

基于固态 ^{13}C 核磁共振波谱研究植物残体 分解和转化机制的进展^①

李昌明^{1,2}, 王晓玥¹, 孙 波^{1*}

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 2 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 植物残体在土壤中的分解和转化影响了其养分归还和有机质形成过程。由于缺乏高分辨率的分析方法, 对不同气候、植被和土壤类型条件下植物残体在分解过程中化学结构组成的演变特征和机制仍不清楚。核磁共振波谱技术在解析自然有机物化学组成方面具有独特的优势, 本文综述了基于固态 ^{13}C 核磁共振波谱(solid-state ^{13}C -NMR spectroscopy)技术评价植物残体的基质质量、解析植物残体的分解速率及其官能团组成的变化特征、揭示土壤腐殖质特性等方面的主要进展。未来针对植物残体分解和有机质形成机制的研究, 应该结合稳定性同位素质谱和扫描电镜分析方法, 综合分析植物残体中的有机化合物组成和物理结构; 从多时空尺度揭示不同类型植物残体中有机碳官能团的降解路径; 结合高通量测序和基因芯片分析方法, 深入研究土壤微生物群落与植物残体化学结构的协同演变机制, 提出不同气候-土壤-植被类型区促进土壤有机质形成的调控措施。

关键词: 核磁共振波谱; 植物残体; 分解; 有机碳官能团; 土壤有机质

中图分类号: 154; Q958 **文献标识码:** A

土壤有机质是陆地生态系统的重要碳库^[1], 也是土壤肥力的基础^[2], 而植物残体是土壤有机质的重要来源^[3]。植物吸收土壤养分, 通过光合作用合成有机物, 部分光合产物最终以凋落物和根茬形式进入土壤分解, 这一过程是土壤养分元素归还以及腐殖质形成的主要途径^[4], 也是养分元素生物地球化学循环的关键环节。以往针对不同气候、植被和土壤类型条件下的植物残体分解开展了大量研究, 但主要集中在分解速率及其影响因素方面^[5-10], 对于其化学结构特征和组成变化规律仍不清楚^[11-12]。固态 ^{13}C 核磁共振波谱(solid-state ^{13}C -NMR spectroscopy)具有同时定性、定量分析有机物质化学组成的优势, 已经广泛应用于研究天然有机化合物的结构特征, 近十年来才开始应用于研究植物残体的分解机制。本文综述了基于固态 ^{13}C 核磁共振波谱评价植物残体基质质量、研究植物残体官能团的组成变化和分解速率、解析植物残体分解进入土壤腐殖质路径等方面的进展, 以期为陆地生态系统碳循环过程模拟提供参数支撑, 为建立合理的农田秸秆还田措施和土壤有机质培育措施提供理论基础。

1 核磁共振技术的理论基础

核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)是指自旋的原子核在磁场中吸收一定频率的电磁波而产生的能级跃迁的现象。原子质量数为奇数的原子具有自旋特性, 被称为磁性核, 如 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{31}P 和 ^{15}N 。当自旋的原子核放入外加磁场时, 其原子核偶极子产生与外加磁场方向相同的低能态(顺磁)或相反的高能态(逆磁)两种趋向, 在通过外加电磁波诱导原子核从原来的顺磁(低能态)变为逆磁(高能态)的过程中, 原子核会吸收能量从低能级跃迁至高能级, 即核磁共振现象。通常原子核周围均包含有电子云, 它对原子本身磁场接受外加磁场具有一定的屏蔽作用, 使得原子核对电磁波的吸收峰相对于原子核基准物质发生偏移。这种相对于基准物质的偏离程度便是出峰位置, 也即化学位移, 一般用 δ 表示, 单位是 ppm。 ^{13}C -NMR 的位移范围一般为 0 ~ 250 ppm。不同类型官能团结构中, 由于 C(^{13}C 的自然丰度约为 1.01%, 可指示或代表总碳, 即 ^{13}C 视为总碳的标记物)所处的化学环境不同, 其周围电子云

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0200300)和国家自然科学基金项目(41271258)资助。

* 通讯作者(bsun@issas.ac.cn)

作者简介: 李昌明(1987—), 男, 甘肃兰州人, 博士研究生, 主要从事土壤生态学方面的研究。E-mail: cmli@issas.ac.cn

的密度不同，所产生的屏蔽作用也不同，因此产生的化学位移也存在差异。反之则可根据不同位移值判别 ¹³C 所处的化学环境，即官能团的种类。¹³C-NMR 核磁共振波谱通常可以解析 4 大类官能团，这些官能团指征特定种类的生物大分子化合物

(表 1)。此外，由于 ¹³C 原子所吸收的电磁波能量会随原子核数量的增多(浓度高)而正比例变强，即峰面积呈正比例增大，因此核磁共振光谱技术不仅能给出有机化合物化学结构的定性结果，还能够通过计算得到其官能团的半定量信息^[13-14]。

表 1 ¹³C 固态核磁共振波谱分析的有机碳官能团种类及对应的生物大分子化合物^[18, 35, 67]
Table 1 Organic carbon components and relative biochemical molecules identified by ¹³C-NMR

化学位移(ppm)	官能团		所能指征的生物大分子化合物
0 ~ 45	烷基碳(alkyl C)		长链脂肪族(long chain aliphatic)、蜡(waxes)、角质(cutins)、软木质(suberin)
45 ~ 60	含氧烷基碳(O-alkyl C)	甲氧基碳(methoxyl C)	含氮烷基(N-alkyl)、氨基酸(amino acids)、木质素(lignin)
60 ~ 94	炔基碳(alkyne C)		醇类(alcohols)、氨基糖(amino sugars)、塔日酸(tariric acid)、脱氢母菊脂(dehydromatricaria ester)、聚炔烃(polyynes)
94 ~ 110	双氧烷基碳(di-O-alkyl C)		半纤维素(hemicelluloses)
110 ~ 142	芳香基碳(aromatic C)	苯环基碳(aryl C)	单宁(tannin)、木质素(lignin)
142 ~ 160	酚芳基碳(phenolic C)		单宁(tannin)、木质素(lignin)、软木质(suberin)
160 ~ 212	羧基碳(carboxyl C)		酰胺(amide)、脂(ester)、酮(ketone)

注：含氧烷基碳总体上指征着碳水化合物种类。

2 ¹³C 固态核磁共振波谱技术的优缺点

与传统化学提取方法相比,固态核磁共振波谱有如下优点。首先,固态核磁共振波谱可以直接分析植物样品中表征木质素和纤维素等的官能团组成^[15],避免了提取过程所带来的结构变化问题^[16],其分析结果更接近于真实状态^[17]。例如传统方法(如 Proximate analysis, Van Soest serial extraction, temperature-programmed pyroanalysis)在分析前对原始样品所进行的热裂解等有针对性提取过程,会破坏样品的结构组成信息,如在对类木质素-单宁蛋白质复合体的分析中,全局方法由于化学提取、热反应破坏了氮含量高的多肽类化合物等的检测结果偏低,但 ¹³C-NMR 波谱方法可以无损地在 147 和 151 ppm 波段上可以检测到对应峰^[18]。另外,传统提取方法在提取过程中会形成原始样品所没有的复杂物质,例如传统方法提取的木质素会被大量脂类包裹,导致其难以定量分析^[16]。其次,核磁共振光谱技术适合分析以烷基为主的复杂大分子化合物结构,能够很好地区分烷基(聚亚甲基)和含氧烷基(碳水化合物或者脂基相连的)碳之间结构的差异^[19]。此外, ¹³C-NMR 波谱所需样品量小^[20],因此适合于分析经过长时间分解后剩余量低的植物残体样品^[21]。

尽管核磁共振技术有诸多优点,但其使用成本高、技术要求复杂,制约了该方法的广泛应用^[20]。

同时, ¹³C-NMR 波谱仅能获取碳骨架信息,无法获得分子单体信息。而且 ¹³C-NMR 波谱仅能以半定量的形式给出各碳官能团所占的比例。此外,在研究植物残体分解过程中有机质的来源时,需要借助其他 $\delta^{13}\text{C}$ 同位素、质谱等手段综合分析^[22]。

3 研究植物残体基质质量和分解速率

植物残体的分解速率决定着生态系统中养分循环的快慢,在一定程度上决定着土壤养分有效性的高低^[23]。除气候、土壤性质等外部因素以外,植物残体自身的基质质量(氮、磷、木质素、纤维素、C/N、C/P、木质素/N)也是影响凋落物分解速率的重要因素^[24]。利用 ¹³C-NMR 波谱可以通过区分植物残体中不同类别的官能团来分析凋落物的基质质量,并预测腐解过程中的有机碳分解速率和残余量^[25]。

¹³C-NMR 波谱解析的官能团中,含氧烷基碳代表容易被分解者微生物代谢利用的碳水化合物,即易分解碳;烷基碳和芳香族碳等则表征难以被利用的木质素、单宁等,即难分解碳^[25]。研究表明,难分解碳的含量越高,有机物的分解速率越慢^[25]。例如, Lorenz 等^[26]发现山毛榉叶片中烷基碳含量高于橡树叶,而松木针叶中表征木质素的芳香族碳含量高于樱木叶,高含量的难分解碳降低了山毛榉叶片和松针的

分解速率。此外,进一步计算难分解碳和易分解碳的比值,如含氧烷基/烷基,含氧烷基/甲氧基等,可以更敏感地反映植物残体的可分解性和分解速率,即其比值越高,植物残体越容易被分解,分解速率越高^[27-28],并且其相关性高于 C/N 和木质素/N 与植物残体分解速率相关性^[28]。植物残体初始化学组成对其分解量的预测受到腐解时间的影响,例如,Prescott 等^[29]发现在腐解初期(1 年),木质素或者含氧烷基含量与腐解速率显著相关;但在腐解后期(4~5 年),不同类别植物残体的残余量趋于相似。

植物残体在腐解过程中的残余量变化符合一阶指数衰减模型(方程 1),能够被很好地拟合并计算得到腐解常数(k constant)^[30]:

$$W_t = W_0 \times \exp(-kt) \quad (1)$$

式中: W_0 是初始时间的植物残体重量(g), W_t 是时间 t 的植物残体重量(g)。植物残体分解过程中,有机碳官能团绝对含量的变化与残留量变化一致^[21],不同官能团的变化速率特征可以采用一阶指数衰减模型描述^[31-33]。

4 解析植物残体腐解过程中官能团的变化途径和模式

了解植物残体在分解过程中各有机碳官能团的动态变化是精确估算陆地生态系统碳循环和平衡的基础^[34]。在植物残体分解过程中,其化学组成不断改变,进而影响了残余物的分解速率随着植物残体的分解进程。植物残体在分解过程中,其含氧烷基碳丰度逐渐降低,而芳香基碳、烷基碳丰度升高^[35-36]。同时,植物残体的分解程度可以用烷基/氧烷基(alkyl/O-alkyl)^[37]、芳香率(aromaticity)^[38]和炔基碳与甲氧基碳比值(carbohydrate C : methoxyl C)^[39]表征,其比值越高表明植物残体的腐解程度越大。

由于植物残体的组成差异,在腐解过程中其有机碳官能团化学结构转化路径不同。一方面,转化路径的不同表现在不同植物残体中官能团的分解顺序不同。例如,对意大利南部林地刺槐、黑松凋落叶中 6 种官能团腐解速率的研究表明,在刺槐凋落叶中官能团的分解顺序为酚芳基碳>含氧烷基碳=苯环基碳>羰基碳=烷基碳>甲氧基碳,而在黑松凋落叶中官能团的分解顺序则表现为含氧烷基碳>烷基碳>羰基碳=酚芳基碳>苯环基碳>甲氧基碳^[40]。又如,硬木类凋落物中的芳香基碳比烷基碳更容易分解,而针叶林凋落物中却相反^[32, 41]。

另一方面,转化路径的不同表现在一些植物残体

在分解过程中没有表现出易分解物质下降而难分解物质积累的规律。某些植物残体分解过程中含氧烷基官能团的丰度变化不大,可能是由于其来源复杂性。例如,亚热带人工马尾松林根部的含氧烷基丰度没有显著下降,这是由于根部的含氧烷基不仅来源于易分解的多糖,也源于氧化后的丙烷基侧链以及甲氧基基团,使含氧烷基在分解过程中处于合成和分解的动态平衡^[31]。另外,分解树木残体的白腐菌对不同组分碳的无选择性分解也是各官能团丰度变化不显著的原因之一^[42]。例如,澳大利亚南洋杉叶、茎混合凋落物在 2 年腐解过程中,氧烷基含量先减后增,而烷基含量则先增后减,其他各个官能团丰度无显著变化,并没有出现烷基、芳香基显著积累的现象^[42]。同样,烷基/氧烷基比值的变化也与植物残体种类有关,木材中烷基/氧烷基比值并没有随分解进程而升高^[40],利用烷基/氧烷基指征分解进程时,需要有一定限制条件,即相同植物来源,并不是腐解质量损失越高对应的化学结构变化越大^[43]。

除了植物残体的化学组成,分解过程中的生物和非生物因素也影响了有机碳官能团的转化路径。生物因素中,土壤生物显著影响了植物残体的分解过程,如大型土壤动物蚯蚓等的进食促进了植物残体分解,经消化道排泄后使植物残体与其他小型微生物接触更均匀,增加了植物残体的腐解面积,并增强了其对微生物的口适性^[17, 44]。土壤微生物群落组成与植物残体化学结构是协同演变的,但其协同演变的机制仍有待进一步研究^[45-46]。目前的研究表明,在低 C/N 的植物残体中芳香基碳与微生物群落结构的变化相关性最强,而在高 C/N 植物残体中则表现为氧烷基碳与微生物群落结构显著相关^[45, 47]。另外,不同分解时期,微生物与有机组分的相关性也不同;例如,对小麦、桉树、豌豆腐解过程的研究表明,在腐解 60 d 时小麦叶和根中的烷基碳与革兰氏阳性菌含量显著正相关,腐解 150 d 时 3 种植物残体的双氧烷基碳与微生物丰度的相关性最强^[47]。

非生物因素中,气候条件和土壤性质均是影响植物残体分解过程中化学结构变化的重要因素。例如,由于 Ca 是微生物生长代谢的重要元素,Mn 是木质素分解酶的重要组成成分,因此土壤中的 Ca, Mn 等元素含量也会影响植物残体中化学组成的变化^[31, 48]。对绿肥腐解过程的研究表明,不同种类绿肥腐解 12 周后,土壤微生物群落与绿肥有机碳化学结构同时发生变化,绿肥基质质量和土壤性质共同影响了绿肥的分解过程,但其相对影响随腐解进程而变化^[49]。另外,

由于在一定范围内, 土壤中高含水量促进微生物活性, 因此含氧烷基碳的丰度与受降雨量影响的土壤湿度显著正相关^[31]。基于不同气候带的不同土壤类型的置换试验研究表明, 气候等地点因素对腐解过程中化学结构变化的影响显著高于土壤类型的影响^[50-51]。温度升高, 通过促进植物残体分解, 促进了易分解物质向难分解物质转化。同时, 植物残体的化学组成也影响了其分解的温度敏感性。研究表明, 难分解碳组分的温度敏感性高于易分解碳组分。这是由于温度-质量(temperature-quality)假说认为难分解碳组分需要更多的反应势能, 反应势能越高, 反应随温度变化越明显^[52]。Erhagen 等^[52]发现凋落物分解的温度系数(Q_{10})与凋落物中烷基和含氧烷基成正比, 凋落物化学组成解释了 Q_{10} 变异的 90%。因此, ^{13}C -NMR 获取的植物残体化学组成信息, 可用于描述凋落物腐解的温度敏感性, 为模拟全球气候变化条件下生态系统碳循环的反馈机制提供理论依据。

5 分析植物残体腐解过程中形成进入土壤的有机质的组成特征

植物残体在土壤中分解后, 一部分以 CO_2 形式排放至大气, 另一部分通过土壤生物参与的腐殖化作用以及土壤胶体的蓄留固定作用形成土壤有机质^[53]。植物残体的化学结构组成深刻影响着土壤有机质的化学组成^[54]。建立植物残体化学组成与有机质性质之间的关系, 可通过植物残体属性的变化预测植物腐解过程中土壤有机质属性的变化^[55]。例如, 与硬木树种相比, 针叶树凋落物中的芳香基碳分解速率较慢, 而烷基碳分解较快, 导致针叶林下土壤中芳香基碳积累速率更快^[33, 41]。橡树林下土壤有机质以羰基碳为主, 针叶林下土壤有机质以烷基碳为主, 而石兰科常绿灌木(manzanita)下土壤有机质则以氧烷基碳为主^[56]。此外, Johnson 等^[57]认为多年生木本植物南杉木(hoop pine)的凋落物(枝、茎、叶)在两年的分解过程中并没有出现难分解类型碳的大量积累, 因此不适合作为长期固碳类型的树种。

此外, 植物残体的化学组成也影响了腐殖化进程及土壤中有机质的积累速率^[40-41]。植物残体分解过程中, 一部分碳被微生物利用进而转化为难分解物质持留在土壤中, 另一部分碳转化为 CO_2 排放到大气中^[19]。近年的研究结果表明, 微生物分解后的有机碳更容易被土壤黏粒吸附, 是土壤稳定有机碳的重要组成成分^[58]。易分解碳对土壤中稳定有机碳贡献更大的可能原因之一是, 利用难分解碳的微生物以

k-生长型微生物为主, 它们的碳源利用率低, 因此更多比例的碳以 CO_2 的形式消耗, 而不是形成稳定的土壤有机质^[58-59]。

此外, 由于烷基碳和芳香基碳比较稳定, 种植富含此类有机碳官能团的植被或者输入其植物残体可以促进土壤有机质的积累^[57, 60-61]。Rumpel^[62]发现在法国小麦种植区植物残体经火烧后会产生芳香基(Aromatics)含量较高的黑炭(black carbon), 并与土壤中的黏土矿物等无机组分结合, 加之年降雨量低, 侵蚀和淋失作用弱, 从而增加了土壤长期碳固定的潜能。由于 ^{13}C -NMR 可以揭示植物残体腐解过程中土壤有机质的积累过程和特征, 因此可以为建立培肥土壤的间作体系^[61]、人工林^[63]和经济作物^[64]提供物种选择的科学依据。

6 结语与展望

植物残体在土壤中的腐解过程是生物地球化学循环的重要环节, 也是陆地碳循环和平衡的核心^[23]。 ^{13}C -NMR 分析可以评价植物残体基质质量、分解程度, 全面分析分解过程中各组分官能团的腐解速率, 解析化学结构的分解转化模式, 进而确定进入土壤的有机质组成特征。目前仍需加强以下 3 个方面的研究:

1) 结合 $\delta^{13}\text{C}$ 质谱分析^[65-66]和扫描电镜^[66]等方法, 综合研究植物残体中的生物大分子化合物结构和物理结构, 全面评价植物残体的基质质量, 预测植物残体的腐解速率。

2) 从团聚体-土体-景观-区域的空间尺度和不同的时间尺度, 加强多时空尺度下植物残体有机碳官能团降解路径的研究, 阐明植物残体属性和环境因子对其腐解进程中化学结构变化的影响。

3) 结合高通量测序(illumina)和基因芯片(geo-chip)等方法, 加强土壤微生物群落结构演替与植物残体化学结构变化之间协同关系的研究, 明确控制植物残体腐解的关键功能微生物及其网络结构, 提出不同区域土壤微生物功能的调控措施。针对我国不同农区土壤有机质提升问题, 借助区域尺度的联网土壤置换实验, 开展 10 年以上尺度的长期研究, 综合研究不同气候、土壤、植被类型下植物残体分解和有机质积累的生物学机制^[67-69]。

参考文献:

- [1] Baldock J A. Composition and cycling of organic carbon in soil[M]. Leipzig: Springer, 2007: 1-35
- [2] Lal R. Enhancing crop yields in the developing countries through restoration of the soil organic carbon pool in

- agricultural lands[J]. Land Degradation & Development, 2006, 17(2): 197–209
- [3] Kergel-Knabner I. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2002, 34(2): 139–162
- [4] Prescott C E. Do rates of litter decomposition tell us anything we really need to know? [J]. Forest Ecology and Management, 2005, 220(1-3): 66–74
- [5] Vogel A, Eisenhauer N, Weigelt A, et al. Plant diversity does not buffer drought effects on early-stage litter mass loss rates and microbial properties[J]. Global Change Biology, 2013, 19(9): 2795–2803
- [6] García-Palacios P, Maestre F T, Kattge J, et al. Climate and litter quality differently modulate the effects of soil fauna on litter decomposition across biomes[J]. Ecology Letters, 2013, 16(8): 1045–1053
- [7] Dirks I, Navon Y, Kanas D, et al. Atmospheric water vapor as driver of litter decomposition in Mediterranean shrubland and grassland during rainless seasons[J]. Global Change Biology, 2010, 16(10): 2799–2812
- [8] Wieder W R, Cleveland C C, Townsend A R. Controls over leaf litter decomposition in wet tropical forests[J]. Ecology, 2009, 90(12): 3333–3341
- [9] Cusack D F, Chou W W, Yang W H, et al. Controls on long-term root and leaf litter decomposition in neotropical forests[J]. Global Change Biology, 2009, 15(5): 1339–1355
- [10] Hättenschwiler S, Gasser P. Soil animals alter plant litter diversity effects on decomposition[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2005, 102(5): 1519–1524
- [11] Wickings K, Grandy A S, Reed S C, et al. The origin of litter chemical complexity during decomposition[J]. Ecology Letters, 2012, 15(10): 1180–1188
- [12] Parsons S A, Congdon R A, Lawler I R. Determinants of the pathways of litter chemical decomposition in a tropical region[J]. New Phytologist, 2014, 203(3): 873–882
- [13] 龚森. 土壤有机质[M]. 北京: 科学出版社, 2010
- [14] Conte P, Spaccini R, Piccolo A. State of the art of CP/MAS ^{13}C -NMR spectroscopy applied to natural organic matter[J]. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 2004, 44(3-4): 215–223
- [15] Nordén B, Berg B. A non-destructive method (solid state ^{13}C -NMR) for determining organic chemical components of decomposing litter[J]. Soil Biology and Biochemistry, 1990, 22(2): 271–275
- [16] Nelson P N, Baldock J A. Estimating the molecular composition of a diverse range of natural organic materials from solid-state (^{13}C) NMR and elemental analyses[J]. Biogeochemistry, 2005, 72(1): 1–34
- [17] Berg B, McClaugherty C. Plant litter: Decomposition, humus formation, carbon sequestration[M]. 3rd ed. Heidelberg: Springer, 2013
- [18] Trinsoutrot I, Monrozier L J, Cellier J, et al. Assessment of the biochemical composition of oilseed rape (*Brassica napus* L.) C-13-labelled residues by global methods, FTIR and ^{13}C NMR CP/MAS[J]. Plant and Soil, 2001, 234(1): 61–72
- [19] Almendros G, Dorado J, González-Vila F J, et al. ^{13}C NMR assessment of decomposition patterns during composting of forest and shrub biomass[J]. Soil Biology and Biochemistry, 2000, 32(6): 793–804
- [20] Faz Cano A, Mermut A R, Ortiz R, et al. ^{13}C CP/MAS-NMR spectra of organic matter as influenced by vegetation, climate, and soil characteristics in soils from Murcia, Spain[J]. Canadian Journal of Soil Science, 2002, 82(4): 403–411
- [21] Cogle A, Saffigna P, Barron P. The use of ^{13}C -NMR for studies of wheat straw decomposition[J]. Plant and soil, 1989, 113(1): 125–128
- [22] Wang G, Zhang L, Zhang X, et al. Chemical and carbon isotopic dynamics of grass organic matter during litter decompositions: A litterbag experiment[J]. Organic Geochemistry, 2014, 69(2): 106–113
- [23] Berg B, McClaugherty C. Plant litter[M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2003: 1–9
- [24] 刘强, 彭少麟. 植物凋落物生态学[M]. 北京: 科学出版社, 2010
- [25] Preston C M, Trofymow J A. Variability in litter quality and its relationship to litter decay in Canadian forests[J]. Canadian Journal of Botany, 2000, 78(10): 1269–1287
- [26] Lorenz K, Preston C M, Krumrei S, et al. Decomposition of needle/leaf litter from Scots pine, black cherry, common oak and European beech at a conurbation forest site[J]. European Journal of Forest Research, 2004, 123(3): 177–188
- [27] Webster E A, Chudek J A, Hopkins D W. Carbon transformations during decomposition of different components of plant leaves in soil[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2000, 32(3): 301–314
- [28] Bonanomi G, Incerti G, Giannino F, et al. Litter quality assessed by solid state ^{13}C NMR spectroscopy predicts decay rate better than C/N and Lignin/N ratios[J]. Soil Biology & Biochemistry, 2013, 56: 40–48
- [29] Prescott C E, Vesterdal L, Preston C M, et al. Influence of initial chemistry on decomposition of foliar litter in contrasting forest types in British Columbia[J]. Canadian Journal of Forest Research, 2004, 34(8): 1714–1729
- [30] Olson J S. Energy-storage and balance of producers and decomposers in ecological-systems[J]. Ecology, 1963, 44(2): 322–331
- [31] Wang H, Liu S, Wang J, et al. Dynamics and speciation of organic carbon during decomposition of leaf litter and fine roots in four subtropical plantations of China[J]. Forest Ecology and Management, 2013, 300(4): 43–52
- [32] Ono K, Hiradate S, Morita S, et al. Fate of organic carbon during decomposition of different litter types in Japan[J]. Biogeochemistry, 2013, 112(1-3): 7–21
- [33] Ono K, Hirai K, Morita S, et al. Organic carbon accumulation processes on a forest floor during an early

- humification stage in a temperate deciduous forest in Japan: Evaluations of chemical compositional changes by ^{13}C NMR and their decomposition rates from litterbag experiment[J]. *Geoderma*, 2009, 151(3): 351–356
- [34] Preston C M, Nault J R, Trofymow J. Chemical changes during 6 years of decomposition of 11 litters in some Canadian forest sites. Part 2. ^{13}C abundance, solid-state ^{13}C NMR spectroscopy and the meaning of “lignin” [J]. *Ecosystems*, 2009, 12(7): 1078–1102
- [35] Parfitt R L, Newman R H. ^{13}C -NMR study of pine needle decomposition[J]. *Plant and Soil*, 2000, 219(1-2): 273–278
- [36] Lemma B, Nilsson I, Kleja D B, et al. Decomposition and substrate quality of leaf litters and fine roots from three exotic plantations and a native forest in the southwestern highlands of Ethiopia[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2007, 39(9): 2317–2328
- [37] Baldock J A, Oades J M, Nelson P N, et al. Assessing the extent of decomposition of natural organic materials using solid-state ^{13}C NMR spectroscopy[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1997, 35: 1061–1083
- [38] Adiku S G K, Amon N K, Jones J W, et al. Simple formulation of the soil water effect on residue decomposition[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2010, 41(3): 267–276
- [39] Mathers N J, Jalota R K, Dalal R C, et al. ^{13}C -NMR analysis of decomposing litter and fine roots in the semi-arid Mulga Lands of southern Queensland[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2007, 39(5): 993–1006
- [40] De Marco A, Spaccini R, Vittozzi P, et al. Decomposition of black locust and black pine leaf litter in two coeval forest stands on Mount Vesuvius and dynamics of organic components assessed through proximate analysis and NMR spectroscopy[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2012, 51: 1–15
- [41] Ono K, Hiradate S, Morita S, et al. Humification processes of needle litters on forest floors in Japanese cedar (*Cryptomeria japonica*) and Hinoki cypress (*Chamaecyparis obtusa*) plantations in Japan[J]. *Plant and soil*, 2011, 338(1-2): 171–181
- [42] Johnson C E, Blumfield T J, Boyd S, et al. A ^{13}C NMR study of decomposing logging residues in an Australian hoop pine plantation[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(5): 854–862
- [43] Li Y F, Chen N, Harmon M E, et al. Plant species rather than climate greatly alters the temporal pattern of litter chemical composition during long-term decomposition[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5, doi: 10.1038/srep15783
- [44] Swift M J, Heal O W, Anderson J M. Decomposition in terrestrial ecosystems[M]. Oakland, California: University of California Press, 1979
- [45] Baumann K, Marschner P, Kuhn T K, et al. Microbial community structure and residue chemistry during decomposition of shoots and roots of young and mature wheat (*Triticum aestivum* L.) in sand[J]. *European Journal of Soil Science*, 2011, 62(5): 666–675
- [46] Wickings K, Grandy A S, Reed S, et al. Management intensity alters decomposition via biological pathways[J]. *Biogeochemistry*, 2011, 104(1-3): 365–379
- [47] Baumann K, Marschner P, Smernik R J, et al. Residue chemistry and microbial community structure during decomposition of eucalypt, wheat and vetch residues[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2009, 41(9): 1966–1975
- [48] Berg B, Erhagen B, Johansson M B, et al. Manganese in the litter fall-forest floor continuum of boreal and temperate pine and spruce forest ecosystems—A review[J]. *Forest Ecology and Management*, 2015, 358: 248–260
- [49] Ng E L, Patti A F, Rose M T, et al. Does the chemical nature of soil carbon drive the structure and functioning of soil microbial communities? [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2014, 70: 54–61
- [50] Wang X, Sun B, Mao J, et al. Structural convergence of maize and wheat straw during two-year decomposition under different climate conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(13): 7159–7165
- [51] Sun B, Wang X Y, Wang F, et al. Assessing the relative effects of geographic location and soil type on microbial communities associated with straw decomposition[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2013, 79(11): 3327–3335
- [52] Erhagen B, Öquist M, Sparrman T, et al. Temperature response of litter and soil organic matter decomposition is determined by chemical composition of organic material[J]. *Global Change Biology*, 2013, 19(12): 3858–3871
- [53] Prescott C E. Litter decomposition: What controls it and how can we alter it to sequester more carbon in forest soils?[J]. *Biogeochemistry*, 2010, 101(1-3): 133–149
- [54] Clemente J S, Simpson M J, Simpson A J, et al. Comparison of soil organic matter composition after incubation with maize leaves, roots, and stems[J]. *Geoderma*, 2013, 192: 86–96
- [55] Pisani O, Hills K M, Courtier-Murias D, et al. Molecular level analysis of long term vegetative shifts and relationships to soil organic matter composition[J]. *Organic Geochemistry*, 2013, 62: 7–16
- [56] Quideau S A, Chadwick O A, Benesi A, et al. A direct link between forest vegetation type and soil organic matter composition[J]. *Geoderma*, 2001, 104(1): 41–60
- [57] Johnson C E, Blumfield T J, Boyd S, et al. A ^{13}C NMR study of decomposing logging residues in an Australian hoop pine plantation[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(5): 854–862
- [58] Cotrufo M F, Wallenstein M D, Boot C M, et al. The Microbial Efficiency-Matrix Stabilization (MEMS) framework integrates plant litter decomposition with soil organic matter stabilization: Do labile plant inputs form stable soil organic matter?[J]. *Global Change Biology*, 2013, 19: 988–995
- [59] Chen R, Senbayram M, Blagodatsky S, et al. Soil C and N availability determine the priming effect: Microbial N mining and stoichiometric decomposition theories[J].

- Global Change Biology, 2014, 20: 2356–2367
- [60] Lorenz K, Lal R, Preston C M, et al. Strengthening the soil organic carbon pool by increasing contributions from recalcitrant aliphatic bio (macro) molecules[J]. *Geoderma*, 2007, 142(1): 1–10
- [61] Carvalho A D, Bustamante M D C, Alcântara F D, et al. Characterization by solid-state CPMAS ^{13}C NMR spectroscopy of decomposing plant residues in conventional and no-tillage systems in Central Brazil[J]. *Soil and Tillage Research*, 2009, 102(1): 144–150
- [62] Rumpel C. Does burning of harvesting residues increase soil carbon storage[J]. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2008, 8: 44–51
- [63] Zhang Y, Jiang P, Li Y, et al. Chemistry of decomposing mulching materials and the effect on soil carbon dynamics under a *Phyllostachys praecox* bamboo stand[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13(1): 24–33
- [64] Zhang M, Schaefer D A, Chan O C, et al. Decomposition differences of labile carbon from litter to soil in a tropical rain forest and rubber plantation of Xishuangbanna, southwest China[J]. *European Journal of Soil Biology*, 2013, 55: 55–61
- [65] Haddix M L, Paul E A, Cotrufo M F. Dual, differential isotope labeling shows the preferential movement of labile plant constituents into mineral-bonded soil organic matter[J]. *Global Change Biology*, 2016, 22(6): 2301–2312
- [66] Vidal A, Remusat L, Watteau F, et al. Incorporation of ^{13}C labelled shoot residues in *Lumbricus terrestris* casts: A combination of transmission electron microscopy and nanoscale secondary ion mass spectrometry[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2016, 93: 8–16
- [67] Liang Y T, Jiang Y, Wang F, et al. Long-term soil transplant simulating climate change with latitude significantly alters microbial temporal turnover[J]. *The ISME Journal*, 2015, 9(12): 2561–2572
- [68] Wang F, Liang Y, Jiang Y, et al. Planting increases the abundance and structure complexity of soil core functional genes relevant to carbon and nitrogen cycling[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 14345
- [69] Shi Shun A L, Tykwinski R R. Synthesis of naturally occurring polyynes[J]. *Angew Chem Int. Ed.* 2006, 45(7): 1034–1057

Advances in Studying Mechanisms of Plant Residue Decomposition and Turnover Based on Solid-State ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

LI Changming^{1, 2}, WANG Xiaoyue¹, SUN Bo^{1*}

(1 *State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China*; 2 *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049*)

Abstract: Decomposition and turnover of plant residues in soil play critical roles in the nutrient release and organic matter formation. Due to the deficit of high-resolution detection method, the characteristics and mechanisms of chemical structure of plant residues changing with climate, vegetation and soil conditions during their decomposition process remain unclear. Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy is a powerful tool to elucidate direct information on chemical composition of nature organic matter. The recent progresses were reviewed in evaluating the quality of plant residues, predicting the decomposition rate and the transformation of functional groups of organic carbon, and analyzing the characteristics of soil humus by using the solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. To deepen our understanding of mechanisms of plant residue decomposition and organic matter formation, the composition and structure of biological macromolecules in plant residues should be comprehensively analyzed by using combined $\delta^{13}\text{C}$ mass spectrometry and scanning electron microscopy. Then the decomposition pathway of functional groups of organic carbon could be studied at different temporal and spatial scales. And the synergetic change of microbial community composition and chemical structure of plant residues could be revealed by using high-throughput sequencing and gene chip methods. These will be helpful to put forwards the best management practices to promote the soil organic matter formation under different climate, soil and plant conditions.

Key words: Nuclear magnetic resonance; Plant residue; Decomposition; Organic carbon components; Soil organic matter