

ЖИРНОКИСЛОТНЫЕ ФРАКЦИИ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ЧЕРНОГО МОРЯ

Д. М. Витюк

(Институт биологии южных морей АН УССР)

Первые данные о составе жирнокислотных фракций растворенного органического вещества Черного моря получены для воды поверхностного слоя [1]. В результате газо-хроматографического анализа смеси, выделенной из этилацетатного экстракта методом препаративной тонкослойной хроматографии на силикагеле, были идентифицированы и определены количественно 15 жирных кислот с 11—20 атомами углерода в цепи. В том числе 10 насыщенных кислот и 5 ненасыщенных.

В данной работе излагаются результаты последующих наблюдений по определению состава жирнокислотных фракций. Материал для исследования собран в ноябре 1964 г. во время рейса научно-промыслового судна «Академик Книпович» в Черном море на ст. 6, расположенной в глубоководной части моря по разрезу м. Меганом — м. Джива.

Пробы воды, в количестве 10 л каждая, брали винипластовым батометром с горизонтов 200, 500 и 2000 м.

Тотчас после взятия воду фильтровали под вакуумом через мембранный фильтр № 5. Фильтрат переносили в стеклянную бутылку и подкисляли соляной кислотой до pH 2. К подкисленной воде прибавляли раствор хлорного железа из расчета 10—15 мг иона трехвалентного железа на 1 л пробы. Содержимое бутылки тщательно перемешивали, доводили двунормальным раствором едкого калия до pH 10, вновь тщательно перемешивали и оставляли отстаиваться до полного осаждения осадка гидроокиси железа и просветления жидкости над осадком. Прозрачный слой воды сливали сифоном, а осадок количественно переносили в мерный цилиндр на 0,5 л. После полного отслоения осадок отделяли на бу-

мажном фильтре в воронке Бюхнера и растворяли в соляной кислоте. Органическое вещество экстрагировали из солянокислого раствора последовательно пятью порциями этилацетата. Объединенные этилацетатные экстракты упаривали досуха, после чего органическое вещество растворяли в бензоле. Бензольный раствор отмывали от минеральных солей дважды перегнанной водой до отрицательной реакции на ионы хлора и железа. Промытый бензольный раствор переводили в грушевидную полумикроколбу и упаривали досуха в роторном испарителе под водоструйным вакуумом при подогревании до 30 °С. Образовавшийся после отгонки бензола осадок растворяли в абсолютном эфире. Эфирный раствор фильтровали через стеклянный фильтр № 2 и упаривали до объема 0,5—0,6 мл на роторном испарителе. Упаренный раствор органического вещества подвергали препаративному разделению в тонком слое силикагеля.

Препаративное разделение вели в системе петролейный эфир — серный эфир 4 : 1 на пластинке 13 × 18 см со слоем из 6 г очищенного от железа силикагеля КСК 150 меш и 0,3 г гипса при свидетеле — олеиновой кислоте. В результате разделения, проводившегося по методике, описанной раньше [2], из соосажденного органического вещества выделяли фракцию жирных кислот. При этом выделение жирнокислотной фракции вели в виде собственно жирных кислот. Последние, во избежание возможного гидролиза липидов, не метилировали до отделения от прочих органических соединений.

Смесь жирных кислот, выделенную в результате препаративного разделения, растворяли в серном эфире и метилировали свежеприготовленным диазометаном [5]. После метилирования серный эфир отгоняли, а смесь метиловых эфиров растворяли в минимальном количестве бензола и подвергали газо-хроматографическому анализу.

Для проведения такого анализа использовали универсальный газовый хроматограф «Хром-1» с пламенным ионизационным детектором. Анализ проводили при температуре 174 °С. Полярной стационарной фазой служил полиэтиленгликольсукцинат (ПЭГС), нанесенный в количестве 10% веса на твердый пористый носитель — хромосорб.

Идентификацию индивидуальных жирных кислот достигали сравнением относительных удерживаемых объемов компонентов жирнокислотных фракций с относительными удерживаемыми объемами синтетических метиловых эфиров жирных кислот. В качестве единицы при вычислении указанных объемов принимали удерживаемый объем метилстеарата.

Вес суммы метиловых эфиров жирнокислотной фракции определяли методом внутренних стандартов. В качестве внутреннего стандарта был выбран титрованный раствор метилового эфира маргариновой кислоты.

Поскольку предварительно проведенными экспериментами было

установлено, что соосаждением с гидроокисью железа извлекается около 60% пальмитиновой кислоты, искусственно введенной в морскую воду, результаты определения веса суммы метиловых эфиров по методу внутренних стандартов были увеличены на 40%.

Долю индивидуальных жирных кислот в смеси вычисляли из соотношения высот соответствующих пиков и суммарной высоты всех пиков фракции.

В табл. 1 приведены результаты газо-хроматографического анализа смесей метиловых эфиров жирнокислотных фракций для горизонтов 200, 500 и 2000 м. Там же для сравнения дан состав жирнокислотной фракции воды, взятой в августе 1963 г. с поверхности [4]. Все данные о содержании жирных кислот, приведенные в табл. 1, вычислены в пересчете на метиловые эфиры. Символом С с индексом внизу справа обозначены жирные кислоты с количеством атомов углерода в молекулярной цепи, численно равным цифре индекса. Данные о содержании ненасыщенных жирных кислот C_{12} включают сумму двух ненасыщенных кислот, степень ненасыщенности которых не установлена. В состав 28% ненасыщенных кислот C_{18} включены две кислоты — олеиновая (9,8%) и линолевая (18,3%).

Из данных табл. 1 следует, что состав жирнокислотных фракций растворенного органического вещества воды Черного моря характеризуется значительным разнообразием. Как на поверхности, так и в глубинных водах обнаруживаются не отдельные представители класса жирных кислот, а их гомологические ряды.

По всей исследованной вертикали, наряду с насыщенными кислотами, идентифицирована большая группа ненасыщенных кислот. Относительное количество последних весьма велико: оно составляет почти половину суммарного количества всех выделенных жирных кислот.

Кроме кислот с четным числом углеродных атомов, составляющих основу кислотной части животных и растительных жиров, в черноморской воде обнаружено девять жирных кислот с нечетным числом атомов углерода, в том числе пять насыщенных кислот (ундекановая, тридекановая, пентадекановая, маргариновая, нонадекановая) и четыре ненасыщенных (C_{11} , C_{13} , C_{15} , C_{17}), степень ненасыщенности которых не установлена. Относительное количество кислот с нечетным числом атомов углерода колеблется у жирнокислотных фракций в широких пределах. Составляя на поверхности 8,3% суммы жирных кислот, в глубинных слоях оно достигает 15—58,6%.

Сопоставление составов жирнокислотных фракций на горизонтах 200, 500 и 2000 м показывает, что с глубиной отмечается некоторое увеличение относительного количества насыщенных жирных кислот (50,8; 51,7; 55,1%) и соответственное уменьшение относительного количества ненасыщенных кислот (48,9; 48,3; 44,9%).

Суммарное содержание и состав жирнокислотных

Дата и место взятия пробы	Горизонт, м	Суммарное содержание жирных кислот в пересчете на метиловые эфиры, мг/л	Состав жирнокислотных									
			насыщенные жирные									
			C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	
Август 1963 г., 10 миль севернее м. Херсонеса	0	342	4,0	1,0	1,0	4,0	1,4	13,4	Сл.	11,8	1,4	
12 ноября 1944 г. «Академик Книпович» 44°03 с. ш., 35°36 в. д.	200	177	32,9	5,4	3,4	4,6	—	1,3	Сл.	2,9	—	
	500	250	—	42,3	—	3,7	1,2	1,1	Сл.	2,8	0,2	
	2000	200	33,7	9,2	3,8	5,3	1,8	—	—	1,3	—	

Таблица 2
Распределение относительных количеств кислот с короткой и длинной цепью по глубинам

Горизонт, м	Относительное количество в составе жирнокислотной фракции, %	
	Кислоты с 11—15 атомами С в цепи	Кислоты с 16 и более атомами в цепи
0	11,4	73,4
200	93,6	6,1
500	94,1	5,9
2000	96,1	3,9

Примечание. Разность от вычитания из 100% суммы двух цифр 2-й и 3-й колонок относится за счет неидентифицированных кислот.

Отмечается резкое различие между поверхностью и глубинными слоями в распределении относительных количеств гомологов с длинными и короткими цепями (табл. 2).

Как следует из приведенных в табл. 1 и 2 данных, жирнокислот-

фракций воды Черного моря

Таблица 1

смесей, %												Суммарное со- держание кис- лот с нечетным числом атомов, С, %
кислоты			ненасыщенные жирные кислоты									
C ₂₀	C ₂₂	Все- го	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	Все- го	
16,7	—	54,7	—	—	—	—	Сл.	1,6	0,5	28,0	30,1	8,3
0,3	—	50,8	8,7	23,4	10,0	1,6	3,6	1,6	—	—	48,9	58,6
0,4	Сл.	51,7	—	33,3	10,4	—	3,2	1,4	—	—	48,3	15,0
—	—	55,1	—	27,8	12,2	—	2,3	2,6	—	—	44,9	53,8

ная фракция растворенного органического вещества воды с поверхности состоит преимущественно (73,4%) из кислот, молекулы которых построены из 16 и более атомов С. Фракции, выделенные с глубинных слоев, более чем на 90% состоят из кислот с 11—15 атомами углерода в молекулярной цепи. В слое 200—2000 м с увеличением глубины наблюдается постепенное уменьшение относительного количества кислот, обладающих длинной цепью (от 6,1 до 3,9%).

Рассмотренные особенности распределения кислот с короткой и длинной цепью, по-видимому, позволяют говорить о том, что в данном случае на примере жирных кислот проявляется закономерность, согласно которой органическое вещество на своем пути ко дну моря подвергается постепенному разрушению [3]. Укорачивание углеродных цепей и накапливание низкомолекулярных гомологов может быть одним из следствий медленно текущих процессов распада органического вещества. Вероятно, наличие в глубинных слоях воды большого числа и значительных количеств кислот с нечетным числом атомов С в какой-то степени также связано с процессами разложения органического вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. В и т ю к Д. М. и др. Органические кислоты в воде Черного моря. — Тезисы докл. науч. конф. по химии моря. Изд-во АН СССР, 1964.
2. В и т ю к Д. М. Жирнокислотная фракция растворенного органического вещества Красного моря. — Докл. III науч. конф. по химии моря. Океанографическая комиссия АН СССР (в печати).
3. М а н с к а я С. М., Д р о з д о в а Т. В. Геохимия органического вещества. «Наука», 1964.
4. У ш а к о в А. Н., В и т ю к Д. М. и др. Жирные кислоты в воде Черного моря. — Океанология (в печати).
5. Schlenk H., Gellerman J. L. Esterifikation of fatty acids with diazomethane on a small scale. — Ann. Chem., 1960, 32, 1412—1414.