

## 知识介绍

## 离子液体在环境保护中的应用及潜在危害

张春艳, 潘志彦

(浙江工业大学生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310032)

**摘要:** 简要介绍了离子液体(ILs)在环境污染源头控制、环境污染末端治理两方面的应用及潜在危害。综述了利用离子液体进行燃料油深度脱硫、天然气中酸性气体的脱除、烟气中SO<sub>2</sub>和温室气体CO<sub>2</sub>的吸收,控制大气污染;利用离子液体去除有机废水、重金属废水及土壤中的毒害物质,净化污染水体和土壤;利用离子液体解聚废塑料,回收可利用的塑料单体,溶解和再生天然纤维等高分子材料,实现固体废弃物的资源化利用。在分析离子液体潜在危害性的基础上,提出了今后其环保应用研究的发展方向。

**关键词:** 离子液体;环境保护;危害

**中图分类号:** X506

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2009)03-0088-03

### Application of ionic liquids in environmental protection and its potential hazard

ZHANG Chun-yan, PAN Zhi-yan

(College of Biological and Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

**Abstract:** The application of ionic liquids in the pollution source control, end treatment and the potential hazard in the environment are summarized, including the deep desulfurization of fuel oil, removal of acid gases from crude natural gas, adsorption of flue gas and greenhouse gas by ionic liquids, which can control air pollution; the use of ionic liquids to purify the polluted water and remedy soils through extraction of hazardous contaminants from organic wastewater, heavy metal wastewater and soils; the efficient depolymerization of waste plastics to realize the recovery of monomer, the use of ionic liquids to dissolve and regenerate the natural polymer materials, such as cellulose, so that people can carry out the utilization of renewable resources. The developing direction of ionic liquids application in environmental protection is discussed on the basis of potential hazard of ionic liquids.

**Key words:** ionic liquids; environmental protection; hazard

离子液体(ILs)是完全由离子组成的液体,是室温或室温附近呈液态的盐类。常见的ILs,阳离子为N,N-二烷基咪唑离子、N-烷基吡啶离子、季铵离子及季𬝓离子,阴离子为[AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>。ILs具有几乎为零的蒸气压、优异的热稳定性、可设计性、选择性溶解能力等众多优良特性<sup>[1-2]</sup>,在环境保护方面具有广泛应用。

## 1 在环境污染源头控制方面的应用

### 1.1 燃料油的萃取脱硫

用于萃取脱硫研究的ILs阳离子主要为咪唑类,其次为吡啶类,阴离子包括Lewis酸类、氟磷酸类、氟硼酸类、磷酸类等,它们对稠环噻吩类含硫化合物,尤其是二苯并噻吩具有很好的选择性。

Lewis酸性ILs首次用于燃料油的萃取脱硫研究。[bmim][Cu<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]、[bmim][FeCl<sub>4</sub>]的脱硫率均高

于酸性更强的[bmim][AlCl<sub>4</sub>]的脱硫率<sup>[3]</sup>,原因可能是Cu(I)上s轨道与噻吩分子π轨道上的孤对电子发生π络合作用,以及[bmim][FeCl<sub>4</sub>]黏度较低。

此外烷基咪唑磷酸盐及其混合物对模拟柴油、汽油中的含硫化合物皆表现出较好的萃取性能<sup>[4]</sup>。将ILs萃取脱硫与其他脱硫技术耦合进行燃料油深度脱硫可大大提高脱硫效率,如氧化-萃取法脱硫率可达90%以上。

ILs萃取脱硫率与ILs结构、原料碳原子数有着较大关联<sup>[5]</sup>。阳离子空间体积增大、阴离子结构增大,以及原料碳原子数增加,萃取脱硫性能明显增强。常见阳离子萃取能力大小为:二甲基吡啶>甲基吡啶>吡啶≈咪唑≈吡咯<sup>[6]</sup>。

### 1.2 天然高分子材料的溶解和再生

采用ILs溶解纤维素,可避免用酸作催化剂水解纤维素而产生大量的酸性废水,从源头上控制

收稿日期:2008-10-08;修回日期:2008-12-10

作者简介:张春艳(1984-),女,硕士生;潘志彦(1962-),男,博士,教授,从事固体废弃物处理及资源化、水污染控制、超临界流体技术解聚废弃塑料的研究,通讯联系人,0571-88320061,panzhiyan@zjut.edu.cn。

环境污染。阴离子为  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{SCN}^-$  的含强氢键受体的 ILs 能溶解纤维素,向 ILs/纤维素溶液中加入水、乙醇、丙酮等可实现纤维素的再生。 $[\text{amim}]\text{Cl}$  中纤维素有着较大的溶解度和较快的溶解速率,随着纤维素聚合度的增加,溶解度会降低<sup>[7]</sup>。关于纤维素溶解机理,认同的理论是阴离子与纤维素羟基质子之间存在较强的相互作用,从而破坏了纤维素分子内的氢键,导致天然纤维素的溶解。

ILs 是纤维素非衍生化溶剂,通过对纤维结晶区的局部溶胀和纤维表层溶解可实现纤维素的改性。咪唑四氟硼酸盐是一种优良的麻纤维整理剂,氯化甲基咪唑对羊毛纤维具有较好的整理效果,经 ILs 处理后,染料的上染率增加。此外 ILs 中可实现纤维素均相酰化反应,得到对应的纤维素酯,产物取代度高。Granström 等<sup>[8]</sup>研究表明, $[\text{amim}]\text{Cl}$  是一种很好的纤维素对甲苯酰化及酰化反应介质,微晶纤维素可分别实现对甲苯磺酰化及酰化反应,产物纤维素对甲苯磺酸酯取代度(DS)约为 1。

### 1.3 天然气中酸性气体的脱除

酸性气体  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  的存在会降低天然气的燃料价值,ILs 作为一种新型绿色溶剂,在天然气纯化方面具有较大的应用空间。Lee 等<sup>[9]</sup>合成出以特定 ILs 作为流动相的支撑液膜,能有效地从天然气中分离出  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 。其中 ILs 均匀分布在聚二氟乙烯中,具有较高稳定性。

Pomelli 等<sup>[10]</sup>常温、常压下测定了不同 ILs 中  $\text{H}_2\text{S}$  的溶解度,选取的 ILs 包括  $[\text{bmim}]^+(\text{Cl}^-)$ 、 $[\text{TfO}]^-$ 、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 、 $[\text{Tf}_2\text{N}]^-([\text{emim}]^+)$ 、 $[\text{bmim}]^+$ 、 $[\text{bnpy}]^+$ 、 $[\text{bpy}]^+$  等。结果表明  $\text{H}_2\text{S}$  在上述 ILs 中均具有较高溶解度,原因是  $\text{H}_2\text{S}$  分子与阴离子之间存在较强的作用力,作用力大小与氢键大小相当。

## 2 在环境污染末端治理方面的应用

### 2.1 大气污染控制:烟气中 $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 的脱除

利用 ILs 脱除烟气中的  $\text{SO}_2$ ,这是继传统干、湿法脱硫以及催化脱硫等常用技术的一次创新。Wu 等<sup>[11]</sup>合成了功能化离子液体(阳离子为 TMG 的乳酸盐),在  $40^\circ\text{C}$ 、常压下反应 3 h 后, $n(\text{SO}_2):n(\text{IL}) = 0.978$ 。但随着温度的升高, $\text{SO}_2$  吸附量减少。在减压或加热条件下即可实现  $\text{SO}_2$  的脱附,离子液体可循环使用。

室温下,与其他气体( $\text{CH}_4$ 、 $\text{O}_2$  等)相比, $\text{CO}_2$  在离子液体  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ 、 $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$  中具有较大的

溶解度。而进一步研究表明,ILs 聚合物对  $\text{CO}_2$  的吸收能力更强<sup>[12]</sup>。ILs 聚合物对  $\text{CO}_2$  的吸收、解吸速度比 ILs 更快,吸收/解吸过程完全可逆。 $\text{N}_2/\text{CO}_2/\text{O}_2$  混合气体的吸收实验发现,聚合物只对  $\text{CO}_2$  气体选择性吸收。因此室温下成固态的聚合 ILs 作为吸附剂和膜材料用于  $\text{CO}_2$  分离具有很好的发展前景。

### 2.2 污染水体、土壤的净化:污染物的萃取分离

咪唑氟磷酸盐在有机废水、重金属废水处理上能取得较好的效果。 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 、 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$  能有效萃取 45 种环境污染物,包括 BTEX、PAHs、苯酚、有机汞等。加入螯合剂或在取代基上引入相应官能团,咪唑氟磷酸盐、吡啶、呱啶盐类疏水性 ILs 能有选择性的萃取废水中某种重金属离子,增加 ILs 碳链的长度有利于提高萃取率<sup>[13]</sup>。溶液 pH 对染料废水萃取脱色率影响最大,且随着温度的升高、IL 烷基链长的增加,萃取效率会有所增大。

ILs 对土壤中有机污染物(OCs)萃取率的高低与土壤成分有关。Khodadoust 等<sup>[14]</sup>研究了 ILs 对蒙脱土、冰碛土中 DDT、六氯苯等的萃取效果。结果表明,从蒙脱土中萃取 OCs, $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  萃取率可达 79%~92%,与常用有机溶剂相当,而冰碛土中的 OCs 萃取率较低。

### 2.3 固废资源化:废弃塑料的解聚

含有少量无机酸的酸性氯化铝  $\text{ILs}[x(\text{AlCl}_3) > 0.5]$  能使废塑料有效降解为有用小分子。高密度聚乙烯、低密度聚乙烯分别在  $[\text{emim}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3/[\text{emim}][\text{HCl}_2]$ 、 $\text{LiCl}-\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  体系中,降解为大量低分子烷烃,收率可达 95%。废旧光盘在酸性的  $[\text{bmim}][\text{AlCl}_4]/\text{H}_2\text{SO}_4$  介质中,有效地降解为单体碳酸二苯酯,收率为 63%<sup>[15]</sup>。

Kamimura 等<sup>[16]</sup>以 *N*-甲基-*N*-丙基哌啶 ■ 双(三氟-甲基磺酰)亚胺(PP13-NTf<sub>2</sub>)作为反应介质,加入催化剂 DMAP,尼龙 6 高选择性地解聚为己内酰胺,单体收率可达 86%,ILs 循环使用 5 次,单体产率均在 80% 以上。研究表明,单体己内酰胺产率的高低与溶剂的极性、阳离子类型有关。

## 3 离子液体在应用中的潜在危害

### 3.1 潜在毒性

2002 年首届 Green Solvents for Catalysis 国际学术研讨会首次讨论了离子液体的可能毒性,标志着对离子液体作为化学品可能存在的危害性研究的开始。ILs 毒性的研究方法以生物个体水平的毒性试验为主,其次有少量分子、细胞水平的毒性试验及

SAR 研究。

文献[17-20]中多以大型蚤类、淡水蜗牛、斑马鱼、Wistar 大鼠、绿藻类等为毒性试验对象,用半致死浓度(LC<sub>50</sub>)、经口半致死浓度(LD50)或半数有效浓度值(EC50)考察了 ILs 对生物个体毒性的大小。结果表明 ILs 会减慢生物的运动速率、摄食速率,削弱细胞组织功能;具有较长取代基的 2 种季铵类 ILs 对鱼类具有较高的致命毒性<sup>[17]</sup>;ILs 对植物藻类的毒性大小与藻类的培养时间和 ILs 的结构有关,被测试的 ILs 毒性比常用有机溶剂甲醇、DMF、2-丙醇毒性高出 2~4 个数量级<sup>[18]</sup>。研究还发现,阳离子决定了 ILs 的毒性,阳离子的毒性顺序为:季铵盐 < 吡啶 < 咪唑 < 三唑 < 四唑<sup>[19]</sup>;阴离子对 ILs 毒性没有显著影响<sup>[20]</sup>;[C4mim]Cl/二氯甲烷比纯 ILs 或 ILs 水溶液更毒,体现了 [C4mim]Cl 与有机溶剂的毒性协同作用。

细胞、分子水平的毒性研究多以哺乳动物细胞(白血病早幼细胞系 ICP-81、神经胶质瘤细胞系 C<sub>6</sub>)、人体瘤细胞系 Hela 细胞为实验对象,以乙酰胆碱酯酶 AchE 抑制试验,考察 ILs 组成部分对其毒性的影响<sup>[21]</sup>。结果表明,侧链取代基的链长与 ILs 毒性成正比;取代基链长越长,对 AchE 的抑制性越强,阴离子对 AchE 的抑制性影响不大,而不同阴离子对 ICP-81 的毒性却存在一定差异。

### 3.2 降解性

离子液体的潜在危害还表现在部分 ILs 的难降解性上。通过测定 ILs 的生物降解性,反应其在环境中的自然降解程度。ILs 生物降解性的测试方法主要为封闭瓶实验法(OECD 301 D)和密封容器中无机碳分析法(ISO 14593),评价指标有五日生化需氧量(BOD<sub>5</sub>)。研究表明,烷基取代咪唑类 ILs 生物降解性很差。阳离子为 [bmim]<sup>+</sup> 的离子液体 28d 后仍未降解;离子液体 [C<sub>n</sub>mim]<sup>+</sup> (Cl<sup>-</sup>、[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>、[CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>) 几乎均未发生降解行为 (n = 1~8),ILs 不能作为碳源被微生物所吸收,且 ILs 的存在会抑制微生物的生长速率<sup>[22]</sup>。长链烷烃取代的 ILs 难于生物降解,如烷基(碳数 4~18 个)取代的咪唑、吡啶、季铵、季 ■ 类 ILs 均未出现明显的降解迹象<sup>[20]</sup>。然而,阳离子烷基侧链含有酯基的 ILs,以及阴离子为 [C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>OSO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> 的 ILs 生物降解性会有所提高<sup>[23-24]</sup>。

有学者采用化学氧化法、光降解法等进行 ILs 降解研究,取得一定效果。如 Fenton 氧化法<sup>[25]</sup>、紫

外-化学氧化法对烷基咪唑类 ILs (如阳离子为 [bmim]<sup>+</sup> 的 ILs) 有着较好的降解效果。但对于烷基链较长的咪唑 ILs,光化学降解效果较差,如阳离子为 [omim]<sup>+</sup>、[hmim]<sup>+</sup> 的离子液体仍比较难于降解。

## 4 结论和展望

ILs 具有极低的蒸气压,不具挥发性,这是 ILs 被称为“绿色”溶剂的主要依据,加上 ILs 独特的溶解性能,在环境污染源头控制、环境污染末端治理方面均有应用,体现了 ILs 的环保性。但 ILs 具有潜在毒性,且大部分 ILs 自然降解程度低,在应用中存在负面效应,会对环境生物体产生危害。ILs 毒性研究已取得一定进展,可初步判断 ILs 毒性与阳离子类型、取代基侧链有较大关联。但是 ILs 理论上存在上亿种,ILs 毒性数据尚很欠缺,不同类型 ILs 的各部分组成对 ILs 毒性的具体贡献情况也不够清晰。

因此,应加强 ILs 毒性方面研究,通过 ILs 结构参数与毒性之间的关系,建立预测模型,用于预测、评价 ILs 的毒性。同时应加强 ILs 降解性的理论研究,合成出低毒、易生物降解的 ILs 用于环境保护领域,实现 ILs 环保性和绿色性的统一。

### 参考文献

- [1] Plechkova N V, Seddon K R. Applications of ionic liquids in the chemical industry[J]. Chem Soc Rev, 2008, 37(1): 123-150.
- [2] 邓友全. 离子液体: 性质、制备与应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006: 48-117.
- [3] Ko N H, Lee J S, Huh E S, et al. Extractive desulfurization using Fe-containing ionic liquids[J]. Energ Fuel, 2008, 22(3): 1687-1690.
- [4] Nie Y, Li C X, Wang Z H. Extractive desulfurization of fuel oil using alkylimidazole and its mixture with dialkylphosphate ionic liquids[J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46(15): 5108-5112.
- [5] Alonso L, Arce A, Francisco M, et al. Solvent extraction of thiophene from n-alkanes(C<sub>7</sub>, C<sub>12</sub> and C<sub>16</sub>) using the ionic liquid [C<sub>6</sub>mim][BF<sub>4</sub>][J]. J Chem Thermodynamics, 2008, 40(6): 966-972.
- [6] Holbrey J D, Lopez-Martin I, Rothenberg G, et al. Desulfurization of oils using ionic liquids: Selection of cationic and anionic components to enhance extraction efficiency[J]. Green Chem, 2008, 10(1): 87-92.
- [7] 程凌燕, 朱天祥, 刘巍巍, 等. 纤维素在离子液体中的溶解特性研究[J]. 合成纤维, 2008(4): 9-13.
- [8] Granström M, Kabakka J, Alistair K, et al. Tosylation and acylation of cellulose in 1-allyl-3-methylimidazolium chloride[J]. Cellulose, 2008, 15(3): 481-488.
- [9] Lee S H, Kim B S, Lee E W, et al. The removal of acid gases from crude natural gas by using novel supported liquid membranes[J]. Desalination, 2006, 200(1/2/3): 21-22.

(下转第 95 页)

CO<sub>2</sub> 放掉的同时可以清扫碎屑,使微孔更清洁、更完整并使分子更容易到达。研究人员发现,同经过标准激活方法处理的 MOFs 相比,超临界 CO<sub>2</sub> 技术处理羧酸锌 MOFs 可使其内表面积增加高达 12 倍之多。 C&EN, 2009, 87(2): 7

### 拉曼光谱法使细胞中的类脂和组织中的药物成像

一种新的、高灵敏度的拉曼光谱显微镜方法能够使研究人员分辨活体细胞中不同类型的类脂,并且监测药物的透皮传输过程。最终,它可能会成为生物医学成像的新方法。

美国哈佛大学的研究生 Christian W. Freudiger、博士后 Wei Min、化学教授 X. Sunney Xie 及其同事描述了这项技术,其以所谓的受激拉曼散射光谱(SRS)为基础。与荧光显微镜方法不同的是,拉曼方法(如 SRS 显微镜)不需要引入体积较大的标记分子,因为这些标记分子的引入通常会干扰生物系统。

Xie 带领的研究小组与哈佛大学医学院 Jing X. Kang 的研究小组合作,利用 SRS 对类脂及生物样品中局部用药的吸

收情况进行成像。例如,他们利用 SRS 监测培养的人肺癌细胞中  $\omega$ -3 脂肪酸的吸收情况。通过与辉瑞全球医疗(Pfizer Global Medical)的 Jason C. Tsai 合作, Xie 及其同事还观察了痤疮和抗衰老药维甲酸向皮肤渗透的过程。

相干反斯托克斯拉曼散射(CARS)显微镜是 Xie 及其同事开发的另外一种拉曼成像技术, SRS 显微镜与 CARS 显微镜相比具有许多优点。例如,与 CARS 光谱不同的是, SRS 光谱看起来与标准拉曼光谱相同。这种相似性使 SRS 光谱更易于解释并且意味着用户可以以文献中报道的有关标准拉曼光谱为依据对 SRS 光谱进行判别。

SRS 的最大优点和对该方法灵敏度的重要贡献是减少了背景信号,从而使背景信号对谱峰无干扰。CARS 中背景信号较强这一缺点限制了分辨较好谱峰的拉曼光谱的使用范围,如背景信号常可以在类脂光谱的 C-H 伸缩振动区域内发现,从而干扰了对类脂特征峰的判断。相反, SRS 即使在谱峰非常密集的拉曼光谱的指纹区也能进行很好的分辨。两者之间的差别意味着 SRS 显微镜比 CARS

显微镜具有更宽的分子成像范围。

美国普渡大学(Purdue University)的 CARS 专家 Ji-Xin Cheng 指出,现有方法虽然抑制了 CARS 中的背景信号,但是这些方法都太复杂以至于不能在实际的生物体系中应用。他说,受激拉曼显微镜能够在相对简单的平台上进行无背景成像。

类脂显示所有类脂在 2 920 cm<sup>-1</sup>处都有拉曼吸收,但是不饱和脂肪酸在 3 015 cm<sup>-1</sup>处的吸收仍可以分辨出来。峰的强度与类脂分子结构中双键的数目成正比。

为了将癌症细胞中的  $\omega$ -3 脂肪酸成像, Xie 及其同事将注意力集中在研究不饱和类脂的拉曼特征吸收峰。他们致力于研究样品的 2 束激光器光束,这些激光器光束能够调节它们频率差值,使其符合所期望的拉曼光谱。这种频率匹配放大了拉曼信号,并且改变了 2 项激光器光束的强度。他们可以通过变换一个激光束及利用相敏检波图测定强度变化,这些强度变化就是 SRS 信号,通过在样品许多点上重复这些过程就可以产生成像。 C&EN, 2008, 86(51): 6

### (上接第 90 页)

- [10] Pomelli C S, Chiappe C, Vidis A, *et al.* Influence of the interaction between hydrogen sulfide and ionic liquids on solubility: Experimental and theoretical investigation[J]. *J Phys Chem B*, 2007, 111(45): 13014 - 13019.
- [11] Wu W Z, Han B X, Gao H X, *et al.* Desulfurization of flue gas: SO<sub>2</sub> absorption by an ionic liquid[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(18): 2415 - 2417.
- [12] Tang J B, Sun W L, Tang H D, *et al.* Enhanced CO<sub>2</sub> absorption of poly(ionic liquid)s[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(6): 2037 - 2039.
- [13] 李长平, 辛宝平, 徐文国, 等. 疏水性离子液体为溶剂对 Co<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 废水的萃取性能[J]. *过程工程学报*, 2007, 7(4): 674 - 678.
- [14] Khodadoust A P, Chandrasekaran S, Dionysiou D D. Preliminary assessment of imidazolium-based room temperature ionic liquids for extraction of organic contaminants from soils[J]. *Envi Sci Tec*, 2006, 40(7): 2339 - 2345.
- [15] 顾彦龙, 杨宏洲, 邓友全. 离子液体中聚碳酸酯光盘的降解: 碳酸二苯酯的回收[J]. *化学学报*, 2002, 60(4): 753 - 757.
- [16] Kamimura A, Yamamoto S. A novel depolymerization of nylons in ionic liquids[J]. *Polym Advan Technol*, 2008, 19(10): 1391 - 1395.
- [17] Pretti C, Chiappe C, Pieraccini D, *et al.* Acute toxicity of ionic liquids to the zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Green Chem*, 2006, 8(3): 238 - 240.
- [18] Cho C W, Jeon Y C, Pham T P T, *et al.* The ecotoxicity of ionic liquids and traditional organic solvents on microalga *Selenastrum capricornutum* [J]. *Ecotox Environ Safe*, 2008, 71(1): 166 - 171.
- [19] Couling D J, Bernot R J, Docherty K M, *et al.* Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms via quantitative structure-property relationship modeling[J]. *Green Chem*, 2006, 8(1): 82 - 90.
- [20] Wells A S, Coombe V T. On the freshwater ecotoxicity and biodegradation properties of some common ionic liquids[J]. *Org Process Res Dev*, 2006, 10(4): 794 - 798.
- [21] Stasiewicz M, Mulkiewicz E, Tomczak-Wandzel R, *et al.* Assessing toxicity and biodegradation of novel, environmentally benign ionic liquids (1-alkoxymethyl-3-hydroxypyridinium chloride, saccharinate and ace-sulfamates) on cellular and molecular level[J]. *Ecotox Environ Safe*, 2008, 71(1): 157 - 165.
- [22] Romero A, Santos A, Tojo J, *et al.* Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids[J]. *J Hazard Mater*, 2008, 151(1): 268 - 273.
- [23] Harjani J R, Singer R D, Garcia M T, *et al.* The design and synthesis of biodegradable pyridinium ionic liquids[J]. *Green Chem*, 2008, 10(4): 436 - 438.
- [24] Garcia M T, Gathergood N, Scammells P J. Biodegradable ionic liquids: Part II. Effect of the anion and toxicology[J]. *Green Chem*, 2005, 7(1): 9 - 14.
- [25] Siedlecka E M, Mroziak W, Kaczynski Z, *et al.* Degradation of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids in a Fenton-like system[J]. *J Hazard Mater*, 2008, 154(1/2/3): 893 - 900. ■