

Г. Л. СЕЛИБЕР

**ОБ ОТНОШЕНИИ БАКТЕРИЙ, ВОССТАНАВЛИВАЮЩИХ
СУЛЬФАТЫ, К ЖИРАМ**

(Представлено академиком Л. А. Орбели 17 VII 1948)

В 1928 г. нами из куска жира, всплывшего в 1927 г. после землетрясения в Крыму на поверхность Черного моря, была выделена культура бактерий, восстанавливающих сульфаты. Тогда же было показано, что восстановление сульфатов в минеральном растворе идет при наличии жира. В первом сообщении⁽⁵⁾ мы высказали предположение об участии бактерий, восстанавливающих сульфаты, в процессе образования нефти. В следующих работах^(1,2) это предположение было подкреплено теоретическими соображениями и данными химического анализа. Мы указывали, что тот факт, что бактерии, восстанавливающие сульфаты, используют в качестве источника углерода как жирные кислоты, так и углеводороды, делает вероятным, что последние могут представлять промежуточный продукт при разложении жиров этими бактериями. В пользу этого предположения говорили полученные в некоторых случаях пониженные числа омыления и в трех случаях повышенное содержание неомыляемых веществ в одной фракции остаточного жира культуры.

В 1947 г. был подвергнут анализу остаточный жир культур с животным жиром и подсолнечным маслом, засеянных в 1930—1931 гг. Эти культуры ставились в высокогорлых колбах. При употреблении в качестве источника углерода животного жира последний заливался высоким слоем минерального раствора. Культуры с растительным маслом готовились следующим образом: в высокогорлые колбы вводился минеральный раствор, который засеивался чистой или обогащенной культурой и заливался высоким слоем подсолнечного масла. Эти культуры сохранялись в лаборатории до 1942 г.; затем с них был слит минеральный раствор. При анализе поэтому приходилось иметь дело с переработанным бактериями жиром, который подвергался действию воздуха. О том, что последнее не могло играть существенной роли, говорят некоторые из полученных иодных чисел. Анализ остаточного жира производился следующим образом: после обработки материала 10% серной кислотой, с целью гидролиза образовавшихся солей жирных кислот, последние вместе с оставшимся нейтральным жиром извлекались эфиром и в полученной смеси определялись числа: кислотные, омыления и иодные и неомыляемые вещества. Результаты полученных анализов приводятся в табл. 1.

Рассматривая полученные числа омыления, мы приходим к заключению, что если, с одной стороны, происходит распад жирных кислот с высоким молекулярным весом на жирные кислоты с меньшим молекулярным весом, то, с другой стороны, имеет место увеличение

Анализ жира, подвергавшегося действию бактерий, восстанавливающих сульфаты

Род жира и псевдой материя	Цвет и консистенция жира		Кол-чество в г	Кислотное число	Число омыления	Исходное число	% не омыляемых веществ
	до обработки	после обработки серной кислотой и растворения в эфире					
Бычий животный жир, засеян илом Одесского залива	Белый, очень твердый	Белый, твердый	5,5	141,02	141,02	14,9	6,9
Говяжий жир, засеян илом Одесского залива	Белый, на поверхности коричневая пленка, мягкий (пористый)	Светложелтый (грязноватый), мягкий	1,8	173,14	201,01	25,15	4,15
Животный бычий жир, засеян культурой бактерий, восстан. сульфаты	Грязновато-белый с желтизной, мягкий	Светложелтый (кремовый), мягкий	20,0	91,50	174,67	17,21	17,6
Подсолнечное масло, засеяно культурой бактерий, восстан. сульфаты	Светложелтый, мягкий	Светлокориичневый, мягкий (мажется)	12,0	165,42	166,19	51,96	0,49
То же	Светложелтый с белым налетом на поверхности, мягкий	Темнокориичневый с неприятным запахом (мажется)	6,4	132,96	134,99	61,29	1,13
Животный жир, контроль	Белый, мягкий	Белый, мягкий	21,35	34,20	216,17	37,25	0,25
Говяжий жир, заселен культурой, восстан. сульфаты	Светложелтый неоднородн. (с белизной), мягкий	Светложелтый, мягкий	22,2	102,12	212,68	17,16	1,7
То же	Светлооранжевый грязноватый, мягкий	Темножелтый, мягкий	21,3	99,81	174,10	80,0	0,08
Подсолнечное масло, засеяно илом Одесского залива	Белый, мягкий	Белый, мягкий	9,5	165,82	175,17	77,1	1,01
То же, засеяно культурой бактерий, восстан. сульфата	Светложелтый, внизу колбы более желтый, мягкий	Темножелтый, мягкий	13,3	193,40	232,94	37,12	1,3

молекулярного веса жирных кислот. Действительно наряду с высокими числами омыления 216,7 и 232,94 имеются и низкие числа 134,99 и 141,02. Если даже принять во внимание наличие неомыляемых, то числа омыления останутся достаточно низкими. В наших предыдущих сообщениях (1,²) имеются указания на еще более низкие числа омыления: 92,85, 89,6; в одном случае после того, как мы приняли во внимание наличие неомыляемых веществ, мы получили число омыления 92,17. Для тех жиров, с которыми мы работали, нормальными считаются числа омыления 190—200. Поэтому следует предполагать, что при разложении жира десульфурierenden бактериями наряду с реакциями распада молекул жирных кислот идут и реакции синтеза, выражающиеся, повидимому, в удлинении цепи метиленовых групп. Образование групп CH_2 может идти за счет CO_2 и H , считающихся промежуточными продуктами при разложении жирных кислот десульфурierenden бактериями*.

Что касается изменений иодных чисел, обращает на себя внимание то, что в подсолнечном масле в одном случае после такого длительного срока действия оно понизилось только до 77,1, животный же жир (говяжий) в одном случае дал иодное число 80, превышающее нормальное иодное число такого жира. Несколько случаев повышения иодного числа животного жира под действием десульфурierenden бактерий мы приводили в предыдущих сообщениях (1,²).

Обращаясь к содержанию неомыляемых веществ, мы почти повсюду находим увеличенное содержание этих веществ. Для русского подсолнечного масла обычным считается 0,3% неомыляемых, тогда как анализы остаточного жира после действия бактерий дали следующие цифры: 0,49; 1,13; 1,01 и 1,3%.

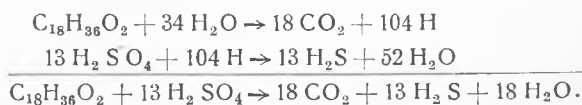
Для животного жира мы имеем в контрольном жире содержание неомыляемых 0,25%. В одном случае, в котором получилось повышение иодного числа, количество неомыляемых понизилось до 0,08%, в других четырех случаях количество неомыляемых повысилось до 1,7; 4,15; 6,9 и 17,6%. Более детальному анализу удалось подвергнуть только неомыляемое вещество, полученное в последнем случае.

Выделенное неомыляемое вещество для окончательной очистки растворялось в петролейном эфире, обрабатывалось водноспиртовым раствором щелочи и тщательно промывалось спиртом слабой концентрации. Таким образом, в петролейном эфире должны были остаться только неомыляемые вещества. Петролейный эфир отфильтровывался, растворитель удалялся и остаток сушился в вакууме до постоянного веса. Температура плавления остатка 54,5°.

Затем был произведен элементарный анализ, который дал следующие результаты.

1. 0,1114 г вещества : 0,3127 г CO_2 , 0,1232 г H_2O
 2. 0,1049 г вещества : 0,2942 г CO_2 , 0,1165 г H_2O
- Найдено %: С 76,57 76,45; Н 12,29, 12,39
 $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{O}$. Вычислено %: С 76,52; Н 12,14

* У Баарса мы находим следующую схему реакций при восстановлении сульфатов при наличии стеариновой кислоты:



Таким же образом идет восстановление сульфатов при наличии спиртов.

На основании полученных результатов можно принять эмпирическую формулу: $C_9H_{17}O$.

Определение молекулярного веса по Расту.

Найдено M 635,1; 624,8
($C_9H_{17}O$)₄. Вычислено M 564,4
($C_9H_{17}O$)₅. Вычислено M 705,5

На основании полученных данных можно сделать предположение что соединение имеет молекулярный вес в промежутке между ($C_9H_{17}O$) и ($C_9H_{17}O$)₅ *.

Трудно предположить, что выделенное вещество является индивидуальным веществом.

Во всяком случае, выделенное соединение не содержит карбоксильной группы и является более восстановленным соединением по сравнению с исходным веществом. Возможно, что оно является промежуточным соединением, более близким к углеводородам, чем к кислотам.

Не исключена вероятность, что выделенное неомыляемое вещество представляет собой смесь углеводородов** с соединением, содержащим кислород и близким к углеводородам.

Что касается механизма образования углеводородов из жирных кислот, то следует признать возможным два пути: 1) непосредственное образование углеводородов из жирных кислот путем декарбоксилирования, 2) образование путем синтеза из групп CH_2 , образующихся при действии водорода на углекислоту, являющихся в данном случае промежуточными продуктами при разложении жирных кислот.

Государственный естественно-научный институт
им. П. Ф. Лесгафта

Поступило
14 VII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Л. Селибер, Р. Кацнельсон и А. Седых, *Арх. биол. наук*, **31** (1931). *Изв. научного ин-та им. Лесгафта*, **20**, в. 3 (1937). ² Г. Л. Селибер, *Микробиология*, **14**, в. 4 (1945). ³ J. K. Baars, *Over sulfatreductie door Bakterien*, 1930. ⁴ G. J. Jankowski and C. E. Zo Bell, *J. Bact.*, **47**, No. 5, 447 (1944). ⁵ G. Seliber, *C. R. Soc. Biol.*, **99**, 544 (1928).

* Выражаем признательность Ю. А. Драницкой за выполнение анализов ряда образцов жира.

** Согласно краткому сообщению Янковского и Зо Белл (4), им удалось получить смесь алифатических углеводородов от C_{10} до C_{25} из жирных кислот при помощи культур бактерий, восстанавливающих сульфаты.