



УДК 577.115.3:543.632.523:543.51:543.429.23

ВЫДЕЛЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА СВЕРХДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ НЕНАСЫЩЕННЫХ АЛЬДЕГИДОВ ИЗ ПРЕСНОВОДНОЙ ГУБКИ *Lubomirskia baicalensis*

© 2005 г. А. Б. Имбс^{##}, А. Л. Верещагин^{**}^{*}Институт биологии моря ДВО РАН,

690041, Владивосток, ул. Пальчевского, 17;

^{**}Лимнологический институт СО РАН, Иркутск

Поступила в редакцию 20.12.2004 г. Принята к печати 28.04.2005 г.

В общих липидах эндемичной губки *Lubomirskia baicalensis* из оз. Байкал обнаружены необычные сверхдлинноцепочечные ненасыщенные альдегиды (22 : 1, 22 : 2, 23 : 1, 24 : 1, 24 : 2 и 25 : 2), основным компонент идентифицирован как 17-*цис*-тетракозеноль методами ГЖХ-МС и ¹H- и ¹³C-ЯМР. Предложен способ группового выделения этих соединений. Предполагается, что найденные соединения выполняют в губках защитные функции, предохраняя от нежелательного обрастания и хищников.

Ключевые слова: губки; *Lubomirskia baicalensis*; оз. Байкал; сверхдлинноцепочечные альдегиды; липиды.

ВВЕДЕНИЕ

Многие группы водных организмов содержат заметную долю липидов, в состав которых входят, кроме жирных кислот (ЖК) в форме ацильных остатков, длинноцепочечные алифатические альдегиды (АА) в форме энольных остатков (плазмалогенные липиды) [1]. Разнообразие этих альдегидов невелико, и главными компонентами, как правило, являются насыщенные или моноеновые C₁₄-C₁₈-АА [1]. В составе липидов водных животных и растений также присутствует небольшое количество свободных (химически не связанных) ЖК и АА [2]. Многолетние систематические исследования привели к накоплению обширных баз данных по составу ЖК и альдегидов, входящих в состав липидов биологических объектов; в меньшей степени это касается состава свободных ЖК [1, 3]. При этом аналогичные сведения о свободных АА отрывочны и не систематизированы. Возможно, это обусловлено низким содержанием и химической лабильностью альдегидов, отсутствием отработанных способов группового выделения и анализа. Большинство свободных АА, обнаруженных в морских организмах, – это короткоцепочечные полиненасыщенные соединения, содержащие 6–10 атомов углерода [4–6]; многие из этих веществ обладают выраженной цитотоксической активностью [7, 8]. Вместе с тем отмечены случаи обнаружения длинноцепочечных

и сверхдлинноцепочечных (24 и более атомов в углеродной цепи) насыщенных и ненасыщенных свободных АА в морских грибах [9], водорослях [10–13], травах [14] и губках [15, 16]. Следует отметить, что уникальной особенностью липидов губок является присутствие в них в больших количествах сверхдлинноцепочечных (демоспонгиевых) ЖК [17], что может быть сопряжено с присутствием в тканях губок необычных АА сходного строения. В связи с этим, при выполнении комплексных исследований массовых видов губок из оз. Байкал мы обратили особое внимание на присутствие в липидной фракции сверхдлинноцепочечных АА, наличие и состав которых в этих эндемичных организмах ранее не исследовались.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При рутинном анализе методом ГЖХ-МС суммы метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК), синтезированных обработкой диазометаном свободных ЖК, полученных мягким щелочным омылением общих липидов одного из массовых видов байкальских губок *Lubomirskia baicalensis*, было обнаружено заметное количество (2.6% от суммы ЖК) компонента, который не являлся МЭЖК и отсутствовал на хроматограмме после восстановления суммы МЭЖК с помощью NaBH₄/MeOH. Масс-спектр этого компонента содержал пики молекулярного иона с *m/z* 350 ([M]⁺), характеристического фрагмента с *m/z* 332 ([M – H₂O]⁺) и линейки экспоненциально убывающих ионов, характер-

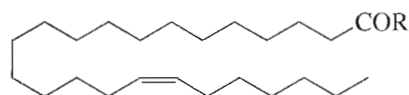
Сокращения: АА – алифатические альдегиды; ЖК и МЭЖК – жирные кислоты и их метиловые эфиры.

[#] Автор для переписки (тел.: (4232) 31-73-39; факс: (4232) 31-09-00; эл. почта: andreyimbs@hotmail.com).

ной для масс-спектров алифатических соединений. На основании этих данных новое соединение было предварительно охарактеризовано как тетракозеноль (24 : 1).

Предварительные эксперименты по выделению обнаруженного альдегида из общих липидов губки *L. baicalensis* показали, что это вещество: а) экстрагируется неполярными растворителями в сумме с большим количеством нейтральных липидов; б) в условиях хроматографии на силикагеле имеет подвижность, очень близкую к таковой МЭЖК; в) при препаративной хроматографии перекрывается с зоной триглицеридов. Поэтому для препаративного выделения суммы сверхдлинноцепочечных АА из липидов губок мы предложили простую методику, по которой общие липиды губки омыляли в мягких щелочных условиях, немомыляемые компоненты экстрагировали гексаном. Затем, после подкисления реакционной смеси, экстрагировали гексаном сумму ЖК и альдегидов, которые разделяли колоночной хроматографией на силикагеле в изократической системе гексан-бензол.

Этим методом из губки *L. baicalensis* была получена фракция сверхдлинноцепочечных АА с чистотой более 95% по денситограмме ТСХ и выходом более 70% по тетракозенолю. Было достигнуто 50-кратное обогащение фракции АА по минорным компонентам, которые полностью перекрывались с МЭЖК исходной смеси в условиях ГЖХ. Содержание общих липидов и суммарных алифатических альдегидов в губке *L. baicalensis* не превышало 125 и 2 мг/г сухого веса, соответственно.



(I) R = H; (II) R = OH

Из фракции суммарных АА губки *L. baicalensis* препаративной обращенно-фазовой ВЭЖХ был выделен хроматографически чистый тетракозеноль (I), из которого окислением с помощью реактива Джонса была получена соответствующая тетракозеновая кислота 24 : 1 (II), структура которой в форме метилового эфира была подтверждена методом ГЖХ-МС. ^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектры выделенного тетракозеноля (I) и синтезированной кислоты (II) подтвердили наличие в молекуле каждого из этих соединений 24 атомов углерода, одной двойной связи в *цис*-конфигурации ($J_{\text{H17-H18}} = 10.5$ Гц) [18], отсутствие заместителей в линейной углеродной цепи и, соответственно, наличие альдегидного и карбоксильного атомов углерода (табл. 1). Положение двойной связи в исходном альдегиде устанавливали по масс-спектру диметилдисульфидного (DMDS) аддукта метилового эфира кислоты 24 : 1, синтезированной из тетракозеноля. Два пика характеристических ионов с m/z 145 ($[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{S}]^+$) и m/z 329 ($[\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{SO}_2]^+$), образовавшихся при распаде молекулярного иона DMDS-аддукта ($[M]^{++}$, m/z 474), указывали на положение двойной связи между атомами углерода 17 и 18 в исходном ненасыщенном альдегиде. Таким образом, на основании данных ряда физико-химических методов анализа главный компонент фракции АА из губки *L. baicalensis* был определен как 17-*цис*-тетракозеноль (I).

Кроме чистого 17-*цис*-тетракозеноля, при разделении препаративной ВЭЖХ суммарной фрак-

Таблица 1. Данные ЯМР-спектров альдегида (I) из губки *Lubomirskia baicalensis* и кислоты (II) (CDCl_3 ; δ , м.д., J, Гц)

Номер атома углерода	(I)		(II)	
	δ_{C}	δ_{H} (J)	δ_{C}	δ_{H} (J)
1	202.98	9.76 т (1.8)	178.56	—
2	43.91	2.42 дт (1.8; 7.3)	33.80	2.35 т (7.5)
3	22.09	1.64 м	24.70	1.64 м
4–15	28.98–29.77	1.25–1.40 м	28.98–29.77	1.25–1.40 м
16	27.20	2.01 дт (5.8; 6.4)	27.20	2.01 дт (5.8; 6.4)
17	129.90	5.34 дт (10.5; 6.0)	129.90	5.34 дт (10.5; 6.0)
18	129.90	5.34 дт (10.5; 6.0)	129.90	5.34 дт (10.5; 6.0)
19	27.21	2.01 дт (5.8; 6.4)	27.21	2.01 дт (5.8; 6.4)
20–21	28.98–29.77		28.98–29.77	
22	31.78	1.25–1.40 м	31.78	1.25–1.40 м
23	22.65		22.65	
24	14.08	0.88 т (6.9)	14.08	0.88 т (6.9)

ции АА из губки *L. baicalensis* был получен ряд обогащенных минорных компонентов, которые по данным их масс-спектров были определены как изомерные сверхдлинноцепочечные моноеновые и диеновые альдегиды, содержащие 22, 23, 24 и 25 атомов углерода (табл. 2). К сожалению, имеющегося биологического материала было недостаточно для выделения этих альдегидов в чистом виде и однозначной интерпретации положения и конфигурации двойных связей. Общий профиль и содержание АА из губки *L. baicalensis* были определены методом ГЖХ-МС в режиме селективного ион-мониторинга (табл. 2). Кроме главного альдегида, 17-*цис*-тетракозеналя (91.3% от суммы АА), в заметном количестве присутствовал тетракозодиеналь (24 : 2, 4.5%). Некоторые минорные альдегиды имели одинаковые молекулярные ионы, но разное время удерживания при ГЖХ-МС-анализе, что вероятно обусловлено изомерией конфигурации или положения двойных связей в углеродной цепи (табл. 2). В других животных или растениях такие альдегиды, за исключением тетракозеналя (I), ранее не были обнаружены.

Первоначально мы обнаружили сверхдлинноцепочечные АА в свободном виде в нейтральных липидах губки *L. baicalensis*. Однако поведение АА при препаративном выделении можно было объяснить тем, что они являются компонентами плазмалогенных фосфолипидов, которыми богаты губки, поэтому после омыления они не удаляются при экстракции неомыляемых веществ. Вероятно, продукты омыления полярных плазмалогенов разрушились при последующем подкислении, освобождая альдегиды, что и позволило нам получить эти альдегиды в смеси с жирными кислотами. Анализ распределения АА показал, что неполярные липиды содержат лишь около 5% суммарных АА, а основное количество АА (около 95%) является компонентом полярных плазмалогенов.

Ферментативная активность, приводящая к образованию длинноцепочечных ненасыщенных альдегидов из ЖК, довольно распространена в водных растениях, включая морские бурые, красные и зеленые водоросли [10, 11, 14], морскую траву *Zostera marina* [14], пресноводные динофлагелляты [19] и морские диатомеи [4, 5]. Однако продуктом деятельности этих редуктаз являются насыщенные и α,β -ненасыщенные АА, содержащие не более 18 атомов углерода [10]. В этих же биологических объектах найдена обширная группа C_{28} - C_{30} - и C_{52} - C_{64} -ненасыщенных АА, в которых альдегидная группа расположена при двойной связи в середине углеродной цепи [13, 20, 21]. С большой долей вероятности полагают, что эти сверхдлинноцепочечные альдегиды образуются в результате неэнзиматической альдольной конденсации двух молекул α,β -ненасыщенных АА [9].

Таблица 2. Состав (% от суммы), времена удерживания (*RT*, мин) и величины молекулярных ионов (*m/z*) алифатических альдегидов из губки *L. baicalensis**

Альдегид**	Содержание, %	<i>RT</i> , мин	[<i>M</i>] ⁺⁺ , <i>m/z</i>
22 : 1	0.6	8.43	322
22 : 1	1.9	8.67	322
22 : 2	>0.1	6.27	320
23 : 1	0.3	10.10	336
23 : 1	0.2	10.93	336
23 : 1	0.2	11.09	336
17- <i>цис</i> -24 : 1	91.3	14.80	350
24 : 2	>0.1	13.59	348
24 : 2	0.2	14.02	348
24 : 2	4.5	15.09	348
25 : 2	0.9	19.17	362

* Содержание определено в процентах в режиме селективного ион-мониторинга (*m/z* 55 и *m/z* 69) при ГЖХ-МС. Колонка Supelco MDN-5S, температура 240°C, энергия ионизирующих электронов 70 эВ.

** Количество атомов углерода в альдегиде: количество двойных связей.

Насколько нам известно, первое и единственное сообщение об обнаружении 17-тетракозеналя в морской губке *Halichondria panicea* как свободного ненасыщенного АА с максимальной длиной углеродной цепи сделал в 1986 г. Карбалеяра [15]; в других организмах это соединение не было найдено. Ранее насыщенный АА с тем же числом атомов углерода, тетракозаналя (24 : 0), обнаружил Дембицкий в составе необычного плазмалогенного фосфатидилэтаноламина губки *H. panicea* [22] и плазмалогенных фосфолипидов морской офиуры *Ophiura sarsi* [23]. Позднее семейство α -метилзамещенных C_{23} -, C_{25} -, C_{27} - и C_{29} -насыщенных и α,β -ненасыщенных альдегидов, содержащих дополнительно два метильных заместителя в середине углеродной цепи, было выделено из специфического алкадиенпроизводящего штамма зеленой водоросли *Botryococcus braunii* [12].

Таким образом, к настоящему моменту количество обнаруженных в водных организмах сверхдлинноцепочечных АА чрезвычайно ограничено. На наш взгляд, ситуация объясняется тем, что отсутствует доступный и эффективный способ группового выделения сверхдлинноцепочечных АА из водных организмов, в то время как с успехом применяются методики выделения коротко- и длинноцепочечных АА [5, 10]. Наш небольшой практический опыт исследования физико-химических свойств сверхдлинноцепочечных АА показал, что эти вещества легко потерять при хранении, жестких способах обработки биологических тканей или общих липидов, неадекватных методах

экстракции и хроматографии; АА легко маскируются триглицеридами и другими неполярными компонентами при тонкослойной и колоночной хроматографии, или МЭЖК при ГЖХ-анализе. Предложенный нами способ группового выделения сверхдлинноцепочечных АА позволяет легко получать из общих липидов препаративное количество этих соединений, которое достаточно как для экспресс-анализа состава методом ГЖХ-МС, так и для выделения главных компонентов в чистом виде с целью установления химической структуры.

Весьма любопытен тот факт, что 17-тетракозеналь (I) обнаружен и в эндемичной пресноводной губке *L. baicalensis*, и в массовом виде морской губки *H. panicea* [15], который широко распространен в умеренных водах Мирового океана. Кроме того, по нашим предварительным неопубликованным данным, тетракозеналь (I) является главным сверхдлинноцепочечным альдегидом в другом массовом виде байкальских губок *Baikalo-spongia bacillifera*. Это позволяет надеяться, что и у других холодноводных видов губок существуют некие общие продуценты или протекают одинаковые биохимические процессы, приводящие к образованию в организме губки тетракозеналя и его гомологов. Хорошо известно, что значительное количество метаболитов, обладающих биологической активностью, продуцируют не организмы-хозяева, в которых эти вещества найдены, а их симбионты и эпibiонты [24]. Поскольку все губки являются симбиотическими организмами [17], не исключено, что в биосинтезе сверхдлинноцепочечных альдегидов участвуют не клетки самой губки, а симбиотические бактерии, водоросли или грибы.

Очевидно, что борьба с нежелательными симбионтами, обрастаниями и хищниками – весьма важная проблема для губок, которые ведут неподвижный образ жизни и постоянно фильтруют большие объемы воды через свое тело. Для некоторых видов губок показано, что они контролируют групповой состав своих симбионтов [25, 26], например, в клетках байкальской губки *L. baicalensis* находится специфический экзосимбиотический вид зоохлореллы [27]. Некоторые вторичные метаболиты включены в защитные механизмы губок, делая этих животных непригодными для хищников [28]. Учитывая, что коротко- и длинноцепочечные ненасыщенные АА могут эффективно тормозить рост ряда клеток [4, 6, 8, 9], в качестве рабочей гипотезы можно постулировать, что обнаруженный в тканях губок свободный тетракозеналь (I) и его гомологи выполняют защитные функции, предохраняя губки от нежелательного обрастания и хищников.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали диметилдисульфид (ICN Biomedicals, США), гидроксид калия, йод, натрий, оксид хрома (VI) (Реахим, Россия). Растворители очищали по стандартным методикам. ТСХ проводили на готовых пластинках Сорбфил ПТСХ-АФ-В, 10 см × 10 см (Россия). Для колоночной хроматографии применяли силикагель (100–160 мкм; Ласма, Россия).

ГЖХ-МС проводили на приборе Shimadzu GCMS-QP5050A с автодозатором Shimadzu AOC-20i (Япония) и капиллярной колонкой (0.25 мм × 30 м) с фазой MDN-5S (0.25 мкм) (Supelco, США) в токе гелия (39 мл/мин), рабочее давление 1.2 атм, делитель пробы 1 : 17. Анализ сверхдлинноцепочечных альдегидов и МЭЖК проводили при температуре испарителя 270°C, колонки – 240°C, интерфейса – 270°C, детектора – 220°C. Анализ DMDS-аддуктов МЭЖК проводили при температуре испарителя 300°C, колонки – 270°C, интерфейса – 300°C, детектора – 250°C. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ, спектры регистрировали в диапазоне 50–500 а. е. с частотой 0.2 с.

Препаративную ВЭЖХ выполняли на хроматографе GPC, снабженном рефрактометрическим детектором RIDK-102 (Laboratori Prizstroe, Чехия) и устройством ввода пробы Rheodyne 7725i (США), на колонке Supelcosil LC-18 (10 мм × 250 мм, Supelco, США) в системе ацетонитрил–хлороформ, 80 : 20 (4 мл/мин). Фракции собирали вручную, их состав контролировали методом ГЖХ-МС.

ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре Bruker DPX-500 (Karlsruhe, Германия) при 500 МГц (¹H) и 125 МГц (¹³C), растворитель CDCl₃, внутренний стандарт – Me₄Si, *t* 22°C.

Сбор *L. baicalensis* и выделение липидов. Колонии губок собирали в мае 2003 г. с глубины 10–15 м в оз. Байкал (район пос. Листвянка) легководолазным способом и тщательно отчищали от эпibiонтов. Общие липиды губок экстрагировали смесью хлороформ–метанол по Блау и Даеру [29].

Выделение суммы сверхдлинноцепочечных альдегидов. Общие липиды губки (162 мг) суспендировали в 10 мл 4% раствора КОН в 90% водном метаноле, выдерживали 30 мин при 60°C, охлаждали, промывали 2 × 7 мл гексана для удаления неполярных веществ, подкисляли 2 н. HCl до pH 2, выдерживали при комнатной температуре (22°C) 3 мин и экстрагировали 2 × 7 мл гексана. Экстракты объединяли, упаривали, остаток растворяли в системе гексан–бензол, 1 : 1 (А), наносили на колонку с силикагелем (14 × 45 мм) и элюировали той же системой, собирая фракции по 5 мл. Состав фракций контролировали ТСХ в системе А. Фракции, содержащие альдегиды (*R_f* 0.49), объединяли, упаривали и получали 2 мг суммарных альдегидов, состав которых анализировали методом ГЖХ-МС.

17-цис-Тетракозеналь (I). Около 6 мг суммарных альдегидов, полученных как описано ранее, разделяли обращенно-фазовой ВЭЖХ. Обогащенные фракции минорных компонентов анализировали методом ГЖХ-МС. В качестве основного компонента было выделено 3 мг индивидуального по ТСХ, ВЭЖХ и ГЖХ 17-цис-тетракозеналя (I). R_f 0.49 (A); масс-спектр (m/z , $I_{\text{отн}}$, %): 350 (0.4) $[M]^+$, 332 (1.6) $[M - H_2O]^+$, 55 (100); 1H - и ^{13}C -ЯМР (см. табл. 1).

Метилловый эфир 17-цис-тетракозеновой кислоты (II) и его DMDS-аддукт. В токе сухого аргона (для предохранения от атмосферной влаги) к охлажденному до 0°C раствору 3 мг чистого 17-цис-тетракозеналя (I) в 200 мл сухого ацетона по каплям добавляли реактив Джонса (CrO_3/H_2SO_4) до появления устойчивого желтого окрашивания. Затем добавляли 2 мл *изо*-пропанола, через несколько мин разбавляли 1 мл воды, экстрагировали 2 × 1 мл смеси гексан-эфир, 1 : 1. Экстракты объединяли, упаривали, остаток очищали препаративной ТСХ в системе гексан-эфир- CH_3COOH , 70 : 30 : 1 и получали 2 мг кислоты (II). R_f 0.09 (A); 1H - и ^{13}C -ЯМР (см. табл. 1). Кислоту (II) растворяли в 1 мл 5% раствора $HCl/MeOH$, выдерживали 30 мин при 60°C, добавляли 3 капли воды и экстрагировали гексаном (3 × 1 мл). Экстракты объединяли, упаривали, остаток очищали препаративной ТСХ в бензоле, получали 2 мг метилового эфира 17-цис-тетракозеновой кислоты, R_f 0.55 (A); масс-спектр (m/z , $I_{\text{отн}}$, %): 380 (1.6) $[M]^+$, 348 (16.3) $[M - MeOH]^+$, 55 (100). DMDS-аддукт метилового эфира кислоты (II) получали по методу [30]. Около 1 мг МЭЖК растворяли в 0.2 мл диметилдисульфида, добавляли 50 мкл раствора йода в диэтиловом эфире (60 мг/мл) и выдерживали 24 ч при комнатной температуре. Затем добавляли 5 мл гексана, промывали разбавленным водным раствором $Na_2S_2O_3$, сушили над Na_2SO_4 . Фильтрат упаривали досуха, остаток растворяли в гексане и анализировали методом ГЖХ-МС. Масс-спектр DMDS-аддукта (m/z , $I_{\text{отн}}$, %): 474 (5) $[M]^+$, 348 (64) $[M - MeOH - 2SMe]^+$, 329 (100) $[M - C_8H_{17}S]^+$, 297 (64) $[M - MeOH - C_8H_{17}S]^+$, 145 (95) $[M - C_{19}H_{37}O_2S]^+$.

Анализ распределения 17-тетракозеналя (I) между полярными и нейтральными липидами. Общие липиды губки (98 мг) наносили на колонку с силикагелем (12 мм × 80 мм) в хлороформе, нейтральные и полярные липиды элюировали 80 мл хлороформа и 50 мл метанола соответственно. Полярные липиды растворяли в 5 мл 4% раствора KOH в 90% водном метаноле, выдерживали 30 мин при 60°C, охлаждали, экстрагировали 2 × 5 мл гексана, подкисляли 2 н. HCl до pH 2 при комнатной температуре и через 3 мин вторично экстрагировали 2 × 5 мл гексана. По данным ТСХ, только во втором гексановом экстракте присутствовали альдегиды, которые выделяли препаративной ТСХ в системе А. Получали 1.5 мг суммарных альдеги-

дов, состав которых по данным ГЖХ-МС совпал с полученным ранее. Фракцию неполярных липидов повторно разделяли на колонке с силикагелем (12 мм × 60 мм) в гексане. Элюировали 10 мл гексана и 20 мл смеси гексан-бензол, 1 : 1. Последнюю фракцию упаривали, суммарные альдегиды выделяли препаративной ТСХ в системе А. ГЖХ-МС-анализ показал, что главный альдегид (95%), выделенный из неполярных липидов, – это также 17-тетракозеналь, однако его абсолютное содержание было в 20–25 раз меньше, чем в полярных липидах губки.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке интеграционных грантов ДВО и СО РАН № 04-2-0-00-023 и № 58. Авторы выражают благодарность В.А. Денисенко (ТИБОХ ДВО РАН, Владивосток) за помощь в съемке ЯМР-спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gunstone F.D., Harwood J.L., Padley F.B. // The Lipid Handbook/Eds F.D. Gunstone, J.L. Harwood, F.B. Padley. London; New York: Chapman and Hall, 1994. P. 47–223.
2. Ackman R.G. Marine Biogenic Lipids, Fats, and Oils. Boca Raton; Florida: CRS Press Inc., 1989.
3. Gunstone F.D., Herslof B.G. Lipid Glossary 2. Bridgewater: The Oily Press, 2000.
4. d'Ippolito G., Romano G., Iadicicco O., Miralto A., Ianora A., Cimino G., Fontana A. // Tetrahedron Lett. 2002. V. 43. P. 6133–6136.
5. d'Ippolito G., Iadicicco I., Romano G., Fontana A. // Tetrahedron Lett. 2002. V. 43. P. 6137–6140.
6. Miralto A., Barone G., Romano G., Poulet S.A., Ianora A., Russo G.L., Buttino I., Mazzarella G., Laabir M., Cabrini M., Giacobbe M.G. // Nature. 1999. V. 402. P. 173–176.
7. Hansen E., Ernsten A., Eilertsen H.C. // Toxicology. 2004. V. 199. P. 207–217.
8. Romano G., Russo G.L., Buttino I., Ianora A., Miralto A. // J. Exper. Biol. 2003. V. 206. P. 3487–3494.
9. Gallo M.L., Seldes A.M., Cabrera G.M. // Biochem. System. Ecol. 2004. V. 32. P. 545–551.
10. Kajiwara T., Matsui K., Hatanaka A., Tomoi T., Fujimura T., Kawai T. // J. App. Phycol. 1993. V. 5. P. 225–230.
11. Kajiwara T., Kashibe M., Matsui K., Hatanaka A. // Phytochemistry. 1990. V. 29. P. 2193–2195.
12. Metzger P., Villarrebrosales E., Casadevall E. // Phytochemistry. 1991. V. 30. P. 185–191.
13. Metzger P., Casadevall E. // Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. P. 2831–2834.
14. Kawasaki W., Matsui K., Akakabe Y., Itai N., Kajiwara T. // Phytochemistry. 1998. V. 47. P. 27–29.
15. Carballeira N.M. // Chem. Phys. Lipids. 1986. V. 39. P. 365–368.
16. Watanabe K., Tsuda Y., Iwashima M., Iguchi K. // J. Nat. Prod. 2000. V. 63. P. 258–260.

17. Dembitsky V.M., Rezanka T., Srebnik M. // Chem. Phys. Lipids. 2003. V. 123. P. 117–155.
18. Gunstone F.D., Frost D.J. // Chem. Phys. Lipids. 1975. V. 15. P. 53–85.
19. Ginzburg B., Chalifa I., Zohary T., Hadas O., Dor I., Lev O. // Water Res. 1998. V. 32. P. 1789–1800.
20. Suzuki M., Kurosawa E., Kurata K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1987. V. 60. P. 3793–3794.
21. De Rosa S., De Giulio A., Iodice C., Alcaraz M.J., Paya M. // Phytochemistry. 1995. V. 40. P. 995–996.
22. Дембицкий В.М., Светашев В.И., Васьковский В.Е. // Биоорганич. химия. 1977. Т. 3. С. 930–933.
23. Дембицкий В.М. // Биоорганич. химия. 1980. Т. 6. С. 426–430.
24. Kobayashi J., Ishibashi M. // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 1753–1769.
25. Trench R.K. // Ann. Rev. Plant Physiol. 1979. V. 30. P. 485–531.
26. Arillo A., Bavestrello G., Burlando B., Sara M. // Marine Biol. 1993. V. 117. P. 159–162.
27. Demidov E.D., Borodin V.B., Stom D.I. // Rus. J. Plant Physiol. 1993. V. 40. P. 603–607.
28. Proksch P. // Toxicon. 1994. V. 32. P. 639–655.
29. Bligh E.G., Dyer W.J. // Can. J. Biochem. Physiol. 1959. V. 37. P. 911–917.
30. Christie W.W. // Advances in Lipid Methodology, Four/Ed. W.W. Christie. Dundee: Oily Press, 1997. P. 119–169.

Isolation and Characteristic of Overlong-Chain Unsaturated Aldehydes from the Freshwater Sponge *Lubomirskia baicalensis*

A. B. Imbs*# and A. L. Vereshchagin**

Phone: (4232) 31-7339; fax: (4232) 31-0900; e-mail: andreyimbs@hotmail.com

*Institute of Marine Biology, Far-East Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Palchevskogo 17, Vladivostok, 690041 Russia

**Institute of Limnology, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Lermontova 281, Irkutsk, 664033 Russia

Several unusual overlong-chain unsaturated aldehydes (22:1, 22:2, 23:1, 24:1, 24:2, and 25:2) were found in total lipids of the endemic sponge *Lubomirskia baicalensis* from Baikal Lake. Tetracos-17-enal was identified as the major aldehyde of the mixture using GC-MS and ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. A procedure for the isolation of total overlong-chain aldehydes was suggested. We think that the overlong-chain aldehydes defend the sponge from fouling and predators. The English version of the paper: *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2005, vol. 31, no. 6; see also <http://www.maik.ru>.

Key words: Baikal lake, lipids, *Lubomirskia baicalensis*, overlong-chain aldehydes, sponges