

Słowa kluczowe: anionowe i niejonowe surfaktanty, środowisko glebowe, wzrost korzeni

Ewa LIWARSKA-BIZUKOJC\*

## INHIBICJA WZROSTU KORZENI ROŚLIN PRZEZ ANIONOWE I NIEJONOWE SUBSTANCJE POWIERZCHNIOWO CZYNNY

Celem niniejszej pracy jest porównanie toksyczności pięciu różnych substancji powierzchniowo czynnych (SPC) wobec roślin w środowisku glebowym. Pierwsza część pracy zawiera krótki przegląd literatury podsumowujący i porównujący wyniki dotychczasowych badań nad toksycznością anionowych i niejonowych SPC w środowisku glebowym. W drugiej części pracy przedstawiono i przedyskutowano własne wyniki badań nad toksycznością pięciu SPC reprezentujących najczęściej stosowane obecnie grupy surfaktantów wobec czterech roślin. Biorąc pod uwagę obowiązujące obecnie kryteria, uzyskane wyniki badań wskazują, że żaden z badanych surfaktantów nie jest jednoznacznie toksyczny, czy nawet szkodliwy wobec roślin żyjących w środowisku glebowym. Dwie spośród badanych pięciu SPC, a mianowicie dodecylosiarczan sodu i alkilobenzenosulfonian sodu mogą być sklasyfikowane jako szkodliwe wobec niektórych gatunków roślin. Wśród testowanych roślin gorczyca biała (*Sinapsis alba*) okazała się być najbardziej wrażliwa na obecność syntetycznych surfaktantów w glebie.

### 1. WSTĘP

Substancje powierzchniowo czynne (SPC) mogą przedostawać się do gleby różnymi drogami. Mogą tam trafiać wraz z pestycydami, w skład których wchodzi, lub też wraz z nieoczyszczonymi ściekami. Jednak najczęściej obecność SPC w glebie wiąże się z nawozowym wykorzystaniem osadów ściekowych. Szacuje się, że w Europie około 40% osadów ściekowych jest stosowanych jako nawóz [3,8,14]. Stężenie niektórych, zwłaszcza tych o charakterze bardziej hydrofobowym, SPC w osadach ściekowych jest bardzo wysokie. I tak, np. stężenie liniowych alkilobenzenosulfonianów (LAS) w osadach ściekowych może wynosić od 100 mg kg<sup>-1</sup> do nawet 30 g kg<sup>-1</sup> [14]. Natomiast stężenie nonylofenoli polietoksyloowanych (NPE) według danych literaturowych zmienia się od poniżej 1 mg kg<sup>-1</sup> do 500 mg kg<sup>-1</sup>, a alkoholi polietoksyloowanych (AE) od 10 do 190 mg kg<sup>-1</sup> [14,15].

---

\* Politechnika Łódzka, Katedra Inżynierii Środowiska, al. Politechniki 6, 90-924 Łódź, e-mail: ewa.liwarska-bizukojc@p.lodz.pl

Cserhati i in. stwierdzili, że czas połowicznego rozpadu LAS w glebie zależy od pory roku i wynosi od 5 do 25 dni latem oraz od 68 do 117 dni zimą [4]. Biodegradacja AE w glebach w zakresie od 40 do 70% zachodzi przeciętnie w okresie 32–38 dni [10]. W niniejszej pracy skupiono się na anionowych i niejonowych substancjach powierzchniowo czynnych, gdyż stanowią one sumarycznie około 90% wszystkich zużywanych w Europie SPC [14]. Badania dotyczące toksycznego wpływu anionowych surfaktantów (ASPC) i niejonowych surfaktantów (NSPC) na środowisko, jak również losu tych SPC w środowisku przyrodniczym, były intensywnie prowadzone w ostatnich trzech dekadach [5,11,13,16]. Prace te dotyczą głównie ekotoksyczności SPC w środowisku wodnym. Natomiast opublikowanych wyników badań dotyczących ekotoksyczności SPC w środowisku glebowym jest stosunkowo niewiele. Kloepper-Sams i in. zauważają, że przeprowadzenie glebowych testów fitotoksyczności jest bardziej pracochłonne i trudniejsze niż ma to miejsce w przypadku środowiska wodnego [9].

Tab. 1. Wpływ ASPC i NSPC oraz produktów ich rozkładu na wzrost roślin w środowisku glebowym; przegląd danych literaturowych

SPC	Testowana roślina	Mierzona wielkość	Wskaźnik ekotoksyczności	Wartość mg kg <sup>-1</sup>	Źródło
LAS		długość korzeni	EC50-14d EC10-14d	300 50	[6]
<i>Avena sativa</i>					
LAS	<i>Sinapsis alba</i>	długość korzeni	EC50-14d EC10-14d	300 200	[6]
LAS	<i>Galinsoga parviflora</i>	długość korzeni	EC50-14d	96	[12]
LAS	rośliny łądowe	długość korzeni	EC50-14d	100-1000	[6]
LAS	rośliny łądowe	długość korzeni	NOEC	16-27	[9]
AE	<i>Hordeum vulgare</i>	masa korzeni	IC30	100	[10]
Nonylofenole	<i>Triticum aestivum</i>	zdolność do kiełkowania	do EC50-7d/14d	100-500	[1]
Nonylofenole	<i>Chenopodium quinoa</i>	zdolność do kiełkowania	do EC50-7d/14d	10-50	[1]
Nonylofenole	<i>Lupinus polyphyllus</i>	zdolność do kiełkowania	do EC50-7d/14d	>1000	[1]

W tabeli 1 przedstawiono przegląd danych literaturowych dotyczących fitotoksyczności SPC. Są to wyniki testów przeprowadzonych w środowisku glebowym. Przedstawiony powyżej przegląd pokazuje, że najczęściej badaną grupą SPC spośród ASPC i NSPC były liniowe alkilobenzenosulfoniary. Sporo miejsca w dotychczasowych badaniach poświęcono nonylofenolom (NP), które są produktami rozkładu alkilofenoli polietoksyloowanych. Zainteresowanie nonylofenolami wynika głównie z racji tego, że zaliczane są one do modulatorów hormonalnych.

Renaud i in. w oparciu o dane literaturowe, w tym m.in. prace Carbonella i in. [2], proponują następujący system klasyfikacji ekotoksyczności substancji chemicznych w

środowisku glebowym [17]: stężenie efektywne EC50 poniżej 1 mg kg<sup>-1</sup> bardzo toksyczne, od 1 do 10 mg kg<sup>-1</sup> toksyczne, od 10 do 100 mg kg<sup>-1</sup> szkodliwe i powyżej 100 mg kg<sup>-1</sup> nieklasyfikowane.

W niniejszej pracy poddano badaniom trzy anionowe i dwa niejonowe surfaktanty należące do najczęściej stosowanych w ostatnich latach grup SPC. Głównym jej celem jest porównanie ekotoksyczności pięciu różnych SPC wobec roślin w środowisku glebowym. Porównania tego dokonano na podstawie oceny wpływu SPC na wzrost korzeni wybranych roślin testowych.

## 2. MATERIAŁY I METODY

### 2.1. BADANE SPC

Obiekt badań stanowiły następujące ASPC:

- A1 – dodecylosiarczan sodu C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>OSO<sub>3</sub>Na należący do alkilosiarczanów (AS)
- A2 – alkilobenzenosulfonian sodu C<sub>10-13</sub>H<sub>21-27</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na należący do liniowych alkilobenzenosulfonianów (LAS)
- A3 – alkilooksyetylenosiarczan sodu C<sub>12-14</sub>H<sub>25-29</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Na należący do alkilosiarczanów polietoksyloowanych (AES).

Spośród NSPC badaniom poddano dwa surfaktanty:

- N1 – alkohol polietoksylowany o średniej liczbie grup etoksylowych równej 10 i o wzorze chemicznym C<sub>12-14</sub>H<sub>25-29</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O))<sub>10</sub>H reprezentujący alkohole polietoksylowane (AE)
- N2 – nonylofenol polietoksylowany o średniej liczbie grup etylenowych równej 7 i o wzorze chemicznym C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O))<sub>7</sub>H reprezentujący alkilofenole polietoksylowane (APE).

Badane SPC zostały wyprodukowane przez PCC „Rokita” SA w Brzegu Dolnym, z wyjątkiem A1 zakupionego w POCh-u jako odczynnik czysty do analizy.

### 2.2. TESTY FITOTOKSYCZNOŚCI

Testy fitotoksyczności przeprowadzono zgodnie z procedurą zawartą w normie ISO 11269-1 [7]. Oceniano wpływ pięciu badanych SPC na wzrost korzeni u czterech roślin. Były to dwie rośliny jednoliścienne: żyto (*Secale cereale*) i pszenica (*Triticum aestivum*) i dwie dwuliścienne: gorczyca biała (*Sinapsis alba*) i rzeżucha (*Lepidium sativum*). Matrycę glebową stanowił przygotowany zgodnie z normą ISO 11269-1 piasek kwarcowy. Piasek był nawilżany roztworami wodnymi SPC o odpowiednich stężeniach. Badania przeprowadzono w zakresie stężeń SPC w glebie od 0,1 do 100 mg kg<sup>-1</sup> w przeliczeniu na substancję czynną. Nasiona roślin zastosowanych w testach pochodziły ze sklepów ogrodniczych, stąd też konieczne było sprawdzenie ich zdolności do kiełkowania. Po stwierdzeniu wystarczającej zdolności do

kiełkowania nasiona można było użyć we właściwych testach. Testy przeprowadzono w temperaturze  $20\pm 1^{\circ}\text{C}$  przez okres 7 dni (12 h światło/12 h ciemność). Testy przeprowadzono w czterech powtórzeniach dla każdego stężenia każdego surfaktanta oraz w pięciu powtórzeniach dla kontroli. Na podstawie wyników testów oszacowano wartości stężenia efektywnego EC50-7d.

### 3. WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

W tabeli 2 zebrano wyznaczone wartości stężeń EC50-7d wraz z oszacowanymi przedziałami ufności (przyjęto poziom istotności 0,05). Wartości EC50 wyznaczone w tej pracy różnią się między sobą i obejmują trzy rzędy wielkości. Wynoszą od 21 do ponad 1000  $\text{mg kg}^{-1}$ .

Tab. 2. Porównanie wartości EC50-7d wyznaczonych dla pięciu badanych SPC w testach fitotoksyczności przeprowadzonych w środowisku glebowym.

SPC	EC50 ( $\text{mg kg}^{-1}$ )			
	<i>Lepidium sativum</i>	<i>Sinapsis alba</i>	<i>Secale cereale</i>	<i>Triticum aestivum</i>
A1	89±21	78±29	667±307	592±236
A2	39±6.5	21±4.8	169±49	254±70
A3	121±29	103±10	>1000	>1000
N1	174±45	148±84	>1000	616±147
N2	460±120	292±131	225±62	308±83

Na podstawie oszacowanych wartości EC50 można stwierdzić, że ASPC i NSPC silniej oddziałują na wzrost korzeni tzw. roślin szybko rosnących, takich jak rzeżucha, czy gorczyca niż zbóż. Stężenia efektywne EC50 wyznaczone w testach fitotoksyczności względem *Secale cereale* i *Triticum aestivum* wynoszą powyżej 100  $\text{mg kg}^{-1}$ , niezależnie od tego, który z surfaktantów był badany. Oznacza to, że żaden z badanych surfaktantów według kryteriów ekotoksyczności zaproponowanych przez Carbonella i in. nie jest ani toksyczny ani nawet szkodliwy względem badanych roślin [2]. Bokern i Harms oszacowali wartości EC50 dla nonylofenoli w testach fitotoksyczności przeprowadzonych względem zbóż *Triticum aestivum* i *Hordeum vulgare* [1]. Znajdowały się one na podobnym poziomie jak wartości EC50 oszacowane w tej pracy dla nonylofenolu polietoksylowanego (N2) i wynosiły od 100 do 500  $\text{mg kg}^{-1}$  (porównaj dane z tab. 1 i tab. 2) [1].

Oddziaływanie zarówno ASPC, jak i NSPC na wzrost korzeni roślin dwuliściennych jest silniejsze, a wartości EC50 oszacowane w testach z udziałem tych roślin wynoszą od 21 do 460  $\text{mg kg}^{-1}$ , w zależności od testowanego surfaktanta. Dwa spośród pięciu testowanych surfaktantów, a mianowicie dodecylosiarczan sodu (A1) i alkilobenzenosulfonian sodu (A2), mogą być sklasyfikowane jako szkodliwe według wspomnianych powyżej kryteriów ekotoksyczności substancji chemicznych w środowisku glebowym. Wartość EC50 wyznaczona przez Kloepper-Samsa i in. dla

LAS w testach fitotoksyczności względem dwóch roślin dwuliściennych *Sinapsis alba* i *Avena sativa* była jednakowa i wynosiła 50 mg kg<sup>-1</sup> [9]. Wartość ta jest co prawda około dwóch razy wyższa niż wyznaczona w tej pracy dla LAS wobec *Sinapsis alba*, ale rząd wielkości EC50 w obydwu przypadkach pozostaje ten sam. Wśród danych literaturowych zestawionych w tabeli 1 można też znaleźć znacznie wyższe wartości EC50 dla LAS świadczące o tym, że obecność tego surfaktanta w glebie nie powinna mieć szkodliwego wpływu na rośliny.

#### 4. PODSUMOWANIE

Na podstawie uzyskanych wyników testów fitotoksyczności trudno wskazać jednoznacznie, czy któraś z badanych substancji powierzchniowo czynnych ma toksyczny, czy choćby szkodliwy wpływ na wzrost korzeni roślin żyjących w środowisku glebowym. Można jedynie stwierdzić, że badane ASPC i NSPC silniej oddziałują na wzrost korzeni roślin dwuliściennych niż jednoliściennych. Świadczą o tym nie tylko przeprowadzone w tej pracy badania, ale także inne dostępne dane literaturowe. Najbardziej wrażliwa na działanie ASPC i NSPC spośród czterech badanych roślin okazała się gorczyca biała (*Sinapsis alba*). Natomiast jako szkodliwe wobec roślin dwuliściennych mogą zostać sklasyfikowane dwa anionowe surfaktanty, to jest dodecylosiarczan sodu i alkilobenzenosulfonian sodu.

#### LITERATURA

- [1] Bokern M., Harms H.H. 1997. *Toxicity and metabolism of 4-n-nonylphenol in cell suspension cultures of different plant species*. Environ. Sci. Technol., 31/7: 1849-1854.
- [2] Carbonell G., Aycart M., Callaba A., Escobar V., Fresno A., Pablos M.V., Palma A., Ramos C., Santiago D., Terazona J.V., Vega M.M. 1997. *Environmental hazard classification criteria for chemical substances: an integrated classification approach to identify the danger of chemical substances to terrestrial ecosystems. Development of specific criteria*. Ministerio de Medio Ambiente, Centro de Publicaciones, Spain
- [3] Carlsen L., Metzon M.B., Kjelsmark J. 2002. *Linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in the terrestrial environment*. Sci. Tot. Env., 290: 225-230.
- [4] Cserhádi T., Forgács E., Oros G. 2002. *Biological activity and environmental impact of anionic surfactants*. Env. Int., 28: 337-348.
- [5] Dirilgen N., Ince N. 1995. *Inhibition effect of the anionic surfactant SDS on duckweed, Lemna minor with considerations of growth and accumulation*. Chemosphere, 31/9: 4185-4196.
- [6] Günther P., Pestemer W. 1990. *Phytotoxicity of surfactants to higher plants*. In: Hall J.E., Sauerbeck D.E., Hermitte P.L. (eds.) *Effects of Organic Contaminants in Sewage Sludge on Soil Fertility, Plants and Animals*. Office for Official Publications of the European Communities, Brussels, Belgium, 103-111.
- [7] International Organisation for Standardisation ISO. 1995. *Soil quality-determination of the effects of pollutants on soil flora. Part I: Method for the measurement of inhibition of root growth*, 1<sup>st</sup> ed., ISO 11269-1.

- [8] Jensen J., Løkke H., Holmstrup M., Krogh P.H., Elsgaard L. 2001. *Effects and risk assessment of linear alkylbenzene sulfonates in agricultural soil. Probabilistic risk assessment of linear alkylbenzene sulfonates in sludge-amended soils.* Environ. Toxicol. Chem., 20: 1690-1697.
- [9] Klopper-Sams P., Torfs F., Feijtel T., Gooch J. 1996. *Effects assessments for surfactants in sludge-amended soils: a literature review and perspectives for terrestrial risk assessment.* Sci. Tot. Env., 185: 171-185.
- [10] Krogh K.A., Halling-Sørensen B., Mogensen B.B., Vejrup K.V. 2003. *Environmental properties and effects of nonionic surfactant adjuvants in pesticides: a review.* Chemosphere, 50: 871-901.
- [11] Lewis M.A., Suprenant D. 1983. *Comparative acute toxicities of surfactants to aquatic invertebrates.* Ecotoxicol. Environ. Safety, 7: 313-322.
- [12] Marschner A. 1992. *Phytoxizitätsuntersuchungen mit zwei anionischen Detergenten und einem Herbizid (Atrazin).* Schriftenr. Ver. Wasser Boden Lufthygiene, 89: 459-483.
- [13] Morrall D.D., Belanger S.E., Dunphy J.C. 2003. *Acute and chronic aquatic toxicity structure activity relationships for alcohol ethoxylates.* Ecotoxicol. Environ. Safety, 56: 381-389.
- [14] Petrovic M., Barceló D. 2000. *Determination of anionic and nonionic surfactants, their degradation products and endocrine-disruption compounds in sewage sludge by liquid chromatography/mass spectrometry.* Anal. Chem., 72: 4560-4567.
- [15] Petrovic M., Barceló D. 2004. *Fate and removal of surfactants and related compounds in wastewater and sludges.* The Handbook of Environmental Chemistry vol. 5 Part I.
- [16] Pettersson A., Adamsson M., Dave G. 2000. *Toxicity and detoxification of Swedish detergents and softener products.* Chemosphere, 41: 1611-1620.
- [17] Renaud F.G., Boxall A.B., Toy R., Robertson S. 2004. *Evaluation of approaches for terrestrial hazard classification.* Chemosphere, 57: 1697-1706.

#### INHIBITION OF ROOT GROWTH EXERTED BY ANIONIC AND NONIONIC SURFACTANTS

The aim of this study is the comparison of the ecotoxicity of five synthetic surfactants of different chemical structure (three anionics and two nonionics) towards terrestrial plants. In the first part a short review concerning the ecotoxicity of anionics and nonionics in the terrestrial environment is presented. Then, the results of the ecotoxicity tests towards four terrestrial plants are presented and discussed. Taking the currently recommended criteria into account, none of the investigated chemicals was unequivocally harmful or toxic. However, two anionic surfactants sodium dodecyl sulphate and sodium alkylbenzene sulphonate might be classified as harmful towards some terrestrial plants. Among the tested plants mustard (*Sinapsis alba*) occurred to be the most sensitive to the exposure of synthetic surfactants.