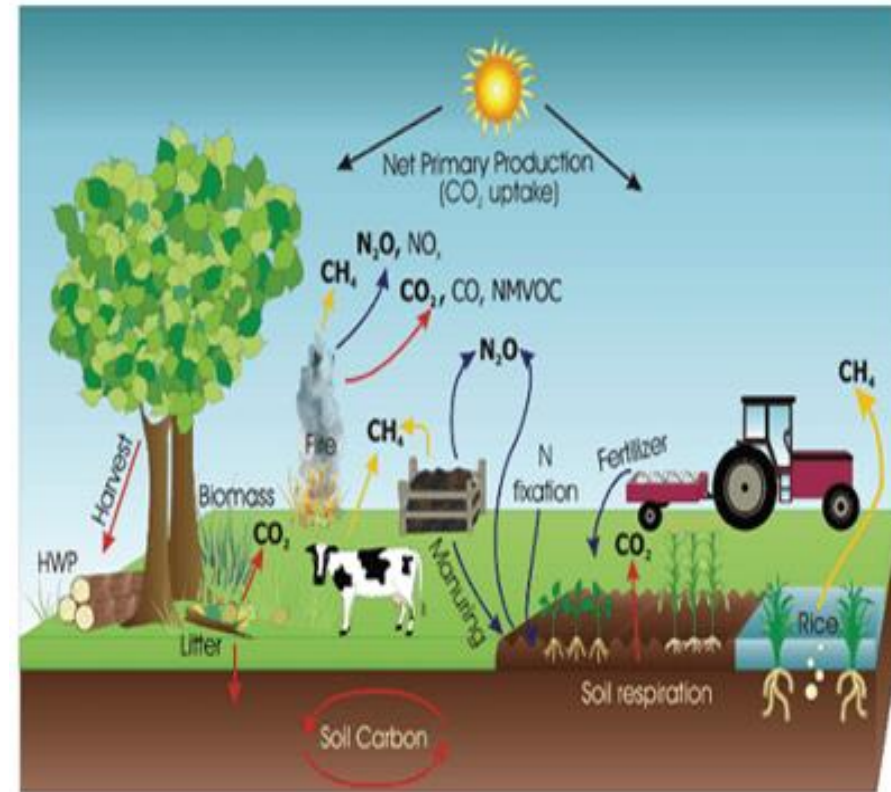
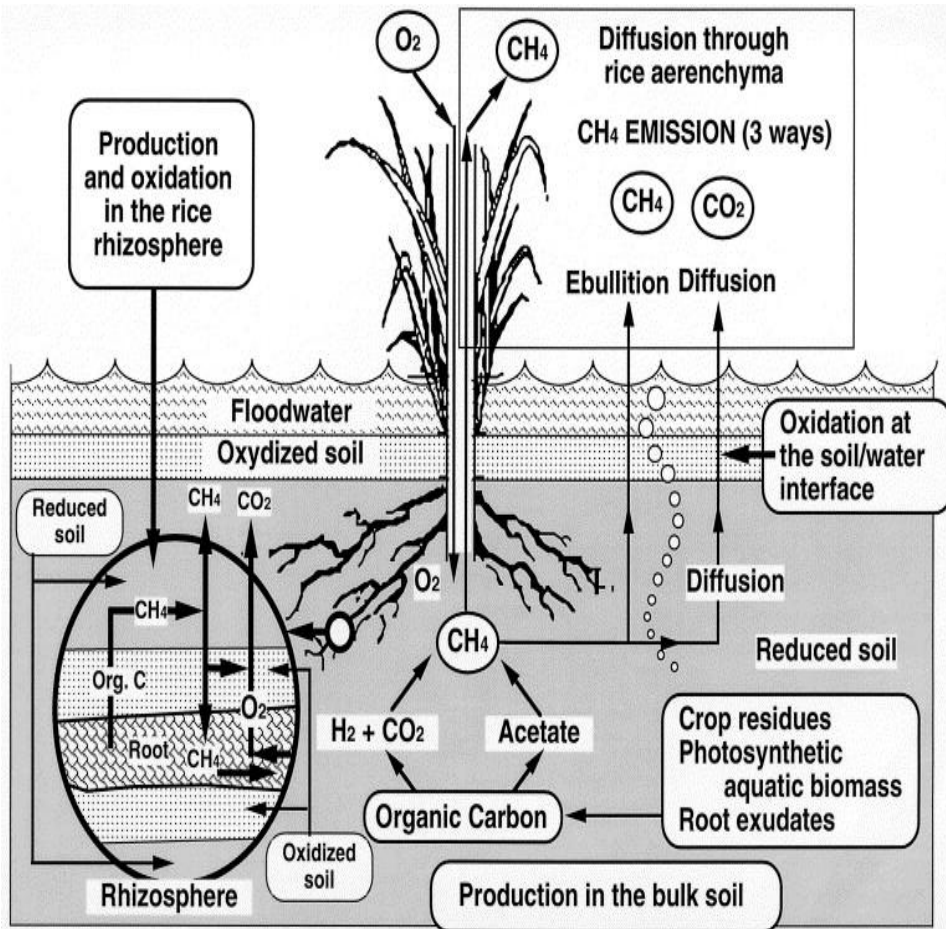


Хемија литосфере (и земљишта)

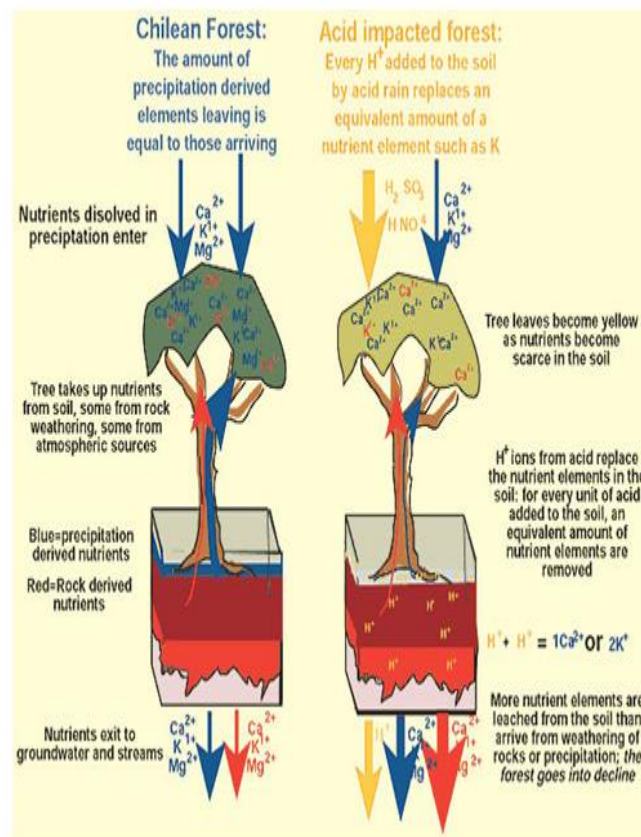
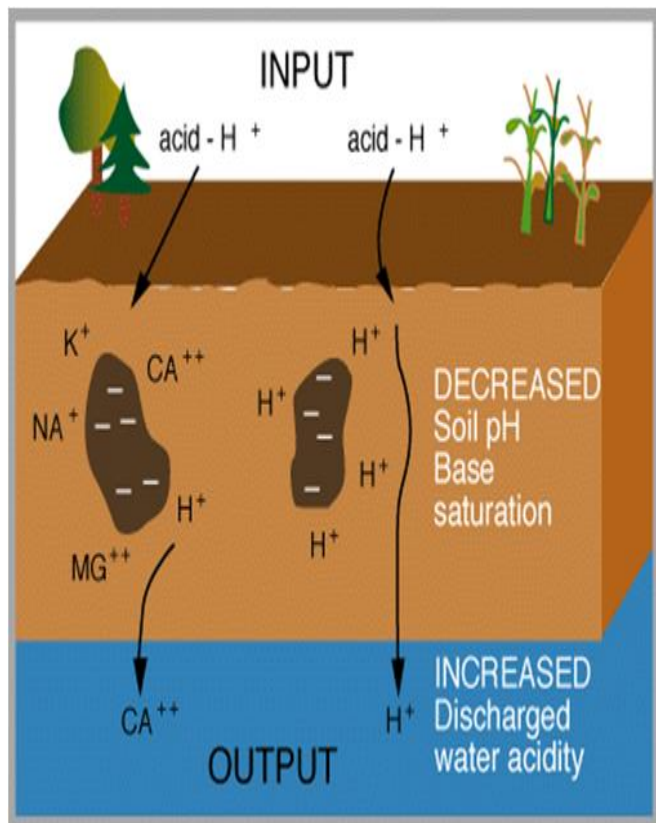
- литосфера се састоји од земљишта, стена и живих организама у њима
- захвата око 29% Земљине површине (остало вода)
- од 100% литосфере...
 - ...ледом је покривено 12%, обрадивим земљиштем 10%, пашњацима и ливадама 21%, шумама 28%, планинским површинама и пустињама 29%
- стене у класичном смислу захватају свега 5% (урачунате у 29%)
- земљиште, у ширем смислу, $\approx 80\%$ литосфере (100%-12%-5%)
- реактивност материјала који сачињава литосферу зависи од величина његових честица
- “земљиште представља површински растресити слој Земљине коре настао физичком и хемијском ерозијом геолошке подлоге уз учешће живих организама и климатских фактора”

- земљиште, дакле, ситније честице, реактивно
 - честице земљишта које су релативно мале, имају релативно велику површину, реагују другачије од великих стена
 - у земљишту се додирују и прожимају стенски део литосфере, атмосфера, хидросфера и биосфера
 - земљиште је комплексна смеша неорганског и органског материјала
 - у порама се налазе ваздух и вода, а све је то заједно природна средина великог броја живих организама
 - земљиште је, дакле, колоидно-биолошки систем специјалних физичких, физичко-хемијских и хемијских карактеристика
 - пуно разлога за проучавање земљишта, два најважнија
 - први: квалитет и особине земљишта су кључни за шумарство и пољопривреду...
- ...циклуси различитих супстанци, однос елемената и једињења, биодоступни облици елемената, величина честица, друге физичке особине земљишта су врло битни за резултате

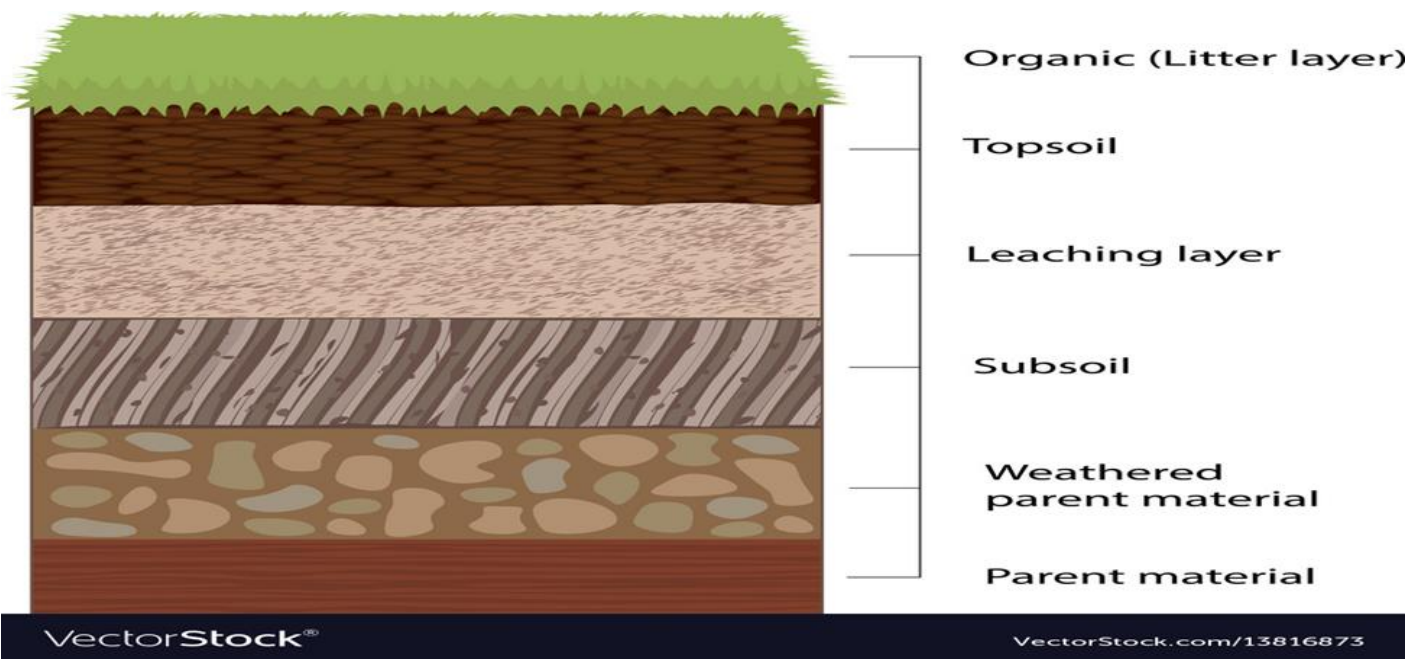
- други: Скорије схваћено да је земљиште важан реагенс у животној средини...глобални циклуси C, N, P, S али и других елемената укључују у себе земљиште
- нпр. разлагање органског материјала, нитрификација, денитрификација, везивање фосфора, оксидација сулфида...
- две битне последице свих процеса
- 1. Хемијски процеси у земљишту утичу на количину и хемијску природу елемената који одлазе у хидро-, атмо- и биосферу
- 2. Супстанце из других сфера долазе у земљиште, задржавају се и мењају се у њему
- кроз земљиште циркулишу разне супстанце у облику правих и колоидних раствора и одвија се мноштво реакција
- миграција свега што је у облику раствора углавном наниже, под дејством силе Земљине теже
- земљиште се понаша као огромна хроматографска колона



Farming emissions come from a variety of sources that differ depending on the type of farm. Image credit: IPCC



- резултат кретања супстанце, хемијских реакција и биолошке активности: слојеви одређених хемијских и биолошких карактеристика- хоризонти
- педологија - наука која проучава земљиште



- многе реакције се одвијале током хиљада година
- неке, попут интеракција и реакција у које су умешани пестициди, скорије
- деградације пестицида, брзине кретања кроз земљиште и брзине деградације зависе од интеракција са земљиштем
- исто важи и за одлагање комуналног отпада, истицање отпадних вода из рудника, одлагање токсичних супстанци

Настанак земљишта

- земљиште је настало из литосфере, природним процесима којима је био изложен стенски материјал на површини Земље + процесима разградње органског материјала
- процес трајао од стварања литосфере до данас, и данас...
- дуготрајан процес, у крајевима са умереном климом $z \times 1000$ година
- ствара се таложењем аутохтоног и алохтоног материјала
- материјал постао и постаје механичким, хемијским и биохемијским разлагањем матичних стена и биљних и животињских остатака
- основни елементи: распадање (ерозија), таложење, преношење
- преношење могуће водом, ветром или преко живих организама
- распадање (ерозија, разлагање) може да буде механичко, хемијско и биолошко

- **механичко разлагање** се одвија под утицајем кретања материјала (ситњење), због промене температуре (грејање, мржњење) и под утицајем ветра који носи већ иситњени материјал и абразијом еродира матичне стене (еолска ерозија)
- земљиште из стенског материјала дакле настаје захваљујући различитим факторима
- промена температуре доводи до убрзавања ширења природно постојећих процепа у стенама
- улаз воде у процепе и **замрзавање** додатно доприноси њиховом ширењу и пуцању (V леда је око 9% већа него V воде)
- **пожари** → ширења стена, због мале топлотне проводљивости стенског материјала, више се шири површина него унутрашњост, резултат поново пуцање
- сличан, али мањи ефекат, дневних температурних промена

- таложeње соли у стенским процепима доводи до пуцања ако соли имају виши коефицијент топлотног ширења од самих стена при промени T°
- сличан ефекат и самих стенских материјала, ако могу да хидратишу
- хидратација доводи до бубрења, раста V и поново пуцања
- трење, због дејства ветра или воде, поготово ако до трења долази због померања ледника, смањује величине стена
- када се почетне стене изломе, и када се мање честице групишу на површини, вода, ветар или лед могу да их даље носе
- корење биљака својим јачањем такође доводи до ситњења подлоге на којој је
- *хемијско разлагање* се догађа истовремено са физичким, једно друго не искључује
- неки процеси хемијског разлагања су везани за жива бића, други су потпуно абиотски

- хемијски процеси разлагања су разноврсни и често сложени
- хидролизе, стварања комплекса, оксидације, хидратације, растварања, карбонатизације, кондензације итд.

- *хидролиза* најважнија, неопходна вода

- пример: претварање ортокласа у каолинит



- примарни стенски материјал се претвара у секундарни
- даљи процес десилилизације доводи до добијања **гибсита**



- овај и слични процеси су поготово важни у тропима, због честих киша и повишене T°
- pK_a H_4SiO_4 је 9,7, дакле при рН вредностима земљишта 2-9, киселина је протонована
- растворљивост H_4SiO_4 у води је 150 mg/L
- продужене кише и реакције воде до стварања црвеног земљишта

- генерална шема хидролитичких реакција алумосиликата је:



- вода и хидронијум јон су неопходни за ове реакције
- извори хидронијум јона- органске киселине настале распадањем органске супстанце, антропогене киселине, CO_2 настао дисањем
- *комплексирање* утиче на растворљивост елемената, највише у случају Al и Fe
- они су, од често присутних елемената, најмање растворљиви у некомплексираној форми
- у земљишним растворима више од 90% растворљивих Al и Fe у облику органских комплекса
- органски су углавном производи распадања биолошког материјала
- најчешћи органски лиганди: фулво, хуминске киселине, анјони лимунске киселине

- постојање биљака на површини стенског материјала утиче на процесе растварања
- доказано на примеру лишaja, симбиозе алги и гљива
- неке елементе из стенске подлоге ће фунгални део да сорбује, алгални ће да фотосинтезом производи угљене хидрате али и молекуле који могу да хелатирају елементе стена
- резултат: знатно дубљи слој стена подложен променама, много више Fe остаје а Са нестаје, ако је присутан лишaj
- *оксидационо-редукциони* процеси важни, ако је средина погодна, а оксидациона стања промењива
- *оксидација* када се примарни минерали који садрже оксидабилне елементе у ниским оксидационим стањима изложе атмосфери, тј кисеонику
- класичан, животни пример, при излагању сулфидних руда атмосфери, оксидација пирита ваздушним кисеоником:



Fe(II) јон се оксидује у киселој средини и при довољно високом рН:



- може да буде компликованије, повећање оксидационог броја зна да наруши неутралност минерала
- ради очувања неутралности доћи до губитка или добијања неких елемената, као код прелаза биотита у вермикулит:



- нестаје К, одлази у раствор
- редокс особине оксида гвожђа одговорне за многе промене у хемији минерала стена
- у оксидационој средини, стабилна форма оксида гвожђа је Fe_2O_3 у облику хематита, или хидратисана форма, често писана као FeOOH (гетит) или $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (лимонит)
- сви су ови облици јако слабо растворни у води
- ако средина постане редукциона, ова једињења могу да пређу у растворни Fe(II) и остану на истом месту

- или да у облику раствора буду знатно лакше пренесени даље
- ова је редукција термодинамички повољна
- када говори о редокс реакцијама, најчешће се спомиње Fe
- Mn, As и Cr такође имају важну редокс компоненту
- редокс стање утиче и на друге, неспоменуте елементе
- Fe₂O₃ их сорбује и фиксира
- при Fe(III) → Fe(II) и они у раствор
- *хидратација* доприноси разлагању стена, али и суштинској промени неких минерала, као на пример при преласку хематита у гетит:



хематита у лимонит:



или анхидрита у гипс:



- јонска измена утиче на промену количине биодоступних (и генерално доступних) елемената на површини честица земљишта
- јонска измена може да доведе до структурне промене
- поготово важно код минерала глина
- замена једног катјона у међуслоју другим може да до промене у величини простора између слојева и хемијских и физичких особина глина
- *растварање* најчешће настаје као последица закишељавања воде, услед појаве природно киселе кишнице или киселе кише:



- *биолошко разлагање* обухвата физичко крдање и ситњење (корење биљака, глисте) и хемијско растварање под утицајем супстанци које луче корење и разни микроорганизми

- неки аеробни микроорганизми луче лимунску киселину која раствара разне карбонате и оксиде
- могућа и бактеријска оксидација нпр. пирита
- земљиште је због велике разнородности тешко хемијски дефинисати
- смеша неорганских и органских супстанци
- неорганске: вода, гасови, катјони, анјони, недисосована једињења, силикати, силицијум-диоксид
- органске: хумусне супстанце, органска једињења свих класа, остатци живих организама
- део неорганског и органског материјала-прави и колоидни раствори
- рН вредност земљишта 4,5-8,5
- добро ветрено, баштенско земљиште скоро неутрално (6-7,5)
- поплављено земљиште са много органског материјала тежи да буде кисело, због ферментационих процеса

- рН земљишта важно за биљке које су на њему
- већина биљака најбоље подноси рН који је неутралан или близу неутралног
- кукуруз, пшеница и парадајз најбоље успевају на благо киселом, кромпир и већина бобичастих култура на врло киселом земљишту
- минерални садржај добрим делом одређује рН земљишта
- ако су карбонати присутни, земљишни рН је између 7,5 и 8
- ако су присутне значајне количине Fe и Al, земљиште ће бити благо алкално
- на рН земљишта утичу и реакције које стварају киселине
- ако се CO₂ који настаје у процесу дисања корења акумулира у слојевима земљишта, може да реагује са водом:
$$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$$
- постоје два важна антропогена узрока киселости земљишта

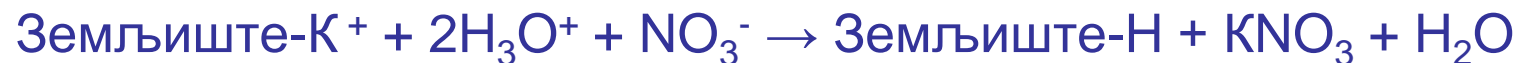
- први су киселе кише, један од феномена који је глобалан, а последица је загађивања ваздуха
- киселе кише- кише чија је рН < 5,6
- киселе кише су последица повећаног садржаја, тј. [] киселина јачих од H_2CO_3 (H_2SO_3 , H_2SO_4 , HNO_2 , HNO_3 , HCl) у киши
- киселе кише = неприродан састав гасова, ваздух загађен
- повећан је садржај гасова који се добро растварају у води и граде киселине (SO_2 , SO_3 , NO , NO_2 , HCl)
- други антропогени разлог су ђубрива која садрже азот
- када се амонијумове соли додају земљишту, долази до реакције:
$$2 \text{NH}_4^+ + 3 \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NO}_2^- + 4 \text{H}_3\text{O}^+$$
- два мола киселине се добијају на један мол оксидованог амонијумовог јона
- земљишта која садрже карбонате могу да неутралишу киселину (из киселе кише, нпр.):



- резултат - рН земљишта се не мења све док CO_3^- у њему постоје и неутралишу антропогено „додате“ киселине
- земљишта која садрже минерале Fe и Al могу да везују хидронијум и сулфатне јоне:



- неутрализација код земљишта која имају мало карбоната или минерала Fe и Al може да се одвија катјонском изменом:



- ова реакција зависи од јоноимењивачког капацитета земљишта
- неутрализација киселих или закишељених земљишта може бити вршена додавањем негашеног или гашеног креча:



- земљиште је, по правилу, врло порозно. 30-45% поре
- у порама се налази променљива количина ваздуха и воде

Неорганске супстанце земљишта

- вода, гасови, катјони и анјони, недисосована једињења, различити силикати, SiO_2
- највећи део неорганских супстанци потиче од литосфере
- већ речено настао и даље настаје хемијским и биохемијским променама геолошке подлоге
- резултат: примарни неоргански и секундарни неоргански материјал
- примарни материјал: до 70% укупне масе, иситњени делови матичне стене: силикати, кречњак, доломит итд.
- секундарни материјал: настаје разлагањем примарног материјала
- силикати у земљишту: разноврсни (фелдспати, кварц, лискуни, аугити, хорнбленда и производи њихове трансформације...)
- хидратисани алумосиликати: каолинит, монтморијонит, илит
- оксиди и хидратисани оксиди гвожђа: хематит, лимонит

- оксиди и хидратисани оксиди алуминијума: дијаспор, хидраргилит
- карбонати: калцијума, магнезијума, гвожђа
- сулфати: калцијума, магнезијума, гвожђа
- уз набројана једињења, и мале количине других соли
- део соли у облику раствора, други део адсорбован на силикатима и другом материјалу
- обично силикати најчешћи, честице неколико μm до $0,002 \text{ nm}$
- најситнији делови силиката и хумусни материјал- колоидни део з.
- важна карактеристика хидратисаних силиката- слојевита структура
- између слојева празан простор \rightarrow велика површина
- последица такве структуре јоноизмењиве и адсорптивне особине
- код каолинита, слојеви од мрежа SiO_4 тетраедара
- између ових слојева атоми алуминијума који их повезују
- однос $\text{SiO}_4/\text{Al} = 1:1$



- код монтморијонита однос $\text{SiO}_4/\text{Al} = 2:1$
- неки атоми Al могу да буду замењени јонима Mg и другим јонима
- веза између слојева $\text{SiO}_4\text{-Al-SiO}_4$ је слаба, остварује се уз помоћ електростатичког привлачења других катјона, попут Na^+
- између слојева може да буде везана и променљива количина воде - то је разлог способности бубрења земљишта са монтморијонитом
- монтморијонитске глине имају јоноизмењивачке особине
- могуће замена катјона из међуслоја и замена водоника из хидроксилне групе везане за алуминијум (зависи од pH)
- земљиште садржи и гасове присутне у ваздуху
- није исти однос, $[\text{CO}_2] \approx 1\%$ у земљишту

Органска супстанца земљишта

- укупна просечна количина органске супстанце релативно мала (око 5%)
- садржина органских супстанци у земљишту зна да варира од испод 1% (пустиња) до 80% (хумус, црница)
- чак и када је удео органске супстанце у земљишту мали, она игра непропорционално важну улогу
- органска супстанца земљишта, обзиром на порекло, врло сложена
- свака супстанца која се јавља у природи се може очекивати у земљишту
- по количини и по функцији, најзначајније хумусне супстанце
- најважнији извор органске супстанце земљишта је биљни материјал- корење живих и умрлих биљака, лишће, гране...

- сви су они присутни на површини у различитој фази распадања, од потпуно свежег, до готово потпуно деградираног

- микроорганизми и хемијски процеси разлажу

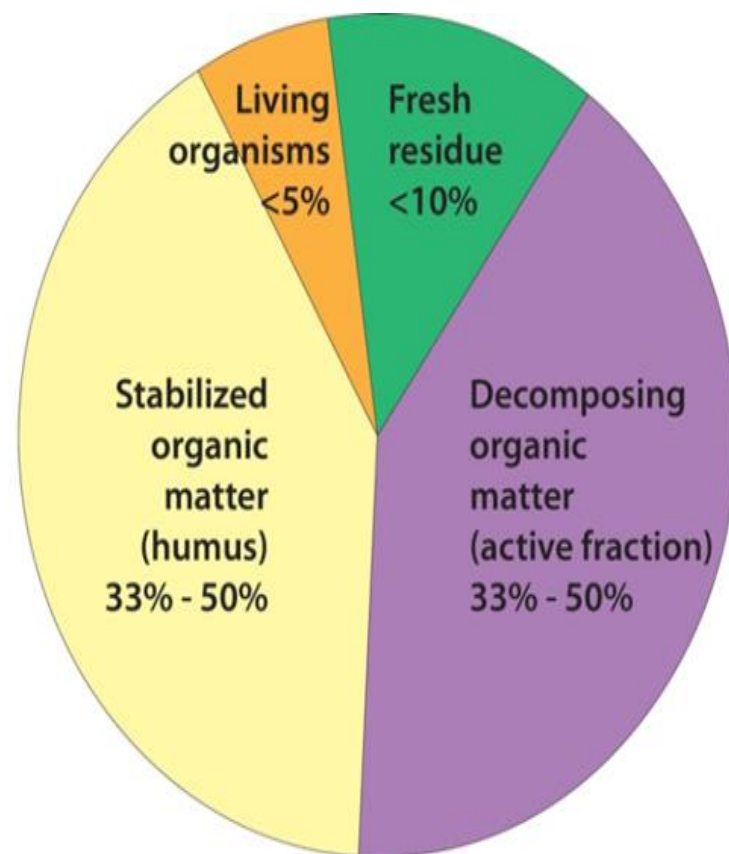
- долази се до смесе једињења која ни по чему не личи на полазна

- распадање је компликован процес

100 % свеж биљни материјал = 75% влага, 25% **сува супстанца**

100 % **сува супстанца** = 40% C, 40% O, 10% H, 10% неорг. јед.

100 % **органски C, O, H** = 60% угљени хидрати, 25% лигнин, 10% протеини, 5% липиди



- угљени хидрати су углавном целулозе, хемицелулозе и скроб
- разградња различитих супстанци се одвија различитом брзином
- брзина разградње углавном зависи од брзине микробиотске трансформације једињења:

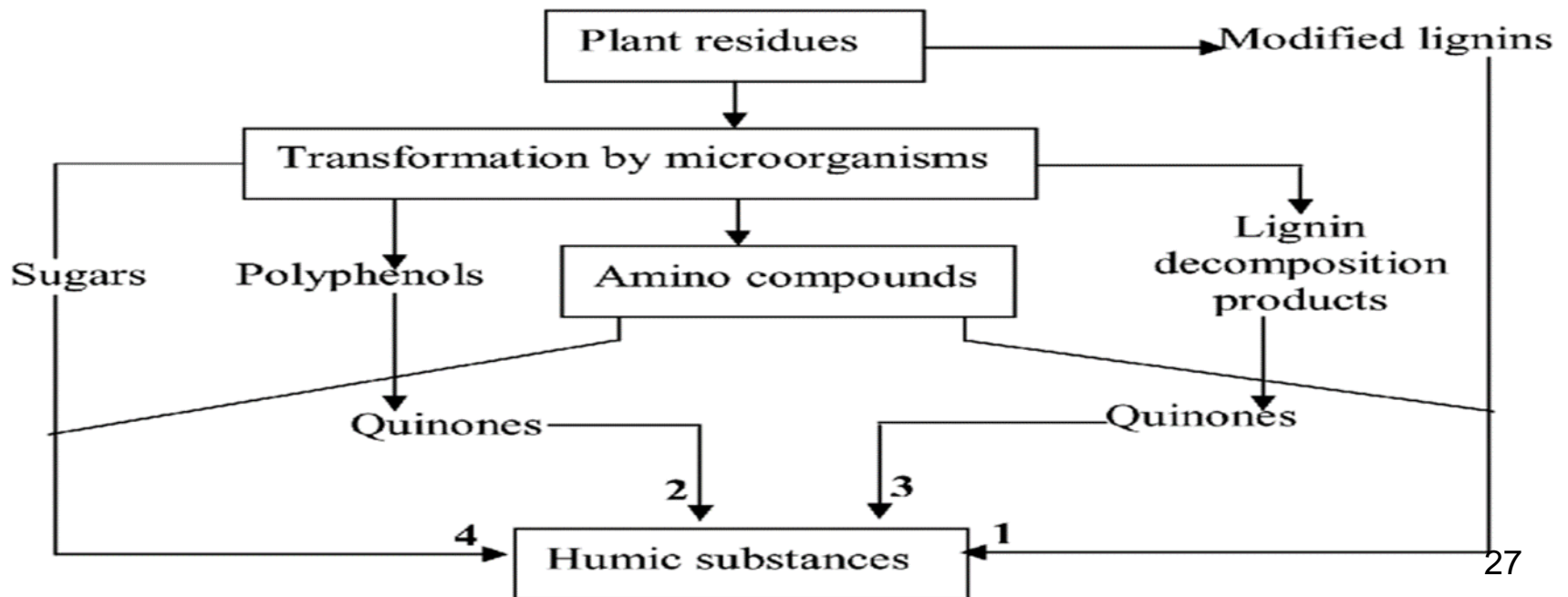
$$dC/dt = - kC, k \text{ (константа брзине), [дан}^{-1}]$$

- типично се најбрже разлажу шећери, скроб и једноставнији протеини (вредност k око 0,2)
- спорије се разлажу спорији протеини и хемицелулозе (око 2,5 x спорије)
- још спорије целулозе, а најспорије лигнини и липиди (око 20 x спорије од шећера)
- хетеротрофни микроорганизми инкорпорирају C у себе
- неоргански елементи из органских структура се углавном минерализују, тј. прелазе у неорганску форму
- NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , Ca^{2+} , K^+

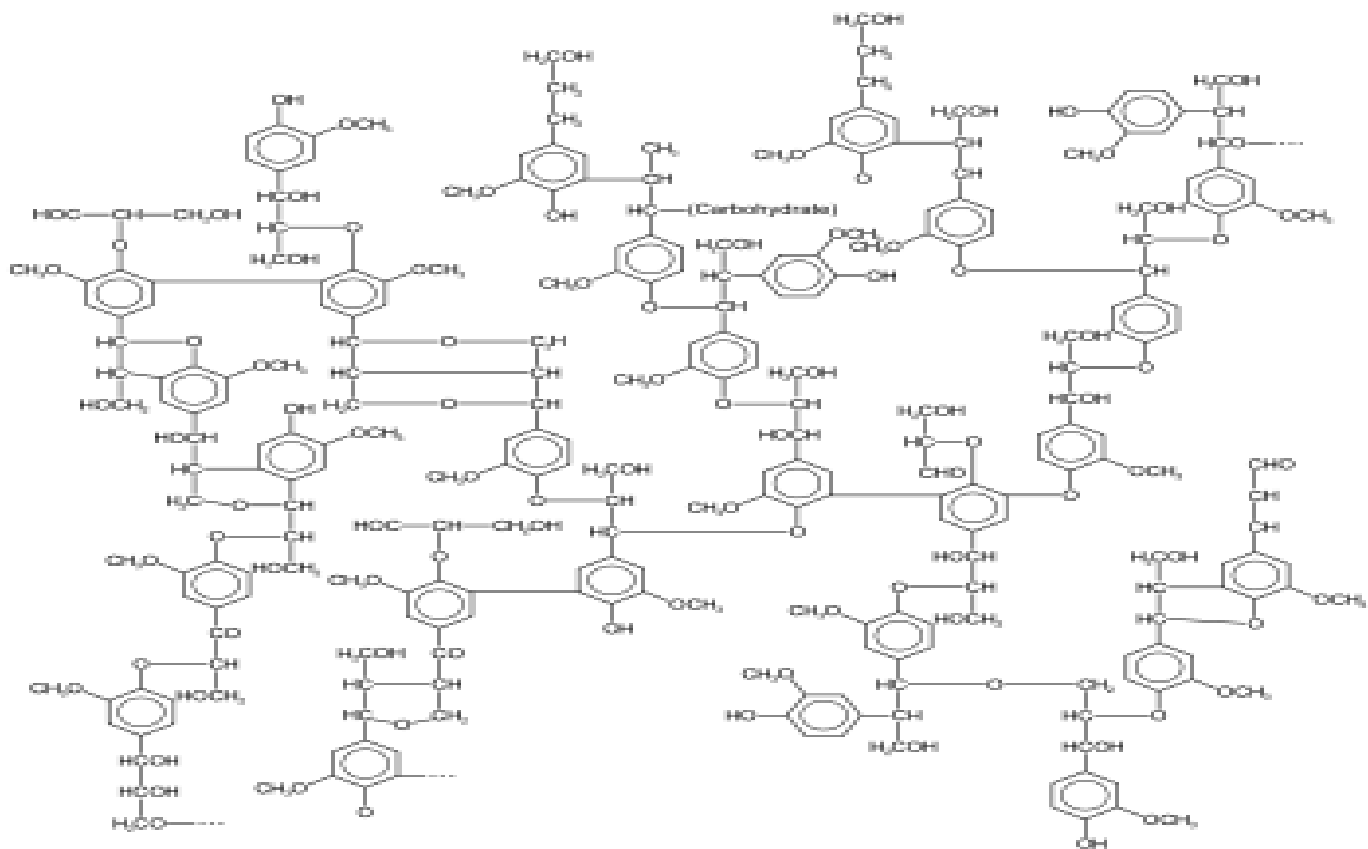
- ређе и они бивају инкорпорирани у микроорганизме
- део органске супстанце која се распада, у процесу дисања, као CO_2 напушта земљиште
- допринос ефекту стаклене баште, кроз фотосинтезу се део уклања

Хумусне супстанце

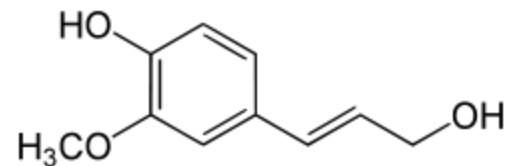
- хумусне супстанце - сложене смесе макромолекулског материјала
- у састав хумусних супстанци улазе и P, N и S
- настају деградацијом биљних и животињских остатака под дејством микроорганизама и поновним спајањем насталих фрагмената низом реакција оксидације и кондензације



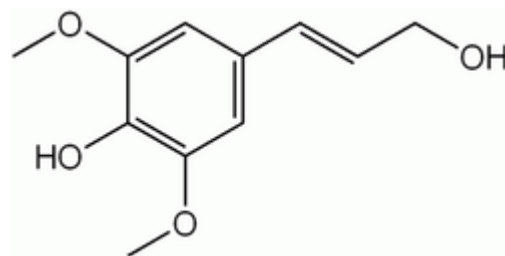
- киселинске природе, делимично нерастворне, на њима адсорбовани и мали молекули и јони
- процес стварања хумусних супстанци назива се хумификација
- од биљних остатака главни прекурсорски материјал представља лигнин



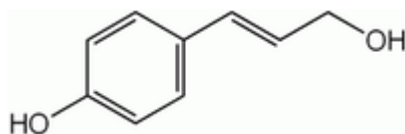
- осим лигнина, у састав хумусних супстанци улазе и делови полисахаридне природе који потичи од целулозе, као и друге супстанце (аминокиселине, аминокећери итд.)
- већ речено, од биљних остатака у земљишту најспорије се разграђује лигнин, па целулоза, па хемицелулоза, а најбрже шећери
- лигнин је макромолекул чији су мономери разни пропенол-феноли...
- ...кониферил-алкохол је мономер лигнина у четинарима, листопадном дрвећу и житарицама



- ...синапил-алкохол је мономер лигнина у листопадном дрвећу и житарицама



- ...*p*-кумарил-алкохол је мономер лигнина у житарицама



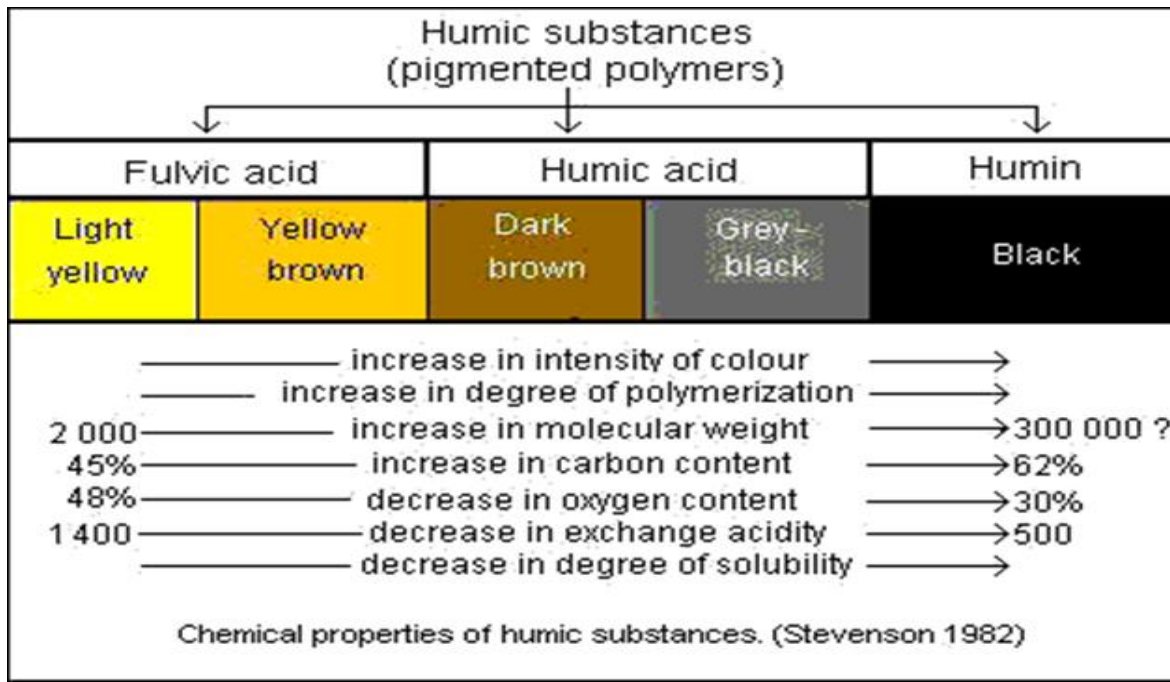
- две теорије о настанку хумусних супстанци
- по једној, настали полимеризацијом и поликондензацијом мономера који су постали микробиолошком деградацијом лигнина, полисахарида и другог полимерног материјала
- по другој, настају из крупнијих фрагмената истих мономера који настају као резултат делимичног разлагања и оксидације
- хумусни материјал је хетероген, може се раставити у четири главне фракције, фулво-, химатомеланске, хуминске киселине и хумин

фулвокиселине, жуте супстанце, растварају се у киселинама и базама, као и у води при свим рН вредностима. Потпуном хидролизом дају супституисане пропенол-феноле, аминокиселине и угљене хидрате

химатомеланске киселине се најбоље растварају у поларним органским растварачима (нпр. етанолу), и у базама, при чему граде одговарајуће соли.

хуминске киселине се не растварају у киселинама, ни у поларним органским растварачима, али се растварају у базама и граде соли-хумате.

чврсте су, воскасте супстанце, мрке боје. Најважнији су састојак хумуса.



са становишта х.ж.с., важне три њихове особине: комплексирање катјона, јонска измена и везивање нискомолекуларних органских једињења.

хуминске киселине комплексирају катјоне јонском везом преко карбоксилних и фенолних група (резултат хумати), координационим везивањем преко амино група, имино група, кето група, тиоетарских група итд. (добивају се хелатна једињења), и везивањем преко водоничних мостова, нарочито преко терминалних функционалних група (добивају се адсорбати). Способне су да обављају јонску измену. Због свега овог су значајан фактор у везивању разних катјона у земљишту, њиховом транспорту итд.

не треба заборавити да катјони могу бити и загађивачи

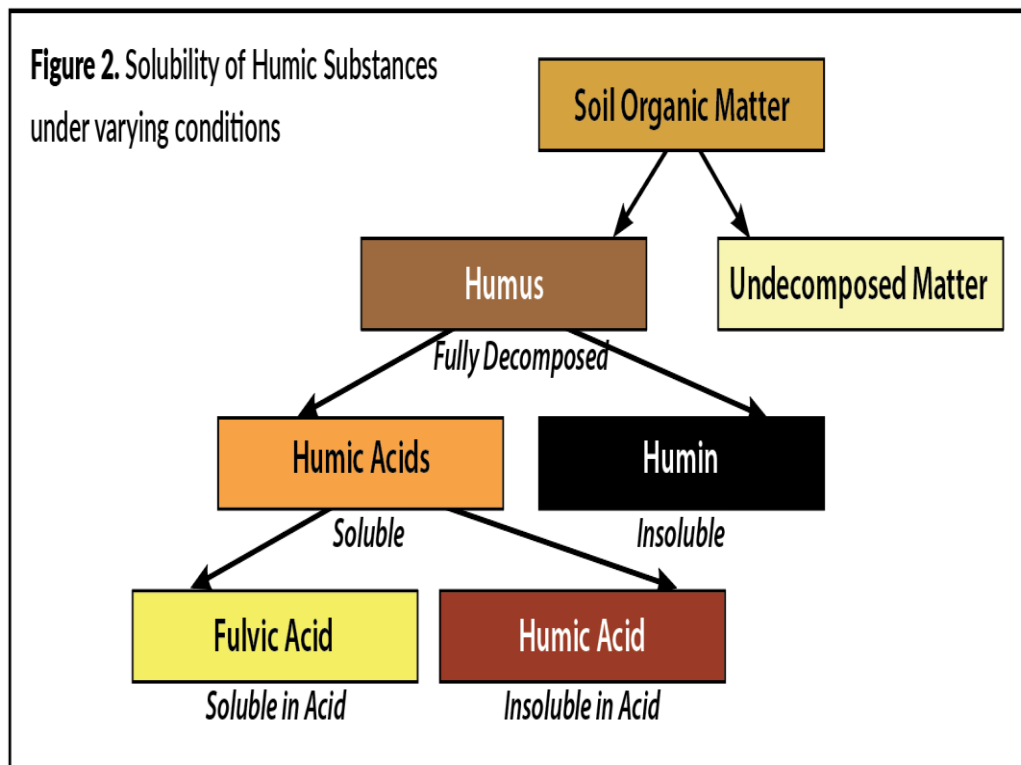
хуминске киселине имају способност да везују и

поликондензоване угљоводонике, киселине, алкане. Важан су фактор и у њиховом преносу, па могу утицати на загађивање.

Најчешће се не могу одстранити из воде флокулацијом

хумини су нерастворни део хумусних супстанци, црне боје и

хетерогене природе



- фулво киселине се разликују од хуминских по Н/С и О/С односу
- Н/С фулво 0,80-1,41; хуминске 0,56-1,10
- О/С фулво 0,6-0,8; хуминске око 0,4
- поред хумусних супстанци, земљиште садржи и друга органска једињења
- угљени хидрати (моносахариди-хексозе и пентозе, дисахариди, олигосахариди, полисахариди- целулоза, хемицелулоза, аминок шећери, шећерни алкохоли, шећерне киселине, метил-шећери...)
- азотна једињења (аминокиселине, аминок шећери, пурини, амини, пиримидин, амиди, пиролна једињења...)

Пестициди

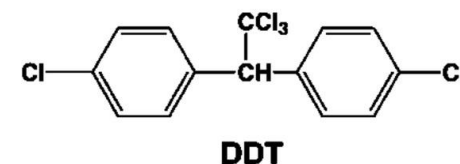
- пестициди су хемијска средства која се користе за уништавање инсеката, глодара, корова...
- од свих загађујућих супстанци вероватно највише критиковани, проблем су због широке употребе
- често примена на великим засађеним површинама
- немогуће ограничити, често су загађене и области уз пољопривредне
- проблем за људе и жива бића
- пестициди имају дугу историју употребе
- пре 1940. S, никотин, пиретрин, керозин, ротенон, креч
- ови инсектициди су патили од бројних недостатака
- пре свега нису утицали на велики број инсеката
- и неотпорни у природи- морали су да се често употребљавају у великим количинама

 обзиром на потребну количину, превише скупи

- пестициди деле само једну заједничку особину – уништавају штеточине
- хемијски веома различити- од једињења метала до органских једињења различитих класа
- продаја и коришћење пестицида обично захтевају регистрацију активности код овлашћене агенције
- цео процес настанка пестицида (синтеза, скрининг, пробе, евалуација, регистрација) може да траје и до 5 година
- данас се захтева и тестирања на последице у животној средини главних компонената
- огромни трошкови истраживања (више десетина милиона долара)- пестициди се деле на класе (хербициди, инсектициди и фунгициди, родентициди...) у зависности од „мете“
- прва озбиљна и глобална употреба синтетских пестицида – DDT
- у слично време почели су да се користе и органофосфатни пестициди

- иако је било података о поморима риба и водених организама, мало се говорило о последицама по ж.с.
- 1962 Рејчел Карсон "Тихо пролеће"- о последицама DDT
- у тропским земљама се DDT и даље користи- јефтино, ефикасно
- данас се јако тестирају природни инсектициди који се налазе у биљкама - претпоставља се да нису штетни
- пиретрин, припрема се из сувих спрашених цветова једне врсте хризантема (*Chrysanthemum cinerariaefolium*)
- синтетичка једињења која су слична природним једињењима се такође користе
- биолошка контрола се користи за смањење употребе хемијских средстава
- по липофилности, пестициде могуће поделити на *липофилне* и *хидрофилне*
- *липофилни* су пестициди класа хлоровани угљоводоници и пиретроиди

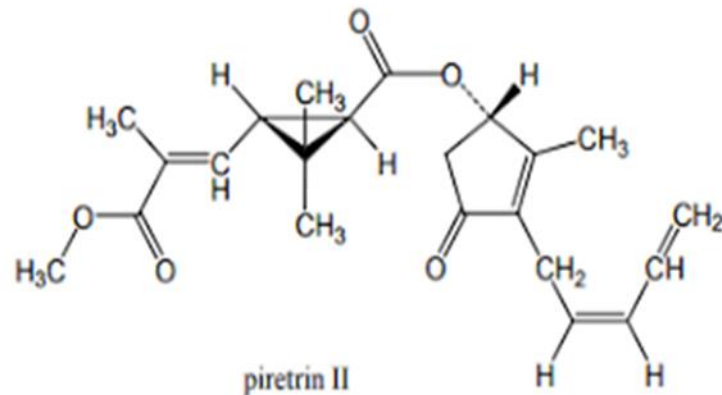
- хлоровани угљоводоници (DDT) најважнији и историјски најбитнији
- после успеха DDT, низ сличних хлороугљоводоника својевремено уведен у употребу
- везе у њима углавном C=C(ароматске), C=C, C-H, C-Cl и мало веза C-C
- симетричне везе (C-C, C=C и C=C (ароматске)) имају диполни моменат близак нули
- само C-H и C-Cl везе имају (релативно ниске) диполне моменте од 0,4-0,5 D
- ова једињења имају релативно слабу поларност и диполни моменат
- липофилна, растворна у мастима, а слабо у води
- хемијске везе у хлорованим угљоводонцима су релативно отпорне према нападу биотичких или абиотичких система у природи



source:internet

- због тога је разградња условно говорећи спора
- велики број једињења дуго остаје у земљишту и има полуживоте који су дуги по неколико година
- разлике у полуживотима због различитих околности које постоје у земљишту (влажност, T° - утичу на популацију микроба)
- постоји велики број начина на који се хлоровани угљоводоници разграђују
- сви путеви разградње укључују хидролизу и оксидацију у различитим фазама
- коначни производи разградње су CO_2 , H_2O и друге супстанце
- хлоровани угљоводоници су јако липофилни, тешко разградиви → високо биоконцентравање
- пиретрини (пиретроиди) су добили име по pyrethrum-у
- природни инсектицид нађен у цвећу неких биљака које припадају роду хризантема (*Chrysanthemum*) - *C. cinerariaefolium* и *C. coccineum*

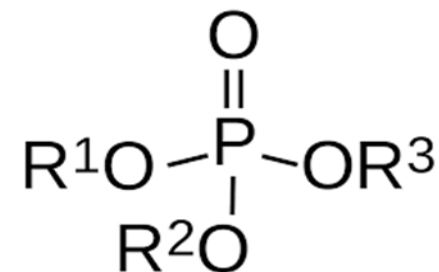
- ова група једињења чини још једну класу инсектицида који се широко користе
- род хризантема потиче из данашњег Ирана, а данас се углавном гаје на кенијској висоравни
- цвеће садржи и до 3 % пиретрина
- око шест различитих активних компоненти у цветовима
- ове супстанце су естри, киселине и алкохоли из којих настају немају инсектицидно дејство
- хемијска структура ових супстанци садржи неке поларне групе, попут C=O, али има и велике неполарне групе
- као резултат ови инсектициди су уљасте течности које су растворне у алкохолу и ацетону, али релативно слабо у води



- личе на хлороугљоводоничне инсектициде- липофилни су
- пиретроиди- класа инсектицида, природних или антропогених једињења, сличних по структури пиретрину
- већина пиретроида су вискозне течности са високим тачкама кључања и ниским напоном пара, због релативно велике молекулске масе
- само неколико, попут алетрина су довољно испарљиви
- коришћени у таблетама и спиралама против комараца
- при загревању или паљењу инсектицид почиње да испарава и гони инсекте
- природни пиретроиди су нестабилни према влази, пре свега због присуства естарске групе, подложне хидролизи
- садрже и конјуговану групу $C=C-C=O$ која јако апсорбује високоенергетско UV зрачење → фотохемијске реакције
- идентификовање структуре пиретрина → синтеза сличних једињења, синтетичких пиретроида

- сличне инсектицидне особине, отпорнији према $h\nu$ и H_2O
- алетрин први синтетички пиретроид, синтетисан је 1949.
- синтезе → једињења са истим или већим инсектицидним својствима и повећаном стабилности у животној средини
- синтезе су обично имале за циљ да имитирају молекулску геометрију, пре него функционалне групе
- ниска токсичност за сисаре, особина природних пиретрина, задржана код већине, али не свих синтетичких пиретроида
- синтетски пиретроиди су углавном веома токсични за рибе
- *хидрофилни* су пестициди класа органофосфатни пестициди, карбамати и пестициди засновани на феноксирћетној кис.
- органофосфатни пестициди (као и хлоровани угљоводоници) такође интензивно испитивани током WWII
- пре свега због војне употребе (бојни отрови)
- на почетку сматрани као неподесни за коришћење као пестициди, због високе токсичности за сисаре

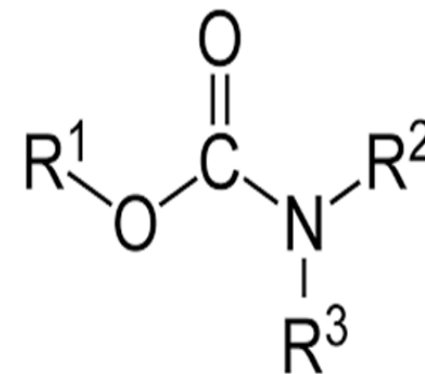
- ово је поготово било правило од када су пестициди који су хлоровани угљоводоници (мало токсични за сисаре) уведени у употребу
- када се видело да су велики проблем за ж.с., велика пажња поново посвећена органофосфатним пестицидима и њиховом развоју
- велики број ових пестицида развијен и прихваћен за употребу
- општа формула $(RO)_2(OX)P=O$ (или S)
- две R групе су обично етил- или метил-групе
- атом кисеоника у ОН групи може бити замењен сумпором у неким једињењима
- иако група пестицида има заједничку општу структуру, због различитих X група пре свега постоје битне разлике у особинама
- органофосфатни пестициди садрже једну $P=O(S)$ и три $P-O$ везе
- електронегативност O је 3,5, а P и H 2,1



- О-Р веза стога треба да има сличну поларност као и веза О-Н, тј. да буде поларна
- у исто време молекули органофосфатних пестицида често садрже и велики број других слабополарних веза попут О-алкил
- генерално, једињења ове класе би требала да буду више хидрофилна и мање липофилна од СlСН пестицида
- органофосфатни пестициди- растворљивост у води 25-10000 mg/L, хлоровани угљоводоници 6-200 µg/L
- о.ф. пестициди су хемијски реактивна група једињења
- подлежу хидролизи када дођу у контакт са водом
- реакција зависи од рН, виши рН даје бржу хидролизу
- период полуживота у земљишту је много нижи него код СlСН пестицида и иде до 40 дана (код СlСН биле године)

- слаба резистентност у земљишту указује и на слабу резистентност у биоти +...
- ...+ умерена растворљивост у води + релативно слаба липофилност = слаб биоакумулациони капацитет
- карбаматни инсектициди се често користе у ситуацијама када органофосфатни инсектициди не дају резултате
- скупљи су од органофосфатних инсектицида
- опште особине карбаматних су сличне особинама органофосфатних инсектицида
- R групе могу бити разне, укључујући и оне које садрже ароматске прстенове, R1 може бити H или друга група
- карбаматна функционална група може бити посматрана као хибрид између естарске и амидне групе
- обе групе поларне → цео молекул је релативно поларан - релативно добро растворни у води, у поређењу са ClCH пестицидима

- Propoxur 2 g/L, Carbaryl 120 mg/L
 - ограничена им је стабилност у ж.с., услед услед постојања реактивне групе у молекулу
 - естарска група је веома подложна хидролизи, ако супстанца дође у контакт са водом у ж.с.
 - то се преноси и на карбаматну групу, поготово у алкалним водама
 - због тога је и резистентност ових пестицида у воденој средини веома мала (полуживот 1,6 дана до 4 недеље)
 - не биоакумулују се, што се и може очекивати од слабо отпорних једињења која су високорастворна у води
 - биодеградација укључује хидролизу и оксидацију
 - хербициди засновани на феноксисирћетној киселини развијени за време другог светског рата
 - засновани су на структури природног биљног хормона ауксина
- стога називани "хормонским" убицама корова



- пример 2,4-дихлорфеноксисирћетна киселина
- поларни и релативно много растворни у води
- по правилу су релативно слабо токсични према воденим животињама
- слабо отпорни у ж.с.
- посебан проблем за ж.с. диоксини који се у траговима налазе са хербицидима, добијају као споредни производ приликом синтезе
- добијени диоксини садрже и особито токсични TCDD
- уколико T° и p нису пажљиво контролисани, може доћи до релативно високог приноса TCDD и других диоксина
- тако приликом синтезе 2,4,5-трихлорофеноксисирћетне киселине, два молекула киселине, моћног пестицида могу да реагују, сами или у облику соли и да дају молекул диоксина

