



УДК 547.915.5:543.51

ХАРАКТЕРИСТИКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВИДОВ ПРИРОДНЫХ ЛИПИДОВ ПО МАСС-СПЕКТРАМ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ИОНОВ

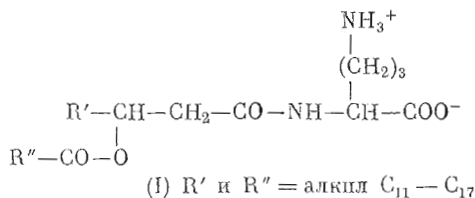
III *. МИКРОБНЫЕ БЕСФОСФОРНЫЕ ЛИПОАМИНОКИСЛОТЫ
(ОРНИТИНОЛИПИДЫ)

*Батраков С. Г., Садовская В. Л., Розынов Б. В.,
Вергельсон Л. Д.*

*Институт биоорганической химии им. М. М. Шемякина
Академии наук СССР, Москва*

Описанный в предыдущих сообщениях масс-спектрометрический метод, основанный на исследовании распада метастабильных ионов в бесполовых областях двухфокусного масс-спектрометра, использован для определения молекулярно-видового состава микробных бесфосфорных липоаминокислот (орнитинолипидов). Определение осуществлено при помощи метастабильной дефокусировки и прямого анализа дочерних ионов.

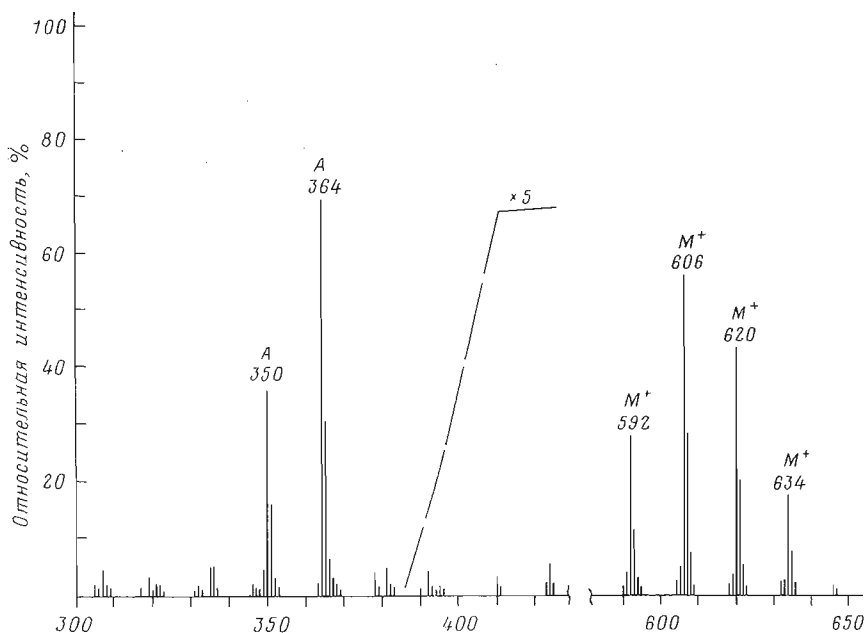
Микробные бесфосфорные липоаминокислоты общей структуры (I),



так называемые орнитинолипиды, открыты сравнительно недавно [2], но, как показали исследования последних лет, они широко распространены среди микроорганизмов [3]. Установлено, что липиды этого класса являются компонентами клеточных мембран и синтезируются в качестве функциональных аналогов мембранного фосфатидилэтаноламина при дефиците фосфата в окружающей среде [3—5].

В предыдущих сообщениях [4, 6] нами был описан масс-спектрометрический метод анализа молекулярно-видового состава природных триглицеридов и глицерофосфолипидов, не требующий предварительного разделения липидных фракций на компоненты. Метод основан на выявлении в масс-спектре фракции индивидуального пути фрагментации молекулярного иона каждого из ее компонентов. Последнее достигалось в результате изучения распада метастабильных ионов в бесполовых областях двухфокусного масс-спектрометра при помощи метастабильной дефокусировки (MD) и прямого анализа дочерних ионов (DADI). В настоящем сообщении

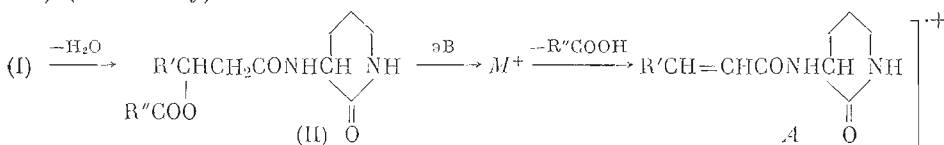
* Сообщение II см. [1].



Фрагмент масс-спектра орнитинолипида (I) из *Act. aureoverticillus* 1306 (70 эВ); максимальным в масс-спектре является пик иона с m/e 113

описывается применение этого метода для определения молекулярно-видового состава орнитинолипидов (I).

В качестве объекта исследования мы избрали фракцию липоаминокислот (I), выделенную из суммарных липидов актиномицета *Actinomyces aureoverticillus* 1306 [7]. Как можно видеть из формулы (I), в состав молекулы орнитинолипида входят жирные кислоты двух типов (см. также табл. 1): 3-оксикислоты, связанные амидной связью с остатком орнитина, и негидроксилированные кислоты, присоединенные сложноэфирной связью к гидроксильной группе остатка 3-оксикислоты. В ионном источнике масс-спектрометра орнитинолипиды (I) подобно другим 2-N-производным орнитина [8] подвергаются дегидратации с образованием лактамов (II) (см. схему).



Пики молекулярных ионов гомологичных лактамов (II) имеют значительную интенсивность в масс-спектрах орнитинолипидных фракций [5, 7, 9]. Одно из направлений распада указанных молекулярных ионов состоит в элиминировании молекулы негидроксилированной жирной кислоты ($\text{R}''\text{COOH}$) и образовании иона A. Методами MD и DADI мы установили, что эта реакция протекает под действием электронного удара, а не является пиролизической деградацией, характерной для производных 3-ацилоксикислот. Из приведенной схемы видно, что для определения молекулярно-видового состава фракции достаточно идентифицировать ион-предшественник каждого имеющегося в масс-спектре фрагмента A.

Масс-спектр орнитинолипида из *Act. aureoverticillus* 1306 (см. рисунок) содержит пики четырех молекулярных ионов гомологичных лактамов (II) с m/e 592, 606, 620 и 634. Ионам типа A соответствуют два пика — при m/e 350 и 364. Отсюда можно заключить, что в состав липидной фракции входят компоненты с остатками 3-оксикислот $\text{C}_{16:0}$ и $\text{C}_{17:0}$. Методом DADI

Таблица 1

**Жирнокислотный состав орнитолипида
из *Act. aureoverticillus* 1306 [7]**

Жирные кислоты	Относительное содержание, %	
	Негидроксированные кислоты	3-Оксикислоты
C _{15:0}	40,8	—
C _{16:0}	36,0	34,6
C _{16:1}	2,8	—
C _{17:0}	20,4	65,4

Таблица 2

**Данные спектров DADI и молекулярно-видовой состав
фракции орнитолипида из *Act. aureoverticillus* 1306**

Ион-предшественник (M ⁺), m/e	Дочерние ионы (A), m/e измеренное	Жирнокислотный состав компонентов фракции
592	349,8	3-окси-C _{16:0} , C _{15:0}
606	351,6	3-окси-C _{16:0} , C _{16:0}
	363,2	3-окси-C _{17:0} , C _{15:0}
620	349,0	3-окси-C _{16:0} , C _{17:0}
	362,7	3-окси-C _{17:0} , C _{16:0}
634	363,5	3-окси-C _{17:0} , C _{17:0}

Таблица 3

**Данные спектров MD и молекулярно-видовой состав
фракции орнитолипида из *Act. aureoverticillus* 1306**

Дочерний ион (A), m/e	Ионы-предшественники (M ⁺), m/e измеренное	Жирнокислотный состав компонентов фракции
350	590,9	3-окси-C _{16:0} , C _{15:0}
	604,9	3-окси-C _{16:0} , C _{16:0}
364	604,4	3-окси-C _{17:0} , C _{15:0}
	617,9	3-окси-C _{17:0} , C _{16:0}
	629,1	3-окси-C _{17:0} , C _{17:0}

найденно, что молекулярные ионы с m/e 592 и 634 дают при распаде по одному фрагменту A — с m/e 350 и 364 соответственно, тогда как из молекулярных ионов с m/e 606 и 620 образуются оба указанных фрагмента A (табл. 2). Эти данные подтверждаются спектрами MD ионов A (табл. 3). Следовательно, орнитолилипидная фракция из *Act. aureoverticillus* 1306 содержит 6 компонентов с жирнокислотным составом: 3-окси-C_{16:0}, C_{15:0}; 3-окси-C_{16:0}, C_{16:0}; 3-окси-C_{16:0}, C_{17:0}; 3-окси-C_{17:0}, C_{15:0}; 3-окси-C_{17:0}, C_{16:0} и 3-окси-C_{17:0}, C_{17:0}. О относительном соотношении компонентов, очевидно, можно судить по относительной интенсивности пиков молекулярных ионов соответствующих гомологичных лактамов (II) (см. рисунок), поскольку различия между гомологами по молекулярному весу, а следовательно, и по летучести незначительны. В том случае, когда одному пику в масс-спектре отвечают два изомерных молекулярных иона (m/e 606 и 620), количественное соотношение между изомерами может быть

определено по соотношению интенсивностей пиков ионов A в спектре DADI. Рассчитанное таким образом относительное содержание вышеперечисленных молекулярных видов в липоаминокислотной фракции составляет соответственно 17,3; 12,3; 11,4; 31,8; 16,2 и 11,0%.

В совокупности с ранее полученными данными [1,6] результаты настоящей работы показывают, что предложенный нами масс-спектрометрический метод определения молекулярно-видового состава применим не только к триглицеридам и глицерофосфатидам, но и к другим классам липидов.

Применявшиеся в настоящей работе приборы и методы описаны в сообщении [6]; испарение образцов орнитинолипида осуществляли при 160—170°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Батраков С. Г., Садовская В. Л., Галяшин В. Н., Розынов Б. В., Бергельсон Л. Д. (1978) *Биоорг. химия*, 4, 1390—1397.
2. Lanéelle M.-A., Lenéelle G., Asselineau J. (1963) *Biochim. et biophys. acta*, 70, 99—102.
3. Batrakov S. G., Bergelson L. D. (1978) *Chem. and Phys. Lipids*, 21, 501—527.
4. Minnikin D. E., Abdolrahimzadeh H. (1974) *FEBS Lett.*, 43, 257—260.
5. Батраков С. Г., Конова И. В., Касымбекова С. К., Бергельсон Л. Д. (1977) *Биоорг. химия*, 3, 1041—1047.
6. Батраков С. Г., Садовская В. Л., Галяшин В. Н., Розынов Б. В., Бергельсон Л. Д. (1978) *Биоорг. химия*, 4, 1220—1231.
7. Батраков С. Г., Придачина Н. Н., Кругляк Е. Б., Мартякова А. В., Бергельсон Л. Д. (1977) *Биоорг. химия*, 3, 920—929.
8. Clarke D. R., Waight E. S. (1971) *J. Chem. Soc. (C)*, 3743—3748.
9. Батраков С. Г., Шуб М. М., Розынов Б. В., Бергельсон Л. Д. (1974) *Химия природных соед.*, 3—10.

Поступила в редакцию
27.III.1978

MOLECULAR SPECIES CHARACTERIZATION OF NATURAL LIPIDS BY METASTABLE ION MASS SPECTRA. III. MICROBIAL PHOSPHORUS-FREE LIPOAMINOACIDS (ORNITHINOLIPIDS)

BATRAKOV S. G., SADOVSKAYA V. L., ROSYNOV B. V., BERGELSON L. D.

*M. M. Shemyakin Institute of Bioorganic Chemistry, Academy
of Sciences of the USSR, Moscow*

The mass spectrometric method previously developed for molecular species analysis of natural glycerophospholipids is applied to molecular species determination of microbial phosphorus-free lipoaminoacids (ornithinolipids). The analytical procedure is based on examination of metastable transitions in the field-free regions of a double-focusing mass spectrometer by techniques of metastable defocusing and direct analysis of daughter ions.