

M. Pawlaczyk-Szpilowa  
K. Leonowidz-Babiak

WPLYW NIEJONOWYCH ZWIĄZKÓW POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH  
Z GRUPY MONOETERÓW ALKILOWYCH POLIETYLENO-  
I POLIPROPYLENOGLIKOLI NA PRZEDSTAWICIELI BIOCENOZY WODNEJ

**Streszczenie.** Badania przeprowadzono na sześciu związkach z grupy monoeterów alkilowych polietylenoglikoli o zaszyfrowanych nazwach handlowych:  $C_8E_4$ ,  $C_8E_1$ ,  $C_6E_4$ ,  $C_6E_1$ ,  $C_4E_4$ ,  $C_4E_1$  oraz na czterech związkach typu monoeterów alkilowych polipropylenoglikoli o zaszyfrowanych nazwach:  $C_4P_4$ ,  $C_4P_1$ ,  $C_1P_4$ ,  $C_1P_1$ .

Metodami testów biologicznych określono stopień toksyczności ww. związków w stosunku do mikroorganizmów wodnych, gdyż związki te (produkowane przez Instytut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej) mają być w przyszłości stosowane jako odozynniki pianotwórcze we flotacji rud miedzi, oznaczenie stopnia ich toksyczności a następnie przesiedzenie biodegradacji w celu opracowania ich unieszkodliwiania ma ogromne znaczenie dla naturalnego środowiska w rejonie Kombinatu Górniczo-Hutniczego Miedzi.

Z przeprowadzonych testów wynika, że związki z grupy monoeterów alkilowych polietylenoglikoli (wśród nich wielowęglowe bardziej niż małowęgłowe) przejawiają toksyczne działanie w niższych stężeniach niż związki polipropylenoglikoli. Wszystkie badane związki działają wybiórczo na przedstawicieli biocenozy wodnej, przy czym najbardziej odporne na ich działanie są bakterie.

Przedmiot podjętych badań stanowią nowe, syntetyczne, niejonowe związki powierzchniowo-czynne wyprodukowane przez Instytut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej, który prowadzi poszukiwania takich odozynników flotacyjnych, których zastosowanie zwiększy procent uzysku miedzi z rud.

Ponieważ wody poflotacyjne wraz z pozostałościami tych związków trafiać mogą do wód powierzchniowych oraz gleby, wydawało się celowe przebadanie ich wpływu na niektóre mikroorganizmy będące przedstawicielami biocenozy wodnej.

Przedstawione w niniejszym doniesieniu badania zostały przeprowadzone w Zakładzie Biologii i Biochemii Środowiska.

Każdy ze związków badano w kierunku jego wpływu na:

- 1) wartość biochemicznego zapotrzebowania tlenu przez mieszane kultury bakterii wodnych,
- 2) zawartość chlorofilu u glonów gatunku *Scenedesmus quadricauda* zakładając, że zawartość chlorofilu jest wartością korelującą z intensywnością fotosyntezy,

- 3) przyrost suchej masy bakterii *Sphaerotilus natans* oraz  
 4) obserwowano moment śmierci u organizmów z rodzaju *Paramecium caudatum* i *Daphnia magna*.

Badania prowadzono na sześciu związkach z grupy monoeterów alkilowych polietylenoglikoli oraz na czterech związkach typu monoeterów alkilowych polipropylenoglikoli.

Umowne oznaczenia związków przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1

I		II	
Monoetery alkilowe polietylenoglikoli		Monoetery alkilowe polipropylenoglikoli	
$C_8E_4$	$C_8E_1$	$C_4P_4$	$C_4P_1$
$C_6E_4$	$C_6E_1$	$C_1P_4$	$C_1P_1$
$C_4E_4$	$C_4E_1$		

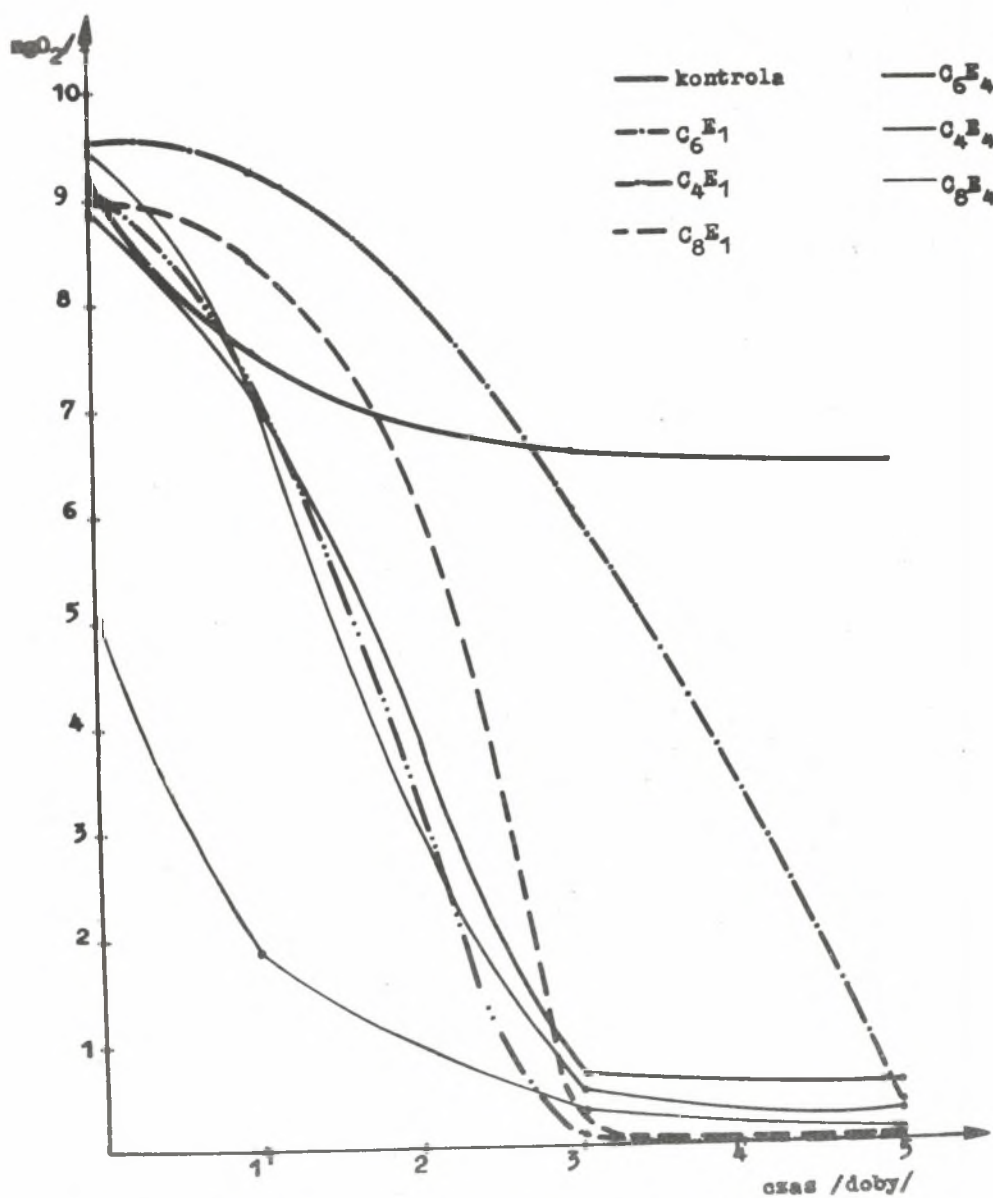
Produkty przyłączenia tlenu etylenu do alkoholi alifatycznych (w obecności katalizatorów)

Produkty reakcji tlenu propylenu i alkoholi alifatycznych.

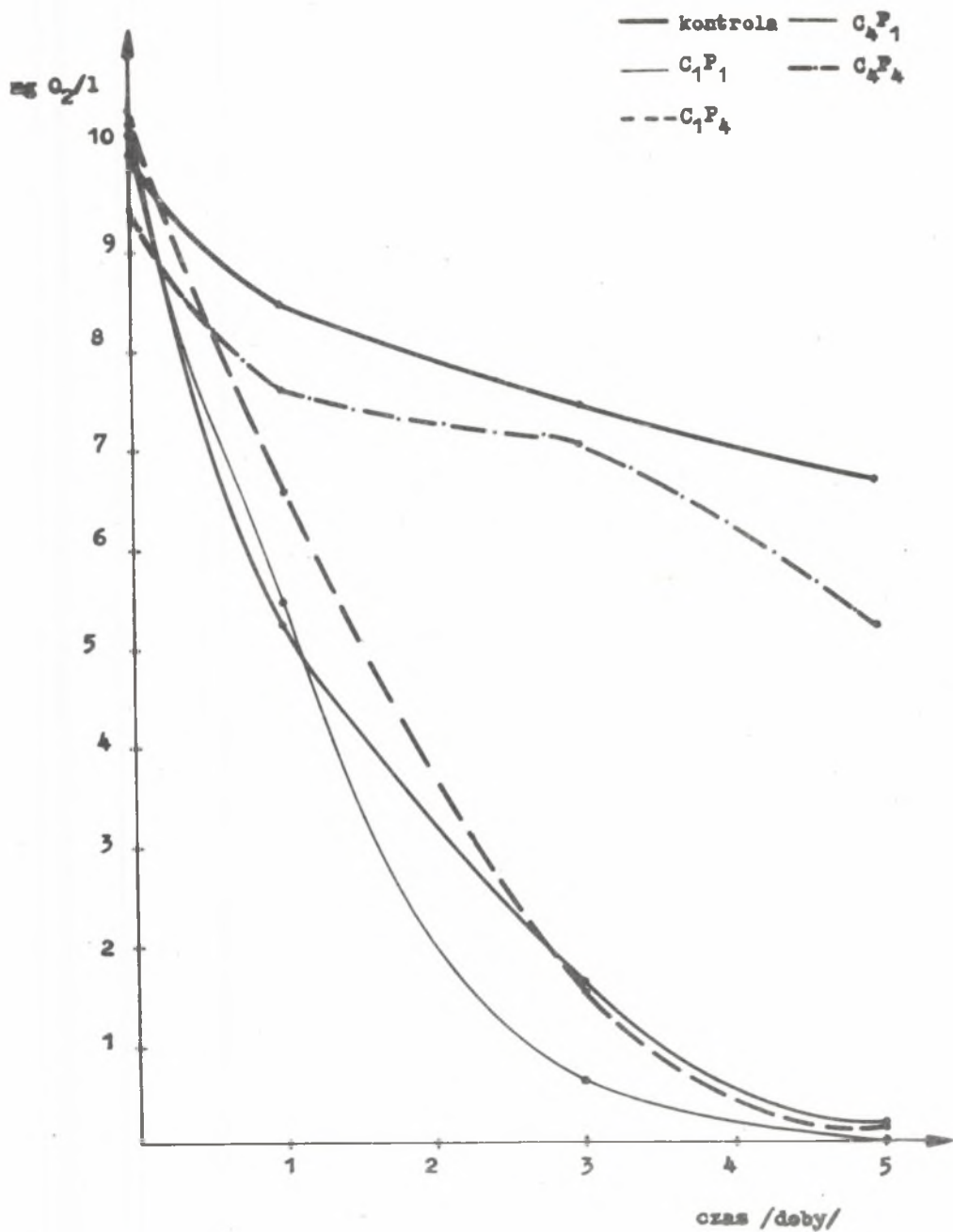
Stwierdzono, iż pod wpływem tych związków wzrasta zapotrzebowanie na tlen bakterii wodnych – notuje się bowiem (rys. 1) gwałtowny pobór tlenu po wprowadzeniu tych związków do prób badanych, o czym świadczy zmniejszenie tlenu w tychże próbkach w ciągu 5-dniowego okresu doświadczenia.

Na rys. 1 przedstawiono, jak zmieniała się zawartość tlenu w badanych próbkach po wprowadzeniu związków z grupy polietylenoglikoli w stężeniu 1 ml/l. Okazało się, że związki te w tym stężeniu wpłynęły zasadniczo na zwiększenie procesów dysymilacyjnych bakterii wodnych, a obecność związków  $C_4E_1$  doprowadziła nawet do całkowitego wyczerpania tlenu, podczas gdy w próbie kontrolnej ilość tlenu pozostawała na dosyć wysokim poziomie. Podobne zjawisko obserwowano po wprowadzeniu 1 ml/l związków z grupy polipropylenoglikoli (rys. 2). Szczególnie zmniejszała się ilość tlenu w badanych próbkach pod wpływem związków  $C_1P_1$ ;  $C_1P_4$  i  $C_4P_1$  a najmniej po wprowadzeniu  $C_4P_4$ , który w najmniejszym stopniu ze wszystkich badanych związków zadziałał w kierunku zwiększonego zapotrzebowania na tlen bakterii wodnych.

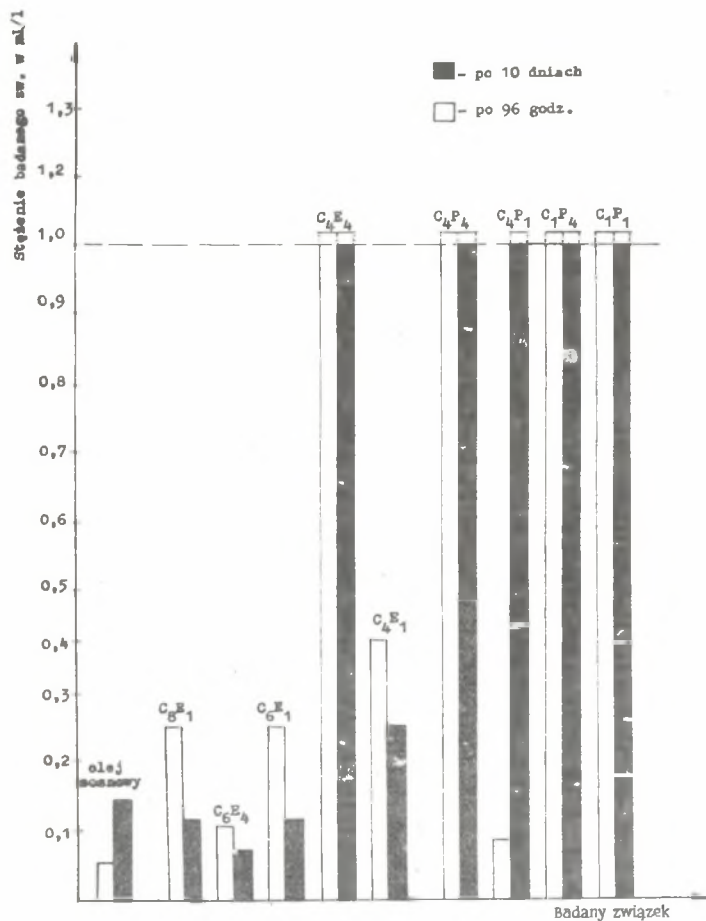
Badania nad wpływem wymienionych związków na zawartość chlorofilu u glonów *Scenedesmus quadricauda* (rys. 3) wykazały, że hamowanie syntezy chlorofilu i przyrostu biomasy glonów następuje pod wpływem związków  $C_8E_4$ ;  $C_6E_4$ ;  $C_6E_1$  oraz  $C_4E_1$  już przy stosunkowo niskich stężeniach poniżej 0,4 ml/l, przy czym ujemne ich działanie wyraźniej zaznacza się po dłuższym czasie kontaktu (ciemne słupki oznaczają, że wyniki odnoszą się do 10-dniowego czasu kontaktu, a jasne słupki do 96-godzinnego czasu kontaktu).



Rys. 1. Zużycie tlenu przez heterotrofy wodne w okresie pięciu dni



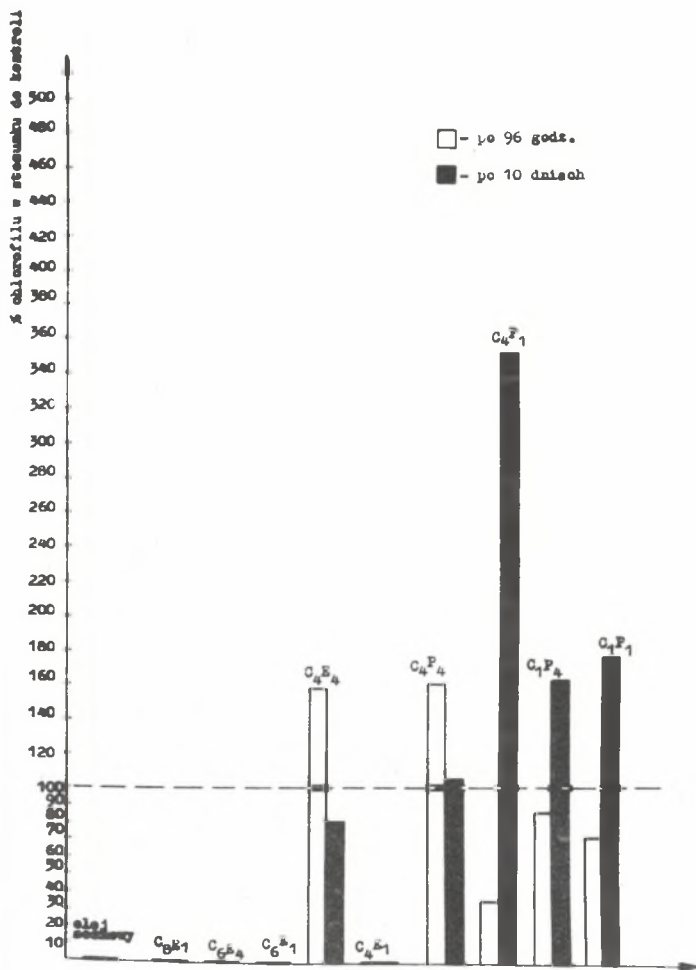
Rys. 2. Zużycie tlenu przez heterotrofy wodne w okresie pięciu dni



Rys. 3. Stężenie przy którym następuje hamowanie syntezy chlorofilu o 50%

Natomiast związki C<sub>4</sub>E<sub>4</sub> (z grupy polietylenoglikoli) oraz wszystkie związki z grupy polipropylenoglikoli nie wykazały hamowania przyrostu biomasy, a tym samym zmniejszenia zawartości chlorofilu nawet w stężeniu 1 ml/l. Na podstawie tego wykresu interesujące wydaje się zachowanie związków C<sub>8</sub>E<sub>1</sub>, C<sub>6</sub>E<sub>4</sub> oraz C<sub>4</sub>E<sub>1</sub> - przypuszcza się, że jest to zjawisko nasilającej się toksyczności podostrej na skutek akumulacji tych związków w komórce.

Olej sosnowy - odczynnik stosowany we flotacji - zadziałał hamująco na zawartość chlorofilu.

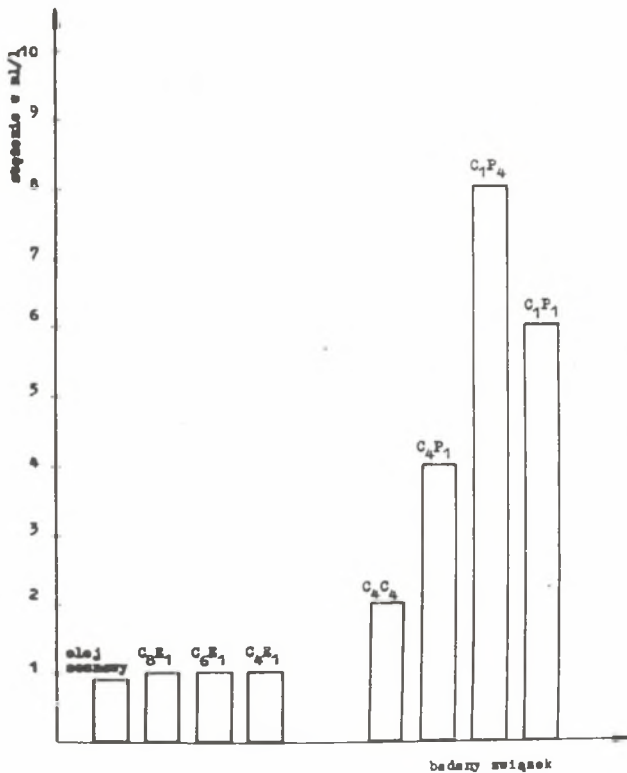


Rys. 4. Synteza chlorofilu w % (w stosunku do kontroli) przy stężeniu badanych związków 1 ml/l

Wpływ, jaki mają poszczególne związki w stężeniu 1 ml/l na zawartość chlorofilu, ilustruje rysunek 4.

Zawartość chlorofilu w próbie kontrolnej przyjęto jako 100 procent. Zwraca uwagę fakt, że olej sosnowy oraz związki  $C_8E_1$ ;  $C_6E_4$  i  $C_6E_1$ , spowodowały w tym stężeniu wygięcie glonów. Natomiast związek  $C_4E_4$  oraz wszystkie badane związki z grupy polipropylenoglikoli spowodowały stymulację syntezy chlorofilu i przyrost glonów - daje się to zauważyć po długim 10-dniowym czasie kontaktu.

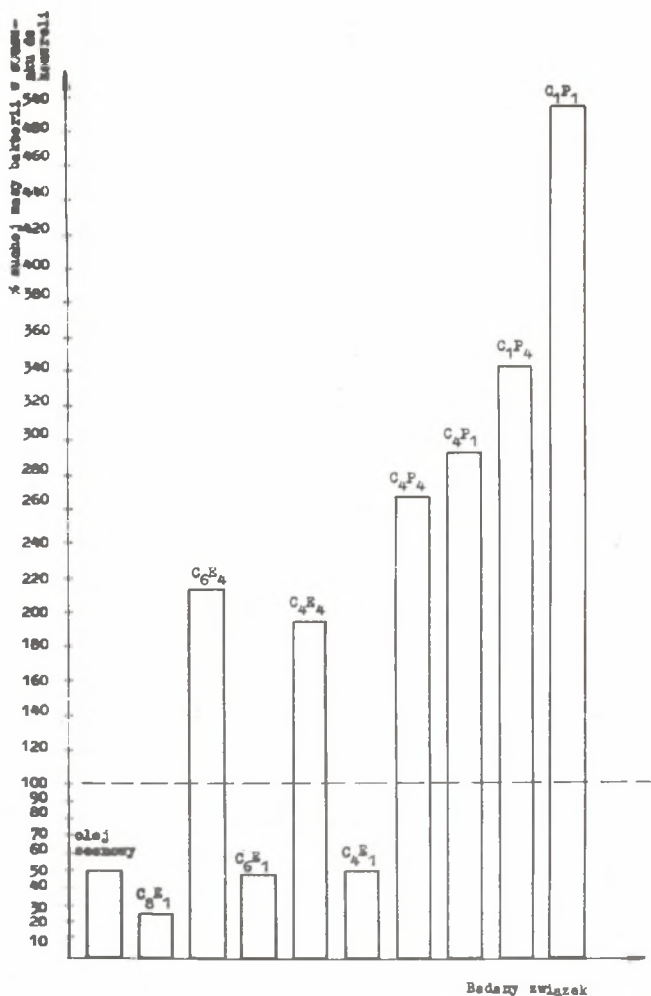
Stężenia dla poszczególnych związków, które powodują hamowanie w około 50% przyrostu suchej masy bakterii nitkowatych *Sphaerotilus natans* ustalono



Rys. 5. Stężenia poszczególnych związków przy których zachodzi około 50% hamowania przyrostu biomasy bakterii *Sphaerotilus natans*

no (rys. 5) dla oleju sosnowego, trzech związków z grupy polietylenoglikoli oraz dla wszystkich badanych związków z grupy polipropylenoglikoli.

Okazuje się, że dla związków z grupy polietylenoglikoli oraz dla oleju sosnowego stężenie przy którym następuje hamowanie przyrostu biomasy o 50% wynosi około 1 ml/l. Natomiast dla poszczególnych związków z grupy polipropylenoglikoli te stężenia są inne i to dużo wyższe. Szczególnie wysokie jest to stężenie dla związku C<sub>4</sub>P<sub>4</sub> i wynosi około 8 ml/l (a więc jest 8-krotnie wyższe od stężenia, które powoduje ten sam skutek w przypadku związków C<sub>8</sub>E<sub>1</sub>, C<sub>6</sub>E<sub>1</sub> i C<sub>4</sub>E<sub>1</sub>). Również stężenie to jest wysokie dla związku C<sub>1</sub>P<sub>1</sub> i wynosi 6 ml/l. Dla porównania przedstawiono zmiany wagi suchej masy bakterii *Sphaerotilus natans*, gdy zastosowano wszystkie badane związki w stężeniu 1 ml/l (rys. 6).



Rys. 6. Sucha masa bakterii nitkowatych *Sphaerotilus natans* w % - w stosunku do kontroli. Stężenie związku - 1 ml/l

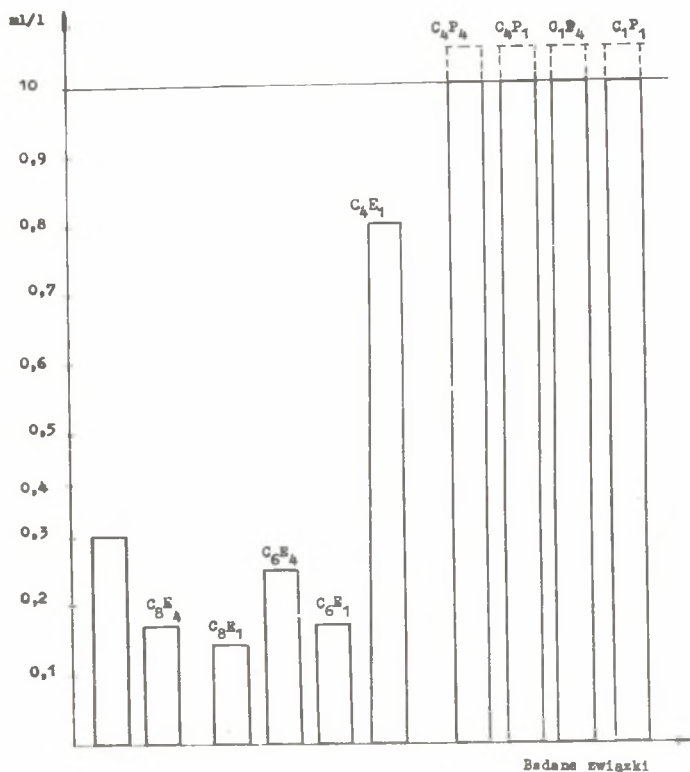
Przedstawiono w % suchą masę bakterii w stosunku do kontroli. Kontrola - 100%.

Pamiętamy, że związki z grupy polietylenoglikoli  $C_8E_1$ ,  $C_6E_1$  oraz  $C_4E_1$  hamowały przyrost biomasy i to o około 50%, natomiast pozostałe związki należące do tej samej grupy stymulowały przyrost suchej masy bakterii - ale nie tak wyraźnie, jak związki z grupy polipropylenoglikoli a szczególnie  $C_1P_1$ . Tak dużą stymulację obserwowano zwykle w stężeniach, które poprzedzają moment działania ujemnego. Dla związków z grupy polipropyleno-



glikoli, jak widać, to działanie ujemne jest notowane przy znacznie wyższych stężeniach niż dla związków tej drugiej grupy. Na rys. 7 pokazano, przy jakim stężeniu następuje obumieranie organizmów jednokomórkowych gatunku *Paramecium caudatum* w około 50% w stosunku do kontroli. Czas kontaktu organizmu testowego z badanym związkiem wynosił 24 godz.

Tu również okazuje się, że stężenie, przy jakim giną organizmy testowe jest o wiele niższe w przypadku związków z grupy polietyleno niż polipropylenoglikoli; dla tych ostatnich - stężenie 10 ml/l nie jest jeszcze stężeniem śmiertelnym.

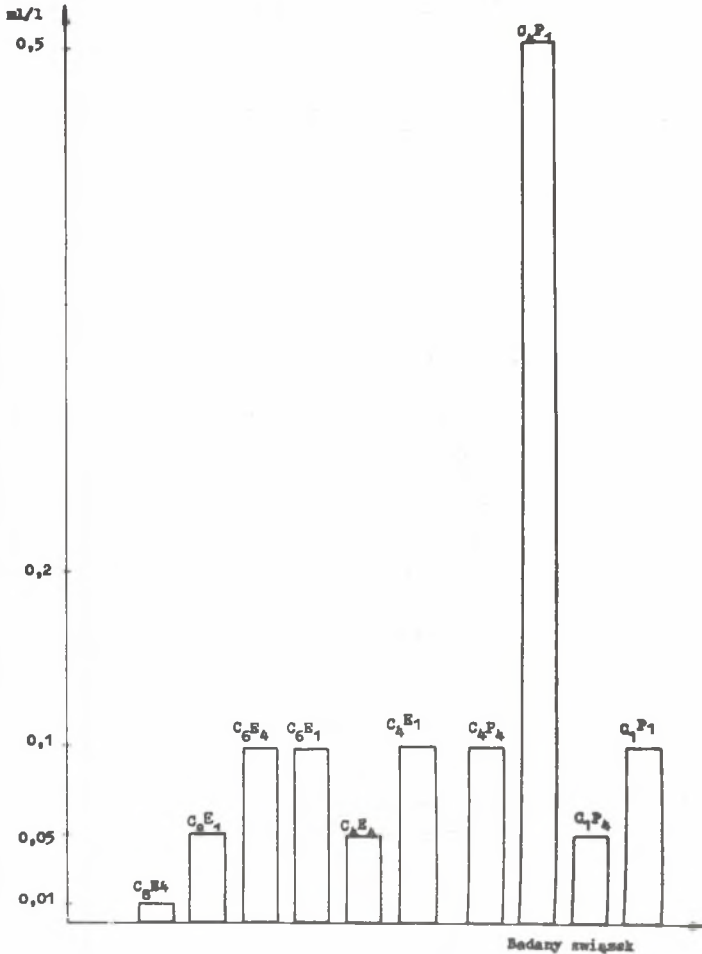


Rys. 7. Stężenia badanych związków powodujące obumieranie org. *Paramecium caudatum* około 50% (w stosunku do kontroli). Czas kontaktu = 24 godz.

Organizmy wielokomórkowe (rys. 8) gatunku *Daphnia magna* reagują na znacznie niższe stężenia badanych związków. Stężenia, które spowodowały

obumarciu org. *Daphnia magna* w 50% (po 96-godzinnym czasie kontaktu) są dla poszczególnych związków różne.

Najmniej toksycznie działającym związkiem jest  $C_4P_1$  z grupy polipropylenoglikoli, a najbardziej szkodliwym  $C_8E_4$ , który już w stężeniu 0,01 ml/l powoduje wyginiecie tych organizmów w 50%.



Rys. 8. Stężenie badanych związków przy których obumiera po 96 godz. czasie kontaktu powyżej 50% organizmów *Daphnia magna*

Na *Daphnia magna* większość związków z grupy polistyleno- i polipropyleneoglikoli działa toksycznie w jednakowym zakresie stężeń.

Reasumując można stwierdzić, że badane związki powodują wyraźne zmiany w intensywności procesów metabolicznych i w rozwoju populacji organizmów testowych.

Z badań wynika, że niektóre związki powodują stymulację procesów dysymilacyjnych bądź też fotosyntezy a także stymulują rozwój populacji organizmów testowych, inne w tych samych stężeniach działają szkodliwie.

#### ВЛИЯНИЕ НЕИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ГРУППЫ АЛКИЛОВЫХ МОНОЭФИРОВ ПОЛИСТИЛЕНО - ПОЛИПРОПИЛЕНОГЛИКОЛОВ НА ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ ВОДНОГО БИОЦЕНОЗА

#### Резюме

Провели исследования шести соединений из группы алкиловых моноэфиров полиэтиленогликолов с зашифрованными торговыми названиями:  $C_8E_4$ ,  $C_8E_1$ ,  $C_6E_4$ ,  $C_6E_1$ ,  $C_4E_4$ ,  $C_4E_1$ , а также четырёх соединений типа алкиловых моноэфиров полипропиленогликолов с зашифрованными названиями:  $C_4P_4$ ,  $C_4P_1$ ,  $C_1P_4$ ,  $C_1P_1$ .

Методами биологических тестов определили уровень токсичности этих соединений по отношению к водным микроорганизмам, потому что эти соединения (производимые Институтом органической технологии и пластмасс Вроцлавского политехнического института) должны в будущем применяться в качестве пенообразующих реагентов во флотации медных руд, определение степени их токсичности, а затем исследование биодеградации с целью разработки их обезвреживания имеет огромное значение для натуральной среды в районе Горно-металлургического комбината меди.

Из проведённых тестов вытекает, что соединения из группы алкиловых моноэфиров полиэтиленогликолов (среди них многоугольные больше чем малоугольные) проявляют токсичное действие в низших концентрациях чем соединения полипропиленогликолов. Все исследованные соединения действуют селекционно на представителей водного биоценоза причём самыми устойчивыми на их воздействие являются бактерии

THE EFFECT OF NON-IONIC SURFACE-ACTIVE COMPOUNDS BELONGING  
TO THE ALKYL MONOETHERS OF POLYETHYLENE-POLYPROPYLENEGLYCOLS  
ON THE REPRESENTATIVES OF WATER BIOCOENOSIS

S u m m a r y

Investigations have been carried on six compounds belonging to the group of alkyl monoethers of polyethyleneglycols with their trade names coded:  $C_8E_1$ ,  $C_8E_4$ ,  $C_6E_4$ ,  $C_6E_1$ ,  $C_4E_4$ ,  $C_4E_1$ , and on four compounds belonging to the alkyl monoethers of polypropyleneglycols with their trade names coded:  $C_4P_4$ ,  $C_4P_1$ ,  $C_1P_4$ ,  $C_1P_1$ .

The degree of toxicity of the above mentioned compounds in relation to the water microorganisms has been determined through biological tests, for these compounds (produced by the Institute of Organic Technology and Plastics of the Wrocław Polytechnic) are to be applied as foam-producing reagents in the copper ore flotation in future. Therefore determination of their toxicity and then following their biodegradation to work out a method for their neutralization would be of great importance for the natural environment in the Copper Mining and Metallurgical Combine.

The carried out tests showed that the compounds belonging to the alkyl monoethers of polyethyleneglycols (among them the polycarbonic more than the low carbonic ones) act toxically in lower concentrations than the compounds of polypropyleneglycols do. All the tested compounds act selectively on the representatives of water biocoenosis and at the same time microbes are the most resistant to their action.