-white M A, et al. Acute and chronic toxicity of imidazolium-based ionic liquids on *Daphnia magna* [J]. *Environ Toxicol Chem* 2005 24(1):87.
- [6] Pretti C, Chiappe C, Pieraccini D, et al. Acute toxicity of

- ionic liquids to the zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Green Chem* 2006(8):238.
- [7] Jastorff B, Molter K, Behrend P, et al. Progress in evaluation of risk potential of ionic liquids—basis for an eco-design of sustainable products [J]. *Green Chem*, 2005(7):362.
- [8] 张锁江,徐春明,吕兴梅,等. 离子液体与绿色化学[M]. 北京:科学出版社,2009.
- [9] 吴波,张玉梅,王华平. 离子液体的安全性研究进展[J]. *化工进展* 2008 27(6):814.
- [10] Docherty K M, Kulpa C F. Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids [J]. *Green Chem* 2005(7):185.
- [11] 李俊峰,胡翔,李春喜,等. 咪唑类 ILs 对天然水体中斜生栅藻的毒性效应[J]. *环境科学与技术* 2010 33(3):37.
- [12] Fatemi M H, Izadiyan P. Cytotoxicity estimation of ionic liquids based on their effective structural features [J]. *Chemosphere* 2011 84:553.
- [13] 卢珩俊,陆胤,徐冬梅,等. 咪唑类离子液体系列对卤虫的急性毒性研究[J]. *中国环境科学* 2011 31(3):454.
- [14] 刘萍,孙莉萍,刘海英,等. 离子液体 1-辛基-3-甲基咪唑溴化盐对小麦种子萌发与幼苗生长的影响[J]. *农业环境科学学报* 2008 27(2):425.
- [15] Liu P, Ding Y F, Liu H Y, et al. Toxic effects of 1-methyl-3-octylimidazolium bromide on the wheat seedlings [J]. *Journal of Environmental Sciences* 2010 22(12):1974.
- [16] 陈忠林,王洋,关伟,等. 离子液体 [C<sub>2</sub>mim][Val] 对小麦幼苗生长及生理特性的影响[J]. *农业环境科学学报* 2011 30(8):1508.
- [17] Wang L S, Wang L, Wang L, et al. Effect of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate on the wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings [J]. *Environmental Toxicology* 2009 24(3):296.
- [18] Du Y, Lu Q L, Duan L, et al. Effects of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid on the growth of rice seedlings [C]//Remote Sensing Environment and Transportation Engineering (RSETE), Nanjing: IEEE, 2011.
- [19] Studzińska S, Buszewski B. Study of toxicity of imidazolium ionic liquids to watercress (*Lepidium sativum* L.) [J]. *Anal Bioanal Chem* 2009 393:983.
- [20] Matzke M, Stoite S, Aming J, et al. Ionic liquids in soils: effects of different anion species of imidazolium based ionic liquids on wheat (*Triticum aestivum*) as affected by different clay minerals and clay concentrations [J]. *Ecotoxicology* 2009 18(2):197.
- [21] 杨芬芬,孟洪,李春喜,等. 离子液体对三种农作物发芽和生长的毒性研究[J]. *环境工程学报* 2009(4):751.
- [22] 张星辰,刘宝友,刘会茹,等. 离子液体——从理论基础到研究进展[M]. 北京:化学工业出版社,2008.
- [23] Garcia M T, Gathergood N, Scammells P J. Biodegradable ionic liquids (Part II): Effect of the anion and toxicology [J]. *Green Chem* 2005(7):9.
- [24] Stasiewicz M, Mulkiwicz E, Tomczak-Wandzel R, et al. Assessing toxicity and biodegradation of novel, environmentally benign ionic liquids (1-alkoxymethyl-3-hydroxypyridinium chloride, saccharinate and acesulfamates) on cellular and molecular level [J]. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2008(71):157.
- [25] Docherty K M, Dixon J K, Kulpa J C F. Biodegradability of imidazolium and pyridinium ionic liquids by an activated sludge microbial community [J]. *Biodegradation*, 2007 18:481.
- [26] Wells A S, Coombe V T. On the fresh water ecotoxicity and biodegradation properties of some common ionic liquids [J]. *Org Process Res Dev* 2006(10):794.
- [27] 常睿. 咪唑类及吡啶类离子液体降解性的研究[D]. 北京:北京化工大学,2010.
- [28] Docherty K M, Joyce M V, Kulacki K J, et al. Microbial biodegradation and metabolite toxicity of three pyridinium-based cation ionic liquids [J]. *Green Chem*, 2010(12):701.
- [29] Zhang C, Wang H, Malhotra S V, et al. Biodegradation of pyridinium-based ionic liquids by an axenic culture of soil *Corynebacteria* [J]. *Green Chem* 2010(12):851.
- [30] Quijano G, Couvert A, Amrane A, et al. Toxicity and biodegradability of ionic liquids: New perspectives towards whole-cell biotechnological applications [J]. *Chemical Engineering Journal* 2011 174:27.
- [31] 刘宝友,何文杰,陈金. 离子液体生物毒性及可生物降解离子液体设计的研究进展[J]. *河北工业科技*, 2008 25(2):112.
- [32] 戴宁,张凤君,陈继,等. 离子液体 [omim][PF<sub>6</sub>] 的生物降解性研究[J]. *环境科学* 2009 30(2):480.
- [33] 方东,曹少庭,费正皓,等. 降解性离子液体催化的 Mannich 反应[J]. *含能材料* 2009 17(4):404.
- [34] 陈志刚,宗敏华,顾振新. 离子液体毒性、生物降解性及绿色离子液体的设计与合成[J]. *有机化学* 2009, 29(5):672.
- [35] Pavlovica S, Zicmanis A, Gzibovska E, et al. (2-Hydroxyethyl) ammonium lactates—highly biodegradable and essentially non-toxic ionic liquids [J]. *Green and Sustainable Chemistry* 2011(1):103.
- [36] 吴阳,张甜甜,宋溪明. 氨基酸离子液体研究进展[J]. *渤海大学学报:自然科学版* 2008 29(1):1.