

© 2023 Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Zaragoza.

Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas, 26: 1-20, 2023.

<https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2023.590>

## Contaminantes emergentes en México: panorama actual, retos y una posible solución biotecnológica

Alina Torres<sup>a</sup>, Hazel Alejandro Rodríguez<sup>b</sup> y Marcela Ayala<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Depto. de Ingeniería Celular y Biocatálisis, Instituto de Biotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad # 2001, Chamilpa, 62210, Cuernavaca, Morelos, México. <sup>b</sup>Escuela Superior de Apan, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca de Soto, 42039, Hidalgo, México. E-mail: \*marcela.ayala@ibt.unam.mx

### RESUMEN

La concentración poblacional al realizar un consumo intensivo de diferentes productos genera un aumento en los desechos de diversa naturaleza química, que en contacto con el medio ambiente son nocivos para la salud, desconociéndose en su totalidad el daño que causan, como es el caso de los contaminantes emergentes o microcontaminantes que no están regulados. Típicamente se acumulan en cuerpos de agua, en concentraciones tan bajas como ng/L y provienen de productos que utilizamos en nuestra vida cotidiana, como los de cuidado personal (shampoo, pasta de dientes, jabón), fármacos (antibióticos, analgésicos, hormonas), detergentes, plastificantes, entre otros. En esta revisión analizamos la situación de los contaminantes emergentes en México, en términos de su presencia, detección, la eficiencia de su remoción en las plantas de tratamiento y legislación; además del potencial uso de enzimas oxidoreductasas como una alternativa biotecnológica para la degradación de los mismos.

**Palabras clave:** contaminantes emergentes, microcontaminantes, biorremediación, biotecnología enzimática, enzimas redox.

### Emerging pollutants in Mexico: outlook, challenges and a possible biotechnological solution

### ABSTRACT

The intensive consumption of different products results in an increase of waste generation, in detriment of the health of living beings. Particularly in the case of non-regulated substances, the so-called emerging contaminants (EC) or microcontaminants, the negative effect they produce is not yet completely understood. The EC are typically accumulated in water bodies in very low concentrations (down to ng/L) and are ingredients of everyday life products such as personal care products (shampoo, toothpaste, soap), pharmaceutical products (antibiotics, analgesics, hormones), laundry detergents, plasticizers, to mention a few. In this review, we analyze the current status of the EC in Mexico, regarding their presence, detection, removal efficiency in wastewater treatment plants as well as legislation. Also the potential of redox enzymes as a biotechnological alternative for degradation of EC is discussed.

**Keywords:** emerging contaminants, microcontaminants, bioremediation, enzyme biotechnology, redox enzymes.

## INTRODUCCIÓN

Una creciente demanda para satisfacer las necesidades sociales ha impulsado el desarrollo científico y tecnológico en diversas áreas, con el fin de sintetizar a los compuestos químicos contenidos en los distintos productos de uso masivo, lo que genera un mayor número de descargas al medio ambiente. Todos los compuestos químicos orgánicos e inorgánicos liberados en matrices ambientales que carecen de regulación y monitoreo, pero que provocan daños ambientales y afectaciones en la salud humana y de otros seres vivos, son denominados contaminantes emergentes (CE). (Abdulrazaq *et al.*, 2020; Daughton, 2004; Deblonde, Cossu-Leguille & Hartemann, 2011).

Los CE comprenden una amplia lista de productos de aplicación cotidiana, doméstica e industrial; son ingredientes de productos farmacéuticos (hormonas, antibióticos, analgésicos y antiinflamatorios, entre otros), de cuidado personal (shampoo, pasta de dientes, cosméticos), herbicidas, pesticidas, detergentes, combustibles, aditivos, plastificantes, tensoactivos, colorantes, tintes textiles, nutraceuticos y otros materiales (Chrzanowski & Ławniczak, 2020; Younas Bibi, Hussain & Niazi, 2023). Su concentración en ambientes naturales, principalmente en cuerpos de agua superficiales, se considera insignificante debido a la detección en niveles traza como nanogramos por litro (ng/L) o microgramos por litro (µg/L). Por la baja concentración en que suelen encontrarse, también se denominan como microcontaminantes. Sin embargo, se ha demostrado que, aun en tan bajas concentraciones, representan un riesgo de salud para los seres vivos.

En las últimas décadas se han comenzado a comprender los efectos adversos que los CE generan en el medio ambiente y que comprometen a algunos ecosistemas (Younas *et al.*, 2023). A pesar de que a las bajas concentraciones en que se encuentran los CE no causan toxicidad aguda, sí provocan daños en los organismos acuáticos, que en ocasiones solamente se detectan cuando éstos han alcanzado la madurez. Dentro de los efectos negativos más estudiados se encuentra la disrupción endócrina, ya que algunos de los CE mimetizan la acción de las hormonas, como los estrógenos. Otros efectos adversos que se han observado en diferentes seres vivos son la resistencia adquirida a los antibióticos por las bacterias, alteraciones en el crecimiento, desarrollo y reproducción de los animales acuáticos y trastornos congénitos en algunas especies, entre otros (Abdulrazaq *et al.*, 2020).

Las fuentes de emisión de los CE son muy diversas, y pueden ser desde hospitales y alcantarillados municipales, hasta aguas residuales de origen doméstico, industrial, ganadero y agrícola (Wilkinson, Hooda, Barker, Barton & Swinden, 2017). Lo que tienen en común estas fuentes es que facilitan la incorporación de los CE en los ecosistemas acuáticos y terrestres. Los CE se han detectado sobre todo en vertederos, plantas de tratamiento

de aguas residuales, afluentes y efluentes industriales (Peña-Guzmán *et al.*, 2019; Rathi, Kumar & Show, 2021). Sin embargo, también contaminan acuíferos y sistemas marinos. De manera preocupante, algunos de estos compuestos son bioacumulables y persistentes; incluso se han detectado en agua potable, lo que resalta el riesgo potencial de daños a la salud humana (Richardson, Plewa, Wagner, Schoeny & DeMarini, 2007; Hawash *et al.*, 2023). Debido a estas características y dado que constantemente se introducen al ambiente, se vuelve relevante encontrar estrategias para controlar su presencia en los ecosistemas y también desarrollar tratamientos eficientes que los eliminen (Bracamontes-Ruelas *et al.*, 2022).

## DEGRADACIÓN ENZIMÁTICA DE CONTAMINANTES EMERGENTES

La detección de los CE en diferentes ecosistemas, así como el impacto ecológico y los riesgos a la salud humana, han convertido su estudio en un campo de investigación activo. Dentro de los temas a investigar se encuentra la búsqueda de tratamientos eficientes que permitan la eliminación o transformación de los CE en compuestos con menor impacto ambiental. Diversos métodos físicos y químicos han sido empleados para este propósito. Entre los métodos más utilizados destacan el uso de agentes químicos, filtración a través de membranas, precipitación, floculación, adsorción y oxidación química. Sin embargo, no todos estos métodos convencionales son eficaces y presentan limitaciones, como un costo elevado y la generación de subproductos secundarios no deseados, por ejemplo, con alta toxicidad (Richardson *et al.*, 2007).

El tratamiento biológico para la remoción de contaminantes representa una alternativa de bajo costo y generalmente es amigable con el medio ambiente, al emplearse microorganismos como bacterias, hongos, levaduras o bien, sus enzimas. La degradación biológica ofrece múltiples ventajas, por ejemplo, mayor seguridad, minimiza el riesgo disruptivo, procesos menos costosos y mayor sustentabilidad; sin embargo, como se ejemplifica más adelante en esta revisión, no siempre los contaminantes son removidos. El uso de enzimas oxidoreductasas permite catalizar reacciones de transformación de los CE, y que idealmente éstos sean convertidos en moléculas químicamente más simples y/o con menor impacto ambiental. Aunque no todos los reportes científicos abordan la identificación de los productos de la reacción enzimática, en varios casos se menciona, entre otros, la formación de dímeros, trímeros y especies de mayor peso molecular que precipitan y son eliminados de esa forma; la oxidación de grupos electrodonadores en los sustratos, como anillos aromáticos, fenoles, aminas primarias, entre otros, pueden incrementar la reactividad química, y por ende, la degradabilidad de los compuestos. También se ha reportado la formación de moléculas más pequeñas, derivadas del rompimiento de enlaces, que dan lugar a compuestos más asimilables (Varga, Somoyogi, Meiczinger, Kováts & Domokos, 2019).

Las oxidorreductasas son un extenso grupo de enzimas presentes en todos los organismos, desde microbios (bacterias y hongos) hasta plantas y animales. Dentro de este grupo se encuentran las oxidasas, peroxidasas, oxigenasas, peroxigenasas y deshidrogenasas, entre otras. Dentro de las enzimas que mayor potencial tienen en el área de la biorremediación se encuentran las peroxidasas y las lacasas, principalmente las de origen fúngico. La baja especificidad y alta actividad catalítica de estas enzimas las convierte en candidatos idóneos para la oxidación de los contaminantes en general (Alneyadi, Rauf & Ashraf, 2018; Bilal, Adeel, Rasheed, Zhao & Iqbal, 2019; Morsi, Bilal, Iqbal & Ashraf, 2020).

**LACASAS Y PEROXIDASAS FÚNGICAS EN LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES**

Las lacasas son enzimas oxidorreductasas que pertenecen a la familia de las oxidasas multicobre (MCOs), que catalizan la oxidación de compuestos orgánicos, como mono-, poli-, amino- y metoxifenoles empleando oxígeno como aceptor de electrones, y producen agua como subproducto (Česen *et al.*, 2018) (Esquema 1A). Los requisitos mínimos de la catálisis de la lacasa (presencia de sustrato y O<sub>2</sub>), así como su aparente estabilidad, hacen que esta enzima sea adecuada y atractiva para aplicaciones biotecnológicas (Majeau, Brar & Tyagi, 2010).

Las lacasas fueron descubiertas en 1833 por el científico japonés Yoshida, quien las identificó en el árbol de la laca (*Rhus vernicifera*) (Yoshida, 1883). Posteriormente se encontró que las lacasas también eran producidas por hongos de la podredumbre blanca, al igual que por algunas especies de bacterias e insectos (Morozova, Shumakovich, Gorbacheva, Shleev & Yaropolov,

2007a). Típicamente, las lacasas son glicoproteínas monoméricas con un peso molecular aproximado de 50 a 130 kDa; poseen un grado de glicosilación que en general oscila entre el 10% y el 45%. Se ha estudiado que estas enzimas catalizan la oxidación de una variedad de contaminantes como herbicidas, pesticidas, hidrocarburos poliaromáticos, fenoles clorados, bisfenoles y otros compuestos de estructuras similares a la lignina (Barrios-Estrada *et al.*, 2018; Cabana, Jones & Agathos, 2007; Majeau *et al.*, 2010; Morsi *et al.*, 2020). Estas enzimas poseen en su estructura 4 átomos de cobre que se clasifican en tres sitios, T1, T2 y T3, con base en sus características espectroscópicas (Jones & Solomon, 2015).

El cobre del sitio T1 está coordinado por dos histidinas y una cisteína. Los cobres en los sitios T2 y T3 están arreglados en un clúster trinuclear (TNC) aproximadamente a 13 Å de distancia del Cu T1. El sitio T1 está conectado con los dos cobres presentes en el sitio T3 por medio de un motivo conservado His-Cys-His (Figura 1). La transferencia de electrones del sustrato hacia el oxígeno se lleva a cabo en dos pasos. Primero, se abstrae un electrón del sustrato en el sitio T1; éste se transfiere hacia el TNC en donde el oxígeno molecular (O<sub>2</sub>) se reduce formando agua (H<sub>2</sub>O) como subproducto (Jones & Solomon, 2015). La presencia o ausencia de un cuarto ligando axial en el cobre T1 influye sobre la capacidad oxidante de la enzima.

Aunque las lacasas pueden catalizar la oxidación de una amplia gama de compuestos, su actividad está limitada por su potencial redox que tiene valores de entre 400 a 800 mV (respecto al electrodo estándar de hidrógeno, SHE, por sus siglas en inglés). El potencial redox es una propiedad que mide

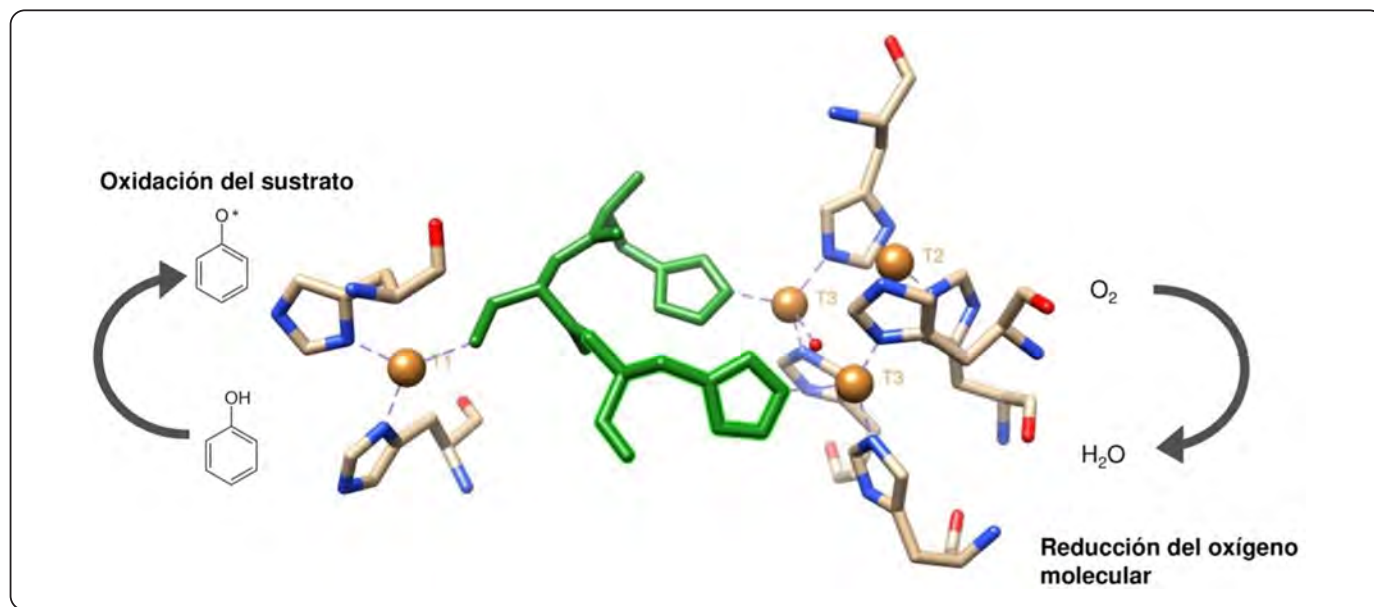
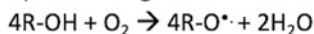
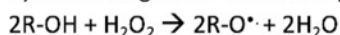


Figura 1. Sitio catalítico de una lacasa fúngica, representación de los procesos de transferencia electrónica. La figura es de creatividad personal.

A) Reacción general catalizada por lacasas



B) Reacción general catalizada por hemo-peroxidasas



**Esquema 1. Reacción general catalizada por A) lacasas y B) peroxidasas.**

la tendencia de ganar o perder electrones de una sustancia. Las lacasas fúngicas poseen un alto potencial redox (700 a 800 mV) en comparación con las lacasas de otros organismos (plantas o bacterias, <500 mV) (Baldrian, 2006). Esta característica hace que las lacasas fúngicas tengan la habilidad de catalizar la oxidación de compuestos con potencial redox más alto. Para ampliar el espectro de compuestos que pueden ser oxidados en presencia de la lacasa, se ha descubierto que es posible utilizar un mediador, es decir, una molécula pequeña que es oxidada por la lacasa formando una especie reactiva que difunde en el medio y es capaz de oxidar al compuesto de interés (sustrato). Idealmente, después de esta reacción de oxidación, el mediador se regenera y puede participar en otro ciclo de reacción, como se representa en el Esquema 2 (Morozova, Shumakovich, Shleev & Yaropolov, 2007b). Sin embargo, en la mayoría de los casos el mediador participa en la oxidación del sustrato, pero no se regenera y lo que sucede es que se consume durante la reacción. Existe un gran número de mediadores reportados en la literatura (Morozova *et al.*, 2007b; Cañas & Camarero, 2010) que suelen ser sintéticos. Entre los más comunes se encuentran: compuestos de naturaleza aromática (ABTS, hidroxibenzotriazol, N-hidroxiacetanilida, entre otros); compuestos de naturaleza no aromática (2,2',6,6'-tetrametilpiperidine-1-oxil, ácido violúrico); y compuestos inorgánicos (polioxometales). Además, existen reportes en donde se ha utilizado como mediadores ciertas moléculas fenólicas encontradas en la naturaleza, ya sea producidas por plantas o como subproducto de la degradación de la lignina, por ejemplo, mono y di-metoxifenoles con diferentes sustituyentes; así como moléculas de naturaleza aromática no fenólica, tales como el ácido benzoico y el ácido 3-hidroxiantranílico. En la Tabla I se muestra la estructura química de los mediadores más reportados en la degradación de CE.

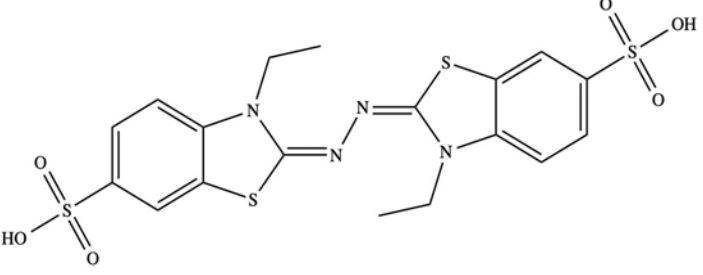
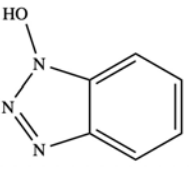
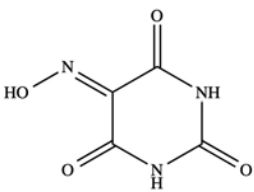
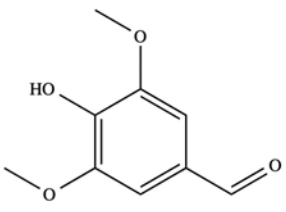
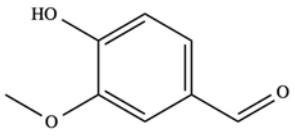
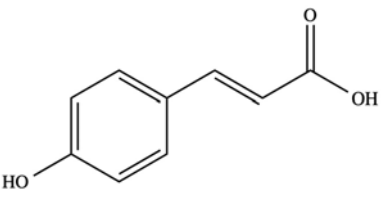
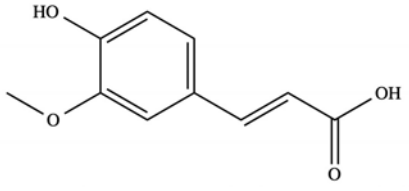
Otras enzimas de naturaleza versátil son las hemo-peroxidasas; se utilizan actualmente en decenas de aplicaciones, principalmente en diagnóstico e investigación, por ejemplo, acopladas a anticuerpos para revelar la presencia de un antígeno. Entre las más versátiles, destaca el potencial de las hemo-peroxidasas de origen fúngico. Existen ejemplos de diversas aplicaciones, reales y potenciales, en campos muy diversos, como el ambiental, las industrias textil y cosmética, la síntesis de químicos finos, polímeros, etc

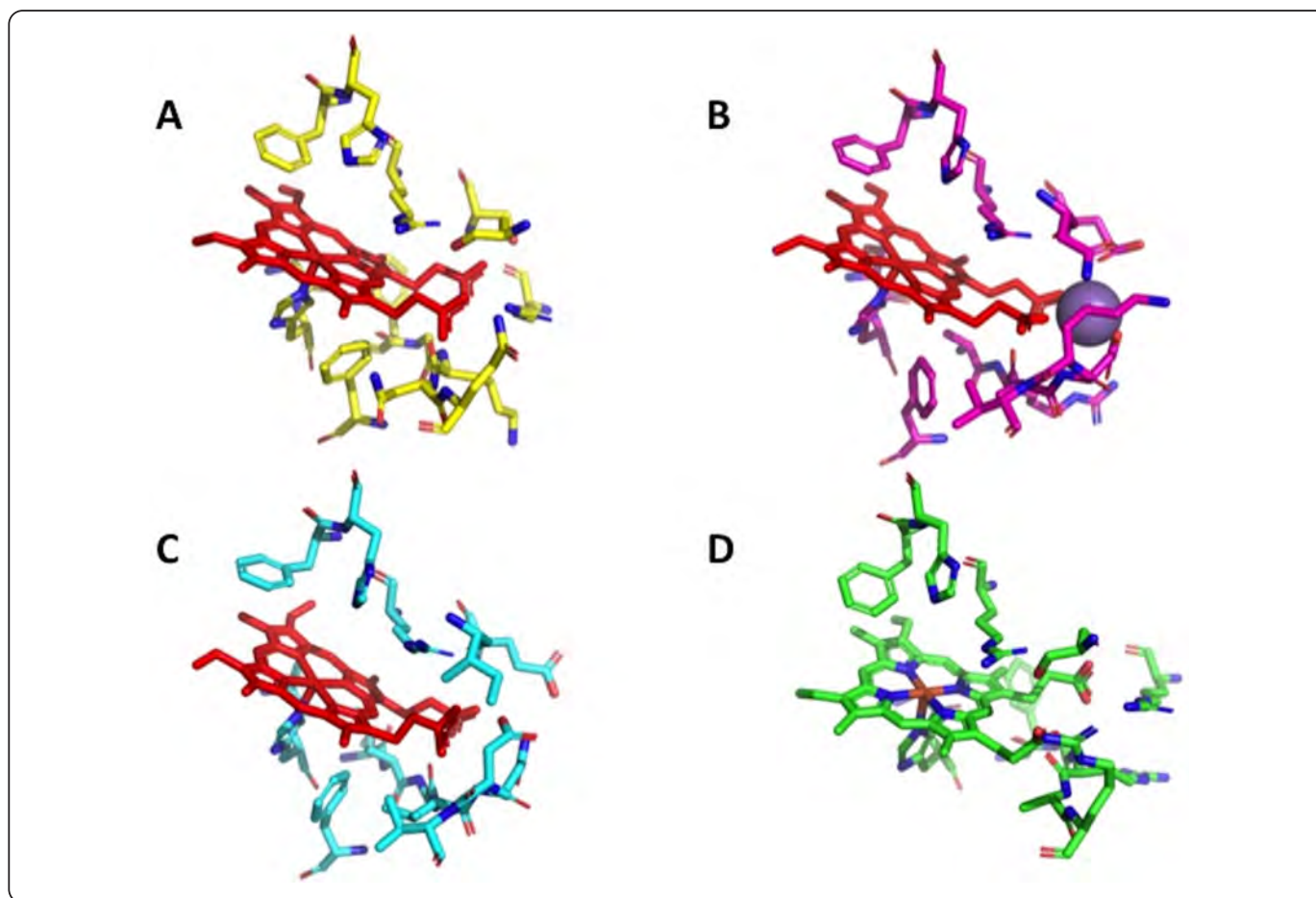
(Ayala & Torres, 2016). En general son enzimas globulares, solubles, monoméricas y muy robustas, características que les confieren un mayor potencial biotecnológico, comparadas con las enzimas que catalizan reacciones similares, por ejemplo, las de la familia del citocromo P450 (Wang, Lan, Durrani & Hollmann, 2017). El potencial redox de las hemo-peroxidasas fúngicas es mayor al de las hemo-peroxidasas de origen vegetal y bacteriano, y también es mayor al de las lacasas, con valores que llegan a los 1.4 V (vs. ESH) bajo condiciones óptimas de funcionamiento de las enzimas (Ayala, 2010). En trabajos de interés para el área ambiental, se ha reportado que esta familia de enzimas cataliza la oxidación de una enorme variedad de compuestos orgánicos, incluyendo contaminantes altamente recalcitrantes y tóxicos, como pesticidas, hidrocarburos poliaromáticos, fenoles y anilinas mono y poli-halogenados, dioxinas, etc (Ayala & Torres, 2016; Karich, Ullrich, Scheibner & Hofrichter, 2017).

Las hemo-peroxidasas contienen un grupo hemo en su sitio activo y utilizan peróxido de hidrógeno como agente oxidante, lo que representa una gran ventaja, ya que no necesitan cofactores de alto costo como otras oxidoreductasas (Esquema 1B). Típicamente, el grupo hemo contiene un átomo de hierro coordinado con la proteína a través de un átomo de nitrógeno de un residuo de histidina, localizado en una  $\alpha$ -hélice (Ruiz-Dueñas & Martínez, 2020). Dos residuos de aminoácidos en la zona proximal actúan como par ácido-base que cataliza la ruptura del peróxido y, simultáneamente, como estabilizadores de la carga. En la mayoría de las peroxidasas fúngicas estos residuos son una arginina y una histidina. Varios ejemplos del entorno del grupo hemo en peroxidasas fúngicas están en la Figura 2.

En la Tabla II se muestra una selección de trabajos recientes (2016 a la fecha), publicados en revistas científicas, sobre la capacidad de las lacasas y las peroxidasas fúngicas para catalizar la oxidación de los CE. Analizando los casos en los que se utiliza la lacasa como catalizador, se encuentran conversiones muy altas de los compuestos; por lo que se concluye que la lacasa es capaz de catalizar la oxidación de una variedad muy importante de CE, siempre y cuando la reacción se realice en presencia de mediadores. Como se mencionó, los mediadores actúan como potenciadores, aunque su uso hace más complejo al sistema. Por tanto, un aspecto a mejorar en esta posible aplicación de

Tabla I. Ejemplo de compuestos sintéticos y naturales que actúan como mediadores (potenciadores) en conjunto con las lacasas para catalizar reacciones de oxidación de compuestos orgánicos.

Mediadores	Compuesto	Estructura química
Sintéticos	2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfónico) (ABTS)	
	Hidroxibenzotriazol (HBT)	
	Ácido violúrico	
Naturales	Siringaldehído	
	Vainillina	
	Ácido p-cumárico	
	Ácido ferúlico	

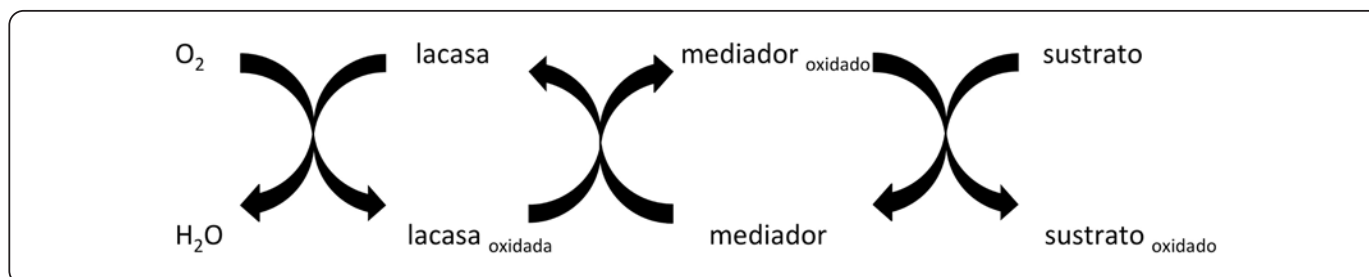


**Figura 2.** Disposición de los residuos en el sitio catalítico de diferentes peroxidases fúngicas y de plantas. En rojo se muestra el grupo hemo y el residuo de histidina que lo coordina con la proteína. Para cada peroxidasa se muestran todos los residuos en una esfera de 5 Å alrededor del grupo hemo. A: Peroxidasa de rábano picante (PDB 2ATJ); B: Manganeso peroxidasa (PDB 1MNP) (esfera morada, un átomo de  $Mn^{2+}$ ); C: Lignino peroxidasa (PDB 1LLP); D: Peroxidasa de soja (PDB 1FHF). La figura es de creatividad personal.

las lacasas es la búsqueda y/o diseño de moléculas que sean mediadores “verdaderos”, es decir, que se regeneren y que no se consuman durante la reacción (ver Esquema 2).

Por otro lado, una desventaja al usar las lacasas es su baja eficiencia como catalizador de estas reacciones; en la mayoría de los ejemplos citados en la Tabla II se observa

que se necesita una cantidad de enzima en el mismo orden de magnitud o incluso mayor (por ejemplo, en mg/mL) que la cantidad de CE que se alcanza a oxidar en presencia de la enzima. Para que esta familia de enzimas pueda convertirse en una opción económicamente viable para la degradación de los CE, es necesario mejorar la eficiencia, medida como el consumo del catalizador durante la reacción. La razón por



**Esquema 2.** Sistema lacasa-mediador para la oxidación de compuestos orgánicos.

**Tabla II. Degradación enzimática de contaminantes emergentes, catalizada por peroxidasas y lacasas.**

Tipo de enzima	Contaminante	Tipo de contaminante	Condiciones de reacción	Porcentaje de remoción (%)	Referencia, organismo de procedencia de la enzima
Lacasa (L-MHP)	Triclosán	Antiséptico	10 µM triclosán, 2.0 U/mL lacasa, 0–3.0 mM Cu <sup>2+</sup> , 0.1 mM ABTS, pH 6.0 durante 10 min. Incubación estática a 25 °C mediante L-MHP.	100	Sun <i>et al.</i> , 2019 <i>Trametes versicolor</i>
Lacasa (Lac 37 II)	Diclofenaco (DCF)	Antiinflamatorio	0.2 g/L DCF, 100 U/L lacasa, pH 4.5, 37 °C, durante 8 h.	98	Younes, Khedher, Zhang, Geissen & Sayadi, 2019 <i>Scytalidium thermophilum</i>
Lacasa cruda	Bisfenol A (BPA)	Plastificante	20 mg/L BPA, 1,500 U/L lacasa, pH 5.0, 30 °C durante 2 h.	99	Lassouaene, Ait-Amar, Amrani & Rodriguez-Couto, 2019 <i>Trametes pubescens</i>
Lacasa cruda	Carbamacepina (CBZ)	Anticonvulsivo	1.0 mg/L CBZ, 60 U/L lacasa, 18 µM ABTS, pH 6.0, 35 °C durante 24 h.	95	Naghdi <i>et al.</i> , 2018 <i>Trametes versicolor</i>
Lacasa + siringaldehído (Lac SA)	Clorhidrato de tetraciclina (TC)	Antibiótico	10 mg/L TC, 0-2 mg/mL lacasa, 0-2 mmol/L SA, pH 3-6, 25 °C, 200 rpm, durante 3 h.	100	Ding <i>et al.</i> , 2016 <i>Trametes versicolor</i>
Lacasa + siringaldehído (Lac SA)	Clorhidrato de clortetraciclina (CTC)	Antibiótico	10 mg/L CTC, 0-2 mg/mL lacasa, 0-2 mmol/L SA, pH 3-6, 25 °C, 200 rpm durante 3 h.	99	Ding <i>et al.</i> , 2016 <i>Trametes versicolor</i>
Lacasa + siringaldehído (Lac SA)	Clorhidrato de oxitetraciclina (OTC)	Antibiótico	10 mg/L OTC, 0-2 mg/mL lacasa, 0-2 mmol/L SA, pH 3-6, 25 °C, 200 rpm, durante 3 h.	95	Ding <i>et al.</i> , 2016 <i>Trametes versicolor</i>
Lacasa + siringaldehído (Lac SA)	Clorhidrato de doxiciclina (DC)	Antibiótico	10 mg/L DC, 0-2 mg/mL lacasa, 0-2 mmol/L SA, pH 3-6, 25 °C, 200 rpm, durante 3 h.	100	Ding <i>et al.</i> , 2016 <i>Trametes versicolor</i>
Lacasa + siringaldehído (Lac SA)	Sulfadiazina (SD)	Antibiótico	10 mg/L SD, 0-2 mg/mL lacasa, 0-2 mmol/L SA, pH 3-6, 25 °C, 200 rpm, durante 3 h.	98	Ding <i>et al.</i> , 2016 <i>Trametes versicolor</i>
Lacasa + siringaldehído (Lac SA)	Sulfatiazol (STZ)	Antibiótico	10 mg/L STZ, 0-2 mg/mL lacasa, 0-2 mmol/L SA, pH 3-6, 25 °C, 200 rpm, durante 3 h.	99	Ding <i>et al.</i> , 2016 <i>Trametes versicolor</i>
Lacasa + siringaldehído (Lac SA)	Sulfapiridina (SPD)	Antiinflamatorio	10 mg/L SPD, 0-2 mg/mL lacasa, 0-2 mmol/L SA, pH 3-6, 25 °C, 200 rpm, durante 3 h.	99	Ding <i>et al.</i> , 2016 <i>Trametes versicolor</i>
Lacasa + siringaldehído (Lac SA)	Sulfametazina (SMZ)	Antibiótico	10 mg/L SMZ 0-2 mg/mL lacasa, 0-2 mmol/L SA, pH 3-6, 25 °C, 200 rpm, durante 3 h.	98	Ding <i>et al.</i> , 2016 <i>Trametes versicolor</i>
Lacasa + siringaldehído (Lac SA)	Sulfametoxazol (SMX)	Antibiótico	10 mg/L SMX, 0-2 mg/mL lacasa, 0-2 mmol/L SA, pH 3-6, 25 °C, 200 rpm, durante 3 h.	97	Ding <i>et al.</i> , 2016 <i>Trametes versicolor</i>

Tabla II. Degradación enzimática de contaminantes emergentes, catalizada por peroxidasas y lacasas (*continuación*).

Tipo de enzima	Contaminante	Tipo de contaminante	Condiciones de reacción	Porcentaje de remoción (%)	Referencia, organismo de procedencia de la enzima
Lacasa (LacI y LacII)	Nonilfenol (NP)	Agente tensoactivo, aditivo, detergente, emulsionante y plastificante	10 mg/L (10 ppm) NP, 100 U/L lacasa, pH 5.0, durante 3 h.	95	Ramírez-Cavazos <i>et al.</i> , 2014 <i>Pycnopus sanguineus</i>
Lacasa (LacI y LacII)	Triclosán (TCS)	Antiséptico	10 mg/L (10 ppm) TCS, 100 U/L lacasa, pH 5.0, durante 3 h.	95	Ramírez-Cavazos <i>et al.</i> , 2014 <i>Pycnopus sanguineus</i>
Lacasa comercial (Lac)	Diclofenaco	Antiinflamatorio	5 mg/L diclofenaco, 2,000 U/L lacasa, mediadores naturales y sintéticos (1 mM), pH 4-7, durante 8 h.	95 (Lac-HBT) y 65 (sin mediador)	Lloret <i>et al.</i> , 2010 <i>Myceliophthora thermophila</i>
Lacasa comercial (Lac)	Estrona (E1)	Hormona estrogénica	5 mg/L estrógeno, 2,000 U/L lacasa, mediadores naturales y sintéticos (1 mM), pH 4-7, durante 8 h.	95 (Lac-HBT)	Lloret <i>et al.</i> , 2010 <i>Myceliophthora thermophila</i>
Lacasa comercial (Lac)	Etinilestradiol y estradiol	Estrógenos	5 mg/L estrógeno, 2,000 U/L lacasa, mediadores naturales y sintéticos (1 mM), pH 4-7, durante 8 h.	95 (Lac-HBT)	Lloret <i>et al.</i> , 2010 <i>Myceliophthora thermophila</i>
Lacasa comercial (Lac)	Naproxeno	Antibiótico no esteroideo	5 mg/L naproxeno, 2,000 U/L lacasa, mediadores naturales y sintéticos (1 mM), pH 4-7, durante 8 h.	60 (Lac-HBT) y 40 (sin mediador)	Lloret <i>et al.</i> , 2010 <i>Myceliophthora thermophila</i>
Peroxidasa de soya (SBP)	Nonilfenol (NP)	Agente tensoactivo, aditivo, detergente, emulsionante y plastificante	5 mg/L NP, 0.003 U/mL SBP, pH 6.0 y 0.05 mM de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , a temperatura ambiente, durante 3 h.	95	Mashhadi <i>et al.</i> , 2019b
Peroxidasa de soya (SBP)	Octilfenol (OP)	Agente tensoactivo, aditivo, detergente, emulsionante y plastificante	5 mg/L OP, 0.002 U/mL SBP, pH 6.0 y 0.04 mM de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , a temperatura ambiente, durante 3 h.	95	Mashhadi <i>et al.</i> , 2019b
Peroxidasa de soya (SBP)	Triclosán (TCS)	Antiséptico	5 mg/L TCS, 0.05 U/mL SBP, pH 7.0 y 0.05 mM de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , a temperatura ambiente, durante 3 h.	95	Mashhadi <i>et al.</i> , 2019b
Peroxidasa de soya (SBP)	Sulfametoxazol (SMX)	Antibiótico	50.6 mg/L SMX, 4 U/mL SBP, pH 1.6 y 0.5 mM de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	80	Mashhadi <i>et al.</i> , 2019b
Peroxidasa de soya (SBP)	Estrona (E1)	Hormona estrogénica	10 mg/L E1, 0.14 U/mL SBP, pH 7.0 y 0.09 mM de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , a temperatura ambiente, durante 3 h.	95	Mashhadi <i>et al.</i> , 2019b



Tabla II. Degradación enzimática de contaminantes emergentes, catalizada por peroxidasas y lacasas (*continuación*).

Tipo de enzima	Contaminante	Tipo de contaminante	Condiciones de reacción	Porcentaje de remoción (%)	Referencia, organismo de procedencia de la enzima
Peroxidasa de soya (SBP)	17β-estradiol(E2)	Hormona estrogénica	10 mg/L E2, 0.12 U/mL SBP, pH 7.0 y 0.08 mM de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , a temperatura ambiente, durante 3 h.	95	Mashhadi <i>et al.</i> , 2019b
Peroxidasa de soya (SBP)	17α-estradiol (EE2)	Hormona estrogénica sintética	10 mg/L EE2, 0.12 U/mL SBP, pH 7.0 y 0.08 mM de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , a temperatura ambiente, durante 3 h.	95	Mashhadi <i>et al.</i> , 2019b
Peroxidasa de soya (SBP)	3-aminoquinolina (3-AQ)	Antimalárico	1.0 mM 3-AQ, 4.5 U/mL SBP, pH 5.6, 2.0 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> durante 3 h.	94	Mashhadi, Taylor, Biswas, Meister & Gauld, 2019a
Peroxidasa de soya (SBP)	3-hidroxiquinolina (3-HQ)	Amebicida	0.5 mM 3-HQ, 0.1 U/mL SBP, pH 8.6, 1.0 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> durante 3 h.	94	Mashhadi <i>et al.</i> , 2019a
Peroxidasa de soya (SBP)	Sulforodamina B (SRB)	Colorante	10 mg/L (10 ppm) SRB, 50 pM SBP, 50 μM HOBt, 0.2 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH 4.0, rango de temperatura (20-80 °C), durante 10 min.	90	Alneyadi, Shah, AbuQamar & Ashraf, 2017
Peroxidasa de soya (SBP)	Anilina	Colorante vegetal	1 mM anilina, 0.6 U/L SBP, 1.5 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH 5.0 y durante 3 h.	95	Mazloun, Al-Ansari, Taylor, Bewtra & Biswas, 2016
Peroxidasa de soya (SBP)	Triclosán (TCS)	Antiséptico	10 μM TCS, 0.1 U/mL SBP, 8 μM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH 7.0, 25 °C, durante 30 min.	98	Li <i>et al.</i> , 2016
Peroxidasa de soya (SBP)	Naranja de metilo	Colorante	30 mg/L naranja de metilo, 0.024 U/mL extracto enzimático (0.5 mL de extracto con una actividad de 0.373 U/mL, 7.5 mL de volumen de reacción), 2 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH 6.0, 30 °C, durante 1 h.	81	Chiong, Lau, Lek, Koh & Danquah, 2016
Manganeso peroxidasa (MnP)	Drimaren Amarillo X-8GN	Colorante	500 mg/L de colorante, 0.05 U/L extracto enzimático, 50 mM malonato de sodio, 0.1 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10 μL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10 mM), en 1 mL de reacción), pH 4.5, a 25 °C, durante 30 min.	70	Xu, Guo, Gao, Bai & Zhou, 2017
Manganeso peroxidasa (MnP)	Miconazol (MCZ)	Antimicótico	10 <sup>-4</sup> mol/L nitrato de MCZ, 0.6 U/L (10 nkat/mL) MnP, 5×10 <sup>-2</sup> mol/L buffer de malonato (pH 4.5), 10 <sup>-4</sup> mol/L MnSO <sub>4</sub> , 25×10 <sup>-3</sup> mol/L glucosa, 0.25 U/mL (4.2 nkat/mL) glucosa oxidasa, 0.1% (p/v) Tween 80 a 30 °C, durante 24 h.	88	Inoue <i>et al.</i> , 2015

Tabla II. Degradación enzimática de contaminantes emergentes, catalizada por peroxidadas y lacasas (*continuación*).

Tipo de enzima	Contaminante	Tipo de contaminante	Condiciones de reacción	Porcentaje de remoción (%)	Referencia, organismo de procedencia de la enzima
Manganeso peroxidasa (MnP)	Tetraciclina (TC)	Antibiótico	50 mg/L TC, 40 U/L MnP, 0.2mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 0.1 mM Mn <sup>2+</sup> , pH 2.98-4.8, 37- 40 °C, durante 4 h.	72.5	Wen, Jia & Li, 2010
Manganeso peroxidasa (MnP)	Oxitetraciclina (OTC)	Antibiótico	50 mg/L OTC, 40 U/L MnP, 0.2mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 0.1 mM Mn <sup>2+</sup> , pH 2.98-4.8, 37- 40 °C, durante 4 h.	84.3	Wen <i>et al.</i> , 2010
Peroxidasa de rábano picante (HRP)	Bisfenol A (BPA)	Aditivo orgánico	1 mM BPA, 0.1 U/mL (1.67x10 <sup>-9</sup> kat /mL) HRP, 0.5 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH 7.0, 25 °C, durante 1.5 h.	15	Lu <i>et al.</i> , 2017
Peroxidasa de rábano picante (HRP)	17α –etinilestradiol (EE2)	Hormona estrogénica sintética	0.005 g/L EE2 en acetato de sodio 50 mM, 60 mg/L HRP, 8.5 μL/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> al 30%, pH 7.0, a temperatura ambiente, durante 3 h.	90	Rathner, Petz, Tasnadi, Koller & Ribitsch, 2017
Peroxidasa de rábano picante (HRP)	Estrona (E1)	Hormona estrogénica	0.4 nM E1, 8-10 U/mL HRP, 0.8 nM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH 8.0, 25 °C, durante 1 h.	100	Auriol, Filali-Meknassi, Adams & Tyagi, 2008
Peroxidasa de rábano picante (HRP)	17β-estradiol (E2)	Hormona estrogénica	0.4 nM E2, 8-10 U/mL HRP, 0.8 nM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH 8.0, 25 °C, durante 1 h.	100	Auriol <i>et al.</i> , 2008
Peroxidasa de rábano picante (HRP)	Estriol (E3)	Hormona estrogénica	0.4 nM E3, 8-10 U/mL HRP, 0.8 nM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH 8.0, 25 °C, durante 1 h.	100	Auriol <i>et al.</i> , 2008
Peroxidasa de rábano picante (HRP)	17α-etinilestradiol (EE2)	Hormona estrogénica sintética	0.4 nM EE2, 8-10 U/mL HRP, 0.8 nM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH 8.0, 25 °C, durante 1 h.	100	Auriol <i>et al.</i> , 2008
Peroxidasa de rábano picante (HRP)	17α-etinilestradiol (EE2)	Hormona estrogénica sintética	400 nM EE2, 0.017 U/mL HRP, 800 nM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH 7.0, 25 °C, durante 1 h.	100	Auriol <i>et al.</i> , 2006
Lignino peroxidasa (LiP)	Diclofenaco (DFC)	Antiinflamatorio	5 mg/L DFC, 0.07 U/mL LiP cruda, 24 mg/L (24 ppm) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH 4.5, a temperatura ambiente, durante 2 h.	100	Zhang & Geissen, 2010
Lignino peroxidasa (LiP)	Tetraciclina (TC)	Antibiótico	50 mg/L TC, 40 U/L LiP crudo, 0.4 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH 4.2, 2 mM alcohol veratrílico, 37 °C, durante 5 min .	95	Wen, Jia & Li, 2009
Lignino peroxidasa (LiP)	Oxitetraciclina (OTC)	Antibiótico	50 mg/L OTC, 40 U/L LiP crudo, 0.4 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH 4.2, 2 mM alcohol veratrílico, 37 °C, durante 5 min .	95	Wen <i>et al.</i> , 2009

la que esta eficiencia es baja no es clara; la mayoría de los trabajos únicamente cuantifican la velocidad de la reacción y en algunos casos, identifican los productos de reacción. En la medida en la que se comprendan a fondo las reacciones que ocurren en el sistema, incluyendo los procesos de inactivación, podría mejorarse el catalizador. Por ejemplo, al entender el rol del mediador ayudaría a diseñar mediadores y/o el medio para hacer más eficiente su participación en la reacción. Un ejemplo exitoso y comercialmente viable es el producto comercial DeniLite, comercializado por la empresa Novozyme, que contiene una lacasa y un mediador (un potenciador) que resulta en un sistema muy eficiente para la decoloración de textiles como la mezclilla. La modificación molecular de las enzimas, a través de la ingeniería de proteínas, podría generar catalizadores más eficientes, que reconozcan y transformen más velozmente a los mediadores y/o a los CE, según sea el caso (García-Guevara, Avelar, Ayala & Segovia, 2015; Avelar, Pastor, Ramírez & Ayala, 2018).

En el caso de las hemo-peroxidasas, la Tabla II muestra ejemplos en los que se utilizan tanto enzimas de origen vegetal (peroxidasa de rábano picante y de soya) así como de origen fúngico (manganeso peroxidasa y lignino peroxidasa). Estas enzimas son muy versátiles y logran catalizar la reacción de un gran número de CE químicamente diferentes. Se logran conversiones muy altas, en condiciones suaves de reacción, por ejemplo temperatura ambiente y bajas concentraciones de  $H_2O_2$  (0.5-1 mM). Como se mencionó anteriormente, estas enzimas no necesitan co-factores ni compuestos adicionales (como los mediadores en el caso de las lacasas) para catalizar la reacción. Uno de los retos ya conocidos de estas enzimas y que pocas veces se cuantifica en estos trabajos, es la estabilidad operacional. Las hemo-peroxidasas tienden a inactivarse en el transcurso de la reacción, en un proceso de autoinactivación en el que intervienen las especies reactivas de la enzima que se forman durante el ciclo catalítico (Valderrama, Ayala & Vázquez-Dihalt, 2002). Es relevante por lo tanto cuantificar la eficiencia, medida como consumo de catalizador, en este tipo de reacciones.

Por último, la mayoría de los trabajos publicados en la literatura científica utilizan concentraciones de los CE relativamente altas (mg/L), sin embargo, como se mencionó con anterioridad, las concentraciones ambientales están en el orden de los  $\mu\text{g/L}$  o incluso  $\text{ng/L}$ . Si bien las enzimas se caracterizan por reconocer a sus sustratos con afinidades muy altas, es necesario determinar la velocidad de reacción, conversión, eficiencia medida como consumo de catalizador, entre otras, a estas concentraciones tan bajas de los contaminantes con el fin de evaluar la utilidad de cualquier enzima en una aplicación real, o en todo caso, identificar las propiedades a modificar para tener mejores biocatalizadores que funcionen bajo estas condiciones.

## SITUACIÓN DE LOS CONTAMINANTES EMERGENTES EN MÉXICO: MONITOREO, TRATAMIENTO Y REGULACIÓN.

La regulación de los CE requiere averiguar sus efectos en la salud humana y de los organismos expuestos a estos contaminantes, especialmente los acuáticos, a corto y largo plazo (EPA, 2008). Al igual que en otros países, en México existen diversos estudios enfocados en detectar la presencia de este tipo de contaminantes en cuerpos de agua. Aunque los trabajos de investigación relacionados con la presencia y monitoreo de contaminantes emergentes en México aún son escasos, en la Tabla III se resumen los datos sobre el tema encontrados en publicaciones en los 10 últimos años. La presencia de compuestos estrogénicos (estradiol, estrona y etinilestradiol), así como otros compuestos que son disruptores endócrinos (nonilfenol y bisfenol A) se ha detectado en los efluentes de plantas de tratamiento de agua. También se ha detectado la presencia de fármacos de venta libre, tales como analgésicos (paracetamol, naproxeno, ibuprofeno y diclofenaco) y bactericidas y fungicidas (triclosán y clorofeno).

Algunos estudios demuestran la presencia de CE en aguas residuales urbanas, como era de esperarse, por ejemplo, en los influentes de plantas de tratamiento de ciudades como Ciudad de México, Morelia en Michoacán y Ciudad Juárez en Chihuahua (Estrada-Arriaga *et al.*, 2013; Peña-Alvarez & Castillo-Alanís, 2015). De forma preocupante, también se han detectado CE en cuerpos de agua como el lago de Xochimilco en la Ciudad de México (Díaz-Torres, Gibson, González-Farías, Zarco-Arista & Mazari-Hiriart, 2013) y en los ríos Coatán y Texcuyupán en Tapachula, Chiapas (Cruz-Esteban *et al.*, 2014) y el río Apatlaco en Morelos (Ronderos-Lara, Saldarriaga-Noreña, Murillo-Tovar & Vergara-Sánchez, 2018). En este último estudio se observa claramente que la concentración de los CE es apreciable y/o mayor una vez que el río atraviesa por zonas densamente pobladas, como Cuernavaca y Jiutepec, incluyendo la zona industrial de CIVAC. Estos ejemplos ilustran lo que se mencionaba anteriormente para otras partes del mundo; en México muy probablemente la distribución de los CE es amplia y afecta a diferentes cuerpos de agua.

Desafortunadamente, no siempre el tratamiento de aguas en las plantas convencionales resuelve este problema de contaminación. Mientras que en algunas plantas de tratamiento en Cerro de la Estrella y Coyoacán en la Ciudad de México se observó una remoción de hasta el 80-90% de CE como compuestos estrogénicos, triclosán, bisfenol A y analgésicos (naproxeno e ibuprofeno) (Díaz-Torres *et al.*, 2013; Peña-Alvarez *et al.*, 2015), en otras, la remoción es parcial o nula. Contaminantes como los éteres de bifenilos bromados (BDE, por sus siglas en inglés) que se usan como retardantes de flama en alfombras, tapices, plásticos de hogares, oficina, y electrónicos no son completamente eliminados en las plantas de tratamiento. En un estudio realizado en la frontera de México con Estados Unidos,

**Tabla III. Monitoreo de contaminantes emergentes en México.**

Sitio de estudio	Compuestos identificados	Intervalos de concentración	Unidades	Referencias
<b>Agua de pozos para consumo en la zona metropolitana de la Ciudad de México</b>	Ácido salicílico Bisfenol A Butilbencil ftalato Diclofenaco Di-2-etilhexil ftalato 4-nonilfenol Triclosán	1-464 1-10 1-82 1 19-232 1-47 1-345	ng/L	Félix-Cañedo, Durán-Álvarez & Jiménez-Cisneros, 2013
<b>Agua de presas para consumo en la zona metropolitana de la Ciudad de México</b>	Ácido salicílico Bisfenol A Butilbencil ftalato Diclofenaco Di-2-etilhexil ftalato Gemfibrozil Ibuprofeno Ketoprofeno Naproxeno 4-nonilfenol Triclosán	29-309 7 5-201 28-32 75-2282 9-10 15-45 21-42 52-186 89-655 16-19	ng/L	Félix-Cañedo <i>et al.</i> , 2013
<b>Plantas de tratamiento en la frontera de Cd. Juárez-El Paso, Texas EUA</b>	BDE-47 BDE-99 BDE-100	138-261 (influyente) 1.3-30.1 (efluente) 82.6-182 (influyente) ND-22.6 (efluente) 22.6-45.4 (influyente) ND-2 (efluente)	ng/L	Rocha-Gutiérrez & Lee, 2013
<b>Plantas de tratamiento en Cd. Juárez, Chihuahua</b>	BDE-47 BDE-99 BDE-100	202-215 (influyente) 36.6-91.4 (efluente) 165-174 (influyente) 14.6-89 (efluente) 40-42.8 (influyente) 3-20.4 (efluente)	ng/L	Rocha-Gutiérrez & Lee, 2013
<b>Planta de tratamiento de aguas residuales: Cerro de la Estrella, Ciudad de México</b>	Estradiol Estrona Triclosán Bisfenol A Pentaclorofenol	1.85 (influyente) 0.34 (efluente) 10 (influyente) 1.97 (efluente) 179.31 (influyente) 24.92 (efluente) 67.73 (influyente) 4.40 (efluente) 4.28 (influyente) 13.64 (efluente)	ng/L	Díaz-Torres <i>et al.</i> , 2013
<b>Zona lacustre (diferentes puntos de muestreo), Xochimilco, Ciudad de México</b>	Estradiol Estrona Triclosán Bisfenol A Pentaclorofenol	0.01-2 0.5-13 1-90 5-200 1-17	ng/L	Díaz-Torres <i>et al.</i> , 2013
<b>Aguas residuales (emisor central y gran canal del desagüe), Ciudad de México</b>	Estrona Estradiol 17 $\alpha$ -etinilestradiol	9-34 10-93 0.14-82	ng/L	Estrada-Arriaga <i>et al.</i> , 2013

**Tabla III. Monitoreo de contaminantes emergentes en México (continuación).**

Sitio de estudio	Compuestos identificados	Intervalos de concentración	Unidades	Referencias
<b>Cauce de dos ríos (Coatán y Texcuyuapan), Tapachula, Chiapas</b>	Naproxeno Ketoprofeno Ibuprofeno	17.83-142.50 5.30-67.87 3.97-31.30	µg/L	Cruz-Esteban <i>et al.</i> , 2014
<b>Planta de tratamiento de aguas residuales en CU, Zona Metropolitana, Ciudad de México (influyente)</b>	Ibuprofeno Naproxeno Clorofeno Triclosán Bisfenol A	0.23-0.87 2.85-20.34 0.07-0.21 0.91-1.59 0.20-0.81	µg/L	Peña-Álvarez <i>et al.</i> , 2015
<b>Planta de tratamiento de aguas residuales en Coyoacán, Zona Metropolitana, Ciudad de México</b>	Ibuprofeno Naproxeno Clorofeno Triclosán Bisfenol A	0.41-2.81 (influyente) 0.02-0.16 (efluente) 3.45-54.36 (influyente) 0.41 (efluente) 0.23-4.6 (influyente) 0.95-1.09 (efluente) 2.5-9.34 (influyente) 0.32-2.63 (efluente) 0.81-4.27 (influyente) 0.02-0.07 (efluente)	µg/L	Peña-Álvarez <i>et al.</i> , 2015
<b>Planta de tratamiento de aguas residuales en Cerro de la Estrella, Zona Metropolitana, Ciudad de México</b>	Ibuprofeno Naproxeno Clorofeno Triclosán Bisfenol A	0.38-2.83 (influyente) 0.06-0.34 (efluente) 3.47-51.13 (influyente) 0.02-0.76 (efluente) 0.14-5.04 (influyente) 0.25-1.34 (efluente) 1.52-10.09 (influyente) 0.08-7.33 (efluente) 0.21-2.46 (influyente) 0.03-0.21 (efluente)	µg/L	Peña-Álvarez <i>et al.</i> , 2015
<b>Planta de tratamiento en Morelia, Michoacán</b>	Tetraciclina Cefaclor Cefadroxilo Ampicilina Clonazepam Lormetazepam Secobarbital Maprotilina Levotiroxina Cis-androsterona	2.2-160.2 (influyente) 2.7-119.4 (efluente) 0.8-15.3 (influyente) 1.1-12.1 (efluente) 3.0-18.1 (influyente) 1.3-15.0 (efluente) 1.9-44.0 (influyente) 2.0-37.7 (efluente) 0.2-2.8 (influyente) 0.1-1.3 (efluente) 1.5-30.7 (influyente) 2.2-27.4 (efluente) 0.4-7.4 (influyente) 0.4-5.1 (efluente) 0.8-15.7 (influyente) 0.6-14.6 (efluente) 3.1-55.0 (influyente) 7.3-37.6 (efluente) 0.7-9.5 (influyente) 1.2-7.3 (efluente)	µg/L	Robledo-Zacarías <i>et al.</i> , 2016

Tabla III. Monitoreo de contaminantes emergentes en México (*continuación*).

Sitio de estudio	Compuestos identificados	Intervalos de concentración	Unidades	Referencias
Planta de tratamiento en Morelia, Michoacán	Paracetamol	0.1-4.3 (influyente) 0.1-1.0 (efluente)	µg/L	Robledo-Zacarias <i>et al.</i> , 2016
	Lidocaína	0.4-11.0 (influyente) 0.1-7.7 (efluente)		
	Bromfeniramina	2.6-19.2 (influyente) 2.4-18.6 (efluente)		
	Fexofenadina	0.6-147.9 (influyente) 1.2-33.6 (efluente)		
	Anfetamina	0.2-1.3 (influyente) 0.1-0.8 (efluente)		
	Morfina	1.0-14.1 (influyente) 1.0-12.0 (efluente)		
	Benzoilecgonina	2.1-18.1 (influyente) 1.5-4.8 (efluente)		
	11-nor- $\Delta^9$ -THC-9-COOH	0.7-46.0 (influyente) 0.7-36.0 (efluente)		
	Dimetilanfetamina	0.6-4.0 (influyente) 0.1-3.3 (efluente)		
	Fenciclidina	0.6-9.8 (influyente) 0.4-7.0 (efluente)		
	Metadona	0.1-1.8 (influyente) ND-1.2 (efluente)		
	Polietilenglicol	67.8-588.2 (influyente) 64.0-564.2 (efluente)		
	Planta de tratamiento Acatzingo, Cuernavaca, Morelos	Ácido salicílico		
Acetaminofen		2.3-14.9 (influyente) ND (efluente)		
Atenolol		0.012-0.09 (influyente) 0.035-0.06 (efluente)		
Bezafibrato		0.57-3.45 (influyente) 0.27-0.95 (efluente)		
Carbamacepina		0.085-0.38 (influyente) 0.17-0.47 (efluente)		
Diclofenaco		0.6-2.5 (influyente) 0.47-2.18 (efluente)		
Gemfibrozil		0.02-0.23 (influyente) 0.05-0.38 (efluente)		
Ibuprofeno		0.4-2.8 (influyente) ND (efluente)		
Indometacina		0.03-0.31 (influyente) 0.038-0.31 (efluente)		
Naproxeno		0.8-4.2 (influyente) 0.049-0.39 (efluente)		
Sulfametoxazol		0.78-2.01 (influyente) 0.44-1.22 (efluente)		
Trimetopim		0.13-0.79 (influyente) 0.14-0.4 (efluente)		

**Tabla III. Monitoreo de contaminantes emergentes en México (continuación).**

Sitio de estudio	Compuestos identificados	Intervalos de concentración	Unidades	Referencias
Agua superficial del río Apatlaco, Cuernavaca Morelos	Ácido salicílico	0.66	µg/L	Rivera-Jaimes <i>et al.</i> , 2018
	Acetaminofen	4.46		
	Atenolol	0.095		
	Bezafibrato	2.1		
	Carbamacepina	0.48		
	Diclofenaco	1.4		
	Gemfibrozil	0.37		
	Ibuprofeno	1.11		
	Indometacina	0.36		
	Naproxeno	4.88		
	Sulfametoxazol	1.22		
Trimetopim	0.39			
Río Apatlaco, diferentes puntos de muestreo en Cuernavaca, Temixco y Jiutepec, Morelos	Bisfenol A	39.1-174.6	µg/L	Ronderos-Lara <i>et al.</i> , 2018
	4-nonilfenol	85.5		
	Estradiol	37.3-103.6		
	17α-etinilestradiol	31.2-624.3		

se analizó la presencia de 3 tipos de PBDE en los influentes y efluentes de varias plantas de tratamiento, tanto del lado de México (Ciudad Juárez, Chihuahua) como del lado de Estados Unidos (El Paso, Texas). Se detectaron concentraciones de PBDE desde 1.3 hasta 91.4 ng/L en los efluentes de las plantas; las concentraciones de los influentes fueron mayores en el lado mexicano, y las plantas de tratamiento fueron menos eficientes para remover estos compuestos, por lo que la concentración de PBDE en los efluentes fue mayor en el lado mexicano (1.3-30.1 ng/L en el lado estadounidense vs. 3-91.4 ng/L en el lado mexicano) (Rocha-Gutiérrez & Lee, 2013). Es grave que los PBDE se han detectado incluso en huevos de aves y sangre humana (Rocha-Gutiérrez, Peralta-Pérez & Zavala-Díaz de la Serna, 2015), lo que resalta su carácter de bioacumulables.

En casos más drásticos, las plantas de tratamiento de agua resultan completamente ineficientes. En uno de los ejemplos mejor documentados en el país, se analizó el influente y el efluente de una planta de tratamiento en Morelia, Michoacán y se determinó la concentración de 20 productos farmacéuticos (Robledo-Zacarias *et al.*, 2017). Productos como antibióticos, antihistamínicos, ansiolíticos, analgésicos, anestésicos, hormonas y drogas de abuso fueron monitoreados, siendo los antibióticos como la tetraciclina y la ampicilina los que se encontraron en mayor concentración. En general, ninguno de los productos redujo su concentración de forma significativa tras su paso por los tratamientos de la planta, encontrándose que los 4 productos más abundantes en el efluente fueron tetraciclina (antibiótico, 64.9 µg/L), ampicilina (antibiótico, 15.5 µg/L), fexofenadina (antihistamínico, 12.7 µg/L) y lormetazepam (ansiolítico, 12.2 µg/L).

El derecho a tener agua limpia se estableció en las leyes mexicanas mediante la reforma al artículo 4 de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos. Es relevante considerar que el vacío legal sobre CE en México se manifiesta como una arista pendiente en el contexto del cumplimiento progresivo del derecho humano al agua y al saneamiento. El establecimiento de normativas sobre los límites máximos permisibles que regulen la manifestación de microcontaminantes peligrosos en aguas nacionales, así como el desarrollo de métodos analíticos de detección y remoción de los mismos son necesarios para complementar la normatividad vigente y las disposiciones jurídicas actuales sobre la disponibilidad de abasto y el acceso al agua para consumo humano y uso doméstico, de forma suficiente y salubre. Hasta ahora ningún reglamento, normativa o ley constitucional en México hace mención de los CE de forma específica, a pesar de ser sustancias nocivas para la salud humana a largo plazo y cuyos efectos pasan inadvertidos, hasta que son graves. En un estudio recientemente publicado por la revista de la Facultad de Derecho de la Universidad de Chile se hace una revisión de las normas mexicanas relacionadas con la calidad del agua, y se señala el vacío legal que existe sobre los CE; en dicho estudio también se compara el caso de la regulación en Chile y la Unión Europea, y es posible concluir que en general el tema de los CE no está completamente documentado y debido a la falta de datos, su regulación es compleja (Jacobo-Marín & Santacruz de León, 2021).

**RETOS**

Con base en lo que se conoce de los CE, sobre todo de sus efectos a largo plazo y que por su modo de acción afectaría solo a algún tipo de organismo en particular, la agencia de protección

ambiental de Estados Unidos (EPA, Environmental Protection Agency, por sus siglas en inglés) ha resaltado la necesidad de establecer nuevos criterios para evaluar la calidad del agua. Estos criterios implicarán desarrollar pruebas y criterios de toxicidad diferentes a los convencionales, para tomar decisiones sobre la regulación de la presencia de los CE (EPA, 2008). Un ejemplo de esto es la ecotoxicidad. La evaluación de la ecotoxicidad de un compuesto debe tomar en cuenta no solo la toxicidad aguda del mismo (por ejemplo, la concentración en la que produce la muerte de un cierto organismo de referencia), sino también la toxicidad crónica (derivada de una exposición constante del organismo al compuesto), la degradabilidad (relacionada con la persistencia del compuesto en el ambiente) y su bioacumulación (por ejemplo, su presencia en tejidos de seres vivos que están en contacto con el compuesto). Para tratar de incluir la biodiversidad de los ecosistemas acuáticos, en estas pruebas, debería usarse un conjunto de organismos modelo, tanto vertebrados (peces), como invertebrados (*daphnia*) y algas.

Otro de los retos relacionados con los CE consiste en el monitoreo y el método de detección de estos compuestos. Normalmente es necesario concentrar las muestras pues la concentración de los analitos es menor a los límites de detección de las técnicas analíticas típicamente utilizadas, como la cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) acoplada a detectores UV, de fluorescencia o de masas (LC-MS), la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) o detector de captura de electrones (GC-ECD), entre otros. Además, sería ideal que las mediciones se hicieran en campo, lo cual es un reto adicional pues implica contar con una técnica analítica sensible y portátil.

En cuanto al uso de enzimas para la remoción de otros contaminantes, existen ya varios casos en la industria, por ejemplo, para el tratamiento de aguas de desecho de la industria textil, en donde se aplican las enzimas en forma soluble. Sin embargo, en algunos casos es deseable la recuperación y reuso de la enzima por lo que sería necesario un paso de inmovilización. Esta estrategia ha sido explorada para varias oxidoreductasas en la degradación de CE, en ocasiones aportando mayor estabilidad a las enzimas y, por tanto, mayor rendimiento (Bilal *et al.*, 2019; Varga *et al.*, 2019). Además de los retos tecnológicos, el uso de enzimas en el área de la biorremediación enfrenta retos económicos, ya que involucra dos costos importantes; en primer lugar, la producción de las enzimas. Esta puede optimizarse y por tanto abarataarse usando herramientas de la biotecnología moderna en específico la producción recombinante de las proteínas usando diferentes hospederos (bacterias y hongos). En segundo lugar, el costo asociado al consumo en sí de la enzima, es decir, la cantidad que de ella se necesita aplicar para remover los contaminantes; esto a su vez depende de su estabilidad operacional, la cual

como se ha mencionado puede mejorarse por herramientas modernas de ingeniería de proteínas. La combinación de todos estos factores haría una realidad el uso de enzimas para resolver el problema de la contaminación por sustancias presentes en muy baja concentración, como los CE.

Un reto particular de países como México es darle tratamiento a una mayor cantidad de aguas residuales. Se estima que en el país solo el 65% de las aguas residuales generadas y colectadas en los sistemas municipales de alcantarillado del país reciben tratamiento en plantas (Comisión Nacional del Agua, 2019); el resto es vertida sin tratamiento a cuerpos de agua, suelo o canales de riego. Para dimensionar el problema sin duda es esencial incluir en los parámetros de calidad del agua la presencia de los CE. Además, vale la pena profundizar y entender las variables que controlan la remoción parcial o total de los CE, pues como se ha reportado, no todas las plantas de tratamiento son capaces de eliminarlos.

El monitoreo de CE a lo largo del país, y sobre todo la eliminación de cuerpos de agua que eventualmente pueden consumir los humanos, ayudará a prevenir posibles daños a la salud. En ambos sentidos la biotecnología proporcionaría soluciones, a través del tratamiento de agua con enzimas que degraden a los contaminantes, así como en el desarrollo de sensores sensibles y específicos para su monitoreo, tema relevante para este y otros campos y que ha sido discutido en otros trabajos (Rebollar-Pérez, Campos-Terán, Ornelas-Soto & Méndez-Albores, 2015; Gavrilescu, Demnerová, Aamand, Agathos & Fava, 2015; Gavrilas, Ursachi, Perta-Crisan & Munteanu, 2022).

## CONCLUSIONES

Los CE son compuestos de uso cotidiano y masivo en nuestra sociedad, algunos de los cuales se han detectado en diferentes cuerpos de agua; existen decenas de ellos. A pesar de que se encuentran en concentraciones muy bajas, se ha documentado que ejercen efectos nocivos, y a largo plazo, sobre los seres vivos que habitan esos ambientes. No siempre son removidos en las plantas de tratamiento de aguas residuales, por lo que su dispersión puede ser aún mayor. Todas estas características demandan soluciones alternativas y específicas, desde el desarrollo de métodos de detección y monitoreo, así como pruebas y modelos biológicos para definir su ecotoxicidad, hasta procesos de tratamiento y la definición e implementación de un marco regulatorio para controlar los niveles permitidos en el agua. En general, este problema ambiental requiere mayores esfuerzos en todas las áreas mencionadas en nuestro país. Una de las alternativas para la remoción de los CE es el uso de enzimas, aunque es necesario más investigación que genere conocimiento suficiente sobre cuáles enzimas (o mezclas de ellas), y en qué condiciones de reacción se deben aplicar para obtener un tratamiento efectivo y económicamente viable.



## AGRADECIMIENTOS

Este proyecto se realizó con apoyo del proyecto UNAMPAPIIT IN215423.

## REFERENCIAS

- Abdulrazaq, Y., Abdulsalam, A., Rotimi, A. L., Abdulbasit, A. A., Clifford, O., Abdulsalam, O. A., Racheal, O. N., Joy, A. A., Victor, F.O., Johannes, M., Bilal, M. & Umar, S. (2020). Classification, potential routes and risk of emerging pollutants/contaminant. En Nuro, A. (Ed). *Emerging contaminants*. Intechopen. DOI: 10.5772/intechopen.94447
- Alneyadi, A., Shah, I., AbuQamar, S. & Ashraf, S. (2017). Differential degradation and detoxification of an aromatic pollutant by two different peroxidases. *Biomolecules*, **7**, 31. DOI: 10.3390/biom7010031
- Alneyadi, A. H., Rauf, M. A. & Ashraf, S. S. (2018). Oxidoreductases for the remediation of organic pollutants in water - a critical review. *Critical reviews in biotechnology*, **38**, 971–988. DOI: 10.1080/07388551.2017.1423275
- Auriol, M., Filali-Meknassi, Y., Adams, C. D. & Tyagi, R. D. (2006). Natural and synthetic hormone removal using the horseradish peroxidase enzyme: temperature and pH effects. *Water research*, **40**, 2847–2856. DOI: 10.1016/j.watres.2006.05.03
- Auriol, M., Filali-Meknassi, Y., Adams, C. D., Tyagi, R. D., Noguero, T. N. & Piña, B. (2008). Removal of estrogenic activity of natural and synthetic hormones from a municipal wastewater: efficiency of horseradish peroxidase and laccase from *Trametes versicolor*. *Chemosphere*, **70**, 445–452. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.06.064
- Avelar, M., Pastor, N., Ramírez, J. & Ayala, M. (2018). Replacement of oxidizable residues predicted by QM-MM simulation of a fungal laccase generates variants with higher operational stability. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **178**, 125–122. DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2017.10.007
- Ayala, M. (2010). Redox potential of heme peroxidases. En Torres E. y Ayala M. (Ed). *Biocatalysis based on heme peroxidases* (61-77). Springer-Verlag. DOI: 10.1007/978-3-642-12627-7\_4
- Ayala, M. & Torres, E. (2016). Peroxidases as potential industrial biocatalysts. En Raven, E. y Dunford, B. (Eds). *Heme Peroxidases. Industrial and Biomedical Applications* (309-333). RSC Metallobiology Series. Royal Society of Chemistry. Cambridge. DOI: 10.1039/9781782622628-00309
- Baldrian, P. (2006). Fungal laccases – occurrence and properties. *FEMS Microbiology Reviews*, **30**, 215–242. DOI: 10.1111/j.1574-4976.2005.00010.x
- Barrios-Estrada, C., de Jesús Rostro-Alanis, M., Muñoz-Gutiérrez, B. D., Iqbal, H., Kannan, S. & Parra-Saldívar, R. (2018). Emergent contaminants: Endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation - A review. *The Science of the total environment*, **612**, 1516–1531. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.013
- Bilal, M., Adeel, M., Rasheed, T., Zhao, Y. & Iqbal, H. M. N. (2019). Emerging contaminants of high concern and their enzyme-assisted biodegradation – A review. *Environment International*, **124**, 336-353. DOI: 10.1016/j.envint.2019.01.011
- Bracamontes-Ruelas, A. R., Ordaz-Díaz, L. A., Bailón-Salas, A. M., Ríos-Saucedo, J. C., Reyes-Vidal, Y. & Reynoso-Cuevas, L. (2022). Emerging Pollutants in Wastewater, Advanced Oxidation Processes as an Alternative Treatment and Perspectives. *Processes*, **10**, 1041. DOI: 10.3390/pr10051041
- Cabana, H., Jones, J. P. & Agathos, S. N. (2007). Elimination of endocrine disrupting chemicals using white rot fungi and their lignin modifying enzymes: A review. *Engineering in Life Sciences*, **7**, 429–456. DOI: 10.1002/elsc.200700017
- Cañas, A. I. & Camarero, S. (2010). Laccases and their natural mediators: Biotechnological tools for sustainable eco-friendly processes. *Biotechnology Advances*, **28**, 694-705. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2010.05.002
- Česen, M., Lenarčič, K., Mislej, V., Levstek, M., Kovačič, A., Cimrmančič, B., Uranjek, N., Kosjek, T., Heath, D., Dolenc, M. S. & Heath, E. (2018). The occurrence and source identification of bisphenol compounds in wastewaters. *Science of the Total Environment*, **616–617**, 744–752. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.10.252
- Chiong, T., Lau, S. Y., Lek, Z. H., Koh, B.Y. & Danquah, M. K. (2016). Enzymatic treatment of methyl orange dye in synthetic wastewater by plant-based peroxidase enzymes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **4**, 2500–2509. DOI: 10.1016/j.jece.2016.04.030
- Chrzanowski, Ł. & Ławniczak, Ł. (2020). Biodegradation of conventional and emerging pollutants. *Molecules*, **25**, 1186. DOI: 10.3390/molecules25051186
- Comisión Nacional del Agua (Conagua), México. (2019) Estadísticas del agua en México. p.104. [https://sina.conagua.gob.mx/publicaciones/EAM\\_2019.pdf](https://sina.conagua.gob.mx/publicaciones/EAM_2019.pdf)
- Cruz-Esteban, S., Cruz-López, L., A-Malo, E., Valle-Mora, J., Infante-Matha, D. M., Santiesteban-Hernández, A. & Bello-Mendoza, R. (2014). Presencia de anti-inflamatorios no esteroideos en cuerpos de agua superficial de Tapachula, Chiapas, México. *Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales. Investigación, desarrollo y práctica*, **7**, 105-114. DOI: 10.22201/iingen.0718378xe.2014.7.2.46788
- Daughton, C. G. (2004). Non-regulated water contaminants: Emerging research. *Environmental Impact Assessment Review*, **24**, 711–732. DOI: 10.1016/j.eiar.2004.06.003
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C. & Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, **214**, 442–448. DOI: 10.1016/j.ijheh.2011.08.002
- Díaz-Torres, E., Gibson, R., González-Farías, F., Zarco-Arista, A. E. & Mazari-Hiriart, M. (2013). Endocrine Disruptors in the Xochimilco Wetland, Mexico City. *Water, Air & Soil Pollution*, **224**, 1586. DOI: 10.1007/s11270-013-1586-1

- Ding, H., Wu, Y., Zou, B., Lou, Q., Zhang, W., Zhong, J., Lu, L. & Dai, G. (2016). Simultaneous removal and degradation characteristics of sulfonamide, tetracycline, and quinolone antibiotics by laccase-mediated oxidation coupled with soil adsorption. *Journal of hazardous materials*, **307**, 350–358. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.12.062
- EPA. (2008). Water quality criteria. Contaminants emerging concern including pharmaceuticals and personal care products <https://www.epa.gov/wqc/contaminants-emerging-concern-including-pharmaceuticals-and-personal-care-products>
- Estrada-Arriaga, E. B., Mijaylova-Nacheva, P., Moeller-Chavez, G., Mantilla-Morales, G., Ramírez-Salinas, N. & Sánchez-Zarza, M. (2013). Presencia y tratamiento de compuestos disruptores endócrinos en aguas residuales de la Ciudad de México empleando un biorreactor con membranas sumergidas. *Ingeniería, investigación y tecnología*, **14(2)**, 275-284. [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1405-77432013000200011&lng=es&tlng=es](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-77432013000200011&lng=es&tlng=es).
- Félix-Cañedo, T. E., Durán-Álvarez, J. C. & Jiménez-Cisneros, B. (2013). The occurrence and distribution of a group of organic micropollutants in Mexico City's water sources. *Science of the total environment*, **454-455**, 109-118. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.02.088.
- García-Guevara, F., Avelar, M., Ayala, M. & Segovia, L. (2015). Computational tools applied to enzyme design: a review. *Biocatalysis*, **1**, 109-117. DOI: 10.1515/boca-2015-0009
- Gavrilas, S., Ursachi, C. Ş., Perța-Crişan, S. & Munteanu, F. D. (2022). Recent trends in biosensors for environmental quality monitoring. *Sensors (Basel)*, **22**, 1513. DOI: 10.3390/s22041513.
- Gavrilescu, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S. & Fava, F. (2015). Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *Nature Biotechnology*, **32**, 147-56. DOI: 10.1016/j.nbt.2014.01.001.
- Hawash, H. B., Moneer, A. A., Galhoum, A. A., Elgarahy, A. M., Mohamed, W. A. A., Samy, M., El-Seedi, H. R., Gaballah, M. S., Mubarak, M. D. & Attia, N. F. (2023). Occurrence and spatial distribution of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the aquatic environment, their characteristics, and adopted legislations. *Journal of Water Process Engineering*, **5**, 103490. DOI: 10.1016/j.jwpe.2023.103490
- Inoue, S., Igarashi, Y., Yoneda, Y., Kawai, S., Okamura, H. & Nishida, T. (2015). Elimination and detoxification of fungicide miconazole and antidepressant sertraline by manganese peroxidase-dependent lipid peroxidation system. *International Journal of Biodeterioration and Biodegradation*, **100**, 79–84. DOI: 10.1016/j.ibiod.2015.02.017
- Jacobo-Marín, D. & Santacruz de León, G. (2021). Contaminantes emergentes en el agua: Regulación en México, principio precautorio y perspectiva comparada. *Revista de Derecho Ambiental*, **1:15**, pp. 51-75. DOI:10.5354/0719-4633.2021.57414
- Jones, S. M. & Solomon, E. I. (2015). Electron transfer and reaction mechanism of laccases. *Cellular and Molecular Life Sciences*, **72**, 869–883. DOI: 10.1007/s00018-014-1826-6
- Karich, A., Ullrich, R., Scheibner, K. & Hofrichter, M. (2017). Fungal unspecific peroxygenases oxidize the majority of organic EPA priority pollutants. *Frontiers in Microbiology*, **8(AUG)**. DOI: 10.3389/fmicb.2017.01463
- Lassouane, F., Aït-Amar, H., Amrani, S. & Rodriguez-Couto, S. (2019). A promising laccase immobilization approach for bisphenol A removal from aqueous solutions. *Bioresource technology*, **271**, 360–367. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.09.129
- Li, J., Peng, J., Zhang, Y., Ji, Y., Shi, H., Mao, L. & Gao, S. (2016). Removal of triclosan via peroxidases-mediated reactions in water: Reaction kinetics, products and detoxification. *Journal of hazardous materials*, **310**, 152–160. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.02.037
- Lloret, L., Eibes, G., Lú-Chau, T.A., Moreira, M.T., Feijoo, G. & Lema, J. M. (2010). Laccase catalyzed degradation of anti-inflammatories and estrogens. *Biochemical Engineering Journal*, **51**, 124–131. DOI: 10.1016/j.bej.2010.06.005
- Lu, Y. M., Yang, Q. Y., Wang, L. M., Zhang, M. Z., Guo, W. Q., Cai, Z. N. & Chen, Y. (2017). Enhanced activity of immobilized horseradish peroxidase by carbon nanospheres for phenols removal. *CLEAN–Soil, Air, Water*, **45**, 1600077. DOI: 10.1002/clen.201600077
- Majeau, J. A., Brar, S. K. & Tyagi, R. D. (2010). Laccases for removal of recalcitrant and emerging pollutants. *Bioresource Technology*, **101**, 2331–2350. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.10.087
- Mashhadi, N., Taylor, K. E., Biswas, N., Meister, P. & Gauld, J. W. (2019a). Oligomerization of 3-substituted quinolines by catalytic activity of soybean peroxidase as a wastewater treatment. Product formation and computational studies. *Chemical Engineering Journal*, **364**, 340-348. DOI: 10.1016/j.cej.2019.01.184
- Mashhadi, N., Taylor, K. E., Jimenez, N., Varghese, S. T., Levi, Y., Lonergan, C. & Biswas, N. (2019b). Removal of selected pharmaceuticals and personal care products from wastewater using soybean peroxidase. *Environmental management*, **63**, 408-415. DOI: 10.1007/s00267-018-01132-9
- Mazloum, S., Al-Ansari, M. M., Taylor, K., Bewtra, J. K. & Biswas, N. (2016). Additive effect on soybean peroxidase-catalyzed removal of anilines from water. *Environmental engineering science*, **33**, 133–139. DOI: 10.1089/ees.2015.0383
- Morozova, O. V., Shumakovich, G. P., Gorbacheva, M. A., Shleev, S. V. & Yaropolov, A. I. (2007a). Blue Laccases, *Biochemistry (Mosc)*, **72**, 1136-1150 DOI: 10.1134/s0006297907100112

- Morozova, O. V., Shumakovich, G. P., Shleev, S. V., & Yaropolov, A. I. (2007b) Laccase–mediator systems and their applications: a review. *Applied Biochemistry and Microbiology*, **43**, 523–535. DOI: 10.1134/S0003683807050055
- Morsi, R., Bilal, M., Iqbal, H. & Ashraf, S. S. (2020). Laccases and peroxidases: The smart, greener and futuristic biocatalytic tools to mitigate recalcitrant emerging pollutants. *Science of the total environment*, **714**, 136572. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136572
- Naghdi, M., Taheran, M., Brar, S. K., Kermanshahi-pour, A., Verma, M. & Surampalli, R. Y. (2018). Biotransformation of carbamazepine by laccase-mediator system: kinetics, by-products and toxicity assessment. *Process Biochemistry*, **67**, 147–154. DOI: 10.1016/j.procbio.2018.02.009
- Peña-Álvarez, A. & Castillo-Alanis, A. (2015). Identificación y cuantificación de contaminantes emergentes en aguas residuales por microextracción en fase sólida-cromatografía de gases-espectrometría de masas (MEFS-CG-EM). *TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, **18**, 29–42. Recuperado en 14 de noviembre de 2021, de [https://www.scielo.org.mx/scielo.php?pid=S1405-888X2015000100003&script=sci\\_abstract](https://www.scielo.org.mx/scielo.php?pid=S1405-888X2015000100003&script=sci_abstract)
- Peña-Guzmán, C., Ulloa-Sánchez, S., Mora, K., Helena-Bustos, R., Lopez-Barrera, E., Alvarez, J. & Rodriguez-Pinzón, M. (2019). Emerging pollutants in the urban water cycle in Latin America: A review of the current literature. *Journal of Environmental Management*, **237**, 408–423. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.02.100
- Ramírez-Cavazos, L. I., Junghanns, C., Ornelas-Soto, N., Cárdenas-Chávez, D. L., Hernández Luna, C., Demarche, P. & Parra, R. (2014). Purification and characterization of two thermostable laccases from *Pycnoporus sanguineus* and potential role in degradation of endocrine disrupting chemicals. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **108**, 32–42. DOI: 10.1016/j.molcatb.2014.06.006
- Rathi, B. S., Kumar, P. S. & Show, P. (2021). A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. *Journal of hazardous materials*, **409**, 124413. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124413
- Rathner, R., Petz, S., Tasnádi, G., Koller, M. & Ribitsch, V. (2017). Monitoring the kinetics of biocatalytic removal of the endocrine disrupting compound 17 $\alpha$ -ethinylestradiol from differently polluted wastewater bodies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5**, 1920–1926. DOI: 10.1016/j.jece.2017.03.034
- Rebollar-Pérez G., Campos-Terán, J., Ornelas-Soto, N., Méndez-Albores, A. & Torres, E. (2015). Biosensors based on oxidative enzymes for detection of environmental pollutants. *Biocatalysis*, **1**, 118–129. DOI 10.1515/boca-2015-0010
- Richardson, S. D., Plewa, M.J., Wagner, E. D., Schoeny, R. & DeMarini, D. M. (2007) Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 636, 178–242. DOI: 10.1016/j.mrrev.2007.09.001
- Rivera-Jaimes, J. A., Postigo, C., Melgoza-Alemán, R. M., Aceña, J., Barceló, D. & López de Alda, M. (2018). Study of pharmaceuticals in surface and wastewater from Cuernavaca, Morelos, Mexico: Occurrence and environmental risk assessment. *Science of the total environment*, **613–614**, 1263–1274. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.134
- Robledo-Zacarias, V.H., Velázquez-Machuca, M.A., Montañez-Soto, J. L., Pimentel Equihua, J. L., Vallejo Cardona, A. A., López Calvillo, M. D. & Venegas González, J. (2017). Hidroquímica y contaminantes emergentes en aguas residuales urbano-industriales de Morelia, Michoacán, México. *Revista internacional de contaminación ambiental*, **33**, 221–235. DOI: 10.20937/rica.2017.33.02.04
- Rocha-Gutierrez, B. A. & Lee, W. Y. (2013). Investigation of polybrominated diphenyl ethers in wastewater treatment plants along the US and Mexico border: A trans-boundary study. *Water, Air, & Soil Pollution*, **224**, 1–13. DOI: 10.1007/s11270-012-1398-8
- Rocha-Gutiérrez, B.A., Peralta-Pérez, M. D. R. & Zavala-Díaz de la Serna, F. J. (2015). Revisión global de los contaminantes emergentes PBDE y el caso particular de México. *Revista internacional de contaminación ambiental*, **31**, 311–320. Recuperado en 23 de septiembre de 2021, de [http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0188-49992015000300010&lng=es&tlng=es](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0188-49992015000300010&lng=es&tlng=es)
- Ronderos-Lara, J., Saldarriaga-Noreña, H., Murillo-Tovar, M. & Vergara-Sánchez, J. (2018). Optimization and application of a GC-MS method for the determination of endocrine disruptor compounds in natural water. *Separations*, **5**, 33. DOI: 10.3390/separations5020033
- Ruiz-Dueñas, F. & Martínez, A. (2010). Structural and functional features of peroxidases with a potential as industrial biocatalysts. En Torres, E. y Ayala, M (Eds). *Biocatalysis based on heme peroxidases* (37–59). Springer-Verlag. DOI: 10.1007/978-3-642-12627-7\_3
- Sun, K., Li, S., Yu, J., Gong, R., Si, Y., Liu, X. & Chu, G. (2019). Cu<sup>2+</sup>-assisted laccase from *Trametes versicolor* enhanced self-polyreaction of triclosan. *Chemosphere*, **225**, 745–754. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.03.079
- Valderrama, B., Ayala, M. & Vazquez-Duhalt, R. (2002). Suicide inactivation of peroxidases and the challenge of engineering more robust enzymes. *Chemistry and Biology*, **9**, 555–565. DOI: 10.1016/s1074-5521(02)00149-7
- Varga, B., Somoyogi, V., Meiczingler, M., Kováts, N. & Domokos, E. (2019). Enzymatic treatment and subsequent toxicity of organic micropollutants using oxidoreductases—a review. *Journal of cleaner production*, **221**, 306–322. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.02.135.
- Wang, Y., Lan, D., Durrani, R. & Hollmann, F. (2017). Peroxygenases en route to becoming dream catalysts.

- What are the opportunities and challenges? *Current Opinion in Chemical Biology*, **37**, 1-9. DOI: 10.1016/j.cbpa.2016.10.007
- Wen, X., Jia, Y. & Li, J. (2009). Degradation of tetracycline and oxytetracycline by crude lignin peroxidase prepared from *Phanerochaete chrysosporium*--a white rot fungus. *Chemosphere*, **75**, 1003-1007. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.01.052
- Wen, X., Jia, Y. & Li, J. (2010). Enzymatic degradation of tetracycline and oxytetracycline by crude manganese peroxidase prepared from *Phanerochaete chrysosporium*. *Journal of hazardous materials*, **177**, 924-928. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.005
- Wilkinson J, Hooda, P. S., Barker, J., Barton, S. & Swinden, J. (2017). Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. *Environmental Pollution*, **231**, 954-970. DOI: 10.1016/j.envpol.2017.08.032
- Xu, H., Guo, M. Y., Gao, Y. H., Bai, X. H. & Zhou, X. W. (2017). Expression and characteristics of manganese peroxidase from *Ganoderma lucidum* in *Pichia pastoris* and its application in the degradation of four dyes and phenol. *BMC biotechnology*, **17**, 19. DOI: 10.1186/s12896-017-0338-5
- Yoshida, H. (1883). LXIII. Chemistry of lacquer (Urushi). Part I. Communication from the Chemical Society of Tokio. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, **43**, 472-486. DOI: 10.1039/CT8834300472
- Younas, F., Bibi, I., Hussain, M. M., Niazi, N. K. (2023). Emerging environmental pollutants: current and future challenges. En Chowdhary, P., Kumar, V., Kumar, S., Hare, V. (Eds). *Environmental challenges technologies: challenges and opportunities*. CRC Press. DOI: 10.1201/9781003239956-2.
- Younes, S. B., Khedher, S. B., Zhang, Y., Geissen, S. U. & Sayadi, S. (2019). Laccase from *Scytalidium thermophilum*: production improvement, catalytic behavior and detoxifying ability of diclofenac. *Catalysis Letter*, **149**, 1833-1844. DOI: 10.1007/s10562-019-02771-1
- Zhang, Y. & Geissen, S. U. (2010). *In vitro* degradation of carbamazepine and diclofenac by crude lignin peroxidase. *Journal of hazardous materials*, **176**, 1089-1092. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.133