

Resumen

En los últimos años, los esfuerzos por reducir los niveles de polución mundial han llevado al ser humano a desarrollar diversas metodologías, capaces de aplicar desde una perspectiva multidisciplinaria, enfoques químicos, físicos, mecánicos, nanotecnológicos y biológicos, entre otros. Sin embargo, la carga contaminante aumenta a tasas cada vez mayores, debido principalmente al crecimiento demográfico y al desarrollo industrial. Uno de los responsables en este aspecto es el nonilfenol (NP), que es el producto de la degradación incompleta del nonilfenol etoxilado empleado ampliamente en la manufactura de productos del cuidado personal, agroquímicos, adyuvantes y plastificantes. El NP es una sustancia recalcitrante y altamente tóxica, capaz de inducir cáncer, reacciones alérgicas, bioacumularse en tejidos grasos y provocar disrupción endócrina. Su recalcitrancia y toxicidad se originan en su estructura química, ya que se encuentra presente un anillo aromático muy estable.

En este contexto, los hongos de pudrición blanca (WRF) desempeñan un rol crucial, ya que tienen la virtud de secretar enzimas capaces de degradar la lignina, considerada el biopolímero aromático más recalcitrante conocido. Bajo esta premisa, hipotetizamos que estos MO pueden ser capaces de degradar NP y, por lo tanto, emplearlos como herramientas de biorremediación de matrices complejas como el suelo. Para tal fin, se seleccionaron diversas cepas de WRF y se evaluó su capacidad degradativa de NP mediante la técnica de HPLC. Además se seleccionó aquel con mayor actividad ligninolítica y tasas de remoción del xenobiótico. Con el mejor candidato, se simuló condiciones de campo mediante el armado de microcosmos con suelos previamente contaminados, y se midió el nivel de NP remanente luego de 14 y 28 días de incubación, bajo distintas estrategias de micorremediación.

Los resultados indicaron que la presencia del hongo mejoró los niveles de remoción de NP en un 23 % luego de 14 días de incubación, comparado con la estrategia sin el mismo, y de un 33 % con el agregado de hojarasca. A su vez, la brecha se redujo al 4 % y al 15 % en sendas estrategias luego de 28 días de incubación, dando cuenta de que sería factible emplearlos como herramientas prometedoras para la micorremediación de suelos contaminados con NP.

Abstract

In recent years, efforts to reduce global pollution levels had driven the development of several strategies from a multidisciplinary perspective, including chemical, physical, mechanical, nanotechnological and biological approaches, among others. However, the burden of pollution tends to increase at higher rates, primarily due to demographic growth and industrial development. One of the biggest contributors to this issue is nonylphenol (NP), which is a by-product of the incomplete degradation of nonylphenol ethoxylates. These ethoxylates are widely

used for the manufacturing of personal care products, agrochemicals, adjuvants and plasticizers. NP is a very recalcitrant and highly toxic substance, capable of causing cancer, allergic reactions, bioaccumulation within tissues, and provoking endocrine disruption. Its recalcitrancy and toxicity are based on its chemical structure, due to the presence of a very stable aromatic ring.

White rot fungi (WRF) play a crucial role in this context, as they have the virtue to secrete enzymes capable of degrading lignin, the most recalcitrant aromatic biopolymer so far known. Based on this premise, we hypothesized that these microorganisms could also degrade NP, making them potential bioremediation tools in complex matrices like soils. To test this, we selected different WRF strains and assessed their NP degradation capabilities using HPLC analysis. We selected the strain with the highest ligninolytic activity and NP removal rates. Finally, we simulated real field conditions by setting up microcosms containing previously contaminated soils, and measured NP levels after 14 and 28 days of incubation, under different mycoremediation strategies.

The results indicated that the presence of mycelium improved the NP removal rate by 23 % after 14 days of incubation, compared to the strategy without them. Additionally, by adding litter, the improvement reached 33 %. Over 28 days of incubation, the gap narrowed to 4 % and 15 % in both strategies. These findings suggest that fungi could be promising tools for soils mycoremediation, leading to better NP degradation.

Abreviaturas / Abbreviations

AN: Atenuación natural / Natural attenuation

ANOVA: Análisis de la varianza / Analysis of variance

AP_nEO: Alquilfenol polietoxilado / Polyethoxylated alkylphenol

B: Bioaumentación / Bioaugmentation

BASE: Bielefeld Academic Search Engine

BE: Bioaumentación estimulada / Stimulated bioaugmentation

BCO: Blanco / Reference

CC: Capacidad de campo / Field capacity

CE: Contaminantes emergentes / Emerging pollutants

CV: Coeficiente de variación / Coefficient of variation

D: Condición desnaturalizada / Denatured condition

DE: Disruptor endócrino / Endocrin chemical disruptor

DF: Detección de fluorescencia / Fluorescence detection

FLD: Detector de fluorescencia / Fluorescence detector

FM: Fase móvil / Mobil phase

GC-MS: Cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas / Gas chromatography - mass spectrometry

HPLC: Cromatografía líquida de alta presión / High performance liquid chromatography

HPLC-MS: Cromatografía líquida de alta presión acoplada a espectrometría de masas / High performance liquid chromatography - mass spectrometry

K_{ow}: Coeficiente de partición octanol-agua / Octanol-water partition coefficient

K-REACH: *Korea's Act on the Registration and Evaluation of Chemicals*

Lac: Lacasa / Laccase

LiP: Lignina Peroxidasa / Lignin peroxidase

LDF: Hongos descomponedores de hojarasca / Litter decay fungi

LMEs: Enzimas modificadoras de lignina / Lignin-modifying enzymes

MEA: Medio de extracto de malta-agar / Malt extract agar medium

MeOH: Metanol / Methanol

MO: Microorganismos / Microorganisms

MnP: Manganeso Peroxidasa / Manganese peroxidase

N: Condición nativa / Native condition

NP: Nonilfenol / Nonylphenol

NP_nEO: Nonilfenol polietoxilado / Polyethoxylated nonylphenol

PAHs: hidrocarburos aromáticos policíclicos / Polycyclic aromatic hydrocarbons

PCP: Productos del cuidado personal / Personal care products

RA: Receptor de andrógenos / Androgen receptor

RE: Receptor de estrógenos / Estrogen receptor

REACH: Registro, evaluación, autorización y restricción de sustancias químicas / Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals

ROS: Especies reactivas del oxígeno / Reactive oxygen species

sl. aq.: solución acuosa / aqueous solution

SM: Solución madre / Concentrated solution

TEFs: Factores de equivalencia tóxica / Toxic equivalent factors

TEQ: Equivalente de toxicidad / Toxicity equivalent

TR: Tiempo de retención / Retention time

t-NP: nonilfenol grado técnico / Nonylphenol technical grade

U: unidades de actividad enzimática en ($\mu\text{mol}\cdot\text{ml}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) / Enzymatic activity ($\mu\text{mol}\cdot\text{ml}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

WRF: Hongos de pudrición blanca / White rot fungi