



УДК 593.4.088.1+543.852

ЛИПИДЫ МОРСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

II *. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФОЛИПИДНОГО
И ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА МОРСКИХ ГУБОК ЯПОНСКОГО МОРЯ

Дембицкий В. М., Небылицын Б. Д.

Кафедра химии Челябинского государственного университета

Изучен жирнокислотный состав 9 видов морских губок, относящихся к классу Demospongiae; показано, что все они содержат демоспонгиевые кислоты. Идентифицированы жирные кислоты 12:0, 14:0, *цис*-5,*цис*-9,*цис*-19-гексакозатриеновая и *цис*-5,*цис*-9-гексакозадиеновая в губке *Halichondria panicea*, *цис*-5,*цис*-9,*цис*-19-октакозатриеновая и *цис*-5,*цис*-9-гексакозадиеновая в губке *Suberites domuncula*. Найдено, что дальневосточные морские губки содержат значительное количество жирных кислот с короткой цепью — додекановой и тетрадекановой. Исследован фосфолипидный состав 6 видов губок. Исследовано сезонное изменение состава демоспонгиевых кислот в липидах 4 видов губок.

Наиболее примитивные из многоклеточных животных — губки — весьма интересны с точки зрения биохимии липидов. Они чрезвычайно богаты гликолипидами [2], прежде всего цереброзидами [3, 4], содержат липиды с простой эфирной связью [1]. У них необычное соотношение фосфолипидных классов: фосфатидилхолина, фосфатидилэтаноламина и фосфатидилсерина в них примерно поровну, причем содержание каждого достигает 30%, в некоторых случаях фосфатидилэтаноламина и фосфатидилсерина больше, чем фосфатидилхолина [5], в отличие от остальных живых организмов, у которых, как правило, преобладает фосфатидилхолин (или фосфатидилэтаноламин). Исследование морских губок представляет большой интерес для мембранологии, так как липиды их мембран содержат в высоких концентрациях жирные кислоты C₂₂—C₃₀, названные демоспонгиевыми [6—8], и отличаются в этом отношении от липидов мембран всех других живых организмов (недавно было показано, что и некоторые морские звезды также содержат в значительных количествах эти кислоты [9]). Наличие таких длинных кислот должно сказываться на структуре «демоспонгиевых мембран», а также, видимо, изменять некоторые их физические и физиологические свойства. Отдельные классы липидов содержат концентрации демоспонгиевых кислот, гораздо большие, чем в сумме липидов: это прежде всего фосфатидилсерин, фосфатидилэтаноламин, некоторые нейтральные липиды (преимущественно эфиры стерина), в фосфатидилхолине же этих кислот немного [8].

Мы исследовали фосфолипидный состав 6 видов (табл. 1) и жирнокислотный состав 9 видов (табл. 2) морских губок, относящихся к классу Demospongiae, которые встречаются в южной части Приморского края,

* Сообщение I см. [1].

Фосфолипидный состав общих липидных экстрактов морских губок
(% от липидного фосфора)

| Классы фосфолипидов | <i>H. panicea</i> | <i>S. domuncula</i> | <i>A. cinerea</i> | <i>P. cribrosa</i> | <i>H. subdola</i> | <i>M. incrustans</i> |
|---|-------------------|---------------------|-------------------|--------------------|-------------------|----------------------|
| Фосфатидилэтаноламин | 30,0±1,1 | 15,1±0,9 | 14,3±0,7 | 26,0±1,4 | 27,2±1,3 | 24,0±1,6 |
| Фосфатидилэтаноламин плазмалогеновый | 6,4±0,4 | 17,5±1,2 | 2,6±0,4 | 5,0±0,7 | 5,8±0,6 | 5,5±0,5 |
| Фосфатидилхолин | 21,2±1,2 | 44,1±1,9 | 50,1±2,1 | 28,1±0,8 | 33,0±1,1 | 26,0±1,0 |
| Фосфатидилхолин плазмалогеновый | 2,8±0,3 | 6,3±0,4 | 2,4±0,2 | 3,9±0,4 | 2,6±0,5 | 3,6±0,6 |
| Фосфатидилсерин | 24,8±1,3 | 11,0±0,3 | 19,3±1,0 | 16,3±1,4 | 18,9±0,9 | 20,4±1,2 |
| Фосфатидилинозит | 3,4±0,6 | 3,7±0,3 | 3,0±0,2 | 3,5±0,4 | 3,0±0,5 | 4,2±0,6 |
| Фосфатидная кислота | 1,4±0,4 | — | 2,5±0,3 | 2,5±0,3 | 0,5±0,1 | — |
| Дифосфатидилглицерин | 1,8±0,2 | — | 1,4±0,3 | 2,0±0,4 | 2,0±0,3 | 0,9±0,2 |
| Лизофосфатидилэтанол-амин | 3,2±0,3 | 2,3±0,4 | 2,6±0,3 | 6,0±0,7 | 4,0±0,4 | 7,2±0,6 |
| Лизофосфатидилхолин | 2,9±0,5 | — | 1,4±0,2 | 3,0±0,4 | 1,9±0,2 | 6,2±0,7 |
| Неидентифицированные | 2,1±0,3 | — | 0,4±0,1 | 3,7±0,3 | 1,1±0,1 | 2,0±0,3 |
| % фосфолипидов от общих липидов (по весу) | 31,4 | 34,6 | 29,8 | 23,9 | 20,8 | 16,4 |

Примечание. При количественном определении фосфора среднее значение вычисляли из 4 параллельных опытов.

в заливе Посьета Японского моря. При изучении фосфолипидного состава широко использовалась техника микро-ТСХ [10].

Найдено, что фосфатидилэтаноламин и фосфатидилхолин губок в отличие от этих липидов других морских беспозвоночных [11] содержат небольшие количества плазмалогенной формы (исключение составляет *Suberites domuncula* (рисунок), выловленная с глубины 150 м).

Жирные кислоты были выделены после омыления суммы липидов и переведены в метиловые эфиры. ИК-спектроскопия суммы метиловых эфиров жирных кислот показала отсутствие полос поглощения в области 970—960 см⁻¹, что указывает на отсутствие *транс*-двойных связей в жирных кислотах. Метиловые эфиры жирных кислот были фракционированы согласно степени ненасыщенности по методу [12]. Таким образом были получены фракции насыщенных, моноеновых, диеновых, триеновых и полиеновых жирных кислот.

Хроматомасс-спектрометрия фракции насыщенных метиловых эфиров жирных кислот из губки *H. panicea* показала наличие коротких жирных кислот: 12 : 0 (молекулярный ион с *m/e* 228; вычисленное по Вудфорду и Генту [13] углеродное число 12,00), а также 14 : 0 (молекулярный ион с *m/e* 242; углеродное число 14,00).

Метиловый эфир жирной кислоты с углеродным числом 26,91 был выделен, после метанолиза суммы липидов губки *H. panicea*, препаративной ТСХ на пластинках с силикагелем, импрегнированным AgNO₃, и последующей препаративной ГЖХ. После гидрирования метилового эфира и последующей ГЖХ было найдено, что полученное вещество идентично метиловому эфиру жирной кислоты 26 : 0.

Данные хроматомасс-спектрометрии диенового эфира показали наличие молекулярного иона с *m/e* 406, что соответствует кислоте 26 : 2. В ИК-спектре этого вещества отсутствовал пик в области 970—960 см⁻¹ (*транс*-двойные связи). После озонлиза метилового эфира жирной кислоты с помощью ГЖХ были идентифицированы три основных продукта: метиловый эфир формилбутановой кислоты (СНОСН₂СН₂СН₂СОСН₃), янтарный альдегид (1,4-бутадиаль) и *n*-гептадеканаль. Эти продукты озонлиза соответствуют метиловому эфиру *цис*-5,*цис*-9-гексакозадиеновой кислоты; в качестве минорного компонента была определена *цис*-17,*цис*-20-гексакозадиеновая кислота (для которой найдены следующие продукты

**Жирнокислотный состав липидов дальневосточных морских губок класса
Demospongiae ***

| Число углеродных атомов и двойных связей в цепи | <i>Corynospogida</i> gen. sp. | Halicionidae <i>Adocia cinerea</i> | Halichondriidae <i>Halichondria panicea</i> | Axinellidae | | Myxillidae <i>Myxilla incrustans</i> | Biemnidae (Clathriidae) | | Tetraxonida Suberitidae <i>Suberites domuncula</i> |
|---|-------------------------------|---------------------------------------|--|---------------------------|----------------------------|---|-------------------------------|------------------------------|---|
| | | | | <i>Phakettia cribrosa</i> | <i>Homaxinella subdola</i> | | <i>Ophitiaspongia pennata</i> | <i>Tyloidesma aff. rosea</i> | |
| 12:0 | 4,5 | 2,2 | 2,3 | 0,5 | 0,8 | 1,9 | 4,0 | 1,4 | — |
| 14:0 | 4,9 | 3,8 | 3,8 | 10,8 | 5,2 | 4,2 | 2,7 | 3,2 | 1,9 |
| 14:1 | 9,0 | 1,9 | 0,4 | 3,9 | — | 3,6 | 5,3 | 1,8 | 1,1 |
| 15:0 | 1,6 | 2,1 | 1,2 | — | — | 1,7 | — | — | — |
| 15:1 | — | 2,6 | — | — | — | 1,7 | — | — | — |
| 16:0 | 14,9 | 11,7 | 2,2 | 15,4 | 7,0 | 10,7 | 25,7 | 10,6 | 1,3 |
| 16:1 | 10,0 | 9,6 | 5,9 | 7,9 | 5,8 | 6,8 | 11,9 | 7,8 | 2,0 |
| 16:2 | 0,3 | 2,6 | 1,6 | — | — | 1,6 | — | 1,2 | — |
| 18:0 | 1,1 | 4,4 | 2,4 | 5,8 | 5,7 | 4,2 | 1,6 | 3,3 | 2,9 |
| 18:1 | 2,3 | 5,2 | 4,9 | 6,5 | 3,9 | 9,4 | 7,6 | 5,9 | 5,5 |
| 18:2 | — | 2,0 | — | 0,3 | 1,6 | 2,0 | — | 0,1 | 2,4 |
| 20:1 | 1,1 | 0,4 | 0,9 | 0,6 | 4,1 | 0,5 | 0,8 | 0,9 | 2,6 |
| 20:2 | 7,0 | 1,1 | 2,1 | 0,1 | 0,8 | 0,9 | 1,6 | 2,8 | 2,1 |
| 20:4ω6 | 1,5 | 3,9 | 1,3 | 0,2 | 0,4 | 0,4 | 3,8 | 3,9 | 3,4 |
| 20:5ω3 | 5,9 | 6,9 | 4,0 | 1,9 | 8,6 | 13,3 | 1,5 | 4,8 | 4,2 |
| 21:0 | 2,1 | — | 0,4 | — | — | — | 3,1 | — | — |
| 21:1 | 1,1 | 0,8 | 1,5 | 0,6 | — | 0,2 | 2,3 | 2,4 | — |
| 22:1 | — | — | 0,1 | — | 2,5 | 0,2 | — | — | — |
| 22:2 | 1,3 | 0,2 | 0,1 | — | — | 1,0 | 0,5 | 2,9 | 4,9 |
| 22:5ω3 | — | 0,1 | 0,4 | 1,0 | 5,0 | 3,6 | — | 4,5 | 2,8 |
| 22:6ω3 | 0,3 | 4,6 | 4,5 | 2,5 | 1,2 | 5,9 | 0,2 | 4,5 | 3,9 |
| 24:0 | 5,0 | 1,2 | 2,6 | 1,6 | 0,9 | 1,8 | 1,1 | 1,2 | 4,0 |
| 24:1 | 1,1 | 0,8 | 2,0 | 0,8 | 10,3 | 2,8 | 4,4 | 0,5 | 5,4 |
| 25:0 | 0,6 | 0,7 | 1,8 | 4,6 | — | 0,4 | — | 5,6 | — |
| 25:1 | — | 0,3 | 0,8 | 1,1 | — | 1,2 | — | 0,9 | — |
| 26:1 | — | 1,1 | — | — | 1,4 | — | — | — | 0,7 |
| 26:2 | 16,3 | 5,6 | 31,4 | 21,1 | 17,8 | 5,3 | 1,8 | 19,4 | 24,9 |
| 26:3 | 8,1 | — | 17,4 | 6,3 | 2,4 | 7,7 | 20,1 | 3,7 | — |
| 27:0 | — | — | 0,8 | — | — | — | — | — | — |
| 28:0 | — | 1,8 | 2,2 | 0,3 | — | 0,8 | — | — | 2,2 |
| 28:1 | — | 18,2 | 0,1 | 5,7 | 1,1 | 4,5 | — | 0,8 | 3,1 |
| 28:2 | — | 4,2 | 0,9 | 0,5 | 1,2 | 1,7 | — | 5,9 | 0,9 |
| 28:3 | — | — | — | — | 12,3 | — | — | — | 17,8 |
| Сумма демоспонгиевых кислот | 31,2 | 33,9 | 60,0 | 42,0 | 47,4 | 26,2 | 27,4 | 38,0 | 59,0 |

* Процент от общего количества жирных кислот (данные относятся к июлю).

озонолиза: метиловый эфир формилпальмитиновой кислоты, малоновый альдегид и гексаналь).

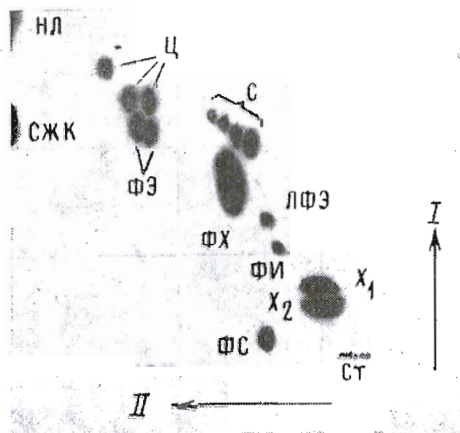
Анализ метилового эфира жирной кислоты, полученного из общего липидного экстракта *S. domuncula* и имеющего углеродное число 26,74, при условиях, описанных выше, показал, что основной здесь является *цис*-5,*цис*-9-гексакозадиеновая кислота и присутствуют следы *цис*-19, *цис*-22-гексакозадиеновой.

При анализе спектров ПМР метиловых эфиров этих кислот найдено, что соотношение сигналов протонов метоксигрупп (CH_3O) и двойных связей ($\text{CH}=\text{CH}$) равно 3,0:3,9. Это указывает на диеновую структуру жирных кислот. Отсутствие сигнала при δ 2,7 м.д., характерного для $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$, подтверждает отсутствие 1,4-диеновой структуры в жирных кислотах 26:2 [14].

Исследование метилового эфира жирной кислоты с углеродным числом 27,36, полученного из общего липидного экстракта губки *H. panicea*, дало следующие результаты: гидрирование этого эфира привело к веществу,

Хроматограмма общего липидного экстракта морской губки *Suberites domuncula*. Сокращения: ФЭ — фосфатидилэтанол-амин, ФХ — фосфатидилхолин, ФС — фосфатидилсерин, ФИ — фосфатидилинозит, ЛФЭ — лизофосфатидилэтанол-амин,

НЛ — нейтральные липиды, СЖК — свободные жирные кислоты, С — сульфатиды, Ц — цереброзиды, X₁, X₂ — неизвестные полярные гликолипиды, Ст — старт



которое при ГЖХ совпало с метиловым эфиром жирной кислоты 26:0. В ИК-спектре производного отсутствовала полоса поглощения 970–960 см⁻¹. Методом хроматомасс-спектрометрии был найден молекулярный ион с *m/e* 404, что соответствует кислоте 26:3. При озоноллизе были обнаружены следующие основные компоненты: метиловый эфир формилбутановой кислоты, янтарный альдегид, 1,10-декандиаль и гептаналь. Основная гексакозатриеновая кислота имеет двойные связи *цис*-5,*цис*-9,*цис*-19. Среди минорных продуктов озоноллиза найдены поначаль, метиловый эфир формилпальмитиновой кислоты и 1,8-октандиаль, что соответствует кислотам *цис*-5,*цис*-9,*цис*-17- и *цис*-17,*цис*-20,*цис*-23-гексакозатриеновым.

Из метиловых эфиров, полученных метанолизом суммы липидов губки *S. domuncula*, выделение фракции триенов осуществлялось препаративной ТСХ на пластинках с силикагелем, импрегнированным AgNO₃, и последующей препаративной ГЖХ. Выделенный метиловый эфир жирной кислоты имел углеродное число 29,32. Масс-спектр дал молекулярный ион с *m/e* 432, ИК-спектр показал отсутствие частот, характерных для *транс*-двойных связей (970–960 см⁻¹). ГЖХ продуктов озоноллиза метилового эфира жирной кислоты позволила идентифицировать четыре основных производных: нонаналь, 1,10-декандиаль, янтарный альдегид и метиловый эфир формилбутановой кислоты. Гидрирование метилового эфира дало соединение, идентичное, по данным ГЖХ, метиловому эфиру жирной кислоты 28:0.

В спектрах ПМР метиловых эфиров жирных кислот 26:3 и 28:3 соотношение сигналов протонов метоксигрупп (CH₃O) и двойных связей (CH=CH) равно 3,0:5,9, что подтверждает наличие трех двойных связей в кислотах, причем двойные связи являются изолированными, так как характерный для =CH—CH₂—CH= сигнал при δ 2,7 м.д. отсутствовал.

Данные озоноллиза позволяют предположить две вероятные структуры: *цис*-5,9,19-28:3 и *цис*-5,15,19-28:3. Для уточнения положения второй двойной связи был выделен из общего липидного экстракта губки *S. domuncula* и охарактеризован метиловый эфир жирной кислоты 28:1, при озоноллизе которого было получено только два компонента: метиловый эфир формилоктановой кислоты и нонадеканаль. Как было показано ранее [15, 16], биосинтез демоспонгиевых кислот — 26:1, 26:2, 26:3 и 28:1, 28:2, 28:3 — взаимосвязан, поэтому наиболее вероятно, что кислота 28:3 является *цис*-5,*цис*-9,*цис*-19-октакозатриеновой.

В недавнем обзоре Литчфилда и Моралеса [8] приведена таблица сезонного изменения жирных кислот 26:3 и 26:2+26:1 у губки *Microciona prolifera* с мая по декабрь. Была выявлена определенная закономерность изменения содержания этих кислот в зависимости от температуры окружающей среды.

Сезонное изменение состава демоспонгиевых кислот в липидах морских губок*

| Число углеродных атомов и двойных связей в цепи | <i>Halichondria panicea</i> | | | | <i>Suberites domuncula</i> | | | | <i>Adocia striata</i> | | | | <i>Phakettia cribrosa</i> | | | |
|---|-----------------------------|------|------|------|----------------------------|------|------|------|-----------------------|------|------|------|---------------------------|------|------|------|
| | январь | март | май | июль | январь | март | май | июль | январь | март | май | июль | январь | март | май | июль |
| | 24:0 | 3,5 | 2,5 | 2,1 | 2,6 | 0,1 | 3,3 | 2,7 | 4,0 | 2,0 | 0,5 | 0,5 | 1,2 | 1,8 | 1,1 | 1,2 |
| 24:1 | 4,3 | 1,8 | 2,2 | 2,0 | 3,9 | 7,5 | 5,6 | 5,4 | 0,5 | 1,3 | 0,4 | 0,8 | 2,8 | 4,2 | 0,6 | 0,8 |
| 25:0 | 0,3 | 1,6 | 1,8 | 1,8 | — | — | — | — | 2,3 | 0,5 | 0,5 | 0,7 | 0,4 | 3,1 | 5,6 | 4,6 |
| 25:1 | — | 0,4 | 0,6 | 0,8 | — | — | — | — | — | 0,7 | 0,5 | 0,3 | 1,2 | 1,0 | 0,9 | 1,1 |
| 25:2 | — | 0,4 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 26:1 | — | — | — | — | 0,3 | 0,5 | 0,4 | 0,7 | 0,3 | 0,7 | 0,9 | — | — | — | — | — |
| 26:2 | 4,1 | 19,3 | 27,3 | 31,4 | 5,6 | 9,8 | 19,4 | 24,9 | 5,5 | 4,9 | 4,6 | 5,6 | 5,3 | 8,2 | 19,4 | 21,1 |
| 26:3 | 35,1 | 24,4 | 18,7 | 17,4 | — | — | — | — | — | — | — | — | 7,7 | 4,9 | 3,7 | 6,3 |
| 27:0 | — | 0,6 | — | 0,8 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 28:0 | — | 0,7 | 1,8 | 2,2 | 2,2 | 1,9 | 1,9 | 2,2 | — | 0,8 | 1,4 | 1,8 | 0,8 | 0,3 | 0,2 | 0,3 |
| 28:1 | — | 0,4 | — | 0,1 | 1,4 | 3,5 | 1,3 | 3,1 | 5,6 | 9,8 | 16,4 | 18,2 | 4,5 | 5,2 | 5,9 | 5,7 |
| 28:2 | — | 0,4 | 0,8 | 0,9 | 0,7 | 0,5 | 0,4 | 0,9 | 10,1 | 6,0 | 3,8 | 4,2 | 1,7 | 0,9 | 0,4 | 0,5 |
| 28:3 | — | — | — | — | 25,8 | 22,4 | 21,8 | 17,8 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Сумма демоспонгиевых кислот | 44,3 | 52,5 | 55,3 | 60,0 | 40,0 | 49,4 | 53,5 | 59,0 | 26,3 | 25,2 | 29,0 | 33,9 | 26,2 | 25,9 | 36,7 | 42,0 |

* Процент от общего количества жирных кислот.

Мы исследовали изменение содержания демоспонгиевых кислот в липидах 4 видов морских губок с января по июль, т. е. в периоде, отсутствующем в таблице, приведенной Литчфилдом и Моралесом [8]. Нами установлено, что при увеличении температуры окружающей среды количество триеновых демоспонгиевых кислот уменьшается, а диеновых увеличивается (исключение составляет только губка *A. cinerea*, у которой увеличивается количество моноенов 28:1, а количество диенов 28:2 уменьшается). Суммарное же количество демоспонгиевых кислот практически у всех морских губок с января по июль возрастает (табл. 3).

С помощью хроматомакс-спектрометрии установлено, что дальневосточные морские губки в отличие от американских содержат в составе липидов короткие жирные кислоты 12:0 и 14:0. Литчфилд и соавт. [6] исследовали ~20 видов губок Тихоокеанского побережья США и показали, что в их липидном составе имеется незначительное количество кислот 14:0 и полностью отсутствуют кислоты 12:0. Наличие жирных кислот 12:0 у дальневосточных губок, вероятно, можно объяснить различиями в условиях обитания; не исключено, однако, что мы имеем дело с видами близкими, но все же отличающимися от американских.

Экспериментальная часть

Морские губки были собраны с различных глубин (от 2 до 150 м) в заливе Посыета, в районе морской научной базы «Витязь» АН СССР, с января по июль 1978 г. Живые губки в морской воде были доставлены в лабораторию. Из очищенной от посторонних организмов тканей липиды экстрагировали по методу Блая и Даера [17]. Липиды разделяли на микропластинках (6×6 см) с силикагелем КСК с 10% гипса. Пластинки проявляли в системах растворителей (см. рисунок): хлороформ — метанол — 28% аммиак, 120:70:10 (I), хлороформ — ацетон — метанол — уксусная кислота — вода, 100:40:20:20:10 (II). Фосфор в фосфолипидах определяли по методике [18], измерение поглощения раствора при 815 нм проводили на спектрофотометре «Specol» с приставкой «ЕКА» (ГДР). Количество плазмалогеновых форм в фосфолипидных классах определяли реакционной микро-ТСХ [19, 20].

Общие липидные экстракты подвергали щелочному омылению (1 н. NaOH в метаноле, 12 ч при 60°С) [22] и кислотному метанолизу (2 н. HCl в метаноле, 3 ч при 100°С). Метилловые эфиры и диметилацетали были разделены на силикагеле препаративной ТСХ в толуоле [21]. Стандартные жирные кислоты (12:0 — 26:0) также переводили в метилловые эфиры [23]. Метилловые эфиры жирных кислот фракционировали по степени ненасыщенности на препаративных пластинках (9×9 см) с силикагелем КСК, импрегнированным AgNO₃, в системах петролейный эфир — диэтиловый эфир (95:5, 92:8, 80:20 и 70:30). Индивидуальные метилловые эфиры жирных кислот были выделены на автоматическом препаративном хроматографе Pye-105 (Англия) из обогащенных фракций насыщенных, моноеновых, диеновых и триеновых кислот. Для этого использовали стальные колонки (1,5 м×4,5 мм) с 10% EGSS-X на газхроме Р. Анализ метилловых эфиров проводили на хроматографах: Pye-104 (модель 24) (Англия) и GC-5A (Shimadzu, Япония) с пламенно-ионизационным детектором и цифровым интегратором ITG-4A (Япония). Использовали стеклянные колонки (1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 м×2,5 мм) с 15% диэтиленгликольсукцината на хромосорбе W-AW (DEGS), 10% EGSS-X на газхроме Р, а также SE-30 на газхроме Q. Температура при ГЖХ от 175 до 200°С. Газ-носитель — гелий.

Гидрирование ненасыщенных жирных кислот проводили в абсолютном этаноле над PtO₂ [24].

Озонолиз осуществляли по модифицированной методике [25, 26] в CH₂Cl₂ при -65°С. Продукты анализировали методом ГЖХ при температуре от 85 до 170°С [26, 27].

Метилловые эфиры жирных кислот также были идентифицированы комбинированной хроматомасс-спектрометрией на приборе LKB 9000S (Швеция).

ИК-спектры в диапазоне 4000–700 см⁻¹ получали на спектрофотометре UR-20 (Zeiss, ГДР) в СНCl₃.

Спектры ПМР метиловых эфиров жирных кислот снимали на приборе XL-100 (Varian, США) в CDCl₃, в качестве стандарта использовали тетраметилсилан.

Авторы статьи выражают благодарность В. С. Левину (Институт биологии моря ДВНЦ АН СССР) за определение и классификацию дальневосточных морских губок, В. Е. Васьковскому (Институт биологии моря ДВНЦ АН СССР) за критические замечания и практические советы при сборе материала и подготовке статьи, И. И. Гроссману (Институт химии УНЦ АН СССР) за содействие и активную помощь при идентификации жирных кислот и их производных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дембицкий В. М., Светашев В. И., Васьковский В. Е. (1977) Биоорганическая химия, **3**, 930–933.
2. Marsden J. R. (1975) J. Exp. Mar. Biol. Ecol., **19**, 9–18.
3. Schmits F. J., McDonald F. J. (1974) J. Lipid Res., **15**, 158–164.
4. Vaskovsky V. E., Kostetsky E. Y., Svetashev V. I., Zhukova I. G., Smirnova G. P. (1970) Compar. Biochem. and Physiol., **34B**, 163–177.
5. Светашев В. И. (1973) Канд. дис. «Микротехника анализа липидов и ее использование», с. 73–74, Владивосток.
6. Litchfield C., Greenberg A. J., Noto G., Morales R. W. (1976) Lipids, **11**, 567–570.
7. Bergmann W., Swift A. N. (1951) J. Org. Chem., **16**, 1206–1221.
8. Litchfield C., Morales R. W. (1976) in: Aspects of Sponge Biology, pp. 183–200, Acad. Press, New York – San Francisco – London.
9. Ferguson J. C. (1976) Compar. Biochem. and Physiol., **54B**, 249–252.
10. Svetashev V. I., Vaskovsky V. E. (1972) J. Chromatogr., **67**, 376–378.
11. Дембицкий В. М. (1979) Биология моря, **5**, 86–90.
12. Morales R. W., Litchfield C. (1976) Biochim. et biophys. acta, **431**, 206–216.
13. Woodford F. P., Van Gent C. M. (1960) J. Lipid Res., **1**, 188–196.
14. Storey W. H., Jr. (1960) J. Amer. Oil Chem. Soc., **37**, 676–682.
15. Morales R. W., Litchfield C. (1977) Lipids, **12**, 570–576.
16. Litchfield C., Marcantonio E. E. (1978) Lipids, **13**, 199–202.
17. Bligh E. G., Dyer W. J. (1959) Can. J. Biochem. and Physiol., **37**, 911–917.
18. Vaskovsky V. E., Kostetsky E. Y., Vasendin I. (1975) J. Chromatogr., **114**, 129–141.
19. Дембицкий В. М. (1975) в сб.: Структура, биосинтез и превращение липидов в организме животного и человека, с. 40, «Наука», Л.
20. Vaskovsky V. E., Dembitsky V. M. (1975) J. Chromatogr., **115**, 645–647.
21. Hoebet S. P., Viswanathan C. V., Lundberg W. O. (1968) J. Chromatogr., **34**, 195–201.
22. Brockerhoff H. (1965) Arch. Biochem. and Biophys., **110**, 586–591.
23. Christie W. W. (1973) Lipid Analysis, pp. 87–89, Pergamon Press, Oxford – New York.
24. Farquhar J. W., Insull W., Rosen P., Stoffel W., Ahrens E. E. (1959) Nutrition Reviews (Suppl.), **17**, part II, 1–29.
25. Privett O. S. (1966) in: Progress in Chemistry of Fats and Other Lipids, vol. IX, Polyunsaturated acids (Holman R. T., ed.), part 1, pp. 91–117, Pergamon Press, N. Y.
26. Beroza M., Bierl B. A. (1967) Anal. Chem., **39**, 1131–1137.
27. Davison V. L., Dutton H. (1966) Anal. Chem., **38**, 1302–1310.

Поступила в редакцию 23.IX.1979

После доработки 14.II.1980

LIPIDS OF MARINE ORIGIN. II. COMPARATIVE ANALYSIS OF PHOSPHOLIPID AND FATTY ACID COMPOSITION OF MARINE SPONGE FROM THE JAPAN SEA

DEMBITSKY V. M., NEBYLITSYN B. N.

Chemistry Department, Chelyabinsk State University, Chelyabinsk

Fatty acid composition of 9 species of marine sponge belonging to the Demospongiae class was analyzed. In marine sponge *Halichondria panicea* 12:0, 14:0, *cis*-5,*cis*-9,*cis*-19-hexacosatrienoic, and *cis*-5,*cis*-9-hexacosadienoic acids were identified, whereas *cis*-5,*cis*-9-hexacosadienoic, *cis*-5,*cis*-9,*cis*-19-octacosatrienoic acids were found in marine sponge *Suberites domuncula*. The Far East marine spongia were shown to contain considerable amounts of short-chain fatty acids (dodecanoic and tetradecanoic). The phospholipid composition was studied for 6 sponge species, and season variations in demospongiae acids composition were followed for 4 species.