



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Biodiversidad y Biología Experimental

**La fotodegradación en ecosistemas terrestres:
procesos y mecanismos que afectan el reciclado de
carbono y nutrientes**

Tesis para optar por el título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el
área de Ciencias Biológicas

Marcela Soledad Méndez

Directora: Dra. Amy T. Austin

Directora Asistente: Dra. Patricia C. Fernández

Consejera de estudios: Dra. Alicia Godeas

Lugar de Trabajo: IFEVA, Cátedra de Ecología. Facultad de Agronomía, UBA

– CONICET

Buenos Aires 2018

La fotodegradación en ecosistemas terrestres: procesos y mecanismos que afectan el reciclado de carbono y nutrientes

Resumen

La descomposición es un paso crítico en la formación de materia orgánica del suelo en los ecosistemas terrestres. El enfoque en los controles bióticos del reciclaje de carbono ha enmascarado la importancia potencial de otros factores que intervienen en determinar el balance de carbono. Recientemente, la fotodegradación (transformación fotoquímica de los compuestos orgánicos) se ha identificado como un factor importante en la degradación del material vegetal senescente (hojarasca) en ecosistemas semiáridos.

El objetivo de esta tesis fue evaluar la importancia de la fotodegradación como control sobre el ciclo de carbono en ecosistemas terrestres. Realizamos varios experimentos complementarios manipulando la exposición de la hojarasca a la radiación solar. Analizamos a) cambios en la emisión de volátiles y en la química de la hojarasca, b) cambios en la descomposición y en la actividad microbiana producidos por fotodegradación; c) la dinámica temporal de la exposición a la radiación solar acumulada; y d) las consecuencias de la exposición previa de la hojarasca a la radiación solar sobre el ciclo de carbono en un ecosistema semiárido. La conclusión principal de esta tesis es que la radiación solar, a través de la fotodegradación, actúa como un control central que afecta el reciclaje de carbono en ecosistemas terrestres.

Palabras clave: fotodegradación – volátiles – lignina – azúcares disponibles – descomposición – ecosistemas terrestres.

Photodegradation in terrestrial ecosystems: processes and mechanisms that affect carbon and nutrient cycling

Abstract

Decomposition is a critical step in the formation of soil organic matter in terrestrial ecosystems. The primary focus on the biotic controls of carbon turnover has masked the potential importance of other factors involved in determining the ecosystem carbon balance. Recently, photodegradation (photochemical transformation of organic compounds) has been identified as an important factor in the degradation of senescent plant material (litter) in semi-arid ecosystems.

The objective of this thesis was to evaluate the importance of photodegradation as a control over the carbon cycle in terrestrial ecosystems. We performed several complementary experiments manipulating the exposure of leaf litter to solar radiation. We analyzed a) changes in volatiles emission of and chemistry of plant litter, b) changes in biotic decomposition and microbial activity produced by photodegradation; c) temporal dynamics of exposure to accumulated solar radiation; and d) the consequences of previous exposure of leaf litter to solar radiation on the carbon cycle in a semi-arid ecosystem. The main conclusion of this thesis is that solar radiation, through photodegradation, acts as a central control that affects the recycling of carbon in terrestrial ecosystems.

Keywords: photodegradation - volatiles - lignin - saccharification – plant litter decomposition - terrestrial ecosystems.

Agradecimientos

Quiero agradecer a todas las personas que me ayudaron a transitar por este camino, en especial a:

A Amy Austin por la oportunidad que me dio de realizar este trabajo, por la libertad con la que me dejó trabajar y por guiarme siempre con mucha claridad. Por incentivarme y ayudarme a crecer en cada etapa de este trabajo. Durante todo este tiempo aprendí mucho a su lado, descubrí no sólo su talento y su pasión por la ciencia, sino también la confianza y el apoyo que le da a cada integrante del grupo de trabajo al cual dirige.

A Patricia Fernández por sus consejos útiles al escribir la tesis. Sobre todo le quería agradecer por su compañía en todo momento, siempre hubo una oreja y las palabras justas.

A Lucía Vivanco, Grisel L., Andrea U, Daniel BC, Sabrina T, Adelia GA y a Juanfi porque me apoyaron en las distintas etapas de este trabajo, algunos en el laboratorio, otros en el análisis de los datos y otros con la lectura de la tesis.

A Hugo Chludil, por estar siempre dispuesto a transmitir desinteresadamente sus conocimientos y disipar las dudas “químicas”.

A Laura M, Luis P, Mariana GL y Paula B quienes me acompañaron en los distintos viajes de campo.

A Walter N, Marcelito G, Pato D y a Jazmín G por su ayuda en el armado de los experimentos.

A Andrea U, Ludmila B, Flor S y Laura V por estar siempre. Al Cocoliche de becarios, que fueron una gran distracción en este último tiempo durante la escritura de esta tesis.

A mis amigos y hermanos de la vida Leandro FV, al Mono (Damián G) y a María Laura L por su paciencia, sus sabios consejos y su gran ayuda.

A mi familia, en especial a Mía, que me hacía caer en la realidad cuando me llamaba y me decía - ¿y tía? ¿Cuándo dejás de trabajar?

Por último, a los jurados por aceptar ser parte de esta historia...

Índice

Capítulo 1: Introducción general	1
1.1. El proceso de descomposición: controles	1
1.2. Comienzos en la fotodegradación	3
1.3. El proceso de fotodegradación en ecosistemas terrestres	4
1.4. Compuestos orgánicos volátiles	5
1.5. Objetivos e Hipótesis	8
Capítulo 2: Fotodegradación y disponibilidad de carbohidratos para microorganismos descomponedores	10
2.1 Introducción	10
2.2 Materiales y métodos	12
2.2.1 Diseño experimental	12
2.2.2 Fase de campo 1: fotodegradación directa.....	14
2.2.3 Fase de campo 2: Descomposición biótica	17
2.2.4 Características químicas y morfológicas de la hojarasca	17
2.2.5 Cálculos y estadísticas	18
2.3 Resultados	19
2.3.1 La radiación UV y BG promueven significativamente la pérdida de masa orgánica de la hojarasca en una amplia gama de especies	19
2.3.2 La exposición a la radiación solar favorece la posterior descomposición microbiana de la hojarasca	20
2.3.3 La exposición a la radiación solar reduce la concentración de lignina en la hojarasca	22
2.3.4 La fotodegradación facilita el acceso de las enzimas microbianas a los polisacáridos de la pared celular a través de la degradación de la lignina	23
2.4 Discusión	27
2.5 Anexo.....	30
Capítulo 3: Efectos directos de la fotodegradación sobre la calidad de la hojarasca en un ecosistema semiárido	33
3.1. Introducción	33

3.2.	Materiales y métodos	35
3.2.1.	Diseño experimental	35
3.2.2.	Captura de volátiles.....	36
3.2.3.	Identificación y cuantificación de compuestos	37
3.2.4.	Análisis de laboratorio.....	38
3.2.5.	Cálculos y estadísticas	38
3.3.	Resultados	39
3.3.1.	Cambios en la emisión de volátiles de la hojarasca	39
3.3.2.	Cambios en la química de la hojarasca	52
3.4.	Discusión	58
Capítulo 4: Efectos de la radiación solar acumulada sobre la descomposición de la hojarasca en ecosistemas terrestres		61
4.1.	Introducción	61
4.2.	Materiales y Métodos	62
4.2.1.	Fase 1: Exposición a radiación solar	63
4.2.2.	Fase 2: Incubación biótica	65
4.2.3.	Análisis de laboratorio.....	66
4.2.4.	Análisis estadístico	67
4.3.	Resultados	67
4.3.1.	Evaluación del efecto de la radiación solar acumulada (fotodegradación directa) sobre la calidad de la hojarasca.	67
4.3.2.	Evaluación de la pérdida de masa a partir de la descomposición biótica posterior	70
4.4.	Discusión	74
4.5.	Anexo.....	77
Capítulo 5: Consecuencias ecosistémicas de la fotodegradación en un ecosistema semiárido de la Patagonia		80
5.1.	Introducción	80
5.2.	Materiales y métodos	81

5.2.1. Análisis de laboratorio.....	84
5.2.2. Análisis estadístico	85
5.3. Resultados	85
5.4. Conclusiones.....	89
Capítulo 6: Conclusiones Generales	92
6.1. Síntesis.....	92
6.2. Contribuciones originales de la tesis.....	94
6.3. Perspectivas	94
6.4. Palabras finales.....	97
Bibliografía.....	99

Índice de figuras

Figura 1.1: Estructura de la lignina, el biopolímero más abundantes en la naturaleza. Está compuesta por unidades fenilpropano unidas covalentemente por una gran variedad de enlaces, principalmente enlaces éter β -O-4 (β -aril-éter). Tiene una gran heterogeneidad estructural, por lo que el patrón de distribución de sus grupos funcionales no es conocido. 5

Figura 1.2: Esquema de los efectos (directos e indirectos) de la fotodegradación de la hojarasca y sus consecuencias sobre el suelo. En la fotodegradación de la hojarasca hay pérdidas directas de carbono en forma de CO, CO₂ y otros fotoproductos volátiles (hipótesis 1). Además, tiene efectos indirectos mediados por cambios en la calidad de la hojarasca, que resultan en la facilitación de la descomposición biótica (hipótesis 2). Estos cambios en la calidad de la hojarasca también repercuten en el suelo acelerando las tasas de ciclaje de materia orgánica del suelo (hipótesis 3). 9

Figura 2.1: Diseño del ensayo manipulativo para evaluar los efectos de la radiación solar sobre la hojarasca. (A) Foto del ensayo instalado para las 23 especies con los diferentes tratamientos de radiación. (Inserción) Primer plano de una de las copitas utilizadas. (B) Distribución espectral de la radiación solar durante el verano en el sitio de campo e irradiancia debajo de los filtros utilizados para crear los tratamientos de radiación: Filtro 1: $\lambda > 290$ nm, transparente que transmite $> 95\%$ de toda la radiación solar; Filtro 2: $\lambda > 400$ nm, con atenuación de toda la radiación UV; y Filtro 3: $\lambda > 550$ nm, con atenuación de todas las longitudes de onda UV y BG. Tomado de Austin et al. 2016. 16

Figura 2.2: Pérdida de materia orgánica de la hojarasca. Las barras representan el promedio de las 23 especies después de 100 d de exposición a los distintos tratamientos de radiación solar (+ES) n = 5. Letras distintas indican diferencias significativas ANOVA ($p < 0.05$). 20

Figura 2.3: La exposición a la radiación solar facilita la posterior descomposición microbiana. Observamos la fotofacilitación de la hojarasca en A) Fotofacilitación promedio de todas las especies. Cada barra representa el promedio de 23 especies (+1 ES). B) Fotofacilitación promedio de las especies separadas en Herbáceas y leñosas. Cada barra representa el promedio del grupo (n = 13 para especies herbáceas, n = 10 para especies leñosas, ± 1 ES). Letras distintas indican diferencias significativas ANOVA ($p < 0.05$). 21

Figura 2.4: La lignina se reduce y la sacarificación aumenta cuando la hojarasca está expuesta a la radiación solar. A) Cambios en lignina (mg/g) B) Cambios en la sacarificación (accesibilidad de compuestos de C lábiles). Cada barra representa el promedio de las 23 especies (+1 ES). Letras distintas indican diferencias significativas ANOVA ($p < 0.05$). 23

Figura 2.5: La fotofacilitación depende de la efectividad de la reducción de lignina debido a la fotodegradación. Relación entre la reducción de lignina (la disminución relativa de la concentración de lignina debido a la exposición a diferentes longitudes de onda de la radiación solar) y los cambios en la sacarificación (diferencia absoluta entre sacarificación debido a la exposición a diferentes longitudes de onda de la radiación solar) en A) tratamiento de UV + BG,

B) UV, y C) BG. Cada símbolo corresponde al promedio de una especie individual. Solo las relaciones lineales para UV+BG y para BG son significativas, como se indica en el gráfico. 25

Figura 2.6: Análisis de componentes principales (ACP) con las características químicas iniciales de la hojarasca demuestra diferencias entre la hojarasca leñosa y herbáceas. A) Ordenamiento mediante el ACP con las 23 especies utilizadas en este ensayo B) Valores promedio del componente 1 para las agrupaciones de especies herbáceas y leñosas. Prueba t de Student (± 1 ES). C) Correlación de las variables iniciales con los componentes del ACP. En negrita se marcan los valores más altos de correlación. 26

Figura 3.1: Foto del ensayo manipulativo para evaluar los cambios en la química de la hojarasca. A) Bandeja modelo utilizada para los tratamientos de luz. B) Vista de los techos y las bandejas en el campo experimental del IFEVA. 36

Figura 3.2: Dispositivo para la colecta de volátiles de la hojarasca. CA: medidor de flujo, CM: cámara de vidrio, F: filtro de carbón activado, C: cartucho Hayesep Q, sentido de circulación del aire. 37

Figura 3.3: Perfil cromatografico de emisión de COVs en hojarasca de *Mulinum spinosum* después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación A) R -, radiación reducida Emisión total R -: 39.8 ± 10.0 ; B) R +, radiación total Emisión total R +: 24.6 ± 5.7 40

Figura 3.4: Perfil cromatografico de emisión de COVs en hojarasca de *Nothofagus antarctica* después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación A) R -, radiación reducida Emisión total R -: 16.3 ± 1.1 ; B) R +, radiación total Emisión total R +: 6.1 ± 1.1 40

Figura 3.5: Perfil cromatografico de emisión de COVs en hojarasca de *Stipa speciosa* después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación A) R -, radiación reducida Emisión total R -: 11.4 ± 2.0 ; B) R +, radiación total Emisión total R +: 12.4 ± 3.3 41

Figura 3.6: Efecto de la radiación solar en la emisión de COVs. A) Analisis de Componentes principales de la emisión de COVs en *Mulinum spinosum* después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación (R -, radiación reducida - lleno; R +, radiación total - vacío). B) Emisión de los compuestos con alta correlación en el ACP en la separación de los dos tratamientos. Mostramos las medias y las barras indican el error estándar (n=5). 42

Figura 3.7: Efecto de la radiación solar en la emisión de COVs. A) Analisis de Componentes principales de la emisión de COVs en *Nothofagus antarctica* después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación (R -, radiación reducida - lleno; R +, radiación total - vacío). B) Emisión de los compuestos con alta correlación en el ACP en la separación de los dos tratamientos. Las barras indican el error estándar (n=5). 43

Figura 3.8: Efecto de la radiación solar en la emisión de COVs. A) Analisis de Componentes principales de COVs en *Stipa speciosa* después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación (R -, radiación reducida - lleno; R +, radiación total - vacío). B) Emisión de los compuestos con alta correlación en el ACP en la separación de los dos tratamientos Las barras indican el error estándar (n=5). 44

- Figura 3.9:** Espectro FT-IR de *Mulinum spinosum* después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación (R -, radiación reducida; R +, radiación total)..... 53
- Figura 3.10:** Espectro FT-IR de *Nothofagus antarctica* después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación (R -, radiación reducida; R +, radiación total)..... 55
- Figura 3.11:** Espectro FT-IR de *Stipa speciosa* después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación (R -, radiación reducida; R +, radiación total)..... 57
- Figura 3.12:** Posibles fotoproductos de la fotodegradación de la lignina. 60
- Figura 4.1:** Ensayo manipulativo en el campo experimental del Ifeva. A) Techos de filtro con las rejitas. B) Muestra de las rejitas suspendidas en el aire..... 63
- Figura 4.2:** Segunda parte del ensayo manipulativo incubación de las bolsitas de descomposición..... 65
- Figura 4.3:** El aumento en la radiación acumulada aumenta la pérdida de masa por fotodegradación directa. A) Relación entre el cambio en la pérdida de masa por fotodegradación directa y la radiación acumulada para las tres especies $y = -12.06 + 0.03R$, $r^2 = 0.32$, $p = 0.0156$. Cada símbolo representa el promedio de cada especie. Y = cambio en la pérdida de masa por fotodegradación directa; R = radiación acumulada. Diagrama de dispersión del cambio en la pérdida de masa por fotodegradación directa en función de la radiación ambiental acumulada en B) álamo, C) maíz, y D) trigo. En A se muestran promedios, para álamo, maíz y trigo los puntos representan las unidades experimentales (n=5). 68
- Figura 4.4:** El aumento en la radiación acumulada aumenta la sacarificación (liberación de carbohidratos lábiles). A) Relación entre el cambio en la sacarificación y la radiación acumulada para las tres especies $y = 17.94 + 0.03R$, $r^2 = 0.22$, $p = 0.0452$. Cada símbolo representa el promedio de cada especie. Y = cambio en la sacarificación; R = radiación acumulada. Diagrama de dispersión del cambio en la sacarificación en función de la radiación acumulada para B) álamo, C) maíz y D) trigo. En A se muestran promedios, para álamo, maíz y trigo los puntos representan las unidades experimentales (n=5)..... 69
- Figura 4.5:** El aumento en la radiación acumulada disminuye el cambio en la concentración de lignina. 70
- Figura 4.6:** El aumento en la radiación acumulada aumenta la pérdida de masa (fotofacilitación). A) Relación entre el cambio en el cambio en la pérdida de masa por fotofacilitación y la radiación acumulada $y = 1.92 + 0.03R$, $r^2 = 0.86$, $p < 0.0001$. Cada símbolo representa el promedio de cada especie. Y = cambio en la pérdida de masa por fotofacilitación; R = radiación acumulada. Diagrama de dispersión del cambio en la pérdida de masa por fotofacilitación por la radiación acumulada en B) álamo, C) maíz, y D) trigo. En A se muestran promedios, para álamo, maíz y trigo los puntos representan las unidades experimentales (n=5). 71
- Figura 4.7:** El aumento en la radiación acumulada aumenta la actividad B-glucosidasa en la hojarasca en descomposición biótica. A) Relación entre la actividad B-glucosidasa y la radiación acumulada $y = -5.02 + 0.05R$, $r^2 = 0.64$, $p = 0.0002$. Cada símbolo representa el promedio de

cada especie. Y = Cambio en la actividad B-glucosidasa; R = radiación acumulada. Diagrama de dispersión del cambio en la actividad B-glucosidasa por la radiación acumulada en B) álamo, C) maíz, y D) trigo. En A se muestran promedios, para álamo, maíz y trigo los puntos representan las unidades experimentales (n=5). 72

Figura 5.1: Foto de las bandejas con el material vegetal a fotodegradar para incubar posteriormente en el campo. A) Bandeja modelo utilizada para los tratamientos de radiación. B) Vista de los techos y las bandejas en el campo experimental del IFEVA..... 82

Figura 5.2: Foto de los agregados en el campo, Villa Meliquina. 83

Figura 5.3: Efecto de la incubación biótica en la Química de la hojarasca previamente expuesta a la radiación solar. A) % de lignina en la hojarasca de maíz previamente expuesto a los dos tratamientos de atenuación de la radiación (R -; R +) en el tiempo. B) Sacarificación en la hojarasca de maíz previamente expuesta a los tratamientos de atenuación de la radiación (R -; R +) en el tiempo. C) % de lignina en el pasto bajo los dos tratamientos de atenuación de la radiación (R -; R +) en el tiempo. D) Sacarificación en el pasto bajo los dos tratamientos de atenuación de la radiación (R -; R +) en el tiempo. Se muestran medias ± ES. Letras distintas indican diferencias significativas ANOVA (p < 0.05). sd sin datos..... 87

Figura 5.4: Efecto de la incubación biótica en la Actividad microbiana de la hojarasca previamente expuesta a la radiación solar. A) Actividad Beta en la hojarasca de maíz previamente expuesto a los dos tratamientos de atenuación de la radiación (R -; R +) en el tiempo. B) Actividad fenol en la hojarasca de maíz previamente expuesto a los dos tratamientos de atenuación de la radiación (R -; R +) en el tiempo. C) Actividad Beta en el pasto bajo los dos tratamientos de atenuación de la radiación (R -; R +) en el tiempo. D) Actividad fenol en el pasto bajo los dos tratamientos de atenuación de la radiación (R -; R +) en el tiempo. Se muestran medias ± ES. Letras distintas indican diferencias significativas (p < 0.05). sd sin datos..... 88

Figura 6.1: Modelo de afinidad de la hojarasca con la biota del suelo Las características de la hojarasca depende de las características de hojas verdes, que pueden modificarse en gran medida por las interacciones con los microorganismos asociados a la hojarasca. Las interacciones entre los microbios y patógenos de las filosferas, los artrópodos herbívoros, la fauna del suelo (incluidos los detritívoros) y la biota de la rizosfera pueden afectar directa o indirectamente a la especificidad de la comunidad de descomposición, modificado de Austin et al., 2014. 96

Índice de Tablas

Tabla 2.1: Lista de las 23 especies utilizadas en el ensayo. La hojarasca se colectó en praderas naturales y ecosistemas forestales, así como en las cuatro principales especies agrícolas de Argentina. La columna final es el código para cada especie utilizada en otras tablas y figuras. † Especies exóticas.....	14
Tabla 2.2: Características químicas y físicas de la hojarasca inicial. Se muestra la media (n = 3) y error estándar para contenido de materia orgánica (MO), masa foliar por área (LMA), hemicelulosa, celulosa, lignina, polifenoles totales y sunscreen (absorbancia a 305 nm) para la hojarasca de especies herbáceas y leñosas utilizadas en el experimento. Se pueden encontrar descripciones de análisis de laboratorio en métodos, códigos de especies en la Tabla 2.1.....	30
Tabla 2.3: Pérdida de masa orgánica de la hojarasca por fotodegradación directa y su posterior descomposición biótica. Se muestra la media (n= 5) y el error estándar. Los cálculos se pueden encontrar en métodos, códigos de especies en la Tabla 2.1.	31
Tabla 2.4: Concentración de lignina, carbohidratos totales y sacarificación para todas las especies de hojarasca bajo los diferentes tratamientos de radiación. Se muestra la media (n = 5) y el error estándar. Los cálculos se pueden encontrar en métodos, códigos de especies en la Tabla 2.1.	32
Tabla 2.5: Evaluación de los posibles efectos térmicos sobre la química de la hojarasca en <i>Populus nigra</i> (PN) utilizada en experimentos de fotodegradación. Cinco muestras de 1.500 g se sometieron a dos tratamientos: 1) control, donde las muestras de suelo se almacenaron a temperatura ambiente en la oscuridad y 2) a alta temperatura, donde las muestras de suelo se colocaron en una estufa a 60 ° C. Ambos tratamientos duraron cuatro meses. La descripción de todos los análisis de laboratorio se puede encontrar en métodos. Ninguna de las variables evaluadas demostró diferencias significativas para una prueba t de Student. Los valores son medias de 5 muestras ± ES.....	32
Tabla 3.1: Identificación de los COVs emitidos en <i>Mulinum spinosum</i> después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación (R -, radiación reducida; R +, radiación total). Se hicieron múltiples pruebas t con corrección de Bonferroni, las diferencias son significativas con un $p < 0.0015$ (*). Se muestra la media (n = 5) y el error estándar. En negrita se muestran los compuestos que separan los tratamientos en el ACP.	47
Tabla 3.2: Identificación de los COVs emitidos en <i>Nothofagus antarctica</i> después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación (R -, radiación reducida; R +, radiación total). Se hicieron múltiples pruebas t con corrección de Bonferroni, no hay diferencias significativas el valor p considerado es $p < 0.0013$. Se muestra la media (n = 5) y el error estándar. En negrita se muestran los compuestos que separan los tratamientos en el ACP.....	50
Tabla 3.3: Identificación de los COVs emitidos en <i>Stipa speciosa</i> después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación (R -, radiación reducida; R +, radiación total). Se hicieron múltiples pruebas t con corrección de Bonferroni, las diferencias son significativas con	

un $p < 0.0036$ (*). Se muestra la media ($n = 5$) y el error estándar. En negrita se muestran los compuestos que separan los tratamientos en el ACP. 51

Tabla 3.4: Lignina, sacarificación, MO C, N y C/N para las tres especies medidas después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación (R -, radiación reducida; R +, radiación total). Se muestra la media ($n = 5$) y el error estándar. Letras distintas indican diferencias significativas ANOVA ($p < 0.05$). 52

Tabla 3.5: Bandas obtenidas por FT-IR en *Mulinum spinosum* después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación (R -, radiación reducida; R +, radiación total). Los datos de número de onda (cm^{-1}) y absorbancia (Abs) son promedios ($n = 3$). En negrita se muestran las diferencias entre tratamientos (pérdida de bandas). Para la asignación ver Coates, 2006 y Lammers et al, 2009. 54

Tabla 3.6: Bandas obtenidas por FT-IR en *Nothofagus antarctica* después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación (R -, radiación reducida; R +, radiación total). Los datos de número de onda (cm^{-1}) y absorbancia (Abs) son promedios ($n = 3$). En negrita se muestran las diferencias entre tratamientos (pérdida de bandas). Para la asignación ver Coates, 2006 y Lammers et al, 2009. 56

Tabla 3.7: Bandas obtenidas por FT-IR en *Stipa speciosa* después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación (R -, radiación reducida; R +, radiación total). Los datos de número de onda (cm^{-1}) y absorbancia (Abs) son promedios ($n = 3$). En negrita se muestran las diferencias entre tratamientos (pérdida de bandas). Para la asignación ver Coates, 2006 y Lammers et al, 2009. 58

Tabla 4.1: Efecto de la radiación sobre la química de la hojarasca. Valores Iniciales (I) vs última cosecha en ambos tratamientos de radiación (R- y R+) en MO (materia orgánica), CS (sacarificación), L (lignina) y CT (carbohidratos totales). Letras distintas indican diferencias significativas ANOVA ($p < 0.05$). Se muestra la media ($n = 5$) y el error estándar. 73

Tabla 4.2: Temperatura diaria de la hojarasca en ambos tratamientos de radiación solar. Letras distintas indican diferencias significativas ANOVA ($p < 0.05$). Se muestra la media ($n = 5$) y el error estándar. 74

Tabla 4.3: Efectos de la temperatura sobre la química de la hojarasca. Medimos MO (materia orgánica), CS (sacarificación), L (lignina) y CT (carbohidratos totales). Letras distintas indican diferencias significativas ANOVA ($p < 0.05$). Se muestra la media ($n = 3$) y el error estándar. .. 74

Tabla 4.4: Mediciones hojarasca post cosecha en ambos tratamientos de radiación en pérdida de masa, carbohidratos lábiles y lignina. Se muestra la media ($n = 5$) y el error estándar. 77

Tabla 4.5: Mediciones en la hojarasca post cosecha en de las bolsitas de descomposición en ambos tratamientos de radiación: Pérdida de masa, actividad beta-glucosidasa y actividad fenoloxidasa. Se muestra la media ($n = 5$) y el error estándar. 78

Tabla 4.6: Radiación medida en el campo durante el experimento. Evaluación de la radiación fuera y dentro de los techos $\text{uvA } p = 0.7363$, $\text{uvB } p < 0.0001$ y $\text{PAR } p < 0.0001$. Evaluación de los filtros utilizados para los tratamientos de atenuación de la radiación $\text{uvA } p < 0.0001$, $\text{uvB } p =$

0.0006 y PAR $p < 0.0001$. Letras distintas indican diferencias significativas ANOVA ($p < 0.05$). Se muestra la media ($n = 5$) y el error estándar 79

Tabla 5.1: Carbohidratos lábiles, lignina y azúcares totales de la hojarasca al final de la fotodegradación, previo a la incubación en el campo Se muestran medias ($n = 5$). Letras distintas indican diferencias significativas ANOVA ($p < 0.05$). 85

Tabla 5.2: Biomasa microbiana, respiración potencial, actividad β -glucosidasa y fenoloxidasa en el suelo ($n = 5$). Los análisis de medidas repetidas en el tiempo se hicieron por especie. Se muestran las medias \pm ES. Letras distintas indican diferencias significativas ANOVA ($p < 0.05$). 89

Capítulo 1: Introducción general

El ciclo biológico del carbono (C) está dominado por las interacciones entre la fotosíntesis y la descomposición terrestre y marina (Paul, 2006). Aproximadamente la mitad del C fotosintetizado se pierde por respiración, y el C restante se denomina productividad primaria neta. De este proceso primario dependen la mayoría de los organismos de la Tierra como fuente de energía química (Chapin et al., 2002). La descomposición implica la mineralización de materia orgánica a una forma inorgánica (dióxido de carbono, nutrientes minerales y agua) y, a su vez, a complejos orgánicos altamente resistentes (recalcitrantes) como el humus. Este proceso representa un paso crucial para el mantenimiento del suelo y el almacenamiento de C (Paul, 2006).

En la descomposición están involucrados procesos físicos y químicos como la lixiviación, el fraccionamiento y el catabolismo que ocurren simultáneamente (Swift et al., 1979). La lixiviación constituye la fase rápida, en donde iones, minerales y compuestos orgánicos solubles como azúcares y proteínas son removidos por el agua. A su vez, interviene la fauna del suelo, que mediante el fraccionamiento del material vegetal, origina nuevos lugares de colonización para los microorganismos. La actividad de los microorganismos (hongos y bacterias) es la responsable del catabolismo del material vegetal (alteración química de la materia) (Chapin et al., 2002; Swift et al., 1979).

1.1. El proceso de descomposición: controles

El proceso de descomposición puede ocurrir en el orden de días a décadas y esto depende del clima (Meentemeyer, 1978), el tipo de suelo (Chapin et al., 2002), la actividad de los microorganismos (Bradford et al. 2002) y la calidad de material vegetal senescente (hojarasca) (Coûteaux et al., 1995; Melillo et al., 1982; Swift et al., 1979). Estos están relacionados entre sí, dado que los factores abióticos que determinan el ambiente influyen directamente sobre la comunidad de organismos descomponedores y a su vez sobre la calidad del material vegetal (Aerts, 1997; Austin y Vitousek, 2000).

Con respecto al clima se pueden considerar la temperatura (Hobbie, 1996; Vitousek et al., 1994), las precipitaciones (Austin y Vitousek, 2000; Gholz et al., 2000; Meentemeyer, 1978) y la radiación solar, este último se discutirá más adelante (Austin et al., 2016; Austin y Vivanco, 2006; Brandt et al., 2009). En los trópicos donde la temperatura es alta y las precipitaciones abundantes, el proceso de descomposición de la hojarasca ocurre en tiempos relativamente cortos (Heneghan et al., 1999; Meentemeyer, 1978). Por el contrario, en sistemas fríos y/o áridos, el proceso de descomposición está limitado por las bajas temperaturas, por la escasez de agua o por una combinación de ambos factores a la vez (Aerts, 1997; Strojan et al., 1987).

Entre las características del suelo se pueden mencionar el pH, el tipo y tamaño de partícula y la roca madre (Chapin et al., 2002). Por ejemplo, las arcillas (partículas con un diámetro menor a 0.002 mm) suelen formar complejos con la materia orgánica del suelo provocando que esté menos accesible para los organismos descomponedores. Además, los suelos con pH bajo (ácidos) suelen estar asociados con bajas tasas de descomposición (Chapin et al., 2002). Los microorganismos liberan enzimas a la solución del suelo para acceder al C y energía acumulados en el material vegetal (Allison et al., 2007). La degradación de macromoléculas específicas está relacionada con la composición de la comunidad microbiana (Saiya-Cork et al., 2002). Por ejemplo, las enzimas ligninolíticas, como la fenol oxidasa y peroxidasa, son sintetizadas por un número relativamente restringido de microorganismos (Falcón et al., 1995). Mientras que las celulasas, que degradan celulosa, son producidas por casi todos los microorganismos (Chapin et al., 2002). Por este motivo, las enzimas del suelo son generalmente utilizadas como indicadores de su funcionamiento, dado que las tasas de ciclado de C y nutrientes están frecuentemente asociadas con la actividad de las enzimas que catalizan la degradación de la materia orgánica (Sinsabaugh et al., 1991).

La calidad de la hojarasca es una de las principales características a través de la cual la vegetación regula el ciclado de C y la disponibilidad de nutrientes en los ecosistemas (Melillo et al., 1982). Esta depende de la dureza; de la masa por área foliar (LMA, g m^{-2}); del contenido de carbono, nitrógeno, lignina, fenoles e incluso la relación entre estos compuestos, que determinan la velocidad de descomposición. Así es como distintas calidades de hojarasca difieren en su tasa de descomposición a pesar de

encontrarse bajo condiciones climáticas similares. Por ejemplo, relaciones bajas de C:N y lignina:N hacen referencia a una hojarasca de alta calidad y rápida en descomponer (Gholz et al., 2000). Otros estudios muestran que la dureza de la hojarasca puede asociarse negativamente con la descomposición (Perez-Harguindeguy et al., 2000), mientras que el área foliar se asocia de manera positiva (Cornelissen et al., 1999). Además, la concentración de metabolitos secundarios presentes en la hojarasca (como polifenoles, taninos y alcaloides) podría afectar negativamente la descomposición dado su efecto negativo sobre la actividad microbiana (Hättenschwiler y Vitousek, 2000).

1.2. Comienzos en la fotodegradación

Los primeros trabajos sobre el rol de la fotodegradación (mineralización fotoquímica de la materia orgánica por efecto de la radiación solar, UV y visible) en el proceso de descomposición se realizaron en ecosistemas acuáticos (Anesio et al, 1999; Moran y Zepp, 1997). Estos trabajos han mostrado que las reacciones fotoquímicas cambian la calidad de la materia orgánica disuelta (MOD) (Kieber et al., 1989; Mopper et al., 1991), y producen compuestos de carbono inorgánico, CO₂ volátil, CO, sulfuros de carbonilo, y otros fotoproductos que son de menor tamaño que las moléculas originales, pero siguen siendo parte del grupo de MOD (Miller y Zepp, 1995; Moran y Zepp, 1997). Además, han mostrado que la radiación UV tiene un rol muy importante en estas reacciones fotoquímicas (Granéli et al., 1996). Estos fotoproductos estimulan el crecimiento y la actividad de los microorganismos en ambientes acuáticos. En bioensayos bacterianos se ha demostrado que la descomposición fotoquímica de MOD puede estimular la actividad y producción de biomasa entre 1,5 a 6 veces (Strome y Miller, 1979). Además, extrapolaciones para estimar las tasas de formación de fotoproductos biológicamente disponibles en aguas superficiales, predicen importantes roles biológicos. Por ejemplo, en un sistema de plataforma continental, la exposición total del agua de mar superficial a la radiación solar durante un día de verano puede producir fotoproductos de MOD equivalentes a más del 20 % de la demanda de carbono bacteriano y del 30 % de la demanda de nitrógeno (Moran y Zepp, 1997).

1.3. El proceso de fotodegradación en ecosistemas terrestres

Estudios recientes han identificado a la fotodegradación, como un mecanismo importante de pérdida de C en sistemas áridos y semiáridos sobre todo cuando la actividad biótica es baja (Austin, 2011; Austin y Vivanco, 2006; Brandt et al., 2009; Brandt et al., 2010; Rutledge et al., 2010). Este proceso produce una alteración de moléculas complejas de C y libera CO₂, CO y otros fotoproductos volátiles, alterando la composición química de la hojarasca remanente (Anesio et al., 1999; Brandt et al., 2009; Miller y Zepp, 1995). Un amplio espectro de longitudes de onda de la radiación solar llegan a la superficie de la Tierra, el UV-B (280-315 nm) es el más evaluado en la fotodegradación de la hojarasca (Brandt et al., 2009; Bruhn et al., 2009; Rozema et al., 1997). Sin embargo, tanto UV-A (315-400 nm) como la luz visible (380-750 nm) son también importantes en la degradación de los enlaces químicos (Austin y Ballaré, 2010; Austin y Vivanco, 2006). Además, la tasa de fotodegradación y la producción de gases puede ser sensibles a la temperatura (Austin y Vivanco, 2006; Bruhn et al., 2009; Lee et al., 2012; Vigano et al., 2008).

Las pérdidas de carbono por fotodegradación pueden estar asociadas a la calidad de la hojarasca. Estudios de degradación en madera y papel han demostrado que el contenido de lignina (figura 1.2) es un determinante importante de la fotosensibilidad en estos materiales (George et al., 2005). El mecanismo de fotodegradación de la lignina es complejo, el proceso conduce a la escisión de grupos estructurales y su transformación en estructuras quinoides que son el origen del amarilleo de la superficie de la madera (Gellerstedt et al., 1975; George et al., 2005). Recientemente se ha identificado a la concentración de lignina como una variable clave que afecta las tasas de fotodegradación, y juega un doble papel de inhibidor y facilitador de la descomposición de la hojarasca, dependiendo de los factores bióticos o abióticos que estén involucrados en la pérdida de carbono (Austin y Ballaré, 2010). Bajo la influencia de factores bióticos, ha sido ampliamente documentado el efecto inhibidor de la lignina sobre la descomposición de la hojarasca (a mayor contenido de lignina la descomposición es más lenta). Por el contrario, bajo la acción exclusiva de la radiación solar (factores abióticos) se ha observado una relación positiva entre el contenido de lignina y la descomposición debido a las propiedades de la lignina de absorber luz ultravioleta y visible (Austin y Ballaré, 2010; Austin et al., 2016; Day et al.,

2007; Henry et al., 2008; Rozema et al., 1997). Estas pérdidas abióticas de C podrían afectar el balance de carbono en los ecosistemas áridos y semiáridos.

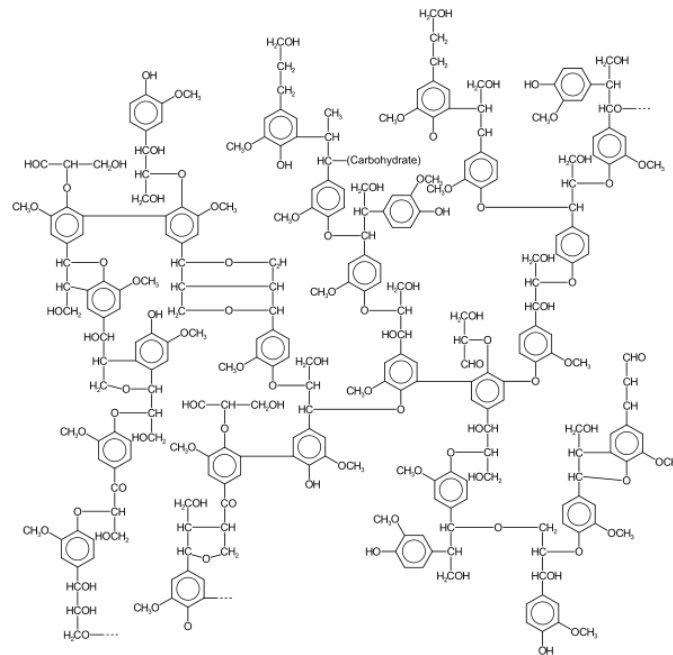


Figura 1.1: Estructura de la lignina, el biopolímero más abundantes en la naturaleza. Está compuesta por unidades fenilpropano unidas covalentemente por una gran variedad de enlaces, principalmente enlaces éter β -O-4 (β -aril-éter). Tiene una gran heterogeneidad estructural, por lo que el patrón de distribución de sus grupos funcionales no es conocido.

A su vez, existen evidencias que indican que la radiación solar podría tener efectos directos sobre las comunidades microbianas que se establecen sobre la hojarasca. Se han observado efectos negativos de la radiación UV-B en la comunidad de descomponedores, que repercutieron sobre la descomposición (Gehrke et al., 1995; Mayer et al., 2012; Pancotto et al., 2003; Rozema et al., 1997). Sin embargo, las diferentes especies de microorganismos varían en su sensibilidad a la radiación UV-B (Bornman et al., 2015; Pancotto et al., 2003). Esto sugiere, que la exposición UV-B podría cambiar la abundancia y composición de la comunidad microbiana. En consecuencia, se puede afirmar que la radiación solar tiene efectos positivos y negativos sobre la descomposición.

1.4. Compuestos orgánicos volátiles

Las plantas emiten compuestos orgánicos volátiles (COVs), no solo en las flores, sino también en los frutos, tallos, hojas y raíz (Funmilayo et al., 2017). Son moléculas lipófilicas de bajo peso molecular (~ 100 a 200 Da), químicamente muy diversos

(terpenoides, derivados de ácidos grasos, bencenoides y fenilpropanoides, entre otros) con alta presión de vapor, por lo que se volatilizan al ser expuestos al aire o a temperatura ambiente (Dudareva & Negre, 2005). Los COVs desempeñan un papel esencial en la atracción de polinizadores y dispersores de semillas, en la defensa contra herbívoros y patógenos, en la señalización entre plantas y la alelopatía (Dudareva et al., 2006). Además, proporcionan protección contra factores abióticos como la alta radiación, la temperatura y el estrés oxidativo (Loreto y Schnitzler, 2010). Por ejemplo: el estrés oxidativo y térmico disminuye en presencia de terpenos volátiles, estos promueven las defensas al modular la señalización que activa bioquímicamente las vías de defensa (Loreto y Schnitzler, 2010). También, contribuyen a la producción de aerosoles orgánicos secundarios que actúan como núcleos de condensación en las nubes, afectando así la química atmosférica y el clima (Greenberg et al., 2012; Isidorov y Jdanova, 2002). La hojarasca durante la senescencia y su descomposición sigue emitiendo COVs (Isidorov y Jdanova, 2002). La mayoría de los estudios sobre volátiles incluyendo o no la fotodegradación están enfocados en la liberación directa de compuestos como CO, CO₂, CH₄, NO, NOX y NH₃ que son de gran importancia frente al cambio climático (Lee et al., 2012; McCalley y Sparks, 2009). Otros estudios han mostrado una dependencia exponencial de la emisión de COVs en la hojarasca con la temperatura y la humedad (Greenberg et al., 2012). Si bien las emisiones de la hojarasca sólo contribuyen en una pequeña medida a todo el flujo del ecosistema, aún no hay estudios suficientes sobre los cambios químicos producidos en los mismos por fotodegradación.

El cambio global abarca las alteraciones causadas por la actividad humana en la composición de la atmósfera, el clima, el uso del suelo y la biodiversidad que como resultado afectan el balance de carbono (Vitousek et al., 1997). Los esfuerzos estuvieron enfocados en las entradas de C (potencial aumento de la producción primaria neta), pero se ha prestado menos atención a las posibles pérdidas de carbono de los ecosistemas que, en su conjunto, determinarán finalmente el balance final del mismo. Por lo tanto, es fundamental tener una mayor comprensión de los mecanismos que controlan la descomposición, para estimar cómo impactará sobre los ecosistemas terrestres los distintos escenarios de cambio global. Por ejemplo, la fotodegradación es un control importante sobre la pérdida de carbono en los ecosistemas áridos y

semiáridos (Austin, 2011; Austin y Vivanco, 2006; Brandt et al., 2009) y podrían llegar a ser más importantes si hay un aumento de la desertificación por el cambio climático. Además, el cambio en el uso del suelo modifica la composición de especies, lo que podría alterar la radiación incidente y la calidad de la hojarasca y en consecuencia la importancia de la fotodegradación en el ecosistema (Araujo y Austin, 2015).

1.5. Objetivos e Hipótesis

Objetivo general: Explorar la importancia relativa de la fotodegradación del material vegetal senescente como control sobre el ciclo del carbono en ecosistemas terrestres.

Objetivos específicos

1) Cuantificar los efectos bióticos y abióticos de la fotodegradación como factores que afectan el ciclo de carbono en los ecosistemas terrestres.

2) Evaluar los posibles efectos de la fotodegradación en la posterior descomposición biótica, junto con los cambios en la calidad de la hojarasca.

3) Evaluar la importancia relativa de la fotodegradación a lo largo del tiempo y su interacción con la biota.

Hipótesis General: La fotodegradación del material vegetal senescente tiene efectos directos e indirectos sobre el ciclo de carbono en los ecosistemas terrestres (figura 1.2).

Hipótesis 1: La mineralización fotoquímica de la hojarasca produce cambios en la composición química de la hojarasca y da como resultado pérdidas directas de carbono como fotoproductos volátiles, tales como el CO₂, CO, y otros compuestos volátiles orgánicos (COVs).

Poco se sabe sobre la importancia de la fotodegradación como factor en la pérdida de carbono, y el conocimiento de los fotoproductos volátiles, pues los estudios se han centrado generalmente en la liberación directa de compuestos como CO, CO₂, CH₄, NO, NO_x y NH₃ por tener un efecto directo sobre el cambio climático (Anesio et al., 1999; L A Brandt et al., 2009). Además, la relación entre la naturaleza de los fotoproductos y las características de calidad de la hojarasca no se entienden por el momento.

Hipótesis 2: La fotodegradación de la hojarasca tendrá efectos indirectos en la descomposición, facilitando la accesibilidad de carbono y nutrientes para los microorganismos.

Se ha observado una aceleración de la descomposición de la hojarasca expuesta a la radiación solar, en los ecosistemas semiáridos, (Gallo et al, 2009; Henry et al., 2008), pero los mecanismos no han sido identificados. Los cambios en la

cantidad de lignina con la exposición al sol (Austin y Ballaré, 2010; Day et al., 2007) no son suficientes para explicar la aceleración de descomposición en la hojarasca expuesta. Por eso, tendrían que interactuar efectos indirectos sobre el acceso a los componentes lábiles de carbono durante el proceso de descomposición biótica, aunque esto no ha sido documentado.

Hipótesis 3: La fotodegradación al generar mayor disponibilidad de carbono lábil en la hojarasca tiene efectos sobre el suelo que se manifiestan en una mayor actividad de los microorganismos con mayores tasas de ciclaje de carbono y nitrógeno.

En ecosistemas semiáridos la actividad microbiana se encuentra principalmente limitada por la disponibilidad de carbono en el suelo (Gonzalez-Polo y Austin, 2009). Por lo tanto, al aumentar la disponibilidad de carbono lábil se incrementará la actividad microbiana. Esto se traducirá en un aumento de la respiración, la actividad enzimática y la mineralización de nitrógeno en suelos con hojarasca previamente fotodegradada en comparación con suelos con hojarasca no expuesta a la radiación solar.

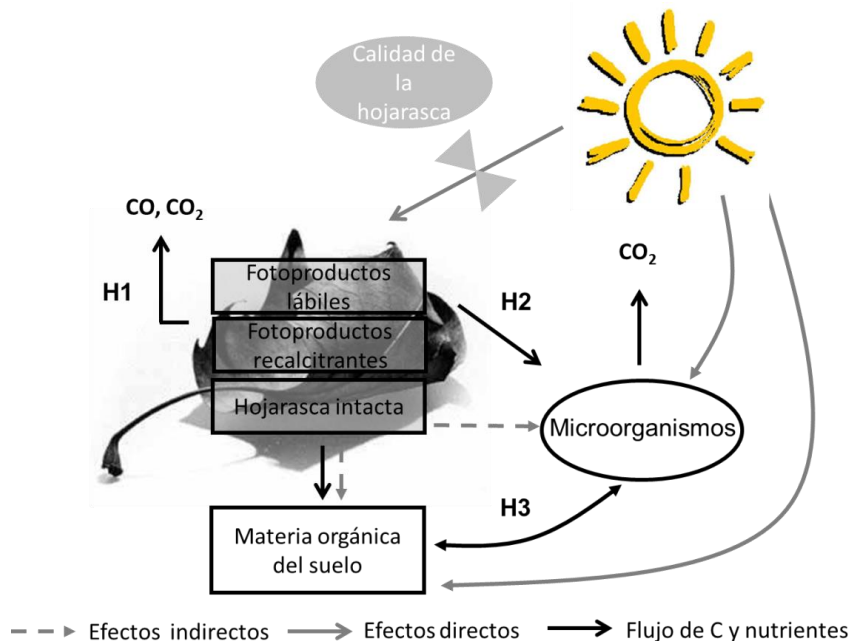


Figura 1.2: Esquema de los efectos (directos e indirectos) de la fotodegradación de la hojarasca y sus consecuencias sobre el suelo. En la fotodegradación de la hojarasca hay pérdidas directas de carbono en forma de CO, CO₂ y otros fotoproductos volátiles (hipótesis 1). Además, tiene efectos indirectos mediados por cambios en la calidad de la hojarasca, que resultan en la facilitación de la descomposición biótica (hipótesis 2). Estos cambios en la calidad de la hojarasca también repercuten en el suelo acelerando las tasas de ciclaje de materia orgánica del suelo (hipótesis 3).

Capítulo 2: Fotodegradación y disponibilidad de carbohidratos para microorganismos descomponedores

2.1 Introducción

El balance de carbono en ambientes terrestres se determina principalmente por las entradas que resultan de la fijación del dióxido de carbono atmosférico (CO₂) en los tejidos de las plantas y de la mineralización de los compuestos orgánicos (Schlesinger y Andrews, 2000). Debido a la necesidad de mitigar las mayores concentraciones atmosféricas de CO₂ resultantes de la actividad humana, ha habido un intenso interés en los controles de la absorción de CO₂ por la vegetación y sus efectos sobre el almacenamiento de carbono en los ecosistemas terrestres (Jackson, 2005). Por el contrario, se ha prestado mucha menos atención a los factores y procesos que controlan la dinámica de las pérdidas de carbono, que pueden ser igualmente importantes para determinar el balance de carbono a escala del ecosistema (Adair et al., 2008; Schmidt et al., 2011).

La radiación solar es un impulsor clave en la captura de CO₂ por los organismos fotosintéticos, y funciona como base para el flujo de energía y el ciclo del carbono en todos los ecosistemas (Chapin et al., 2002). Como tal, la influencia de la radiación solar sobre la fijación de carbono y la producción primaria neta ha sido ampliamente estudiada, mientras que los efectos de la radiación solar sobre los factores que controlan la pérdida de carbono de los ecosistemas son menos conocidos. En ecosistemas acuáticos, por ejemplo, se ha demostrado que la radiación solar afecta el recambio de carbono como resultado de reacciones fotoquímicas que cambian las características ópticas y químicas de la materia orgánica disuelta, particularmente en las sustancias húmicas recalcitrantes (Kieber et al., 1989; Mopper et al., 1991). Además, la exposición a la radiación solar estimuló la degradación biológica de compuestos biorefractarios (Amon y Benner, 1996; Kieber et al., 1989) y aumentó la producción de carbono inorgánico disuelto en agua (Granéli et al., 1996) y de monóxido de carbono gaseoso (CO) (Stubbins et al., 2006; Zuo y Jones, 1997). En los ecosistemas terrestres áridos y semiáridos, se ha demostrado la importancia de la

mineralización fotoquímica de los compuestos orgánicos de carbono (fotodegradación) como un control sobre el recambio de materia orgánica (Austin y Vivanco, 2006; Day et al., 2015; King et al. 2012; Rutledge et al., 2010). Se han documentado (Brandt et al., 2009; Lee et al., 2012; Schade y Crutzen, 1999) pérdidas de compuestos de carbono volátiles, incluyendo CO₂, CO y metano (CH₄), de material vegetal recientemente senescente expuesto a radiación natural o artificial y se han relacionado con la degradación fotoquímica de la celulosa (Schade y Crutzen, 1999) y la degradación parcial o total de lignina (Austin y Ballaré, 2010; Henry et al., 2008; Lin et al., 2015b). Estudios recientes en ecosistemas mediterráneos secos han demostrado la estimulación de la descomposición de la hojarasca y la respiración (CO₂) con exposición previa a radiación ultravioleta (UV) (Baker et al., 2015; Gaxiola y Armesto, 2015) o a la exposición total de la radiación solar (Yanni et al., 2015). Sin embargo, en los ecosistemas terrestres con una mayor actividad microbiana que en los ecosistemas áridos generalmente se considera mínima la importancia cuantitativa de la fotodegradación (Foereid et al. 2011).

Un obstáculo importante para la comprensión del significado funcional de la fotodegradación en ecosistemas terrestres es que en general los experimentos que evalúan los efectos de la radiación solar en la descomposición de la hojarasca se realizan generalmente en condiciones naturales donde las contribuciones directas (es decir, fotoquímicas) e indirectas (mediadas biológicamente) no se distinguen (Barnes et al., 2012; Brandt et al., 2010; Gallo et al., 2009; Yanni et al., 2015). Además, por razones relacionadas con los efectos del agotamiento del ozono estratosférico (Ballaré et al., 2011; Williamson et al., 2014), se ha insistido mucho en evaluar los efectos de la radiación UV (200-400 nm) (particularmente UV-B, 280-315 nm) en la descomposición de la hojarasca, y estos estudios han arrojado resultados equívocos con respecto a la importancia de esta región espectral como un impulsor de la fotodegradación (Kirschbaum et al., 2011; Uselman et al., 2011). Evidencia reciente ha demostrado que el componente visible de la luz solar [400-550 nm (BG, blue-green)] puede tener un gran impacto en la fotodegradación (Austin y Ballaré, 2010; Brandt et al., 2009), sugiriendo que los estudios que se centran completamente en los efectos del UV (Brandt et al., 2010; Kirschbaum et al., 2011; Uselman et al., 2011; Wang et al., 2015)

pueden haber subestimado la importancia cuantitativa de la radiación solar como un control sobre el recambio de carbono.

El objetivo de este capítulo fue evaluar los efectos de la radiación solar (componentes UV y BG) sobre la descomposición de la hojarasca y la disponibilidad de carbohidratos para los microorganismos. La pregunta que subyace es si la fotodegradación modifica la accesibilidad de los nutrientes para los microorganismos descomponedores. La hipótesis planteada fue que la fotodegradación de la hojarasca tiene efectos indirectos sobre la descomposición, ya que facilita la accesibilidad de carbono y nutrientes para los microorganismos descomponedores. Para esto, se analizó una amplia gama de calidad de hojarasca de distintas especies vegetales de ecosistemas templados y áridos de la Argentina. Específicamente, se utilizaron filtros de atenuación de la radiación solar (figura 2.1, ver más adelante), y se separaron los efectos directos e indirectos de la fotodegradación en la descomposición de la hojarasca y se cuantificó secuencialmente su importancia.

2.2 Materiales y métodos

2.2.1 Diseño experimental

El experimento fue instalado en el campo experimental del Instituto de Investigaciones Fisiológicas y Ecológicas Vinculadas a la Agricultura (IFEVA), UBA - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), en la Facultad de Agronomía de la Universidad de Buenos Aires (34 ° 36'S 58 ° 22'W)(Austin y Ballaré, 2010). El clima es templado y subhúmedo, con una temperatura promedio de 16.9 ° C y con una precipitación anual de 986 mm (Vivanco y Austin, 2006).

Para este experimento se colectó hojarasca senescente de 23 especies de un amplio rango de formas de vida, de pastizales de la región pampeana, de zonas áridas y boscosas de la Patagonia. Además, la hojarasca presenta un amplio rango de calidad (Tabla 2.2, ver anexo). Dentro de este grupo se tienen en cuenta especies endémicas y exóticas, como también cuatro especies de importancia agrícola en la Argentina (Tabla 2.1). Toda la hojarasca se colectó cuidadosamente en su tiempo natural de

senescencia. En el laboratorio, se separó y se utilizó sólo la hojarasca recientemente senescida e intacta (sin daños por insectos). Toda la hojarasca fue agrupada por especie, y, en todos los casos, se incluyeron muestras de distintos individuos (> 10). La hojarasca se secó al aire y se almacenó en cajas el interior a temperatura ambiente, sin exposición a la radiación hasta el inicio del experimento. Este experimento cuenta con dos fases (Fase de campo 1: fotodegradación directa, Fase de campo 2: Descomposición biótica), las cuales permiten separar los efectos directos e indirectos de la fotodegradación en la descomposición de la hojarasca y cuantificar secuencialmente su importancia.

<i>Especie</i>	<i>Familia</i>	<i>Nombre común</i>	<i>Forma de vida</i>	<i>Ecosistema de origen</i>	<i>Código</i>
<i>Araucaria auracana</i>	Araucariaceae	Araucaria	Árbol perenne	Bosque templado	AA
<i>Bromus pictus</i>	Poaceae		Pasto perenne	Estepa semiárida	BP
<i>Carduus acanthoides</i> †	Compositaceae	Cardo	Cardo Anual	Pastizal húmedo	CA
<i>Chusquea culeou</i>	Poaceae	Colihue	Pasto perenne	Bosque templado	ChC
<i>Dactylis glomerata</i> †	Poaceae	Pasto ovillo	Pasto anual	Pastizal húmedo	DG
<i>Fraxinus americana</i> †	Oleaceae	Fresno blanco	Árbol deciduo	Bosque templado	FA
<i>Glycine max</i> †	Fabaceae	Soja	Herbácea anual	Agroecosistema	GM
<i>Helianthus annuus</i> †	Compositaceae	Girasol	Herbácea anual	Agroecosistema	HA
<i>Lolium multiflorum</i> †	Poaceae	Raigrás anual	Pasto anual	Pastizal húmedo	LM
<i>Maytenus boaria</i>	Celastraceae	Maitén	Árbol perenne	Bosque templado	MB
<i>Mulinum spinosum</i>	Apiaceae	Neneo	Arbusto	Estepa semiárida	MS
<i>Nothofagus obliqua</i>	Nothofagaceae	Roble pellín	Árbol deciduo	Bosque templado	NO
<i>Nothofagus dombeyi</i>	Nothofagaceae	Coihue	Árbol perenne	Bosque templado	ND
<i>Nothofagus nervosa</i>	Nothofagaceae	Raulí	Árbol deciduo	Bosque templado	NN
<i>Nothofagus antarctica</i>	Nothofagaceae	Ñire	Árbol deciduo	Bosque templado	NA
<i>Paspalum quadrifarium</i>	Poaceae	Paja colorada	Pasto perenne	Pastizal húmedo	PQ
<i>Pinus ponderosa</i> †	Pinaceae	Pino ponderosa	Árbol perenne	Bosque templado	PP
<i>Poa ligularis</i>	Poaceae	Coirón Poa	Pasto perenne	Estepa semiárida	PL
<i>Populus nigra</i> †	Salicaceae	Álamo	Árbol deciduo	Bosque templado	PN
<i>Schizachyrium scoparium</i>	Poaceae		Pasto perenne	Pastizal húmedo	ScS
<i>Stipa speciosa</i>	Poaceae		Pasto perenne	Estepa semiárida	SS
<i>Triticum aestivum</i> †	Poaceae	Trigo	Pasto anual	Agroecosistema	TA
<i>Zea mays</i> †	Poaceae	Maíz	Pasto anual	Agroecosistema	ZM

Tabla 2.1: Lista de las 23 especies utilizadas en el ensayo. La hojarasca se colectó en praderas naturales y ecosistemas forestales, así como en las cuatro principales especies agrícolas de Argentina. La columna final es el código para cada especie utilizada en otras tablas y figuras. † Especies exóticas.

2.2.2 Fase de campo 1: fotodegradación directa

Para este experimento se construyeron "techos" de filtro en el campo experimental. Los techos consistían en marcos de aluminio de 1,5 m × 2 m, que se mantuvieron por encima del suelo utilizando postes de aluminio. Los filtros de plástico fueron suspendidos tensos para crear un ambiente luminoso homogéneo debajo de los

mismos (figura 2.1). Se utilizaron tres filtros de plástico para los tratamientos de atenuación de la radiación solar: (1) > 290 nm, filtro de polietileno de 30 μm con transparencia total, que transmite > 95% de toda la radiación solar; (2) > 400 nm, Costech 226 Filtro UV (equivalente al filtro UV Rosco), con atenuación de toda la radiación UV [280-400 nm]; Y (3) > 550 nm, Rosco E-Color 135 Ámbar dorado profundo), con atenuación de todas las longitudes de onda UV y azul-verde (BG) (280-580 nm). Se evaluó la transmisión de los filtros utilizando un espectrofotómetro UV-VIS (Shimadzu Scientific Instruments), además se realizaron mediciones de radiación bajo los techos en el campo experimental al medio día (Mazza et al., 2000). En total se construyeron 15 marcos, ($n = 5$ para cada tratamiento de radiación) de base de madera de 1.2 m \times 1 m colocadas en la superficie del suelo e inclinadas con un ángulo de 25 grados hacia el norte para maximizar la exposición a la radiación. Dependiendo de las características de las especies y la disponibilidad de hojarasca se utilizaron entre 1 - 2 g para cada tratamiento. La hojarasca se colocó en "copitas" (cúpulas de plástico de 10 cm de diámetro x 15 cm de alto, Venecia Cáliz y La Papelera) (ver inserción en la figura 2.1). Las copitas se sellaron en la parte inferior con una tapa de plástico y se fijaron a una plataforma de madera con una cinta de velcro adherida a la tapa. Las copitas eran transparentes a todas las longitudes de onda de la radiación solar (figura 2.1, filtro (1)) por lo que no interfirieron con los tratamientos de atenuación de la radiación solar.

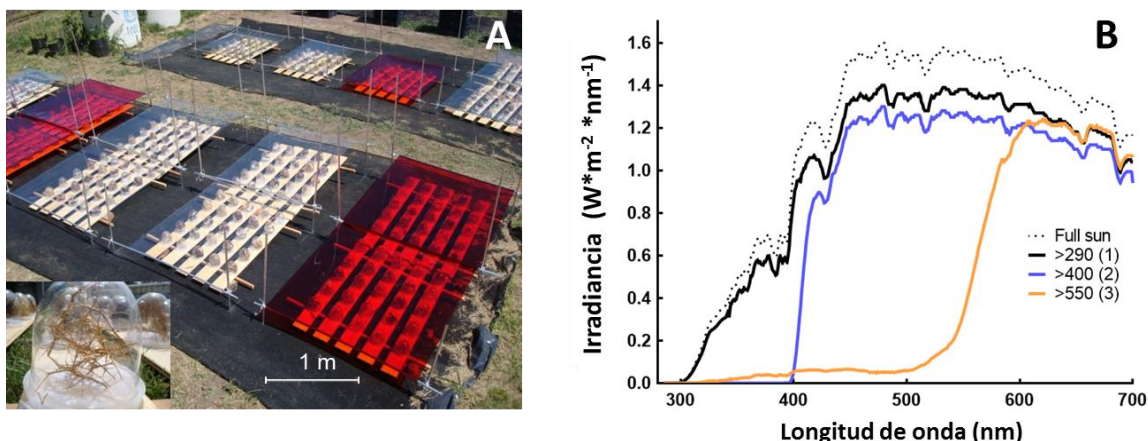


Figura 2.1: Diseño del ensayo manipulativo para evaluar los efectos de la radiación solar sobre la hojarasca. (A) Foto del ensayo instalado para las 23 especies con los diferentes tratamientos de radiación. (Inserción) Primer plano de una de las copitas utilizadas. (B) Distribución espectral de la radiación solar durante el verano en el sitio de campo e irradiancia debajo de los filtros utilizados para crear los tratamientos de radiación: Filtro 1: $\lambda > 290$ nm, transparente que transmite $> 95\%$ de toda la radiación solar; Filtro 2: $\lambda > 400$ nm, con atenuación de toda la radiación UV; y Filtro 3: $\lambda > 550$ nm, con atenuación de todas las longitudes de onda UV y BG. Tomado de Austin et al. 2016.

Para evitar artefactos debidos al fotoenvejecimiento del plástico, se evaluó la transmitancia de las copitas periódicamente utilizando un espectrofotómetro UV-VIS (Shimadzu Scientific Instruments). Además, como precaución, todo el conjunto de copitas se reemplazó a la mitad del experimento. La hojarasca en las copitas se dispuso de tal manera para imitar la exposición 3D del campo (figura 2.1, Inserción). Todas las muestras (23 especies \times 3 tratamientos de radiación \times 5 réplicas = 345 en total) se incubaron durante 100 d, comenzando el 31 de diciembre (verano). Al final de la incubación, se retiraron las muestras y se dejaron en la estufa a 50°C durante 48 h, se pesaron antes y después de la incubación para determinar la pérdida de masa. Además, se determinó la masa seca sin cenizas para todas las muestras (Harmon et al., 1999) para calcular la pérdida de materia orgánica. Posteriormente, cada muestra se dividió aproximadamente a la mitad, una parte fue molida y allí se analizó el contenido de lignina, carbohidratos totales y sacarificación (cantidad de azúcares liberados por actividad enzimática microbiana de la celulosa), descrito en materiales y métodos en la sección 2.2.4. El resto se conservó para la segunda fase del ensayo.

Por último, se realizó un control para evaluar un posible efecto de la temperatura. Para esto se utilizaron 1.500 g de hojarasca de *Populus nigra* (PN) que se sometieron a dos tratamientos: 1) control, a temperatura ambiente y 2) alta

temperatura, las muestras de hojarasca fueron colocadas en una estufa a 60 °C. En ambos casos los tratamientos fueron realizados en oscuridad, durante 3 meses.

2.2.3 Fase de campo 2: Descomposición biótica

Esta segunda fase del experimento se realizó para evaluar la descomposición biótica de la hojarasca que había sido previamente expuesta a los tratamientos de atenuación de la radiación solar (fase 1). Se colocaron entre 0.500 y 0.750 g de hojarasca de cada una de las especies y tratamiento en las “bolsitas” de descomposición (10 × 15 cm de fibra de vidrio con una malla de 2 x 2 mm). Las bolsitas de descomposición se colocaron en el campo experimental del IFEVA el 1 de octubre (principios de primavera, hemisferio sur) en un área de 20 × 20 m desde donde se sacó toda la vegetación aérea. Las bolsitas se ubicaron al azar, en contacto directo con el suelo. Sobre las bolsitas se colocó una media sombra, doblada (transmitancia < 5 % de la radiación total) para bloquear la exposición a la radiación solar. Después de 45 días en el campo experimental (15 de noviembre), se colectaron y se limpiaron cuidadosamente para eliminar cualquier residuo (suelo, hojas de otras especies, etc.), después, se colocaron en la estufa a 50 °C durante 48 h, las pesamos para determinar la pérdida de masa. Determinamos la masa seca sin cenizas para todas las muestras para corregir la contaminación del suelo del campo experimental (Harmon et al., 1999) y para calcular la pérdida de materia orgánica.

2.2.4 Características químicas y morfológicas de la hojarasca

Se midieron características de la hojarasca inicial incluyendo la masa foliar por área (LMA), polifenoles, porcentaje de lignina, celulosa y hemicelulosa, sunscreen y contenido de materia orgánica. Posteriormente a la exposición se midió porcentaje de lignina, celulosa y hemicelulosa, carbohidratos totales y sacarificación (n = 5 en todos los casos). Se evaluó el LMA por escaneo de cinco a seis hojas a una resolución de 600 dpi (ScanJet 2400, Hewlett Packard), el área fue calculada utilizando Adobe Photoshop cs2 (Adobe Systems Software Ltd). La hojarasca se colocó en una estufa a 50 °C durante 48 h, posteriormente se pesó y se calculó el LMA ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) como área total / masa seca total. Los polifenoles se obtuvieron mediante una extracción con metanol al

50 %, a 80 °C durante 1 h y se determinaron por el método de Folin-Ciocalteu (Cadisch y Giller, 1997), se midió la absorbancia a $\lambda = 760$ nm con un espectrofotómetro Spectronic Genesys 2 (Spectronic Instruments®). Para la cuantificación, se hizo una curva de calibración con ácido gálico. Para medir los “sunscreens” (que son compuestos fenólicos que absorben a 305 nm) presentes en la hojarasca se realizó una extracción con metanol: Clorhídrico 99:1 por un mínimo de 48 h a -20 °C (Mazza et al., 2000), luego se midió la absorbancia a $\lambda = 305$ nm usando un UV-1700 PharmaSpec UV-VIS espectrofotómetro (Shimadzu Corporation). La determinación de lignina, hemicelulosa y celulosa se realizó mediante la extracción secuencial, sobre la base de análisis de fibra (Van Soest, 1963), utilizando un Analizador de Fibra Ankom 220 (Ankom Technology), la cual incluye digestión con detergente ácido, luego una digestión con ácido sulfúrico y por último la determinación de cenizas. Los carbohidratos totales de la hojarasca se extrajeron mediante una digestión ácida caliente (Dubois et al., 1956) y los medimos mediante el método fenol-sulfúrico a una absorbancia de $\lambda = 490$ nm. La sacarificación (cantidad de azúcares liberados por actividad enzimática microbiana de la celulosa) se estimaron mediante la acción de la enzima celulasa (*Trichoderma viride* cellulase, C9422, Sigma Aldrich). Se incubaron 50 mg de hojarasca con 50 U/ml de enzima con un volumen final de 10 ml de buffer acetato a pH 5,5 y 0,2 ml de tolueno (Chen y Dixon, 2007). Las muestras se incubaron a 50 °C con agitación constante durante 72 h. El producto (monosacáridos) se cuantificó usando el método de ácido dinitrosalicílico y se midió la absorbancia a $\lambda = 575$ nm (Breuil y Saddler, 1985). La materia orgánica la medimos mediante la combustión completa con una mufla a 400°C durante 4 h (Harmon et al., 1999).

2.2.5 Cálculos y estadísticas

El efecto del UV y el componente BG en la pérdida de materia orgánica (MO) se calculó restando la variable medida (ejemplo, pérdida MO) bajo el filtro 3 de la variable medida bajo el filtro 1; El componente UV solo se calculó restando la variable medida bajo el filtro 2 a partir de la variable medida bajo el filtro 1. Mientras que el componente BG se calculó restando el valor medido con la variable bajo el filtro 3 a partir de la variable medida bajo el filtro 2 (ver figura 2.1 para detalles de la

transmitancia de los filtros). La “fotofacilitación” (porcentaje de incremento en la descomposición biótica debido a la exposición a diferentes longitudes de onda de radiación solar) se calculó como el porcentaje para cada especie al comparar diferentes componentes de longitud de onda (UV-BG, UV solo y BG solo). Se evaluaron los efectos de la longitud de onda sobre la pérdida de materia orgánica, fotofacilitación, concentración de lignina y sacarificación, mediante ANOVAS. Para cada uno de los tratamientos de radiación solar se evaluó el cambio en la sacarificación y la reducción de lignina utilizando una regresión lineal (cuadrados mínimos). Las mediciones iniciales de calidad de la hojarasca se evaluaron con un Análisis de Componentes Principales (ACP); y una prueba t de Student para las diferencias en los ejes ACP. Para todos los análisis, $\alpha = 0.05$. Para todos los análisis usamos Infostat / Professional (Versión 1.1, Universidad Nacional de Córdoba, Estadística y Diseño).

2.3 Resultados

2.3.1 La radiación UV y BG promueven significativamente la pérdida de masa orgánica de la hojarasca en una amplia gama de especies

Se expuso hojarasca de 23 especies de Argentina (Tabla 2.1), que representan un amplio rango de calidades (Tabla 2.2, ver anexo) a diferentes tratamientos de atenuación de la radiación solar en ausencia de la biota del suelo. Se evaluaron especies herbáceas anuales, coníferas y árboles, y se encontró un patrón general en la fotodegradación de la hojarasca en los ecosistemas terrestres. La radiación solar tuvo un efecto significativo promoviendo la pérdida de materia orgánica (MO) en la hojarasca (figura 2.2 y Tabla 2.3, ver anexo), cuanto mayor es la fracción del espectro de radiación solar es expuesta la hojarasca.

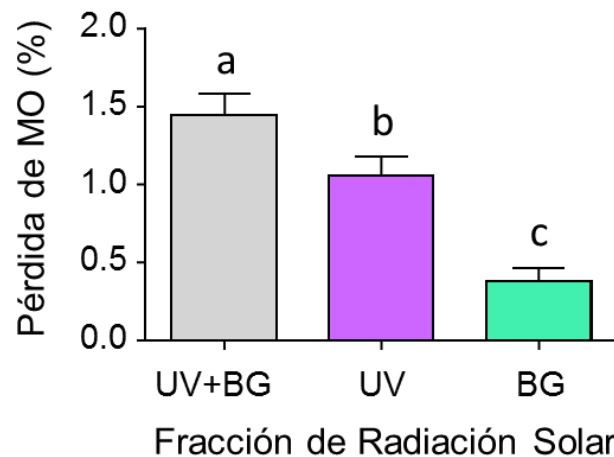


Figura 2.2: Pérdida de materia orgánica de la hojarasca. Las barras representan el promedio de las 23 especies después de 100 d de exposición a los distintos tratamientos de radiación solar (+ES) n = 5. Letras distintas indican diferencias significativas ANOVA ($p < 0.05$).

2.3.2 La exposición a la radiación solar favorece la posterior descomposición microbiana de la hojarasca

Después de la exposición a los distintos tratamientos de radiación se colocaron sobre la superficie del suelo las bolsas de descomposición, sin exposición a la radiación solar, para la evaluación de la descomposición biótica. Al finalizar la descomposición biótica se observó que la pérdida de materia orgánica de la hojarasca fue significativamente mayor en la hojarasca previamente expuesta a la radiación solar, lo que sugiere que la fotodegradación facilitó su descomposición ("fotofacilitación") (Figura 2.3 A y B). Se evaluó la magnitud de la fotofacilitación (es decir, el aumento relativo de la descomposición debido a la exposición previa a la radiación solar) y se observó que, en todas las especies, la exposición previa a la luz visible (BG) mejoró la descomposición biótica posterior en un 30%, en promedio. Por el contrario, el componente UV no tuvo un efecto de fotofacilitación significativo cuando se consideraron todas las especies (Figura 2.3 A).

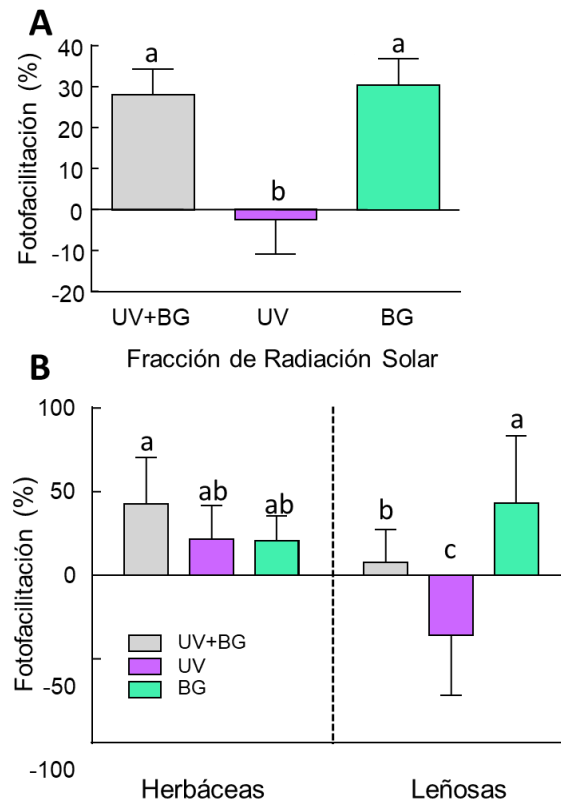


Figura 2.3: La exposición a la radiación solar facilita la posterior descomposición microbiana. Observamos la fotofacilitación de la hojarasca en A) Fotofacilitación promedio de todas las especies. Cada barra representa el promedio de 23 especies (± 1 ES). B) Fotofacilitación promedio de las especies separadas en Herbáceas y leñosas. Cada barra representa el promedio del grupo ($n = 13$ para especies herbáceas, $n = 10$ para especies leñosas, ± 1 ES). Letras distintas indican diferencias significativas ANOVA ($p < 0.05$).

Tras un examen más detallado, se observó que, en las leñosas (arbustos y árboles), la exposición al UV no solo no causaba fotofacilitación, sino que en realidad producía una inhibición significativa de la posterior descomposición biótica cuando se colocaba la hojarasca a descomponer (fotofacilitación negativa) (figura 2.3 B). Por esto, se dividió el conjunto de datos en especies herbáceas y leñosas, y se encontró una marcada diferencia entre estos grupos con respecto a la respuesta del efecto de fotofacilitación (figura 2.3 B). Esta agrupación en especies leñosas y herbáceas fue respaldada por una evaluación de la calidad inicial de la hojarasca, que mostró que la especie leñosa estaba fuertemente asociada con un alto contenido de lignina y polifenoles en la hojarasca (figura 2.6 y tabla 2.2, ver anexo). Aunque el UV y BG contribuyeron por igual a la fotofacilitación de la hojarasca herbácea (figura 2.3 B), para las especies leñosas utilizadas en este estudio, BG promovió la posterior

descomposición biótica, mientras que el UV la inhibió (figura 2.3 B). Como resultado de los efectos aparentemente antagónicos del UV y BG, la exposición a la radiación solar completa casi no tuvo efecto fotofacilitador para la hojarasca de las especies leñosas utilizada en este experimento (figura 2.3 B).

Si se compara la pérdida de masa por fotodegradación directa y por descomposición biótica, se observa que la descomposición biótica en general tuvo un efecto mucho mayor en la pérdida de materia orgánica para la misma especie (en un rango 4-65%) que el efecto directo de la fotodegradación (en un rango 1.5-4.5%) (Tabla 2.3, ver anexo). Sin embargo, estas tasas relativamente pequeñas de pérdida de masa durante la fase de fotodegradación tuvieron un impacto muy grande en la descomposición total, promoviendo pérdidas de carbono durante la degradación biótica [efecto promedio de fotofacilitación cerca del 30% (figura 2) y desde 0 -185% (tabla 2.3, ver anexo)].

2.3.3 La exposición a la radiación solar reduce la concentración de lignina en la hojarasca

En el grupo de especies utilizadas en nuestro estudio, la concentración de lignina varió en un factor de casi 10 (de 4% a 40%) (Tabla 2.2, ver anexo). En todo este espectro de especies, los efectos de la radiación solar sobre la concentración de lignina fueron claros: la concentración de lignina se redujo significativamente en la hojarasca expuesta a la radiación solar total, y el componente BG de la radiación solar tuvo un efecto mucho mayor que el componente UV (figura 2.4 A).

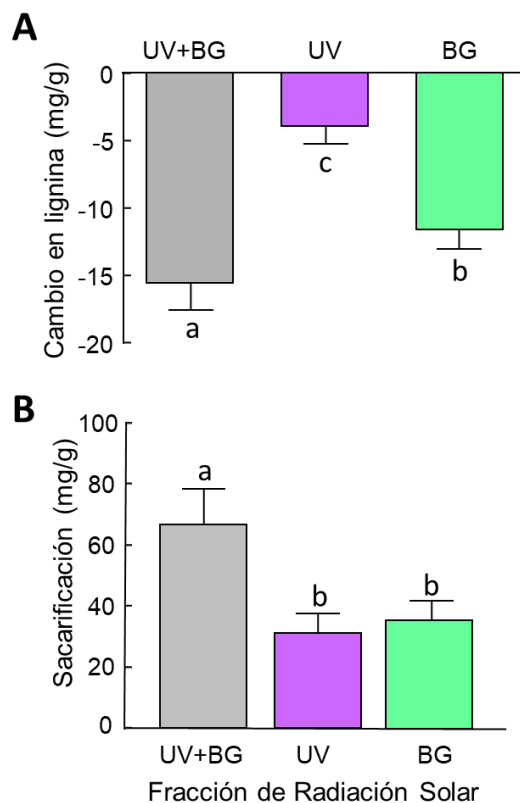


Figura 2.4: La lignina se reduce y la sacarificación aumenta cuando la hojarasca está expuesta a la radiación solar. A) Cambios en lignina (mg/g) B) Cambios en la sacarificación (accesibilidad de compuestos de C lábiles). Cada barra representa el promedio de las 23 especies (+1 ES). Letras distintas indican diferencias significativas ANOVA ($p < 0.05$).

2.3.4 La fotodegradación facilita el acceso de las enzimas microbianas a los polisacáridos de la pared celular a través de la degradación de la lignina

Eran de interés los posibles mecanismos que podrían explicar la facilitación biótica (fotofacilitación) observada en los resultados. El efecto positivo de la exposición previa a la radiación solar sobre la descomposición microbiana de la hojarasca en el suelo (figura 2.3 A y B) podría asociarse con la reducción en lignina. Nuestro enfoque fue medir el efecto de la exposición previa a la radiación solar sobre la disponibilidad de celulosa en la hojarasca para las enzimas microbianas. Para esto se evaluó la disponibilidad de carbohidratos, mediante la sacarificación. En todas las especies, la exposición previa de la hojarasca a la radiación solar aumentó significativamente la sacarificación, en algunos casos hasta un 150 % por encima de la hojarasca no expuesta (figura 2.4 B y Tabla 2.4, ver anexo).

Estos cambios no se debieron a los efectos térmicos durante la fotodegradación, ya que la exposición prolongada de la hojarasca de PN a altas temperaturas (60 °C) no tuvo un efecto significativo sobre estas variables (Tabla 2.5, ver anexo). En la hojarasca de especies leñosas, el aumento en la sacarificación fue más modesto que para las especies herbáceas (Tabla 2.4, ver anexo), lo que es consistente con la falta de fotofacilitación en este grupo de especies (figura 2 B).

Por último, se evaluó la relación entre los cambios observados en la sacarificación y la reducción en la concentración de lignina. Se observó una relación lineal y significativa para la radiación UV + BG, y para el componente BG (figura 2.5 A y C), pero no para el componente UV (figura 2.5 B), que en general tuvo muy poco efecto en la reducción en la concentración de lignina en la hojarasca (figura 2.4 A).

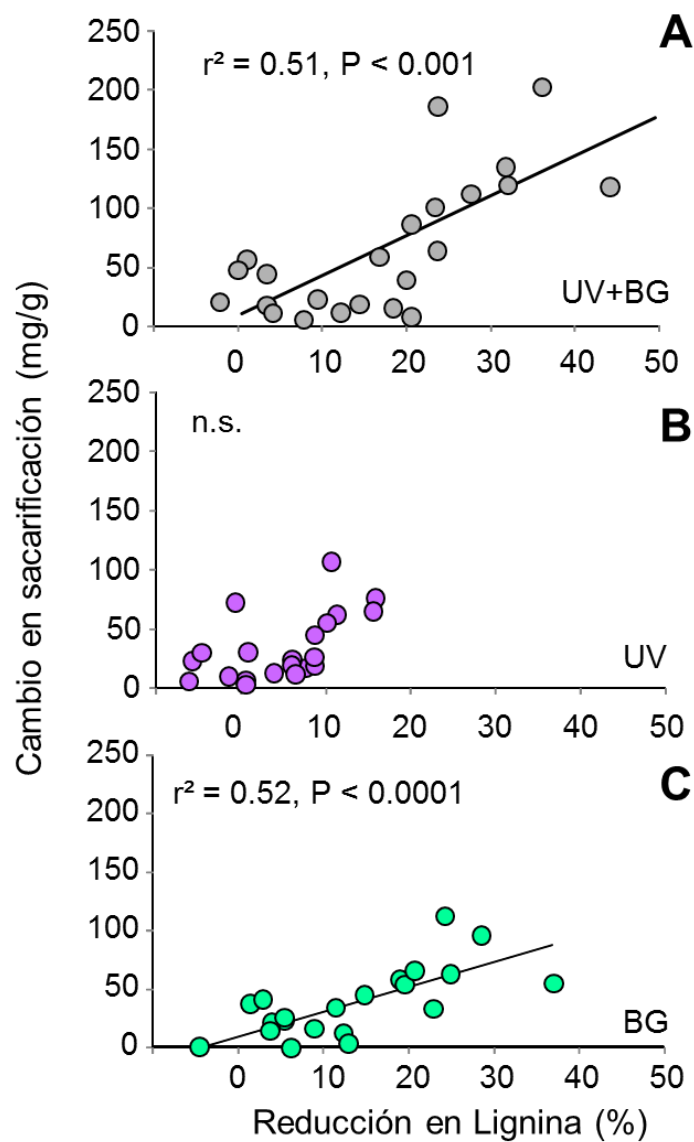


Figura 2.5: La fotofacilitación depende de la efectividad de la reducción de lignina debido a la fotodegradación. Relación entre la reducción de lignina (la disminución relativa de la concentración de lignina debido a la exposición a diferentes longitudes de onda de la radiación solar) y los cambios en la sacarificación (diferencia absoluta entre sacarificación debido a la exposición a diferentes longitudes de onda de la radiación solar) en A) tratamiento de UV + BG, B) UV, y C) BG. Cada símbolo corresponde al promedio de una especie individual. Solo las relaciones lineales para UV+BG y para BG son significativas, como se indica en el gráfico.

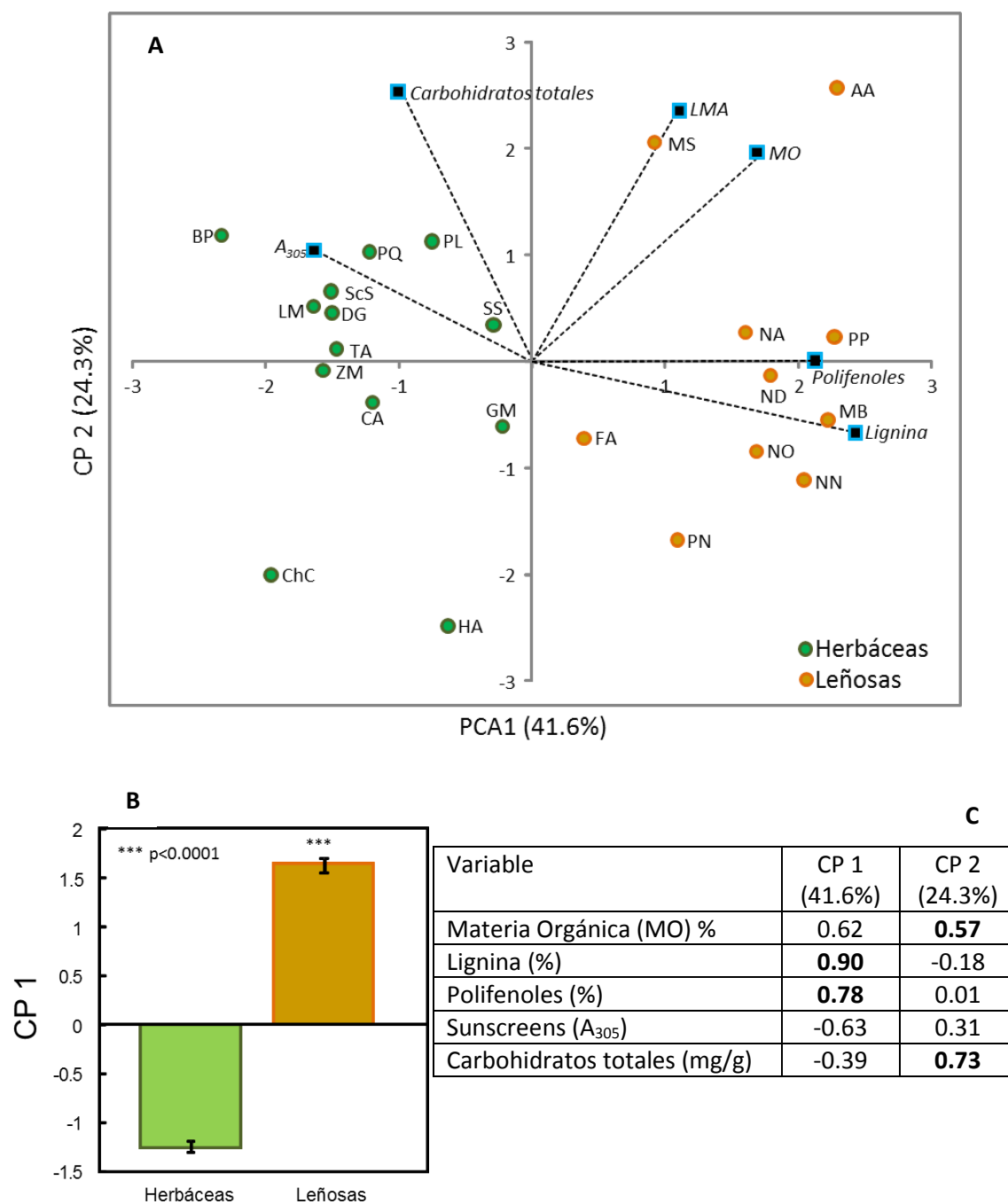


Figura 2.6: Análisis de componentes principales (ACP) con las características químicas iniciales de la hojarasca demuestra diferencias entre la hojarasca leñosa y herbáceas. A) Ordenamiento mediante el ACP con las 23 especies utilizadas en este ensayo B) Valores promedio del componente 1 para las agrupaciones de especies herbáceas y leñosas. Prueba t de Student (± 1 ES). C) Correlación de las variables iniciales con los componentes del ACP. En negrita se marcan los valores más altos de correlación.

2.4 Discusión

Comprender los controles sobre el almacenamiento de carbono en los ecosistemas terrestres es esencial para predecir y mitigar los impactos humanos en el ciclo global del carbono. Este estudio identifica un mecanismo general que explica cómo la mineralización fotoquímica de la hojarasca de las plantas, la fotodegradación, afecta la posterior descomposición biótica. En trabajos previos se ha demostrado que la fotodegradación puede ser un gran control directo de la pérdida de carbono en las zonas áridas (Austin y Vivanco, 2006). Ahora se demuestra que, en una amplia gama de especies, la exposición a la radiación solar tiene grandes efectos de "fotofacilitación", mejora la descomposición microbiana, especialmente debido a la componente BG del espectro. La fotodegradación aumentó la disponibilidad de carbohidratos para las enzimas hidrolíticas, probablemente a través de la reducción del cuello de botella impuesto por la lignina en las paredes celulares secundarias. Esta visión mecanicista sugiere que la fotodegradación es globalmente importante para el ciclaje de carbono en los ecosistemas terrestres.

Estos datos nos hablan de dos puntos importantes sobre la comprensión del papel de la fotodegradación en la descomposición de la hojarasca en los ecosistemas terrestres. Primero, mientras que se ha demostrado que la pérdida de masa de la hojarasca es causada directamente por la exposición a la radiación solar (Austin y Ballaré, 2010; Austin y Vivanco, 2006; Brandt et al., 2009; Schade y Crutzen, 1999), sugerimos que el efecto principal y cuantitativamente más importante de la fotodegradación en el ciclo global del carbono es la facilitación biótica. Si bien las tasas de pérdida de masa durante la fase de fotodegradación son pequeñas tuvieron un impacto importante en la descomposición, promoviendo la degradación biótica (figura 2 A y tabla 2.3, ver anexo). Si las magnitudes relativas de la fotodegradación y la degradación biótica, encontradas en nuestro experimento son representativas de otras condiciones naturales (excluyendo ambientes extremos de tierras áridas), la contribución de la fotofacilitación como facilitador de la descomposición biótica es cuantitativamente mucho mayor que los efectos directos de la pérdida de carbono por

foto-degradación. En segundo lugar, la calidad de la hojarasca puede afectar la respuesta de foto-degradación y su posterior fotofacilitación (figura 2 B). Esto proporciona un elemento importante para los modelos conceptuales y empíricos destinados a comprender el papel de la foto-degradación en la descomposición de la hojarasca en diferentes ecosistemas. Además, la respuesta contrastante de las especies leñosas y herbáceas a la exposición del UV puede ayudar a resolver los resultados contradictorios informados sobre el efecto del UV sobre la foto-degradación en los ecosistemas terrestres (Baker et al., 2015; Brandt et al., 2010; Kirschbaum et al., 2011; Lin et al., 2015b; Uselman et al., 2011; Wang et al., 2015).

Los microorganismos del suelo oxidan grandes cantidades de hidratos de carbono de las plantas como fuente de energía y como una forma de acceder a los escasos nutrientes. El acceso limitado a los compuestos de carbono lábiles es un obstáculo fundamental para la degradación microbiana de la hojarasca (Kumar et al., 2018). La lignina en las paredes celulares secundarias es el mayor obstáculo que afecta la degradación microbiana de carbono, ya que las enzimas para degradar lignina son energéticamente muy costosas. Además, la naturaleza amorfa de la lignina la hace resistente a la degradación enzimática (Robert L. Sinsabaugh et al., 1991). De hecho, hay muchas investigaciones biotecnológicas centradas en alterar la composición y el contenido de lignina en cultivos de biocombustibles de segunda generación, para aumentar la digestibilidad de la pared celular y mejorar la eficiencia de la producción de etanol celulósico (Lockhart, 2015; Weng, et al., 2008). En este trabajo mostramos que, en la hojarasca de una amplia gama de especies, la foto-degradación puede reducir directamente la concentración de lignina (Figura 2.4 A), lo que agrega generalidad a los resultados de estudios previos (Austin y Ballaré, 2010; Foereid et al., 2010; Henry et al., 2008). Esta reducción es notable debido a que la lignina en la hojarasca generalmente aumenta con el tiempo con la degradación biótica debido al catabolismo preferencial de compuestos lábiles (Schmidt et al., 2011). La reducción consistente y significativa en las concentraciones de lignina con exposición a BG y en menor grado al UV confirma la respuesta general de la degradación de lignina en la hojarasca expuesta a la radiación solar (Austin y Ballaré, 2010; Lin, et al., 2015b). El gran impacto del componente BG en la reducción del contenido de lignina puede explicarse sobre la base de las propiedades de la misma, que, a diferencia de la

celulosa, tiene una fuerte absorción de radiación en la región BG (Austin y Ballaré, 2010).

Otro aporte importante de este trabajo es que nuestros experimentos muestran que la degradación de la lignina de la hojarasca causada por la exposición a la radiación solar puede aumentar la digestibilidad de compuestos de carbono lábiles bloqueados en enlaces de lignina dentro de la matriz de la pared celular (Figura 2.5). Aunque se considera que la lignina inhibe la degradación microbiana debido a su bajo rendimiento energético, también es importante reconocer que la lignina funciona como una barrera estructural e hidrofóbica que impide el acceso de enzimas microbianas a los polisacáridos de la pared celular de las plantas, como la celulosa (Chen y Dixon, 2007), haciendo que las paredes celulares sean virtualmente impermeables a la degradación enzimática (Gressel, 2008). Además, es ampliamente aceptado que la lignina inhibe la hidrólisis de la celulosa mediante la unión de sitios activos de enzimas celulolíticas (Sewalt et al., 1997) y la reducción de la eficacia enzimática (Várnai et al., 2010). Curiosamente, el aumento de sacarificación debido a la exposición a la radiación solar es cuantitativamente similar a los cambios en la sacarificación lograda a través de la manipulación genética del contenido de lignina de la planta (Anderson et al., 2015; Chen y Dixon, 2007; Van Acker et al., 2014). Tomados en conjunto, nuestros resultados sugieren que la fotodegradación de la hojarasca esencialmente reduce el cuello de botella impuesto por la lignina en las paredes celulares secundarias y facilita enormemente el acceso microbiano a los carbohidratos (figura 2.5) y la descomposición biótica (figura 2.2). La falta de fotofacilitación en la hojarasca de especies leñosas (figura 2.3 B) puede estar relacionada con el mayor contenido de lignina, como también por otros componentes de la pared celular, como por ejemplo la abundancia de otros compuestos aromáticos tales como polifenoles (Tabla 2.2, ver anexo). Una hipótesis alternativa e intrigante es que la interacción entre la radiación UV y los componentes de la hojarasca leñosa conduce a la formación de fotoproductos como las quinonas (Müller et al., 2003), compuestos con efectos inhibidores sobre un amplio grupo de microorganismos (Bais et al., 2006).

2.5 Anexo

Código	MO (%)	LMA (g m ⁻²)	Hemicelulosa (%)	Celulosa (%)	Lignina (%)	Polifenoles (%)	Sunscreen (Abs ₃₀₅)
Herbáceas							
BP	79.5 ± 0.20	148 ± 8.6	56.8 ± 0.75	39.1 ± 0.63	4.08 ± 0.13	2.05 ± 0.09	0.22 ± 0.010
CA	86.8 ± 0.20	115 ± 2.7	56.3 ± 1.05	37.9 ± 0.48	5.78 ± 0.70	1.03 ± 0.20	0.18 ± 0.002
ChC	63.9 ± 1.23	59.2 ± 0.5	60.8 ± 0.08	31.1 ± 0.42	8.06 ± 0.42	1.90 ± 0.06	0.16 ± 0.010
DG	87.8 ± 0.47	44.5 ± 1.6	62.0 ± 0.64	33.0 ± 0.98	4.89 ± 0.40	1.54 ± 0.07	0.16 ± 0.004
GM	88.3 ± 0.44	36.0 ± 1.9	67.2 ± 3.26	20.5 ± 0.87	12.4 ± 3.97	4.41 ± 0.38	0.44 ± 0.009
HA	73.0 ± 0.89	58.1 ± 8.1	72.8 ± 4.70	16.2 ± 3.80	11.0 ± 3.93	1.43 ± 0.08	0.27 ± 0.018
LM	87.6 ± 0.34	49.4 ± 6.6	49.4 ± 3.09	47.6 ± 2.88	3.06 ± 0.80	1.46 ± 0.03	0.16 ± 0.005
PQ	91.7 ± 0.12	142 ± 10.7	56.6 ± 0.97	38.3 ± 0.82	5.11 ± 0.20	2.72 ± 0.10	0.20 ± 0.007
PL	92.3 ± 1.02	205 ± 8.8	50.2 ± 0.57	42.7 ± 0.42	7.14 ± 0.23	1.75 ± 0.07	0.15 ± 0.009
ScS	87.6 ± 0.50	59.2 ± 0.9	52.9 ± 7.04	37.6 ± 4.61	9.46 ± 2.45	3.70 ± 0.07	0.24 ± 0.004
SS	94.4 ± 0.18	281 ± 9.0	47.6 ± 0.82	45.9 ± 0.82	6.42 ± 0.02	1.44 ± 0.03	0.18 ± 0.009
TA	81.4 ± 0.27	77.4 ± 5.4	50.6 ± 1.61	43.1 ± 1.66	6.31 ± 0.25	1.09 ± 0.03	0.11 ± 0.005
ZM	84.5 ± 0.92	39.9 ± 1.8	51.4 ± 2.73	44.6 ± 2.55	3.96 ± 0.45	1.47 ± 0.05	0.17 ± 0.003
Leñosas							
AA	94.7 ± 0.41	679 ± 28.3	53.0 ± 1.80	25.1 ± 0.59	21.9 ± 1.94	7.66 ± 1.11	0.22 ± 0.016
FA	87.6 ± 0.72	49.6 ± 3.6	64.7 ± 2.33	20.6 ± 0.65	14.8 ± 1.84	5.25 ± 0.32	0.23 ± 0.011
MB	92.3 ± 0.56	138 ± 5.5	52.3 ± 0.62	14.2 ± 0.04	33.5 ± 0.65	7.02 ± 0.20	0.27 ± 0.013
MS	98.2 ± 0.25	558 ± 31.8	53.6 ± 0.89	37.3 ± 0.55	9.16 ± 0.35	5.69 ± 0.06	0.50 ± 0.034
NO	93.1 ± 0.44	61.2 ± 1.9	56.3 ± 1.09	18.2 ± 1.77	25.4 ± 2.28	16.4 ± 0.21	0.77 ± 0.042
ND	95.6 ± 0.40	134 ± 0.5	58.8 ± 2.50	22.8 ± 2.19	18.4 ± 0.31	14.8 ± 0.31	0.61 ± 0.055
NN	95.7 ± 0.39	65.1 ± 2.8	52.3 ± 0.68	22.4 ± 0.92	25.3 ± 1.60	5.96 ± 0.22	0.19 ± 0.028
NA	91.3 ± 0.45	58.1 ± 1.3	53.1 ± 2.35	19.7 ± 1.45	27.1 ± 0.91	8.33 ± 0.50	0.27 ± 0.009
PP	95.7 ± 0.23	347 ± 14.6	52.9 ± 1.35	24.2 ± 0.87	22.9 ± 0.49	8.12 ± 0.22	0.28 ± 0.018
PN	82.7 ± 0.11	70.2 ± 3.3	59.1 ± 0.89	23.5 ± 0.36	17.4 ± 0.74	11.0 ± 0.55	0.41 ± 0.021

Tabla 2.2: Características químicas y físicas de la hojarasca inicial. Se muestra la media (n = 3) y error estándar para contenido de materia orgánica (MO), masa foliar por área (LMA), hemicelulosa, celulosa, lignina, polifenoles totales y sunscreen (absorbancia a 305 nm) para la hojarasca de especies herbáceas y leñosas utilizadas en el experimento. Se pueden encontrar descripciones de análisis de laboratorio en métodos, códigos de especies en la Tabla 2.1.

Tratamiento	Fotodegradación directa (% pérdida de materia orgánica)			Descomposición biótica (% pérdida de materia orgánica)		
	>290 nm	>400 nm	>550 nm	>290 nm	>400 nm	>550 nm
Herbáceas						
BP	4.19 ± 0.66	2.70 ± 0.19	2.23 ± 0.13	27.92 ± 0.18	29.31 ± 2.01	23.72 ± 1.83
CA	3.48 ± 0.28	2.21 ± 0.25	2.16 ± 0.16	20.62 ± 2.02	18.20 ± 2.18	16.44 ± 1.52
ChC	3.36 ± 0.32	1.52 ± 0.33	1.49 ± 0.13	12.84 ± 0.98	8.65 ± 0.42	6.61 ± 0.59
DG	3.26 ± 0.29	2.92 ± 1.05	1.91 ± 0.17	29.51 ± 3.08	25.89 ± 2.91	24.06 ± 3.54
GM	3.91 ± 0.25	2.74 ± 0.22	2.37 ± 0.22	43.44 ± 1.80	48.68 ± 1.16	38.97 ± 2.57
HA	4.81 ± 0.49	3.15 ± 0.14	2.54 ± 0.41	76.16 ± 3.98	58.72 ± 7.22	65.15 ± 8.96
LM	3.40 ± 0.42	1.62 ± 0.27	1.35 ± 0.15	17.51 ± 2.46	13.38 ± 1.74	11.81 ± 1.05
PQ	4.66 ± 1.07	2.41 ± 0.22	2.17 ± 0.11	11.84 ± 1.00	9.39 ± 1.51	4.91 ± 0.87
PL	2.67 ± 0.11	2.27 ± 0.63	1.29 ± 0.07	9.22 ± 0.64	7.26 ± 0.16	4.91 ± 1.47
ScS	4.06 ± 0.33	2.50 ± 0.12	1.95 ± 0.17	14.35 ± 0.42	11.98 ± 0.31	9.46 ± 0.53
SS	2.13 ± 0.26	1.70 ± 0.37	1.48 ± 0.09	11.33 ± 0.75	9.39 ± 0.67	6.74 ± 0.72
TA	3.84 ± 0.23	2.65 ± 0.33	2.05 ± 0.32	22.55 ± 1.11	18.27 ± 0.38	14.17 ± 0.94
ZM	3.11 ± 0.30	2.41 ± 0.18	1.76 ± 0.10	18.02 ± 0.38	15.32 ± 0.60	14.65 ± 1.16
Leñosas						
AA	2.36 ± 0.15	2.21 ± 0.05	2.11 ± 0.12	3.95 ± 0.69	4.40 ± 0.31	4.29 ± 0.42
FA	1.98 ± 0.14	1.08 ± 0.10	0.88 ± 0.12	32.90 ± 1.65	25.65 ± 1.95	24.54 ± 1.04
MB	4.36 ± 0.40	2.79 ± 0.29	2.32 ± 0.13	34.42 ± 5.36	56.78 ± 10.73	36.57 ± 2.65
MS	1.73 ± 0.13	1.14 ± 0.10	1.40 ± 0.11	20.63 ± 1.61	22.82 ± 1.17	21.01 ± 1.35
NO	3.91 ± 0.29	2.55 ± 0.10	2.21 ± 0.16	60.98 ± 2.09	79.35 ± 6.84	52.50 ± 5.22
ND	3.08 ± 0.33	2.26 ± 0.11	2.04 ± 0.20	17.16 ± 3.98	34.94 ± 4.78	20.62 ± 1.49
NN	2.75 ± 0.32	1.84 ± 0.07	1.48 ± 0.07	19.61 ± 3.57	36.32 ± 10.83	12.69 ± 1.28
NA	3.25 ± 0.17	2.77 ± 0.14	2.07 ± 0.07	30.52 ± 6.32	54.83 ± 8.33	26.30 ± 8.20
PP	2.56 ± 0.18	1.60 ± 0.30	2.26 ± 0.23	22.11 ± 6.17	30.56 ± 3.93	25.82 ± 4.26
PN	3.25 ± 0.18	3.03 ± 0.21	2.49 ± 0.18	45.52 ± 3.09	45.50 ± 5.08	40.29 ± 2.37

Tabla 2.3: Pérdida de masa orgánica de la hojarasca por fotodegradación directa y su posterior descomposición biótica. Se muestra la media (n= 5) y el error estándar. Los cálculos se pueden encontrar en métodos, códigos de especies en la Tabla 2.1.

	Lignina (mg/g)			Carbohidratos totales (mg/g)			Sacarificación (mg/g)		
	>290 nm	>400 nm	>550 nm	>290 nm	>400 nm	>550 nm	>290 nm	>400 nm	>550 nm
Herbáceas									
BP	30.9±2.5	29.2±1.3	38.8±3.35	350.4±4.91	354.4±5.3	336.1±9.9	274.2±4.1	249.6±8.9	186.5±3.8
CA	73.7±2.1	78.4±2.2	88.4±1.4	246.2±11.6	266.8±12.5	248.8±12.7	286.2±5.0	260.7±6.0	226.0±7.0
ChC	53.5±3.2	63.5±3.8	78.3±2.8	242.6±2.8	244.3±7.8	242.1±3.3	234.0±9.5	156.6±10.1	97.9±4.1
DG	37.2±2.2	44.0±3.8	54.6±2.9	300.8±2.3	307.0±3.6	308.8±3.4	286.3±10.2	219.8±15.1	165.6±15.1
GM	88.3±3.4	96.6±7.3	110.1±7.4	235.7±2.8	240.2±3.3	244.3±2.4	192.8±9.0	165.0±6.2	152.4±5.7
HA	66.6±7.9	79.3±8.0	83.7±8.4	187.7±4.5	189.3±3.4	193.7±4.4	132.1±8.9	146.5±14.0	122.7±1.6
LM	27.0±3.1	30.4±3.2	48.2±6.0	303.3±4.2	305.8±3.7	299.2±3.5	372.1±10.5	308.2±9.0	252.5±11.1
PQ	54.9±1.3	61.0±5.0	71.5±2.2	300.3±3.2	292.5±3.0	300.6±6.6	207.0±3.0	150.0±12.6	104.8±4.0
PL	52.5±1.8	58.7±3.6	82.0±5.8	297.4±31.4	274.5±17.9	301.2±13.6	262.5±7.3	154.6±9.4	58.6±5.8
ScS	69.8±3.1	70.4±5.1	91.2±4.4	289.1±4.6	294.2±6.7	284.5±5.2	165.8±4.3	133.9±10.8	100.6±5.6
SS	51.3±1.4	50.9±0.6	67.1±2.0	218.0±15.1	208.3±9.5	224.0±14.3	273.5±10.5	199.4±4.0	86.1±6.5
TA	33.8±1.8	37.0±1.3	46.6±0.8	299.4±7.6	313.9±5.8	308.5±8.9	392.8±44.0	346.0±18.9	279.6±17.4
ZM	38.1±4.2	38.3±4.6	39.4±4.3	275.7±4.7	280.0±1.4	273.2±4.4	219.9±29.6	215.7±23.5	174.0±15.7
Leñosas									
AA	243.9±13.0	263.9±11.1	252.2±11.3	315.4±8.5	318.4±9.7	311.3±4.5	121.3±8.2	103.0±10.6	101.9±10.9
FA	91.2±1.7	99.9±2.9	106.4±5.0	259.3±7.2	258.8±9.1	252.5±8.9	165.8±2.5	146.0±4.7	145.6±9.0
MB	358.9±7.1	373.2±7.2	373.7±3.9	246.1±2.3	244.5±1.6	247.2±2.5	134.5±4.7	120.2±6.6	121.7±9.9
MS	131.0±4.3	139.1±3.7	148.9±3.5	261.6±12.8	264.3±9.5	254.7±17.1	248.8±8.5	228.0±9.1	235.6±14.2
NO	286.3±5.3	288.0±8.5	315.8±6.1	245.2±10.8	230.5±7.4	238.1±9.5	112.8±7.1	105.0±6.8	88.1±5.5
ND	191.9±3.7	199.8±5.3	207.7±7.5	241.4±7.1	246.2±6.1	238.5±8.5	159.7±9.2	174.4±9.1	152.1±8.0
NN	145.2±3.6	138.8±3.0	146.6±3.0	236.7±5.8	231.2±3.4	228.0±6.6	156.5±8.7	125.2±5.7	99.1±5.0
NA	243.4±9.5	229.3±3.7	238.0±8.1	258.7±17.7	270.4±22.0	257.0±13.6	171.8±2.7	164.9±5.4	149.6±4.0
PP	286.2±8.4	282.1±3.4	285.7±8.9	270.1±13.1	284.6±9.2	249.7±12.7	232.6±6.2	220.8±9.2	183.1±7.2
PN	140.3±6.0	149.8±5.6	171.8±7.2	208.2±9.7	206.6±5.2	207.2±9.1	119.8±4.8	106.5±11.7	103.0±6.3

Tabla 2.4: Concentración de lignina, carbohidratos totales y sacarificación para todas las especies de hojarasca bajo los diferentes tratamientos de radiación. Se muestra la media (n = 5) y el error estándar. Los cálculos se pueden encontrar en métodos, códigos de especies en la Tabla 2.1.

	<i>Populus nigra</i> (PN)		
	Control	60°C	
MO (%)	84 ± 0.1	84 ± 0.4	n.s.
Lignina (mg/g)	163 ± 10	157 ± 7	n.s.
Azúcares totales (mg/g)	253 ± 12.6	259 ± 7.9	n.s.
Carbohidratos lábiles (mg/g)	108 ± 4.3	113 ± 3.8	n.s.

Tabla 2.5: Evaluación de los posibles efectos térmicos sobre la química de la hojarasca en *Populus nigra* (PN) utilizada en experimentos de fotodegradación. Cinco muestras de 1.500 g se sometieron a dos tratamientos: 1) control, donde las muestras de suelo se almacenaron a temperatura ambiente en la oscuridad y 2) a alta temperatura, donde las muestras de suelo se colocaron en una estufa a 60 ° C. Ambos tratamientos duraron cuatro meses. La descripción de todos los análisis de laboratorio se puede encontrar en métodos. Ninguna de las variables evaluadas demostró diferencias significativas para una prueba t de Student. Los valores son medias de 5 muestras ± ES.

Capítulo 3: Efectos directos de la fotodegradación sobre la calidad de la hojarasca en un ecosistema semiárido

3.1. Introducción

El balance de carbono en los ecosistemas terrestres está determinado por la diferencia entre las entradas de carbono, mediante la fotosíntesis, y las salidas a la atmósfera por la descomposición. En la hojarasca, durante su descomposición están involucradas transformaciones físicas y químicas como: i) fragmentación, ii) lixiviación, y iii) catabolismo (Chapin et al., 2002). Las cuales están controladas principalmente por: el clima (Meentemeyer, 1978), el tipo de suelo (Chapin et al., 2002), los microorganismos presentes en él (Bradford et al., 2002) y la calidad de material vegetal senescente (Coûteaux et al., 1995; Melillo et al., 1982; Swift et al., 1979). Estos factores están relacionados entre sí, dado que los factores abióticos que determinan el ambiente influyen directamente sobre la comunidad de organismos descomponedores y, a su vez, sobre la calidad del material vegetal (Aerts, 1997; Austin y Vitousek, 2000).

Con respecto al clima, estudios recientes han identificado a la fotodegradación como un mecanismo importante de pérdida de C en sistemas áridos y semiáridos sobre todo cuando la actividad biótica es baja (Austin, 2011; Austin y Vivanco, 2006; Brandt et al., 2009, 2010; Henry et al., 2008; Rutledge et al., 2010). La fotodegradación produce una alteración de moléculas complejas de C de la hojarasca y libera CO₂, CO y otros fotoproductos volátiles, (Anesio et al., 1999; Brandt et al., 2009; Lee et al., 2012; Miller y Zepp, 1995; Rutledge et al., 2010) aumentando su tasa de descomposición (Austin et al 2016). La mayoría de los estudios están enfocados en la liberación directa de compuestos como CO, CO₂, CH₄, NO, NO_x y NH₃ por tener un efecto directo sobre el cambio climático (Lee et al., 2012; McCalley y Sparks, 2009), pero el estudio de los cambios en la química de la hojarasca remanente es menos conocido.

La calidad de material vegetal está determinada por su composición física y química (C, N, lignina, fenoles e incluso la relación entre estos). Además, la complejidad de las estructuras, (celulosa, proteínas, lignina, etc.) presentes en los tejidos vegetales sugieren que pueden variar en su susceptibilidad a la

fotodegradación. Los enlaces químicos que forman estos compuestos difieren en la energía de disociación de enlace; por ejemplo, un enlace C-C requiere 348 kJ mol^{-1} y un enlace C = C requiere 614 kJ mol^{-1} para romperse. Además, ciertos grupos químicos absorben más radiación que otros y, por lo tanto, tienen la posibilidad de ser más susceptibles a la fotodegradación. Por ejemplo, el grupo carbonilo (C=O) actúa como cromóforo, por lo tanto, favorecen el desarrollo de reacciones provocadas por la acción de la luz (Stryer, 1995). En particular, la estructura compleja de la lignina tiene una mayor absorbancia de la radiación y posterior fotodegradación que otros compuestos como la celulosa (Austin y Ballaré, 2010; Pancotto et al., 2003). Por esta razón la cantidad de fotoproductos (volátiles y no volátiles) no solo dependerá de la absorción de energía de los enlaces químicos, sino también de la abundancia de estos enlaces presentes en el material (Lee et al., 2012). Además, estos cambios en la química o en la emisión de volátiles de la hojarasca pueden afectar la composición y funcionamiento de las comunidades microbianas (Anesio et al., 1999; Müller et al., 2003).

El objetivo de este capítulo fue evaluar los efectos de la radiación solar sobre la química de la hojarasca. La hipótesis asociada fue que la fotodegradación de la hojarasca tiene efectos directos sobre las emisiones de COVs y sobre el material remanente. Se espera que reaccionen compuestos fotosensibles (ej.: lignina, compuestos secundarios, grupos químicos fotosensibles como: carboxilo, carbonilo, etc.), y se liberen sus componentes estructurales (ej.: benzaldehído, ácido benzoico, etc.) y también se formen algunos compuestos nuevos (fotoproductos). Para poder evaluarlo se colectó hojarasca recientemente senescente, y se expuso bajo dos tratamientos de atenuación de radiación, en ausencia de la biota del suelo. Posteriormente, se colectaron los compuestos orgánicos volátiles (COVs) y se analizaron mediante GC-MS. Adicionalmente, se midieron características químicas de la hojarasca remanente después de la exposición a la radiación solar (fotodegradación directa), mediante FT-IR. Con ambos métodos se puede tener una visión más amplia de los cambios en la química de la hojarasca producidos por fotodegradación.

3.2. Materiales y métodos

3.2.1. Diseño experimental

Se realizó un experimento con hojarasca proveniente de Villa Meliquina, una localidad que se encuentra a 40 km de la ciudad de San Martín de los Andes en la provincia de Neuquén, Argentina (40° 26' S 71° 13' O). Ver Materiales y Métodos del Capítulo 5 para más detalle sobre el sitio. Se colectó material de tres de las especies dominantes (*Stipa speciosa*, *Mulinum spinosum* y *Nothofagus antarctica*) del lugar. El material fue secado al aire, guardado en bolsas herméticas y refrigerado hasta su uso posterior. En verano se instaló el experimento, en un sitio del campo experimental del IFEVA, UBA - CONICET, en la Facultad de Agronomía de la Universidad de Buenos Aires (34 ° 36'S 58 ° 22'W) (A T Austin y Ballaré, 2010).

Se construyeron 5 techos independientes (5 bloques), para proteger el material vegetal de la lluvia. Debajo de cada techo se colocaron 3 bandejas, una por cada especie, cerca de la superficie del suelo e inclinadas en un ángulo de 25 grados hacia el norte para maximizar la exposición a la radiación solar (figura 3.1). Las bandejas de 46 cm x 31 cm se dividieron a la por la mitad para colocar los filtros de los tratamientos de radiación (i) > 290 nm (R +), y (ii) > 550 nm (R -) (figura 2.1 B), y se colocaron entre 8 – 12 g de hojarasca dependiendo de la emisión de COVs de cada especie. La transmisión de los filtros se evaluó al inicio y al final del experimento utilizando un espectrofotómetro UV-VIS (Shimadzu Scientific Instruments). Como precaución, todo el conjunto de filtros se cambió a mitad del ensayo (15 d). Ver Materiales y Métodos del Capítulo 2 para más detalle sobre los techos, los filtros y su transmitancia (figura 2.1) El experimento se realizó en condiciones en que los materiales estaban completamente secos y expuestos a una intensa radiación solar, lo que minimiza la posibilidad de la actividad microbiana durante el transcurso del experimento (Johnson, 2003).



Figura 3.1: Foto del ensayo manipulativo para evaluar los cambios en la química de la hojarasca. A) Bandeja modelo utilizada para los tratamientos de luz. B) Vista de los techos y las bandejas en el campo experimental del IFEVA.

Durante el verano, se incubaron las muestras durante 30 días, iniciando el 1 de febrero 2016. Al final de la incubación, se midieron las emisiones de volátiles por el método de aireación (headspace). Además, se realizaron mediciones de temperatura y humedad relativa dentro de las bandejas mediante el sensor HOBO (UX100-003), y se colectaron datos de radiación solar de la central meteorológica ubicada en el campo experimental de la FAUBA.

3.2.2. Captura de volátiles

Para identificar los compuestos orgánicos volátiles (COVs) emitidos por la hojarasca se colocaron las muestras en cámaras de vidrio de 500 ml (figura 3.2). Los COVs son empujados a través de la cámara por flujo de aire constante (600 ml / min) a 25 °C durante 24 h hacia un cartucho con 30 g de adsorbente Hayesep Q (Grace, Deerfield, IL, EE.UU.) donde los compuestos son retenidos. Posteriormente, los compuestos atrapados se eluyen con 150 µl de cloruro de metileno (con dodecano como estándar interno, para su cuantificación) y se analizaron utilizando un cromatógrafo de gases (Agilent 7890 A) equipado con un detector de masas (cuadrupolar - Agilent 5977 A) con una columna HP-5MS (30 m x 250 µm x 0,25 µm y

Agilent Technologies). Todas las muestras se corrieron en modo splitless, que consiste en inyectar toda la muestra en la columna (este modo es utilizado para el análisis de trazas), se utilizó un método particular para cada especie, lo que permitió identificar los compuestos presentes. Para *Stipa speciosa* y *Nothofagus antarctica* se utilizó una rampa con una temperatura inicial de 35°C durante 1 min, subiendo 3°C / min hasta los 240°C y por último, a 7°C / min hasta llegar a los 250°C. Esta temperatura se mantuvo durante 5 min. Para *Mulinum spinosum* la temperatura inicial fue de 35°C durante 1 min, luego subiendo a 5°C/min hasta 240°C y luego a 7°C/min hasta los 250°C, esta temperatura se mantuvo durante 5 min.

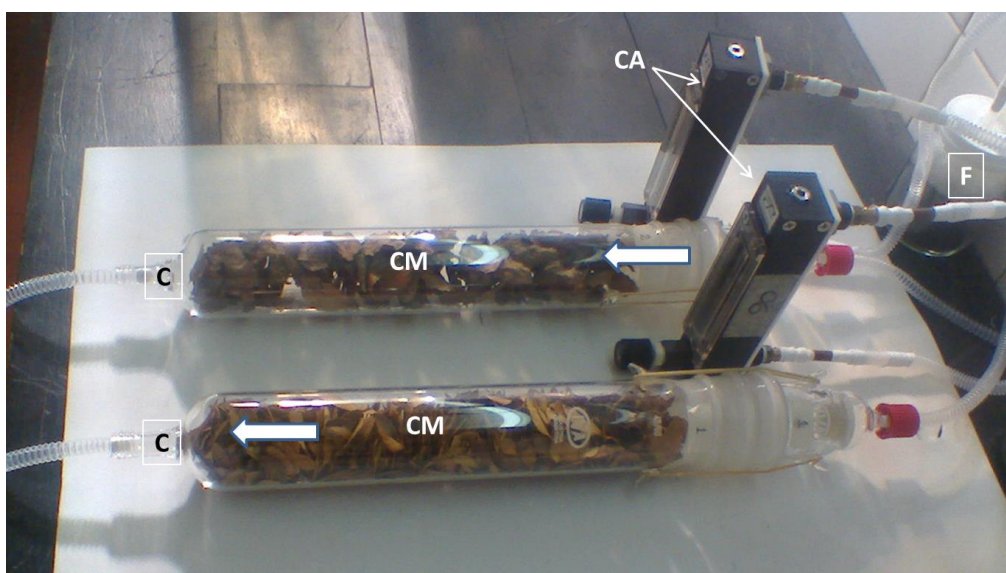


Figura 3.2: Dispositivo para la colecta de volátiles de la hojarasca. CA: medidor de flujo, CM: cámara de vidrio, F: filtro de carbón activado, C: cartucho Hayesep Q, \leftarrow sentido de circulación del aire.

3.2.3. Identificación y cuantificación de compuestos

De los compuestos obtenidos, sólo se utilizaron para los análisis e identificación los que como mínimo se encontraban en 4 o 5 de las 5 repeticiones de cada especie y tratamiento. La identidad de cada compuesto se determinó comparando los espectros de masas con aquellos proporcionados por el NIST (Instituto Nacional de Estándares y Tecnología). Además, utilizando los tiempos de retención calculamos los índices de Kovats experimentales y los compararemos con índices de *Kovats* (1) de la base de datos (Adams, 2007).

$$IK = 100 * P_z + 100 * [(\text{Log TR}_{(X)} - \text{Log TR}(P_z)) / (\text{Log TR}(P_{z+1}) - \text{Log TR}(P_z))] \quad (1)$$

Donde, TR: tiempo de retención, $TR P_z \leq TR_{(X)} \leq TR(P_{z+1})$, P_z son los C de los n-alcacos.

Por último, según disponibilidad se compararon con estándares comerciales. Para la cuantificación, se relacionó el área del pico del estándar interno con la del pico de interés. Las concentraciones se expresaron como el equivalente en masa del estándar interno (ng / μ l). Además, se realizaron blancos que consistieron en colectas en las mismas condiciones, pero con las cámaras vacías y se le restaron los picos obtenidos.

3.2.4. Análisis de laboratorio

En las muestras de hojarasca antes y al finalizar el ensayo, se midió lignina, celulosa y hemicelulosa, materia orgánica, sacarificación y contenido hídrico. Ver detalles metodológicos en 2.2.4 Características químicas y morfológicas de la hojarasca.

Los cambios en la composición química de los compuestos orgánicos de la hojarasca remanente se determinaron mediante la transformación infrarroja de Fourier (FT-IR). Los espectros FT-IR de las muestras de hojarasca se midieron en un espectrómetro Nicolette 6700 FT-IR (Thermo Fisher Scientific) usando el método KBr (pellets). Para el cual se usaron 2.5 mg muestra y 100 mg KBr. Los espectros se registraron en el modo de transmisión en un rango de longitud de onda de 4000-500 cm^{-1} .

El contenido de C y N de las muestras se analizó mediante un Analizador Elemental de CHN (EuroVector 3028-HT). Se utilizó β -alanina (C = 40.45% y N = 15.72%) como patrón de calibración. Estas últimas mediciones (FT-IR, C y N), se realizaron en el laboratorio de Yves Gelin, en el Departamento de Química y Bioquímica de la Universidad de Concordia, Montreal, Canadá.

3.2.5. Cálculos y estadísticas

Evaluamos los efectos de la radiación solar sobre los compuestos orgánicos volátiles (COVs) mediante el Análisis de Componentes Principales (ACP). Además, se

realizó un MANOVA con los tres primeros componentes principales. Se comparó emisión total y emisión de compuestos mediante pruebas de t y análisis de la varianza (ANOVA), según correspondía y cuando las diferencias fueron significativas se realizaron comparaciones a posteriori con el test de Tukey. En el caso de las múltiples pruebas t se realizó la corrección por Bonferroni. En todos los análisis estadísticos se fijó el nivel de significancia de 5 %, y se transformaron los datos en caso de no cumplir los supuestos. Para estos análisis se utilizó el programa INFOSTAT/Profesional (versión 1.1 Universidad Nacional de Córdoba, Estadística y Diseño, F.C.A.).

3.3. Resultados

3.3.1. Cambios en la emisión de volátiles de la hojarasca

La abundancia y la composición de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) de las tres especies fueron significativamente distintas. En *Mulinum spinosum* se encontró una predominancia de compuestos de bajo peso molecular dominados por derivados alifáticos y terpenos y sus derivados. En *Nothofagus antarctica* se encontró la mayor variabilidad de compuestos y peso molecular, entre los cuales los más abundantes fueron derivados de terpenos y aromáticos. Por último, en *Stipa speciosa* derivados alifáticos oxigenados y derivados furanos (Tablas 3.1, 3.2 y 3.3). Durante los 30 días de exposición la hojarasca recibió 503.49 MJ/m² de radiación solar y se observaron diferencias en la emisión de volátiles en los dos tratamientos de radiación (R - ; R +). En Villa Meliquina la hojarasca recibe un 50 % más de radiación durante el mismo período de tiempo, por lo que los cambios producidos serán mucho más marcados. En general, se observa una reducción de la emisión total de volátiles en la hojarasca expuesta a la radiación solar (R +), y los compuestos que se ven más afectados son los derivados de terpenos y alifáticos, aunque esta reducción es sólo significativa para *Nothofagus antarctica* ($p = 0.0002$). En las figuras 3.3; 3.4 y 3.5 se muestran ejemplos de los perfiles cromatográficos de la emisión de volátiles característico de cada una de las especies y tratamientos. Para *Mulinum spinosum* se observan compuestos livianos y muy concentrados, en *Nothofagus antarctica* hay una

gran variabilidad de compuestos y de concentraciones intermedias, mientras que para *Stipa speciosa* predominan los compuestos livianos a bajas concentraciones.

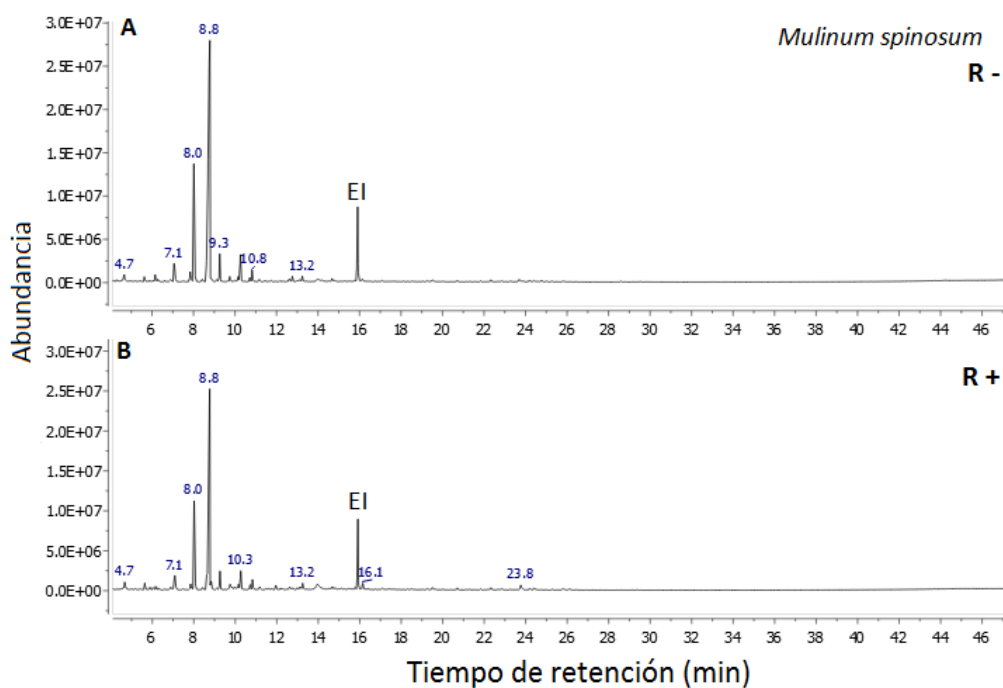


Figura 3.3: Perfil cromatografico de emisión de COVs en hojarasca de *Mulinum spinosum* después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación A) R -, radiación reducida Emisión total R -: 39.8 ± 10.0 ; B) R +, radiación total Emisión total R +: 24.6 ± 5.7

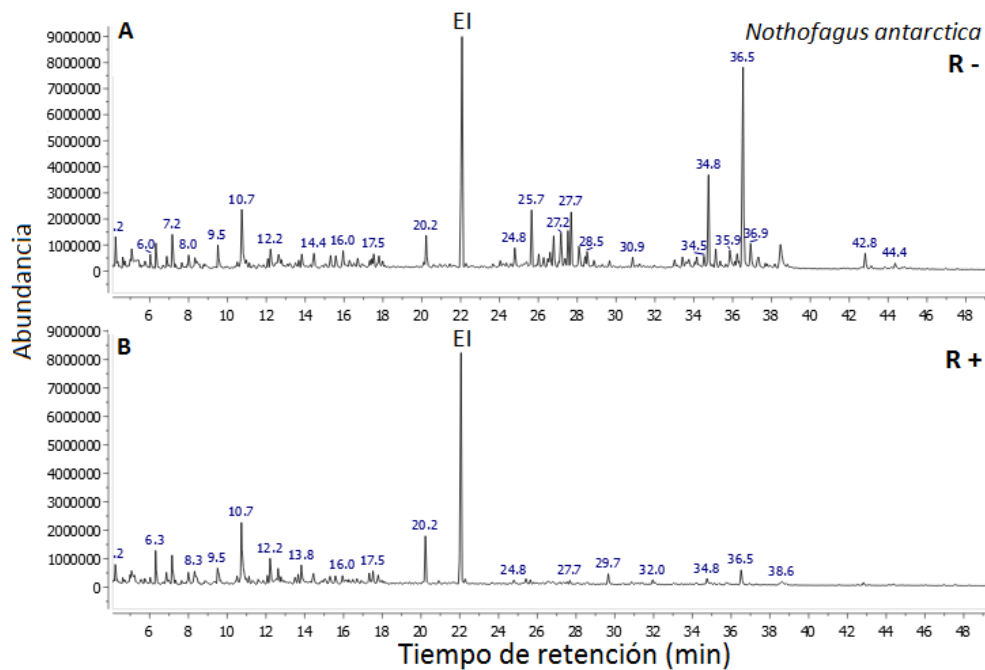


Figura 3.4: Perfil cromatografico de emisión de COVs en hojarasca de *Nothofagus antarctica* después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación A) R -, radiación reducida Emisión total R -: 16.3 ± 1.1 ; B) R +, radiación total Emisión total R +: 6.1 ± 1.1 .

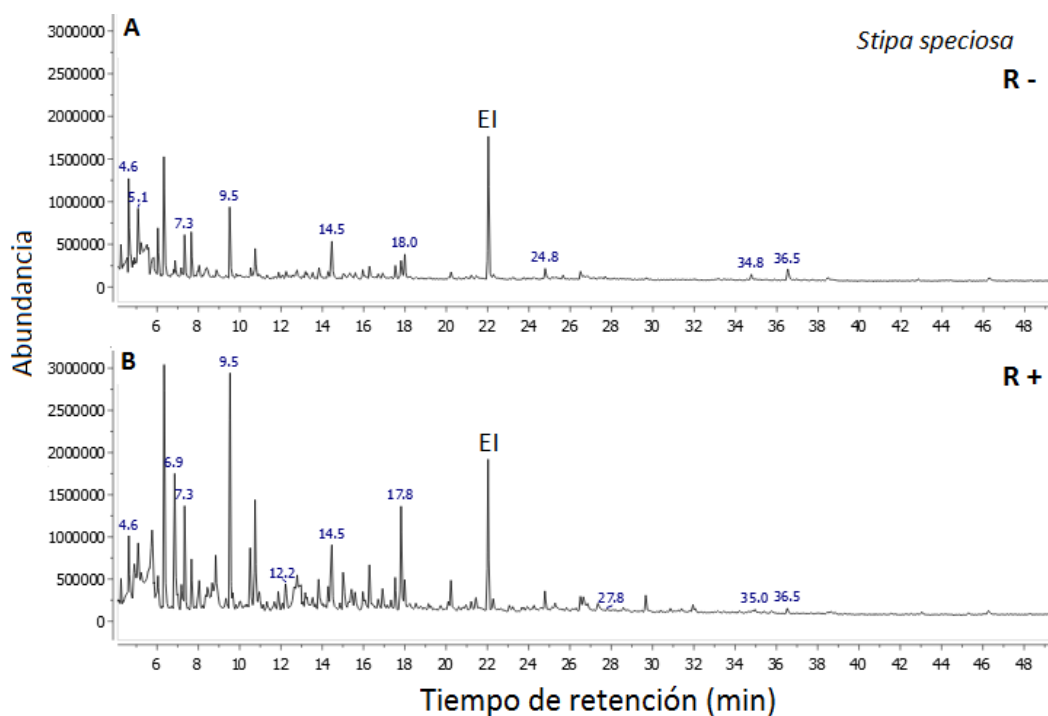


Figura 3.5: Perfil cromatografico de emisión de COVs en hojarasca de *Stipa speciosa* después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación A) R -, radiación reducida Emisión total R -: 11.4 ± 2.0 ; B) R +, radiación total Emisión total R +: 12.4 ± 3.3 .

Posteriormente, se ordenaron los COVs en un espacio multivariado mediante un ACP por especie. Para *Mulinum spinosum* el ACP explica el 82.3% de la variabilidad, teniendo en cuenta los primeros tres componentes principales. A partir de este análisis, se encontró que los compuestos (las emisiones de COVs), se ordenaron de tal manera que permitieron diferenciar los tratamientos. El componente más importante para esta separación es el CP 2, cinco son los compuestos que influyen en esta separación (figura 3.6 y Tabla 3.1). Posteriormente, se realizó un Manova con los tres componentes principales, y observamos que estas diferencias son estadísticamente significativas ($p= 0.0080$).

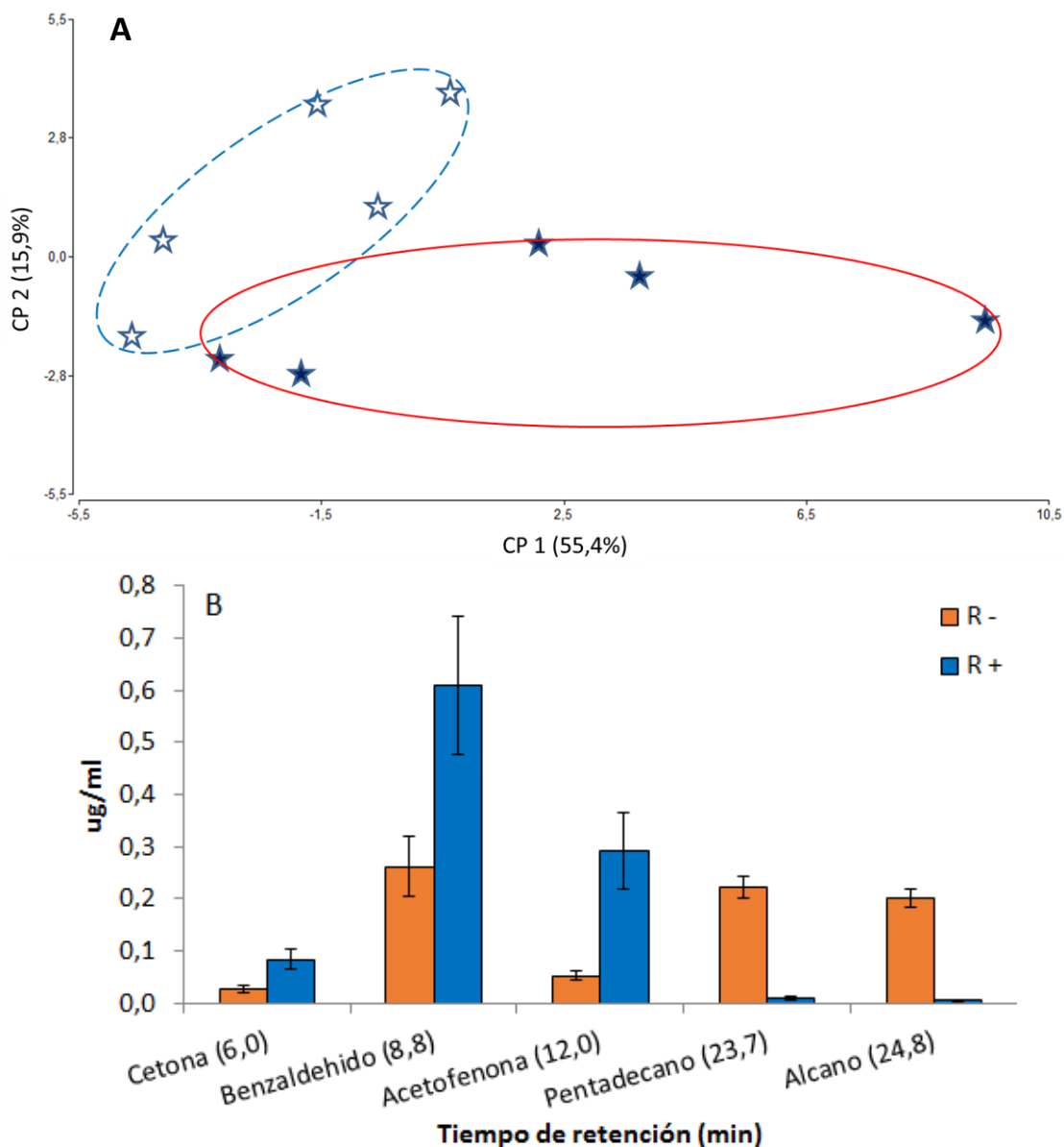


Figura 3.6: Efecto de la radiación solar en la emisión de COVs. A) Analisis de Componentes principales de la emisión de COVs en *Mulinum spinosum* después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación (R -, radiación reducida - lleno; R +, radiación total - vacío). B) Emisión de los compuestos con alta correlación en el ACP en la separación de los dos tratamientos. Mostramos las medias y las barras indican el error estándar (n=5).

Para *Nothofagus antarctica* el ACP explica el 79.1% de la variabilidad, teniendo en cuenta los primeros tres componentes principales. El componente más importante para la separación de los tratamientos es el CP 1, diecisiete son los compuestos que tienen una alta correlación con este eje, y son los que más influyen en la separación (figura 3.7 y Tabla 3.2). En el Manova se observó que estas diferencias son estadísticamente significativas ($p = 0.0011$).

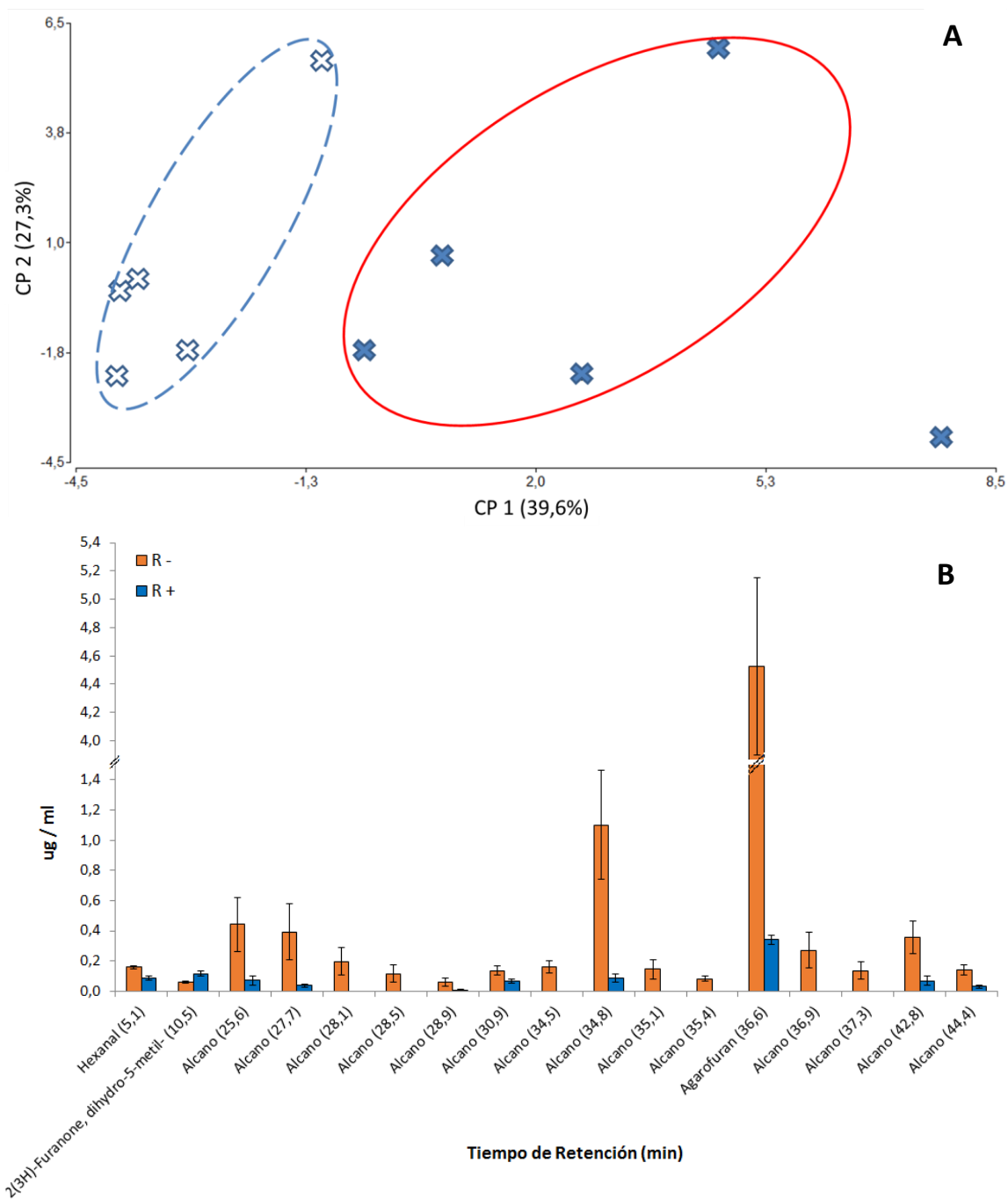


Figura 3.7: Efecto de la radiación solar en la emisión de COVs. A) Analisis de Componentes principales de la emisión de COVs en *Nothofagus antarctica* después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación (R -, radiación reducida - lleno; R +, radiación total - vacío). B) Emisión de los compuestos con alta correlación en el ACP en la separación de los dos tratamientos. Las barras indican el error estándar (n=5).

En *Stipa speciosa* el ACP explica el 94.6% de la variabilidad, teniendo en cuenta los primeros tres componentes principales. Se encontró que el CP 2 ordena los compuestos permitiendo diferenciar los tratamientos. Cinco son los compuestos que más influyen en esta separación (figura 3.8 y tabla 3.3). Al realizar el Manova se observó que estas diferencias también son estadísticamente significativas ($p = 0.0133$).

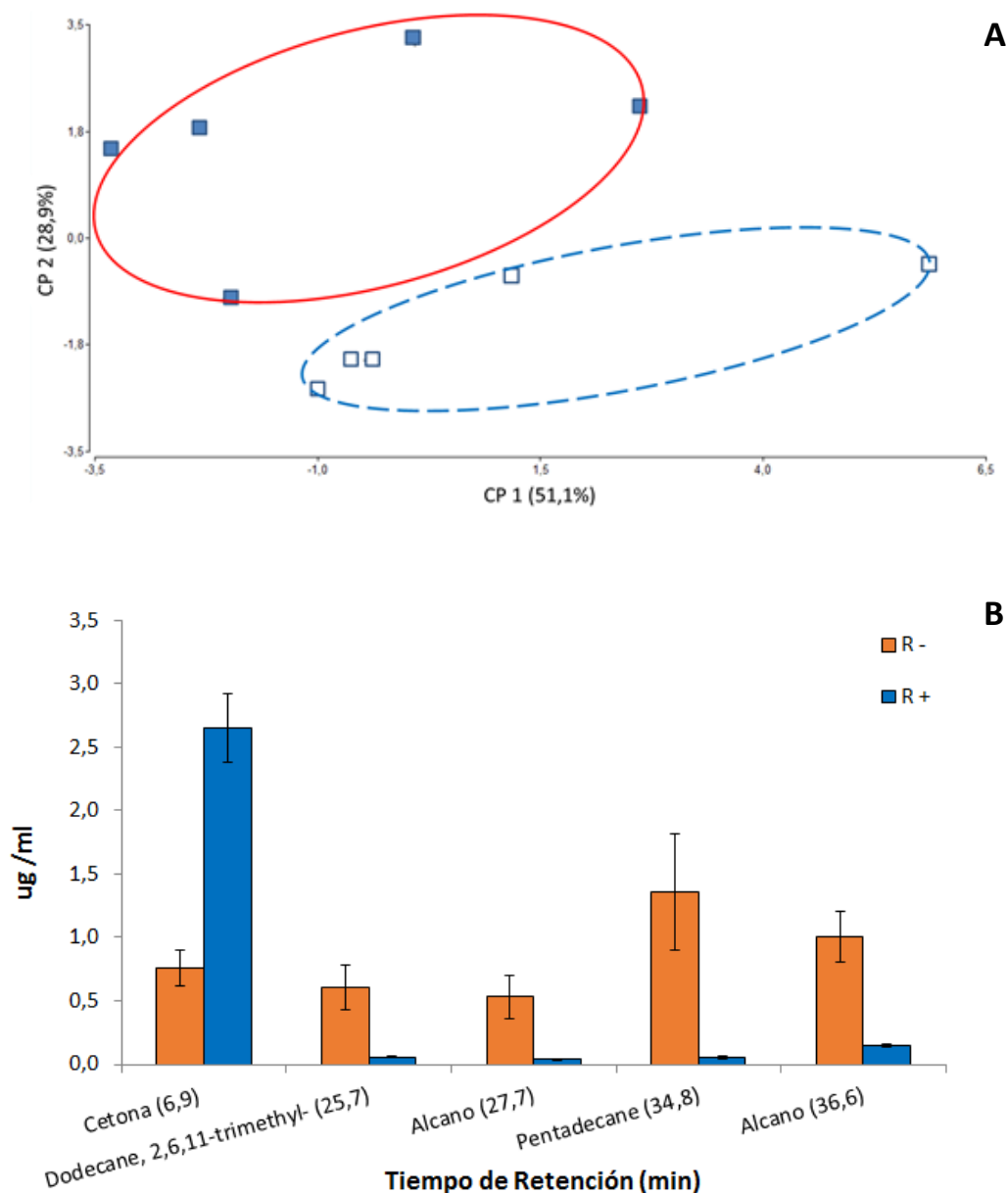


Figura 3.8: Efecto de la radiación solar en la emisión de COVs. A) Analisis de Componentes principales de COVs en *Stipa speciosa* después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación (R -, radiación reducida - lleno; R +, radiación total - vacío). B) Emisión de los compuestos con alta correlación en el ACP en la separación de los dos tratamientos. Las barras indican el error estándar (n=5).

En general, las emisiones totales disminuyeron en el tratamiento de radiación total (R +), pero al analizar los compuestos emitidos individualmente se observa que algunos aumentan, otros se mantienen y otros disminuyen su emisión (Tablas 3.1, 3.2 y 3.3). Para evaluar estos cambios se hicieron múltiples pruebas t con corrección de Bonferroni, nos centramos en los compuestos que dieron diferencias significativas (pruebas t) y/o que explicaban la separación de los dos tratamientos (ACP) y/o que modificaban sustancialmente en el blend. En *Mulinum spinosum* se identificaron 33

compuestos, de los cuales sólo tres, cetona (TR: 6.0), benzaldehído y acetofenona, aumentan entre 2 – 6 veces su emisión en el tratamiento de radiación total (Tabla 3.1), diez compuestos mantienen su emisión y veinte la disminuyen, algunos hasta casi no poder cuantificarlos como es el caso del Biciclogermacreno, Pentadecano y un alcano (TR: 24.8), sólo para los dos últimos, estas diferencias son estadísticamente significativas (Tabla 3.1).

En *Nothofagus antarctica* se identificaron 40 compuestos, de los cuales dos aumentan dos veces su emisión, 2(3H)-Furanone, dihydro-5-metil- y benzaldehído, en el tratamiento de radiación total (R +), once compuestos la mantienen, mientras que los veintisiete restantes disminuyen su emisión, aunque no se encontraron diferencias significativas entre los tratamientos, siete compuestos dejan de ser cuantificables, es decir, desaparecen en el tratamiento de radiación total. Además, encontramos el agarofuran, compuesto característico del género *Nothofagus*, el cual disminuye 13 veces su emisión (Tabla 3.2).

En *Stipa speciosa* se identificaron 15 compuestos, de los cuales dos, cetona (tr: 6.8) y 2(3H)-Furanone, dihydro-5-metil-, aumentan casi 4 veces su emisión en el tratamiento de radiación total (R +), cuatro compuestos son los que disminuyen drásticamente, como por ejemplo el pentadecano disminuye 22 veces su emisión pasando del 12 al 0.5 % del blend (tabla 3.3).

<i>Mulinum spinosum</i> (Muli)											
TR	K _{Adams}	K _{exp}	Nombre	Familia Química	R -	R +	R + / R -	p	ACP 2	% blend R -	% blend R +
4,6		732	Desconocido (114)	Desconocido	0.07±0.02	0.06±0.01	0,81	0,6628	0.28	0,18	0,23
4,7	801	742	Hexanal	Derivados alifáticos oxigenados	0.45±0.04	0.28±0.06	0,62	0,0461	-0.23	1,13	1,15
5,9		844	trans-2-Methyl-3-octeno	Derivados alifáticos	0.11±0.04	0.04±0.02	0,35	0,1005	-0.06	0,28	0,16
6,0		850	Cetona (109)	Derivados alifáticos oxigenados	0.03±0.01	0.08±0.02	3,24	0,0201	0.88	0,06	0,34
6,2		856	Heptano, 2,4-dimetil-	Derivados alifáticos	0.35±0.12	0.11±0.02	0,32	0,1331	-0.09	0,87	0,46
7,8	930	923	α- thujene	Terpenos y derivados	0.50±0.15	0.22±0.07	0,45	0,1377	0.09	1,25	0,91
7,9	924	926	2,5-Hexadiona	Derivados alifáticos oxigenados	0.15±0.02	0.12±0.02	0,79	0,3257	0.25	0,37	0,48
8,0	939	930	α- pineno	Terpenos y derivados	9.25±3.24	4.00±1.18	0,43	0,1660	-0.04	23,15	16,26
8,4	954	946	Camfeno	Terpenos y derivados	0.34±0.19	0.09±0.02	0,26	0,2396	-0.19	0,86	0,36
8,6		953	Derivado alifático (123)	Derivados alifáticos	0.78±0.12	0.73±0.17	0,94	0,8426	0.44	1,94	2,97
8,8		958	3-Nonyne	Derivados alifáticos	20.86±4.95	14.49±3.32	0,69	0,3161	0.34	52,23	58,99
8,8	960	959	Benzaldehído	Aromático y derivados	0.26±0.06	0.61±0.13	2,33	0,0418	0.74	0,66	2,48
9,1	967	970	Verbeneno	Terpenos y derivados	0.08±0.04	0.02±0.01	0,24	0,2096	-0.16	0,21	0,08
9,2	972	972	β-Thujene	Terpenos y derivados	0.06±0.03	0.02±0.01	0,39	0,2361	0.02	0,15	0,10
9,3	979	975	β-pineno	Terpenos y derivados	1.94±0.87	0.69±0.20	0,36	0,2366	-0.11	4,86	2,81
10,2		1003	Derivado alifático (123)	Derivados alifáticos	0.13±0.04	0.11±0.04	0,84	0,7319	0.53	0,33	0,45
10,3	1011	1008	(+)-(-)-3-careno	Terpenos y derivados	1.67±0.61	0.86±0.24	0,51	0,2494	0.07	4,18	3,50
10,7	1024	1024	p-cymeno	Aromático y derivados	0.31±0.11	0.20±0.04	0,66	0,4096	0.09	0,77	0,83
11,2		1041	3,5-Octadien-2-ol	Derivados alifáticos oxigenados	0.16±0.03	0.14±0.04	0,90	0,7607	0.61	0,40	0,59

<i>Mulinum spinosum (Muli) continuación</i>											
TR	K _{Adams}	K _{exp}	Nombre	Familia Química	R -	R +	R + / R -	p	ACP 2	% blend R -	% blend R +
11,5	1050	1050	E-Ocimeno	Terpenos y derivados	0.06±0.02	0.03±0.01	0,56	0,2590	0.23	0,15	0,13
11,9	1065	1067	Acetofenona	Aromático y derivados	0.05±0.01	0.29±0.07	5,57	0,0311	0.78	0,13	1,19
12,6	1088	1088	δ-Terpineno	Terpenos y derivados	0.14±0.04	0.09±0.04	0,66	0,4282	0.40	0,34	0,37
13,3	1104	1109	Metil butil isovalerato <Z->	Derivados alifáticos oxigenados	0.39±0.20	0.20±0.07	0,51	0,3822	-0.06	0,98	0,81
13,9		1134	Desconocido (137)	Desconocido	0.10±0.03	0.07±0.01	0,72	0,4025	0.05	0,26	0,30
13,9		1136	Desconocido (137)	Desconocido	0.12±0.02	0.11±0.02	0,89	0,6155	0.21	0,31	0,45
16,1	1205	1209	cis-Verbenona	Terpenos y derivados	0.52±0.21	0.36±0.05	0,69	0,4890	-0.14	1,31	1,47
19,5	1332	1333	Hexyl tiglate	Derivados alifáticos oxigenados	0.14±0.05	0.12±0.03	0,85	0,7495	0.16	0,36	0,49
20,7	1376	1378	Copaeno	Terpenos y derivados	0.10±0.01	0.15±0.03	1,49	0,2147	0.34	0,26	0,63
22,3	1441	1442	Aromandendreno	Terpenos y derivados	0.11±0.02	0.10±0.03	0,98	0,9230	0.62	0,27	0,42
23,7	1500	1495	Pentadecano	Derivados alifáticos	0.22±0.02	0.01±0.001	0,04	0,0005*	-0.63	0,56	0,04
23,8	1500	1498	Biclogermacreno	Terpenos y derivados	0.15±0.03	-----	NOFOTO	0,0065	-0.50	0,37	0,00
24,2	1513	1518	δ- cardineno	Terpenos y derivados	0.13±0.02	0.14±0.03	1,07	0,7987	0.44	0,32	0,55
24,8		1542	Alcano (169)	Derivados alifáticos	0.20±0.02	0.01±0.001	0,03	0,0004*	-0.63	0,50	0,02

Tabla 3.1: Identificación de los COVs emitidos en *Mulinum spinosum* después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación (R -, radiación reducida; R +, radiación total). Se hicieron múltiples pruebas t con corrección de Bonferroni, las diferencias son significativas con un $p < 0.0015$ (*). Se muestra la media (n = 5) y el error estándar. En negrita se muestran los compuestos que separan los tratamientos en el ACP.

<i>Nothofagus antarctica</i> (Ñire)											
TR	K _{Adams}	K _{exp}	Nombre	Familia Química	R -	R +	R + / R -	P	ACP 1	% blend R -	% blend R +
4,6		733	Cetona (100)	Derivados alifáticos oxigenados	0.25±0.18	0.17±0.13	0,70	0,7428	0.37	1,53	2,86
5,1	801	770	Hexanal	Derivados alifáticos oxigenados	0.16±0.01	0.09±0.01	0,56	0,0049	0.68	0,97	1,46
6,3	839	831	2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-	Derivados alifáticos oxigenados	0.39±0.12	0.28±0.11	0,71	0,5021	0.54	2,40	4,56
6,9		850	Etilbenceno	Aromático y derivados	0.12±0.03	0.12±0.03	0,99	0,9604	0.15	0,75	1,99
7,6		874	Desconocido (114)	Desconocido	0.13±0.08	0.06±0.03	0,50	0,4764	0.47	0,79	1,06
9,5	924	926	2,5-Hexadiona	Derivados alifáticos oxigenados	0.24±0.08	0.23±0.08	0,93	0,9064	0.44	1,50	3,76
9,6	939	927	α-pineno	Terpenos y derivados	0.10±0.03	0.11±0.01	1,12	0,8556	-0.22	0,61	1,83
10,5	948	951	2(3H)-Furanone, dihydro-5-metil-	Derivados de furanos	0.06±0.01	0.12±0.02	1,93	0,0107	-0.65	0,37	1,92
10,7	960	957	Benzaldehído	Aromático y derivados	1.15±0.13	1.53±0.28	1,34	0,2407	-0.45	7,05	25,26
12,1	985	986	5-Hepten-2-one, 6-metil-	Derivados alifáticos oxigenados	0.17±0.01	0.16±0.02	0,99	0,8535	0.10	1,02	2,72
13,7	1024	1023	p-cymeno	Aromático y derivados	0.22±0.03	0.18±0.02	0,79	0,2355	0.27	1,35	2,89
14,4		1040	Derivado de furano (127)	Derivados de furanos	0.38±0.08	0.34±0.10	0,90	0,7737	0.41	2,33	5,59
15,3		1059	Alcano (170)	Derivados alifáticos	0.17±0.05	0.07±0.04	0,44	0,1618	0.55	1,03	1,23
15,6	1065	1065	Acetofenona	Aromático y derivados	0.24±0.02	0.18±0.02	0,74	0,0783	0.48	1,49	2,94
16,0	1072	1072	cis-linaloxide (furanoide)	Derivados de furanos	0.35±0.06	0.22±0.06	0,62	0,1582	0.57	2,16	3,61
16,3		1079	Desconocido (142)	Desconocido	0.12±0.06	0.10±0.07	0,85	0,8839	0.40	0,72	1,65
16,7	1086	1087	trans-linalool oxide (furanoide)	Derivados de furanos	0.21±0.03	0.13±0.02	0,60	0,0785	0.60	1,31	2,12
17,5	1100	1104	Nonanal	Derivados alifáticos oxigenados	0.29±0.03	0.29±0.04	1,02	0,9092	0.01	1,77	4,83

<i>Nothofagus antarctica</i> (Ñire) continuación											
TR	K _{Adams}	K _{exp}	Nombre	Familia Química	R -	R +	R + / R -	P	ACP 1	% blend R -	% blend R +
17,8		1110	Desconocido (143)	Desconocido	0.32±0.23	0.39±0.32	1,23	0,8600	0.22	1,97	6,48
22,3		1206	Alcano (170)	Derivados alifáticos oxigenados	0.11±0.01	0.13±0.02	1,23	0,2135	-0.36	0,65	2,15
25,4		1276	Desconocido (194)	Desconocido	0.26±0.09	0.13±0.02	0,50	0,2251	0.17	1,60	2,13
25,6		1281	Alcano (169)	Derivados alifáticos	0.44±0.18	0.07±0.03	0,16	0,1110	0.92	2,71	1,15
26,5		1298	Desconocido (159)	Desconocido	0.21±0.13	0.10±0.07	0,45	0,4541	0.51	1,30	1,58
27,7		1327	Alcano (169)	Derivados alifáticos	0.39±0.19	0.04±0.01	0,09	0,1331	0.84	2,41	0,60
28,1		1337	Alcano (169)	Derivados alifáticos	0.20±0.09	-----	NOFOTO	0,1015	0.83	1,21	0,00
28,5		1347	Alcano (169)	Derivados alifáticos	0.12±0.06	-----	NOFOTO	0,1201	0.83	0,72	0,00
28,9		1355	Alcano (169)	Derivados alifáticos	0.06±0.02	0.01±0.001	0,11	0,1018	0.86	0,37	0,11
30,9	1400	1399	Alcano (169)	Derivados alifáticos	0.14±0.03	0.07±0.01	0,50	0,0788	0.87	0,83	1,12
32,0	1433	1427	β-gurjurene	Terpenos y derivados	0.12±0.02	0.14±0.02	1,13	0,5961	-0.27	0,76	2,30
34,5		1490	Alcano (169)	Derivados alifáticos	0.16±0.04	-----	NOFOTO	0,0170	0.96	0,99	0,00
34,8		1495	Alcano (169)	Derivados alifáticos	1.10±0.36	0.09±0.03	0,08	0,0481	0.94	6,77	1,41
34,9	1500	1499	Pentadecano	Derivados alifáticos	0.14±0.02	0.05±0.001	0,36	0,0113	0.47	0,86	0,84
35,1		1505	Alcano (281)	Derivados alifáticos	0.14±0.06	-----	NOFOTO	0,0815	0.91	0,89	0,00
35,4		1511	Alcano (205)	Derivados alifáticos	0.08±0.02	-----	NOFOTO	0,0098	0.97	0,51	0,00
36,6	1549	1542	Agarofuran	Terpenos y derivados	4.53±0.63	0.34±0.03	0,08	0,0027	0.70	27,79	5,61
36,9		1552	Alcano (220)	Derivados alifáticos	0.27±0.12	-----	NOFOTO	0,0871	0.81	1,66	0,00
37,3		1562	Alcano (220)	Derivados alifáticos	0.14±0.06	-----	NOFOTO	0,0766	0.89	0,84	0,00

<i>Nothofagus antarctica</i> (Ñire) continuación											
TR	K _{Adams}	K _{exp}	Nombre	Familia Química	R -	R +	R + / R -	P	ACP 1	% blend R -	% blend R +
38,4	1590	1590	Globulol	Terpenos y derivados	2.11±0.38	0.04±0.01	0,02	0,0056	0.51	12,95	0,62
42,8		1708	Alcano (211)	Derivados alifáticos	0.36±0.11	0.07±0.03	0,19	0,0507	0.78	2,19	1,13
44,4		1753	Alcano (211)	Derivados alifáticos	0.14±0.03	0.03±0.01	0,20	0,0280	0.81	0,88	0,48

Tabla 3.2: Identificación de los COVs emitidos en *Nothofagus antarctica* después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación (R -, radiación reducida; R +, radiación total). Se hicieron múltiples pruebas t con corrección de Bonferroni, no hay diferencias significativas el valor p considerado es $p < 0.0013$. Se muestra la media ($n = 5$) y el error estándar. En negrita se muestran los compuestos que separan los tratamientos en el ACP.

<i>Stipa speciosa</i> (Pasto)											
TR	K _{Adams}	K _{exp}	Nombre	Familia Química	R -	R +	R + / R -	p	ACP 2	% blend R -	% blend R +
4,6		735	Cetona (100)	Derivados alifáticos oxigenados	1.10±0.45	0.84±0.19	0,77	0,6085	0.45	9,71	6,96
5,1	801	770	Hexanal	Derivados alifáticos oxigenados	0.87±0.16	0.75±0.08	0,87	0,5572	0.48	7,66	6,24
6,1	836	822	Furfural	Derivados de furano	0.82±0.17	0.70±0.16	0,86	0,6379	0.56	7,29	5,83
6,8		849	Cetona (109)	Derivados alifáticos oxigenados	0.76±0.14	2.65±0.27	3,49	0,0002*	-0.69	6,72	21,91
7,3		865	2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	Derivados alifáticos oxigenados	0.59±0.25	1.00±0.51	1,69	0,4874	0.17	5,25	8,31
7,6		875	Desconocido (114)	Desconocido	0.66±0.17	0.72±0.25	1,09	0,8472	0.34	5,86	5,97
9,5	924	926	2,5-Hexadiona	Derivados alifáticos oxigenados	1.71±0.39	2.82±1.08	1,64	0,3657	0.09	15,18	23,28
10,5	948	951	2(3H)-Furanone, dihydro-5-methyl-	Derivados de furanos	0.20±0.03	0.77±0.27	3,83	0,1095	-0.27	1,77	6,34
14,5		1041	Desconocido (141)	Desconocido	0.74±0.29	1.22±0.47	1,65	0,6640	0.29	6,54	10,06
17,9		1115	Desconocido (140)	Desconocido	0.34±0.14	0.31±0.15	0,93	0,9120	0.45	2,99	2,60
25,7		1281	Dodecano, 2,6,11-trimethyl-	Derivados alifáticos	0.60±0.18	0.06±0.01	0,10	0,0379	0.76	5,34	0,49
27,7		1327	Alcano (169)	Derivados alifáticos	0.53±0.17	0.04±0.01	0,07	0,0454	0.69	4,71	0,30
34,8	1500	1495	Pentadecano	Derivados alifáticos	1.36±0.46	0.06±0.01	0,04	0,0463	0.77	12,06	0,46
36,6		1542	Alcano (220)	Derivados alifáticos	1.01±0.20	0.15±0.01	0,15	0,0100	0.82	8,91	1,24

Tabla 3.3: Identificación de los COVs emitidos en *Stipa speciosa* después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación (R -, radiación reducida; R +, radiación total). Se hicieron múltiples pruebas t con corrección de Bonferroni, las diferencias son significativas con un $p < 0.0036$ (*). Se muestra la media (n = 5) y el error estándar. En negrita se muestran los compuestos que separan los tratamientos en el ACP.

3.3.2. Cambios en la química de la hojarasca

Se encontraron cambios en la química de la hojarasca debido a la exposición a la radiación solar, principalmente al través de reacciones fotoquímicas. La sacarificación y el C total difirieron significativamente (Tabla 3.4); y aunque el % de lignina, no difirió significativamente, se observó una disminución por fotodegradación. Las diferencias observadas son similares a las encontradas en el capítulo 2 de esta tesis, en un rango más amplio de especies (Austin et al. 2016). Con estos resultados se confirma que el tratamiento de radiación solar fue efectivo y similar a los otros ensayos previos. Para MO, N y la relación C/N no se encontraron efectos de los tratamientos (Tabla 3.4).

	<i>Mulinum spinosum</i>		<i>Nothofagus antarctica</i>		<i>Stipa speciosa</i>	
	R -	R +	R -	R +	R -	R +
Lignina (%)	13.3±0.01 ^a	12.9±0.01 ^a	30.8±0.01 ^a	30.4±0.01 ^a	5.61±0.01 ^a	4.22±0.01 ^a
Sacarificación	193.2±11.3 ^a	203.8±6.8 ^a	142.5±2.1 ^b	0.90±0.01 ^a	74.3±5.2 ^a	223.5±8.3 ^b
MO (%)	96.2±0.1 ^a	96.2±0.2 ^a	89.5±0.5 ^a	88.8±0.4 ^a	95.5±0.2 ^a	95.6±1.3 ^a
C (%)	46.4±0.2 ^b	45.2±0.3 ^a	48.0±0.5 ^a	47.8±0.3 ^a	44.6±0.4 ^b	43.7±0.2 ^a
N (%)	0.79±0.22 ^a	0.74±0.07 ^a	0.51±0.01 ^a	0.50±0.01 ^a	0.27±0.01 ^a	0.27±0.02 ^a
C/N	61.9±0.22 ^a	70.6±1.2 ^a	94.4±0.4 ^a	94.9±0.9 ^a	160.9±1.3 ^a	161.1±9.2 ^a

Tabla 3.4: Lignina, sacarificación, MO C, N y C/N para las tres especies medidas después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación (R -, radiación reducida; R +, radiación total). Se muestra la media (n = 5) y el error estándar. Letras distintas indican diferencias significativas ANOVA (p < 0.05).

Se encontraron diferencias sutiles en los tratamientos de radiación mediante el análisis del FT-IR en la hojarasca de las tres especies (figuras 3.9, 3.10 y 3.11 y Tablas 3.5, 3.6 y 3.7). Estos cambios se ven mayormente en la región que corresponde a la huella dactilar (fingerprint, región entre 1500-400 cm⁻¹), región importante para la identificación de los compuestos. Se observó en la hojarasca expuesta a la radiación la desaparición de bandas, en *Mulinum spinosum* 2854 y 1455 cm⁻¹ las cuales corresponden a compuestos alifáticos y a suberina/cutina respectivamente. En *Nothofagus antarctica* desaparece la banda 719 que corresponde a ácidos grasos y aldehídos. Mientras que en *Stipa speciosa*

desaparecen las bandas 2138 que corresponde al grupo isotiocianato y 719 que corresponde a ácidos grasos y aldehídos. Además, en las tres especies se observan bandas que corresponden a las estructuras comunes de las plantas como es el caso de: hemicelulosa, celulosa, lignina, pectina, entre otras. Como también, bandas características de las especies, en *Mulinum spinosum* 2197 que corresponde al grupo alquilo y en *Stipa speciosa* la banda 2138 del grupo isotiocianato (Tablas 3.5, 3.6 y 3.7). Las bandas que desaparecen son bandas pequeñas que si bien en el gráfico no se observan, cuando se analizan los resultados con el programa con el que se obtienen las muestras, este marca esas diferencias.

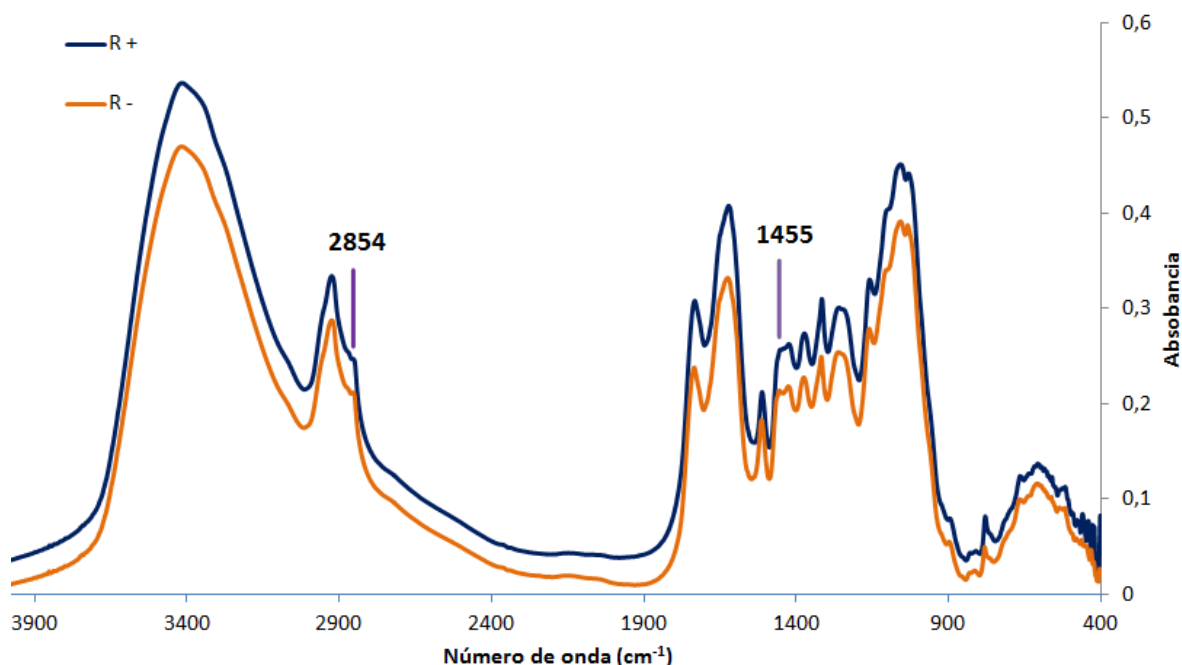


Figura 3.9: Espectro FT-IR de *Mulinum spinosum* después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación (R -, radiación reducida; R +, radiación total).

Mulinum spinosum (Muli)						
Número de onda (cm ⁻¹)	R -		R +		Grupo/s Funcional/es	Asignación propuesta
	cm ⁻¹	Abs	cm ⁻¹	Abs		
3500-3300	3418	0,47	3418	0,54	O - H	polisacáridos/alcoholes
3000-2800	2924	0,29	2927	0,33	C-H	Alifáticos
	2854	0,21	-	-	C-H	Alifáticos
2260-2190	2197	0,02	2152	0,04	C≡C alquino medio disustituido	
1850-1590	1735	0,24	1735	0,31	C=O	Ester saturado de fosfolípidos, hemicelulosa y pectina
	1624	0,33	1623	0,41	COOH	Pectina
1514	1513	0,18	1514	0,21	Esqueleto aromático y CH deformación	Lignina
1490-1300	1455	0,21	-	-	CH C-O	Superficie exterior Suberina/cutina
	1425	0,22	1425	0,26	C-H anillos aromático	
	1375	0,23	1375	0,27	OH región fenólica y CH alifáticos	Lignina
	1318	0,25	1317	0,31	CH C-O	Superficie exterior Suberina/cutina
1305-1200	1261	0,26	1261	0,30	N-H C-N C-O	Amida 3ria Ester
1300-1000	1160	0,28	1160	0,33	C-O-C	Celulosa
	1057	0,39	1060	0,45	C-O-C	Pectina
	1033	0,39	1033	0,44	C-O	Almidón
1000-800	897	0,06	898	0,08	C-H anillo	Piranosas
	813	0,03	811	0,05	C-H	Piranosas
1000-700	781	0,05	781	0,08	C-H	Ácidos grasos y aldehídos

Tabla 3.5: Bandas obtenidas por FT-IR en *Mulinum spinosum* después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación (R -, radiación reducida; R +, radiación total). Los datos de número de onda (cm⁻¹) y absorbancia (Abs) son promedios (n= 3). En negrita se muestran las diferencias entre tratamientos (pérdida de bandas). Para la asignación ver Coates, 2006 y Lammers et al, 2009.

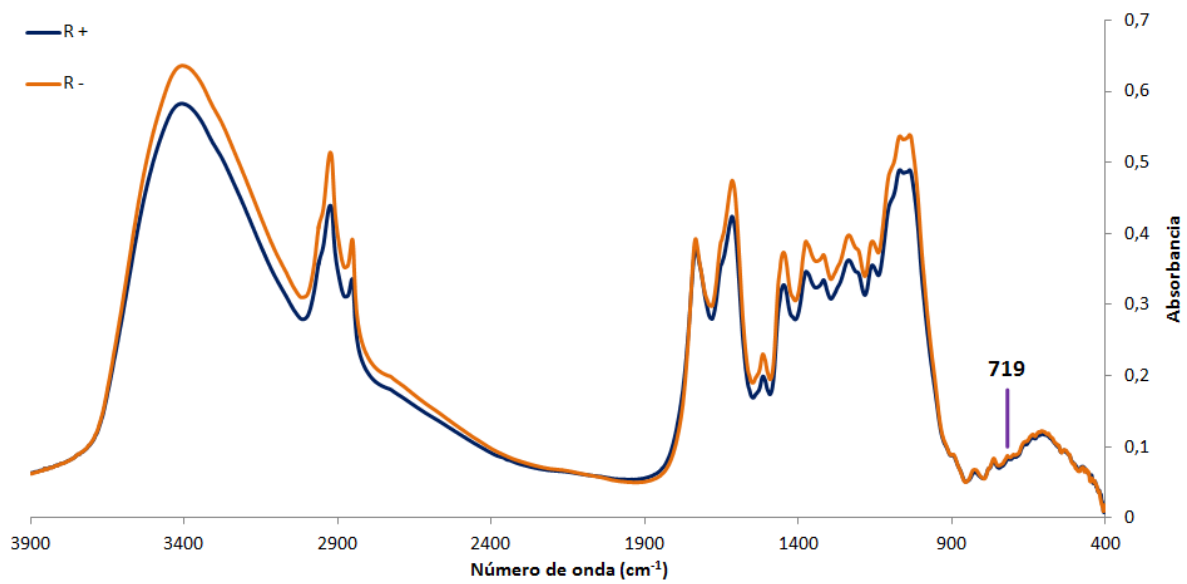


Figura 3.10: Espectro FT-IR de *Nothofagus antarctica* después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación (R -, radiación reducida; R +, radiación total).

Nothofagus antarctica (Ñire)						
Número de onda (cm ⁻¹)	R -		R +		Grupo/s Funcional/es	Asignación propuesta
	cm ⁻¹	Abs	cm ⁻¹	Abs		
3500-3300	3404	0,64	3406	0,58	O - H	polisacáridos/alcoholes
3000-2800	2924	0,52	2924	0,44	C-H	Alifáticos
	2852	0,39	2853	0,34	C-H	Alifáticos
1850-1590	1734	0,39	1734	0,38	C=O	Ester saturado de fosfolípidos, hemicelulosa y pectina
	1615	0,48	1616	0,43	COOH	Pectina
1514	1515	0,23	1515	0,20	Esqueleto aromático y CH deformación	Lignina
1490-1300	1448	0,37	1448	0,33	CH C-O	Superficie exterior Suberina/cutina
	1375	0,39	1375	0,35	OH región fenólica y CH alifáticos	Lignina
	1318	0,37	1318	0,34	CH C-O	Superficie exterior Suberina/cutina
1305-1200	1236	0,40	1236	0,36	N-H C-N C-O	Amida 3ria Ester
1300-1000	1159	0,39	1159	0,36	C-O-C	Pectina
	1069	0,54	1069	0,49	C-O-C	Lignina
	1038	0,54	1038	0,49	C-O	Almidón
1000-800	827	0,07	823	0,07	C-H anillo	Piranosas
1000-700	764	0,09	764	0,08	C-H	Ácidos grasos y aldehídos
	719	0,09	-	-	C-H	Ácidos grasos y aldehídos

Tabla 3.6: Bandas obtenidas por FT-IR en *Nothofagus antarctica* después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación (R -, radiación reducida; R +, radiación total). Los datos de número de onda (cm⁻¹) y absorbancia (Abs) son promedios (n= 3). En negrita se muestran las diferencias entre tratamientos (pérdida de bandas). Para la asignación ver Coates, 2006 y Lammers et al, 2009.

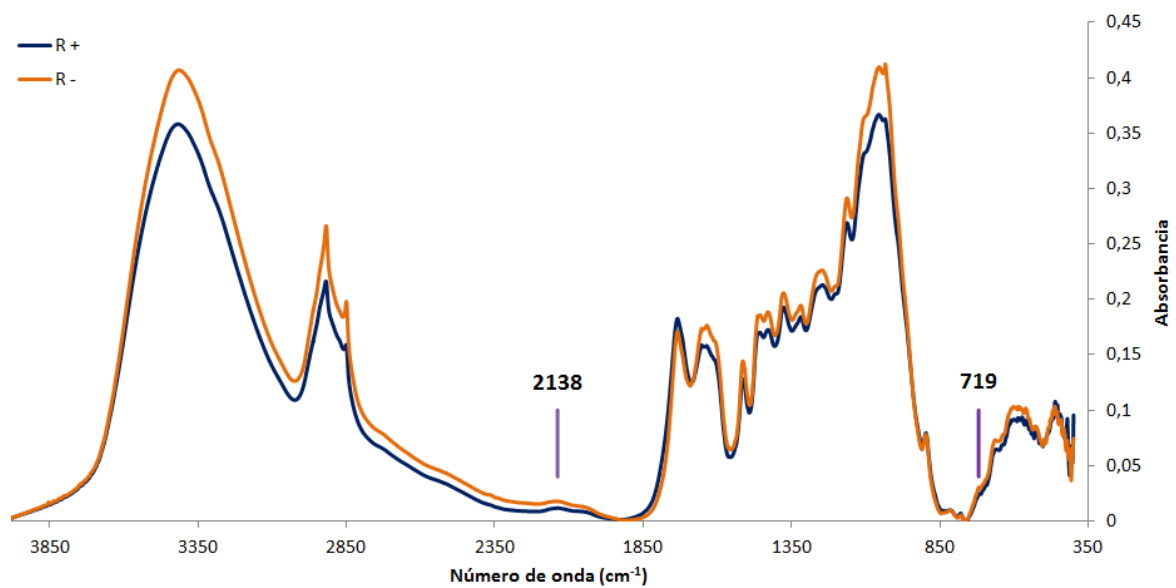


Figura 3.11: Espectro FT-IR de *Stipa speciosa* después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación (R -, radiación reducida; R +, radiación total).

<i>Stipa speciosa</i> (Pasto)						
Número de onda (cm ⁻¹)	R -		R +		Grupo/s Funcional/es	Asignación propuesta
	cm ⁻¹	Abs	cm ⁻¹	Abs		
3500-3300	3414	0,41	3417	0,36	O - H	polisacáridos/alcoholes
3000-2800	2918	0,27	2919	0,22	C - H	Alifáticos
	2850	0,20	2851	0,16	C - H	Alifáticos
2150-1990	2138	0,02	-	-	-NCS	Isotiocianato
1850-1590	1734	0,17	1734	0,18	C=O	Ester saturado de fosfolípidos, hemicelulosa y pectina
	1653	0,18	1653	0,16	Ester	
	1635	0,18	1636	0,16	Ester	
1514	1514	0,15	1514	0,13	Esqueleto aromático y CH	Lignina
1490-1300	1456	0,19	1456	0,17	CH C-O	Superficie exterior Suberina/cutina
	1429	0,19	1429	0,17	CH C-O	Superficie exterior Suberina/cutina
	1377	0,21	1376	0,19	OH región fenólica y CH alifáticos	Lignina
	1319	0,19	1318	0,18	CH C-O	Superficie exterior Suberina/cutina
1305-1200	1247	0,23	1245	0,21	N-H C-N C-O	Amida 3ria Ester
1300-1000	1163	0,29	1163	0,27	C-O-C	Pectina
	1054	0,41	1055	0,37	C-O-C	Lignina
	1034	0,41	1035	0,36	C-O	Almidón
1000-800	897	0,08	897	0,08	C-H anillo	Piranosas
1000-700	719	0,03	-	-	C-H	Ácidos grasos y aldehídos

Tabla 3.7: Bandas obtenidas por FT-IR en *Stipa speciosa* después de 30 días de exposición a los tratamientos de radiación (R -, radiación reducida; R +, radiación total). Los datos de número de onda (cm⁻¹) y absorbancia (Abs) son promedios (n= 3). En negrita se muestran las diferencias entre tratamientos (pérdida de bandas). Para la asignación ver Coates, 2006 y Lammers et al, 2009.

3.4. Discusión

En los últimos años varios estudios han sugerido que la radiación juega un papel importante en la degradación de la hojarasca y la emisión de COVs en ecosistemas áridos y semiáridos (Austin y Vivanco, 2006; Rutledge et al., 2010). En nuestro estudio se observaron pérdidas de C por la volatilización de compuestos carbonados por

fotodegradación (Tabla 3.4), como también cambios en la química de la hojarasca remanente (Tabla 3.4). Se estiman pérdidas de 40-105 Tg año⁻¹ por degradación abiótica de la hojarasca (Lee et al., 2012), aunque es pequeña, comparada con las otras emisiones de C, es de gran importancia para el ciclaje de C (Respiración del suelo es de aproximadamente 75 Pg C año⁻¹, la quema de combustibles fósiles es 5 Pg C año⁻¹, cambio en el uso del suelo es 1-2 Pg C año⁻¹, y la producción primaria bruta es 100 Pg C año⁻¹).

Las tres especies estudiadas mostraron un patrón diferente de emisión de compuestos volátiles, el cual varió considerablemente después de la fotodegradación (Tablas 3.1, 3.2 y 3.3). Estos resultados sumados a experimentos anteriores (Lee et al., 2012; McCalley y Sparks, 2009), apoyan la hipótesis de que la composición química de la hojarasca determina su susceptibilidad a la fotodegradación. Llevado al nivel de ecosistema, los cambios en la diversidad de especies generados por múltiples factores (alteración en régimen de disturbios, invasión de especies, cambio climático u otras alteraciones ambientales en general) podrían alterar la importancia de la fotodegradación en el proceso de pérdida de Carbono de los ecosistemas y por lo tanto en el balance neto de Carbono (Araujo y Austin, 2015).

Al observar más detalladamente los compuestos, encontramos algunos que están presentes en la planta verde como el hexanal y agarofuran. El hexanal es un típico compuesto de hojas verdes (Scala et al., 2013; ul Hassan et al., 2015) ubicuo en familias vegetales muy diferentes, y el agarofuran es un compuesto característico del género *Nothofagus* que está asociado con la atracción de afidos especialistas (Quiroz et al., 1999; Russell et al., 2004), por lo que parte de los compuestos que se encuentran en la hojas verdes permanecen en la hojas después de la senescencia.

Otros estudios han informado la alteración química de la lignina, después de la exposición a la radiación solar (Austin & Ballaré, 2010; Frouz et al., 2011) ya que la estructura de la molecular de lignina tiene numerosos sitios de absorción de la radiación y cuando estos sitios absorben la radiación, los enlaces químicos se excitan a niveles reactivos y alteran la composición química de la lignina (Austin y Ballaré, 2010; Müller et al., 2003). En este estudio se ha encontrado un aumento en la emisión de compuestos

como el benzaldehído y la acetofenona (figura 3.12), que podrían ser fotoproductos de la fotodegradación de la lignina. Azadfallah y colaboradores en el 2008 encontraron al benzaldehído como producto de fotodegradación de la lignina. (Azadfallah et al., 2008)

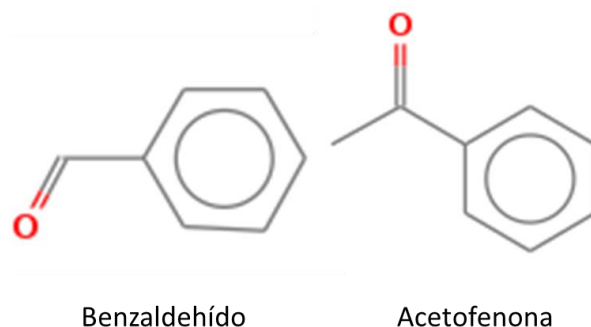


Figura 3.12: Posibles fotoproductos de la fotodegradación de la lignina.

Estos resultados sugieren una conexión directa entre la fotodegradación y los fotoproductos que están en la hojarasca. Si bien estos resultados son preliminares, ilustran la posibilidad de usar distintas tecnologías para identificar los efectos de las reacciones fotoquímicas que ocurren en la hojarasca debido a la exposición de la radiación solar. La espectroscopia infrarroja es un método preciso para detectar fluctuaciones en la composición fenólica y de polisacáridos (Calderón et al., 2006; Soong et al., 2014), sin embargo, nuestro análisis no detectaron grandes diferencias entre los diferentes tratamientos en la hojarasca. Si bien estos cambios son sutiles se podrían traducir en cambios importantes en la descomposición, ya que hay una facilitación al ataque microbiano (Austin et al., 2016; Foereid et al., 2010; Gallo et al., 2009). Además, los cambios observados en las emisiones podrían cambiar la composición y el funcionamiento de las comunidades microbianas (Asensio et al., 2012). Esto en su conjunto, podrían afectar el funcionamiento del ecosistema, y el ciclo de C. Es posible que con otras tecnologías como la Resonancia Magnética Nuclear permita la detección de pequeñas variaciones en la composición química que no fueron detectadas por FTIR y realizar estudios a campo para evaluar la magnitud de los efectos de los COVs de la hojarasca en los ciclos de C y N.

Capítulo 4: Efectos de la radiación solar acumulada sobre la descomposición de la hojarasca en ecosistemas terrestres

4.1. Introducción

Varios estudios han mostrado que la fotodegradación, aumenta la tasa de descomposición por exposición a la radiación solar. Por lo tanto, este proceso juega un papel clave en la degradación del material vegetal senescente con consecuencias sobre el ciclo de carbono (C) (Almagro et al., 2017; Day et al., 2007; Foereid et al., 2010; Foereid et al., 2018; Gaxiola y Armesto, 2015; Gliksman et al., 2017; Mayer et al., 2012; Vivanco y Austin, 2006). Existen evidencias que particularmente la lignina, la molécula vegetal más resistente a la descomposición microbiana, se ve afectada por la fotodegradación (Austin y Ballaré, 2010; Austin et al., 2016; Lin et al., 2015a). Como consecuencia de esto, podría favorecer la degradación de la hojarasca (Almagro et al., 2017; Austin et al., 2016; Foereid et al., 2010; Gliksman et al., 2017; Wang et al., 2015).

El mecanismo de fotodegradación de la lignina en la hojarasca es complejo, y poco conocido (Lin et al., 2015a). Se sabe que su estructura es capaz de absorber la radiación ultravioleta (UV) y visible (George et al., 2005) y que por acción de la fotodegradación aumenta su descomposición (Austin y Ballaré, 2010; King et al., 2012; Lin et al., 2015a; Lin et al., 2015b). Además de la lignina, la hojarasca está compuesta por celulosa y polisacáridos no celulósicos, entre otros compuestos; que varían su proporción según la especie de planta. Lo que resulta en que las distintas especies responden de manera diferencial a la fotodegradación (Austin et al., 2016).

La composición de la comunidad microbiana y su capacidad de producir enzimas también pueden regular la descomposición. Desde el punto de vista de los microorganismos la calidad de la hojarasca tiene que ver con la cantidad de C y nutrientes que obtienen en relación a lo invertido en enzimas, ya que su producción tiene un costo (Allison et al., 2007). Los microorganismos tienen que encontrar un balance entre la

energía necesaria para producir las enzimas y degradar los compuestos carbonados, considerando la disponibilidad del sustrato. La teoría de la economía plantea que la producción de enzimas por parte de los microorganismos sólo se produce en presencia de su sustrato a degradar, y que es inhibida en presencia de moléculas simples (Allison et al., 2007). Por lo tanto, los cambios químicos en la hojarasca debido a la fotodegradación podría afectar la producción de enzimas que la degraden (Baker et al., 2015; Marcy E. Gallo et al., 2009).

La fotodegradación ha sido evaluada en varios ecosistemas y con varias especies de plantas (Austin et al., 2016), pero ha sido muy poco explorada la importancia de la radiación acumulada (distintos tiempos de exposición). Hay pocos estudios que evalúan los efectos de la radiación acumulada en el tiempo (Mayer et al., 2012). Algunos hablan de las diferentes estaciones (seca y húmeda) o de la temperatura (Almagro et al., 2017; Gliksman et al., 2017), pero no de la exposición en sí misma. Por esto, el objetivo de este capítulo fue evaluar los efectos directos de la dosis de radiación acumulada sobre la hojarasca y la facilitación biótica. La hipótesis asociada fue que los cambios en la hojarasca dados por la fotodegradación tienen una relación positiva con la radiación acumulada. Con esto, se intentó entender el mecanismo de la fotodegradación y cómo afecta a la posterior descomposición.

4.2. Materiales y Métodos

Para evaluar la importancia de la radiación acumulada en la fotodegradación en el tiempo sobre el ciclaje de C, se realizó un experimento manipulativo, el cual constó con dos fases: (i) una evaluación del efecto de la radiación solar acumulada (fotodegradación directa) sobre la calidad de la hojarasca bajo dos tratamientos de radiación en ausencia de la biota del suelo; y (ii) la evaluación de la pérdida de masa a partir de la descomposición biótica posterior. De esta manera se separaron los efectos directos e indirectos de la

fotodegradación sobre la descomposición de la hojarasca y se cuantificó la importancia de la radiación acumulada.

4.2.1. Fase 1: Exposición a radiación solar

El experimento se instaló en el sitio de campo experimental del Instituto de Investigaciones Fisiológicas y Ecológicas Vinculadas a la Agricultura (IFEVA) UBA - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), en la Facultad de Agronomía de la Universidad de Buenos Aires (34 ° 36' S 58 ° 22' O) (Austin y Ballaré, 2010). El clima es templado y subhúmedo, con una temperatura promedio de 16.9 ° C y precipitación anual de 986 mm precipitaciones anuales.

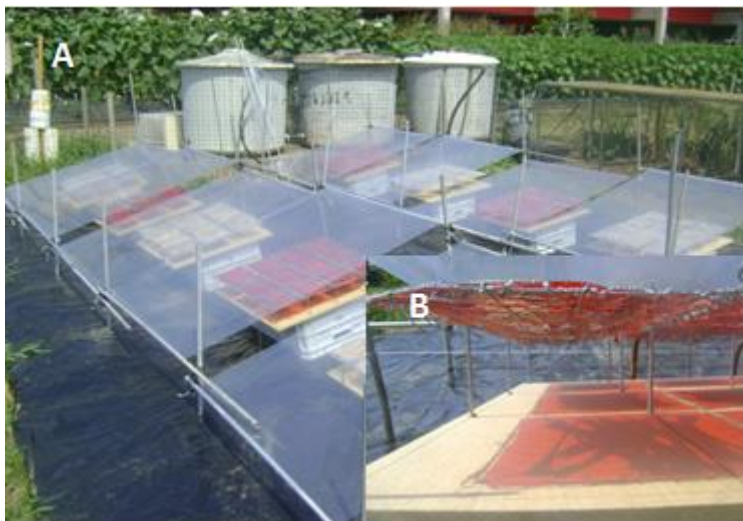


Figura 4.1: Ensayo manipulativo en el campo experimental del IFEVA. A) Techos de filtro con las rejitas. B) Muestra de las rejitas suspendidas en el aire.

Se colectó material recientemente senescente de tres especies [*Populus nigra* (álamo), *Zea mays* (maíz) y *Triticum aestivum* (trigo)]. El álamo fue colectado en Villa Meliquina (40° 26' S 71° 13' O). Ver Materiales y Métodos del Capítulo 5 para más detalle sobre el sitio. El trigo y el maíz fueron colectados dentro de los campos experimentales de la Facultad de Agronomía de la Universidad de Buenos Aires. Para el experimento se utilizaron hojas enteras (en el caso del maíz fueron cortadas posteriormente cada 15 cm

para poder ponerlas dentro de las “rejitas”), las cuales fueron guardadas en bolsas herméticas y refrigeradas hasta que se realizó el experimento. Además, fueron esterilizadas mediante radiación gamma (20.5 – 24.25 kGy) en el Centro Atómico Ezeiza (CAE). La esterilización se realizó para reducir al mínimo la actividad de los microorganismos durante el experimento.

Las “rejitas” consistieron en estructuras de 13.5 x 15.5 cm construidas en alambre tipo gallinero, que se colocaron suspendidas en el aire, sobre unas maderas (figura 4.1). Las cuales tenían entre 1.500 - 1.600 g de hojarasca y el filtro correspondiente al tratamiento de radiación (R + : > 290 nm y R - : > 550 nm). Las maderas con las rejitas fueron colocadas debajo de los techos, con una inclinación de 25 grados hacia el norte para maximizar la exposición a la radiación (figura 4.1). Se evaluó la transmisión de los filtros al inicio y al final del experimento utilizando una Espectrofotómetro UV-VIS (Shimadzu Scientific Instruments). Como precaución, todo el conjunto de filtros se cambió a mitad del ensayo, y para maximizar la exposición de la hojarasca, las rejitas se dieron vuelta cada 15 d (180°). Ver Materiales y Métodos del Capítulo 2 para más detalle de los techos, los filtros y su transmisión.

Se midió la temperatura de la hojarasca y la radiación debajo de los techos. Para la medición de la temperatura de la hojarasca se usó un termómetro infrarrojo (Fluke 63 IR Thermometer), se midió cada hora durante tres días no consecutivos. Mientras que la radiación se obtuvo de dos maneras, por un lado se midió directamente con un radiómetro (Skye SpectroSense2+) afuera y dentro de los techos, al mediodía, ya en ese momento son máximas y por el otro, se usaron los datos de radiación solar que provee la Estación meteorológica – FAUBA, con los cuales se correlacionaron los resultados.

El experimento se realizó durante los meses de enero a marzo 2015 (07/01/2015 al 26/03/2015). Cada 20 días se sacaron 5 rejitas al azar por cada especie y tratamiento. En total se hicieron 4 cosechas a lo largo del tiempo. Al final de la incubación, se pesaron y se separó 0.500 g para la segunda fase.

En la hojarasca al final de la fase 1 se midió pérdida de masa, materia orgánica, lignina, carbohidratos totales y carbohidratos lábiles (accesibilidad de C lábil para los

microorganismos). Además, como control para no confundir efectos con la temperatura, se realizó un ensayo paralelo en oscuridad, a distintas temperaturas (temperatura ambiente, 60°C y 100°C) y con las mismas especies. El ensayo duró el mismo tiempo que el experimento manipulativo a campo, pero sólo se realizó una cosecha, en la cual se midió materia orgánica, lignina, carbohidratos totales y carbohidratos lábiles.

4.2.2. Fase 2: Incubación biótica

En la segunda fase se midió la descomposición de la hojarasca que estuvo previamente expuesta a los tratamientos de radiación solar. Para esto se utilizaron bolsitas de descomposición de malla de fibra de vidrio (2mm x 2 mm) en las cuales se pusieron 0.500 g de la hojarasca separada en la primera fase (con exposición a la radiación solar creciente). Se incubaron las bolsitas en el campo experimental del IFEVA, y luego de 2 meses (junio - julio) en contacto con el suelo (figura 4.2), se retiraron. La incubación simultánea en un jardín común permite evaluar los efectos de la exposición a la radiación solar previa sobre la descomposición biótica. Para evitar efectos confundidos, de la fotodegradación, durante la incubación en el suelo se taparon las bolsitas con una media sombra. Al final de la incubación, la hojarasca se limpió cuidadosamente para eliminar cualquier residuo (suelo, hojas de otras especies, etc.). Posteriormente, se midió pérdida de masa, materia orgánica y actividad enzimática (betaglucosidasa, fenoloxidasa).



Figura 4.2: Segunda parte del ensayo manipulativo incubación de las bolsitas de descomposición.

4.2.3. Análisis de laboratorio

En la hojarasca se midieron características como el contenido gravimétrico de agua, materia orgánica, sacarificación, carbohidratos totales, lignina, hemicelulosa y celulosa y actividad enzimática ($n = 5$). Ver detalles metodológicos en 2.2.4 Características químicas y morfológicas de la hojarasca.

La actividad enzimática se evaluó mediante sustratos específicos para la β -glucosidasa (celulasa, degrada celulosa) y fenoloxidasa (oxidasa, oxidan polifenoles y lignina por lo que contribuyen a su degradación) (Allison et al., 2007). Se colocó 0.1 g de hojarasca en 10 ml de buffer acetato (50 mM, pH 5), de esta solución se tomaron alícuotas para medir cada actividad. Para la actividad β -glucosidasa se utilizó el sustrato β -glucosidasa *4-Nitrophenyl β -D glucoopyranoside* (N7006 Sigma-Aldrich®). Se tomó 1 ml (hojarasca más buffer) y se agregó 1 ml de sustrato (10mM). Se incubó durante 3 h a temperatura ambiente en un agitador orbital. Se realizaron dos tipos de controles, uno con hojarasca + buffer (50 mM buffer acetato, pH 5) y otro con sustrato + buffer; ambos controles se restaron a la muestra. Finalizada la incubación, se centrifugó, se tomó 1 ml, y se agregó 0.2 ml de NaOH (1 N) para terminar la reacción, y para que desarrolle color. Se diluyó la muestra en caso de que saturara la absorbancia (se registró el volumen exacto para posteriores cálculos). Finalmente se determinó la densidad óptica del producto de reacción, el p-nitrofenol, a 410 nm (Sinsabaugh et al., 1999). La actividad enzimática la expresamos como μmol de producto g de hojarasca $\text{seca}^{-1} \text{h}^{-1}$.

Para la actividad fenoloxidasa se utilizó el sustrato 3,4-Dihydroxy-L-phenylalanine (D9628 Sigma-Aldrich®) que al ser oxidado por la enzima desarrolla color. Se tomaron 2 ml (hojarasca más buffer) y se le agregó 1 ml de sustrato (12.5 mM). Se incubó durante 3 h a temperatura ambiente en un agitador orbital. Se realizaron dos tipos de controles arriba mencionados. Finalizada la incubación, se centrifugó, y se midió la absorbancia del producto de reacción a 460 nm (Allison et al., 2007). La actividad enzimática la expresamos como μmol de producto g de hojarasca $\text{seca}^{-1} \text{h}^{-1}$.

4.2.4. Análisis estadístico

Se evaluó la relación funcional entre el cambio de las variables de la hojarasca y la radiación acumulada, mediante regresiones lineales simples. En cada una de ellas, la radiación solar media del sitio fue incorporada como la variable fija o predictora y las variables de la hojarasca como variables dependientes. La bondad del ajuste del modelo se estimó mediante el método de cuadrados mínimos. El cambio fue:

$$\text{Cambio en } X_i = 100 * (X_{R+} - \bar{X}_R) / \bar{X}_R$$

X_i : variable en la cosecha i , X_{R+} : valor de la variable en la cosecha i con el tratamiento de radiación total, \bar{X}_R : valor promedio de la variable en la cosecha i con el tratamiento de radiación reducida, i : puede ser 1 a 4 (cuatro cosechas realizadas). Las variables pueden ser: pérdida de masa por descomposición biótica y abiótica, sacarificación, lignina y actividad enzimática.

En todos los análisis estadísticos fijamos un nivel de significancia de 5 %, y se transformaron los datos en caso de no cumplir los supuestos, se realizaron pruebas de t o análisis de la varianza (ANOVA), según correspondía y cuando las diferencias fueron significativas se realizaron comparaciones a posteriori con el test de Tukey. Se utilizó para estos análisis el programa INFOSTAT/Profesional (versión 1.1 Universidad Nacional de Córdoba, Estadística y Diseño, F.C.A.).

4.3. Resultados

4.3.1. Evaluación del efecto de la radiación solar acumulada (fotodegradación directa) sobre la calidad de la hojarasca.

La hojarasca esterilizada de las tres especies fue expuesta a dos tratamientos de atenuación de la radiación solar en ausencia de la biota del suelo, con intensidad creciente de exposición a la radiación solar (radiación acumulada). Cuando se consideran las tres especies juntas observamos que la radiación solar afectó lineal y positivamente el cambio de la pérdida de masa por fotodegradación directa, es decir sin intervención de los

microorganismos (figura 4.3 y Tabla 4.5, tabla ver anexo) y en el cambio en la sacarificación (figura 4.4 y Tabla 4.5, tabla ver anexo), mientras que para el cambio en la lignina fueron lineales y negativos (figura 4.5 y Tabla 4.5, tabla ver anexo). Las tres especies responden de manera distinta a la radiación acumulada. Pero en general, se observa la misma respuesta un aumento en la pérdida de masa por fotodegradación directa, un aumento en la sacarificación y una disminución en el % de lignina a la radiación acumulada.

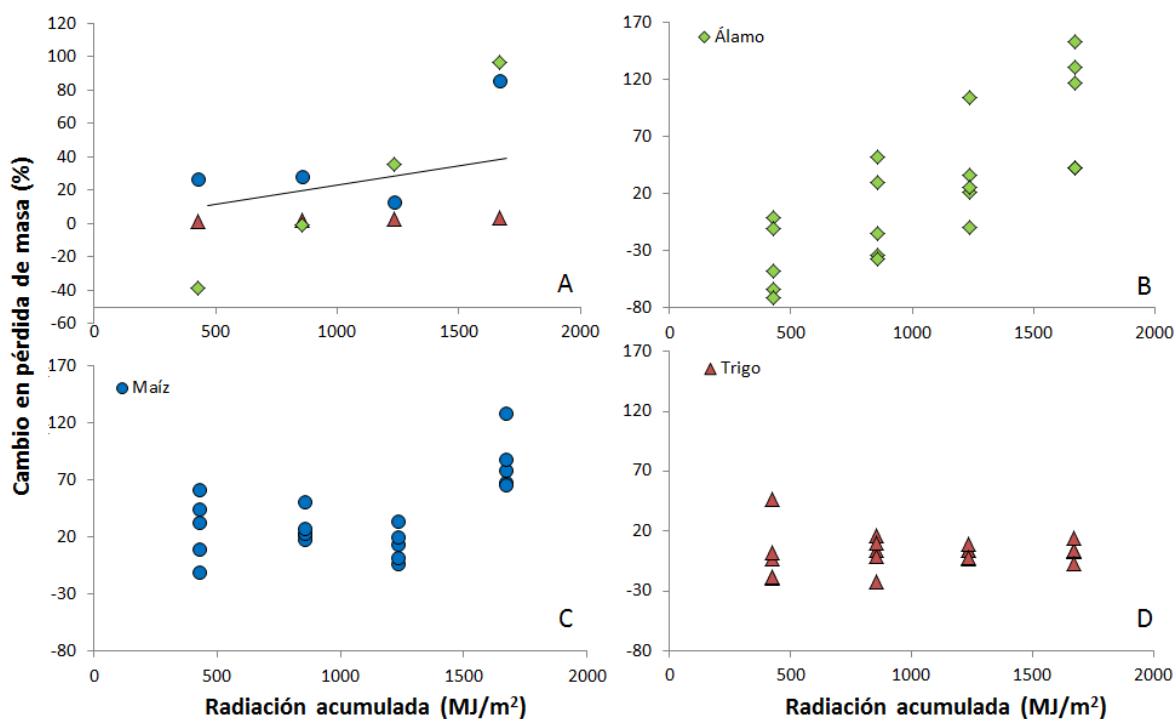


Figura 4.3: El aumento en la radiación acumulada aumenta la pérdida de masa por fotodegradación directa.

A) Relación entre el cambio en la pérdida de masa por fotodegradación directa y la radiación acumulada para las tres especies $y = -12.06 + 0.03R$, $r^2 = 0.32$, $p = 0.0156$. Cada símbolo representa el promedio de cada especie. Y = cambio en la pérdida de masa por fotodegradación directa; R = radiación acumulada. Diagrama de dispersión del cambio en la pérdida de masa por fotodegradación directa en función de la radiación ambiental acumulada en B) álamo, C) maíz, y D) trigo. En A se muestran promedios, para álamo, maíz y trigo los puntos representan las unidades experimentales (n=5).

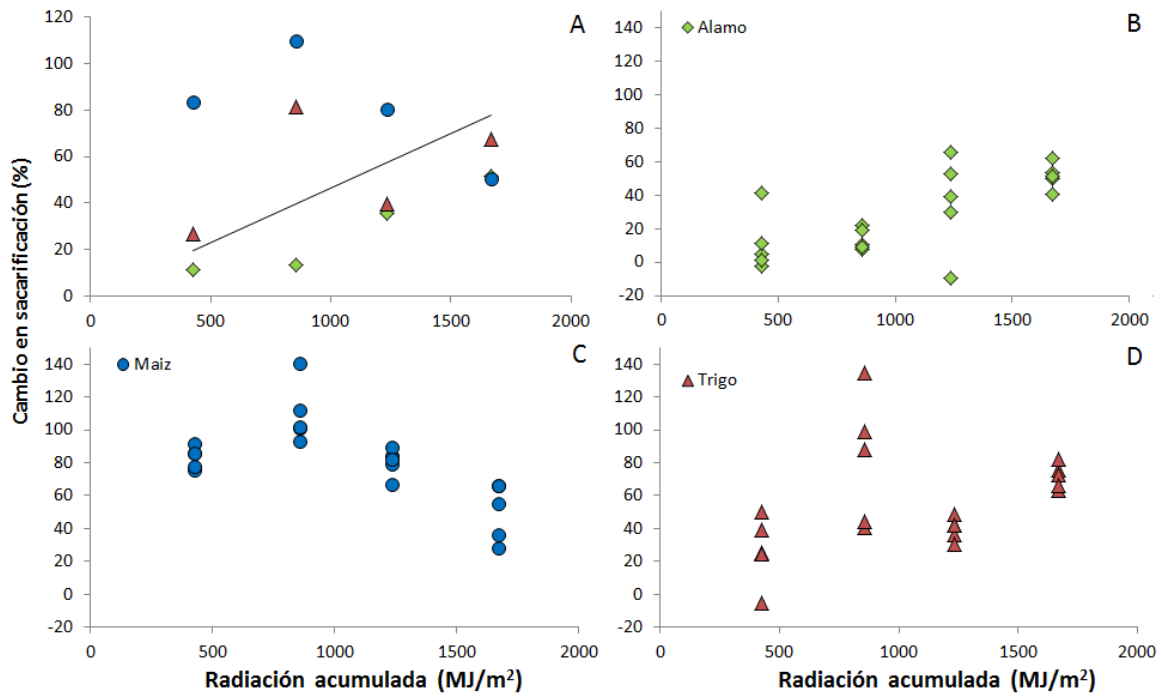


Figura 4.4: El aumento en la radiación acumulada aumenta la sacarificación (liberación de carbohidratos lábiles). A) Relación entre el cambio en la sacarificación y la radiación acumulada para las tres especies y = $17.94 + 0.03R$, r^2 aj 0.22, $p = 0.0452$. Cada símbolo representa el promedio de cada especie. Y = cambio en la sacarificación; R = radiación acumulada. Diagrama de dispersión del cambio en la sacarificación en función de la radiación acumulada para B) álamo, C) maíz y D) trigo. En A se muestran promedios, para álamo, maíz y trigo los puntos representan las unidades experimentales (n=5).

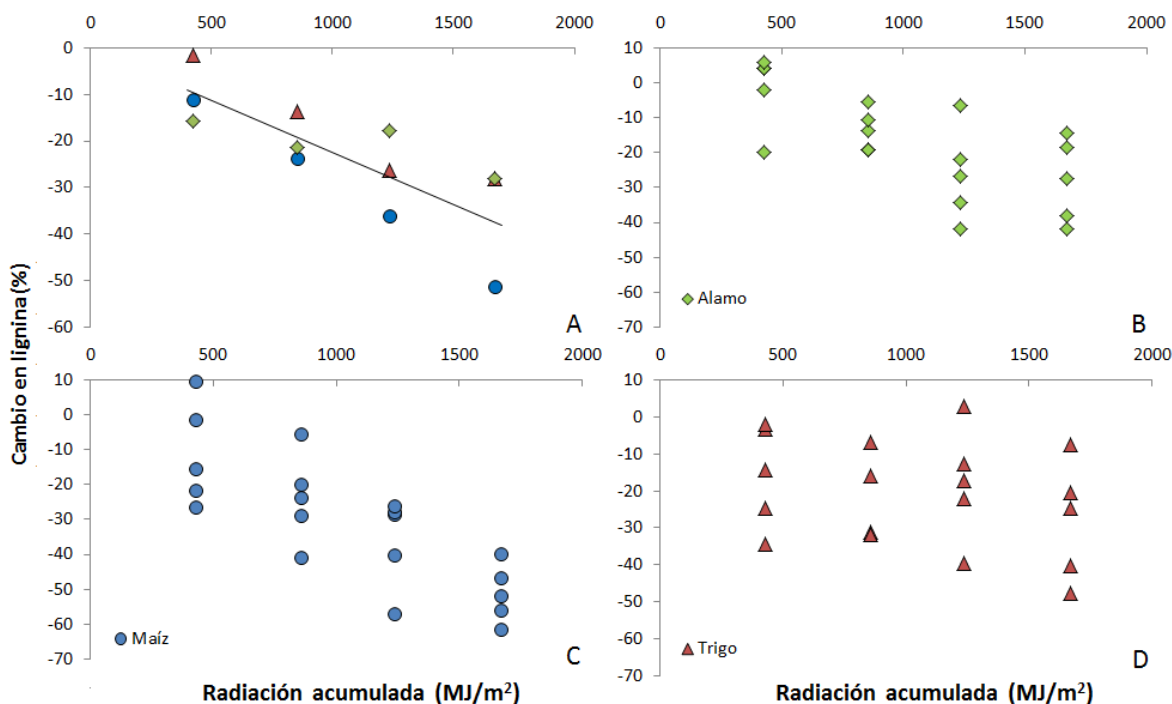


Figura 4.5: El aumento en la radiación acumulada disminuye el cambio en la concentración de lignina. A) Relación entre el cambio en el cambio en lignina y la radiación acumulada para las tres especies. $y = 0.25 - 0.02R$, r^2 aj 0.75, $p < 0.0001$. Cada símbolo representa el promedio de cada especie. Y = cambio en lignina; R = radiación acumulada. Diagrama de dispersión del cambio en lignina en función de la radiación acumulada para B) álamo, C) maíz y D) trigo. En A se muestran promedios, para álamo, maíz y trigo los puntos representan las unidades experimentales ($n=5$).

4.3.2. Evaluación de la pérdida de masa a partir de la descomposición biótica posterior

La radiación solar afectó lineal y positivamente el cambio en la pérdida de masa (fotofacilitación), descomposición con intervención de la biota descomponedora (figura 4.6 y Tabla 4.6) y el cambio en la actividad B-glucosidasa (figura 4.7 y Tabla 4.6), aunque no tuvo efecto sobre la actividad fenoloxidasa (datos no mostrados). Si bien, las especies responden de manera distinta a la radiación acumulada, se observa la misma respuesta un aumento en la descomposición y un aumento en la actividad B-glucosidasa de los microorganismos asociados a la hojarasca. Esta diferencia se observa en una exposición breve a la radiación solar (primera fecha, 426,4 MJ/m² a los 20 d), ya que afecta significativamente la descomposición de la hojarasca.

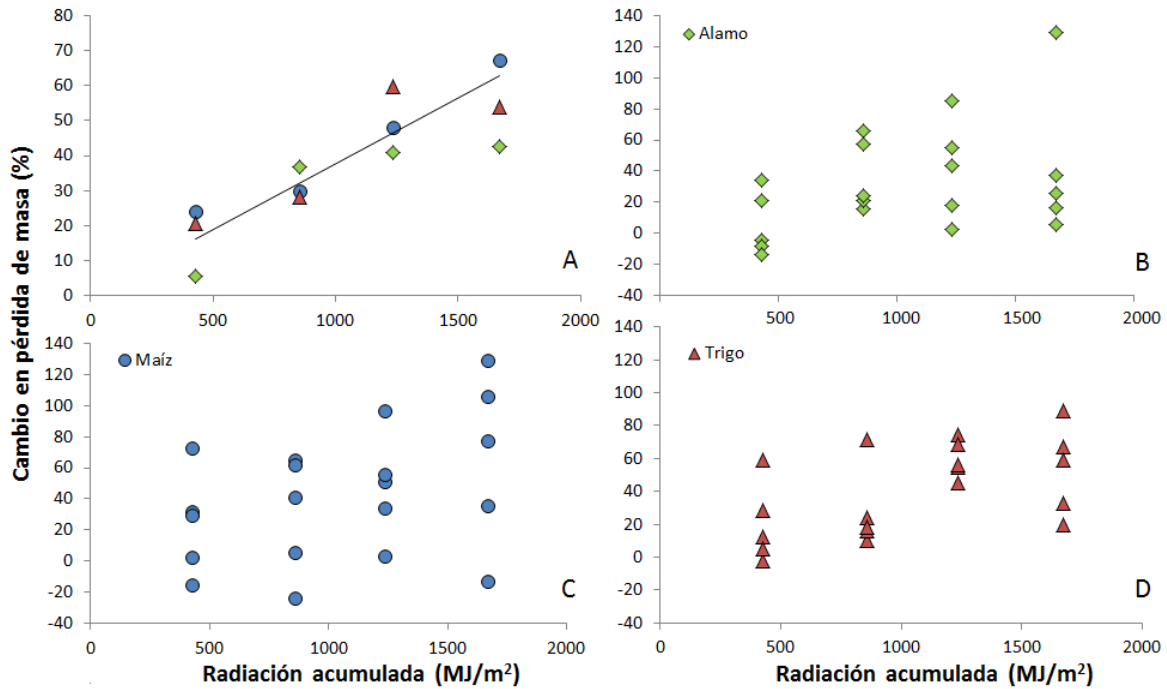


Figura 4.6: El aumento en la radiación acumulada aumenta la pérdida de masa (fotofacilitación). A) Relación entre el cambio en el cambio en la pérdida de masa por fotofacilitación y la radiación acumulada $y = 1.92 + 0.03R$, r^2 aj 0.86, $p < 0.0001$. Cada símbolo representa el promedio de cada especie. Y = cambio en la pérdida de masa por fotofacilitación; R = radiación acumulada. Diagrama de dispersión del cambio en la pérdida de masa por fotofacilitación por la radiación acumulada en B) álamo, C) maíz, y D) trigo. En A se muestran promedios, para álamo, maíz y trigo los puntos representan las unidades experimentales ($n=5$).

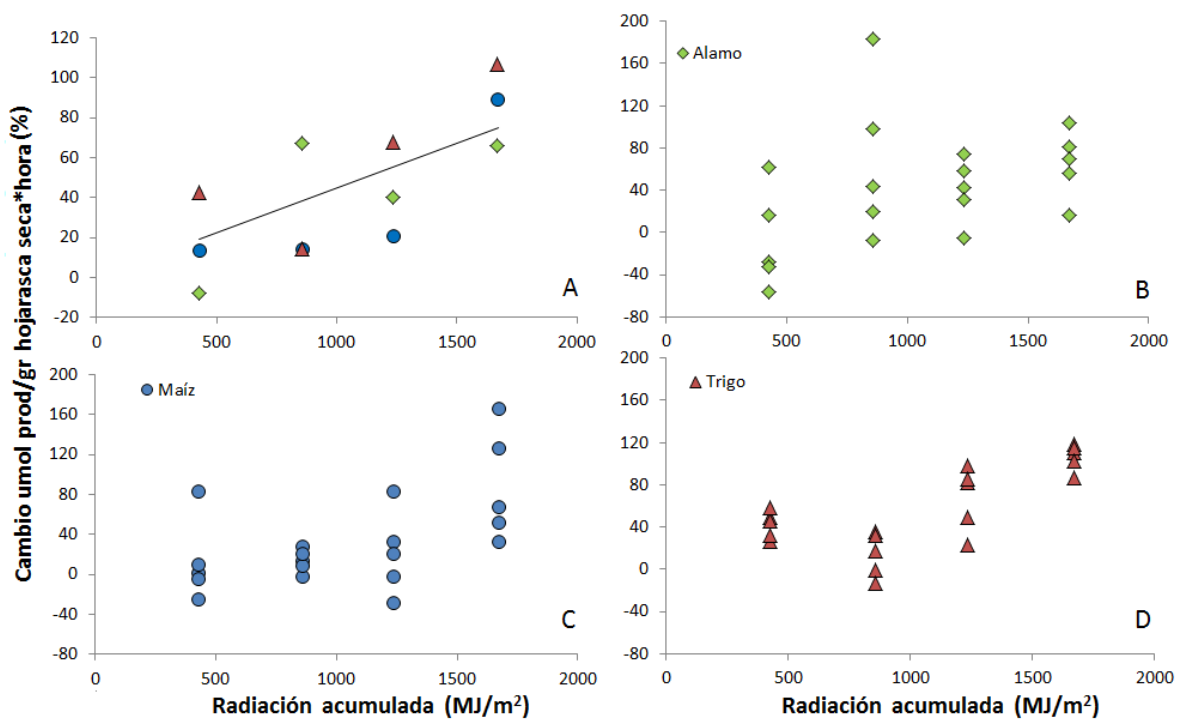


Figura 4.7: El aumento en la radiación acumulada aumenta la actividad B-glucosidasa en la hojarasca en descomposición biótica. A) Relación entre la actividad B-glucosidasa y la radiación acumulada $y = -5.02 + 0.05R$, r^2 aj 0.64, $p = 0.0002$. Cada símbolo representa el promedio de cada especie. Y = Cambio en la actividad B-glucosidasa; R = radiación acumulada. Diagrama de dispersión del cambio en la actividad B-glucosidasa por la radiación acumulada en B) álamo, C) maíz, y D) trigo. En A se muestran promedios, para álamo, maíz y trigo los puntos representan las unidades experimentales ($n=5$).

Al comparar la química de la hojarasca entre los iniciales (no estuvieron expuestos afuera) y el tratamiento de radiación reducida ($R -$) en la última cosecha ($1670,0\text{MJ/m}^2$ a los 80 d de exposición), en general, no se observan cambios (Tabla 4.1).

	Álamo			Maíz			Trigo		
	I	R -	R +	I	R -	R +	I	R -	R +
MO	0,79±0,01 ^a	0,81±0,01 ^a	0,79±0,01 ^a	0,82±0,03 ^a	0,83±0,01 ^a	0,81±0,01 ^a	0,76±0,02 ^a	0,75±0,01 ^a	0,73±0,01 ^a
CS	90±9,0 ^a	108±1,8 ^a	164±3,8 ^b	131±6,1 ^a	205±13,1 ^b	309±16,1 ^c	171±6,5 ^a	209±19,0 ^a	286±5,6 ^b
L	18,7±0,6 ^b	20,2±0,7 ^b	14,5±1,1 ^a	5,1±0,2 ^b	6,4±0,5 ^b	3,1±0,2 ^a	7,3±0,6 ^b	6,9±0,4 ^b	5,0±0,5 ^a
CT	283±5,1 ^a	291±6,1 ^a	278±5,8 ^a	327±7,4 ^a	329±7,5 ^a	330±9,3 ^a	310±12,5 ^a	305±8,8 ^a	309±7,5 ^a

Tabla 4.1: Efecto de la radiación sobre la química de la hojarasca. Valores Iniciales (I) vs última cosecha en ambos tratamientos de radiación (R- y R+) en MO (materia orgánica), CS (sacarificación), L (lignina) y CT (carbohidratos totales). Letras distintas indican diferencias significativas ANOVA ($p < 0.05$). Se muestra la media ($n = 5$) y el error estándar.

Al evaluar la temperatura de la hojarasca encontramos diferencias significativas entre los tratamientos de radiación (Tabla 4.2). Si se observan por horario, se encontraron mayores temperaturas bajo el tratamiento R -, entre las 13:30 - 14:30 h. A pesar de esto, se observa que las diferencias entre los tratamientos son cercanas a 5 °C, y que todas las temperaturas no superan los 60 °C. En el ensayo control, se encontraron sólo cambios significativos en los carbohidratos totales en álamo bajo el tratamiento de 100 °C (Tabla 4.3). En las otras especies, se observan tendencias, se encontró menor sacarificación con el aumento de la temperatura, resultado contrario al obtenido previamente por fotodegradación (Tabla 4.3).

T (°C)	16/01/2015		13/02/2015		06/03/2015	
Hora	R -	R +	R -	R +	R -	R +
10:30	28,1±0,1 ^a	28,9±0,2 ^a	44,5±0,6 ^a	41,8±0,5 ^a	40,6±0,9 ^a	38,0±0,5 ^a
11:30	28,4±0,2 ^a	30,3±0,3 ^a	46,7±1,8 ^a	44,1±1,0 ^a	44,7±0,6 ^a	47,2±0,8 ^a
12:30	32,9±1,0 ^a	31,7±0,3 ^a	27,0±0,4 ^a	26,5±0,3 ^a	52,5±0,8 ^a	46,6±0,6 ^a
13:30	31,6±0,1 ^b	30,3±0,2 ^a	42,1±0,8 ^a	44,4±0,6 ^a	51,7±0,3 ^b	47,7±0,4 ^a
14:30	46,7±1,7 ^a	46,4±0,9 ^a	41,6±1,0 ^a	39,1±0,4 ^a	50,1±0,8 ^b	44,5±0,5 ^a
15:30	51,9±1,2 ^a	46,7±0,9 ^a	42,4±0,8 ^a	43,6±0,8 ^a	44,5±0,9 ^a	44,9±1,4 ^a
16:30	38,9±1,2 ^a	35,5±1,3 ^a	38,8±1,1 ^a	39,3±0,9 ^a	39,3±0,6 ^a	40,3±0,4 ^a
17:30	32,3±0,2 ^a	30,3±0,2 ^a	30,1±0,4 ^a	29,9±0,7 ^a	36,0±0,4 ^a	36,0±0,5 ^a

Tabla 4.2: Temperatura diaria de la hojarasca en ambos tratamientos de radiación solar. Letras distintas indican diferencias significativas ANOVA ($p < 0.05$). Se muestra la media ($n = 5$) y el error estándar.

	Álamo			Maíz			Trigo		
	TA	60°C	100°C	TA	60°C	100°C	TA	60°C	100°C
MO	0,78±0,01 ^a	0,79±0,01 ^a	0,81±0,01 ^a	0,80±0,02 ^a	0,83±0,01 ^a	0,81±0,02 ^a	0,71±0,01 ^a	0,71±0,01 ^a	0,71±0,02 ^a
CS	138±6,1 ^a	135±4,8 ^a	141±2,7 ^a	156±19,6 ^a	171±8,6 ^a	141±24,8 ^a	146±4,9 ^a	125±3,6 ^a	120±9,9 ^a
L	20,1±2,6 ^a	17,7±1,3 ^a	15,8±0,1 ^a	5,6±0,1 ^a	4,8±0,2 ^a	4,9±0,2 ^a	6,4±0,6 ^a	6,3±0,2 ^a	5,7±0,2 ^a
CT	298±15,8 ^b	282±2,0 ^b	254±1,8 ^a	327±25,0 ^a	334±3,1 ^a	334±5,9 ^a	283±13,2 ^a	278±8,2 ^a	288±3,0 ^a

Tabla 4.3: Efectos de la temperatura sobre la química de la hojarasca. Medimos MO (materia orgánica), CS (sacarificación), L (lignina) y CT (carbohidratos totales). Letras distintas indican diferencias significativas ANOVA ($p < 0.05$). Se muestra la media ($n = 3$) y el error estándar.

4.4. Discusión

Cada vez más es más claro que la radiación solar puede tener efectos importantes en el ciclaje de carbono en los ecosistemas terrestres (Austin et al., 2016). En nuestro estudio observamos pérdidas de C abióticas (Tabla 4.1), cambios en la química de la

hojarasca remanente (Tabla 4.1) y fotofacilitación de la descomposición (figura 4.6), al igual que numerosos estudios (Austin et al., 2016). Pero, lo que es novedoso de este trabajo, son las respuestas de fotofacilitación que parecen ser una función directa y lineal de la dosis de radiación solar acumulada que llega a la hojarasca.

Cuanto mayor es la radiación acumulada recibida por la hojarasca, mayor es la respuesta en términos de la fotofacilitación, el efecto sobre la degradación de la lignina y sobre el aumento en la sacarificación. Se observó que el aumento en la radiación acumulada, acompañó no sólo la disminución del contenido de lignina (figura 4.5), sino que también el aumento de la sacarificación (figura 4.4). Ambas variables podrían estar relacionadas con el aumento de la actividad de los microorganismos y en consecuencia, la descomposición de la hojarasca. El aumento de la actividad β -glucosidasa de la biota asociada a la hojarasca (Figura 4.7); podría sugerir que la producción de estas enzimas se encuentra directamente limitada por C lábil (Gonzalez-Polo y Austin, 2009). Este patrón representa un mecanismo importante a través del cual la radiación solar podría aumentar la exposición de los compuestos de la hojarasca a las enzimas extracelulares y aumentar la biodegradabilidad de la hojarasca (es decir, fotofacilitación) (Austin et al., 2016; Baker et al., 2015; Bornman et al., 2015; Foereid et al., 2010; Lin et al., 2015b; Wang et al., 2015). Estos resultados sugieren que la fotodegradación tiene también efectos sobre la biota, y que la degradación de la lignina es un importante intermediario mediante el cual la radiación incrementa la degradabilidad de la hojarasca. Por último, estos cambios observados se deben a la fotodegradación, y no a la degradación térmica (Tabla 4.3).

Es importante también extender la importancia de la fotodegradación a otros ecosistemas terrestres, como los agroecosistemas y forestaciones, entre otros, ya que se modifican la estructura y funcionamiento del ecosistema (Robinson y Sutherland, 2002), donde se observan reestructuraciones de las comunidades, con reducción o sustitución de especies dominantes y la invasión de especies (Ghersa et al., 2002). Este cambio en las especies, es un cambio en la calidad de la hojarasca, y conlleva un cambio en la respuesta en la fotodegradación (Austin et al., 2016), lo que podría tener una respuesta sobre el suelo, pero se ha estudiado poco (Mayer et al., 2012).

La disminución en el contenido de lignina es una característica buscada, por ejemplo en la producción de biocombustibles. Para su producción, se deben superar obstáculos para alcanzar una viabilidad económica. Para esto, hay muchos trabajos biotecnológicos que han buscado estrategias para alterar la composición de la pared vegetal (Loqué et al., 2015). Un ejemplo, de ingeniería genética exitoso permitió reducir el contenido de lignina en más del 20% sin comprometer el crecimiento de la planta (Yang et al., 2013). Sin embargo, en nuestro estudio observamos una disminución de la lignina de casi el 20% en los primeros 20 días, sólo con la exposición a la radiación solar (figura 4.5). En el futuro, sería interesante seguir con esta línea para ver el rendimiento del tratamiento de radiación solar para la producción de biocombustibles.

Todavía quedan muchas preguntas sobre la importancia de la fotodegradación y la elucidación del mecanismo de fotofacilitación de la descomposición. Se sabe que en la fotodegradación hay una ruptura parcial de la lignina (Lin et al., 2015a), y que hay un aumento en la disponibilidad de carbohidratos lábiles para los microorganismos, pero esto no responde del todo a los cambios en la lignina, seguramente hay otras cosas que están ocurriendo y que todavía no se conocen. Por lo tanto, hay que seguir buscando como la fotodegradación afecta la química de la hojarasca (deseccación, cambia la hidrofobicidad de la lignina, temperatura, fotoproductos volátiles y no volátiles, etc.), que aclaren el aumento en la descomposición.

4.5. Anexo

Datos originales

		Álamo		Maíz		Trigo	
		R -	R +	R -	R +	R -	R +
Pérdida de masa por fotodegradación Directa (%)	1ra	6,2±1,2	3,8±0,9	5,5±1,8	10,2±0,6	2,4±0,2	2,5±0,3
	2da	7,1±1,6	7,1±1,3	9,1±2,1	11,7±0,5	3,2±0,3	3,2±0,2
	3ra	6,2±1,2	8,4±1,2	11,9±2,5	13,5±0,8	3,2±0,1	3,3±0,1
	4ta	4,6±1,4	9,1±1,1	15,0±1,7	19,1±1,9	4,1±0,1	4,2±0,1
Carbohidratos lábilés	1ra	91±3,3	102±7,1	104±4,2	191±3,1	192±17,3	243±17,8
	2da	110±8,0	125±3,1	106±26,5	221±8,7	93±17,5	187±18,2
	3ra	89±6,4	121±11,4	148±7,9	268±5,7	214±11,3	290±6,4
	4ta	108±1,8	164±3,8	205±13,1	309±16,1	171±6,5	286±5,6
Lignina	1ra	19,5±0,8	19,2±0,9	5,8±0,3	5,2±0,4	5,8±0,2	4,9±0,4
	2da	20,1±0,7	17,4±0,5	6,8±0,6	5,2±0,4	7,0±0,5	6,2±0,8
	3ra	19,6±1,2	14,4±1,2	6,4±0,4	4,1±0,4	5,6±0,4	4,7±0,4
	4ta	20,2±0,7	14,5±1,1	6,4±0,5	3,1±0,2	6,9±0,4	5,0±0,5

Tabla 4.4: Mediciones hojarasca post cosecha en ambos tratamientos de radiación en pérdida de masa, carbohidratos lábilés y lignina. Se muestra la media (n = 5) y el error estándar.

		Álamo		Maíz		Trigo	
		R -	R +	R -	R +	R -	R +
Pérdida de masa - Fotofacilitación (%)	1ra	19,2±1,1	20,3±1,8	16,1±1,0	20,0±2,4	17,3±1,2	20,9±1,9
	2da	17,8±1,5	24,3±1,8	15,2±0,6	19,8±2,6	19,3±1,5	24,8±2,2
	3ra	17,5±4,0	20,0±2,0	16,9±1,0	25,0±2,6	16,8±1,1	26,8±0,9
	4ta	20,8±1,4	27,9±4,4	17,4±0,7	29,1±4,4	16,8±0,8	25,8±2,1
Actividad Beta	1ra	2,4±0,24	2,2±0,50	9,2±1,85	10,5±1,70	8,1±0,42	11,6±0,46
	2da	4,1±0,86	6,9±1,38	9,7±1,45	11,1±0,49	14,8±1,90	17,0±1,39
	3ra	5,8±1,44	8,1±0,78	11,7±0,63	14,2±2,19	11,1±0,98	18,6±1,53
	4ta	4,1±0,91	6,8±0,60	7,6±0,59	14,4±1,88	6,5±0,72	13,5±0,38
Actividad Fenol	1ra	0,06±0,02	0,03±0,01	0,17±0,06	0,13±0,02	0,11±0,02	0,07±0,02
	2da	0,03±0,01	0,04±0,01	0,10±0,02	0,14±0,03	0,09±0,01	0,09±0,01
	3ra	0,06±0,01	0,03±0,01	0,16±0,04	0,15±0,04	0,10±0,02	0,07±0,02
	4ta	0,06±0,01	0,05±0,01	0,09±0,02	0,13±0,01	0,12±0,02	0,12±0,01

Tabla 4.5: Mediciones en la hojarasca post cosecha en de las bolsitas de descomposición en ambos tratamientos de radiación: Pérdida de masa, actividad beta-glucosidasa y actividad fenoloxidasa. Se muestra la media (n = 5) y el error estándar.

Se observó una reducción del 10% del uvA, uvB y PAR por el techo de filtro utilizado para el experimento. Además, de una diferencia del 65% de radiación entre los tratamientos para el PAR y casi del 95% para el uvA y uvB.

23/01/2015	uvA (watt)	uvB (watt)	PAR (umol)
Afuera	25,73±2,81 ^a	2,16±0,04 ^b	2130,6±26,48 ^b
Techo	26,74±1,36 ^a	1,83±0,05 ^a	1911,0±29,34 ^a
Techo + filtro R -	1,35±0,30 ^a	0,26±0,14 ^a	550,4±29,84 ^a
Techo + filtro R +	19,59±1,74 ^b	1,39±0,15 ^b	1540,4±106,5 ^b
10/02/2015			
Afuera	30,68±2,34 ^a	2,15±0,03 ^b	2288,0±23,9 ^b
Techo	27,06±2,18 ^a	1,87±0,02 ^a	2081,8±22,0 ^a
Techo + filtro R -	1,10±0,25 ^a	0,08±0,01 ^a	509,8±25,1 ^a
Techo + filtro R +	16,76±0,43 ^b	1,14±0,03 ^b	1438,2±41,9 ^b

Tabla 4.6: Radiación medida en el campo durante el experimento. Evaluación de la radiación fuera y dentro de los techos uvA $p = 0.7363$, uvB $p < 0.0001$ y PAR $p < 0.0001$. Evaluación de los filtros utilizados para los tratamientos de atenuación de la radiación uvA $p < 0.0001$, uvB $p = 0.0006$ y PAR $p < 0.0001$. Letras distintas indican diferencias significativas ANOVA ($p < 0.05$). Se muestra la media ($n = 5$) y el error estándar

Capítulo 5: Consecuencias ecosistémicas de la fotodegradación en un ecosistema semiárido de la Patagonia

5.1. Introducción

La descomposición de la hojarasca es quizás uno de los controles más estudiados sobre la dinámica de la materia orgánica del suelo y sobre el ciclo de nutrientes (Amin et al., 2014; Bertrand et al., 2006; Lin et al., 2015a; Melillo et al., 1982). Sin embargo, los modelos basados en la química de la hojarasca y el clima tienden a subestimar las tasas de descomposición en los ecosistemas áridos y semiáridos (Adair et al., 2008; Parton et al., 2007). Estas discrepancias se pueden explicar en parte por la fotodegradación que contribuye a la descomposición de la materia orgánica (King et al., 2012). La fotodegradación juega un papel central en la degradación de la hojarasca en ecosistemas, donde la disponibilidad de humedad limita la actividad microbiana y la exposición solar es alta (Brandt et al., 2007; Day et al., 2007; Gallo et al., 2006; Parton et al., 2007; Vivanco y Austin, 2006).

La fotodegradación descompone directamente la hojarasca de las plantas y libera gases como CO_2 , CO y CH_4 (Brandt et al., 2009; Lee et al., 2012; Schade y Crutzen, 1999). También, afecta la química de la hojarasca y esta resulta más vulnerable a la descomposición microbiana (Austin et al., 2016; Foereid et al., 2010; Frouz et al., 2011; Lin et al., 2015; Wang et al., 2015). Los estudios de campo han demostrado que la radiación solar acelera la descomposición de la hojarasca (Austin y Vivanco, 2006; Henry et al., 2008; Mayer et al., 2012; Parton et al., 2007). Además, la composición de la comunidad microbiana también podría ser afectada por la fotodegradación (Gehrke et al., 1995; Pancotto et al., 2003).

El almacenamiento de carbono en los suelos tiende a concentrarse en los horizontes superiores del suelo mineral que probablemente están más expuestos a la radiación solar. Recientemente, se ha sugerido que la fotodegradación influye en el

recambio de materia orgánica del suelo superficial (Mayer et al., 2012). Por ejemplo, Feng et al., 2011 encontraron que la fotodegradación aumenta la solubilidad de la materia orgánica del suelo y que contribuye a la pérdida de C a través de la lixiviación. Además, la hojarasca que también absorbe parte de la radiación, podría estar interactuando con lo que ocurre en el suelo superficial. Los cambios en la relación suelo superficial - hojarasca en el contexto de la fotodegradación no se han abordado explícitamente en los estudios de descomposición. Además, nuestra comprensión de los mecanismos químicos que subyacen a la fotodegradación aún es incompleta.

El objetivo de este capítulo fue evaluar los efectos indirectos de la fotodegradación en el suelo superficial a través de la facilitación de la descomposición de la hojarasca. La hipótesis asociada es que el aumento en la sacarificación de la hojarasca, por la fotodegradación, tiene efectos sobre la actividad de los microorganismos en el suelo superficial. Se espera que aumente la actividad de los microorganismos en el suelo superficial al estar más disponibles los carbohidratos lábiles de la hojarasca, luego de la fotodegradación.

5.2. Materiales y métodos

Para evaluar la importancia de los efectos indirectos de la fotodegradación sobre el ciclaje de C en el campo, se realizó un experimento manipulativo, en el cual se separó en espacio y tiempo los efectos directos e indirectos de la fotodegradación para evaluar (i) efectos indirectos de la fotofacilitación; y (ii) los efectos sobre el suelo.

El sitio de estudio, fue un bosque natural abierto en Villa Meliquina (40° 26' S 71° 13' O), a 40 km de la ciudad de San Martín de los Andes en la provincia de Neuquén, Argentina. Villa Meliquina representa una transición climática entre los bosques templados andinos y la estepa arbustiva, y la vegetación natural tiene representantes arbóreos dominantes (*Nothofagus antarctica*) y arbustos (*Mulinum spinosum*) y pastos

comunes de la vegetación esteparia (*Bromus pictus*, *Poa ligularis*, *Stipa speciosa*). Además, más de 4800 ha de Villa Meliquina han sido plantadas con un pino exótico (*Pinus ponderosa*) (Licata et al., 2008), como también se puede encontrar álamo (*Populus nigra*), una especie implantada que se utiliza en las estancias como corta viento; a pesar de esto la vegetación nativa permanece. La precipitación anual promedio para el área es de 1100 mm, y es estacional, con > 70% de la precipitación anual en los meses de invierno y un período prolongado de sequía de verano (Araujo y Austin, 2015; Berenstecher et al., 2017; Hess y Austin, 2014).

Para el experimento se expuso hojarasca a dos tratamientos de atenuación de la radiación solar durante la primavera-verano en el campo experimental del IFEVA, UBA - CONICET, en la Facultad de Agronomía de la Universidad de Buenos Aires (34 ° 36' S 58 ° 22' O) (Austin y Ballaré, 2010). Para esto, se colectó material recientemente senescente de dos especies *Stipa speciosa* (pasto) y *Zea mays* (maíz). El pasto se colectó en Villa Meliquina, mientras que el maíz, de los campos experimentales de la Facultad de Agronomía de la Universidad de Buenos Aires (34 ° 36' S 58 ° 22' O). El material seleccionado se colocó en bandejas (45 x 50 cm) debajo de techos, con los filtros correspondientes a los tratamientos de radiación (i) > 290 nm (R +); y (ii) > 550 nm (R -) (Figura 5.1). Ver Materiales y Métodos del Capítulo 2 para más detalle sobre los techos, los filtros y su transmitancia (figura 2.1)



Figura 5.1: Foto de las bandejas con el material vegetal a fotodegradar para incubar posteriormente en el campo. A) Bandeja modelo utilizada para los tratamientos de radiación. B) Vista de los techos y las bandejas en el campo experimental del IFEVA.

En Villa Meliquina, en otoño, el material previamente expuestos a los tratamientos de radiación (R -; R +) se colocaron en el campo (n = 5), en parcelas de 50 cm x 50 cm (1 m²) sobre el suelo y cubierto con una malla para evitar que se vuele. Además, se agregó una parcela de 50 cm x 50 cm de suelo desnudo (SD) cercana a los agregados. En cada parcela se colocó 50 g de material expuesto a la radiación reducida (R -) o 50 g de material expuesto a la radiación total (R +) (figura 5.2). Se tomaron muestras de suelo debajo de los agregados de hojarasca y de la hojarasca agregada cada otoño y verano durante dos años. Las muestras se trasladaron al laboratorio en bolsas herméticas y se mantuvieron refrigeradas hasta su análisis. En el suelo (5 cm de profundidad) se analizó materia orgánica, respiración potencial, biomasa microbiana, actividad enzimática, temperatura y en las muestras de hojarasca se midió carbohidratos lábiles, carbohidratos totales, enzimas y temperatura. Además, se midió la radiación solar en el campo en cada fecha de muestreo.



Figura 5.2: Foto de los agregados en el campo, Villa Meliquina.

5.2.1. Análisis de laboratorio

Las muestras de hojarasca y suelo se mantuvieron en bolsas herméticas y refrigeradas hasta el momento de los distintos análisis. El suelo se preparó antes de cada análisis pasándolo por un tamiz de 2 mm; para la hojarasca en cambio, se limpió para sacar el suelo y se molió hasta obtener una muestra homogénea. En la hojarasca se midió el contenido gravimétrico de agua, materia orgánica, sacarificación (accesibilidad de C lábil para los microorganismos), carbohidratos totales, lignina, hemicelulosa y celulosa y actividad enzimática (n = 5). Ver detalles metodológicos en 2.2.4 Características químicas y morfológicas de la hojarasca.

Para evaluar los efectos indirectos de la fotodegradación sobre el suelo se observó la actividad microbiana. Para esto se evaluó la biomasa microbiana, respiración potencial y actividad enzimática en el suelo. La biomasa microbiana en suelo se determinó mediante el método fumigación- extracción (Vance et al., 1987). Este método ha sido adaptado en nuestro laboratorio para las condiciones específicas de la estepa y los bosques andino-patagónicos (Gonzalez-Polo y Austin, 2009), se utilizó 50 g de suelo con 50 ml de K_2SO_4 (0.5 M), y la fumigación fue de 24 h. La respiración potencial del suelo se midió mediante la incubación de suelo fresco (50 g) en frascos, se ajustó la humedad a capacidad de campo, y se incubó junto con una trampa de NaOH (0.3 N) por 4 d a temperatura ambiente. Finalizada la incubación, retiramos la trampa de NaOH, y colocamos una nueva. Esto se repitió tres veces, con lo cual la misma muestra fue incubada durante 12 días en total. La concentración de carbonatos en las trampas de NaOH se determinó con la titulación a dos puntos de Warder (HCl 0.1 M), ésta es una manera directa y muy precisa de cuantificar el CO_2 atrapado durante las incubaciones.

La actividad enzimática (β -glucosidasa y fenoloxidasa), se evaluó utilizando los mismos sustratos descritos en el capítulo anterior, pero la concentración en este caso fue de 5 mM para ambos sustratos. Se tomaron 10 g de suelo y se le agregó 100 ml de H_2O_d , se homogeneizó la solución, y se tomaron alícuotas para medir la actividad, siguiendo la misma metodología descrita en el capítulo anterior.

5.2.2. Análisis estadístico

Evaluamos los efectos de la radiación solar sobre actividad enzimática, carbohidratos lábiles, lignina, biomasa microbiana y respiración potencial en el tiempo mediante el análisis de medidas repetidas. Se utilizó el modelo más adecuado (menor AIC), que fue el modelo de estructura autoregresiva de nivel 1, se modeló la varianza según los tiempos y en el caso de tener los iniciales se usaron como covariables para el modelo. En todos los análisis estadísticos fijamos un nivel de significancia de 5 %, y se transformaron los datos en caso de no cumplir los supuestos, se compararon medias mediante pruebas de t y análisis de la varianza (ANOVA), según correspondía y cuando las diferencias fueron significativas se realizaron comparaciones a posteriori con el test de Tukey. Se utilizó para estos análisis el programa RStudio 1.1.383 (Fundación R para la computación estadística, Viena, Austria) e INFOSTAT/Profesional (versión 1.1 Universidad Nacional de Córdoba, Estadística y Diseño, F.C.A.).

5.3. Resultados

Antes de incubar las muestras en Villa Meliquina, se analizaron las características químicas de la hojarasca previamente expuesta a los dos tratamientos de radiación, para confirmar que el material incubado tuviera características distintas (Tabla 5.1). Se observaron diferencias significativas en los carbohidratos lábiles y lignina ($p < 0.05$), pero no se encontraron diferencias en los carbohidratos totales ($p > 0.05$).

	Maíz		Pasto	
	R -	R +	R -	R +
Carbohidratos lábiles	255,9±3,02 ^a	387,8±6,10 ^b	174,9±5,55 ^a	294,4±4,61 ^b
Lignina	7,0±0,4 ^b	3,6±0,4 ^a	10,3±0,6 ^b	7,0±0,8 ^a
Carbohidratos totales	317,0±7,6 ^a	320,8±7,1 ^a	363,2±3,5 ^a	361,7±6,4 ^a

Tabla 5.1: Carbohidratos lábiles, lignina y azúcares totales de la hojarasca al final de la fotodegradación, previo a la incubación en el campo Se muestran medias (n = 5). Letras distintas indican diferencias significativas ANOVA ($p < 0.05$).

Se observaron cambios en las variables medidas en la hojarasca, pero no así en las medidas en el suelo. En los primeros seis meses de incubación, se espera que el control mayoritario sea el de la biota del suelo, ya que comprende a las estaciones de otoño e invierno. Aunque durante este período las temperaturas son bajas, es donde están concentradas las precipitaciones. Cuando se evaluaron los cambios en la química de la hojarasca en el campo, se tomaron en cuenta los valores iniciales y se usaron como covariable. Se encontró que la lignina, en ambas especies, hasta el primer año mantuvo las diferencias significativas entre los tratamientos (figura 5.3 A y C), siendo menor en la hojarasca expuesta al tratamiento R +. Para la sacarificación se observaron patrones distintos, en el maíz a partir de los 6 meses de incubación se pierden las diferencias iniciales, en cambio para el pasto se pierden a los 12 meses y se vuelven a observar a los 18 meses (figura 5.3 B y D) siendo mayor la sacarificación en la hojarasca expuesta al tratamiento R +. Para el maíz a los 18 meses no hay datos, ya que el material se descompuso muy rápido y no se encontró material para hacer los análisis.

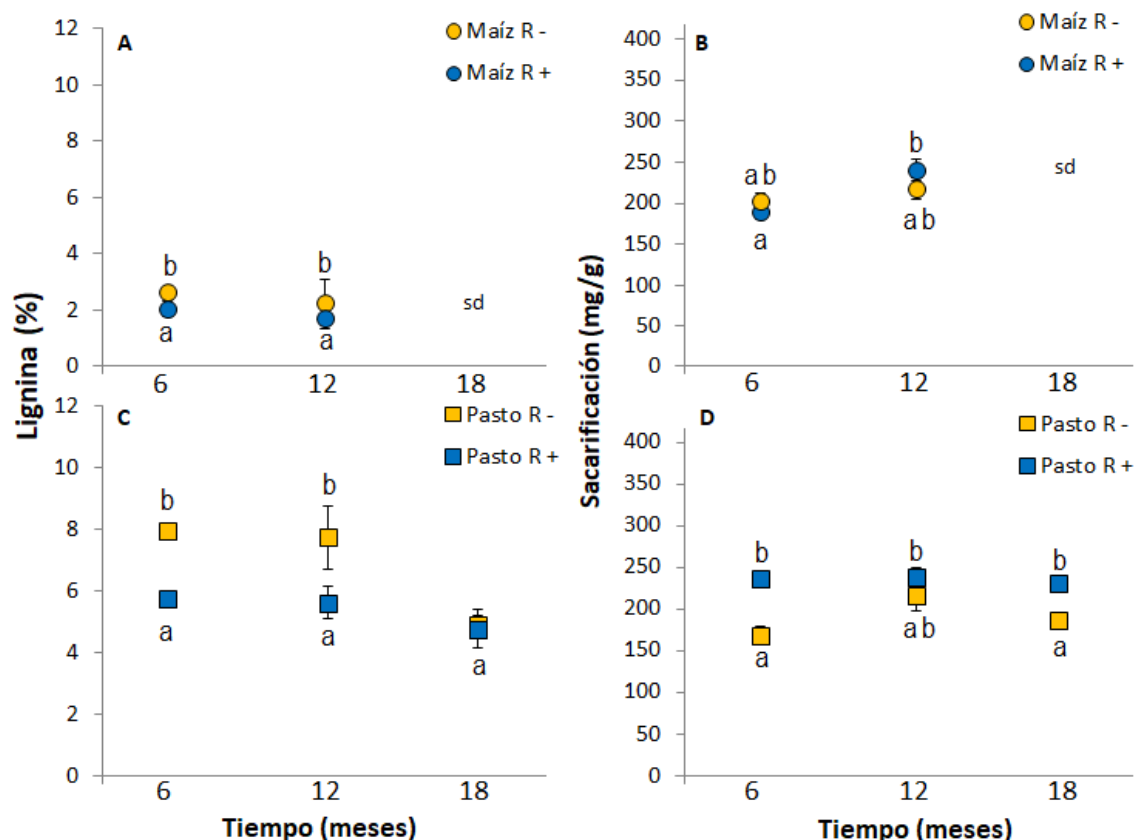


Figura 5.3: Efecto de la incubación biótica en la Química de la hojarasca previamente expuesta a la radiación solar. A) % de lignina en la hojarasca de maíz previamente expuesto a los dos tratamientos de atenuación de la radiación (R -; R +) en el tiempo. B) Sacarificación en la hojarasca de maíz previamente expuesta a los tratamientos de atenuación de la radiación (R -; R +) en el tiempo. C) % de lignina en el pasto bajo los dos tratamientos de atenuación de la radiación (R -; R +) en el tiempo. D) Sacarificación en el pasto bajo los dos tratamientos de atenuación de la radiación (R -; R +) en el tiempo. Se muestran medias \pm ES. Letras distintas indican diferencias significativas ANOVA ($p < 0.05$). sd sin datos.

Cuando se evaluó la actividad de los microorganismos asociados a la hojarasca, se observó que la actividad β -glucosidasa fue mayor en la hojarasca expuesta al tratamiento R + y mantuvo las diferencias significativas hasta el año en ambas especies de hojarasca (figura 5.4 A y C). Para la actividad fenol oxidasa, se observaron patrones distintos, en el maíz hay un aumento significativo en la actividad en el tratamiento de radiación total (R -), que se pierde a los 12 meses de incubación; mientras que para el pasto el aumento se observa en el tratamiento de radiación reducida (R +), aunque también se pierde a los 12 meses de incubación (figura 5.4 B y D).

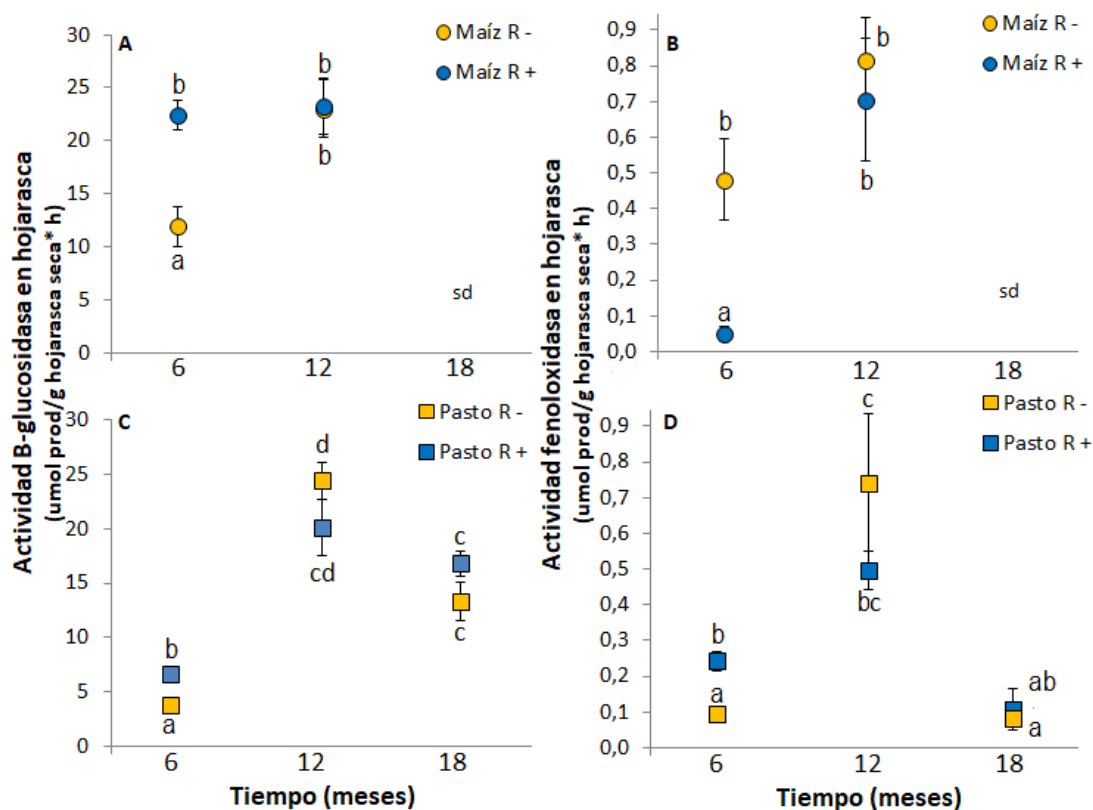


Figura 5.4: Efecto de la incubación biótica en la Actividad microbiana de la hojarasca previamente expuesta a la radiación solar. A) Actividad Beta en la hojarasca de maíz previamente expuesto a los dos tratamientos de atenuación de la radiación (R -; R +) en el tiempo. B) Actividad fenol en la hojarasca de maíz previamente expuesto a los dos tratamientos de atenuación de la radiación (R -; R +) en el tiempo. C) Actividad Beta en el pasto bajo los dos tratamientos de atenuación de la radiación (R -; R +) en el tiempo. D) Actividad fenol en el pasto bajo los dos tratamientos de atenuación de la radiación (R -; R +) en el tiempo. Se muestran medias \pm ES. Letras distintas indican diferencias significativas ($p < 0.05$). sd sin datos.

Al evaluar la actividad de los microorganismos en el suelo superficial, no se observaron diferencias significativas en la biomasa microbiana, en la respiración potencial, ni en la actividad de las enzimas (β -glucosidasa y fenoloxidasa) del suelo debido al agregado de hojarasca expuesta a los distintos tratamientos de fotodegradación (Tabla 5.2). Sí se encontraron diferencias debido a las estaciones, y al agregado en sí de hojarasca al suelo superficial (Tabla 5.2).

Suelo	Maíz			Pasto		
	SD	R -	R +	SD	R -	R +
Biomasa Microbiana						
May-2015 Tiempo1-Cov	140.3±19.4	148.1±44.7	178.7±41.4	140.3±19.4	94.03±32.7	65.19±19.2
Dic-2015	96.95±36.4 ^a	98.5±18.5 ^a	90.5±9.7 ^a	96.95±36.4 ^a	61.1±14.8 ^a	68.6±8.5 ^a
May-2016	140.3±19.4 ^a	145.8±36.3 ^a	102.3±19.4 ^a	140.3±19.4 ^a	137.7±47.3 ^a	205.7±37.3 ^a
Dic-2016	110.2±39.8 ^a	227.2±77.0 ^a	146.4±70.1 ^a	110.2±39.8 ^a	77.55±25.8 ^a	67.6±17.5 ^a
Respiración Potencial						
May-2015	sd	sd	sd	sd	sd	sd
Dic-2015	0.16±0.5 ^{ab}	0.18±0.03 ^{ab}	0.22±0.02 ^b	0.16±0.5 ^{ab}	0.21±0.06 ^{ab}	0.22±0.04 ^{ab}
May-2016	0.08±0.01 ^a	0.10±0.02 ^{ab}	0.11±0.02 ^{ab}	0.08±0.01 ^a	0.17±0.04 ^b	0.13±0.03 ^{ab}
Dic-2016	0.09±0.01 ^{ab}	0.13±0.03 ^{ab}	0.11±0.02 ^{ab}	0.09±0.01 ^{ab}	0.11±0.04 ^{ab}	0.09±0.001 ^{ab}
Actividad Beta						
May-2015 Tiempo1-Cov	1.53±0.13	0.93±0.08	1.29±0.28	1.53±0.13	0.75±0.23	0.80±0.26
Dic-2015	2.28±0.09 ^c	1.38±0.22 ^{ab}	1.92±0.28 ^{bc}	2.28±0.09 ^c	1.82±0.28 ^a	1.76±0.12 ^a
May-2016	2.63±0.40 ^{bc}	2.53±0.50 ^c	2.64±0.36 ^{bc}	2.63±0.40 ^{bc}	3.02±0.32 ^a	2.70±0.43 ^a
Dic-2016	2.41±0.20 ^c	1.16±0.21 ^{bc}	1.45±0.27 ^a	2.41±0.20 ^c	2.58±0.28 ^a	2.85±0.20 ^a
Actividad Fenol						
May-2015 Tiempo1-Cov	0.24±0.01	0.19±0.03	0.21±0.02	0.24±0.01	0.15±0.06	0.15±0.03
Dic-2015	0.13±0.02 ^a	0.16±0.04 ^a	0.18±0.06 ^a	0.13±0.02 ^a	0.12±0.02 ^b	0.11±0.01 ^b
May-2016	0.37±0.07 ^{ab}	0.33±0.08 ^{ab}	0.26±0.03 ^a	0.37±0.07 ^a	0.39±0.02 ^b	0.51±0.11 ^{ab}
Dic-2016	0.70±0.13 ^b	0.36±0.14 ^{ab}	0.24±0.09 ^{ab}	0.70±0.13 ^a	0.42±0.12 ^b	0.39±0.19 ^{ab}

Tabla 5.2: Biomasa microbiana, respiración potencial, actividad β -glucosidasa y fenoloxidasa en el suelo (n = 5). Los análisis de medidas repetidas en el tiempo se hicieron por especie. Se muestran las medias \pm ES. Letras distintas indican diferencias significativas ANOVA ($p < 0.05$).

5.4. Conclusiones

Motivados por las preocupaciones sobre el agotamiento del ozono atmosférico, estudios de los efectos de la fotodegradación del ecosistema se han centrado típicamente en la exposición a la radiación UV-B en relación con la exposición ambiental (Brandt et al., 2009; Bruhn et al., 2009; Rozema et al., 1997). La evidencia experimental muestra que

tanto UV-A (315-400 nm) como el visible (380-750 nm) son también importantes en la degradación de los enlaces químicos (Austin y Ballaré, 2010; Austin y Vivanco, 2006). Estos estudios han sugerido que la radiación juega un papel importante en la degradación de la hojarasca en ecosistemas áridos y semiáridos (Moorhead y Callaghan, 1994; Rutledge et al., 2010; Vivanco y Austin, 2006).

Los efectos directos de los tratamientos previos de radiación en la hojarasca resultaron en un incremento de los carbohidratos lábiles, como también en la actividad enzimática β -glucosidasa de la hojarasca (Figura 5.3 B y C y figura 5.4 A y B). Estos resultados apoyan nuestra hipótesis, es decir, que en la hojarasca expuesta a la radiación hay un aumento de la sacarificación y que este aumento repercute sobre la actividad biótica. Esto es consistente con otros estudios que han mostrado un efecto de fotofacilitación (Foereid et al., 2010; Gallo et al., 2009; Henry et al., 2008).

Al evaluar si estos cambios se mantenían en el tiempo, en ambas especies, se observó que la lignina se mantuvo en menor concentración en la hojarasca previamente expuesta a R +, hasta los 12 meses (mayo-2016) (figura 5.3 A y C). Esto sugiere, que posiblemente durante el verano la hojarasca agregada se fotodegradó en el campo, y por esto se perdieron las diferencias en el contenido de lignina (resultados similares fueron obtenidos en otro experimento equivalente en el mismo sitio de estudio, datos no publicados). Para la sacarificación se observaron patrones distintos en el tiempo entre las dos especies. En el maíz las diferencias iniciales en los carbohidratos lábiles se pierden rápidamente, posiblemente porque su descomposición fue mucho más rápida de lo que se esperaba. En cambio, en el pasto el aumento en la sacarificación se pierde a los 12 meses (otoño-mayo-2016) y se vuelve a observar a los 18 meses (figura 5.3 B y D). Lo que sugiere que la actividad de los microorganismos puede enmascarar los cambios producidos por la fotodegradación, ya que a los 12 meses es cuando se produce la máxima actividad de los microorganismos y no vemos diferencias en la sacarificación (figura 5.4).

A pesar de los cambios en la química de la hojarasca agregada, fue llamativo que no se observaran diferencias en la actividad de los microorganismos en el suelo superficial (Tabla 5.2). Se esperaba que parte de los productos de la descomposición de la hojarasca

lixiviaran al suelo y por lo tanto se pudieran detectar los efectos de la fotodegradación de la hojarasca en el suelo. La respuesta indiferente del suelo nos sugiere que los productos de descomposición de la hojarasca son aprovechados por los microorganismos que están sobre ella, es decir, que el ciclado de carbono ocurre antes de llegar al suelo y por esta razón no encontramos diferencias a ese nivel. A partir de estos resultados creemos que sería conveniente realizar más estudios para determinar cuál es el impacto de la fotodegradación a largo plazo a nivel del suelo, incluyendo nuevas mediciones de otros compuestos que se pudieran estar modificando.

Sin embargo, a corto plazo, el agregado de hojarasca si tuvo un efecto sobre la actividad microbiana del suelo. Posiblemente debido a cambios en el sombreado y el microclima del suelo, generado por el agregado de hojarasca (Gonzalez-Polo y Austin, 2009). Además, en nuestro sitio, existe una asincronía temporal entre las temperaturas cálidas y el momento en que se producen las precipitaciones (Araujo y Austin, 2015). Las diferencias observadas entre las distintas fechas de muestreo podrían ser un reflejo de las variaciones estacionales, que involucran cambios en la disponibilidad de agua y la temperatura, y en consecuencia sobre la biomasa y la actividad de los microorganismos (Austin et al., 2004; Kawahigashi et al., 2003; Schwinning y Sala, 2004).

Concluimos que la radiación solar podría estar afectando la degradación y la estructura de la lignina en la hojarasca, aumentando la accesibilidad de los compuestos de carbono para los microorganismos, afectando las tasas de descomposición y, como consecuencia el ciclado de carbono. Además, las distintas calidades de hojarasca responden de manera diferencial a la fotodegradación, lo que resulta en las distintas respuestas en sus tasas de descomposición. En su conjunto, resalta la importancia de la fotodegradación en modular el ciclo de carbono en la hojarasca de este ecosistema semiárido, pero sin consecuencias detectables a corto plazo sobre la superficie del suelo.

Capítulo 6: Conclusiones Generales

El capítulo final de esta tesis ofrece una síntesis de los resultados encontrados y una evaluación de los mismos en el marco de las hipótesis planteadas en el capítulo 1. Se destacan las contribuciones originales y se presentan perspectivas de trabajo futuro que surgen a partir del progreso alcanzado con esta tesis.

6.1. Síntesis

A lo largo de esta tesis se han estudiado los mecanismos a través de los cuales la fotodegradación afecta el ciclo de carbono (C) en los ecosistemas terrestres, tanto en condiciones manipulativas, como en un ecosistema semiárido. Se puede concluir que la radiación solar afecta el ciclo de carbono: 1) directamente a través de la emisión de compuestos carbonados volátiles y cambios en la química de la hojarasca y; 2) indirectamente mediante la fotofacilitación de la descomposición de la hojarasca, aumentando la actividad microbiana. La calidad de la hojarasca es el mecanismo más directo para controlar la descomposición debido a su variabilidad en su composición química entre las distintas especies. Lo que resulta en que las distintas especies responden de manera diferencial a la fotodegradación. Además, al evaluar la dinámica temporal de la fotodegradación se observó que los cambios parecen ser rápidos y una función directa de la dosis de radiación solar interceptada por la hojarasca. Por último, los cambios en la exposición previa de la hojarasca a la radiación solar tuvieron poco impacto sobre las características del suelo en un ecosistema semiárido. A continuación se visitan las hipótesis planteadas en el capítulo 1 y se analizan las evidencias a favor y en contra de cada una de ellas.

Hipótesis 1

La mineralización fotoquímica de la hojarasca produce cambios en la composición química de la hojarasca y da como resultado pérdidas directas de carbono como fotoproductos volátiles, tales como el CO₂, CO, y otros compuestos volátiles orgánicos (COVs). Esta tesis muestra evidencias a favor de esta hipótesis. Los cambios en la química de la hojarasca por acción de la fotodegradación fueron evaluados a lo largo de todos los capítulos. Se encontraron pérdidas directas de compuestos carbonados que se analizaron mediante la pérdida de masa por descomposición abiótica (capítulo 2 y capítulo 4), como también en la emisión de compuestos orgánicos volátiles (capítulo 3). No se encontraron diferencias en la química de la hojarasca remanente evaluada mediante el FT-IR (capítulo 3), pero la disminución en el contenido de lignina y el aumento de los carbohidratos lábiles se observaron en todos los capítulos.

Hipótesis 2

La fotodegradación de la hojarasca tendrá efectos indirectos en la descomposición, facilitando la accesibilidad de carbono y nutrientes para los microorganismos. Esta tesis demuestra la importancia que tiene la fotodegradación en la descomposición de la hojarasca (capítulo 2 y capítulo 4). Se evaluó la pérdida de masa por fotofacilitación de la hojarasca previamente irradiada y se observó que la radiación solar facilita su descomposición. Además, la fotofacilitación parece tener una relación lineal con la dosis de radiación solar interceptada por la hojarasca (capítulo 4).

Hipótesis 3

La fotodegradación al generar mayor disponibilidad de carbono lábil en la hojarasca tiene efectos sobre el suelo que se manifiestan en una mayor actividad de los microorganismos con mayores tasas de reciclaje de carbono y nitrógeno. Esta tesis no muestra evidencias a favor de esta hipótesis. En este caso no se observaron efectos en el suelo por el agregado de hojarasca. Se evaluó la biomasa microbiana, la respiración potencial y la actividad enzimática potencial de los microorganismos (capítulo 5). Por otro

lado, se observó el aumento en la actividad de los microorganismos en la hojarasca fotodegradada que se descompone (Capítulo 4).

6.2. Contribuciones originales de la tesis

La descomposición de la hojarasca tiene gran relevancia para el funcionamiento de los ecosistemas ya que regula la formación de la materia orgánica del suelo, libera nutrientes en formas disponibles para las plantas y libera CO₂ hacia la atmósfera (Chapin et al., 2002). Por estos motivos, existe un gran interés por comprender los controles bióticos y abióticos de este proceso. Esta tesis ha realizado contribuciones para uno de los controles abióticos de la descomposición de la hojarasca que es la fotodegradación. A continuación, se destacan los resultados más relevantes.

- Uno de los aspectos más originales de esta tesis es haber demostrado que la identidad y diversidad de especies de plantas ejercen una importante influencia sobre la dinámica de C ya que a través de su calidad responden diferencialmente a la fotodegradación.

- Otro aspecto novedoso de esta tesis es el descubrimiento de que los efectos indirectos de la hojarasca y su entorno aceleran la descomposición. En la hojarasca fotodegradada se produce en un micrositio donde aumenta la actividad de los microorganismos, pero estos cambios no llegan al suelo superficial.

- Otro aspecto novedoso de esta tesis es la medición de la sacarificación (cantidad de azúcares liberados por actividad enzimática microbiana de la celulosa), puesto a punto para un amplio rango de calidades de hojarasca.

6.3. Perspectivas

A continuación se enumeran posibles caminos de investigación que surgen a partir del presente trabajo que contribuirían a comprender mejor las relaciones entre la

hojarasca y la biota del suelo, y por lo tanto el funcionamiento de los ecosistemas. Asimismo, se plantean algunas hipótesis que guiarían estas investigaciones.

1. Asociaciones entre las especies de hojarasca y la biota del suelo Hay muchos trabajos sobre el papel de los compuestos volátiles de las plantas. Enfocados en las interacciones planta-planta o planta-herbívoro (Dicke y Baldwin, 2018; Karban et al., 2014). Es bien sabido que las plantas emiten volátiles que actúan como atrayentes o repelentes de herbívoros, (Dicke y Baldwin, 2018). Una idea intrigante a considerar, dada nuestra comprensión de la importancia de estas señales volátiles, es el papel de los volátiles de la hojarasca como una señal para grupos específicos de invertebrados. Por lo tanto, estas señales olfativas que podrían atraer descomponedores especializados a sustratos con una firma volátil específica. Es claro que la hojarasca emite compuestos orgánicos volátiles (COVs) (Gray y Fierer, 2012; Gray et al., 2010; He et al., 2014). La fuente de estos COVs proviene de las emisiones microbianas y, en menor grado, de las emisiones abióticas (Gray et al., 2010), pero tienen una firma específica que, en algunos casos, se encuentra en una concentración similar a la de sus hojas verdes. Estos compuestos, deben tener la capacidad de atraer y/o repeler organismos del suelo. Hay evidencia de que los invertebrados del suelo pueden elegir su ubicación o fuente de alimento en respuesta a señales volátiles en milpiés (Sombke et al., 2012), en lombrices de tierra (Zirbes et al., 2011) y en coleópteros (Dormont et al., 2010). En conjunto, esta evidencia, junto con la importancia demostrada de las señales volátiles inducidas para las interacciones planta-insecto, sugiere que los compuestos volátiles de la hojarasca podrían ser suficientes para afectar directamente la especificidad de la comunidad de descomponedores. En esta tesis se encontró que el blend de la hojarasca cambia con la exposición de la radiación. Se propone la siguiente hipótesis: Al variar la concentración de algunos compuestos en el blend, como por ejemplo en los compuestos aromáticos, por efecto de la fotodegradación, cambia el olor de la hojarasca y esto podría afectar la comunidad de descomponedores. Algunos de los compuestos que se encontraron son conocidos como semioquímicos, es decir, que pueden actuar como atrayente o repelente de los insectos

dependiendo de su concentración. Algunos de los compuestos que se encuentran en los resultados como la Acetofenona atrayente o repelente de himenópteros (hormigas) y el globulol y observan que dependiendo de la concentración puede actuar como atrayente o repelente de dos hemípteros (Hussein et al., 2017).

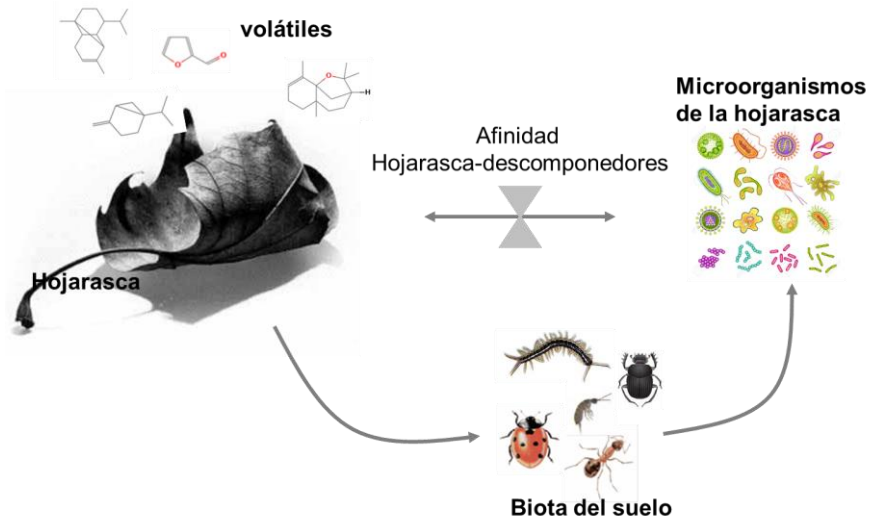


Figura 6.1: Modelo de afinidad de la hojarasca con la biota del suelo. Las características de la hojarasca dependen de las características de las hojas verdes, que pueden modificarse en gran medida por las interacciones con los microorganismos asociados a la hojarasca. Las interacciones entre los microbios y patógenos de las filosferas, los artrópodos herbívoros, la fauna del suelo (incluidos los detritívoros) y la biota de la rizosfera pueden afectar directa o indirectamente a la especificidad de la comunidad de descomposición, modificado de Austin et al., 2014.

2. Producción de biocombustibles. Hay muchos trabajos que tratan de superar obstáculos para alcanzar una viabilidad económica para la producción de biocombustibles. Los trabajos biotecnológicos buscan estrategias para alterar la composición de la pared vegetal (Loqué et al., 2015). En nuestro trabajo encontramos que por acción de la radiación solar encontramos las mismas reducciones en lignina, que la obtenida por biotecnología sin comprometer el crecimiento de la planta (Yang et al., 2013). Se propone que sería interesante seguir avanzando con esta línea para ver el rendimiento del tratamiento de radiación solar para la producción de biocombustibles.

6.4. Palabras finales

Los efectos de la fotodegradación en la descomposición biótica de la hojarasca y el ciclo de carbono en los ecosistemas terrestres han sido subestimados hasta ahora. Nuestros datos sugieren que la importancia de la fotodegradación se extiende más allá de las zonas áridas (Austin y Vivanco, 2006; Brandt et al., 2009; King et al., 2012; Rutledge et al., 2010; Yanni et al., 2015). Además, nuestros resultados son consistentes con un estudio reciente en el que la exposición a la radiación solar previa resultó ser un factor determinante en la posterior descomposición biótica de la materia orgánica en un ambiente acuático (Cory et al., 2014). El modelo para la fotofacilitación esbozado aquí sugiere que este proceso puede ser importante en muchos ecosistemas terrestres donde el material vegetal senescente puede estar expuesto a la radiación solar durante algún período del año, incluyendo la tundra, pastizales, sabanas, agroecosistemas, bosques caducos y ecosistemas alpinos. Esto desafía la estimación de una modesta contribución de la fotodegradación al ciclo global del carbono (Foereid et al., 2011). La naturaleza está llena de interacciones con la fotodegradación, con descomposición microbiana posterior y con controles climáticos que aún no se han determinado. La fotodegradación afecta el acceso enzimático a los carbohidratos en las paredes celulares de las plantas, aumentando la descomposición de la hojarasca y hasta ahora es un factor subestimado al determinar el ciclo de carbono en los ecosistemas terrestres.

Por lo tanto, desde el punto de vista del cambio global, el conocimiento del funcionamiento de los controles de los ecosistemas es importante para estimar cómo impactará sobre los ecosistemas terrestres. Por ejemplo, el cambio en el uso del suelo (eg forestaciones, agricultura), modifica las especies presentes y esto podría alterar la radiación incidente y la calidad de la hojarasca y en consecuencia la importancia de la fotodegradación en el ecosistema (Araujo y Austin, 2015). Como también, las pérdidas de carbono en los ecosistemas áridos y semiáridos (Austin, 2011; Austin y Vivanco, 2006; Brandt et al., 2009) podrían llegar a ser más importantes si hay un aumento de la desertificación por el cambio climático. Además, es importante tener en cuenta el tiempo

de exposición a la radiación para determinar los efectos de la fotodegradación en el cambio del uso del suelo o cambio climático. Si bien genera pequeños cambios en la hojarasca, podría generar consecuencias importantes en el ciclo de carbono en los ecosistemas terrestres.

Bibliografía

- Adair, E. C., Parton, W. J., Del Grosso, S. J., Silver, W. L., Harmon, M. E., Hall, S. A., ... Hart, S. C. (2008). Simple three-pool model accurately describes patterns of long-term litter decomposition in diverse climates. *Global Change Biology*, *14*(11), 2636–2660. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2008.01674.x>
- Aerts, R. (1997). Climate, Leaf Litter Chemistry and Leaf Litter Decomposition in Terrestrial Ecosystems: A Triangular Relationship. *Oikos*, *79*(3), 439. <https://doi.org/10.2307/3546886>
- Allison, S. D., Hanson, C. A., & Treseder, K. K. (2007). Nitrogen fertilization reduces diversity and alters community structure of active fungi in boreal ecosystems. *Soil Biology and Biochemistry*, *39*(8), 1878–1887. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2007.02.001>
- Almagro, M., Martínez-López, J., Maestre, F. T., & Rey, A. (2017). The Contribution of Photodegradation to Litter Decomposition in Semiarid Mediterranean Grasslands Depends on its Interaction with Local Humidity Conditions, Litter Quality and Position. *Ecosystems*, *20*(3), 527–542. <https://doi.org/10.1007/s10021-016-0036-5>
- Amin, B. A. Z., Chabbert, B., Moorhead, D., & Bertrand, I. (2014). Impact of fine litter chemistry on lignocellulolytic enzyme efficiency during decomposition of maize leaf and root in soil. *Biogeochemistry*, *117*(1), 169–183. <https://doi.org/10.1007/s10533-013-9856-y>
- Amon, R. M. W., & Benner, R. (1996). Photochemical and microbial consumption of dissolved organic carbon and dissolved oxygen in the Amazon River system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *60*(10), 1783–1792. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00055-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00055-5)
- Anderson, N. A., Tobimatsu, Y., Ciesielski, P. N., Ximenes, E., Ralph, J., Donohoe, B. S., ... Chapple, C. (2015). Manipulation of Guaiacyl and Syringyl Monomer Biosynthesis in an Arabidopsis Cinnamyl Alcohol Dehydrogenase Mutant Results in Atypical Lignin Biosynthesis and Modified Cell Wall Structure. *The Plant Cell*, *27*(8), 2195–2209. <https://doi.org/10.1105/tpc.15.00373>
- Anesio, A. M., Tranvik, L. J., & Granéli, W. (1999). Production of inorganic carbon from aquatic macrophytes by solar radiation. *Ecology*, *80*(6), 1852–1859. [https://doi.org/10.1890/0012-9658\(1999\)080\[1852:POICFA\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/0012-9658(1999)080[1852:POICFA]2.0.CO;2)
- Araujo, P. I., & Austin, A. T. (2015). A shady business: Pine afforestation alters the primary controls on litter decomposition along a precipitation gradient in Patagonia, Argentina. *Journal of Ecology*, *103*(6), 1408–1420. <https://doi.org/10.1111/1365-2745.12433>
- Asensio, D., Yuste, J. C., Mattana, S., Ribas, À., Llusà, J., & Peñuelas, J. (2012). Litter VOCs induce changes in soil microbial biomass C and N and largely increase soil CO₂ efflux. *Plant and Soil*, *360*(1), 163–174. <https://doi.org/10.1007/s11104-012-1220-9>
- Austin, A. T. (2011). Has water limited our imagination for aridland biogeochemistry. *Trends in Ecology and Evolution*. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2011.02.003>
- Austin, A. T., & Ballare, C. L. (2010). Dual role of lignin in plant litter decomposition in terrestrial ecosystems. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *107*(10), 4618–4622. <https://doi.org/10.1073/pnas.0909396107>
- Austin, A. T., Méndez, M. S., & Ballaré, C. L. (2016). Photodegradation alleviates the lignin bottleneck for carbon turnover in terrestrial ecosystems. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *113*(16), 4392–4397. <https://doi.org/10.1073/pnas.1516157113>
- Austin, A. T., & Vitousek, P. M. (2000). Precipitation, decomposition and litter decomposability of *Metrosideros polymorpha* in native forests on Hawai'i. *Journal of Ecology*, *88*(1), 129–138. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2745.2000.00437.x>

- Austin, A. T., & Vivanco, L. (2006). Plant litter decomposition in a semi-arid ecosystem controlled by photodegradation. *Nature*, *442*(7102), 555–558. <https://doi.org/10.1038/nature05038>
- Austin, A. T., Vivanco, L., González-Arzac, A., & Pérez, L. I. (2014). There's no place like home? An exploration of the mechanisms behind plant litter-decomposer affinity in terrestrial ecosystems. *New Phytologist*. <https://doi.org/10.1111/nph.12959>
- Austin, A. T., Yahdjian, L., Stark, J. M., Belnap, J., Porporato, A., Norton, U., ... Schaeffer, S. M. (2004). Water pulses and biogeochemical cycles in arid and semiarid ecosystems. *Oecologia*, *141*(2), 221–235. <https://doi.org/10.1007/s00442-004-1519-1>
- Azadfallah, M., Mirshokraei, S. A., & Latibari, A. J. (2008). Photodegradation of acidolysis lignin from BCMP. *Molecules*, *13*(12), 3129–3139. <https://doi.org/10.3390/molecules13123129>
- Bais, H. P., Weir, T. L., Perry, L. G., Gilroy, S., & Vivanco, J. M. (2006). The role of root exudates in rhizosphere interactions with plants and other organisms. *Annual Review of Plant Biology*, *57*, 233–266. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.57.032905.105159>
- Baker, N. R., Allison, S. D., & Frey, S. D. (2015). Ultraviolet photodegradation facilitates microbial litter decomposition in a Mediterranean climate. *Ecology*, *96*(7), 1994–2003. <https://doi.org/10.1890/14-1482.1>
- Ballaré, C. L., Caldwell, M. M., Flint, S. D., Robinson, S. A., & Bornman, J. F. (2011). Effects of solar ultraviolet radiation on terrestrial ecosystems. Patterns, mechanisms, and interactions with climate change. *Photochemical & Photobiological Sciences*, *10*(2), 226. <https://doi.org/10.1039/c0pp90035d>
- Barnes, P. W., Throop, H. L., Hewins, D. B., Abbene, M. L., & Archer, S. R. (2012). Soil Coverage Reduces Photodegradation and Promotes the Development of Soil-Microbial Films on Dryland Leaf Litter. *Ecosystems*, *15*(2), 311–321. <https://doi.org/10.1007/s10021-011-9511-1>
- Berenstecher, P., Gangi, D., González-Arzac, A., Martínez, M. L., Chaves, E. J., Mondino, E. A., & Austin, A. T. (2017). Litter microbial and soil faunal communities stimulated in the wake of a volcanic eruption in a semi-arid woodland in Patagonia, Argentina. *Functional Ecology*, *31*(1), 245–259. <https://doi.org/10.1111/1365-2435.12683>
- Bertrand, I., Chabbert, B., Kurek, B., & Recous, S. (2006). Can the biochemical features and histology of wheat residues explain their decomposition in soil? *Plant and Soil*, *281*(1–2), 291–307. <https://doi.org/10.1007/s11104-005-4628-7>
- Bornman, J. F., Barnes, P. W., Robinson, S. A., Ballaré, C. L., Flint, S. D., & Caldwell, M. M. (2015). Solar ultraviolet radiation and ozone depletion-driven climate change: effects on terrestrial ecosystems. *Photochem. Photobiol. Sci.*, *14*(1), 88–107. <https://doi.org/10.1039/C4PP90034K>
- Bradford, M. A., Tordoff, G. M., Eggers, T., Jones, T. H., & Newington, J. E. (2002). Microbiota, fauna, and mesh size interactions in litter decomposition. *Oikos*, *99*(2), 317–323. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0706.2002.990212.x>
- Brandt, L. A., Bohnet, C., & King, J. Y. (2009). Photochemically induced carbon dioxide production as a mechanism for carbon loss from plant litter in arid ecosystems. *Journal of Geophysical Research*, *114*(G02004), 1–13. <https://doi.org/10.1029/2008jg000772>
- Brandt, L. A., King, J. Y., Hobbie, S. E., Milchunas, D. G., & Sinsabaugh, R. L. (2010). The role of photodegradation in surface litter decomposition across a grassland ecosystem precipitation gradient. *Ecosystems*, *13*(5), 765–781. <https://doi.org/10.1007/s10021-010-9353-2>
- Brandt, L. A., King, J. Y., & Milchunas, D. G. (2007). Effects of ultraviolet radiation on litter decomposition depend on precipitation and litter chemistry in a shortgrass steppe ecosystem. *Global Change Biology*. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2007.01428.x>
- Breuil, C., & Saddler, J. N. (1985). Comparison of the 3,5-dinitrosalicylic acid and Nelson-Somogyi methods of assaying for reducing sugars and determining cellulase activity. *Enzyme and*

- Microbial Technology*, 7(7), 327–332. [https://doi.org/10.1016/0141-0229\(85\)90111-5](https://doi.org/10.1016/0141-0229(85)90111-5)
- Bruhn, D., Mikkelsen, T. N., Øbro, J., Willats, W. G. T., & Ambus, P. (2009). Effects of temperature, ultraviolet radiation and pectin methyl esterase on aerobic methane release from plant material. *Plant Biology*, 11(SUPPL.1), 43–48. <https://doi.org/10.1111/j.1438-8677.2009.00202.x>
- Cadisch, C., & Giller, K. E. (1997). *Driven by Nature: Plant Litter Quality and Decomposition*. Wallingford, Oxon, UK: CAB International. <https://doi.org/10.2307/2960543>
- Calderón, F. J., McCarty, G. W., & Reeves, J. B. (2006). Pyrolysis-MS and FT-IR analysis of fresh and decomposed dairy manure. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76(1), 14–23. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.06.009>
- Chapin, F. S., Matson, P. a, & Mooney, H. a. (2002). *Principles of Terrestrial Ecosystem Ecology*. System (Vol. 21). <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9504-9>
- Chen, F., & Dixon, R. A. (2007). Lignin modification improves fermentable sugar yields for biofuel production. *Nature Biotechnology*, 25(7), 759–761. <https://doi.org/10.1038/nbt1316>
- Coates, J. (2006). Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5606>
- Cornelissen, J. H. C., Pérez-Harguindeguy, N., Diaz, S., Grime, J. P., Marzano, B., Cabido, M., ... Cerabolini, B. (1999). Leaf structure and defense control litter decomposition rate across species and life forms in regional flora on two continents. *New Phytologist*, 143, 191–200.
- Cory, R. M., Ward, C. P., Crump, B. C., & Kling, G. W. (2014). Sunlight controls water column processing of carbon in arctic fresh waters. *Science*, 345(6199), 925–928. <https://doi.org/10.1126/science.1253119>
- Couteaux, M. M., Bottner, P., & Berg, B. (1995). Litter decomposition climate and litter quality. *Trends in Ecology and Evolution*, 10(2), 63–66. [https://doi.org/10.1016/S0169-5347\(00\)88978-8](https://doi.org/10.1016/S0169-5347(00)88978-8)
- Day, T. A., Guénon, R., & Ruhland, C. T. (2015). Photodegradation of plant litter in the Sonoran Desert varies by litter type and age. *Soil Biology and Biochemistry*, 89, 109–122. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2015.06.029>
- Day, T. A., Zhang, E. T., & Ruhland, C. T. (2007). Exposure to solar UV-B radiation accelerates mass and lignin loss of *Larrea tridentata* litter in the Sonoran Desert. *Plant Ecology*, 193(2), 185–194. <https://doi.org/10.1007/s11258-006-9257-6>
- Dicke, M., & Baldwin, I. T. (2018). The evolutionary context for herbivore-induced plant volatiles: beyond the ‘cry for help’; *Trends in Plant Science*, 15(3), 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2009.12.002>
- Dormont, L., Jay-Robert, P., Bessiere, J.-M., Rapior, S., & Lumaret, J.-P. (2010). Innate olfactory preferences in dung beetles. *Journal of Experimental Biology*, 213(18), 3177–3186. <https://doi.org/10.1242/jeb.040964>
- Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A., & Smith, F. (1956). Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Analytical Chemistry*, 28(3), 350–356. <https://doi.org/10.1021/ac60111a017>
- Dudareva, N., & Negre, F. (2005). Practical applications of research into the regulation of plant volatile emission. *Current Opinion in Plant Biology*. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2004.11.007>
- Dudareva, N., Negre, F., Nagegowda, D. A., & Orlova, I. (2006). Plant Volatiles: Recent Advances and Future Perspectives. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 25(5), 417–440. <https://doi.org/10.1080/07352680600899973>
- Falcón, M. A., Rodríguez, A., Carnicero, A., Regalado, V., Perestelo, F., Milstein, O., & De la Fuente, G. (1995). Isolation of microorganisms with lignin transformation potential from soil of

- Tenerife island. *Soil Biology and Biochemistry*, 27(2), 121–126. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(94\)00174-Y](https://doi.org/10.1016/0038-0717(94)00174-Y)
- Feng, X., Hills, K. M., Simpson, A. J., Whalen, J. K., & Simpson, M. J. (2011). The role of biodegradation and photo-oxidation in the transformation of terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry*, 42(3), 262–274. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.01.002>
- Foereid, B., Bellarby, J., Meier-Augenstein, W., & Kemp, H. (2010). Does light exposure make plant litter more degradable? *Plant and Soil*, 333(1), 275–285. <https://doi.org/10.1007/s11104-010-0342-1>
- Foereid, B., Rivero, M. J., Primo, O., & Ortiz, I. (2011). Modelling photodegradation in the global carbon cycle. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(6), 1383–1386. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.03.004>
- Foereid, B., Zarov, E. A., Latysh, I. M., Filippov, I. V., & Lapshina, E. D. (2018). Photo-exposure affects subsequent peat litter decomposition. *Geoderma*, 315, 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.10.059>
- Frouz, J., Cajthaml, T., & Mudrak, O. (2011). The effect of lignin photodegradation on decomposability of Calamagrostis epigeios grass litter. *Biodegradation*, 22(6), 1247–1254. <https://doi.org/10.1007/s10532-011-9479-8>
- Funmilayo, Widhalm, J. R., Boachon, B., Lefevre, F., Pierman, B., Lynch, J. H., ... Dudareva, N. (2017). Emission of volatile organic compounds from petunia flowers is facilitated by an ABC transporter. *Science*, 356(6345), 1386 LP-1388. Retrieved from <http://science.sciencemag.org/content/356/6345/1386.abstract>
- Gallo, M. E., Porras-Alfaro, A., Odenbach, K. J., & Sinsabaugh, R. L. (2009). Photoacceleration of plant litter decomposition in an arid environment. *Soil Biology and Biochemistry*, 41(7), 1433–1441. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2009.03.025>
- Gallo, M. E., Sinsabaugh, R. L., & Cabaniss, S. E. (2006). The role of ultraviolet radiation in litter decomposition in arid ecosystems. *Applied Soil Ecology*, 34(1), 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2005.12.006>
- Gaxiola, A., & Armesto, J. J. (2015). Understanding litter decomposition in semiarid ecosystems: linking leaf traits, UV exposure and rainfall variability. *Frontiers in Plant Science*, 6. <https://doi.org/10.3389/fpls.2015.00140>
- Gehrke, C., Johanson, U., Callaghan, T. V., Chadwick, D., & Robinson, C. H. (1995). The Impact of Enhanced Ultraviolet-B Radiation on Litter Quality and Decomposition Processes in Vaccinium Leaves from the Subarctic. *Oikos*, 72(2), 213. <https://doi.org/10.2307/3546223>
- Gellerstedt, G., Pettersson, E.-L., & Weeks, O. B. (1975). Light-induced Oxidation of Lignin. The Behaviour of Structural Units Containing a Ring-conjugated Double Bond. *Acta Chemica Scandinavica*, 29b, 1005–1010. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.29b-1005>
- George, B., Suttie, E., Merlin, A., & Deglise, X. (2005). Photodegradation and photostabilisation of wood - The state of the art. *Polymer Degradation and Stability*. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.10.018>
- Ghera, C. M., De la Fuente, E., Suarez, S., & Leon, R. J. C. (2002). Woody species invasion in the rolling pampa grasslands, Argentina. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 88(3), 271–278. [https://doi.org/10.1016/S0167-8809\(01\)00209-2](https://doi.org/10.1016/S0167-8809(01)00209-2)
- Gholz, H. L., Wedin, D. A., Smitherman, S. M., Harmon, M. E., & Parton, W. J. (2000). Long-term dynamics of pine and hardwood litter in contrasting environments: Toward a global model of decomposition. *Global Change Biology*, 6(7), 751–765. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2486.2000.00349.x>
- Gliksman, D., Rey, A., Seligmann, R., Dumbur, R., Sperling, O., Navon, Y., ... Grunzweig, J. M. (2017).

- Biotic degradation at night, abiotic degradation at day: positive feedbacks on litter decomposition in drylands. *Global Change Biology*, 23(4), 1564–1574. <https://doi.org/10.1111/gcb.13465>
- Gonzalez-Polo, M., & Austin, A. T. (2009). Spatial heterogeneity provides organic matter refuges for soil microbial activity in the Patagonian steppe, Argentina. *Soil Biology and Biochemistry*, 41(6), 1348–1351. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2009.03.008>
- Granéli, W., Lindell, M., & Tranvik, L. (1996). Photo-oxidative production of dissolved inorganic carbon in lakes of different humic content. *Limnology and Oceanography*, 41(4), 698–706. <https://doi.org/10.4319/lo.1996.41.4.0698>
- Gray, C. M., & Fierer, N. (2012). Impacts of nitrogen fertilization on volatile organic compound emissions from decomposing plant litter. *Global Change Biology*, 18(2), 739–748. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2011.02569.x>
- Gray, C. M., Monson, R. K., & Fierer, N. (2010). Emissions of volatile organic compounds during the decomposition of plant litter. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 115(3). <https://doi.org/10.1029/2010JG001291>
- Greenberg, J. P., Asensio, D., Turnipseed, A., Guenther, A. B., Karl, T., & Gochis, D. (2012). Contribution of leaf and needle litter to whole ecosystem BVOC fluxes. *Atmospheric Environment*, 59, 302–311. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.04.038>
- Gressel, J. (2008). Transgenics are imperative for biofuel crops. *Plant Science*. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2007.11.009>
- Harmon, M. E., Nadelhoffer, K. J., & Blair, J. M. (1999). Measuring decomposition, nutrient turnover, and stores in plant litter. *Standard Soil Methods for Long-Term Ecological Research*, 202–240.
- Hättenschwiler, S., & Vitousek, P. M. (2000). The role of polyphenols in terrestrial ecosystems nutrient cycling. *Tree*, 15(6), 238–243. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0169-5347\(00\)01861-9](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0169-5347(00)01861-9)
- He, H., Song, Q., Wang, Y., & Yu, S. (2014). Phytotoxic effects of volatile organic compounds in soil water taken from a Eucalyptus urophylla plantation. *Plant and Soil*, 377(1–2), 203–215. <https://doi.org/10.1007/s11104-013-1989-1>
- Heneghan, L., Coleman, D. C., Zou, X., Crossley, D. A., & Haines, B. L. (1999). Soil microarthropod contributions to decomposition dynamics: Tropical-temperate comparisons of a single substrate. *Ecology*, 80(6), 1873–1882. [https://doi.org/10.1890/0012-9658\(1999\)080\[1873:SMCTDD\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/0012-9658(1999)080[1873:SMCTDD]2.0.CO;2)
- Henry, H. A. L., Brizgys, K., & Field, C. B. (2008). Litter decomposition in a California annual grassland: Interactions between photodegradation and litter layer thickness. *Ecosystems*, 11(4), 545–554. <https://doi.org/10.1007/s10021-008-9141-4>
- Hess, L. J. T., & Austin, A. T. (2014). Pinus ponderosa alters nitrogen dynamics and diminishes the climate footprint in natural ecosystems of patagonia. *Journal of Ecology*, 102(3), 610–621. <https://doi.org/10.1111/1365-2745.12228>
- Hobbie, S. E. (1996). Temperature and plant species control over litter decomposition in Alaskan tundra. *Ecological Monographs*, 66(4), 503–522. <https://doi.org/10.2307/2963492>
- Hussein, H. S., Salem, M. Z. M., & Soliman, A. M. (2017). Repellent, attractive, and insecticidal effects of essential oils from Schinus terebinthifolius fruits and Corymbia citriodora leaves on two whitefly species, Bemisia tabaci, and Trialeurodes ricini. *Scientia Horticulturae*, 216, 111–119. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scienta.2017.01.004>
- Isidorov, V., & Jdanova, M. (2002). Volatile organic compounds from leaves litter. *Chemosphere*, 48(9), 975–979. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00074-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00074-7)

- Jackson, R. B. (2005). Trading Water for Carbon with Biological Carbon Sequestration. *Science*, 310(5756), 1944–1947. <https://doi.org/10.1126/science.1119282>
- Johnson, D. (2003). Response of terrestrial microorganisms to ultraviolet-B radiation in ecosystems. *Research in Microbiology*, 154(5), 315–320. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0923-2508\(03\)00078-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0923-2508(03)00078-0)
- Karban, R., Wetzell, W. C., Shiojiri, K., Ishizaki, S., Ramirez, S. R., & Blande, J. D. (2014). Deciphering the language of plant communication: volatile chemotypes of sagebrush. *New Phytologist*, 204(2), 380–385. <https://doi.org/10.1111/nph.12887>
- Kawahigashi, M., Sumida, H., & Yamamoto, K. (2003). Seasonal changes in organic compounds in soil solutions obtained from volcanic ash soils under different land uses. In *Geoderma* (Vol. 113, pp. 381–396). [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00371-3](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00371-3)
- Kieber, D. J., McDaniel, J., & Mopper, K. (1989). Photochemical source of biological substrates in sea water: implications for carbon cycling. *Nature*, 341(6243), 637–639. <https://doi.org/10.1038/341637a0>
- King, J. Y., Brandt, L. A., & Adair, E. C. (2012). Shedding light on plant litter decomposition: Advances, implications and new directions in understanding the role of photodegradation. *Biogeochemistry*, 111(1–3), 57–81. <https://doi.org/10.1007/s10533-012-9737-9>
- Kirschbaum, M. U. F., Lambie, S. M., & Zhou, H. (2011). No UV enhancement of litter decomposition observed on dry samples under controlled laboratory conditions. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(6), 1300–1307. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.03.001>
- Kumar, R., Bhagia, S., Smith, M. D., Petridis, L., Ong, R., Cai, C. M., ... Wyman, C. E. (2018). Cellulose-Hemicellulose Interactions at Elevated Temperatures Increase Cellulose Recalcitrance to Biological Conversion. *Green Chem.* <https://doi.org/10.1039/C7GC03518G>
- Lammers, K., Arbuckle-Keil, G., & Dighton, J. (2009). FT-IR study of the changes in carbohydrate chemistry of three New Jersey pine barrens leaf litters during simulated control burning. *Soil Biology and Biochemistry*, 41(2), 340–347. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2008.11.005>
- Lee, H., Rahn, T., & Throop, H. (2012). An accounting of C-based trace gas release during abiotic plant litter degradation. *Global Change Biology*, 18(3), 1185–1195. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2011.02579.x>
- Licata, J. A., Gyenge, J. E., Fernández, M. E., Schlichter, T. M., & Bond, B. J. (2008). Increased water use by ponderosa pine plantations in northwestern Patagonia, Argentina compared with native forest vegetation. *Forest Ecology and Management*, 255(3–4), 753–764. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2007.09.061>
- Lin, Y., King, J. Y., Karlen, S. D., & Ralph, J. (2015). Using 2D NMR spectroscopy to assess effects of UV radiation on cell wall chemistry during litter decomposition. *Biogeochemistry*, 125(3), 427–436. <https://doi.org/10.1007/s10533-015-0132-1>
- Lin, Y., Scarlett, R. D., & King, J. Y. (2015). Effects of UV photodegradation on subsequent microbial decomposition of *Bromus diandrus* litter. *Plant and Soil*, 395(1–2), 263–271. <https://doi.org/10.1007/s11104-015-2551-0>
- Lockhart, J. (2015). Altering Lignin Composition to Improve Biofuel Production. *The Plant Cell*, 27(8), 2082. <https://doi.org/10.1105/tpc.15.00668>
- Loqué, D., Scheller, H. V., & Pauly, M. (2015). Engineering of plant cell walls for enhanced biofuel production. *Current Opinion in Plant Biology*. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2015.05.018>
- Loreto, F., & Schnitzler, J.-P. (2010). Abiotic stresses and induced BVOCs. *Trends in Plant Science*, 15(3), 154–166. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2009.12.006>
- Mayer, L. M., Thornton, K. R., Schick, L. L., Jastrow, J. D., & Harden, J. W. (2012). Photodissolution of soil organic matter. *Geoderma*, 170, 314–321.

- <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.11.030>
- Mazza, C. A., Bocalandro, H. E., Giordano, C. V., Battista, D., Scopel, A. L., & Ballaré, C. L. (2000). Functional Significance and Induction by Solar Radiation of Ultraviolet-Absorbing Sunscreens in Field-Grown Soybean Crops. *Plant Physiology*, 122(1), 117–126. <https://doi.org/10.1104/pp.122.1.117>
- McCalley, C. K., & Sparks, J. P. (2009). Abiotic Gas Formation Drives Nitrogen Loss from a Desert Ecosystem. *Science*, 326(5954), 837–840. <https://doi.org/10.1126/science.1178984>
- Meentemeyer, V. (1978). Macroclimate and Lignin Control of Litter Decomposition Rates. *Ecology*, 59(3), 465–472. <https://doi.org/10.2307/1936576>
- Melillo, J. M., Aber, J. D., & Muratore, J. F. (1982). Nitrogen and lignin control of hardwood leaf litter decomposition dynamics. *Ecology*, 63(3), 621–626. <https://doi.org/10.2307/1936780>
- Miller, W. L., & Zepp, R. G. (1995). Photochemical production of dissolved inorganic carbon from terrestrial organic matter: Significance to the oceanic organic carbon cycle. *Geophysical Research Letters*, 22(4), 417–420. <https://doi.org/10.1029/94GL03344>
- Moorhead, D. L., & Callaghan, T. (1994). Effects of increasing ultraviolet B radiation on decomposition and soil organic matter dynamics: a synthesis and modelling study. *Biology and Fertility of Soils*, 18(1), 19–26. <https://doi.org/10.1007/BF00336439>
- Mopper, K., Zhou, X., Kieber, R. J., Kieber, D. J., Sikorski, R. J., & Jones, R. D. (1991). Photochemical degradation of dissolved organic carbon and its impact on the oceanic carbon cycle. *Nature*, 353(6339), 60–62. <https://doi.org/10.1038/353060a0>
- Moran, M. A., & Zepp, R. G. (1997). Role of photoreactions in the formation of biologically labile compounds from dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*. <https://doi.org/10.4319/lo.1997.42.6.1307>
- Müller, U., Rätzsch, M., Schwanninger, M., Steiner, M., & Zöbl, H. (2003). Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. [https://doi.org/10.1016/S1011-1344\(02\)00412-8](https://doi.org/10.1016/S1011-1344(02)00412-8)
- Pancotto, V. A., Sala, O. E., Cabello, M., López, N. I., Robson, T. M., Ballaré, C. L., ... Scopel, A. L. (2003). Solar UV-B decreases decomposition in herbaceous plant litter in Tierra del Fuego, Argentina: Potential role of an altered decomposer community. *Global Change Biology*, 9(10), 1465–1474. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2486.2003.00667.x>
- Parton, W., Silver, W. L., Burke, I. C., Grassens, L., Harmon, M. E., Currie, W. S., ... Fasth, B. (2007). Global-scale similarities in nitrogen release patterns during long-term decomposition. *Science*, 315(5810), 361–364. <https://doi.org/10.1126/science.1134853>
- Paul, E. A. (2006). *Soil microbiology, ecology and biochemistry: Third edition*. *Soil Microbiology, Ecology and Biochemistry: Third Edition*. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-02816-5>
- Perez-Harguindeguy, N., Diaz, S., Cornelissen, J. H. C., Vendramini, F., Cabido, M., & Castellanos, a. (2000). Chemistry and toughness predict leaf litter decomposition rates over a wide spectrum of functional types and taxa in central Argentina. *Plant and Soil*, 218, 21–30. <https://doi.org/10.1023/A:1014981715532>
- Quiroz, A., Fuentes-contreras, E., Ramirez, C. C., Russell, G. B., & Niemeyer, H. M. (1999). HOST-PLANT CHEMICALS AND DISTRIBUTION OF *Neuquenaphis* ON *Nothofagus*. *Journal of Chemical Ecology*, 25(5), 1043–1054. <https://doi.org/10.1023/A:1020825707922>
- Robinson, R. A., & Sutherland, W. J. (2002). Post-war changes in arable farming and biodiversity in Great Britain. *Journal of Applied Ecology*, 39(1), 157–176. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2664.2002.00695.x>
- Rozema, J., Tosserams, M., Nelissen, H. J. M., Heerwaarden, L. Van, Broekman, R. a, & Flierman, N. (1997). Stratospheric ozone reduction and ecosystem processes: enhanced UV-B radiation

- affects chemical quality and decomposition of leaves of the dune grassland species *Calamagrostis epigeios*. *Plant Ecology*, 128, 285–294. <https://doi.org/10.1023/A:1009723210062>
- Russell, G. B., Faundez, E. H., & Niemeyer, H. M. (2004). Selection of *Nothofagus* host trees by the aphids *Neuquenaphis staryi* and *Neuquenaphis edwardsi*. *Journal of Chemical Ecology*, 30(11), 2231–2241. <https://doi.org/10.1023/B:JOEC.0000048785.80336.86>
- Rutledge, S., Campbell, D. I., Baldocchi, D., & Schipper, L. A. (2010). Photodegradation leads to increased carbon dioxide losses from terrestrial organic matter. *Global Change Biology*, 16(11), 3065–3074. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2009.02149.x>
- Saiya-Cork, K. ., Sinsabaugh, R. ., & Zak, D. . (2002). The effects of long term nitrogen deposition on extracellular enzyme activity in an *Acer saccharum* forest soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 34(9), 1309–1315. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(02\)00074-3](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(02)00074-3)
- Scala, A., Allmann, S., Mirabella, R., Haring, M. A., & Schuurink, R. C. (2013). Green Leaf Volatiles: A Plant's Multifunctional Weapon against Herbivores and Pathogens. *International Journal of Molecular Sciences*, 14(9), 17781–17811. <https://doi.org/10.3390/ijms140917781>
- Schade, G. W., & Crutzen, P. J. (1999). CO emissions from degrading plant matter (II). Estimate of a global source strength. *Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology*, 51(5), 909–918. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v51i5.16503>
- Schlesinger, W., & Andrews, J. (2000). Soil respiration and the global carbon cycle. *Biogeochemistry*, 48(1), 7–20. <https://doi.org/10.1023/A:1006247623877>
- Schmidt, M. W. I., Torn, M. S., Abiven, S., Dittmar, T., Guggenberger, G., Janssens, I. A., ... Trumbore, S. E. (2011). Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/nature10386>
- Schwinning, S., & Sala, O. E. (2004). Hierarchy of responses to resource pulses in arid and semi-arid ecosystems. *Oecologia*. <https://doi.org/10.1007/s00442-004-1520-8>
- Sewalt, V. J. H., Glasser, W. G., & Beauchemin, K. A. (1997). Lignin Impact on Fiber Degradation. 3. Reversal of Inhibition of Enzymatic Hydrolysis by Chemical Modification of Lignin and by Additives. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(5), 1823–1828. <https://doi.org/10.1021/jf9608074>
- Sinsabaugh, R. L., Antibus, R. K., & Linkins, A. E. (1991). An enzymic approach to the analysis of microbial activity during plant litter decomposition. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 34(1–4), 43–54. [https://doi.org/10.1016/0167-8809\(91\)90092-C](https://doi.org/10.1016/0167-8809(91)90092-C)
- Sinsabaugh, R. L., Klug, M. J., Collins, H. P., Yeager, P. E., & Peterson, S. O. (1999). Characterizing soil microbial communities. (G. P. Robertson, C. S. Bledsoe, D. C. Coleman, & P. Sollins, Eds.). Oxford University Press.
- Sombke, A., Lipke, E., Kenning, M., Müller, C. H. G., Hansson, B. S., & Harzsch, S. (2012). Comparative analysis of deutocerebral neuropils in Chilopoda (Myriapoda): implications for the evolution of the arthropod olfactory system and support for the Mandibulata concept. *BMC Neuroscience*, 13(1). <https://doi.org/10.1186/1471-2202-13-1>
- Soong, J. L., Calderón, F. J., Betzen, J., & Cotrufo, M. F. (2014). Quantification and FTIR characterization of dissolved organic carbon and total dissolved nitrogen leached from litter: a comparison of methods across litter types. *Plant and Soil*, 385(1), 125–137. <https://doi.org/10.1007/s11104-014-2232-4>
- Strojan, C. L., Randall, D. C., & Turner, F. B. (1987). Relationship of leaf litter decomposition rates to rainfall in the Mojave Desert. *Ecology*, 68(3), 741–744. <https://doi.org/10.2307/1938481>
- Strome, D. J., & Miller, M. C. (1979). Photolytic changes in dissolved humic substances. *Proceedings - International Association of Theoretical and Applied Limnology*.

- Stryer, L. (1995). *Biochemistry*. *Biochemistry*. Retrieved from <http://books.google.com/books?id=jQKGAAAACAAJ>
- Stubbins, A., Uher, G., Law, C. S., Mopper, K., Robinson, C., & Upstill-Goddard, R. C. (2006). Open-ocean carbon monoxide photoproduction. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 53(14–16), 1695–1705. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2006.05.011>
- Swift, M. J., Heal, O. W., & Anderson, J. M. (1979). Decomposition in terrestrial ecosystems. *Review Literature And Arts Of The Americas*. <https://doi.org/10.1007/s00114-006-0159-1>
- ul Hassan, M. N., Zainal, Z., & Ismail, I. (2015). Green leaf volatiles: biosynthesis, biological functions and their applications in biotechnology. *Plant Biotechnology Journal*, 13(6), 727–739. <https://doi.org/10.1111/pbi.12368>
- Uselman, S. M., Snyder, K. A., Blank, R. R., & Jones, T. J. (2011). UVB exposure does not accelerate rates of litter decomposition in a semi-arid riparian ecosystem. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(6), 1254–1265. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.02.016>
- Van Acker, R., Leple, J.-C., Aerts, D., Storme, V., Goeminne, G., Ivens, B., ... Boerjan, W. (2014). Improved saccharification and ethanol yield from field-grown transgenic poplar deficient in cinnamoyl-CoA reductase. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(2), 845–850. <https://doi.org/10.1073/pnas.1321673111>
- Van Soest, P. J. (1963). Use of detergents in the analysis of fibrous foods. II. A rapid method for the determination of fibre and lignin. *Journal of the Association of the Official Analytical Chemists*, 46, 829–835.
- Vance, E. D., Brookes, P. C., & Jenkinson, D. S. (1987). An extraction method for measuring soil microbial biomass C. *Soil Biology and Biochemistry*, 19(6), 703–707. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(87\)90052-6](https://doi.org/10.1016/0038-0717(87)90052-6)
- Várnai, A., Siika-aho, M., & Viikari, L. (2010). Restriction of the enzymatic hydrolysis of steam-pretreated spruce by lignin and hemicellulose. *Enzyme and Microbial Technology*, 46(3–4), 185–193. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2009.12.013>
- Vigano, I., Van Weelden, H., Holzinger, R., Keppler, F., McLeod, A., & Röckmann, T. (2008). Effect of UV radiation and temperature on the emission of methane from plant biomass and structural components. *Biogeosciences*, 5(3), 937–947. <https://doi.org/10.5194/bg-5-937-2008>
- Vitousek, P. M., Mooney, H. a, Lubchenco, J., & Melillo, J. M. (1997). Human Domination of Earth's Ecosystems. *Science*, 277(5325), 494–499. <https://doi.org/10.1126/science.277.5325.494>
- Vitousek, P. M., Turner, D. R., Parton, W. J., & Sanford, R. L. (1994). Litter decomposition on the mauna loa environmental matrix, Hawai'i: Patterns, mechanisms, and models. *Ecology*, 75(2), 418–429. <https://doi.org/10.2307/1939545>
- Vivanco, L., & Austin, A. T. (2006). Intrinsic effects of species on leaf litter and root decomposition: A comparison of temperate grasses from North and South America. *Oecologia*, 150(1), 97–107. <https://doi.org/10.1007/s00442-006-0495-z>
- Wang, J., Liu, L., Wang, X., & Chen, Y. (2015). The interaction between abiotic photodegradation and microbial decomposition under ultraviolet radiation. *Global Change Biology*, 21(5), 2095–2104. <https://doi.org/10.1111/gcb.12812>
- Weng, J.-K., Li, X., Stout, J., & Chapple, C. (2008). Independent origins of syringyl lignin in vascular plants. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(22), 7887–7892. <https://doi.org/10.1073/pnas.0801696105>
- Williamson, C. E., Zepp, R. G., Lucas, R. M., Madronich, S., Austin, A. T., Ballaré, C. L., ... Bornman, J. F. (2014). Solar ultraviolet radiation in a changing climate. *Nature Climate Change*, 4(6), 434–441. <https://doi.org/10.1038/nclimate2225>
- Yang, F., Mitra, P., Zhang, L., Prak, L., Verherbruggen, Y., Kim, J. S., ... Loqué, D. (2013).

- Engineering secondary cell wall deposition in plants. *Plant Biotechnology Journal*, 11(3), 325–335. <https://doi.org/10.1111/pbi.12016>
- Yanni, S. F., Suddick, E. C., & Six, J. (2015). Photodegradation effects on CO₂ emissions from litter and SOM and photo-facilitation of microbial decomposition in a California grassland. *Soil Biology and Biochemistry*, 91, 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2015.08.021>
- Zirbes, L., Mescher, M., Vrancken, V., Wathélet, J. P., Verheggen, F. J., Thonart, P., & Haubruge, E. (2011). Earthworms use odor cues to locate and feed on microorganisms in soil. *PLoS ONE*, 6(7). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0021927>
- Zuo, Y., & Jones, R. D. (1997). Photochemistry of natural dissolved organic matter in lake and wetland waters—production of carbon monoxide. *Water Research*, 31(4), 850–858. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00316-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00316-8)