

Barbara PAWŁOWSKA<sup>1\*</sup>, Robert BICZAK<sup>1\*\*</sup>, Piotr BAŁCZEWSKI<sup>1,2\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie, Instytut Chemii, Ochrony Środowiska i Biotechnologii, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

\*e-mail: b.pawlowska@ajd.czyst.pl; \*\*e-mail: r.biczak@ajd.czyst.pl

<sup>2</sup> PAN, Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych  
ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

\*\*\*e-mail: p.balczew@cbmm.lodz.pl

## Fitotoksyczność kwasu 2,2'-tiodioctowego w stosunku do wybranych roślin wyższych

Jedną z siarkowych pochodnych kwasu octowego jest kwas 2,2'-tiodioctowy, który może być stosowany jako ligand w kompleksach z Cr, Mg, Zn czy lantanowcami. Pomimo zastosowania tego związku w chemii koordynacyjnej w dostępnej literaturze brak jest danych dotyczących wpływu tego kwasu na środowisko lądowe, w tym na rośliny wyższe. W pracy wpływ kwasu 2,2'-tiodioctowego na wschody i wczesne stadia wzrostu i rozwoju roślin wyższych (jęczmienia jarego i rzodkiewki zwyczajnej) określono w badaniach fitotoksyczności, przeprowadzonych zgodnie z normą ISO-11269-2:2001 oraz przewodnikiem OECD/OCDE 208/2006. Przeprowadzono również badania mające na celu określenie potencjalnych właściwości chwastobójczych kwasu 2,2'-tiodioctowego, zastosowanego w postaci roztworów wodnych, którymi opryskano liście popularnych w Polsce chwastów, żóltlicy drobnokwiatowej, komosy białej, szczawiu zwyczajnego oraz chwastnicy jednostronnej. Jako wskaźnik właściwości chwastobójczych kwasu 2,2'-tiodioctowego posłużyła ocena wizualna wszystkich uszkodzeń roślin i ich stopniowe zasychanie. Wyniki uzyskane w przeprowadzonym eksperymencie pozwalają stwierdzić, że kwas 2,2'-tiodioctowy jest substancją chemiczną, wykazującą potencjalną toksyczność w odniesieniu do rzodkiewki zwyczajnej i jęczmienia jarego, uzależnioną głównie od stężenia związku. Najsilniejsze właściwości chwastobójcze natomiast kwas ten przejawia w stosunku do roślin szczawiu zwyczajnego oraz żóltlicy drobnokwiatowej.

**Słowa kluczowe:** kwas 2,2'-tiodioctowy, fitotoksyczność, właściwości chwastobójcze

### Wprowadzenie

Pochodne kwasu octowego należą do substancji chemicznych, które od wielu lat były i są stosowane jako składniki czynne pestycydów (insektycydów i herbicydów) w rolnictwie, leśnictwie i innych gałęziach gospodarki człowieka. Kwas chlorooctowy (prekursor glifosatu) oraz kwasy di- i trichlorooctowy były wykorzystywane przez szereg lat jako herbicydy ze względu na silne właściwości fitotoksyczne. Pestycydy oparte o kwasy chlorooctowe okazały się być jednak związkami tak bardzo trwałymi w środowisku, że nawet po wielu latach od zaprzestania ich stosowania są ciągle wszechobecnym zanieczyszczeniem, wykrywanym w opadach deszczu, śniegu, w lodach, we mgle, wodach słodkich i morskich, w glebie, a także igłach i liściach drzew [1, 2].

Kolejną grupą związków, będących pochodnymi kwasu octowego o dużym znaczeniu w agrochemii, są kwasy fenoksyoctowe, znane pod nazwami: 2,4-D, MCPA czy 2,4,5-T. Kwasy te zsyntezowane zostały w I połowie XX stulecia i dwa pierwsze nadal są używane w dużych ilościach jako skuteczne herbicydy, defolianty i regulatory wzrostu roślin w wielu regionach świata. W Polsce najbardziej popularnymi herbicydami o selektywnym działaniu wobec roślin dwuliściennych są preparaty Aminopielik (substancja aktywna kwas 2,4-D) i Chwastox, zawierający w swoim składzie MCPA, wykorzystywane w ochronie zbóż. Działają one jak syntetyczne auksyny (hormony) roślinne, zaburzając prawidłowy rozwój roślin. Zwolennicy stosowania tych preparatów zwracają uwagę na fakt, że pomimo iż MCPA należy do jednych z najdłużej i w największych ilościach stosowanych chemicznych środków chwastobójczych, to oparł się niekorzystnemu zjawisku w ochronie roślin, jakim jest uodparnianie się chwastów [3, 4].

Podstawowym problemem związanym ze stosowaniem tych preparatów jest stwierdzona w badaniach naukowych ich toksyczność dla zwierząt i ludzi. Substancje 2,4-D i MCPA wykazują działanie teratogenne i rakotwórcze oraz możliwość uszkodzenia wzroku. Preparaty zawierające kwas 2,4,5-T zostały dawno wycofane z użycia ze względu na powstawanie dioksyn podczas syntezy tej substancji [5-7].

W związku z powyższym istnieje potrzeba ciągłego poszukiwania związków chemicznych, które, wykazując wybiórcze właściwości chwastobójcze, byłyby jednocześnie substancjami charakteryzującymi się brakiem toksyczności dla ludzi oraz wszystkich elementów środowiska przyrodniczego. Jedną z takich substancji mógłby być niezawierający atomów chloru kwas 2,2'-tiodioctowy, należący do siarkowych pochodnych kwasu octowego. Pochodne siarkowe kwasu octowego to grupa związków znanych od bardzo dawna, do której zaliczamy m.in. tioacetamid, tiofenole, tioetery, tiokwasy, tiole, tiolany. Tiokwasy to kwasy mono- i tiodikarboksylowe, w cząsteczkach których 1 lub 2 atomy tlenu zostały zastąpione atomami siarki.

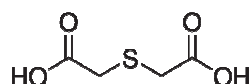
Kwas 2,2'-tiodioctowy to substancja stała, dobrze rozpuszczalna w wodzie, o temperaturze topnienia ok. 130°C. Związek ten jest bardzo interesujący dla chemii koordynacyjnej m.in. jako ligand w kompleksach z chromem, magnezem, cynkiem, miedzią, uranem czy lantanowcami [8-12]. Pomimo iż związek ten znany jest od wielu lat, to poza jego toksycznością dla bakterii, dla których EC50 wynosi 360 mg/l; 30 min, nie znany jest jego szerszy wpływ na środowisko naturalne, w tym na rośliny wyższe [13]. Ewentualne rozszerzenie zastosowania kwasu 2,2'-tiodioctowego powoduje konieczność przebadania ekotoksyczności tej substancji w celu właściwego zabezpieczenia i ochrony środowiska przed jego ewentualnym szkodliwym wpływem. Do przeprowadzenia takich badań doskonale nadają się testy ekotoksykologiczne sprawdzone i bardzo szybkie, które mogą być podstawą charakterystyki ekotoksykologicznej i być używane w badaniach przemieszczania się substancji obcej w środowisku. Testy te są zalecane do badania toksyczności wody, ścieków, osadów ściekowych i dennych oraz gleby, a ich zalety spowodowały aprobatę organizacji zajmujących się standaryzacją - ISO i OECD.

W przypadku badań ekotoksykologicznych gleb powinno się także brać pod uwagę to, że środowisko glebowe jest nie tylko źródłem substancji odżywczych. Sorpcja glebowa decyduje o zatrzymywaniu w koloidach glebowych również wielu substancji toksycznych. Potencjalna fitotoksyczność substancji zależy od ilości i jakości koloidów glebowych, może być także determinowana cechami genetycznymi gatunków czy odmian roślin. Obecnie badania fitotoksyczności są szeroko stosowane w biomonitoringu jakości osadów ściekowych wykorzystywanych rolniczo, pozostałości WWA, pestycydów czy innych substancji chemicznych, a także zawartości metali ciężkich w glebie [14-18].

Celem pracy była ocena oddziaływania kwasu 2,2'-tiodioctowego na wzrost i rozwój roślin wyższych i jego właściwości chwastobójcze.

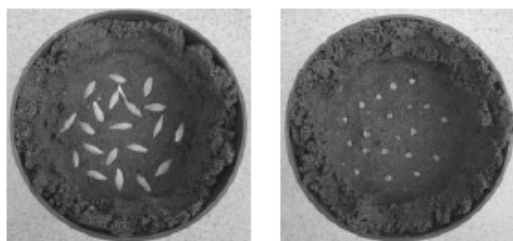
## 1. Materiały i metody

W pracy określono wpływ kwasu 2,2'-tiodioctowego o wzorze:



na wschody i wzrost roślin wyższych. Kwas 2,2'-tiodioctowy o czystości > 99% został zakupiony w firmie Merck. Eksperyment dotyczący oznaczenia fitotoksyczności kwasu 2,2'-tiodioctowego przeprowadzono w hali wegetacyjnej Zakładu Biochemii i Technologii Bioproduktów AJD w Częstochowie w oparciu o przewodnik OECD/OCDE 208/2006 [19] i normę PN-ISO 11269-2:2001 [20].

W eksperymencie wazonowym wykorzystano roślinę jednoliścienną - jęczmień jary (*Hordeum vulgare*) i roślinę dwuliścienną - rzodkiewkę zwyczajną (*Raphanus sativus* L. subvar. *radicula* Pers.). Doniczki o średnicy 90 mm napełniono 250 g gleby kontrolnej i gleby z dodatkiem kwasu 2,2'-tiodioctowego. Analiza składu granulometrycznego gleby wykazała, że był to piasek gliniasty lekki (pgl), o zawartości cząstek spławialnych około 11%, węgla organicznego - 0,9% i pH(KCl) równym 5,8. Do tak przygotowanych wazonów wysiano po 20 jednakowych nasion rzodkiewki (odmiany „Mila” firmy PlantiCo) i 20 ziaren jęczmienia jarego (odmiany „Suveren” pochodzących ze Stacji Uprawy Roślin w Nieznanicach), bezpośrednio po wprowadzeniu związku chemicznego do gleby (rys. 1).



Rys. 1. Doniczki z wysianymi nasionami

Fig. 1. Pots with planted seeds

Badanie potencjalnej fitotoksyczności składało się z dwóch cykli: badania wstępne i końcowe. Badania wstępne wykonano w celu ustalenia zakresu stężeń związku wpływających na jakość gleby, dlatego, zgodnie z normą PN-ISO 11269-2:2001 [20], kwas 2,2'-tiodioctowy zastosowano 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 prezentowanej pracy zastosowano stężenia równe 200, 400 i 800 mg/kg suchej masy gleby. Substancję wprowadzono do gleby w postaci roztworów wodnych i dokładnie z nią wymieszano przy użyciu mieszadła.

Oceniając fitotoksyczność kwasu 2,2'-tiodioctowego, określono i porównano wschody i masę (suchą i świeżą) roślin kontrolnych ze wschodami i masą (suchą i świeżą) roślin rosnących na glebie, do której wprowadzono odpowiednie ilości badanej substancji. Dokonano również oceny wizualnej. Zaobserwowano zahamowanie wzrostu, chlorozę i nekrozę, czego udokumentowaniem są zdjęcia cyfrowe. Powyższe badania zostały przeprowadzone w 14 dniu od momentu wysiania nasion. Na podstawie otrzymanych wyników określono ponadto wielkości LOEC (*lowest observed effect concentration*), która określa najniższe stężenie wywołujące istotne różnice pomiędzy wschodami i plonem świeżej masy roślin rosnących na glebie z dodatkiem substancji badanej a kontrolą, oraz NOEC (*no observed effect concentration*) - najwyższe stężenie niewywołujące zauważalnych, toksycznych skutków.

W niezależnych badaniach określono także potencjalne właściwości herbicydowe kwasu 2,2'-tiodioctowego. Związek zastosowano w postaci roztworów wodnych o stężeniach 0,5, 1,0 i 2,0%, którymi opryskano liście popularnych w Polsce gatunków chwastów - żóltlicy drobnokwiatowej (*Galinsoga parviflora* Cav.), komosy białej (*Chenopodium album* L.), szczawiu zwyczajnego (*Rumex acetosa* L.) oraz chwastnicy jednostronnej (*Echinochloa crus-galli*). 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 chwastobójczych kwasu 2,2'-tiodioctowego posłużyła ocena wizualna zahamowania wzrostu i powstawania uszkodzeń u badanych gatunków roślin, czego odzwierciedleniem są wykonane zdjęcia cyfrowe.

Ocenę istotności otrzymanych wyników przeprowadzono, wykorzystując analizę wariancji (test F Fishera-Snedecora), a wartości  $\text{NIR}_{0,05}$  obliczono testem Tukeya. Wyniki przedstawiono jako średnią z trzech prób.

## 2. Wyniki i dyskusja

Wyniki dotyczące oddziaływania kwasu 2,2'-tiodioctowego na wschody i wzrost we wczesnych stadiach rozwojowych jęczmienia jarego i rzodkiewki zwyczajnej zostały przedstawione w tabelach 1 i 2 oraz na rysunkach 2-4.

Tabela 1. Wpływ stężenia kwasu 2,2'-tiodioctowego w glebie na wschody i masę części nadziemnych siewek jęczmienia jarego

Table 1. Effect of 2,2'-tiodiacetic acid concentration in soil on seedling emergence and weight of shoots of spring barley

Stężenie mg/kg s.m. gleby	Liczba roślin	Wschody % K	Św. m. siewki g	Św. m. siewki % K	Zawartość s.m. g/g św.m.	Zawartość s.m. % K
Badania wstępne						
0	20	100	0,130	100	0,1017	100
1	20	100	0,130	100	0,1028	101
10	20	100	0,127	97	0,1057	104
100	20	100	0,119	91	0,1087	107
1000	15	75	0,039	30	0,1349	133
Badania końcowe						
200	19	95	0,102	79	0,1058	104
400	19	95	0,086	66	0,1101	108
800	19	95	0,059	45	0,1195	117
	NIR <sub>0,05</sub> - 1		NIR <sub>0,05</sub> - 0,005		NIR <sub>0,05</sub> - 0,0036	

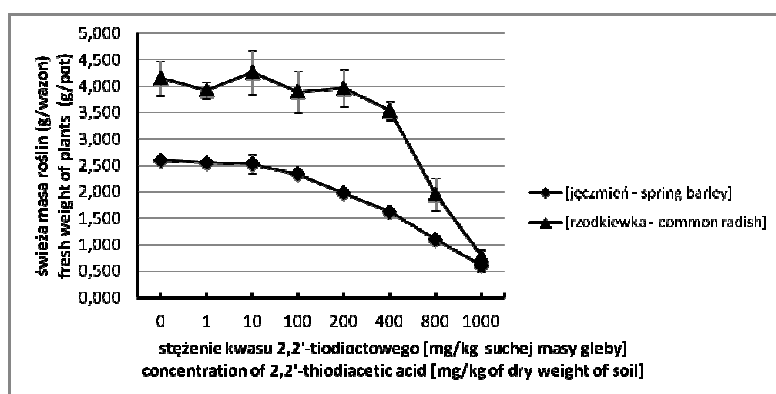
% K - % w stosunku do kontroli

Tabela 2. Wpływ stężenia kwasu 2,2'-tiodioctowego w glebie na wschody i masę części nadziemnych roślin rzodkiewki zwyczajnej

Table 2. Effect of 2,2'-tiodiacetic acid concentration in soil on seedling emergence and weight of plants of common radish

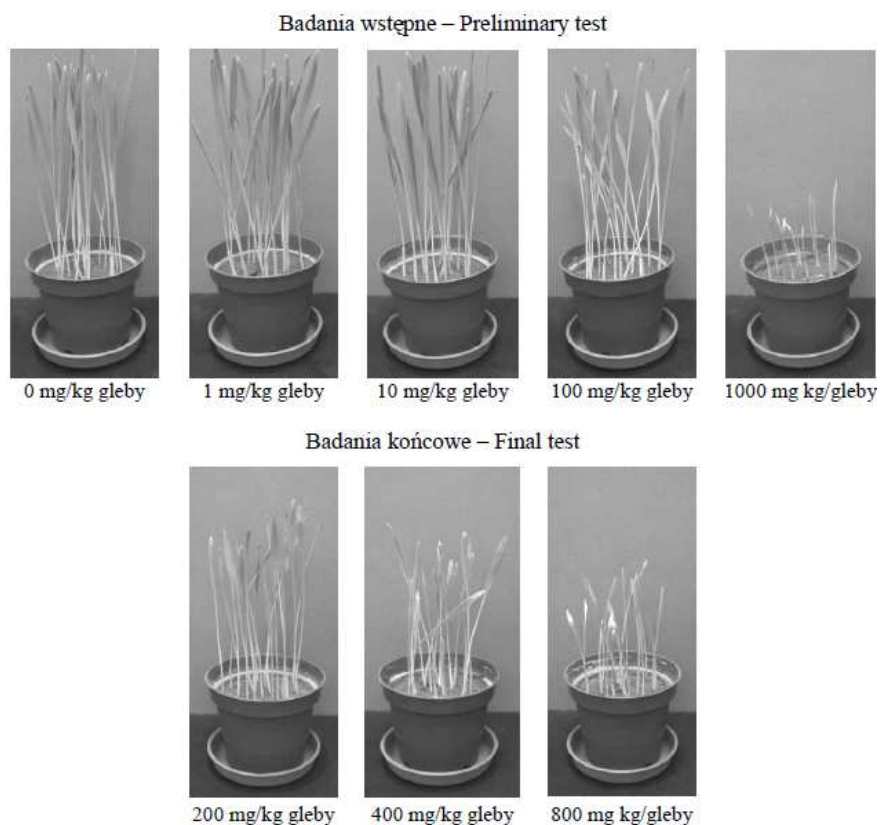
Stężenie mg/kg s.m. gleby	Liczba roślin	Wschody % K	Św. m. siewki g	Św. m. siewki % K	Zawartość s.m. g/g św.m.	Zawartość s.m. % K
Badania wstępne						
0	19	100	0,219	100	0,1028	100
1	20	105	0,196	90	0,0993	97
10	20	105	0,217	99	0,0979	95
100	19	100	0,202	92	0,0997	97
1000	14	74	0,056	26	0,1741	169
Badania końcowe						
200	19	100	0,208	95	0,0927	90
400	18	95	0,198	90	0,1026	100
800	12	63	0,172	79	0,1239	121
	NIR <sub>0,05</sub> - 1		NIR <sub>0,05</sub> - 0,019		NIR <sub>0,05</sub> - 0,0070	

% K - % w stosunku do kontroli



Rys. 2. Wpływ kwasu 2,2'-tiodioctowego na zawartość świeżej masy roślin. Prezentowane wyniki są średnią z trzech powtórzeń  $\pm$  odchylenie standardowe

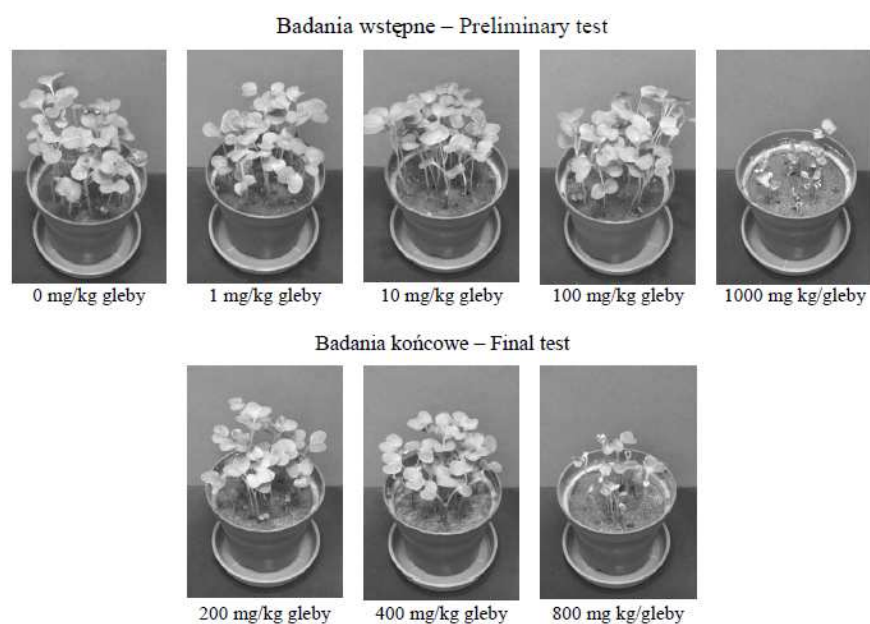
Fig. 2. Effect of 2,2'-thiodiacetic acid contents of the fresh weight of plants. Data are expressed as a mean  $\pm$  standard deviation of three replicate for each concentration



Rys. 3. Siewki jęczmienia jarego w 14 dniu po wprowadzeniu do gleby kwasu 2,2'-tiodioctowego (w mg/kg suchej masy gleby)

Fig. 3. Shoots of spring barley on the 14<sup>th</sup> day after introduction to the soil 2,2'-thiodiacetic acid (in mg/kg of soil dry weight)

Wyniki uzyskane w badaniach wstępnych pozwalają stwierdzić, że kwas 2,2'-tiodioctowy jest substancją chemiczną wykazującą niewielką potencjalną toksyczność w odniesieniu do lądowych roślin wyższych. Jedynie najwyższe z zastosowanych w omawianym eksperymencie stężeń związku, równe 1000 mg/kg suchej masy gleby, prowadziło do obniżenia się świeżej masy roślin. Obserwowany wówczas wyraźny spadek zielonej masy wynosił około 77% w przypadku jęczmienia i 82% dla rzodkiewki zwyczajnej (rys. 2), stwierdzono ponadto wzrost zawartości suchej masy w roślinach odpowiednio o 33 i 69% w odniesieniu do kontroli (tab. 1 i 2). Zaobserwowano również wyraźne zmiany chlorotyczne i nekrotyczne (rys. 3 i 4) oraz stwierdzono wpływ kwasu 2,2'-tiodioctowego na wschody jęczmienia i nasion rzodkiewki. Pozostałe z zastosowanych w badaniach wstępnych stężenia kwasu 2,2'-tiodioctowego ( $1 \div 100$  mg/kg s.m. gleby) nie miały istotnego wpływu na wschody i wzrost żadnej z roślin. Na podstawie normy PN-EN 13432 [21] 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 próby kontrolnej. W przypadku oceny wizualnej roślin dla tych stężeń również nie zaobserwowano widocznych różnic w wyglądzie roślin w stosunku do obiektów kontrolnych - nie stwierdzono jednocześnie zahamowania wzrostu ani zmian chloro- i nekrotycznych (rys. 3 i 4).

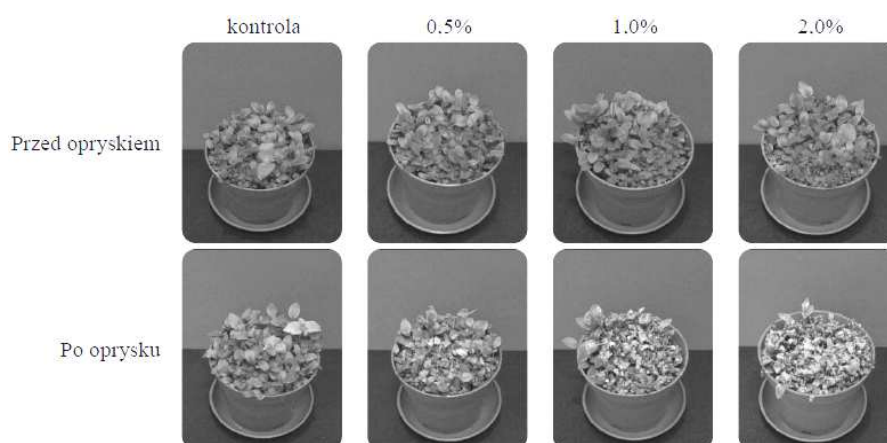


Rys. 4. Rośliny rzodkiewki zwyczajnej w 14 dniu po wprowadzeniu do gleby kwasu 2,2'-tiodioctowego (w mg/kg suchej masy gleby)

Fig. 4. Plants of common radish on the 14<sup>th</sup> day after introduction to the soil 2,2'-thiodiacetic acid (in mg/kg of soil dry weight)

Z przeprowadzonych badań końcowych wynika, że wzrost stężenia badanego kwasu w glebie do 200, 400 i 800 mg substancji na kg suchej masy gleby w przypadku jęczmienia jarego oraz 400 i 800 mg substancji na kg suchej masy gleby w przypadku rzodkiewki zwyczajnej prowadził do systematycznego zmniejszania się świeżej masy roślin. Dla omawianych stężeń spadek masy jęczmienia wynosił odpowiednio 24, 38 i 58%, a w przypadku rzodkiewki zwyczajnej stwierdzono obniżenie się świeżej masy roślin odpowiednio o 15 i 53% w odniesieniu do kontroli. Podobne zmiany zaobserwowano dla świeżej masy przeliczonej na jedną roślinę (tab. 1 i 2). Widoczne chlorotyczne i nekrotyczne zmiany stwierdzono jedynie na siewkach jęczmienia przy stężeniu równym 400 i 800 mg/kg suchej masy gleby (rys. 3). Przy 800 mg/kg suchej masy gleby stwierdzono też istotny spadek wschodów u rzodkiewki.

Rezultaty uzyskane w eksperymencie wazonowym, dotyczącym określenia właściwości chwastobójczych, pokazują, że kwas 2,2'-tiodioctowy może potencjalnie być herbicydem, a jego działanie zależne jest od zastosowanego stężenia i gatunku rośliny. Najsilniejsze właściwości chwastobójcze obserwujemy w stosunku do roślin szczawiu zwyczajnego oraz żóltlicy drobnokwiatowej (rys. 5 i 6), natomiast praktycznie brak jest widocznych oznak wpływu tego związku na rośliny komosy białej i chwastnicy jednostronnej.



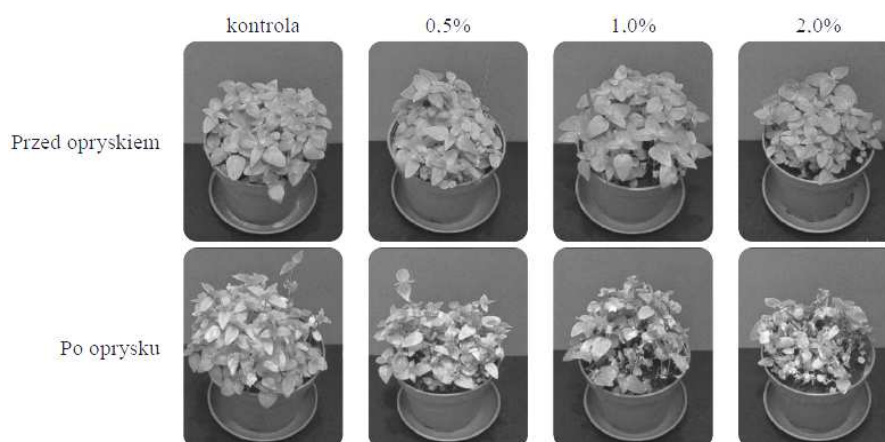
Rys. 5. Rośliny szczawiu zwyczajnego (*Rumex acetosa* L.) przed i po zastosowaniu oprysku 0,5, 1 i 2% roztworami kwasu 2,2'-tiodioctowego

Fig. 5. Plants of sheep's sorrel (*Rumex acetosa* L.) before and after the spraying of 0.5, 1 and 2% solutions of 2,2'-tiodiacetic acid

Wyniki uzyskane w omawianych badaniach własnych znajdują potwierdzenie w dostępnej literaturze [22, 23], w której stwierdza się, iż oddziaływanie toksyczne substancji chemicznych uzależnione jest głównie od zastosowanego w eksperymencie stężenia związku. W literaturze [24-26] znaleźć można prace wskazujące na fakt, że toksyczność substancji chemicznych uzależniona jest także od budowy chemicznej związku. Himanen i in. [27], badając kwasy karboksylowe o różnej



długości łańcucha (1-6 atomów węgla), stwierdzili, że fitotoksyczność tych związków dla rzodkiewki i zycicy wzrasta wraz z ilością atomów węgla w cząsteczce.



Rys. 6. Rośliny żółtlicy drobnokwiatowej (*Galinsoga parviflora* Cav.) przed i po zastosowaniu oprysku 0,5, 1 i 2% roztworami kwasu 2,2'-tiodioctowego

Fig. 6. Plants of gallant soldier (*Galinsoga parviflora* Cav.) before and after the spraying of 0.5, 1 and 2% solutions of 2,2'-tiodiacetic acid

Innym czynnikiem warunkującym toksyczność substancji chemicznych są cechy genetyczne gatunków i odmian roślin [22, 23, 28], co także potwierdzono w prezentowanej pracy. Właściwość ta wykorzystywana jest przy projektowaniu związków wykazujących selektywne właściwości chwastobójcze. Stosowane substancje chwastobójcze, będące pochodnymi kwasu octowego, tj. 2,4-D, MCPA, są silnymi herbicydami. Stwierdzone właściwości chwastobójcze tych preparatów uzależnione są od składu gleby, między innymi od zawartości substancji organicznej, a także od występowania innych związków chemicznych, które mogą wpływać na działanie tych substancji [29, 30].

## Podsumowanie

Wyniki otrzymane w omawianym eksperymencie pozwalają stwierdzić, że kwas 2,2'-tiodioctowy jest substancją chemiczną, wykazującą potencjalną toksyczność dla lądowych roślin wyższych. Zaobserwowane toksyczne oddziaływanie tego kwasu uzależnione było głównie od zastosowanego stężenia. Najwyższe stężenie badanego związku, niepowodujące wyraźnego obniżenia się wzrostu (NOEC), wynosiło 100 mg/kg suchej masy gleby dla siewek jęczmienia jarego i 200 mg/kg suchej masy gleby dla roślin rzodkiewki, natomiast najniższe stężenie powodujące obniżkę wzrostu roślin (LOEC) można wyznaczyć na poziomie 200 mg substancji na kg suchej masy gleby odpowiednio dla jęczmienia jarego i 400 mg substancji

na kg suchej masy gleby dla rzodkiewki zwyczajnej. Kwas 2,2'-tiodioctowy w niewielkim stopniu wpływał na wschody obu roślin.

Wodne roztwory kwasu 2,2'-tiodioctowego, zastosowane w formie oprysku na liście chwastów, wykazywały właściwości herbicydów. Właściwości chwastobójcze kwasu 2,2'-tiodioctowego uzależnione były głównie od stężenia i gatunku rośliny. Zaobserwowane różnice w oddziaływaniu chwastobójczym tego związku w zależności od gatunku chwastu mogą świadczyć o potencjalnej selektywności kwasu 2,2'-tiodioctowego, która to jest cechą bardzo pożądaną u substancji chemicznych wykazujących właściwości biologiczne.

## Literatura

- [1] Levis T.E., Wolfinger T.F., Barta M.L., The ecological effects of trichloroacetic acid in the environment, *Environ. Int.* 2004, 30, 1119-1150.
- [2] Hanson M.R., Solomon K.R., Haloacetic acids in the aquatic environment. Part II: ecological risk assessment, *Environ. Pollut.* 2004, 130, 385-401.
- [3] Grabińska-Sota E., Wiśniowska E., Kalka J., Toxicity of selected synthetic auxines - 2,4-D and MCPA derivatives to broad-leaved and cereal plants, *Crop Prot.* 2003, 22, 355-360.
- [4] Różański L., Przemiany pestycydów w organizmach żywych i środowisku, AGRA-ENVIRO LAB, Poznań 1998.
- [5] Kimura O., Tsukagoshi K., Endo T., Uptake of phenoxyacetic acid derivatives into Caco-2 cells by the monocarboxylic acid transporters, *Toxicol. Lett.* 2009, 189, 102-109.
- [6] Panasiuk L., *Ostre zatrucia*, Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa 2010.
- [7] van Ravenzwaay B., Mellert W., Deckardt K., Küttler K., The comparative toxicology of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid and its plant metabolite 4-chloro-2-carboxyphenoxyacetic acid in rats, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 2005, 42, 47-54.
- [8] Vinciguerra V., Bucci R., Marini F., Napoli A., thermal behaviour of iminodiacetic, oxydiacetic and thiodiacetic acids, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2006, 83, 475.
- [9] Zhang Y-Z., Li J-R., Gao S., Kou H-Z., Sun H-L., Wang Z-M., Two-dimensional rare earth coordination polymers involving different coordination modes of thiodiglycolic acid, *Inorg. Chem. Commun.* 2002, 5, 28.
- [10] Baggio R., Garland M.T., Manzur J., Penã O., Perec M., Spodine E., Vega A., A dinuclear copper(II) complex involving monoatomic *O*-carboxylate bridging and Cu-S(thioether) bonds: [Cu(tda)(phen)]<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>tda (tda\_thiodiacetate, phen\_phenanthroline), *Inorg. Chim. Acta* 1999, 286, 74-79.
- [11] Di Bernardo P., Zanonato P.L., Bismondo A., Jiang H., Complexation of uranium(VI) with thiodiacetic acid in solution at 10-85°C, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 4533-4540.
- [12] Gurrane A., Pastor A., Alvarez E., Mealli C., Ienco A., Galindo A., Novel results on thiodiacetate zinc(II) complexes: Synthesis and structure of [Zn(tda)(phen)]<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O, *Inorg. Chem. Commun.* 2006, 9, 160-163.
- [13] Karta charakterystyki kwasu 2,2'-tiodioctowego.
- [14] Manzo S., de Nicola F., De Luca Picione F., Maisto G., Alfani A., Assessment of the effects of soil PAH accumulation by a battery of ecotoxicological tests, *Chemosphere* 2008, 71, 1937-1944.
- [15] Oleszczuk P., Hollert H., Comparison of sewage sludge toxicity to plants and invertebrates in three different soils, *Chemosphere* 2011, 83, 502-509.

- [16] Alvarenga P., Palma P., Gonçalves A.P., Fernandes R.M., Cunha-Queda A.C., Duarte E., Vallini G., Evaluation of chemical and ecotoxicological characteristics of biodegradable organic residues for application to agricultural land, *Environ. Int.* 2007, 33, 505-513.
- [17] Oleszczuk P., Phytotoxicity of municipal sewage sludge composts related to physico-chemical properties, PAHs and heavy metals, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2008, 69, 496-505.
- [18] Arendarczyk A., Grabińska-Sota E., Zgórska A., Ocena toksycznego oddziaływania wybranej cieczy jonowej względem przedstawicieli flory i fauny, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2012, 15, 3, 225-236.
- [19] OECD/OCDE, Guidelines for the Testing of Chemicals. Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test, 208/2006.
- [20] PN-ISO 11269-2:2001, Oznaczanie wpływu zanieczyszczeń na florę glebową. Wpływ związków chemicznych na wschody i wzrost roślin wyższych.
- [21] PN-EN 13432: Opakowania - Wymagania dotyczące opakowań przydatnych do odzysku przez kompostowanie i biodegradację - Program badań i kryteria oceny do statecznej akceptacji opakowań, 2002.
- [22] Balczewski 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, *J. Agric. Food Chem.* 2007, 55, 1881-1892.
- [23] Biczak R., Bachowska B., Balczewski P., Badanie fitotoksyczności cieczy jonowej chlorek 1-(metylo-tiometylo)-3-butyloimidazoliowy, *Proceedings of ECOpole 2010*, 4, 1, 105-113.
- [24] Matzke M., Stolte S., Thiele K., Juffernholz T., Arning J., Ranke J., Welz-Biermann U., Jastroff B., 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.
- [25] 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.
- [26] Studzińska S., Buszewski B., Study of toxicity of imidazolium ionic liquids to watercress (*Lepidium sativum* L.), *Anal. Bioanal. Chem.* 2009, 393, 983-990.
- [27] Himanen M., Prochaska P., Hämmänen K., Oikari A., Phytotoxicity of low-weight carboxylic acids, *Chemosphere* 2012, 88, 426-431.
- [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.
- [29] Tatarková V., Hiller E., Vaculík M., Impact of wheat straw biochar addition to soil on the sorption, leaching, dissipation of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid and the growth of sunflower (*Helianthus annuus* L.), *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2013, 92, 215-221.
- [30] Oleszczuk P., Joško I., Futa B., Pasieczna-Patkowska S., Pałys E., Kraska P., Effect of pesticide on microorganisms, enzymatic activity and plant in biochar-amended soil, *Geoderma* 2014, 214-215, 10-18.

### Phytotoxicity of 2,2'-Thiodiacetic Acid Relative to Selected Higher Plants

One of the acetic acid derivatives, sulfur-containing is 2,2'-thiodiacetic acid which has potential utility as a ligand in complexes including Cr, Mg, Zn and lanthanide. Despite the use of this compound in coordination chemistry, in the available literature there are no data concerning the effects of acid on the environment, including land superior plants. In the present work, the influence of 2,2'-thiodiacetic acid 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-11269-2:2001 International Standard and OECD/OCDE 208/2006. 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. To evaluate the phytotoxicity of the applied concentrations of the 2,2'-thiodiacetic acid, the germination and (dry and fresh) weight of control plant seedlings were determined and compared with the germination and (dry and fresh) weight 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, which is depicted by digital photographs of the test plants taken. Based on the obtained results, the magnitudes of the LOEC (the lowest observed effect concentration) - the lowest concentration causing observable effects in the form of a reduction in growth and germination compared with the control - and the NOEC (no observed effect concentration) - the highest concentration not causing observable, toxic effects - were also determined. Studies were also performed to determine the potential herbicidal properties of 2,2'-thiodiacetic acid, used in the form of aqueous solutions, which were sprayed list of the most popular in Poland weed - gallant soldier (*Galinsoga parviflora* Cav.), goosefoot (*Chenopodium album* L.), sheep's sorrel (*Rumex acetosa* L.) and barnyard grass (*Echinochloa crus-galli*). As an indicator of the herbicidal properties of 2,2'-thiodiacetic acid served as visual assessment of all damage to plants and their gradual drying out.

**Keywords:** 2,2'-thiodiacetic acid, phytotoxicity, herbicidal properties