

METILAÇÃO DO MERCÚRIO E DESMETILAÇÃO DO METILMERCÚRIO EM AMBIENTES AQUÁTICOS

Julia Nascimento Souza

Aluno de Graduação da Engenharia Química, 5º período, UFRJ

Período PIBIC/CETEM: fevereiro de 2014 a julho de 2014

jnsouza@cetem.gov.br

Zuleica Carmen Castilhos

Orientadora, Bioquímica, D.Sc.

zcastilhos@cetem.gov.br

1. INTRODUÇÃO

O metilmercúrio (MeHg) é a forma química do mercúrio mais tóxica ao ser humano e é a predominante nos peixes e frutos do mar que representam a principal, senão a única via de exposição humana ao MeHg. No ambiente aquático, o MeHg apresenta os fenômenos de bioacumulação e de biomagnificação ao longo da cadeia trófica. Produzido em especial nos sedimentos, através de uma série de reações físicas, químicas e, principalmente, microbiológicas, acumula-se nos maiores níveis tróficos, atingindo os mais altos teores em peixes piscívoros. O processo reverso, a desmetilação do MeHg, tem sido reportado como um mecanismo que ocorre simultaneamente à metilação. Estudos realizados no Laboratório de Especificação de Mercúrio Ambiental do CETEM têm indicado que a desmetilação *in vivo* de MeHg em peixes é possível, criando uma nova perspectiva no estudo do ciclo do mercúrio no ambiente.

2. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é apresentar uma síntese dos princípios teóricos dos processos de metilação do mercúrio inorgânico e da desmetilação do metilmercúrio em ambientes aquáticos, a partir de revisão de literatura, como etapa fundamental para propor bioensaios visando caracterizar a desmetilação de MeHg *in vivo*, em peixes.

3. METODOLOGIA

O levantamento bibliográfico foi realizado utilizando dados primários gerados no LEMA que indicam desmetilação de MeHg *in vivo* em peixes, publicações em revistas especializadas e nos eventos da Conferência Internacional sobre Mercúrio como Poluente Global, artigos científicos de revistas selecionadas com ferramentas de busca na internet no Portal Capes, Web of Science, Cielo e Google Acadêmico.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As informações obtidas estão divididas em dois tópicos: metilação e desmetilação.

Metilação

Estudos (Li Yan Bin et.al., 2013) sugerem que a metilação do mercúrio inorgânico, em sedimentos, seja a fonte primária de MeHg na maioria dos ambientes aquáticos, ainda que possa ocorrer na coluna d'água (doce ou salgada) e no perifíton. Os processos de metilação sugeridos são:

1) *Abiótico: Metilação química*

Este processo, denominado transmetilação, ocorre através da transferência do grupamento metil pela metilcobalamina (metilador) ao mercúrio inorgânico por uma via induzida fotoquimicamente. As condições favoráveis para a metilação são: pH ácido, força iônica alta e baixa concentração do íon Cl⁻.

2) *Biótico: via Bactéria redutora de sulfato.*

Este caminho de metilação é o mais aceito e referenciado na bibliografia, confirmado pela primeira vez por Compeau e Bartha (1985). Nele, o mercúrio inorgânico (Hg^{2+}) é metilado pela bactéria *Desulfovibrio desulfurican* e a principal fonte do grupamento metil é o carbono C3 da serina. Alguns fatores do meio afetam este processo, podendo ser divididos em dois grupos:

- 2.1) Os que afetam a atividade da bactéria metiladora:
 - a) Umidade do solo; b) Nutrientes, e; c) Temperatura
- 2.2) Os que afetam a biodisponibilidade do Hg^{2+} para bactéria (lembrando que a espécie Hg^{2+} é dominante em ambientes aquáticos), e basicamente se relacionam à concentração de íons sulfeto: a) altas concentrações propiciam a formação de um complexo não neutro, que não consegue penetrar na membrana da bactéria; b) baixas concentrações propiciam a formação de sulfeto de mercúrio (HgS), neutro, que entra na membrana da bactéria e promove a metilação.

DEMETILAÇÃO

A importância da demetilação na água foi reportada, primeiramente, em 1990 (por Sellers et al., 1996). Este processo ocorre simultaneamente em sedimentos, coluna d'água e perifíton, através dos seguintes mecanismos:

- 1) Abiótico
 - 1.1) Degradação Fotoquímica (processo físico)

É considerado o único mecanismo abiótico significativo no meio aquático. A radiação UV é a principal fonte condutora da fotodegradação do MeHg, tanto em temperaturas alta ou baixa das águas. Existem 4 caminhos responsáveis pela fotodegradação: a) Fotodesmetilação do MeHg via direta; b) fotodesmetilação do MeHg por radicais livres; c) fotodesmetilação de complexos formados entre MeHg e matéria orgânica dissolvida, via direta; d) fotodesmetilação de complexos formados entre MeHg e matéria orgânica dissolvida, por radicais livres. As condições para a ocorrência da fotodesmetilação é a presença de luz solar na presença de espécies fotosensíveis, como nitrato e matéria orgânica (via indireta). Os fatores que afetam a decomposição do MeHg são, basicamente, a intensidade da luz e a concentração de MeHg no meio. A cinética (velocidade) de decomposição, entretanto, não é influenciada por fatores ambientais.

1.2) Selenoaminoácidos (processo químico)

Apesar de não haver evidências de selenoaminoácidos em ambientes aquáticos, o processo de desmetilação do MeHg tem sido demonstrado ocorrer *in vivo* (Klan et al., 2010). Para tanto, o MeHg presente é complexado com o selenoaminoácido via ligação Hg-Se. Todavia, o complexo não é estável e se oxida para formar di-seleneto e $(CH_3Hg)_2Se$, que é rapidamente degradado (1h) a $(CH_3)_2Hg$ e $HgSe$ (s.). O dimetilmercúrio assim formado é decomposto a metilmercúrio, formando um ciclo.

2) Biótico: por microorganismos desmetiladores aeróbicos e anaeróbicos

2.1) Via Oxidativa

Esse caminho é observado em ambientes com condições aeróbicas e anaeróbicas. Os organismos envolvidos são: redutores de sulfato e metanogênicos. Neste processo, o MeHg é decomposto em CO_2 e mercúrio inorgânico (Hg^{2+}). As reações envolvidas são:

- Para redutores de sulfato: $SO_4^{2-} + CH_3Hg^+ + 3H^+ \rightarrow H_2S + CO_2 + Hg^{2+} + 2H_2O$
- Para metanogênicos: $4 CH_3Hg^+ + 2H_2O + 4H^+ \rightarrow 3 CH_4 + CO_2 + 4 Hg^{2+} + 4 H_2$

O Hg^{2+} é o produto final das reações, e é o substrato para a metilação. Diferentes grupos microbianos são capazes de fazer a desmetilação oxidativa, porém em diferentes taxas de produto final.

2.2) Via redutiva

Esta via é referenciada como dominante nos processos de desmetilação, e é dividida em dois caminhos: Mer Operon e desintoxicação não mer-mediada.

MER OPERON (via mais comum)

Existem dois tipos de bactérias com modelos de resistência ao mercúrio:

"Narrow-Spectrum Resistance" : A bactéria reduz apenas Hg^{2+} em Hg^0 (Mer A)

"Broad-Spectrum Resistance": A bactéria está apta a decompor MeHg em Hg^0 (MerA + MerB)

A reação global de desmetilação é:



(1) Liase Organomercurial (MerB)

Enzima quebra a ligação C-Hg formando hidrocarboneto + Hg^{2+}

(2) Mercúrio Redutase (MerA)

Enzima transforma Hg^{2+} em Hg^0

Um parâmetro que afeta esta via é a densidade celular.

DESINTOXICAÇÃO NÃO MER-MEDIADA

A bactéria *Desulfovibrio desulfuricans* faz um caminho de degradação não mer-mediada, onde MeHg reage com sulfeto produzido microbicamente para formar um intermediário instável $(MeHg)_2S$, que é decomposto em dimetilmercúrio (Me_2Hg) e sulfeto de mercúrio (HgS). O dimetilmercúrio é então degradado em metilmercúrio e metano.

Na desmetilação biótica existem fatores que afetam os processos, tornando-se variáveis dentro do sistema, tais como: i) Temperatura, que aumenta atividade microbiana; ii) Matéria orgânica: aumenta degradação estimulando atividade microbiana desmetiladora. Porém, um complexo MeHg e matéria orgânica pode ocorrer, e assim a disponibilidade do MeHg decresce para bactéria; iii) Tipo de comunidade microbiana: o mer operon mostra que o patrimônio genético das comunidades microbianas é muito importante e afeta a quantidade de MeHg presente em ambientes aquáticos.

Hoje, sabe-se que, além de ocorrer nas bactérias, a desmetilação do MeHg ocorre também em fígados de mamíferos (Palmisano et al., 1995; Wagemann et al., 2000), em tecidos de aves aquáticas (Collin et al., 2009; Henny et al., 2002) e em cérebros de humanos e de macacos (Vahter et al., 1995). Além disso, muitos estudos mostram que a percentagem de MeHg diminui enquanto HgTotal no fígado aumenta, sugerindo que deve haver um valor de concentração limite de HgTotal no fígado, acima do qual ocorre a desmetilação. Ensaio *in vivo* realizado por Wang e colaboradores (2013) sugerem o fígado como sítio potencial de desmetilação do MeHg em peixes, embora não tenha sido demonstrada a desmetilação em ensaios com isótopos de mercúrio.

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho de revisão bibliográfica sobre os processos de metilação e de desmetilação do MeHg resulta de demanda por entendimento destes fenômenos para auxiliar a interpretação de resultados prévios de teores de MeHg encontrados em peixes de bioensaio (Da Silva et al., 2013). Estes peixes foram alimentados com ração contaminada com MeHg (10ppm) por 6 meses e mostraram que os teores de MeHg em alguns tecidos de peixes resultaram em percentuais abaixo dos indicados na literatura. Os autores sugerem que os resultados indicam um processo de desmetilação de MeHg *in vivo*. Baseado nestas evidências, justifica-se um estudo direcionado para a avaliação da desmetilação de MeHg *in vivo*, em peixes. Assim sendo, a próxima etapa deste trabalho será a proposição de um desenho experimental de bioensaio a ser realizado em conjunto com instituições parceiras e que terá a avaliação da desmetilação do MeHg como foco principal.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, à Patricia Araujo e à Lillian Maria Domingos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Collin, A. E.; Joshua, T. A.; Julie, Y.; Terrence, L. A. Mercury demethylation in water bird livers: dose response thresholds and differences among species. *Environ. Toxicol. Chem.* 2009, 28, 568–577.
- Compeau G C, Bartha R. Sulfate-reducing bacteria: Principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment. *Appl Environ Microbiol*, 1985, 50: 498–502
- Da Silva et al. (2013) Neotropical Fish Apaiari's (*Astronotus ocellatus*) Exposure and Effects Biomarkers from MeHg Bioassay. ICMGP, 2013
- Hammerschmidt C.R., Fitzgerald W.F., Balcom P.H. and Visscher P.T. (2008), Organic matter and sulfide inhibit methylmercury production in sediments of New York/New Jersey Harbor, *Marine Chemistry*, 109, 165-182.
- Henny, C. J.; Hill, E. F.; Hoffman, D. J.; Spalding, M. G.; Grove, R. A. Nineteenth century mercury: Hazard to wading birds and cormorants of the Carson River, Nevada. *Ecotoxicology* 2002, 11, 213– 231.
- Heyes A., Mason R.P., Kim E.H. and Sunderland E. (2006), Mercury methylation in estuaries: Insights from using measuring rates using stable mercury isotopes, *Marine Chemistry*, 102, 134-147.
- Hines M.E., Faganeli J., Adatto I. and Horvat M., (2006), Microbial mercury transformations in marine, estuarine and freshwater sediment downstream of the Idrija Mercury Mine, Slovenia, *Applied Geochemistry*, 21, 1924-1939.
- Klan, Mohammad A.K. and Wang, Feiyue, Chemical Demethylation and Methylmercury by Selenoamino Acids. *Chem. Res. Toxicol.* 2010, 23, 1202-1206.
- Palmisano, F.; Cardellicchio, N.; Zamboni, P. G. Speciation of mercury in dolphin liver: a two-stage mechanism for the demethylation accumulation process and role of selenium. *Mar. Environ. Res.* 1995, 40, 109–121.
- Segade S.R., Dias T. and Ramalhosa E., (2010), Mercury Methylation versus Demethylation: main process involved. In *Methylmercury: Formation, Sources and Health*, chapter 7.
- Sellers P, Kelly C A, Rudd J W M, et al. Photodegradation of methylmercury in lakes. *Nature*, 1996, 380: 694–697
- Vahter, M. E.; Mottet, N. K.; Friberg, L. T.; Lind, S. B.; Charleston, J. S.; Burbacher, T.M. Demethylation of methyl mercury in different brain sites of *Macaca fascicularis* monkeys during long-term subclinical methyl mercury exposure. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 1995, 134, 273–284.
- Wagemann, R.; Trebacz, E.; Boila, G.; Lockhart, W. L. Mercury species in the liver of ringed seals. *Sci. Total Environ.* 2000, 261, 21– 32.
- Wang R., Feng X., and Wang. W., (2013), In Vivo Mercury Methylation and Demethylation in Freshwater *Tilapia* Quantified by Mercury Stable Isotopes. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, 7949–7957
- Yan Bin. L. and Yong. C., (2013), Progress in the study of mercury methylation and demethylation in aquatic environments, *Chinese Science Bulletin*, Vol. 58, 177-185.