

УДК 577.472

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-3-84-97

## **ВЛИЯНИЕ ОКСИДА МЕДИ (II) И ИОНА CU НА ИЗМЕНЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ОРГАНОВ МИДИИ ГРЕЯ *CRENOMYTILUS GRAYANUS* (DUNKER, 1853) (BIVALVIA: MYTILIDAE) В УСЛОВИЯХ ЛАБОРАТОРНОГО И НАТУРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТОВ**

**Фадеева Ю.И.<sup>1</sup>, Кавун В.Я.<sup>1</sup>, Слободскова В.В.<sup>2</sup>, Челомин В.П.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Институт биологии моря им. А.В. Жирмунского, Дальневосточное отделение  
Российской академии наук

690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, д. 43

<sup>2</sup> Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева,  
Дальневосточное отделение Российской академии наук

690041, г. Владивосток, ул. Балтийская, д. 43

**Аннотация.** Проведена сравнительная оценка биодоступности наночастиц CuO (НЧ; 20 мкг/л) и ионов Cu (12 мкг/л) и их влияния на соотношение микроэлементов (Zn, Mn, Cd) в жабрах, пищеварительной железе и почках мидии Грея в условиях лабораторного эксперимента. Полученные результаты свидетельствуют о низкой биодоступности использованных нами НЧ меди для мидии Грея. В пищеварительной железе на фоне незначительного накопления НЧ отмечено существенное изменение содержания Zn. Высказано предположение о значительном влиянии стресса, вызванного долговременной изоляцией при ежедневной замене воды в аквариумах, на микроэлементный обмен в исследованных органах мидии Грея.

**Ключевые слова:** наночастицы, CuO, тяжелые металлы, *Crenomytilus grayanus*.

## **INFLUENCE OF NANOPARTICLES AND COPPER IONS ON VARIATION OF TRACE METALS IN THE MUSSEL *CRENOMYTILUS GRAYANUS* (DUNKER, 1853) (BIVALVIA: MYTILIDAE) UNDER LABORATORY CONDITIONS AND NATURAL EXPERIMENT**

**Yu. Fadeeva<sup>1</sup>, V. Kavun<sup>1</sup>, V. Slobodskova<sup>2</sup>, V. Chelomin<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> National Scientific Center of Marine Biology, Far East Branch,  
Russian Academy of Sciences

ul. Pal'chevskogo 17, 690041 Vladivostok, Russia

<sup>2</sup> V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far East Branch,  
Russian Academy of Sciences

ul. Baltiiskaya 43, 690041 Vladivostok, Russia

**Abstract.** In conditions of laboratory experiment compared bioavailability of CuO nanoparticles (NPs; 20 mkg/l) and Cu ions (12 mkg/l). Variations of Fe, Zn, Mn, and Cd of gills, digestive

gland and kidneys of the *Crenomytilus grayanus* were studied. The results demonstrated low bioavailability CuO NPs that we used for the mussels. In the digestive gland was a significant change concentration Zn against insignificant accumulation of CuO NPs. It is assumed that the stress caused by the isolation mollusks at a daily change of water influenced the trace element metabolism in the bodies of Gray mussels.

**Key words:** nanoparticles, CuO, heavy metals, *Crenomytilus grayanus*.

В последнее десятилетие одним из итогов техногенного развития человечества стало все более широкое применение еще одной формы металлов – наночастиц (НЧ, частицы размером между 1 и 100 нм). Поверхностные свойства и очень маленькие размеры НЧ металлов обеспечивают проявление ими комплекса физических, химических и биологических свойств, которые часто радикально отличаются от свойств этих же элементов в ионной форме. Среди таких особенностей выделяют увеличение их адсорбционной ёмкости, химической реакционной способности и каталитических свойств из-за высокой удельной поверхности наноматериалов. Из-за малых размеров наночастицы могут не распознаваться защитными системами, не подвергаться биотрансформации и не выводиться из организма. Данные свойства НЧ металлов могут привести к их накоплению в биосфере и передаче по пищевой цепи [17; 18; 14].

Стоит отметить, что НЧ металлов при определённых условиях могут стать источниками ионов. Например, ионы Cu и Zn в большей степени образуются из НЧ CuO и ZnO в кислой среде (pH = 4.5). Хотя концентрация образовавшихся ионов Cu и Zn в нейтральной среде мала, их потенциальные последствия могут быть значительными, так как эти два иона очень токсичны [12]. Также, помимо частичного перехода CuO в ионную медь

в жидкостях, НЧ, как и ионы, могут быть причиной образования активных радикалов, развития окислительного стресса [16], окисления липидов и повреждения ДНК.

Наряду с прямым токсическим воздействием на органы и ткани живых организмов металлы могут оказывать косвенное влияние. Известно, что избыточное поступление одного из микроэлементов в организм предполагает неизбежное его участие в конкурентных взаимоотношениях с другими физиологически важными элементами. Так, ранее проведённые исследования показали, что воздействие сублетальных концентраций ионов кадмия сопровождалось изменением микроэлементного состава (Fe, Zn, Cu) органов моллюсков [10, с. 50]. Опубликованы данные о влиянии НЧ CuO на микроэлементный состав печени крыс [11].

В целом к настоящему времени накоплено мало информации о том, что происходит с НЧ металлов при попадании в водную среду, а также об их биоаккумуляции в органах и тканях морских организмов, о биодоступности и влиянии на микроэлементный состав, особенно при хроническом воздействии. Имеющиеся сведения о токсичном воздействии НЧ металлов на морские организмы противоречивы и нуждаются в дальнейшем изучении.

Двустворчатые моллюски, благодаря способности отфильтровывать

большие объёмы воды и аккумулировать в своих органах различные поллютанты, широко используются в экотоксикологических исследованиях [15]. Проблему воздействия наночастиц, в частности оксида меди, на морских двусторчатых моллюсков на протяжении последних пяти лет на примере *Mytilus galloprovincialis* изучает Гомес с соавторами [16; 12].

Цель нашей работы состояла в сравнении биодоступности НЧ CuO (наночастица, 20 мкг/л) и иона Cu (12 мкг/л) и их влияния на соотношение микроэлементов в жабрах, пищеварительной железе (ПЖ) и почках *Crenomytilus grayanus* в лабораторном и натурном экспериментах.

### Материал и методика

Моллюски *Crenomytilus grayanus* примерно равного размера ( $13,18 \pm 0,62$  см) были отобраны из акватории о-ва Рейнеке (фоновый район, залив Петра Великого, Японское море) [21; 5]. Исходную группу мидий выдержали в аквариуме с ежедневной заменой воды из фонового района в течение двух дней после отбора. Затем часть моллюсков отпрепарировали и извлекли жабры, ПЖ и почки. Другую часть моллюсков поместили на 7 сут. в аквариумы с морской водой из аквариальной установки Института биологии моря ДВО РАН для акклиматизации при постоянной температуре и аэрации. После животных разделили на 3 группы и переместили в 100-литровые аквариумы, наполненные морской водой из аквариальной установки Института биологии моря ДВО РАН из расчета 1 экз. на 2 л.

Первая группа мидий («контрольная») в количестве 46 экз. была помещена в аквариум с чистой водой, 2-я и

3-я («экспериментальные») группы по 44 экз. – в два аквариума, один – с НЧ CuO (20 мкг/л), другой – с ионами Cu (12 мкг/л). Воду в аквариумах меняли через каждые 24 ч. В течение 30 сут. для получения необходимой концентрации НЧ CuO и ионов Cu в аквариумы вносили по 20 мл соответствующих растворов. Для подготовки рабочих растворов в 100 мл дистиллированной воды растворяли 0,0125 г порошка CuO (<50 нм, 29 м<sup>2</sup>/г, “Sigma-Aldrich”) и 0,0251 г CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (квалификация – ЧДА). Перед каждым внесением в аквариум растворы перемешивали на ультразвуковой бане (44 кГц) в течение 20 мин. В ходе эксперимента через 10, 20 и 30 сут. отбирали по 5 мидий из каждого аквариума. Мидий препарировали, выделяя жабры, ПЖ и почки.

Воду в аквариумах меняли через каждые 24 ч. В ходе эксперимента измеряли показатели солёности ( $32,11 \pm 1,1$  ‰), температуры ( $17 \pm 1$ °C) и pH ( $7,97 \pm 0,32$ ). Также определяли содержание Cu в воде в районе сбора моллюсков (о-в Рейнеке,  $0,19 \pm 0,05$  мкг/л) и в месте водозабора для аквариальной ( $0,36 \pm 0,07$  мкг/л). Мидий во время эксперимента не кормили дополнительно, гибель животных не зарегистрирована.

Для сравнения использовались данные по накоплению Cu в органах моллюсков, проведенного ранее натурного эксперимента по пересадке мидий в б. Горностай (район рекультивированной свалки г. Владивосток, залив Петра Великого, Японское море) [4]. Этот эксперимент проводился согласно вышеописанной схеме отбора проб моллюсков. Содержание растворенной меди в б. Горностай составляло не более 5 мкг/л.

Исследуемые органы высушивали при 85°C и минерализовали концентрированной HNO<sub>3</sub> марки ОСЧ. Концентрацию металлов определяли методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии на приборах Shimadzu-6800F и Shimadzu-6800G. Контроль качества определений включал измерение концентраций металлов в используемых кислотах, дубликатах проб и сертифицированных образцах моллюсков. Среднее отклонение от паспортных данных стандартных образцов составляло для Fe, Zn, Cu, Cd 3-5%, Mn 8% (NBS SRM 1566a и ERM-CE278k). Средние значения концентраций металлов и стандартное отклонение определяли с помощью пакета программ Excel. Достоверность различий между выборками определяли по критерию Манна-Уитни с использованием пакета программ Statistica.

### Результаты и обсуждение

Двустворчатый моллюск *Crenomytilus grayanus* широко используется как в лабораторных, так и в полевых исследованиях, связанных с биоаккумуляцией тяжелых металлов [19; 20], хлорорганических пестицидов [1] и радионуклидов [21], а также при изучении механизмов токсического действия комплексного загрязнения [2; 13; 7; 9].

Для удобства изложения полученные результаты описаны для каждого элемента отдельно.

**Медь.** В натурном эксперименте в первые 20 сут. концентрация Cu достоверно увеличивалась во всех трех исследуемых органах моллюсков. На

30-е сут. поступление этого металла в жабры не компенсировалось перераспределением меди в ПЖ и почки, что привело к значительному его накоплению в этом органе (рис. 1).

В контрольной группе мидий достоверные разнонаправленные изменения концентрации Cu были выявлены в жабрах (снижение на 10-е сут.) и ПЖ (повышение на 30-е сут.). Однако в почках контрольных моллюсков содержание этого металла оставалось стабильным в течение всего эксперимента (рис. 1).

У мидий из аквариума с ионной формой меди содержание этого металла в жабрах и почках существенно увеличилось на 10-е сут. эксперимента (в 2 и 3 раза соответственно). На 30-е сут. достоверное повышение концентрации металла в жабрах не было скомпенсировано его выведением почками, что привело к достоверному повышению уровня меди в ПЖ. В целом концентрация этого металла в органах моллюсков рассматриваемой группы была ниже, чем у мидий из натурального эксперимента (рис. 1).

Достоверные изменения содержания Cu в органах моллюсков из аквариума с НЧ меди были такими же, как в контрольной группе (рис. 1).

**Железо.** В жабрах и ПЖ мидий из натурального эксперимента первые 20 сут. поддерживалась стабильная концентрация железа, затем она резко увеличилась в 6 и 8 раз соответственно. В почках концентрация Fe достоверно снизилась (примерно в 3 раза) на 10-е сут. и не изменялась до конца эксперимента (рис. 2).

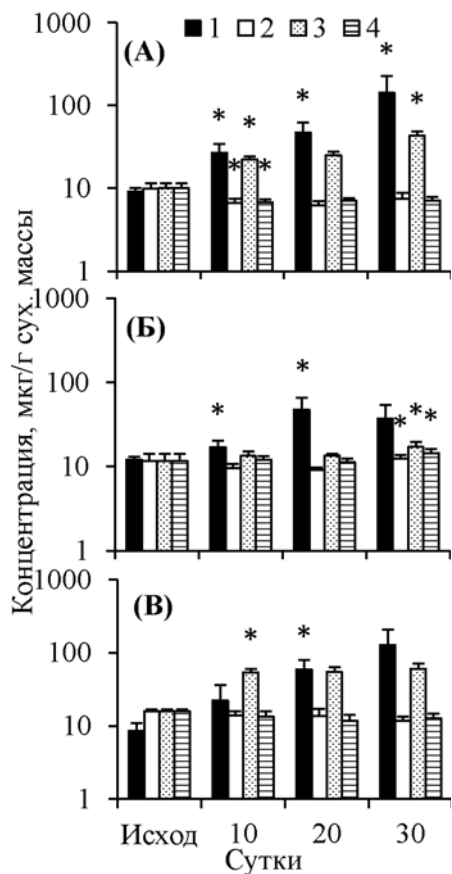


Рис. 1. Динамика изменения концентрации  $Cu$  в органах *Srenomytilus grayanus* здесь и на рис. 2 – 5: А – жабры, Б – пищеварительная железа, В – почки; 1 – натурный эксперимент, 2 – контроль, 3 – ионная форма, 4 – наноформа; \* – отличие от контроля достоверно при  $p \leq 0,05$ .

В жабрах мидий контрольной группы за период эксперимента изменения уровня содержания  $Fe$  не отмечено. В ПЖ концентрация этого металла стабилизировалась в начальный период после ее достоверного снижения на 10-е сут. В почках моллюсков этой группы содержание железа достоверно повысилось только на 30-е сут. эксперимента после периода стабилизации (рис. 2).

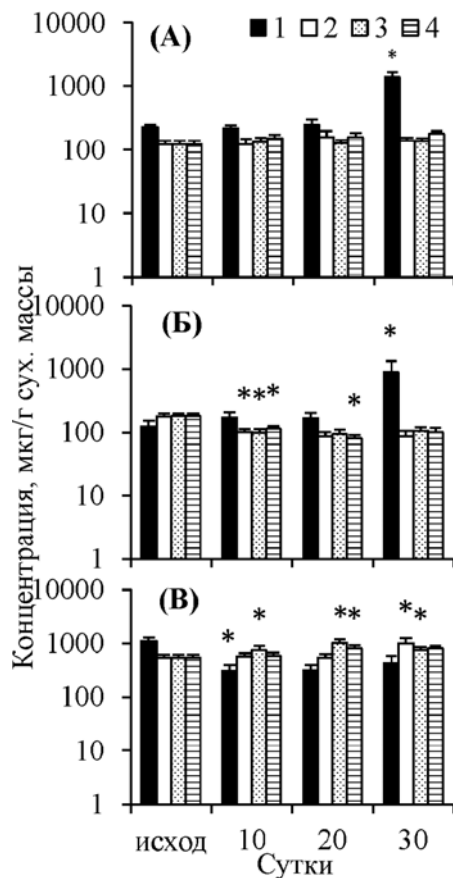


Рис. 2. Динамика изменения концентрации  $Fe$  в органах *Srenomytilus grayanus*

Динамика изменения концентрации железа в жабрах и ПЖ мидий из аквариума с  $Cu^{2+}$  была аналогична таковой в контрольной группе. Отсутствие накопления металла в жабрах и его выведение из ПЖ на 10-е сут. с последующей стабилизацией обеспечивала активная работа почек. В этом органе содержание железа достоверно увеличилось на 10-е и 20-е сут., а на 30-е сут. его уровень значительно снизился (рис. 2).

В жабрах моллюсков из аквариума с НЧ меди, как в контроле и группе с ионной медью, изменений концентрации железа не зафиксированы. В ПЖ уровень этого металла достоверно снижался последовательно на 10-е и 20-е сут. В почках этой группы достоверное повышение концентрации Fe было отмечено на 20-е сут. эксперимента (рис. 2).

**Цинк.** В жабрах и ПЖ мидий в натурном эксперименте первые 10 сут. достоверно увеличилась концентрация цинка на фоне отсутствия его накопления в почках, в которых содержание металла в этот период оставалось стабильным. На 20-е сут. активация работы почек привела к выведению металла из жабр и ПЖ и, как следствие, к достоверному повышению содержания Zn в почках (примерно в 2 раза) (рис. 3).

В жабрах мидий контрольной группы содержание цинка было стабильным в течение всего эксперимента. Концентрация Zn в ПЖ на 10-е сут. достоверно снизилась, тогда как в почках его содержание повысилось в 2 раза на 20-е сут. эксперимента (рис. 3).

В группе мидий из аквариума с ионной Си достоверные изменения содержания Zn были зарегистрированы только в ПЖ. На 20-е сут. концентрация металла в этом органе достоверно снизилась, достигнув равного с контролем значения (рис.3).

Динамика содержания цинка в жабрах и почках мидий из аквариума с наночастицами CuO полностью со-

поставима с таковым в контрольной группе. На фоне этого на 10-е сут. в ПЖ мидий, подверженных влиянию НЧ, достоверно повысилась концентрация Zn (до значения, в 1,5 раза превышающего содержание в контроле). Затем, на 20-е сут., содержание металла снизилось и было сопоставимо с таковым в контроле и в группе с ионной медью (рис. 3).

**Марганец.** В жабрах мидий из натурального эксперимента концентрация марганца достоверно снизилась на 10-е сут., в это же время происходит достоверное увеличение его уровня в ПЖ. В почках достоверное повышение содержания этого металла было зарегистрировано на 30-е сут. (рис. 4).

В жабрах мидий из контрольной группы концентрация Mn оставалась неизменной в течение всего эксперимента, тогда как в ПЖ уровень этого металла последовательно снижался на 10-е и 20-е сут. В почках моллюсков содержание марганца колебалось в течение всего эксперимента: от значительного понижения на 10-е сут. (примерно в 3 раза) с последующим повышением на 20-е сут. (в 2 раза) до понижения на 30-е сут. (рис. 4).

В жабрах мидий из аквариума с ионной формой меди содержание марганца было стабильным в течение эксперимента. На 10-й сут. в ПЖ и почках концентрация этого металла понизилась до уровня, характерного для контрольной группы, затем содержание Mn в этом органе стабилизировалось (рис. 4).

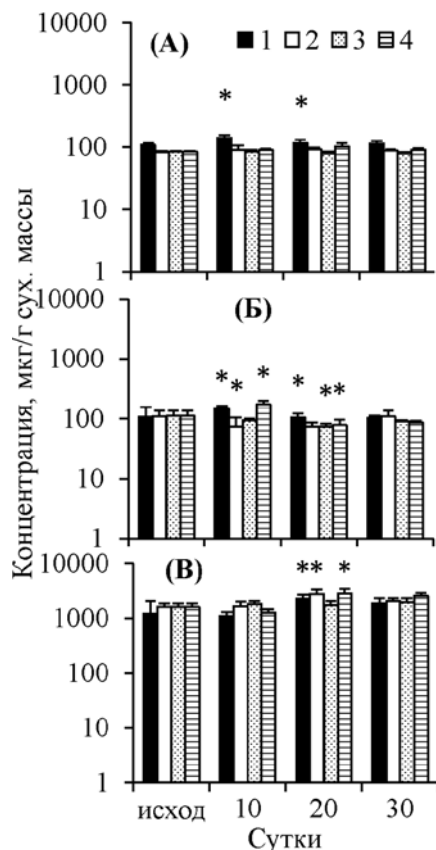


Рис. 3. Динамика изменения концентрации Zn в органах *Crenomytilus grayanus*.

А – жабры, Б – пищеварительная железа, В – почки; 1 – натурный эксперимент, 2 – контроль, 3 – ионная форма, 4 – наноформа; \* – отличие от контроля достоверно при  $p \leq 0,05$ .

Динамика изменения концентрации Mn в жабрах и ПЖ мидий из аквариума с НЧ не отличалась от таковой в контрольной группе. В почках содержание этого металла последовательно снижалось на 10-е и 20-е сут., достигнув значения примерно в 3 раза ниже исходного. В дальнейшем оно оставалось неизменным до конца эксперимента (рис. 4).

**Кадмий.** В трех исследованных органах мидий в натурном эксперименте на 10-е сут. концентрация кадмия достоверно уменьшилась. На 20-е сут., на

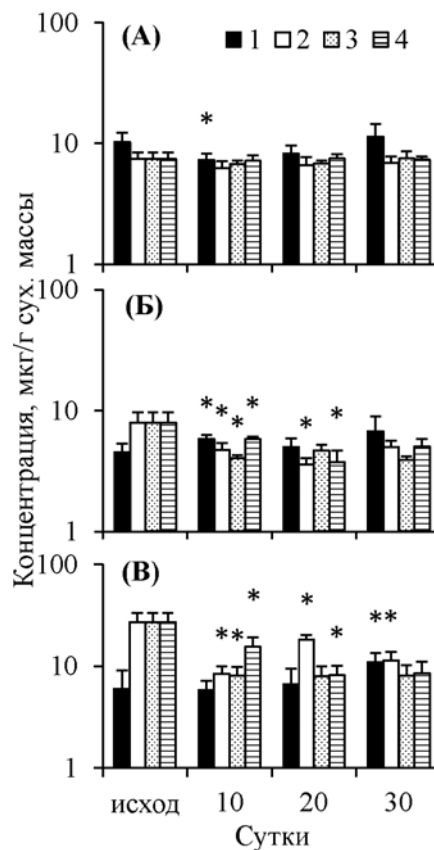


Рис. 4. Динамика изменения концентрации Mn в органах *Crenomytilus grayanus*.

фоне дальнейшего снижения уровня металла в почках, содержание Cd в жабрах достоверно увеличилось. На 30-е сут. произошло перераспределение металла из жабр в почки, о чем свидетельствовало снижение его концентрации в первом и ее повышение во втором органе (рис. 5).

В контрольной группе моллюсков достоверное повышение содержания Cd было отмечено только в почках на 20-е сут. (рис. 5).

У моллюсков, подверженных влиянию ионной меди, достоверных изме-

нений концентрации кадмия в жабрах и ПЖ не отмечено. В почках уровень металла колебался: повысился на 10-е сут., стабилизировался на 20-е и достоверно снизился на 30-е сут. эксперимента (рис. 5).

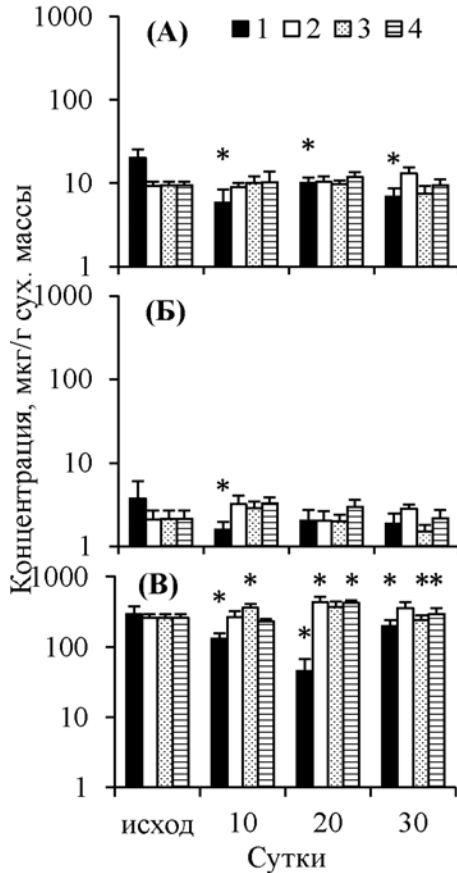


Рис. 5. Динамика изменения концентрации Cd в органах *Crenomytilus grayanus*. А – жабры, Б – пищеварительная железа, В – почки; 1 – натуральный эксперимент, 2 – контроль, 3 – ионная форма, 4 – наноформа; \* – отличие от контроля достоверно при  $p \leq 0,05$ .

У мидий из аквариума с НЧ меди изменения содержания Cd в тканях жабр и ПЖ, так же как и в остальных экспериментальных группах, не зарегистрировано. В почках на 20-е сут.

концентрация этого металла достоверно повысилась, а на 30-е сут. она снизилась до исходного значения (рис. 5). Прибрежные воды о-ва Рейнеке традиционно используются в качестве фоновых при изучении загрязнении вод зал. Петра Великого. Донные осадки и моллюски этого района характеризуются минимальным содержанием большинства исследованных металлов [3; 8]. Ранее было показано, что отличительной чертой микроэлементного состава тканей *S. grayanus* из б. Горно-стай, проанализированных целиком, была максимальная концентрация Cu и Pb [3]. Пересадка моллюсков в сильно загрязненный биотоп (с повышенным содержанием биодоступной меди) позволила проследить не только изменение микроэлементного состава органов моллюсков [3], но и защитную стратегию мидии Грея, которая направлена на временную изоляцию от неблагоприятных воздействий среды [7]. В условиях хронического загрязнения такая стратегия оказалась неэффективной. При резком изменении условий среды у мидий выявлено существенное нарушение процессов регуляции содержания ряда тяжелых металлов. В таких условиях основная нагрузка приходилась на ПЖ (Подгурская, Кавун, 2012).

В мидиях из натурной группы сбалансированность процессов накопления и выведения Cu наблюдалась только в начале эксперимента. В конце эксперимента почки, вероятно, были уже не в состоянии накапливать поступающий металл, о чем свидетельствует стабилизация концентрации меди в этом органе на фоне продолжающегося накопления металла в жабрах и ПЖ.



Интересно, что в пищеварительной железе моллюсков из натурального эксперимента к 30-м сут. концентрация Cu, достигнув исходного уровня, стабилизировалась. Это демонстрирует защитную стратегию мидии Грея, направленную на удержание минимально возможной концентрации металлов в ПЖ. Вероятно, вымывание Cd в исследуемых органах у моллюсков было спровоцировано повышением содержания Cu и Zn.

Подобная защитная реакция наблюдалась и у мидий, подверженных воздействию ионной формы металла. Очевидно, в условиях повышенного содержания ионной меди в среде активность работы почек возросла уже на 10-е сут. эксперимента, что позволяло сдерживать накопление Cu в ПЖ. Концентрация меди, используемая в лабораторном эксперименте, в 2,4 раза превышала ее содержание в среде в натурном эксперименте. Такое различие концентраций не привело к большему накоплению этого металла в органах экспериментальной группы моллюсков по сравнению с моллюсками в натурном эксперименте. Данное явление, очевидно обусловлено стрессом, стимулировавшим временную изоляцию моллюсков в ответ на ежедневную смену воды в аквариумах. Поэтому при проведении подобных экспериментальных работ следует учитывать влияние стресса при обсуждении получаемых результатов.

Введение на протяжении 30 сут. двух форм меди в аквариумы с моллюсками позволило сравнить их биодоступность. Сопоставление динамики микроэлементного состава в органах мидий из аквариума с НЧ CuO и из контрольной группы свидетельствует

об отсутствии существенного накопления этой формы меди в исследуемых органах. Такое явление может быть связано с рядом причин, например, с низкой биодоступностью, обусловленной свойствами НЧ меди. Известно также, что НЧ CuO в морской воде образуют агрегации, которые, в свою очередь, могут выпадать в осадок. Часть частиц и их агрегаций, вероятно, сорбируются слизью на поверхности жабр моллюсков, что затрудняет их проникновение в организм. В то время как для ионов меди выделение клеточной слизи не является столь существенным барьером [6]. Стоит отметить, что при препарировании моллюсков органы были тщательно промыты дистиллированной водой и большая часть слизи с НЧ меди могла быть удалена с их поверхности. Наряду с этим степень накопления НЧ может зависеть от видовой специфичности защитной стратегии моллюсков, используемых в экспериментах. Для сравнения, ранее полученные результаты [12] показали, что при меньшем содержании CuO в экспериментальной среде (10 мкг/л) медь в ПЖ моллюска вида *Mytilus galloprovincialis* аккумулировалась в течение всего 15-суточного эксперимента и достигла концентрации 28 мкг/г сухой массы. В то же время в нашем эксперименте содержание этого металла, как и в контроле, достоверно увеличилось только на 30-е сут. исследования и составило 14 мкг/г сухой массы.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что отсутствие существенного накопления меди в органах моллюсков *S. grayanus* из аквариума с НЧ определяется низкой биодоступностью исследованной нами формы металла. В тоже время особого вни-

мания заслуживает тот факт, что, на фоне сходной динамики изменения концентраций меди в исследуемых органах контрольных моллюсков и моллюсков из аквариума с НЧ меди, был отмечен ряд специфичных изменений в содержании микроэлементов, отличных от таковых в контрольной группе. А именно: постепенное снижение содержания Fe и Mn в ПЖ и почках мидий соответственно до 20-е сут. эксперимента; повышение концентрации Fe в почках на 20-е сут.; резкое возрастание уровня содержания Zn в ПЖ (в 1,5 раза) на 10-е сут.; снижение

концентрации Cd в почках на 30-е сут. эксперимента.

В настоящее время механизмы завуалированного проявления биологической активности (токсичности) наночастиц неясны, хотя важность исследований в этом направлении не вызывает сомнений, если учитывать огромные масштабы производства и поступления наночастиц в биосферу. Для того чтобы в полной мере прояснить и оценить значение выявленных в нашей работе изменений в метаболизме меди, необходимы дальнейшие углубленные исследования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Боярова М.Д., Лукьянова О.Н. ДДТ и ГХЦГ в моллюсках залива Петра Великого (Японское море) // III Международная научно-практическая конференция «Морские прибрежные экосистемы. Водоросли, беспозвоночные и продукты их переработки», Владивосток, 8-10 сентября 2008 г. Владивосток: ТИНРО-Центр. 2008. С. 181–182.
2. Биохимические показатели окислительного стресса как индикаторы антропогенного загрязнения водных экосистем / Р.В. Довженко и др. // Океанологические исследования: сб. статей по материалам конф. молодых ученых ТОИ им. В.И. Ильичева ДВО РАН, 27–30 ноября 2001 г. Владивосток: Дальнаука. 2002. С. 290–296.
3. Влияние концентрации металлов в донных отложениях на их накопление митилидами *Crenomytilus grayanus* и *Modiolus kurilensis* / В.М. Шулькин и др. // Биология моря. 2002. Т. 28 (№ 1). С. 53–60.
4. Кавун В. Я., Шулькин В. М. Изменение микроэлементного состава органов и тканей двустворчатого моллюска *Crenomytilus grayanus* при акклиматизации в биотопе, хроническом загрязненном тяжелыми металлами // Биол. моря. 2005. Т. 31 (№ 2). С. 123–128.
5. Ковековдова Л.Т., Симоконов М.В. Тенденции изменения химико-экологической ситуации в прибрежных акваториях Приморья. Токсичные элементы в донных отложениях и гидробионтах // Изв. ТИНРО. 2004. Т. 137. С. 310–320.
6. Кукла С.П., Слободскова В.В., Журавель Е.В. Оценка генотоксичности наночастиц на морских гидробионтах с помощью метода ДНК-комет // III Международ. научно-техническая конференция «Актуальные проблемы освоения биологических ресурсов Мирового океана», Владивосток, 24-27 мая 2014 г. Владивосток: Дальрыбвтуз. С. 156–160.
7. Подгурская О.В., Кавун В.Я. Оценка адаптационно-защитного потенциала двустворчатых моллюсков *Modiolus modiolus* (Linnaeus, 1758) и *Crenomytilus grayanus* (Dunker, 1853) в условиях повышенного содержания тяжелых металлов в среде // Биол. моря. 2012. Т. 38 (№ 2). С. 174–182.
8. Тяжелые металлы в промысловых и культивируемых моллюсках залива Петра Великого / Н.К. Христофорова и др. Владивосток: Дальнаука. 1994. 296 с.
9. Холинэстеразная активность гемолимфы мидии *Crenomytilus grayanus* (Dunker, 1853) (*Bivalvia: Mytilidae*), обитающей в импактных природных и антропогенных условиях / Н.Н. Ковалев и др. // Биол. моря. 2016. Т. 42 (№ 1). С. 41–47.

10. Челомин В. П. Экотоксикологические аспекты биоаккумуляции кадмия: на примере двустворчатых моллюсков: автореф. ... докт. биол. наук. Владивосток, 1998. 50 с.
11. Элементный состав печени при многократном введении наночастиц меди / Е.А. Синова и др. // Микроэлементы в медицине. 2011. Т. 12 (№ 3–4). С. 67–69.
12. Accumulation and toxicity of copper oxide nanoparticles in the digestive gland of *Mytilus galloprovincialis* / T. Gomes et al. // *Aquat. Toxicol.* 2012. Vol. 118–119. P. 72–79.
13. Anthropogenic pollution stimulates oxidative stress in soft tissues of mussel *Crenomytilus grayanus* (Dunker, 1853) / N.N. Belcheva et al. // *Ocean Sci. J.* 2011. Vol. 46, no 2. P. 85–94.
14. Bhatt, I., Tripathi B.N. Interaction of engineered nanoparticles with various components of the environment and possible strategies for their risk assessment // *Chemosphere.* 2011. Vol. 82, no. 3. P. 308–317.
15. Bivalve mollusks as a unique target group for nanotoxicity / L. Canesi et al. // *Marine Environ. Res.* 2012. Vol. 76. P. 16–21.
16. Effects of Copper Nanoparticles Exposure in the Mussel *Mytilus galloprovincialis* / T. Gomes et al. // *Environ. Sci. Technol.* 2011. Vol. 45, no. 21. P. 9356–9362.
17. Moore M.N. Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of the aquatic environment? // *Environ. Int.* 2006. Vol. 32. P. 967–976.
18. Scown T.M., Aeler R.V., Tyler C.R. Review: do engineered nanoparticles pose a significant threat to the aquatic environment? // *Crit. Rev. Toxicol.* 2010. Vol. 40, no. 7. P. 653–670.
19. Shulkin V.M., Kavun V.Ya. The use of marine bivalves in heavy metal monitoring near Vladivostok, Russia // *Mar. Pollut. Bull.* 1995. Vol. 31. P. 330–333.
20. Shulkin V.M., Presley B.J., Kavun V.Ya. Metal concentrations in mussel *Crenomytilus grayanus* and oyster *Crassostrea gigas* in relation to contamination of ambient sediments // *Environ. Int.* 2003. Vol. 29, no. 4. P. 493–502.
21. Tkalin A.V., Lishavskaya T.S., Shulkin V.M. Radionuclides and trace metals in mussels and bottom sediments around Vladivostok, Russia // *Mar. Pollut. Bull.* 1998. Vol. 36. P. 551–554.

#### REFERENCES

1. Boyarova M.D., Luk'yanova O.N. DDT i GKHTSG v mollyuskakh zaliva Petra Velikogo (Yaponskoe more) [DDT and HCH in mussels of Peter the Great Bay (Sea of Japan)] III Mezhdunarod. nauchno-prakt. konf. «Morskie pribrezhnye ekosistemy. Vodorosli, bespozvonochnye i produkty ikh pererabotki», Vladivostok, 8–10 sentyabrya 2008 g [III International scientific-practical conf. "Marine coastal ecosystems. Algae, invertebrates and products of their processing", Vladivostok, 8–10 September 2008]. Vladivostok: TINRO-Tsentr, 2008. Pp. 181–182
2. Biokhimicheskie pokazateli oksidativnogo stressa kak indikator antropogennoy zagryazneniya vodnykh ekosistem [Biochemical indicators of oxidative stress as indicators of anthropogenic pollution of aquatic ecosystems] Okeanologicheskie issledovaniya: sb. statei po materialam konf. molodykh uchenykh TOI im. V.I. Il'icheva DVO RAN, 27–30 noyabrya 2001 g [Marine studies: Proc. of the Conference of Young Scientists at the V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute]. Vladivostok, Dal'nauka, 2002. Pp. 290–296
3. Vliyaniye kontsentratsii metallov v donnykh otlozheniyakh na ikh nakopleniye mitilidami *Crenomytilus grayanus* i *Modiolus kurilensis* [The influence of concentration of metals in bottom sediments on accumulation by mytilidae *Crenomytilus grayanus* and *Modiolus kurilensis*] // *Biol. morya.* 2002. Vol. 28 (no. 1). Pp. 53–60.
4. Kavun V. YA., Shul'kin V.M. Izmeneniye mikroelementnogo sostava organov i tkanei dvustvorchatogo mollyuska *Crenomytilus grayanus* pri akklimatizatsii v biotope, khronicheskom zagryaznenom tyazhelymi metallami [Change of microelement composition of or-

- gans and tissues of the bivalve mollusc *Crenomytilus grayanus* during the acclimatization in the biotope, chronically polluted with heavy metals] // *Biol. morya*. 2005. Vol. 31 (no. 2). Pp. 123–128.
5. Kovekovdova L.T., Simokon' M.V. Tendentsii izmeneniya khimiko-ekologicheskoi situatsii v pribrezhnykh akvatoriyakh Primor'ya. Toksichnye elementy v donnykh otlozheniyakh i gidrobiontakh [Trends in chemical-environmental situation in the coastal waters of Primorye. Toxic elements in bottom sediments and hydrobionts] // *Izvestiya TINRO*. 2004. Vol. 137. Pp. 310–320.
  6. Kukla S.P., Slobodskova V.V., Zhuravel' E.V. Otsenka genotoksichnosti nanochastits na morskikh gidrobiontakh s pomoshch'yu metoda DNK-komet [Evaluation of the genotoxicity of nanoparticles on marine aquatic organisms using the method of DNA-comets] III Mezhdunarod. nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya «Aktual'nye problemy osvoeniya biologicheskikh resursov Mirovogo okeana», Vladivostok, 24–27 maya 2014 g [III International. scientific-technical conference "Actual problems of development of biological resources of the World ocean, Vladivostok, 24–27 may 2014]. Vladivostok: Dal'rybvuz. Pp. 156–160.
  7. Podgurskaya O.V., Kavun V.Ya. Otsenka adaptatsionno-zashchitnogo potentsiala dvustvorchatykh mollyuskov *Modiolus modiolus* (Linnaeus, 1758) i *Crenomytilus grayanus* (Dunker, 1853) v usloviyakh povyshennogo soderzhaniya tyazhelykh metallov v srede [Evaluation of adaptive-protective potential of bivalve molluscs *Modiolus modiolus* (Linnaeus, 1758) and *Crenomytilus grayanus* (Dunker, 1853) in conditions of high content of heavy metals in the environment] // *Biol. morya*. 2012. Vol. 38 (no. 2). Pp. 174–182.
  8. Tyazhelye metally v promyslovykh i kul'tiviruemykh mollyuskakh zaliva Petra Velikogo / N.K. Khristoforova i dr [Heavy metals in commercial and cultured molluscs of Peter the Great Bay / Khristoforova N.K. et al.]. Vladivostok: Dal'nauka, 1994. 296 p.
  9. Kholinesteraznaya aktivnost' gemolimfy midii *Crenomytilus grayanus* (Dunker, 1853) (Bivalvia: Mytilidae), obitayushchei v impaktnykh prirodnykh i antropogennykh usloviyakh [Cholinesterase activity of the hemolymph of the mussel *Crenomytilus grayanus* (Dunker, 1853) (Bivalvia: Mytilidae) inhabiting in the impact natural and anthropogenic conditions] // *Biol. morya*. 2016. Vol. 42 (no. 1). Pp. 41–47.
  10. Chelomin V. P. Ekotoksikologicheskie aspekty bioakkumulyatsii kadmiya: na primere dvustvorchatykh mollyuskov: avtoref. ... dokt. biol. nauk [Ecotoxicological aspects of bioaccumulation of cadmium: the case of bivalves: abstract diss. ... doctor biol. sciences]. Vladivostok, 1998. 50 p.
  11. Elementnyi sostav pecheni pri mnogokratnom vvedenii nanochastits medi [The elemental composition of the liver with repeated administration of nanoparticles of copper] // *Mikroelementy v meditsine*. 2011. Vol. 12 (no. 3–4). Pp. 67–69.
  12. Accumulation and toxicity of copper oxide nanoparticles in the digestive gland of *Mytilus galloprovincialis* / T. Gomes et al. // *Aquat. Toxicol.* 2012. Vol. 118–119. P. 72–79.
  13. Anthropogenic pollution stimulates oxidative stress in soft tissues of mussel *Crenomytilus grayanus* (Dunker, 1853) / N.N. Belcheva et al. // *Ocean Sci. J.* 2011. Vol. 46, no 2. P. 85–94.
  14. Bhatt, I., Tripathi, B.N. Interaction of engineered nanoparticles with various components of the environment and possible strategies for their risk assessment // *Chemosphere*. 2011. Vol. 82, no. 3. P. 308–317.
  15. Bivalve molluscs as a unique target group for nanotoxicity / L. Canesi et al. // *Marine Environ. Res.* 2012. Vol. 76. P. 16–21.
  16. Effects of Copper Nanoparticles Exposure in the Mussel *Mytilus galloprovincialis* / T. Gomes et al. // *Environ. Sci. Technol.* 2011. Vol. 45, no. 21. Pp. 9356–9362.

17. Moore M.N. Do nanoparticles present ecotoxicological risks for the health of the aquatic environment? // *Environ. Int.* 2006. Vol. 32. P. 967–976.
18. Scown T.M., Aerle R.V., Tyler C.R. Review: do engineered nanoparticles pose a significant threat to the aquatic environment? // *Crit. Rev. Toxicol.* 2010. Vol. 40, no. 7. P. 653–670.
19. Shulkin V.M., Kavun V.Ya. The use of marine bivalves in heavy metal monitoring near Vladivostok, Russia // *Mar. Pollut. Bull.* 1995. Vol. 31. P. 330–333.
20. Shulkin V.M., Presley B.J., Kavun V.Ya. Metal concentrations in mussel *Crenomytilus grayanus* and oyster *Crassostrea gigas* in relation to contamination of ambient sediments // *Environ. Int.* 2003. Vol. 29, no. 4. P. 493–502.
21. Tkalin A.V., Lishavskaya T.S., Shulkin V.M. Radionuclides and trace metals in mussels and bottom sediments around Vladivostok, Russia // *Mar. Pollut. Bull.* 1998. Vol. 36. P. 551–554.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

*Фадеева Юлия Игоревна* – аспирант лаборатории физиологии Института биологии моря им. А.В. Жирмунского, Дальневосточное отделение Российской академии наук;  
e-mail: fadeeva-imb@mai.ru

*Слободскова Валентина Владимировна* – кандидат биологических наук, научный сотрудник лаборатории морской экотоксикологии Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева, Дальневосточное отделение Российской академии наук;  
e-mail: slobodskova@poi.dvo.ru

*Кавун Виктор Яковлевич* – кандидат биологических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории физиологии Института биологии моря им. А.В. Жирмунского, Дальневосточное отделение Российской академии наук;  
e-mail: Vkavun11@mail.ru

*Челомин Виктор Павлович* – доктор биологических наук, заведующий лабораторией морской экотоксикологии Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева, Дальневосточное отделение Российской Академии наук;  
e-mail: chelomin@poi.dvo.ru

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

*Fadeeva Yulia I.* – post-graduate student of the Physiology Laboratory of the National Scientific Center of Marine Biology, Far East Branch, Russian Academy of Sciences;  
e-mail: fadeeva-imb@mai.ru

*Kavun Victor Ya.* – candidate of biological sciences, associate professor, senior researcher of the Physiology Laboratory of the National Scientific Center of Marine Biology, Far East Branch, Russian Academy of Sciences;  
e-mail: Vkavun11@mail.ru

*Slobodskova Valentina V.* – candidate of biological sciences, researcher of the Laboratory of Marine Ecotoxicology at the V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far East Branch, Russian Academy of Sciences;  
e-mail: slobodskova@poi.dvo.ru

*Chelomin Victor P.* – doctor of biological sciences, head of the Laboratory of Marine Ecotoxicology at the V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, Far East Branch, Russian Academy of Sciences;  
e-mail: chelomin@poi.dvo.ru

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА**

Фадеева Ю.И., Кавун В.Я., Слободскова В.В., Челомин В.П. Влияние оксида меди (II) и иона Cu на изменение микроэлементного состава органов мидии Грея *Crenomytilus grayanus* (Dunker, 1853) (Bivalvia: Mytilidae) в условиях лабораторного и натурального экспериментов // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2016. № 3. С. 84–97.

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-3-84-97

**BIBLIOGRAPHIC REFERENCE**

*Yu. Fadeeva, V. Kavun, V. Slobodskova, V. Chelomin.* Influence of nanoparticles and copper ions on variation of trace metals in the mussel *Crenomytilus grayanus* (Dunker, 1853) (Bivalvia: Mytilidae) under laboratory conditions and natural experiment // Bulletin of Moscow State Regional University. Series: Natural sciences. 2016. no 3. Pp. 84–97.

DOI: 10.18384/2310-7189-2016-3-84-97