



УДК 577.115.3:593.4

ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ ГУБКИ *Halichondria panicea* ИЗ ЯПОНСКОГО МОРЯ

© 2003 г. С. А. Родькина[#], Н. А. Латышев, А. Б. Имбс

Институт биологии моря ДВО РАН,

690041, Владивосток, ул. Пальчевского, 17

Поступила в редакцию 23.05.2002 г. Принята к печати 19.06.2002 г.

Изучен состав жирных кислот (ЖК) общих липидов морской губки *Halichondria panicea* из залива Петра Великого (Японское море). Методами ГЖХ и ГЖХ-МС идентифицировано 63 кислоты, при этом основное внимание было уделено компонентам с 14–22 атомами углерода. Впервые как основная насыщенная кислота идентифицирована 4,8,12-триметил-13 : 0, а также обнаружены разветвленные кислоты *br*-25 : 1, *br*-27 : 1 и *br*-27 : 2. Содержание арахидоновой, эйкозапентаеновой, докозагексаеновой кислот и основных демоспонгиевых кислот 26 : 3(5,9,19), 26 : 3(5,9,17), 27 : 3(5,9,20), 28 : 3(5,9,21) значительно отличалось от аналогичных данных, полученных ранее по составу ЖК губки *H. panicea*, что может быть обусловлено сезонным изменением видового состава организмов, потребляемых губкой в пищу.

Ключевые слова: *Halichondria panicea*; жирные кислоты, сверхдлинноцепочечные, разветвленные; газо-жидкостная хроматография, масс-спектрометрия.

ВВЕДЕНИЕ

Одна из самых древних групп многоклеточных организмов – это морские и пресноводные губки (тип *Sponge*), которые являются богатым источником необычных по структуре жирных кислот (ЖК). В последнее время благодаря современным методам исследования в липидах губок было идентифицировано много новых ЖК. Среди них бромированные ЖК [1–3], ненасыщенные ЖК с необычным расположением двойных связей [4], разветвленные ЖК [5], кислоты с необычными заместителями в углеродной цепи, такими, как циклопропановая группа [6], метоксигруппа [7], ацетоксигруппа [8] и др.

В губках обнаружен ряд биологически активных вторичных метаболитов [9]. Некоторые необычные ЖК губок также обладают биологической активностью [10]. Биологически активные вещества, вероятно, включены в защитные механизмы этих животных, делая губки непригодными для хищников [11]. Со многими видами губок ассоциированы бактерии, сине-зеленые и (или) эукариотические микроводоросли [12, 13]. Пред-

полагают, что в клетках губки биосинтез некоторых длинноцепочечных ЖК может проходить с участием коротких ЖК симбиотических микроорганизмов [5]. Для определения путей биосинтеза и функциональной роли ЖК у этих архаичных организмов необходимо иметь полные и точные данные о липидном и жирнокислотном составе губок.

В данной работе мы исследовали состав ЖК общих липидов в морской губке *Halichondria panicea*. Этот вид встречается в Северном Ледовитом, Атлантическом, Тихом и Индийском океанах [14] и поэтому может служить удобной моделью для изучения биохимии ЖК в губках. Однако исследования состава ЖК *H. panicea* были выполнены ранее либо на насадочных колонках с низкой эффективностью [15], либо касались лишь некоторых отдельных компонентов [16], поэтому для успешного продолжения работ по биохимии липидов морских губок имеющиеся сведения о составе ЖК *H. panicea* требуют уточнения и дополнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным ГЖХ-анализа, смесь ЖК из общих липидов *H. panicea* содержала более 80 компонентов. Из них было идентифицировано 63 компонента (97.7%) (табл. 1).

Насыщенные ЖК линейного строения составили 9% общей суммы ЖК. Были найдены все кислоты от 14 : 0 до 24 : 0, за исключением 23 : 0; из них основными были кислоты 16 : 0 и 18 : 0.

Сокращения: *br*-ЖК – жирные кислоты с разветвленным углеродным скелетом; *i*-ЖК – кислоты *изо*-строения общей формулы $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; *ai*-ЖК – кислоты *анти*-*изо*-строения общей формулы $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$; ECL – эквивалентная длина углеродной цепи; а.е. – атомная единица массы. Номенклатура ЖК дана по правилам IUPAC.

[#] Автор для переписки (тел.: (4232) 31-09-05; факс: (4232) 31-09-00; эл. почта: srodkina@hotmail.com).

Таблица 1. Состав жирных кислот общих липидов морской губки *H. panicea*

Жирная кислота	ECL	[M] ⁺	Содержание, %	Жирная кислота	ECL	[M] ⁺	Содержание, %
<i>i</i> -14 : 0	13.50	242	0.3	20 : 1(11)	20.19	324	0.1
<i>ai</i> -14 : 0	13.68	242	0.1	20 : 1(13)	20.28	324	0.1
14 : 0	14.03	242	0.5	20 : 2(5,11)	20.37	322	0.1
4,8,12- <i>Me</i> ₃ -13 : 0	14.03	270	3.4	<i>i</i> -21 : 0	20.48	340	0.3
<i>i</i> -15 : 0	14.51	256	0.5	<i>ai</i> -21 : 0	20.65	340	0.8
<i>ai</i> -15 : 0	14.69	256	0.6	21 : 0	20.96	340	0.5
15 : 0	15.00	256	0.2	20 : 4(5,8,11,14)	21.18	318	3.2
<i>i</i> -16 : 0	15.51	270	0.2	20 : 5(5,8,11,14,17)	21.82	—*	0.7
<i>ai</i> -16 : 0	15.68	270	0.2	22 : 0	21.94	354	0.5
16 : 0	16.00	270	3.8	22 : 1(11)	22.05	352	0.2
16 : 1(7)	16.26	268	0.2	22 : 1(13)	22.23	352	0.1
16 : 1(9)	16.32	268	1.0	21 : 5(6,9,12,15,18)	22.90	—	0.2
<i>i</i> -17 : 0	16.52	284	0.1	22 : 4(7,10,13,16)	23.11	—	0.1
<i>ai</i> -17 : 0	16.68	284	0.2	22 : 5(4,7,10,13,16)	23.39	—	0.7
16 : 2(7,10)	16.90	266	0.3	22 : 4(10,13,16,19)	23.62	—	0.2
17 : 0	17.00	284	0.2	24 : 0	24.01	382	0.5
17 : 1(9)	17.34	282	0.3	22 : 6(4,7,10,13,16,19)	24.17	—	1.8
17 : 1(11)	17.43	282	0.1	<i>br</i> -25 : 1	24.17	394	3.7
<i>i</i> -18 : 0	17.51	298	0.1	24 : 1(9)	24.33	380	1.9
18 : 0	18.00	298	1.8	25 : 2(5,9)	25.38	392	1.1
18 : 1(7)	18.16	296	0.2	<i>br</i> -27 : 1	26.05	422	3.4
18 : 1(9)	18.24	296	2.0	26 : 1(19)	26.11	408	0.2
18 : 1(11)	18.31	296	0.9	26 : 1(17)	26.22	408	2.0
<i>i</i> -19 : 0	18.49	312	0.2	26 : 2(5,9)	26.38	406	9.8
<i>ai</i> -19 : 0	18.65	312	0.2	26 : 2(9,19)	26.44	406	1.1
18 : 2(9,12)	18.71	294	0.9	26 : 3(5,9,17)	26.53	404	2.3
19 : 0	18.99	312	0.3	26 : 3(5,9,19)	26.74	404	32.9
19 : 1(11)	19.27	310	0.2	<i>br</i> -27 : 2	27.32	420	1.8
18 : 3(9,12,15)	19.33	292	0.3	27 : 2(5,9)	27.43	420	3.0
<i>i</i> -20 : 0	19.50	326	0.9	27 : 3(5,9,20)	27.66	418	1.6
20 : 0	19.98	326	0.7	28 : 3(5,9,21)	28.55	432	1.6
20 : 1(9)	20.15	324	0.3				

ECL – значение эквивалентной длины цепи метиловых эфиров ЖК для фазы Supelcowax 10, [M]⁺ – величина *m/z* молекулярного иона метиловых эфиров ЖК.

* Интенсивность молекулярного иона менее 0.1%.

Сумма насыщенных разветвленных ЖК составила 8.1%; из них основные – кислоты 4,8,12-триметил-13 : 0, *i*-20 : 0 и *ai*-21 : 0. Также были обнаружены *изо*- (*i*-) и *антиизо*- (*ai*-) кислоты 14 : 0, 15 : 0, 16 : 0, 17 : 0, 19 : 0, а также *i*-21 : 0 и *i*-18 : 0 (табл. 1).

Масс-спектры метиловых эфиров всех насыщенных ЖК показали присутствие соответствующих ионов [M]⁺, [M – 31]⁺, [M – 43]⁺ и интенсивных пиков ионов с *m/z* 74, 87, 143, характеристи-

ческих для насыщенных ЖК [17]. Масс-спектры пирролидидов ЖК этой группы также показали наличие соответствующих молекулярных ионов и линейки характеристических фрагментов с шагом в 14 а.е. (табл. 2), что характерно для масс-спектров пирролидидов насыщенных ЖК [17]. МЭ насыщенных ЖК линейного строения и разветвленных *изо*- и *антиизо*-кислот с равным числом атомов углеродного скелета имели молекулярные ионы с одинаковым значением *m/z*, но хо-

Таблица 2. Молекулярные ионы и характеристические фрагменты (m/z , интенсивность, %) масс-спектров пирролидидов некоторых жирных кислот из липидов морской губки *H. panicea*

Фрагмент	Жирные кислоты							
	14 : 0	TMTD*	16 : 1(7)	16 : 1(9)	17 : 1(9)	18 : 2(9,12)	18 : 1(11)	18 : 1(9)
[M] ⁺	281 (1.4)	309 (0.4)	307 (1.4)	307 (13.6)	321 (4.2)	333 (16.4)	335 (16.9)	335 (13.8)
C ₅	154 (0.6)	154 (3.8)	154 (2.7)	154 (2.2)	154 (2.6)	154 (1.2)	154 (3.0)	154 (1.1)
C ₆	168 (3.6)	168 (0.8)	168 (4.6)	168 (6.8)	168 (9.5)	168 (10.5)	168 (7.2)	168 (7.1)
C ₇	182 (0.9)	182 (1.2)	180 (2.4)	182 (10.0)	182 (4.4)	182 (4.9)	182 (4.5)	182 (11.4)
C ₈	196 (0.5)	196 (1.7)	194 (2.3)	196 (4.3)	196 (0.5)	196 (0.4)	196 (2.9)	196 (1.1)
C ₉	210 (0.2)	210 (0.0)	208 (1.3)	208 (2.5)	208 (2.7)	208 (1.4)	210 (4.7)	208 (3.3)
C ₁₀	224 (0.5)	224 (0.6)	222 (0.6)	222 (3.3)	222 (0.5)	222 (4.3)	224 (2.0)	222 (4.4)
C ₁₁	238 (0.5)	238 (0.8)	236 (0.2)	236 (9.7)	236 (4.9)	236 (2.4)	236 (2.2)	236 (7.9)
C ₁₂	252 (0.2)	252 (0.7)	250 (0.2)	250 (6.7)	250 (7.5)	248 (1.1)	250 (3.2)	250 (4.2)

Фрагмент	Жирные кислоты							
	24 : 1(9)	25 : 2(5,9)	26 : 3(5,9,19)	26 : 2(5,9)	26 : 1(17)	27 : 2(5,9)	28 : 3(5,9,21)	
[M] ⁺	419 (42.1)	431 (2.9)	443 (5.9)	445 (1.3)	447 (38.8)	459 (0.4)	471 (6.3)	
C ₄	140 (0.4)	140 (0.4)	140 (1.2)	140 (3.9)	140 (2.0)		140 (0.3)	
C ₅	154 (1.0)		152 (0.6)	152 (0.6)			152 (0.1)	
C ₇	182 (2.1)	180 (33.4)	180 (32.1)	180 (24.7)	182 (0.4)	180 (23.1)	180 (34.1)	
C ₈	196 (1.8)	194 (0.1)	194 (0.4)	194 (0.4)				
C ₉	208 (2.0)	206 (0.2)	206 (0.2)	206 (0.2)	210 (0.4)			
C ₁₀		220 (0.1)	220 (0.8)	220 (0.2)	224 (0.4)	220 (0.2)	220 (0.3)	
C ₁₁		234 (0.2)	234 (1.1)	234 (0.2)	238 (0.7)	234 (0.1)	234 (0.4)	
C ₁₆			304 (0.1)		308 (0.1)			
C ₁₇			318 (0.8)		320 (0.1)		318 (0.1)	
C ₁₈			332 (0.1)		334 (1.8)			
C ₁₉			344 (0.1)		348 (10.9)			
C ₂₀					362 (7.8)		360 (0.1)	
C ₂₁							372 (0.1)	

* TMTD – 4,8,12-триметилтридекановая кислота.

рошо различались по величине ECL (табл. 1, см., например, *i*-15 : 0, *ai*-15 : 0 и 15 : 0). Кроме того, в масс-спектрах пирролидидов *изо*- и *антиизо*-кислот интенсивность ионов [M – 15]⁺ и [M – 29]⁺ соответственно была существенно выше, чем у тех же ионов в спектрах пирролидидов ЖК линейного строения (данные не приводятся). Такая картина перераспределения интенсивности ионов была описана ранее [17].

Жирная кислота с величиной ECL 14.03 для метилового эфира (табл. 1) была идентифицирована как 4,8,12-триметилтридекановая (TMTD). Молекулярные ионы метилового эфира (m/z 270) и пирролидида (m/z 309) TMTD соответствовали насыщенной кислоте 16 : 0. Поскольку время выхода при ГЖХ метилового эфира кислоты 16 : 0 линейного строения значительно больше (ECL 16.00), то TMTD должна иметь разветвленный уг-

леродный скелет. Интенсивность ионов с m/z 140, 210, 280 в масс-спектре пирролидида TMTD ниже, а ионов с m/z 154, 224, 294 выше, чем интенсивность соответствующих ионов в масс-спектре пирролидида *n*-16 : 0, что указывает на наличие трех CH₃-заместителей у 4-го, 8-го и 12-го углеродных атомов молекулы TMTD (табл. 2).

Сумма моноеновых ЖК линейного строения составила 9.8%; из них основными были 16 : 1(9), 18 : 1(9), 18 : 1(11), 26 : 1(17), 24 : 1(9) (табл. 1). Также были обнаружены ЖК 16 : 1(7), 16 : 1(10), 17 : 1(9), 17 : 1(11), 18 : 1(7), 19 : 1(11), 20 : 1(9), 20 : 1(11), 20 : 1(13), 22 : 1(11), 22 : 1(13), 26 : 1(19). Предварительная идентификация ЖК была сделана на основании значений ECL (табл. 1). Масс-спектры метиловых эфиров моноеновых ЖК содержали соответствующие ионы [M]⁺, [M – 32]⁺ и [M – 72]⁺. Для части моноеновых ЖК положение

двойной связи между n -м и $(n + 1)$ -м атомами углеродной цепи было подтверждено по наличию в масс-спектрах их пирролидидов интервала в 12 а.е. между ионами, содержащими $n - 1$ и n атомов углерода. Например, в масс-спектре пирролидида 16 : 1(7) интервал в 12 а.е. наблюдали между ионами C_6 (m/z 168) и C_7 (m/z 180) (табл. 2). В масс-спектрах метиловых эфиров двух ЖК со значениями ECL 24.17 и 26.05 присутствовали молекулярные ионы с m/z 394 и 422 соответственно, что позволяет предварительно идентифицировать эти компоненты как разветвленные моноеновые кислоты $br-25 : 1$ и $br-27 : 1$ (табл. 1), поскольку кислоты 25 : 1 и 27 : 1 линейного строения имеют значения ECL 25.2 и 27.2 соответственно. Суммарное содержание этих кислот составило 7.1%.

Диеновые ЖК линейного строения составили 16.3% суммы кислот *H. panicea*. Из них основными были типичные для губок неметиленразделенные кислоты 25 : 2(5,9), 26 : 2(5,9), 26 : 2(9,19) и 27 : 2(5,9) (табл. 1). Также были обнаружены кислоты 16 : 2(7,10), 18 : 2(9,12) и 20 : 2(5,11). Компонент со значением ECL 27.32 был идентифицирован по данным масс-спектрометрии как разветвленный диен $br-27 : 2$. Значительную долю от суммы ЖК (38.6%) составили триеновые кислоты; из них основными были 26 : 3(5,9,19), 26 : 3(5,9,17), 27 : 3(5,9,20), 28 : 3(5,9,21). Масс-спектры метиловых эфиров ди- и триеновых ЖК содержали соответствующие ионы $[M]^+$ и $[M - 31]^+$, а также ионы m/z 141 и 150. Положение двойных связей в молекуле определяли по наличию характеристических фрагментов в масс-спектрах пирролидидовых производных в соответствии с правилом, упомянутым ранее [17].

Среди других полиненасыщенных ЖК (6.9%) главными были арахидоновая (20 : 4), эйкозапентаеновая (20 : 5) и докозагексаеновая (22 : 6) кислоты. Также были обнаружены кислоты 21 : 5(6,9,12,15,18), 22 : 4(7,10,13,16), 22 : 4(10,13,16,19) и 22 : 5(4,7,10,13,16). Масс-спектры производных полиеновых ЖК были неоднозначны, поэтому идентификация проводилась по значениям ECL.

Как уже упоминалось, в состав липидов клеточных мембран губок входят остатки специфических сверхдлинноцепочечных (демоспонгиевых) жирных кислот с 24–30 атомами углерода. Поскольку в липидах некоторых видов этих древних организмов содержание демоспонгиевых кислот может составлять более половины от общего количества ЖК, то очевидно, что именно эти необычные компоненты определяют своеобразие строения и функций клеточных мембран губок и, в первую очередь, привлекают внимание исследователей [18]. Не исключением явилась одна из последних работ по составу ЖК губки *H. panicea* [16], в которой определены содержание и струк-

тура только трех демоспонгиевых ЖК : 26 : 2Д5,9, 26 : 3Д5,9,19 и 27 : 3Д5,9,20. В предыдущих работах для этого вида губки [18] приведено содержание ЖК только по числу атомов углерода, а в работе Дембицкого [15], на которую принято ссылаться при описании состава ЖК *H. panicea*, при анализе на набивной ГЖХ-колонке определено лишь 29 компонентов без указания положения двойных связей в большинстве ненасыщенных ЖК.

Мы обнаружили в общих липидах губки *H. panicea* более 80 ЖК, при этом, как основная короткоцепочечная ЖК (3.4%), впервые была определена 4,8,12-триметилтридекановая кислота (TMTD). Время удерживания метилового эфира TMTD на ГЖХ-колонке с фазой средней полярности (типа Carbowax) мало отличается от такового для кислоты 14 : 0, поэтому при экспресс-анализе возможно ошибочное приписывание TMTD структуры 14 : 0. Ранее эта изопреноидная кислота была обнаружена в других видах губок [19–21]. Предполагают, что источником TMTD служит зоопланктон [5], липиды которого передаются по пищевой цепи другим животным.

Следует отметить присутствие среди ЖК *H. panicea* значительной доли насыщенных кислот с нечетным числом атомов углерода разветвленного строения (8.1%). Кислотам подобного строения обычно приписывают бактериальное происхождение [22]. Общеизвестно, что губки могут являться симбиотическими организмами, в частности, *H. panicea* содержит бактериальные симбионты [23]. Было предложено использовать упомянутые выше ЖК с нечетным числом C-атомов для того, чтобы оценить долю бактериальных симбионтов в губках [24]. Вероятно, ЖК бактерий используются в клетках губки как субстрат при биосинтезе ЖК с большим числом атомов углерода, поскольку в составе общих липидов *H. panicea* были обнаружены нормальные и разветвленные кислоты с 21 атомом углерода.

Состав моноеновых ЖК нормального строения *H. panicea*, а также полиеновых кислот, за исключением демоспонгиевых, достаточно характерный для морских губок [25]. Обращает на себя внимание пониженное содержание эйкозапентаеновой (20 : 5) (0.7%) и докозагексаеновой (22 : 6) (1.8%) кислот (табл. 1) по сравнению с результатами Дембицкого (4.0 и 4.5% соответственно) [15] и повышенное вдвое содержание арахидоновой кислоты, что может быть обусловлено качественным изменением состава микроорганизмов, ассоциированных с губкой, и/или источников питания.

Полиеновые ЖК *H. panicea* в основном представлены демоспонгиевыми кислотами, большая часть которых содержит характерный структурный 5,9-диеновый фрагмент углеродной цепочки

[16]. По нашим данным (табл. 1), доминирующими являются кислоты 26 : 2(5,9) (9.8%) и 26 : 3(5,9,19) (32.9%). Это отличается от результатов Андо и соавт. [16] по составу ЖК *H. panicea*, собранной у берегов о. Хоккайдо (Япония), где основной демоспонгиевой кислотой указана 27 : 3(5,9,20) (25.4%), тогда как 26 : 2(5,9) и 26 : 3(5,9,19) составляли 10.0 и 7.2% соответственно. По данным более ранних исследований этой губки [15], кислоты 26 : 2(5,9) и 26 : 3(5,9,19) составляли 31.4 и 17.4% соответственно, тогда как кислота 27 : 3 обнаружена не была. В обоих исследованиях [16, 17], а также в обзоре по составу ЖК губок [18] для *H. panicea* не упоминается кислота 28 : 3, обнаруженная нами в количестве 1.6% суммы ЖК. Весьма вероятно, что вариации в соотношении кислот 26 : 2/26 : 3 сезонные: в летний период содержание кислоты 26 : 2 выше, тогда как осенью доминирует кислота 26 : 3 [26]. Колебания в содержании кислоты 27 : 3, возможно, не являются видоспецифичными и в данном случае связаны с индивидуальными особенностями организма.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Колонии губок *H. panicea* собирали в сентябре 2001 г. с глубины 2 м в заливе Восток (Японское море) и тщательно отчищали от эпобионтов. Общие липиды экстрагировали смесью хлороформ-метанол, 2 : 1, по Блау и Даеру [27]. Метилловые эфиры ЖК (МЭЖК) общих липидов готовили по методу Карро и Дубак [28] и очищали препаративной ТСХ на пластинках Сорбфил (Россия) в бензоле. Пирролидиды ЖК для масс-спектрометрического анализа готовили по методу Андерсона [29] и очищали препаративной ТСХ на пластинках Сорбфил в этилацетате.

Анализ МЭЖК проводили методом ГЖХ на хроматографе GC-14A (Shimadzu, Япония) с пламенно-ионизационным детектором. Использовали кварцевые капиллярные колонки с фазой Supelco-wax 10 (0.25 мм × 30 м) (Supelco, США) при температуре 210°C и с фазой SPB-5 (0.25 мм × 30 м) (Supelco, США) при температуре 220°C. Температура испарителя и детектора 240°C; газ-носитель гелий (50 мл/мин), рабочее давление 1.7 атм., делитель пробы 1 : 40. Для количественного обседа хроматограмм использовали программно-аппаратный комплекс "Z-Chrom" (Z-Лаб, Россия). Идентификацию пиков МЭЖК осуществляли на основании сравнения со стандартами и расчета индексов ECL [30].

ГЖХ-МС проводили на хроматографе Agilent 6890 Plus (США) с масс-селективным детектором Agilent 5973М, автодозатором Agilent 7683, капиллярной колонкой с фазой HP-5MS (0.25 мм × 30 м). Спектры были получены при энергии ионизации 70 эВ. МЭЖК анализировали в условиях, описанных выше для фазы SPB-5. Анализ пирролидидов

ЖК проводили в температурной программе от 220 до 270°C (1°C/мин), затем 30 мин при 270°C. Температура испарителя и детектора 300°C.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Н.И. Селину, Г.В. Вербитскому и С.А. Груздеву за помощь, оказанную при выполнении работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wijekoon W.M.D., Ayanoglu E., Djerassi C. // *Tetrahedron Lett.* 1984. V. 25. P. 3285–3288.
2. Garson M.J., Zimmermann M.P., Hoberg M., Larsen R.M., Battershill C.N., Murphy P.T. // *Lipids.* 1993. V. 28. P. 1011–1014.
3. Brantley S.E., Molinski T.F., Preston C.M., DeLong E.F. // *Tetrahedron.* 1995. V. 51. P. 7667–7672.
4. Rezanka T., Dembitsky V.M. // *J. Nat. Prod.* 1993. V. 56. P. 1889–1904.
5. Ayanoglu E., Walkup R., Sica D., Djerassi C. // *Lipids.* 1982. V. 17. P. 617–625.
6. Lankelma J., Ayanoglu E., Djerassi C. // *Lipids.* 1983. V. 18. P. 853–858.
7. Ayanoglu E., Aboubichara A., Djerassi C., Kornprobst J.M., Popov S. // *Lipids.* 1983. V. 18. P. 830–836.
8. Ayanoglu E., Djerassi C., Kornprobst J.M., Kurtz K. // *Lipids.* 1985. V. 20. P. 141–144.
9. Kobayashi J., Ishibashi M. // *Chem. Rev.* 1993. V. 93. P. 1753–1769.
10. Ciminiello P., Fattorusso E., Magno S., Mangoni A., Ialenti A., Dirosa M. // *Experientia.* 1991. V. 47. P. 739–743.
11. Proksch P. // *Toxicon.* 1994. V. 32. P. 639–655.
12. Vacelet J. // *J. Microscopy.* 1971. V. 12. P. 2069–2071.
13. Wilkinson C.R. // *Mar. Biol.* 1978. V. 49. P. 169–176.
14. Peattie M.E., Hoare R. // *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 1981. V. 13. P. 621–635.
15. Дембицкий В., Небылицын В. // *Биоорганическая химия* 1980. Т. 6. С. 1542–1548.
16. Ando Y., Kawabata Y., Narukawa K., Ota T. // *Japan Fish. Sci.* 1998. V. 64. P. 136–139.
17. Andersson B.A. // *Prog. Chem. Fats Lipids.* 1978. V. 16. P. 279–308.
18. Rezanka T. // *Prog. Lipid Res.* 1989. V. 28. P. 147–187.
19. Carballeira N.M., Maldonado M.E., Rivera E., Porras B. // *Biochem. System. Ecol.* 1989. V. 17. P. 311–314.
20. Barnathan G., Doumenq P., Njinkoue J.M., Miralles J., Debitus C., Levi C., Kornprobst J.M. // *Lipids.* 1994. V. 29. P. 297–303.
21. Barnathan G., Doumenq P., Miralles J., Kornprobst J.M. // *Lipids.* 1996. V. 31. P. 193–200.
22. Dobbs F.C., Guckert J.B. // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 1988. V. 45. P. 127–136.
23. Althoff K., Schutt C., Steffen R., Batel R., Muller W.E.G. // *Mar. Biol.* 1998. V. 130. P. 529–536.

24. Gillan F.T., Stoilov I.L., Thompson J.E., Hogg R.W., Wilkinson C.R., Djerassi C. // *Lipids*. 1988. V. 23. P. 1139–1145.
25. Bergquist P.R., Lawson M.P., Lavis A., Cambie R.C. // *Biochem. Syst. Ecol.* 1984. V. 12. P. 63–84.
26. Morales R., Litchfield C. // *Lipids*. 1977. V. 12. P. 570–576.
27. Bligh E.G., Dyer W.J. // *Can. J. Biochem. Physiol.* 1959. V. 37. P. 911–917.
28. Carreau J.P., Dubacq J.P. // *J. Chromatogr.* 1978. V. 151. P. 384–390.
29. Andersson B.A., Holman R.T. // *Lipids*. 1974. V. 9. P. 185–190.
30. Christie W.W. // *J. Chromatogr.* 1988. V. 447. P. 305–314.

Fatty Acids from the Sea of Japan Sponge *Halichondria panicea*

S. A. Rod'kina[#], N. A. Latyshev, and A. B. Imbs

[#] Phone: (4232) 31-0905; fax: (4232) 31-0900; e-mail: srodkina@hotmail.com

Institute of Marine Biology, Far-Eastern Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Pal'chevskogo 17, Vladivostok, 690041 Russia

The fatty acid (FA) composition of total lipids isolated from the marine sponge *Halichondria panicea* inhabiting Peter the Great Bay of Sea of Japan was studied. GC and GC-MS techniques helped identify 63 FAs, with the main attention being paid to FAs with 14–22 carbon atoms. 4,8,12-Trimethyl-13 : 0 FA was for the first time identified as the main saturated FA along with the branched FAs *br*-25 : 1, *br*-27 : 1, and *br*-27 : 2. The contents of arachidonic, eicosapentaenoic, docosapentaenoic, and the major demospongic acids [26 : 3(5,9,19), 26 : 3(5,9,17), 27 : 3(5,9,20), and 28 : 3(5,9,21)] considerably differed from those previously found for *H. panicea*, which may be due to seasonal changes in the species composition of organisms consumed by the sponge. The English version of the paper: *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2003, vol. 29, no. 4; see also <http://www.maik.ru>.

Key words: branched fatty acids, gas-liquid chromatography, *Halichondria panicea*, super long-chain fatty acids, mass spectrometry