

Les phénols de la lignine et le ^{13}C , traceurs de l'origine des matières organiques du sol
Labelling the origin of soil organic matter by lignin phenols and ^{13}C natural abundance

Claudy Jolivet, Bernard Guillet, Michel Karroum, Francis Andreux, Martial Bernoux, Dominique Arrouays

► **To cite this version:**

Claudy Jolivet, Bernard Guillet, Michel Karroum, Francis Andreux, Martial Bernoux, et al.. Les phénols de la lignine et le ^{13}C , traceurs de l'origine des matières organiques du sol Labelling the origin of soil organic matter by lignin phenols and ^{13}C natural abundance. Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série IIa, Sciences de la terre et des planètes, Elsevier, 2001, 333, pp.651-657. 10.1016/S1251-8050(01)01673-1 . hal-00089769

HAL Id: hal-00089769

<https://hal-insu.archives-ouvertes.fr/hal-00089769>

Submitted on 6 Mar 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Les phénols de la lignine et le ^{13}C , traceurs de l'origine des matières organiques du sol

Claudy Jolivet^{a,*}, Bernard Guillet^b, Michel Karroum^b, Francis Andreux^c, Martial Bernoux^d,
Dominique Arrouays^a

^a Institut national de la recherche agronomique, unités « Infosol » et « Science du sol », av. de la Pomme-de-Pin, BP 20619, 45166 Olivet cedex, France

^b Université d'Orléans, Institut des sciences de la Terre d'Orléans, Bâtiment Géosciences, rue de Saint-Amand, BP 6759, 45067 Orléans cedex 2, France

^c « Microbiologie des sols–GéoSol », UMR Inra–université de Bourgogne n°A111, Centre des sciences de la Terre, université de Bourgogne, 6, bd Gabriel, 21000 Dijon, France

^d Laboratoire de biogéochimie des sols, Cena-USP/IRD, UR041-SeqC, Avenida Centenario 303, CP 96, 13400-970 Piracicaba, SP, Brésil

Reçu le 25 juin 2001 ; accepté le 3 septembre 2001

Présenté par Georges Pédro

Abstract – Labelling the origin of soil organic matter by lignin phenols and ^{13}C natural abundance. In spodosols of Gascony (France), conversion of maritime pine stands into maize cropping leads to an incorporation of maize organic matter, which changed the isotopic ($\delta^{13}\text{C}$) and phenolic signature in **A** and **L** horizons of soil. Hydrolysis of phenol lignin in forests and cultivated soils showed the predominance of vanillic units under forest and the early but moderate incorporation of cinnamic acids. Incorporation of syringic units appeared higher, related to a large maize production of stable syringic phenols. Syringic units represented a long-term marker of maize inputs in soils, whereas vanillic units revealed the degradation of forest organic matter. © 2001 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

soil / pine forest / maize cropping / organic carbon / ^{13}C / lignin / phenols / France

Résumé – Dans les sols forestiers des Landes de Gascogne, l'introduction progressive de composés organiques avec la maïsiculture est marquée par l'évolution de la signature isotopique (^{13}C) et phénolique des horizons **A** et **L**. Les phénols issus de l'hydrolyse de la lignine de sols forestiers et cultivés (4 et 22 ans) révèlent la prédominance des composés vanilliques sous Pin maritime, ainsi qu'une incorporation modérée et précoce d'acides cinnamiques dans les sols cultivés. Cette incorporation est plus importante pour les composés syringiques. Ces derniers constituent un marqueur moléculaire à long terme des apports maïsicoles, alors que la décroissance des composés vanilliques révèle la dégradation des matières organiques forestières. © 2001 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

sol / Pin maritime / maïs / carbone organique / ^{13}C / lignine / phénols / France

* Correspondance et tirés à part.

Adresse e-mail : Claudy.Jolivet@orleans.inra.fr (C. Jolivet).

Abridged version

1. Introduction

Lignin is a polymer synthesized from phenolic compounds of phenylpropane type and occurring under well-defined molecular associations. The differences between lignin structures of higher plants are due to different proportions of coniferyl, sinapyl and *p*-coumaryl alcohol-derived compounds composing gymnosperm lignins (mainly coniferyl alcohol-derived units) and angiosperm lignins (almost equal amounts of coniferyl and sinapyl alcohol-derived units). Angiosperms have a minor part of *p*-coumaryl alcohol-derived compounds in dicotyledons and a greater contribution in some monocotyledonous families, especially gramineous plants that also contain cinnamic-type compounds like *p*-coumaric and ferulic acids.

Controlled laboratory hydrolysis of ether and ester bonds between phenolic monomers leads to vanillic (V), syringic (S) and *p*-hydroxybenzoic (H) compounds that derive from coniferyl, syringyl and *p*-coumaryl alcohol entities, respectively, has been carried out. Aldehydes, ketones and acids of V, S and H units as well as *p*-coumaric and ferulic acids of the cinnamic (C) unit can be quantified in chromatography or electrophoresis [8].

In soils, during the degradation of ligno-cellulosic tissues, structural polysaccharides disappear almost completely, whereas lignin fragments and phenolic moieties can be preserved and may have a longer residence time. In case of a vegetation succession in a given site, soil organic matter has recorded changes that are observable through the variation of the diverse lignin phenol units [6, 15, 17].

The aim of this research was to examine the labelling of organic matter by lignin phenol moieties entered into the soil through maize monocultures following the clear felling of former pine tree forests (*Pinus pinaster* Ait.). In the present case of a forest to maize succession, the great advantage of such a chemical examination was to be correlated with the isotopic approach based on the natural ¹³C labelling of organic matter.

2. Sites, material and methods

Lignin monomer analyses were performed on samples of plants (senescent pine needles, stems and leaves of maize), forest floor (O horizon) and soils (A horizon under pine forest; L horizon from two parcels cultivated with maize during 4 and 22 years).

Quantitative analyses of phenolic monomers required two steps: (1) extraction by alkaline oxidative hydrolysis according to the method of Hedges and Ertel [9] and (2) quantification by capillary electrophoresis [16].

3. Results

Lignin derived phenols represent 30 to 60 g·kg⁻¹ of plant and forest floor samples corresponding to 4 to 10 % of total organic carbon (TOC). In soils, smaller contents

comprised between 0.2 and 0.4 g·kg⁻¹ represent less than 1 % of TOC. Such values are close to those found by Guggenberger et al. [5] and Maman [15]. The phenol distribution varies with plants. Vanillic units are strongly dominant in samples belonging to forest environment (pine needle, forest floor) whereas the syringic unit dominates the vanillic unit or is present in equivalent amount in maize stems or leaves, respectively (*table I*).

In soils, vanillic compounds largely predominate in forest but in cultivated soils their amount decreases with the cultivation time. By contrast, cinnamic acids and syringic compounds increase. *Figure 1* shows a change in distribution of lignin phenol unit represented by the Hedges and Mann diagram [8] linking S/V and C/V ratios. Pine needles and forest floor have points located near the diagram origin indicating predominance of the vanillic unit, which is a characteristic of gymnosperm tissues. Forest soil exhibits a higher S/V value (0.21) probably due to the contribution of syringic compounds of under storey plants. Maize stems and leaves present ratios of high values reflecting an important contribution of *p*-coumaric and ferulic acids frequent in gramineae and a variable and high proportion of syringic compounds. In cultivated soils, the maize carbon incorporation is evidenced by the intermediate position of the lignin parameters between the pristine forest soil and maize plant organs. The stand having the longest cultivation time (M22) reveals higher syringic compound incorporation but incorporation of the cinnamic unit is not different from that of shorter cultivation time (M4).

The ¹³C data (*table I*) show that during cultivation the incorporation of maize carbon increases with time. After four years of maize cultivation (M4), the incorporation was moderate as revealed by close ¹³C values in pine forest soil (−27.34 ‰) and M4 (−26.68 ‰). In the same period, the cinnamic unit traces the short-term maize input. For 22 years of cultivation, ¹³C increases significantly (−24.54 ‰) and the highest labelling of maize carbon incorporation is evidenced by the increase of the syringic unit (*figure 2b*) and the decrease of the vanillic unit (*figure 2a*).

Lignin degradation was revealed by the variation in the acid-to-aldehyde ratio, especially in the vanillic unit. Low ratio values found in maize stems (0.27) and leaves (0.39) characterize fresh plant tissues in which aldehyde (vanillin) is a major lignin compound. Conversely, in forest and cultivated soils, high ratio values (*table II*) indicate active lignin degradation.

4. Discussion and conclusion

p-Coumaric and ferulic acids of the cinnamic unit can be considered as the main markers of the early input of maize organic residues in soils cultivated on clear felled coniferous forests in the study area. It has to be stressed that no progressive accumulation with increasing cultivation time was observed. The reason is probably the high biological instability of these acids compounds that are

linked by ester bonds to highly biodegradable hemicelluloses. By contrast, syringic compounds seem better preserved and the syringic unit constitutes a better molecular marker of the incorporation of maize crop residues in soils. In agricultural soils of the Landes de Gascogne, the organic matter labelling by syringic compounds appears efficient because soil organic matter inherited from pine forest was depleted in such compounds with respect to vanillic compounds, as in the corresponding coniferous lignins.

This work showed the interest of combining isotopic and phenolic tracers to assess the evolution of soil organic matter in soils concerned by vegetation succession from coniferous to gramineous species. Although changes in phenolic composition of soils organic matter appeared species-dependant, with respect to previous data [6, 15, 17], this work confirmed the possibility of labelling soil organic matter with lignin phenol in the case of such vegetation replacement.

1. Introduction

La lignine provient de la polymérisation de trois composés phénoliques – alcools coniférylique, sinapylique et *p*-coumarylique –, dont la distribution varie selon les grandes divisions du règne végétal. Les plantes vasculaires relativement primitives, telles que les ptéridophytes (par exemple, les fougères, les prêles) et les gymnospermes (par exemple, les conifères), possèdent une lignine essentiellement constituée d'alcool coniférylique. Les angiospermes monocotylédones (par exemple, les céréales, les plantes à bulbe) et dicotylédones (par exemple, les feuillus) présentent des concentrations presque équivalentes en alcool coniférylique et sinapylique et comportent une quantité variable, mais plus faible, d'alcool *p*-coumarylique, généralement moins importante chez les dicotylédones que chez les monocotylédones. Chez ces dernières, quelques familles, notamment les graminées, cypéracées et typhacées possèdent, en outre, deux acides de type cinnamique, l'acide *p*-coumarique et l'acide férulique [7]. La teneur en lignine et la distribution des composés phénoliques varient également selon les types de tissus végétaux [8].

L'hydrolyse alcaline oxydative de la lignine libère une série de composés phénoliques, dont l'identification les apparente aux types (ou unités) vanillique (V), syringique (S) ou *p*-hydroxybenzoïque (H), qui dérivent respectivement des structures coniféryliques, sinapyliques et *p*-coumaryliques. L'acide *p*-coumarique et l'acide férulique, qui existent dans la structure de la lignine, constituent l'unité cinnamique (C). Les acides, aldéhydes et cétones des unités V, S et H ainsi que les acides de type cinnamique peuvent être dosés par chromatographie liquide ou gazeuse ou par électrophorèse capillaire [8].

La relative stabilité biologique de la lignine lui confère un intérêt pour le traçage de l'héritage végétal des matières organiques dans les écosystèmes terrestres et notamment dans les sols. Ainsi, la valeur du rapport entre certaines unités (S/V, C/V, H/V) fournit des renseignements sur les sources de la lignine. De même, pour les différentes unités phénoliques, le rapport acide/aldéhyde est un bon indicateur du degré

de décomposition de la lignine [10]. Ainsi, en milieu tempéré, la lignine s'est révélée être un bon traceur des successions de végétation dans les cas où elles concernent des écosystèmes suffisamment contrastés en termes de signature phénolique, comme les écotones conifères-feuillus [17] ou forêt-prairie [15].

L'objectif de ce travail est de tester les potentialités de l'analyse des composés phénoliques dérivés de la lignine comme traceurs de l'origine des matières organiques du sol dans le cas d'une succession de végétation forêt de résineux-graminées. Pour ce faire, nous nous appuyons sur une chronoséquence de monoculture de maïs-grain, succédant à une défriche de Pin maritime, dans les Landes de Gascogne (France). Cette chronoséquence présente, en outre, l'avantage de permettre un traçage de l'origine des matières organiques – issues d'une végétation de type C3 (résineux) ou C4 (maïs) – indépendant de la signature phénolique et fondé sur l'utilisation du ^{13}C en abondance naturelle [11, 12]. Cette situation offre donc l'opportunité de comparer la réponse de ces deux traceurs au changement de végétation.

2. Matériel et méthodes

Trois parcelles, l'une forestière, les deux autres cultivées en maïs-grain depuis 4 et 22 ans, appartenant à une chronoséquence préalablement étudiée [11] ont été sélectionnées. Le site forestier est constitué d'un peuplement de Pin maritime (*Pinus pinaster*), à sous-bois de Molinie (*Molinia caerulea*) dans les dépressions humides et de Fougère aigle (*Pteridium aquilinum*) sur les buttes mésophiles. Les parcelles agricoles proviennent de sites forestiers défrichés, puis convertis en monoculture intensive de maïs-grain irrigué, sans autre restitution organique que les résidus de culture. Les sols sont des podzols humifères sableux, plus ou moins hydromorphes. Le pH du sol est remonté par un chaulage massif après la déforestation, puis maintenu à 5,5–6 par des apports annuels de 400 kg·ha⁻¹ de dolomie. La faible réserve minérale du sol est compensée par des apports annuels de l'ordre de 250 kg·ha⁻¹ d'azote, 160 kg·ha⁻¹ de

phosphore, 110 kg·ha⁻¹ de potassium et 200 kg·ha⁻¹ de magnésium.

Dans chaque parcelle, de 40 à 100 échantillons ont été prélevés selon une grille systématique, afin d'intégrer la forte variabilité spatiale des teneurs en carbone dans ce milieu [11]. En sol forestier, l'horizon **O** a été échantillonné. Les prélèvements de sol ont été réalisés à la tarière dans la couche superficielle (0–25 cm) du sol (horizon organo-minéral **A** ou **L**). Des aliquotes de chaque prélèvement ont ensuite été mélangées à part égale, afin de constituer un échantillon composite de chaque parcelle. Les échantillons ont été séchés à l'air, puis tamisés manuellement à 2 mm et homogénéisés.

L'analyse des monomères phénoliques de la lignine a été réalisée sur les échantillons composites de sol (horizons organiques **O** et organo-minéraux **A** et **L**), ainsi que sur trois échantillons végétaux (tiges et feuilles de maïs, aiguilles de Pin maritime prélevées dans la litière de la parcelle forestière). Cette analyse comporte deux étapes : une extraction par hydrolyse oxydative alcaline au CuO de la lignine, selon la méthode de Hedges et Ertel [9], et une quantification par électrophorèse capillaire [16]. Brièvement, une aliquote de 250 mg d'échantillon finement broyée est oxydée en présence de soude, d'oxyde de cuivre et d'hexasulfate ammoniacal de fer, sous atmosphère d'azote, pendant 4 h à 170 °C. Les composés phénoliques présents dans la fraction alcalinosoluble acidifiée sont extraits à l'éther déperoxydé, puis, après

évaporation de ce solvant, conservés dans du méthanol sous atmosphère d'azote, avant d'être analysés par électrophorèse capillaire. Trois répétitions ont été réalisées pour les échantillons de sol.

Sur chaque échantillon, les teneurs en carbone et en azote organique total ont été déterminées sur une aliquote de 30 g d'échantillon broyé à 50 µm, puis séché à 105 °C, par combustion sèche à l'aide d'un analyseur élémentaire CNS (NA 1500, Fisons). La détermination de l'abondance naturelle en ¹³C est réalisée simultanément au dosage du carbone et de l'azote, avec trois répétitions. Les échantillons sont introduits dans le four de l'analyseur et subissent une combustion instantanée à 1 020 °C en présence d'oxygène. Après la combustion, le CO₂ produit et purifié est analysé dans un spectromètre de masse isotopique (VG Isochrom-EA, Fisons). Les résultats sont exprimés en valeur de δ¹³C par rapport à la référence internationale PDB, selon la relation :

$$\delta^{13}\text{C} \text{ ‰} = \left\{ \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{échantillon}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{référence}}} \right] - 1 \right\} \times 1000 \quad (1)$$

3. Résultats

Les phénols dérivés de la lignine représentent de 30 à 60 mg·g⁻¹ dans les échantillons végétaux et d'horizon **O**, soit de 4 à 10 % du carbone organique

Tableau I. Caractéristiques des matières organiques et teneurs en composés phénoliques dérivés de la lignine des échantillons de sol (horizons **O**, **A** et **L**) et de matériel végétal. Les écarts types figurent entre parenthèses.

Table I. Organic matter characteristics and phenol lignin contents in soil (**O**, **A** and **L** horizons) and vegetal samples. Standard deviation is given in brackets.

	Échantillon	Carbone (mg·g ⁻¹)	δ ¹³ C (‰)	C/N	pH	
	aiguilles de pin	520,20	-27,30	98	-	
Sol	forêt (O)	424,00	-28,45	33	4,30	
	forêt (A)	34,15 (3,23)	-27,34 (0,04)	30	4,30	
	maïs 4 ans (L)	23,05 (2,18)	-26,68 (0,25)	24	5,60	
	maïs 22 ans (L)	19,01 (0,54)	-24,54 (0,06)	18	6,02	
	tiges de maïs feuilles de maïs	417,10	-12,51	16	-	
	Échantillon	Unités phénoliques (mgC·gC ⁻¹)				
		syringique	vanillique	cinnamique	<i>p</i> -hydroxy	total
	aiguilles de pin	0,44	36,19	1,16	4,37	42,17
Sol	forêt (O)	1,76	50,36	0,56	5,75	58,43
	forêt (A)	1,22 (0,33)	5,91 (1,25)	0,13 (0,08)	1,64 (0,90)	8,90
	maïs 4 ans (L)	1,14 (0,03)	5,17 (1,02)	0,91 (0,09)	0,90 (0,11)	8,12
	maïs 22 ans (L)	2,73 (0,06)	4,08 (0,05)	0,74 (0,41)	1,58 (0,47)	9,13
	tiges de maïs	44,43	33,41	10,11	16,00	103,95
	feuilles de maïs	26,61	34,79	11,02	9,60	82,02

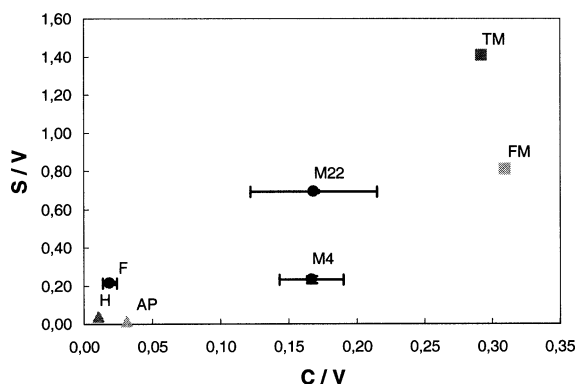


Figure 1. Diagramme S/V (syringique/vanillique) en fonction de C/V (cinnamique/vanillique). Les barres verticales et horizontales correspondent aux écarts types (F : horizon A de sol forestier ; M4 et M22 : horizon L de sol cultivé en maïs depuis 4 et 22 ans ; H : horizon O de sol forestier ; AP : aiguilles de Pin maritime, TM et FM : tiges et feuilles de maïs).

Figure 1. S/V (syringic/vanillic) versus C/V (cinnamic/vanillic) diagram. Vertical and horizontal bars are standard deviations (F: A horizon of forest soil; M4 and M22: L horizon of cultivated soils aged 4 and 22 years; H: forest floor; AP: maritime pine leaves, TM and FM: maize stems and leaves).

total (tableau I). Dans les horizons A et L, les teneurs sont beaucoup plus faibles. Elles sont comprises entre 0,2 et 0,4 mg·g⁻¹, ce qui représente environ 1 % du carbone organique total. Ces teneurs sont comparables aux résultats obtenus par Guggenberger et al. [5] et Maman [15], mais très inférieures à celles données par Sanger et al. [18]. La distribution des composés phénoliques est différente selon les végétaux. L'unité vanillique (V) est largement majoritaire dans les échantillons organiques forestiers (aiguilles

de pin, horizon O), alors que l'unité syringique (S) représente une proportion importante des tiges et des feuilles de maïs. De même, les unités cinnamique (C) et *p*-hydroxybenzoïque (H), faiblement représentées dans les matériaux forestiers, occupent une proportion nettement plus importante des tissus maïsicoles. Les composés vanilliques sont majoritaires dans les sols forestiers et cultivés, mais décroissent avec la mise en culture. Au contraire, les unités C et S augmentent dans les sols cultivés.

La distribution des unités phénoliques est représentée selon le diagramme bidimensionnel de Hedges et Mann, associant les rapports S/V et C/V (figure 1). Les aiguilles de pin et l'horizon O se trouvent près de l'origine, ce qui correspond à la prédominance de l'unité vanillique dans les tissus des gymnospermes. Le sol forestier (horizon A) possède un rapport S/V plus élevé (0,21), qui témoigne de la présence de matériel ligneux provenant de végétaux angiospermes, probablement issus du sous-bois. La position des tiges et des feuilles de maïs à l'autre extrémité du graphique met en évidence la signature des monocotylédones, dans lesquelles les proportions de composés syringiques et d'acides cinnamiques (féruilique et *p*-coumarique) sont plus importantes. L'incorporation de résidus de maïs est particulièrement nette dans les sols cultivés. Dans le sol de la parcelle de 4 ans, la mise en culture se traduit par une augmentation importante du rapport C/V, comparé au sol forestier. Une durée plus longue de monoculture (22 ans) se manifeste par une augmentation du rapport S/V, le rapport C/V restant à un niveau équivalent à celui de la parcelle de 4 ans.

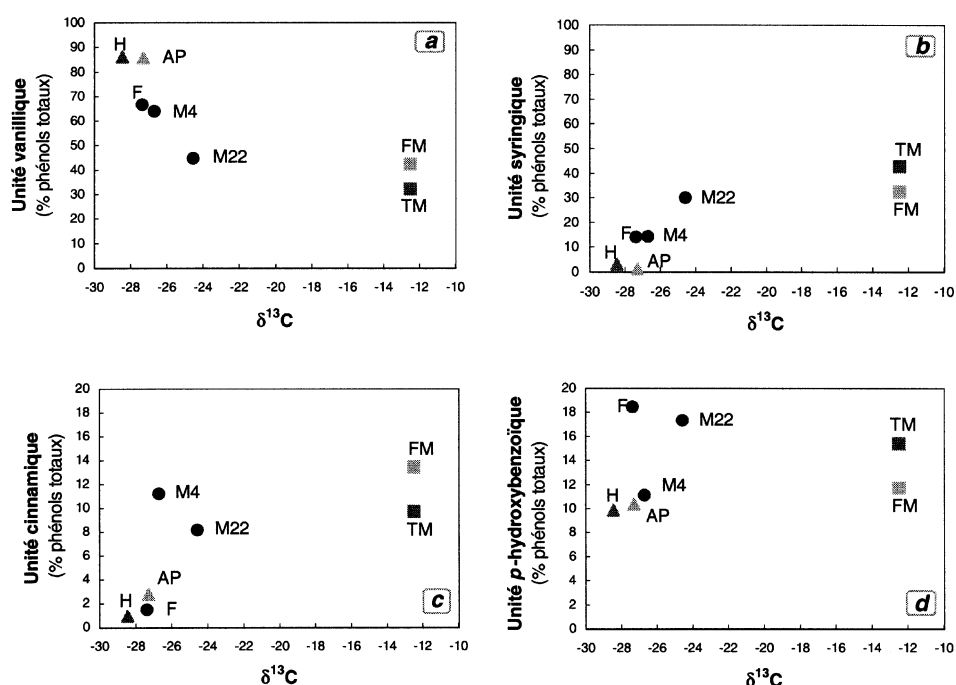


Figure 2. Unités syringique (a), vanillique (b), cinnamique (c) et *p*-hydroxy (d) dérivées de la lignine, en fonction de la composition isotopique du carbone (même légende que pour la figure 1).

Figure 2. Syringic (a), vanillic (b), cinnamic (c) and *p*-hydroxy (d) phenol lignin units versus δ¹³C (same legend as figure 1).

Tableau II. Rapport entre les unités phénoliques dérivées de la lignine des échantillons de sol (horizons **O**, **A** et **L**) et de matériel végétal (**S** : syringique, **V** : vanillique, **C** : cinnamique, **H** : *p*-hydroxybenzoïque, **al** : aldéhyde, **ac** : acide).

Table II. Phenolic units ratio in soil (**O**, **A** and **L** horizons) and vegetal samples (**S**: syringic, **V**: vanillic, **C**: cinnamic, **H**: *p*-hydroxybenzoic, **al**: aldehyd, **ac**: acid).

Échantillon	Rapports			
	S/V	C/V	H/V	ac/al (V)
aiguilles de pin	0,01	0,03	0,12	0,40
forêt (O)	0,04	0,01	0,10	0,37
Sol forêt (A)	0,21	0,02	0,24	1,45
maïs 4 ans (L)	0,23	0,17	0,17	3,34
maïs 22 ans (L)	0,69	0,17	0,36	1,73
tiges de maïs	1,41	0,29	0,43	0,27
feuilles de maïs	0,81	0,31	0,25	0,39

L'abondance naturelle en isotope ^{13}C constitue un traceur de l'origine des matières organiques, qui permet de caractériser la dynamique du carbone d'origine forestière ou maïsicole dans les sols cultivés des Landes de Gascogne [11, 12]. En sol cultivé, l'incorporation de carbone d'origine maïsicole augmente avec le temps. Le sol cultivé depuis 4 ans avec un $\delta^{13}\text{C}$ de $-26,68\text{‰}$, très proche du sol forestier ($\delta^{13}\text{C} = -27,34\text{‰}$), ne révèle qu'une faible incorporation de carbone maïsicole : c'est clairement l'unité cinnamique (figure 2c) qui, avec l'acide *p*-coumarique dominant amplement l'acide férulique, signe les premiers apports maïsicoles. À plus long terme (22 ans), l'augmentation significative du $\delta^{13}\text{C}$ ($-24,54\text{‰}$) témoigne d'une plus forte intégration du carbone maïsicole. Il en résulte une nette diminution du pourcentage relatif de l'unité vanillique (figure 2a) et une augmentation de l'unité syringique (figure 2b). Cette évolution signe la durée de la monoculture, alors que l'unité cinnamique n'en rend pas compte. La contribution de celle-ci est faible (8–11 %), comparée aux autres unités, et semble très rapidement devoir se stabiliser autour de 10 %. L'unité *p*-hydroxybenzoïque (figure 2d), qui peut comporter des composés provenant de sources autres que la lignine, ne semble réagir que lentement et sans logique particulière à l'incorporation de carbone maïsicole.

Tandis qu'avec la culture les composés phénoliques changent de nature, en milieu forestier dominé par l'unité vanillique, l'humification se manifeste par l'oxydation des composés. Cette évolution est perçue à travers les formes acide et aldéhyde (ac/al) de l'unité vanillique, prise comme référence. On estime que ce rapport se corrèle au degré d'oxydation de la chaîne propane [10]. Dans les aiguilles sénescents de pin, le rapport ac/al vanillique est de 0,40. Ce rapport reste stable dans l'horizon **O**, mais augmente de manière significative dans l'horizon **A** des sols forestiers (1,45).

Ce haut rapport indique une dépolymérisation et une altération importante des entités coniféryliques de la lignine. Le processus, d'origine fongique, se matérialise par l'oxydation des aldéhydes et l'accroissement concomitant de l'acide vanillique. Ce mécanisme caractéristique de l'humification a déjà été observé expérimentalement [10] et dans les horizons **O** de sols forestiers [13]. Dans les sols cultivés, le rapport ac/al augmente par rapport au sol forestier, ce qui témoigne d'une dégradation encore plus prononcée de l'unité vanillique.

4. Discussion et conclusion

L'incorporation de carbone d'origine maïsicole au cours de la monoculture est attestée par l'augmentation significative du $\delta^{13}\text{C}$ et s'accompagne d'une évolution de la signature phénolique du sol. Cela se traduit par la diminution de la proportion relative de l'unité vanillique et par l'augmentation de l'unité syringique. Cette évolution contraire des deux unités phénoliques principales de la lignine révèle la disparition progressive du carbone forestier dans les sols et l'incorporation du carbone maïsicole. L'intérêt de l'utilisation des composés vanilliques, dérivés des entités coniféryliques de la lignine, pour le suivi des matières organiques issues d'une végétation dominée par les gymnospermes a déjà été mis en évidence dans des travaux antérieurs [5, 14, 15, 17, 18]. Ces travaux ont également montré que les deux acides, *p*-coumarique et férulique de l'unité cinnamique, et même l'unité *p*-hydroxybenzoïque, pouvaient constituer des indicateurs de la présence d'une végétation graminéenne [6].

Nos résultats suggèrent que l'unité cinnamique peut constituer un marqueur précoce de l'incorporation des matières organiques dérivées du maïs. Cependant, les acides *p*-coumarique et férulique sont rapidement dégradés au fur et à mesure de l'incorporation des résidus du maïs, de telle sorte qu'ils ne s'accumuleraient pas, ou, éventuellement, que faiblement, dans les sols cultivés. Chez les graminées, les acides cinnamiques sont liés par liaisons ester aux phénols, d'une part, et aux hémicelluloses, d'autre part [19]. La biodégradation très rapide de ces derniers entraîne probablement une rapide décarboxylation des acides cinnamiques et le clivage de la chaîne propanoïdique. L'acide *p*-coumarique, fortement dominant dans les tiges de maïs, disparaîtrait alors pour participer aux synthèses humiques. Le résultat est une large atténuation de la signature cinnamique, que l'on perçoit avec le plafonnement rapide (dès 4 ans) du rapport C/V, signe d'une forte instabilité biologique.

Contrairement aux unités cinnamiques, les composés syringiques semblent être mieux préservés en tant

que marqueurs de l'incorporation à moyen et long terme du carbone maïsicole dans des sols cultivés sur défriche forestière de résineux. Ce marquage est d'autant plus efficace que les sols forestiers sont initialement très appauvris en composés syringiques et abondamment pourvus en composés vanilliques directement hérités des structures conifériques, constituants majeurs et quasi exclusifs de la lignine des gymnospermes. En matière de signature par la lignine, ce sont donc les composés syringiques, plutôt que ceux de l'unité cinnamique, qui tracent l'incorporation progressive du carbone issu du maïs, tandis que c'est la décroissance des composés vanilliques qui révèle la dégradation des matières organiques héritées des écosystèmes résineux ayant précédé la mise en culture.

La comparaison de ces résultats avec les travaux antérieurs montre que la lignine constitue un traceur sensible de l'évolution de la composition des matières organiques du sol lors d'une succession conifères–

graminées, mais également que les unités phénoliques impliquées dans cette évolution varient en fonction des espèces graminéennes [6, 15, 17]. L'utilisation combinée de deux traceurs de l'origine des matières organiques du sol indépendants a permis de mettre en relation une évolution de la composition isotopique des matières organiques du sol avec une modification de leur composition phénolique. L'intérêt et la fiabilité de l'utilisation du ^{13}C comme traceur quantitatif de l'évolution des matières organiques du sol ont largement été démontrés dans le cas de successions de végétations présentant des signatures isotopiques contrastées, comme l'attestent les nombreux travaux publiés (par exemple [1–4]). Dans le cas présent, le traçage isotopique a permis de confirmer la pertinence de l'utilisation de la lignine comme traceur de l'évolution de la composition des matières organiques du sol, suggérant ainsi la possibilité d'étendre son champ d'application à d'autres successions de végétation de type forêt–graminées.

Remerciements. Nous remercions Philippe Berché et Francis Louis pour leur participation aux campagnes de terrain ainsi que Marie-Jeanne Milloux pour la réalisation des analyses isotopiques.

Références

- [1] Andreux F., Cerri C.C., Vose P.B., Vittorello V.A., Potential of stable isotope, ^{15}N and ^{13}C , methods for determining input and turnover in soils, in: Harrison H.F., Ineson P., Heal O.W. (Eds.), *Nutrient cycling in terrestrial ecosystems: fields methods, applications and interpretation*, Elsevier, London, 1990, pp. 259–275.
- [2] Arrouays D., Balesdent J., Mariotti A., Girardin C., Modelling organic carbon turnover in cleared temperate forest soils converted to maize cropping by using ^{13}C natural abundance measurements, *Plant Soil* 173 (1995) 191–196.
- [3] Balesdent J., Mariotti A., Guillet B., Natural ^{13}C abundance as a tracer for studies of soil organic matter dynamics, *Soil Biol. Biochem.* 19 (1987) 25–30.
- [4] Bernoux M., Cerri C.C., Neill C., de Moraes J.F.L., The use of stable carbon isotopes for estimating soil organic matter turnover rates, *Geoderma* 82 (1998) 43–58.
- [5] Guggenberger G., Christensen B.T., Zech W., Land-use effects on the composition of organic matter in particle-size separates of soil, I. Lignin and carbohydrate signature, *Eur. J. Soil Sci.* 45 (1994) 449–458.
- [6] Guillet B., Maman O., Achoundong G., Mariotti A., Girardin C., Schwartz D., Youta Happi J., Évidences isotopiques et géochimiques de l'avancée de la forêt sur la savane au Cameroun, in: Servant M., Servant-Vildary S. (Eds.), *Dynamique à long terme des écosystèmes forestiers intertropicaux*, Unesco et IRD, Paris, 2000, pp. 169–174.
- [7] Harris P.J., Hartley R.D., Phenolic constituents of the cell walls of monocotyledons, *Biochem. Syst. Ecol.* 8 (1980) 153–160.
- [8] Hedges J.I., Mann D.C., The characterization of plant tissues by their lignin oxidation products, *Geochim. Cosmochim. Acta* 43 (1979) 1803–1807.
- [9] Hedges J.I., Ertel J.R., Characterization of lignin by Gas Capillary Chromatography of cupric oxide oxidation products, *Anal. Chem.* 54 (1982) 174–178.
- [10] Hedges J.I., Blanchette A., Weliky K., Devol A.H., Effect of fungal degradation on the CuO oxidation of lignin: a controlled laboratory study, *Geochim. Cosmochim. Acta* 52 (1988) 2717–2726.
- [11] Jolivet C., Le carbone organique des sols des Landes de Gascogne. Variabilité spatiale et effets des pratiques sylvicoles et agricoles, thèse, université de Bourgogne, 2000, 324 p.
- [12] Jolivet C., Arrouays D., Andreux F., Lévêque J., Soil organic carbon dynamics in cleared temperate forest spodosols converted to maize cropping, *Plant Soil* 191 (1997) 225–231.
- [13] Kögel I., Estimation and decomposition pattern of the lignin component in forest humus layer, *Soil Biol. Biochem.* 18 (6) (1986) 589–594.
- [14] Kögel-Knabner I., Hempfing R., Zech W., Hatcher P.G., Schulten H.R., Chemical composition of the organic matter in forest soils. 1. Forest litter, *Soil Sci.* 146 (2) (1988) 124–236.
- [15] Maman O., Analyse des produits d'hydrolyse de la lignine par électrophorèse capillaire : application à la reconnaissance de signatures d'écosystèmes dans les sols, les paléosols et les sédiments, thèse, université d'Orléans, 1997, 119 p.
- [16] Maman O., Marseille F., Guillet B., Disnar J.-R., Morin P., Separation of phenolic aldehydes, ketones and acids from lignin degradation by capillary zone electrophoresis, *J. Chromatogr.* 775 (1996) 89–97.
- [17] Marseille F., Évolution des polysaccharides, des lipides et de la lignine dans les litières et les sols de trois écosystèmes montagnards du mont Lozère : reconnaissance des phytohéritages et des néoformations microbiennes, thèse, université d'Aix-Marseille, 1996, 220 p.
- [18] Sanger L.J., Anderson J.M., Little D., Bolger T., Phenolic and carbohydrate signatures of organic matter in soils developed under grass and forest plantations following changes in land use, *Eur. J. Soil Sci.* 48 (1997) 311–317.
- [19] Scalbert A., Caractérisation des lignines de paille de blé : fractionnements, associations avec les oses et les acides phénoliques, thèse, Institut national agronomique de Paris-Grignon, 1984, 58 p.