Вернадски и XXI век: геосфера, биосфера, ноосфера и симетрия. 2013. С., ИК "Св. Иван Рилски", 44-49 с.

Органични молекулни маркери в хидрофобни почви

Ирена Д. Атанасова

Институт по почвознание, агротехнологии и защита на растенията "Никола Пушкаров", Селскостопанска академия, 1080 София

Резюме. Обсуждаются характеристики и свойства разных типов гидрофобных почв, химическая природа органических соединений, причиняющих гидрофобность почв и методы их определения. Многие из этих соединений являются маркерами микробиологической, растительной или антропогенной деятельности. Самые главные соединения – алканы, алканолы, стероиды и другие гидрофобные соединения, покрывают минеральные частицы и вызывают водоупорность почв. Эти соединения адсорбированы на почвенных частицах – кварце. Поэтому степень водоупорности находится в тесной связи с физическими и физико-химическими свойствами почвы, в частности с их механическим составом. Водоупорность более сильно проявляется в почвах с высоким содержанием песка. Даются примеры разных почв, а именно почв, подвергнутых лесным пожарам, песчаных, и почв под осадками станций очистки сточных вод. Из физико-химических свойств наиболее важными являются механический состав, содержание илистой фракции и состав органического вещества.

Увод

Почвената хидрофобност основно се свързва с почви с ниско или средно съдържание на влага и е установена при почви под различен вид растителност, текстура и широк кръг от екосистеми и климат (Doerr et al., 2000). Голямата част от публикациите по проблема са свързани с природно съществуваща или индуцирана от пожари водна непропускливост (DeBano, 2000; Doerr et al., 2004), но също така и с урбанизирани и обработваеми почви изложени на замърсяване с нефтопродукти (Roy et al., 1998; 2003) или напоявани с отпадни води от пречиствателни станции (Mataix-Solera et al., 2009). Водната непропускливост в почвите има сериозни екологични последствия, включващи: (1) намалена ефективност на напояването и растеж на растенията, (2) засилен повърхностен отток и почвена ерозия, (3) ускорено измиване на хранителни елементи и замърсители чрез преференциален отток.

Счита се, че водната непропускливост (ВН) в почвата е свързана с образуването на хидрофобни слоеве от органични съединения върху повърхностите на почвените частици и/или присъствието на междучастична хидрофобна органична материя (Franco et al., 2000; Mainwaring et al., 2004; Doerr et al., 2005; Morley et al., 2005). Счита се, че тези съединения произхождат от восъци покриващи листата на растенията, разлагаща се органична материя, коренови екзудати и техните биодеградационни продукти или от микробиална дейност (Horne, McIntosh, 2000; Franco et al., 2000; Hallett et al., 2006; Schaumann et al., 2007). Редица микроорганизими се асоциират с водната непропускливост. Установено е, че някои продукти на почвени плесени, т.нар. хидрофобини могат да предизвикат хидрофобност в почвите (Rillig, 2005). Ефектът на висока температура в почвата върху водната непропускливост е изучаван в редица лабораторни изследвания и е окончателно установен. Водната непропускливост се засилва при температура около 250°C, но се разрушава над 270-300°C (Giovannini, Lucchesi, 1997; Atanassova, Doerr, 2010; 2011). Класовете от органични съединения, считани да имат отношение включват алкани, мастни киселини и техните естери, фитаноли, фитани и стероли, амиди, алдехиди, кетони и по сложни циклични съединения (Mainwaring et al., 2004; Morley et al., 2005). Atanassova & Doerr (2010) установяват, че в екстрахираща смес от пропанол-амоняк (95:5) се извличат глицерол, ароматни киселини, моно- и ди-захариди, както и фенолни гликозиди в допълнение на липидите. Освен това е установено по-голямо насищане на почвения органичен въглерод с алканоли, мастни киселини, и алкани в по-силно хидрофобните почви. Авторите също така предполагат, че хидрофобността в изследваните почви е гликозидно свързана и включва освобождаване на захари, гликозиди и ароматни съединения.

В по-голямата част от изследванията по темата са използвани различни процедури на екстракция и разделяне за изолиране на основните групи органични съединения, последвани от спектроскопски и други техники за идентифициране на видовете присъстващи съединения. Установено е също, че полярни и амфифилни разтворители имат по-голяма ефективност при отстраняване на водната непропускливост от почвени проби, в сравнение с по-малко полярни разтворители (Franco et al., 2000; Doerr et al., 2005; Hansel et al., 2008, Atanassova, Doerr, 2010; 2011). Оказва се че, екстрагенти като хлороформ, дихлорметан (DCM), i-пропанол не са ефективни за отстраняване на водната непропускливост (Franco et al., 2000; Horne, McIntosh, 2000; Roy et al. 2000; Doerr et al. 2005). Въпреки, че факторите индуциращи почвена хидрофобност са широко изучавани, все още не е

ясно какви са механизмите за нейната проява. Съществуващите неясноти в категоричното идентифициране на съединенията отговорни за водната непропускливост в почвите са породени от изводите, че при някои изследвания, където омокряеми (водопропускливи почви са използвани за контроли, съставът на екстрактите на омокряемите проби е сходен с този на водо- непропускливите почви и двата вида екстракти индуцират водна непропускливост, след добавянето им към киселинно екстрахиран пясък (Doerr et al., 2005; Morley et al., 2005).

Има противоречиви данни за връзката между общия органичен въглерод и водната непропускливост, както и между алифатния C-H въглерод, определен чрез инфрачервена спектроскопия с Фурие преобразуване и водната непропускливост (Doerr et al., 2005).

Органични молекулни маркери в почви с различен произход на почвена водонепропускливост

- Естествени водонепропускливи почви. Почви под определен вид растителност (иглолистна, мъхове и др.).
- Антропогенно повлияни почви.
  1) Почви под въздействие на високи температури (при горски пожари).
  2) Почви третирани с отпадъчни води.

Досега в България не са провеждани изследвания върху степента на водонепропускливост и съединенията предизвикващи хидрофобност в почвите. Съществуват, обаче редица обекти, както от природен, така и от антропогенен произход, при които е установена почвена хидрофобност, и са наблюдавани негативни ефекти върху околната среда и растителната продукция.

Сред тези обекти са рекултивирани почви от районите на въглищните мини, площи засегнати от разливи край петролните продуктопроводи, хълмисти земи в планинските райони засегнати от горски пожари, (Atanassova et al., 2009), изгорели стърнища, изсечени иглолистни гори превърнати в обработваеми площи, и слабо-развити примитивни почви в аридните (сухи) и семи-аридни (полу-сухи) региони на страната. В районите за производство на въглища, проблемите с рекултивираните почви се свързват с изключителен летен дефицит на почвена влага, повърхностно пренагряване на тъмно-оцветените минни субстрати, ерозия, висока обемна плътност, ниско pH, високо съдържание на Al, Fe, Mn и тежки метали (Gentcheva et al., 1994).

Органичните маркери в хидрофобните почви принадлежат към трите основни групи молекулни маркери в органичната геохимия, а именно:

- Съвременни биогенни маркери. Към тях спадат сигнатурни липидни биомаркери, фосфолипиди, ароматни киселини и фосфолипидно естерно свързани мастни киселини, високомолекулни терпеноиди и др.
- Фосилни биомаркери. Съединения идентифицирани в нефтени масла и въглищни депозити. Някои от тези съединения имат химична структура близка до органичните съединения синтезирани от растения, бактерии и водорасли. Тези биомаркери се използват в изследвания за добив на петрол, за да се идентифицират нефте-майчините скали.
- Антропогенни маркери: органични замърсители: алкилбензен сулфонати, полихлорирани бифенили, полициклени ароматни въглеводороди (PAH), триалкил амини, алифатни въглеводороди, изопреноиди, копростаноли и др.

Като се има предвид глобалното затопляне на климата и отрицателните последствия за околната среда, като индуциране на почвена хидрофобност и липсата на изследвания за настъпването, причините и мелиорационните дейности, поставената тема е от текущ интерес за научната общност и обществото.

Целта на настоящата разработка е да се направи преглед на методите и резултатите относно органичните съединения – маркери свързани с почвената водонепропускливост – хидрофобност, съществуваща при различни почви в зависимост от почвения тип, вид земеползване и антропогенно влияние.

Материали и методи

Определяне на водната непропускливост

Най-често използваните методи са: метод на "Проникване на водната капка" (ПВК) и "Моларност на етанолната капка" (МЕК) или т.нар. тест на "Критично повърхностно налягане" (Letey, 1969) след изсушаване в лабораторията при нормални условия и в сушилня (105°C). Почвата се класифицира според следните класове на почвена непропускливост: омокряема почва (инфилтрация до 5 s), слабо водонепропусклива (5-60 s), средно (60-600 s), силно (600-3600 s) и екстремно воднонепропусклива (>1 h). Методът на проникване на водната капка е кинетично измерване, показващо устойчивостта на водната непропускливост, а методът на критичното повърхностно налягане е термодинамично измерване, показващо изходната сила на непропускливостта (т.е. колко силно водата бива отблъсквана от повърхонстта).

Екстракция на органичните съединения свързани с водната непропускливост

Най-често използвани са методите Soxhlet (Soxthec), микровълнова екстракция, ускорена екстракция при висока T и налягане ASE (Atanassova, Doerr, 2010; 2011; Atanassova et al., 2012) и др. Различни разтворители с различна полярност имат различни ефекти върху хидрофобността (дихлорметан, *i*-пропанол, *i*-пропанол/ NH3, хексан и др. Оказва се, че полярни и амфифилни разтворители са по-ефективни за отстраняване на водната непропускливост от почвите, в сравнение с по-малко полярни разтворители (Franco et al., 2000; Horne, McIntosh, 2000; Roy, McGill, 2000; Doerr et al., 2005; Morley et al., 2005). Екстрагенти като хлороформ, дихлорметан (DCM) и *i*-пропанол не са ефикасни в отстраняването на почвената водонепропускливост (Franco et al., 2000; Horne, McIntosh, 2000; Roy et al., 2000; Doerr et al., 2005).

Основно затруднение в оценката на ефикасността на екстракция на даден екстрагент произтича от потенциалния ефект на самия разтворител върху конформацията на органичните съединения и съответно върху почвената водонепропускливост. Изразяват се предположения, че при използване на несвързващи водород разтворители (напр. хексан, дихлорметан, хлороформ), водната непропускливост се увеличава поради индуцираните от разтворителя конформационни промени в повърхностно разположените органични

вещества. Установено е също, че обратимостта на водната непропускливост е повърхностна макро-мащабна проява на индуцираните от разтворителя промени в намиращия се на повърхността на почвените частици хидрофобен скелет. Докато третиране с неполярен несвързващ водород разтворител индуцира разтегляне на повърхностните неполярни групи или участъци от молекулите, напр. алкилни вериги (Roy, McGill, 2000), полярни разтворители (изопропанол, метанол, вода) предизвикват нагъване, което разкрива водопропусклива външна повърхност и връща почвата в омокряемо състояние (Horne, McIntosh, 2000; Doerr et al., 2005). Hansel et al. (2008) установяват, че при водонепропусклива почва екстрахирана с iso-пропанол:амоняк (IPA/NH3; 7:3) или подложена на осапунване с 1M KOH настъпва частична деполимеризация с освобождаване на α,ω-алкандиови киселини и хидроксиалканови киселини което довежда до водопропускливост. Rumpel et al. (2004) обаче установява, че водната непропускливост се увеличава след екстракция на свободните липиди и след алканлна хидролиза.

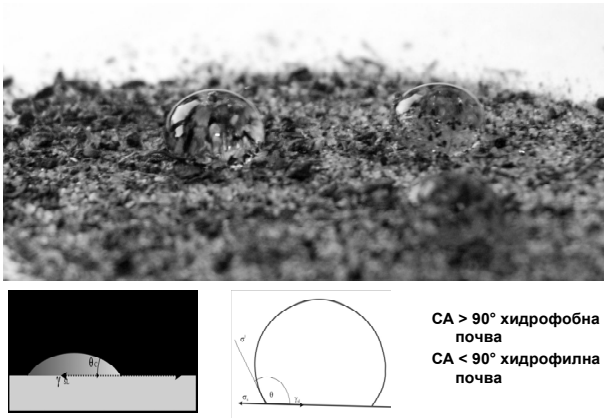
В изследвания на Atanassova & Doerr (2010) се разработва метод за фракциониране при екстракцията на съединенията, за които се спекулира, че предизвикват почвена водонепропускливост. При първия стадий на екстракция се използва разтворител (дихлор-метан:метанол 95:5), който дори повишава водоне-пропускливостта, а след това се използва алкален разтворител с по-голяма полярност (изо-пропанол:амоняк 95:5), който елиминира водонепропускливостта с оглед екстракция на други съединения и/или други липиди отговорни за ВН. С оглед разграничаване на съединения с по-малка и по-голяма полярност екстрактите допълнително се фракционират на неполярна фракция (дихлорметан DCM) и дихлорметан:изо-пропанол DCM:iso-propanol 2:1) чрез използване на твърдофазна екстракция SPE и/или колонково (фин пясък) пречистване (Atanassova, Doerr, 2010; 2011; Atanassova et al., 2012).

Идентификацията на органичните съединения се извършва чрез използване на газхроматография/мас-спектрометрия ГХ-МС (GC/MS). Характеризират се екстрактите в различни разтворители/смес от разтворители и се идентифицират специфични съединения/класове от съединения, вкл. устойчиви органични замърсители (POPs) присъстващи в почвите. Отделни съединения/класове съединения се определят количествено или чрез използване на метода на вътрешния стандарт (може да се използват изотопно белязани стандарти) или чрез външна стандартизация. Подбира се програма за най-добро разделяне на съединенията за анализ. По този начин в допълнение на информацията за относителния интензитет на съединенията, могат да бъдат изчислени и абсолютните им концентрации, нормализирани към съдържанието на общия органичен въглерод или на почвената маса като цяло.

Спектрално охарактеризиране на почвената водонепропускливост чрез ЯМР и ФТ-ИЧ спектроскопия

Използва се ядрен магнитен резонанс (ЯМР) за охарактеризиране на почвеното органично вещество и процесите на хумификация в експерименталните почви чрез течна и твърдотелна ^{13}C и ^{15}N ЯМР спектроскопия с цел да се получи обобщена информация относно структурата на органичните вещества в пробите преди и след екстракция с органични разтворители. Въпреки, че е трудно да се получи детайлна информация за състава на пробите, различните функционални групи могат да бъдат идентифицирани на базата на стойностите на химичните отмествания на специфични сигнали в ЯМР спектъра. Присъствието на хидрофобен въглерод в ЯМР спектрите може да бъде идентифицирано на базата на сигналите в алифатната (0-45 м.ч.) и ароматната (110-160 м.ч.) области.

Чрез инфрачервена спектроскопия с Фурие преобразуване (FTIR) се получава информация дали хидрофобността на почвите се дължи на наличието на специфични алифатни структури като метилни, метиленови, метинови и ароматни групи. Може да се направи оценка, дали се наблюдават разлики между почви с различна степен и произход на хидрофобността. Изследва се състава на функционалните групи на различни разтворими фракции (напр. във вода, в пирофосфат) от почвеното органично вещество и се търси връзка с водната непропускливост на пробата. Освен това, информацията от ГХ/МС, ЯМР и ИЧ спектрите преди и след екстракция с органичен разтворител осигурява хипотеза за начина на свързване на екстрахираните съединения с почвената повърхност.

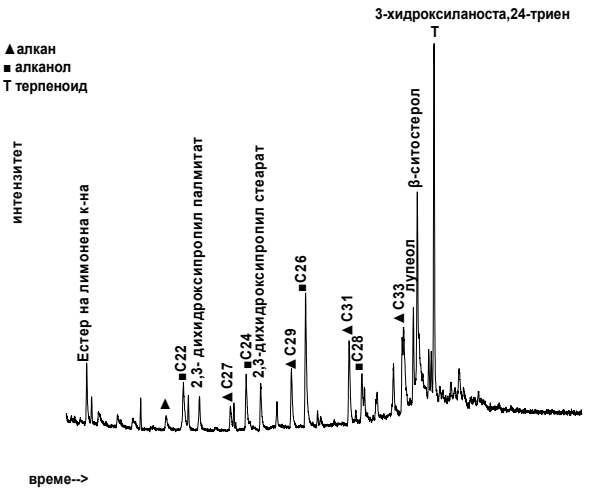


Фиг. 1. Почвена водонепропускливост (хидрофобност)

Органични маркери в естествени Пясъчни почви

Екстрактите на пясъчни почви от Австралия са доминирани от серии дълговерижни (>C20) алканоли с четен брой С атоми в диапазона C22-C30, стероиди и тритерпеноиди вкл. стигмастерол, β-ситостерол и β-амирин (Atanassova, Doerr, 2010; 2011). Присъстват и С-четно доминирани n-алканови киселини C6-C26, с максимум при палмитинова к-на и C17-C33 n-алкани с доминиране на нечетни хомолози. Амфифилният разтворител i-пропанол/NH_3 елиминира хидрофобността и екстрахира ароматни киселини, алдехиди и техни производни, късоверижни дикаробксилни киселини, хидрокси-киселини, захарни алкохоли, захариди, гликозиди и др. полярни съединения, отсъстващи в дихлорметан:метанол (95/5) екстрагента. Концентрацията на алканите, алканолите и дълговерижните мастни киселини нормализирана към съдържанието на органичния въглерод при три Пясъчни

почви различаващи се по текстура е по-висока за почвите с по-високо съдържание на пясък, в сравнение с почвата с текстура на песъклива глина (Atanassova, Doerr, 2010; 2011). На фиг. 2 е представена хроматограмата на Пясъчни почви под мъхове.



Фиг. 2. Хидрофобни съединения в Пясъчни почви (Arenosols) от Черноморската зона в България

Доминиращи съединения са n-алканоли в диапазона C22-C28, растителни стероиди лупеол, ситостерол и тритерпеноиди. Алканолите присъстват в почвите като свободни липиди или естерифицирани с алкановите киселини във восъчни естери (Dinel et al., 1990; Jambu et al., 1993). Дълговерижни алканоли (C>20) с четен брой C атоми са компонент на листните восъци (Rieley et al., 1991) Доминиращият хомолог е C26, със значителни количества на C24, C28. Мъхове са източник на тези алканоли. Условията в почвата също са благоприятствали хидролизата на естерно свързани алканоли във восъчни естери (Nierop et al., 2005).

Естери: DCM разтворимата фракция на DCM:MeOH екстрагента съдържа хидроксипропил стеарат и палмитат, които допринасят за проява на водонепропускливите свойства на тези почви.

Терпеноиди и стероиди: Присъстват растителни стероли β-ситостерол, показващ произход от висшите растения (Van Bergen et al., 1997). Други стероиди и терпеноиди включват лупеол и 3-хидроксиланоста, 24-триен (подозирано с-е).

Органични маркери в антропогенно повлияни почви

Почви повлияни от горски пожари

Изгарянето на почвата, в случаи на горски пожари води до чувствително повишаване на водната непропускливост, поради следните причини: (1) транслокация на хидрофобни съединения от горската постелка и тяхното кондензиране върху почвените частици, (2) термично индуцирани химични изменения в почвеното органично вещество (DeBano, 2000, Doerr et al., 2000). Установено е (DeBano et al., 1976; Doerr et al., 2004), че най-силната водна непропускливост се формира когато почвите се нагряват при температури между 175-205°C и се елиминира при температури 270-300°C. Сравнително малко изследвания касаят химичните промени, предизвикващи наблюдаваните температурно индуцирани състояния на ПВ. Класическото схващане е, че високата температура води до преразпределение на хидрофобни съединения в почвата придружено с повишаване на хидрофобността на съединенията, както и на здравината на връзките между органичните и минерални компоненти.

В канелена горска почва от средната част на опожарен склон на Люлин планина е установена хидрофобност (ВПВК = 3600 s) (Atanassova, Teoharov, 2009). Това е и почвата с най-високо съдържание на пясък (37%). Алканите показват бимодално разпределение с мексимум при C27 и твърде нисък индекс за предпочитание към C атоми (отношение нечетни:четни хомолози CPI) CPI=2.1 и средна дължина на веригата ACL=23 показващ термален (антропогенен) вместо биогенен произход. За сравнение в контролна неопожарена почва CPI=4 и ACL=25.

Мастни киселини

Откриват се алканови киселини в диапазона C12-C22 и CPI=14. Мастни алкохоли n-алканоли C20-26 показват растителен източник (Kolattukudy, 1980). В почвата от силно опожареното било не се откриват алканоли, което показва че тези съединения са или изпарени или секвестирани в по-устойчиви форми. Откриват се ароматни съединения произтичащи от изгарянето на органична материя: естери на бензоената киселина 4b,8-диметил-2-изопропилфенантрен, 4b,5,6 деградационен продукт на стероли и жлъчни киселини; 2-етилхексил-транс -4-метоксицинамат; 2,4,5,7-тетраметилфенантрен; 2-пропенова к-на, 3-(4-метоксифенилl)-, 2-етилхексил естер; метил дехидроабиетат; естра-1,3,5(10),6-тетраен-17-он, 3-хидрокси-, O-метилоксим; стигмаста-3,5-диен-7-он фитостеролно производно (NIST фактор на подобие 40).

Изгорени почви

Лабораторното изгаряне на Пясъчни почви от Австралия се провежда до максимална водонепропускливост (ВПВК= 18000 s) и е направена характеристика на мобилната органична фракция преди и след нагряване. В предишни изследвания бе показано, че амфифилният разтворител *iso*-пропанол: амоняк (95:5) успява да елиминира водната непропускливост, тъй като се екстрахират и полярни съединения – захари и нискомолекулни органични киселини допринасящи за стабилизиране на хидрофобните взаимодействия (Atanassova, Doerr, 2010). Установени са чувствителни разлики в сигнатурата и разпределението на почвените липиди (алканоли, мастни киселини, алкани) и общото съдържание на други групи съединения след изгаряне. Липидните екстракти са доминирани от късо-верижни мастни киселини C6-C18, ароматни съединения и захариди (Atanassova, Doerr, 2011). Високомолекулните компоненти, като например тритерпеноидите детектирани с висок интензитет в неизгорените контролни почви и считани за биомаркери на евкалиптова растителност се загубват при изгаряне на почвата. Относителните интензитети на ароматните съединения се увеличават след изгаряне. В пробите се откриват техни производни носещи хидроксилна, метокси-, карбонилна- и карбоксилна функционални групи.

Основните ароматни съединения включват бензоена киселина и нейните естери, хидрокси-, метокси-бензоена киселина и метоксихидрокси-бензоена киселина, бензеноцетна киселина, хидрокси- и хидроксиметокси бензалдехид, ароматни кетони като ацетофенон, както и хидроксипиридин. Относителните интензитети и общите добиви на ароматните съединения нормализирани към общия органичен въглерод са по-високи при изгорените почви.

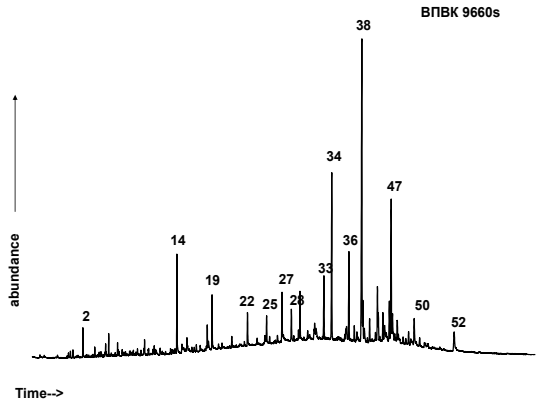
Хидрофобни почви третирани с отпадъчни води

Появата и развитието на водната непропускливост в почви напоявани с отпадъчни води се обуславя от вида и количеството на присъстващото в тях органично вещество, почвените свойства, особено текстурата и продължителността на напояването (Mataix-Solera et al., 2009). Shafran et al. (2005) предполагат, че натрупването на повърхностно активни вещества от "сива вода" (несъдържаща тоалетна канализационна вода) в почвите води до формиране на водонепропускливи почви, което нарушава почвената продуктивност и екологичната устойчивост. Tarchitzky et al. (2007) също предполагат, че напояването с отпадъчни води доставя хидрофобни органични компоненти в почвата. Фурие преобразувана инфрачервена спектроскопия (FTIR) и ^{13}C-NMR спектроскопия на органични компоненти екстрахирани от почви с органични разтворители показват разлики в състава на съединенията при омокряемите (хидрофилни) и водонепропускливите (хидрофобни) почви на 0-2 cm.

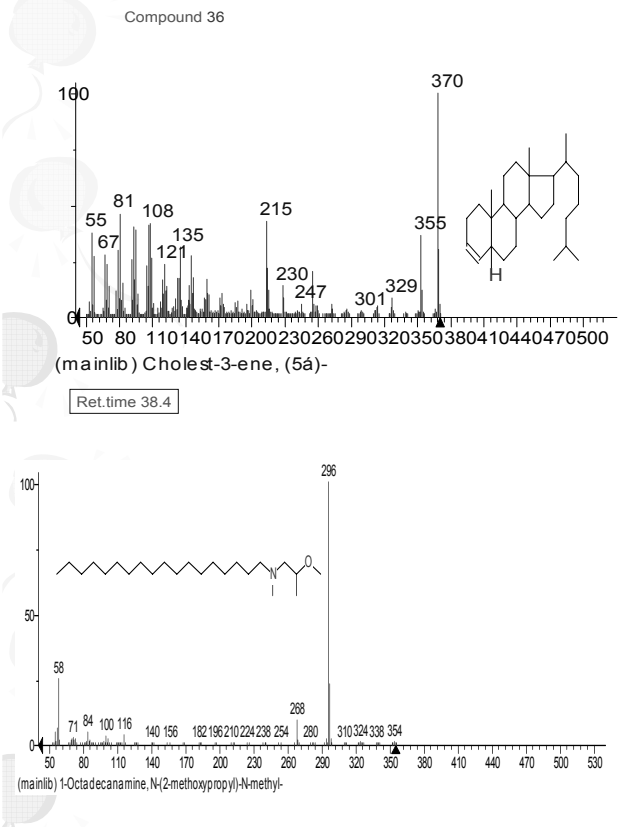
Установено е, че една от причините за редуцираната хидравлична проводимост при почви третирани с такива ефлуенти, е развитието на почвена водонепропускливост предизвикана от органичните съединения съдържащи се във водите (Tarchitzky et al., 2007; Wallach, Graber, 2007; Travis et al., 2010). Основната причина за водната непропускливост е образуването на обвивка от органични съединения с хидрофобни свойства на повърхността на почвените частици (Cheng et al., 2010).

При дългогодишно (20 години) напояване с отпадъчна вода върху почвената водонепропускливост на Fluvisols от района на Аликанте (Испания) е установено повишение на водната непропускливост в браздите на напояваните почви, но не е установена корелация между общия органичен въглерод и времето за проникване на водната капка (ВПВК) (Mataix-Solera et al., 2011). Групата на почвите от браздите показва най-голяма честота и най-високи средни стойности на водната непропускливост, т.е. от значение е не общото количество на органичния въглерод а неговото качество.

Основните съединения, които са идентифицирани в екстрактите са алканови киселини (C16-C20), алканоли (C22-C28), стероиди (от растителен и животински произход), алкиламини и алкиламониеви соли (фиг. 3 и 4). Установени са много по-ниски интензитети на специфични органични съединения и класове съединения при омокряемите (хидрофилни) почви, отколкото при водонепропускливите почви.



Фиг. 3. Хроматограма на общия йонен ток на водонепропусклива почва поливана с отпадъчни води



Фиг. 4. Основни съединения идентифицирани в екстрактите: 2 C9 к-на; 14 C16 к-на; 19 C18 к-на C20 к-на; C22 алканол 27 C22 киселина; 28 C27 алкан; 33 C29 алкан C 24 алканол; 34 C 26 алканол; 36 холест-3-ен, 38 C28 алканол 39 холестерол, 4-метил-3-хидрокси-холест-5-ен; стигмастерол; 47 β.ситостеролI; 50 1-октадеканамин, N-(2-метоксипропил)-N-метил, 52 диметилдиоктадецил амониев бромид

Изводи

Органо-химичната природа на водонепропускливите почви зависи от произхода на водонепропускливостта – естествен или антропогенно-индуциран, както и от специфичния състав на съединенията – маркери, които я обуславят. Тя е в тясна връзка с физичните и физико-химични почвени свойства, по-специално механичния

състав. Тя е най-силно проявена при почви с ниско съдържание на глина и високо съдържание на пясък. Основните органични съединения маркери имат хидрофобна природа и в изследваните почви са дълговерижни алканоли, алкани и по-комплексни съединения, като стероиди и терпеноиди.

Литература

Atanassova, I., M. Teoharov. 2009. Nature and origin of lipids in clay fractions from a Fluvisol in a sewage sludge deposition field. – *Water, Air and Soil Pollution*, *208*, 1, 295.

Atanassova, I., M. Teoharov, P. Ivanov. 2009. Characterisation of a fire affected catena sequence from Lyulin Mountain, Bulgaria. – *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, *15*, 334-341.

Atanassova, I and S. Doerr. 2010. Organic compounds of different extractability in total solvent extracts from soils of contrasting water repellency. – *European Journal of Soil Science*, *61*, 298-331.

Atanassova, I., S. Doerr. 2011. Changes in soil organic compound composition associated with heat-induced increases in soil water repellency. – *European Journal of Soil Science*, *62*, 516-532.

Atanassova, I., S. H. Doerr, R. Bryant. 2012. Changes in organic compound composition in soil following heating to maximum soil water repellence under anoxic conditions. – *Environmental Chemistry, 9*, 4, 369-378.

Cheng, H. H. 1990. Organic residues in soils: mechanisms of retention and extractability. – *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, *39*, 165-171.

DeBano, L. F. 2000. The role of fire and soil heating on water repellency in wildland environments: a review. – *Journal of Hydrology*, *231-232*, 195-206.

Doerr, S. H., R. A. Shakesby, R. P. D. Walsh. 2000. Soil water repellency: Its causes, characteristics and hydro-geomorphological significance. – *Earth Science Reviews, 51*, 33-65.

Doerr S. H, W. H. Blake, R. A. Shakesby, F. Stagnitti, S. H. Vuurens, G. S. Humphreys, P. Wallbrink. 2004. Heating effects on water repellency in Australian eucalypt forest soils and their value in estimating wildfire soil temperatures. – *International Journal of Wildland Fire, 13*, 157-163.

Doerr, S. H., C. T. Llewellyn, P. Douglas, C. P. Morley, K. A. Mainwaring, C. Haskins, L., Johnsey, C. J. Ritsema, F. Stagnitty, G. Allinson, A. J. D. Ferreira, J. J. Keizer, A. K. Ziogas, J. Diamantis. 2005. Extraction of compounds associated with water repellency in sandy soils of different origin. – *Australian Journal of Soil Research, 43*, 225-237.

Franco, C. M. M., P. J. Clarke, M. E. Tate, J. M. Oades. 2000. Studies on non-wetting sands. II. Hydrophobic properties and chemical characterisation of natural water repellent materials. *Journal of Hydrology, 231-232*, 47-58.

Gentcheva-Kostadinova, Sv., E. Zheleva, R. Petrova, M. J. Haigh. 1994. Soil constraints affecting the forest-biological recultivation of coal-mine spoil banks in Bulgaria. – *International Journal of Mining, Reclamation and Environment, 8*, 2, 47-53.

Giovannini, G., S. Lucchesi. 1997. Modifications induced in the soil physio-chemical parameters by experimental fires at different intensities. – *Soil Science*, *162*, 479-486.

Hallett, P. D., N. A. White, K. Ritz. 2006. Impact of basidiomycete fungi on the wettability of soil contaminated with a hydrophobic polycyclic aromatic hydrocarbon. – *Biologia*, *61, Suppl. 19,* S334-S338.

Hansel, F. A., C. T. Aoki, C. M. B. F. Maia, Jr., A. Cunha, R. A. Dedecek. 2008. Comparison of two alkaline treatments in the extraction of organic compounds associated with water repellency in soil under Pinus taeda. – *Geoderma, 148*, 167-172

Horne, D. J., J. C. McIntosh. 2000. Hydrophobic compounds in sands in New Zealand – extraction, characterisation and proposed mechanisms for repellency expression. – *Journal of Hydrology,* 231-232, 35-46

Kolattukudy, P. E. 1980. Biopolyester membranes of plants: Cutin and suberin. – *Science, 208*, 990-1000.

Kogel-Knabner, I. 2002. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. – *Soil Biology and Biochemistry*, *34*, 139-162.

Letey, J. 1969. Measurement of contact angle, water drop penetration time, and critical surface tension. – *Proceedings of the Symposium on Water-Repellent Soils. University of California, May 1968*, 43-47.

Mainwaring, K. A., C. P. Morley, S., H. Doerr, P. Douglas, C., T. Llewellyn, G. Llewellyn, I. Matthews, B. K. Stein. 2004. Role of heavy polar organic compounds for water repellency of sandy soils. – *Environmental Chemistry Letters*, 2, 35-39.

Mataix-Solera, J., L. García-Irles, A. Morugan, S. H. Doerr, F. Garcia-Orenes, I. Atanassova, M. A. Navarro, H. Ayguadé. 2009. Soil water repellency patterns following long-term irrigation with waste water in a sandy calcareous soil, SE Spain. – *EGU, Geophysical Research Abstracts*, *11*, EGU2009-0.

Mataix-Solera, J., L. García-Irles, A. Morugán, S. H. Doerr, F. Garcia-Orenes, V. Arcenegui, I. Atanassova. 2011. Longevity of soil water repellency in a former wastewater disposal tree stand and potential amelioration. – *Geoderma*, *165*, 78-83.

Morley, C. P., K. A. Mainwaring, S. H. Doerr, P. Douglas, C. T. Llewellyn, L. W. Dekker. 2005. Organic compounds at different depths in a sandy soil and their role in water repellency. – *Australian Journal of Soil Research*, *43*, 239-249.

Nierop, K. G. J., D. F. W. Naafs, J. M. Verstraten. 2003 Occurrence and distribution of ester-bound lipids in Dutch coastal dune soils along a pH gradient. – *Organic Geochemistry*, *34*, 719-729

Rieley, G., R. J. Collier, D. M. Jones, G. Eglinton. 1991. The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.-I. Source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. – *Organic Geochemistry*, *17*, 901-912.

Rillig, M., 2005. A connection between fungal hydrophobins and soil water repellency? – *Pedobiologia, 49*, 395-399.

Roy, J. L., W. B. McGill, 1998. Characterization of disaggregated nonwettable surface soils found at old crude oil spill sites. – *Can. J. Soil Sci., 78*, 2, 331-334.

Roy, J. L., W. B. McGill. 2000. Investigation into mechanisms leading to the development, spread and persistence of soil water repellency following contamination by crude oil. – *Can. J. Soil Sci., 80*, 595-606.

Roy, J. L., W. B. McGill, H. A. Lowen, R. L. Johnson. 2003. Relationship between water repellency and native and petroleum-derived organic carbon in soils. – *J. Environ. Qual., 32*, 2, 583-590.

Schaumann, G. E., B. Braun, D. Kirchner, W. Rotard, U. Szewzyk, E. Grohmann. 2007. Influence of biofilms on the water repellency of urban soil samples. – *Hydrological Processes, 21*, 2276-2284.

Shafran, A. W., A. Gross, Z. Ronen, N. Weisbrod, E. Adar. 2005. Effects of surfactants originating from reuse of greywater on capillary rise in the soil. – *Water Science & Technology, 52*, 157-166.

Tarchitzky, J., O. Lerner , U. Shani, G. Arye, A. Lowengart-Aycicegi, A. Brener, Y. Chen. 2007. Water distribution pattern in treated wastewater irrigated soils: hydrophobicity effect. – *European Journal of Soil Science, 58*, 573-588.

Travis, M.J., A. Wiel-Shafran, N. Weisbrod, E. Adar, A. Gross. 2010. Greywater reuse for irrigation: Effects on soil properties. – *Science of the Total Environment, 408*, 2501-2508.

Wallach, R., E. R. Graber. 2007. Infiltration into effluent irrigation-induced repellent soils and the dependence of repellency on ambient relative humidity. – *Hydrological Processes, 21*, 2346-2355.