



УДК 547.426.23.02 : 543.51

**ХАРАКТЕРИСТИКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВИДОВ
ПРИРОДНЫХ ЛИПИДОВ ПО МАСС-СПЕКТРАМ
МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ИОНОВ****1. ТРИГЛИЦЕРИДЫ*****Ватраков С. Г., Садовская В. Л., Галышин В. Н.,
Розынов Б. В., Бергельсон Л. Д.****Институт биоорганической химии им. М. М. Шемякина
Академии наук СССР, Москва*

Разработан масс-спектрометрический метод анализа молекулярно-видового состава природных триглицеридов, который в отличие от существующих методов не требует разделения фракции на компоненты и основан на выявлении в масс-спектре смеси гомологичных триглицеридов основных элементов масс-спектра каждого из гомологов. Это достигается при помощи масс-спектрометрии метастабильных ионов, осуществляемой с помощью методов метастабильной дефокусировки и прямого анализа дочерних ионов. Предложенный метод позволяет различить структурные изомеры с различным набором жирнокислотных остатков. Эффективность метода демонстрируется на примере триглицеридных фракций микробного происхождения.

В последнее время опубликовано большое число работ, посвященных разделению индивидуальных липидных фракций (классов) на молекулярные виды (см. обзоры [1, 2]). Появление этих работ вызвано потребностями современной биохимии и биофизики и в значительной степени связано с исследованиями структуры и функций биологических мембран. Все существующие сейчас методы анализа молекулярно-видового состава индивидуальных липидных фракций базируются на хроматографическом разделении последних. Несмотря на большие успехи, достигнутые хроматографией, такой подход к изучению состава фракций липидов нельзя назвать совершенным. Обычно в результате жидкостной хроматографии получают не индивидуальные соединения, а группы компонентов смеси, содержащих либо одинаковое (или близкое) число углеродных атомов, либо одинаковое число двойных связей. Таким образом, в случае ди- и триацильных липидов в каждой такой группе может находиться несколько соединений с различной комбинацией жирнокислотных остатков. К аналогичным результатам приводит газохроматографическое разделение; более того, поскольку ГЖХ сложных липидов требует высоких температур, нельзя исключить возможность их термической трансформации.

Как показали наши исследования, масс-спектрометрия позволяет охарактеризовать компоненты фракций глицеролипидов (определить их жирнокислотный состав), минуя стадию разделения. Основную информацию в этом отношении дает анализ метастабильных ионов. В настоящем сообщении возможность применения указанного метода для характеристики компонентов липидных фракций демонстрируется на наиболее сложном

Таблица 1

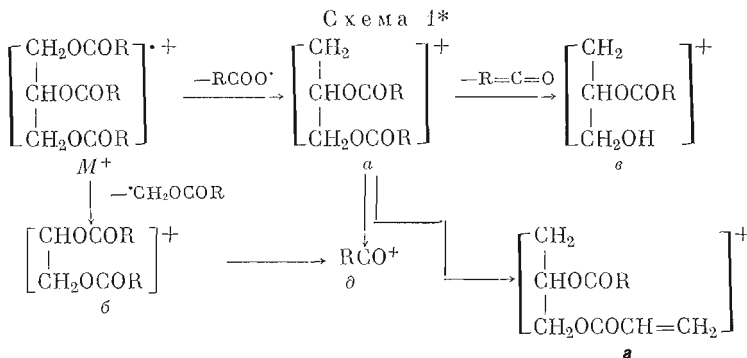
Жирнокислотный состав (%) исследованных триглицеридных фракций

Жирные кислоты	Источник получения		
	<i>Mycobacterium paraffinicum</i> *	<i>Actinomyces aureoverticillus</i> 1306 [3]	<i>Actinomyces streptomycini</i> 773 [4]
C _{12:0}	2	—	—
C _{13:0}	—	3	—
C _{14:0}	11	6	5
C _{15:0}	—	32	14
C _{16:0}	52	37	18
C _{16:1}	35	2	2
C _{17:0}	—	17	1
C _{18:0}	Следы	Следы	4
C _{18:1}	—	1	18
C _{18:2}	—	2	38
C _{18:3}	—	—	Следы

* Данные настоящей работы.

примере — триглицеридах *. Триглицериды в отличие от большинства других липидов содержат три жирнокислотных остатка, что допускает существование большого числа соединений с одинаковым количеством углеродных атомов.

В качестве объекта исследования мы избрали триглицериды микробного происхождения, различающиеся по типу и сложности жирнокислотного состава. Триглицериды были выделены из *Mycobacterium paraffinicum*, *Actinomyces aureoverticillus* 1306 [3] и *Actinomyces streptomycini* 773 [4]. Жирнокислотный состав липидов (по данным ГЖХ-масс-спектрометрии) приводится в табл. 1. Для выяснения некоторых особенностей фрагментации под электронным ударом молекулярных ионов триглицеридов использовали синтетический тристеарин.



* Для ионов а, в и г проводится одна из возможных изомерных структур.

Масс-спектрометрическое поведение триглицеридов изучено довольно подробно [5—7]. Здесь целесообразно указать лишь ионы, на которых мы основывались при характеристике компонентов триглицеридных фракций (схема 1). Пики молекулярных ионов в масс-спектрах триглицеридов имеют чрезвычайно низкую интенсивность. Одним из наиболее интенсивных является пик иона а, образующегося из молекулярного иона.

* Под термином «компонент триглицеридной фракции» в настоящем сообщении имеется в виду индивидуальное соединение или группа позиционных изомеров с одинаковым жирнокислотным составом.

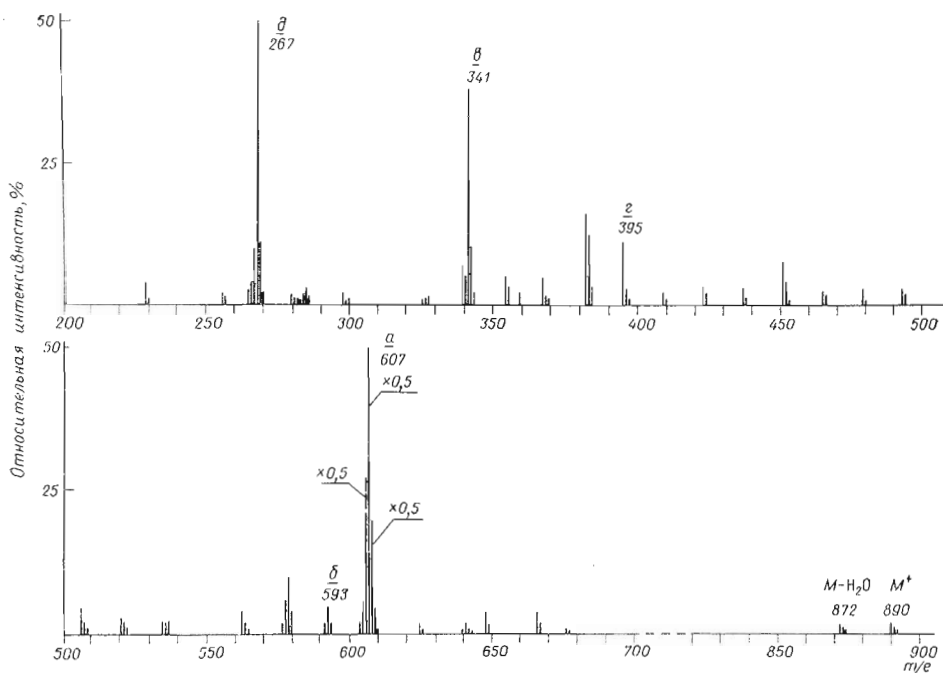


Рис. 1. Масс-спектр тристеарина

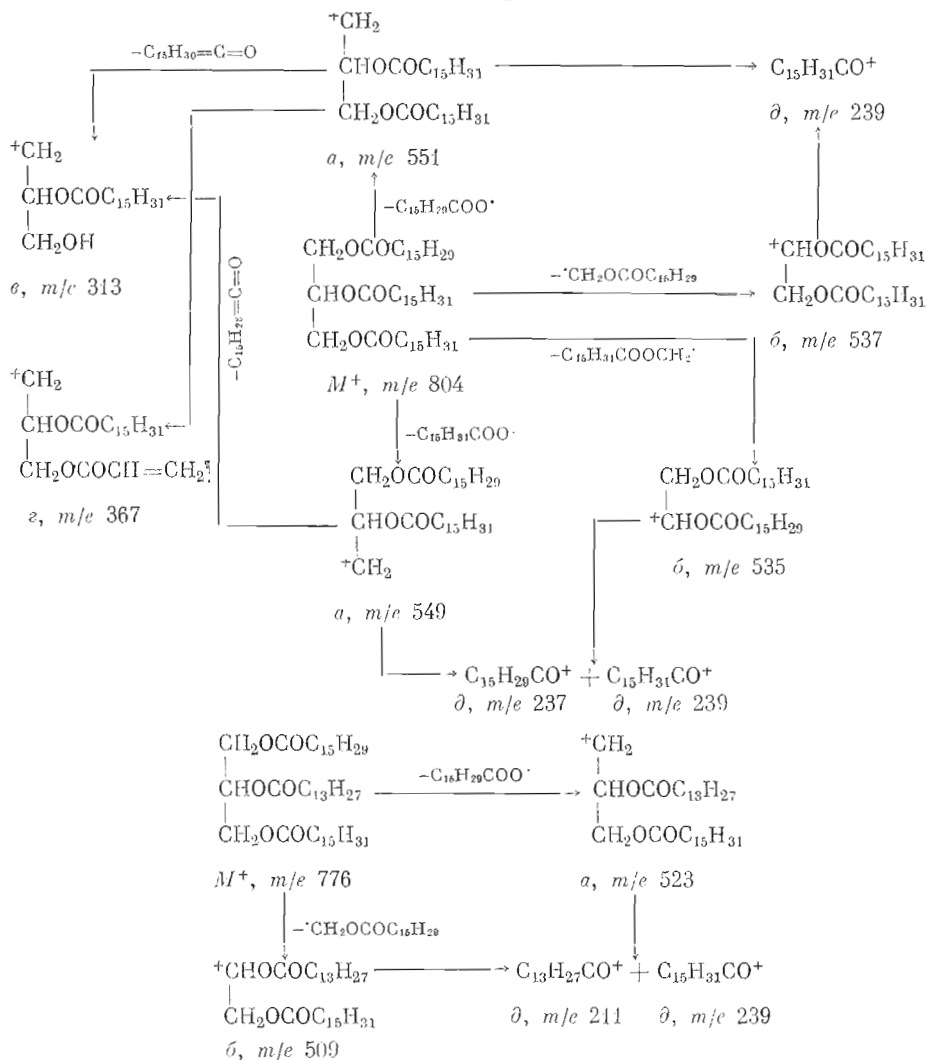
Пик иона a сопутствует пиком гомологичного фрагмента b ; интенсивность пика этого иона более чем в 20 раз ниже интенсивности пика иона a . Потеря ионом a молекулы жирного кетена приводит к одноацильному фрагменту v , а ступенчатая деградация одного из жирнокислотных остатков — к серии гомологичных ионов, среди которых наиболее интенсивен фрагмент z . Как ион a , так и ион b дают при распаде ацил-ионы δ . На рис. 1 приводится масс-спектр тристеарина, на котором отмечены пики вышеперечисленных ионов.

Масс-спектрометрическое определение жирнокислотного состава компонента триглицеридной фракции, как следует из схемы 1, принципиально может осуществляться следующим путем: сравнение массовых чисел молекулярного иона и фрагмента a (или b) позволяет установить природу отщепившегося ацильного остатка, два других жирнокислотных остатка характеризуются значениями m/e ацил-ионов δ . Однако для реализации этого пути в случае сложной смеси гомологов, масс-спектр которой содержит серии пиков гомологичных ионов M^+ , a , b и δ , необходимо найти индивидуальную последовательность фрагментации каждого молекулярного иона до ацил-ионов δ ; иными словами, выявить в масс-спектре смеси основные элементы масс-спектра каждого компонента. Такую информацию мы получили в результате анализа распада метастабильных ионов.

Из многих существующих способов анализа распада метастабильных ионов [8] наиболее широко используются два [9]: метод метастабильной дефокусировки (metastable defocusing, MD) и метод прямого анализа дочерних ионов (direct analysis of daughter ions, DADI), называемый также методом анализа масс ионов спектрометрией кинетических энергий (mass-analysed ion kinetic energy spectrometry, MIKES) [10]. Оба вида исследований осуществляют на приборах с двойной фокусировкой. Первым способом получают спектр заряженных продуктов распада метастабильных ионов в первой бесполевой области масс-спектрометра (между ионным источником и магнитным анализатором), что дает возможность провести регистрацию ионов-предшественников каждого исследуемого иона. Вто-

Схема 2*

Компоненты триглицеридной фракции *M. paraffinicum*



* На схемах 2 — 4 приводится одна из возможных изомерных структур компонентов триглицеридных фракций с указанным жирнокислотным составом.

рым способом (DADI) получают спектр продуктов распада метастабильных ионов во второй бесполовой области (между магнитным и электростатическим анализаторами), при этом регистрируют все фрагменты распада каждого из этих ионов. В настоящей работе применялись оба вышеописанных метода.

Анализ триглицеридных фракций включал следующие этапы: методом MD для каждого иона типа *a*, имеющего заметную интенсивность, определяли молекулярный ион-предшественник и, таким образом, идентифицировали один из жирнокислотных остатков; для определения двух других ацильных заместителей применяли метод DADI, причем за ион-предшественник ацильных ионов *δ* принимали, как правило, соответствующий фрагмент *б*. Последнее обосновано результатами измерения DADI-спектра тристеарина; относительная интенсивность пика стеароил-иона в спектре фрагментов иона *б* (*m/e* 593) более чем в 50 раз превосходит интенсив-

DADI- спектр триглицеридной фракции из *M. paraffinicum*

Ион-предшественник		Дочерний ион		
Тип иона	<i>m/e</i>	Тип иона	<i>m/e</i>	Интенсивность относительно иона-предшественника, 10 ⁻² %
<i>a</i>	551	<i>z</i>	367,2	1,3
		<i>в</i>	313,4	1,6
		<i>д</i>	239,5	4,2
<i>a</i>	549	<i>в</i>	313,0	5,3
		<i>д</i>	237,8	5,3
<i>б</i>	537	<i>д</i>	239,3	23
<i>б</i>	535	<i>д</i>	238,3	15
<i>и</i>	523	<i>д</i>	239,0	3,1
		<i>д</i>	211,7	2,1
<i>б</i>	509	<i>д</i>	239,3	20
		<i>д</i>	211,0	8

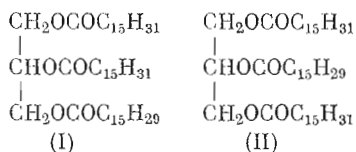
ность пика стеар оил-иона в спектре продуктов распада иона *a* (*m/e* 607) Отсюда следует, что при установлении происхождения ацил-ионов *д* вклад фрагмента *a* практически можно не учитывать.

Из трех исследованных нами смесей природных триглицеридов наиболее простой по составу была триглицеридная фракция из *M. paraffinicum* (табл. 1). Ее жирнокислотный набор включает всего лишь три кислоты: C_{14:0}, C_{16:0} и C_{16:1} (в гораздо меньшем количестве содержится также кислота C_{12:0}). В масс-спектре фракции присутствуют два пика молекулярных ионов: с *m/e* 804 и 776. Наиболее интенсивные пики (при *m/e* > 200) принадлежат трем ионам типа *a*: с *m/e* 551, 549 (548)* и 523. Методом MD было установлено, что ионы с *m/e* 551 и 549 (548) возникают из M⁺ с *m/e* 804, и, таким образом, первый из них образуется при элиминировании кислоты C_{16:1}, а второй — при элиминировании кислоты C_{16:0} (схема 2). Обе эти кислоты, следовательно, входят в состав одного из компонентов триглицеридной фракции.

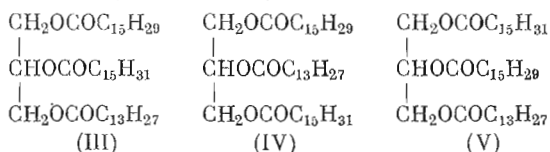
Указанным фрагментам типа *a* (*m/e* 551 и 549) отвечают ионы типа *б* с *m/e* 537 и 535. Анализ их распада методом DADI (см. табл. 2) показал, что фрагментация первого приводит к ацил-иону *д* с *m/e* 239, т. е. C₁₅H₃₁CO, а второго, вероятно, — к ацил-ионам с *m/e* 237 и 239, так как найденное массовое число ацил-иона имело промежуточное значение — 238,3. Из полученных данных вытекает, что рассматриваемый компонент триглицеридной фракции с молекулярным весом 804 содержит остатки жирных кислот C_{16:0}, C_{16:0} и C_{16:1}. Этот вывод подтверждается результатами анализа фрагментации ионов типа *a* с *m/e* 551 и 549. Распад первого приводит к ацил-иону *д* с *m/e* 239 (C₁₅H₃₁CO), к иону типа *в* с *m/e* 313, содержащему остаток кислоты C_{16:0}, и к иону типа *z* с *m/e* 367, содержащему тот же ацильный остаток. При распаде второго (*m/e* 549) образуется вышеуказанный фрагмент типа *в* с *m/e* 313 и, вероятно, ацил-ионы *д* с *m/e* 237 (C₁₅H₂₉CO) и 239 (C₁₅H₃₁CO) (найденно *m/e* 237,8). Сравнение массовых чисел молекулярного иона (*m/e* 804) и фрагментов типа *б* (*m/e* 537 и 535) показывает, что первичные кислородные функции глицеринового остатка связаны с остатками кислот C_{16:0} и C_{16:1}. Однако из этих данных нельзя делать вывод о полной структуре компонента, поскольку возможно существование двух позиционных изомеров — (I) и (II) — с вышеуказанным жирнокислотным составом и ион *б* с *m/e* 535 может возникать из молеку-

* Для ненасыщенных триглицеридов характерно образование наряду с ионами *a* и *д* ионов [a - 1]⁺ и [д - 1]⁺ [5, 6].

лярных ионов соединений (I) и (II), а пик *b* с *m/e* 537 — из молекулярного иона триглицерида (I).



Третий присутствующий в масс-спектре триглицеридной фракции ион типа *a* с *m/e* 523 возникает из молекулярного иона с *m/e* 776. Этот процесс, очевидно, происходит путем отщепления последним ацилоксильного радикала $\text{C}_{16:1}$. Дальнейший распад фрагмента *a* приводит к ацил-ионам *d* с *m/e* 239 ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}$) и 211 ($\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CO}$); те же ацил-ионы идентифицированы как продукты фрагментации соответствующего иона типа *b* с *m/e* 509. Таким образом, второй основной компонент триглицеридов *M. paraffinicum* содержит жирноацильные остатки $\text{C}_{16:1}$, $\text{C}_{16:0}$ и $\text{C}_{14:0}$, причем, исходя из структуры иона *b*, можно сделать вывод, что этот компонент имеет строение (III) либо (IV), но не (V).



Значительно более сложный набор компонентов имеет триглицеридная фракция липидов *Act. aureoverticillus* 1306, о чем можно предполагать уже по ее жирнокислотному составу (табл. 1). Поэтому определение пиков молекулярных ионов в соответствующей области масс-спектра без специального анализа могло бы оказаться ошибочным (см. рис. 2). В то же время достаточно очевидно наличие в спектре пяти пиков основных ионов типа *a* с *m/e* 509, 523, 537, 551 и 565. Для идентификации предшественников перечисленных фрагментов *a*, т. е. отвечающих им молекулярных ионов, применялся метод MD*. Этим методом установлено, что ион с *m/e* 509 образуется из M^+ с *m/e* 764, ион с *m/e* 523 — из M^+ с *m/e* 778, ион с *m/e* 537 — из M^+ с *m/e* 792, ион с *m/e* 551 — из M^+ с *m/e* 806 и ион с *m/e* 565 — из M^+ с *m/e* 820. Следовательно, фрагмент *a* с *m/e* 509 возникает в результате потери молекулярным ионом ацилоксильного радикала $\text{C}_{16:0}$. Соответствующий фрагмент типа *b* должен иметь *m/e* 495. Изучение распада последнего методом DADI показало, что он протекает с образованием четырех ацильных ионов *d*: с *m/e* 197 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CO}$), 211 ($\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CO}$), 225 ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{CO}$) и 239 ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}$). В составе иона *b* перечисленные ацильные остатки могут находиться только в комбинациях $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CO}$ — $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}$ и $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CO}$ — $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{CO}$. Следовательно, пик при *m/e* 764 отвечает молекулярным ионам двух триглицеридных компонентов с жирнокислотным составом $\text{C}_{16:0}$, $\text{C}_{16:0}$, $\text{C}_{13:0}$ и $\text{C}_{16:0}$, $\text{C}_{15:0}$, $\text{C}_{14:0}$. Ион типа *a* с *m/e* 523 образуется из молекулярного иона (*m/e* 778), очевидно, вследствие элиминирования ацилоксильного остатка $\text{C}_{16:0}$. Соответствующий ион *b* с *m/e* 509 при распаде дает ацил-ионы *d* с *m/e* 211 ($\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CO}$), 225 ($\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{CO}$) и 239 ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}$). Легко видеть, что в структуре указанного иона *b* жирноацильные остатки содержатся в сочетаниях $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CO}$ — $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}$ и $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{CO}$ — $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{CO}$, а компоненты триглицеридной фракции с молекулярным весом 778 должны иметь следующий жирнокислотный состав: $\text{C}_{16:0}$, $\text{C}_{16:0}$, $\text{C}_{14:0}$ и $\text{C}_{16:0}$, $\text{C}_{15:0}$, $\text{C}_{15:0}$. Аналогичным способом был определен жирнокислотный состав остальных компонентов с молекулярным весом 792, 806 и 820. Результаты анализа приводятся на схеме 3.

* Описано аналогичное применение MD для идентификации молекулярных ионов фосфатидилхолинов [11, 12].

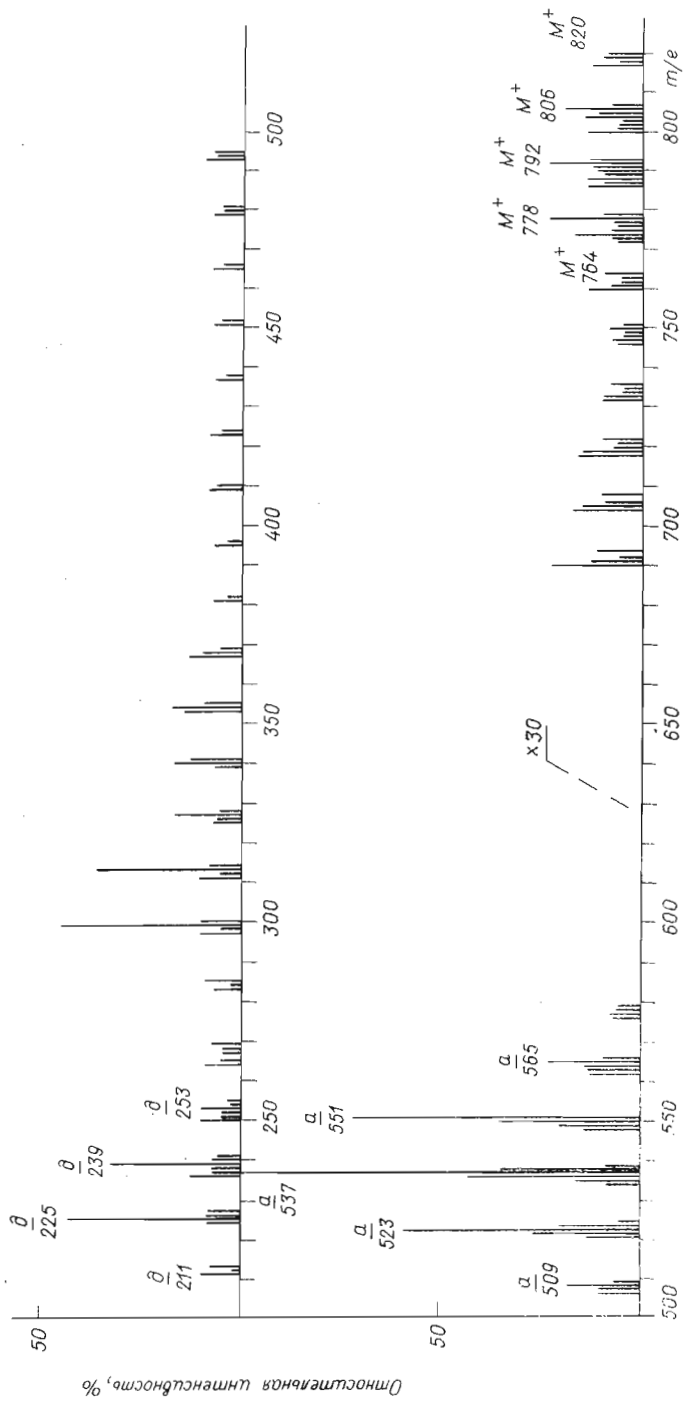
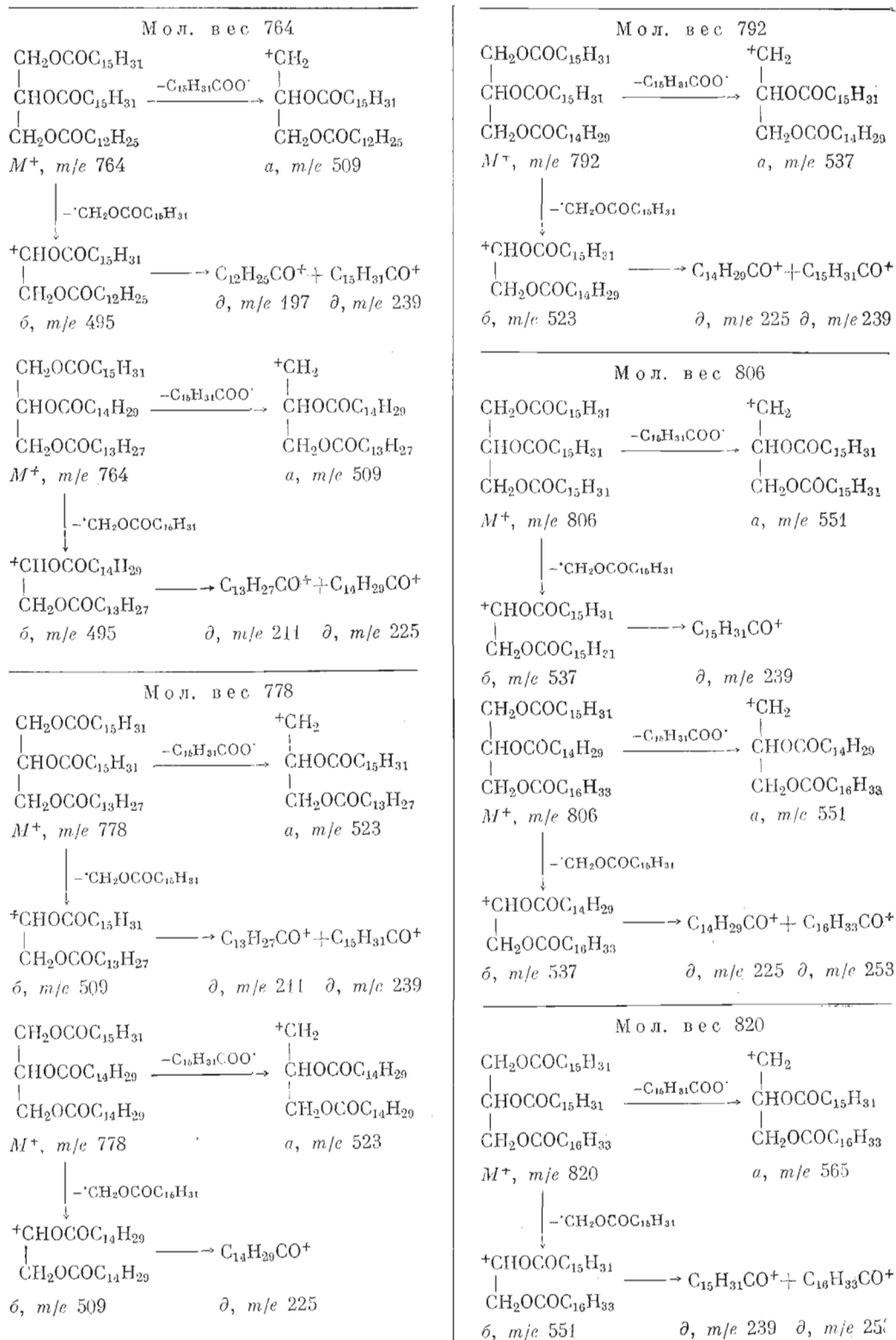


Рис. 2. Масс-спектр триглицеридной фракции из *Acetomyces aureovorticillus* 1306

Компоненты триглицеридной фракции *Act. aureoverticillus* 1306

Триглицеридная фракция из *Act. streptomycini* 773 отличается от рассмотренных выше триглицеридов высоким содержанием линолевой кислоты ($C_{18:2}$), и пики молекулярных ионов с m/e 880, 878 и 854, включающие остаток этой кислоты, обладают довольно высокой интенсивностью. По указанной причине нам удалось проследить путь фрагментации названных ионов, используя только метод DADI. Было установлено, что начальная стадия распада молекулярных ионов с m/e 880 и 878 приводит к одному фрагменту типа a с m/e 599, что говорит о потере первыми ацилосильных радикалов $C_{17}H_{33}COO\cdot$ и $C_{17}H_{31}COO\cdot$ соответственно. Справедливость такого вывода подтверждена при помощи MD. Молекулярный ион с m/e 880 помимо фрагмента a дает при распаде ион типа b с m/e 337, содержащий остаток кислоты $C_{18:2}$. Из иона a образуется только один ацил-ион d с m/e 263 ($C_{17}H_{31}CO$), откуда можно заключить, что компоненты триглицеридной фракции с молекулярным весом 880 и 878 содержат жирнокислотные остатки в комбинациях $C_{18:1}$, $C_{18:2}$, $C_{18:2}$ и $C_{18:2}$, $C_{18:2}$. Распад молекулярного иона с m/e 854 приводит к двум фрагментам типа a : с m/e 575 и 599. Ион с m/e 575 возникает при потере молекулярным ионом радикала $C_{17}H_{31}COO\cdot$, а ион с m/e 599 — в результате отщепления $C_{15}H_{31}COO\cdot$. В свою очередь первый из указанных фрагментов типа a дает при распаде два ацил-иона d — с m/e 239 ($C_{15}H_{31}CO$) и с m/e 263 ($C_{17}H_{31}CO$), второй — образует только один ацил-ион d — с m/e 263 ($C_{17}H_{31}CO$). Таким образом, молекулярный ион с m/e 854 отвечает триглицеридному компоненту с жирнокислотным составом $C_{16:0}$, $C_{18:2}$, $C_{18:2}$.

Ацильный состав остальных компонентов фракции, содержащих остатки насыщенных и моноеновых жирных кислот, определялся по вышеописанной общей методике, т. е. комбинацией методов MD и DADI. Полученные результаты анализа суммированы на схеме 4. Интересно, что ранее, при исследовании общего жирнокислотного состава триглицеридов *Act. streptomycini* 773, мы обнаружили нетипичные для высших актиномицетов жирные кислоты с 20, 22 и 24 углеродными атомами [4], представляющие собой минорные компоненты суммарных жирных кислот. В настоящей работе остаток кислоты $C_{20:1}$ удалось найти в составе одного из триглицеридных компонентов (см. схему 4).

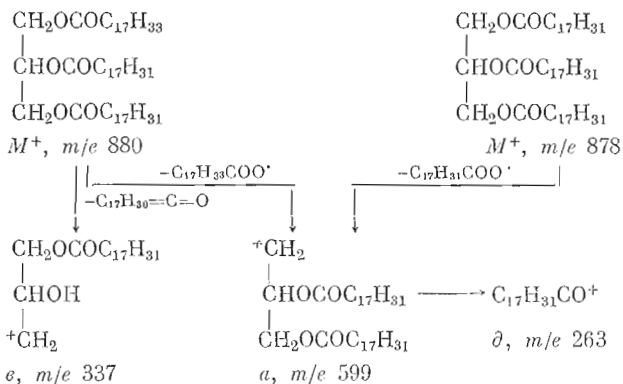
В заключение целесообразно остановиться на преимуществах и ограничениях описанного масс-спектрометрического метода характеристики компонентов триглицеридных фракций. Во-первых, очевидно, что основным преимуществом метода является отсутствие необходимости выделения индивидуальных компонентов и последующей их химической или enzymатической деградации, что обуславливает простоту и быстроту анализа. Во-вторых, метод позволяет различать компоненты, имеющие одинаковое число углеродных атомов, но разный жирнокислотный состав. В-третьих, для проведения анализа требуется весьма малое количество материала (~100 мкг).

Слабые стороны метода, по-видимому, следует считать явлением временным, так как они полностью связаны с разрешающей способностью и чувствительностью прибора. Так, на примере триглицеридов из *M. paraffinicum* можно было видеть, что при наличии в триглицеридном компоненте двух ацильных остатков с одинаковым числом углеродных атомов, но различающихся на 2 массовые единицы из-за ненасыщенности одного из них, для двух соответствующих ацильных ионов в DADI-спектре был получен один пик, отвечающий промежуточному значению m/e ацил-ионов. В приведенном конкретном примере это не вносило неопределенности в результаты структурного анализа, поскольку имелись другие доказательства для найденного жирнокислотного состава. Тем не менее в других случаях, когда основное различие компонентов триглицеридной фракции состоит не в количестве углеродных атомов, а в степени ненасыщенности (что характерно, например, для триглицеридов растительного происхождения), применение масс-спектрометрического метода при современных

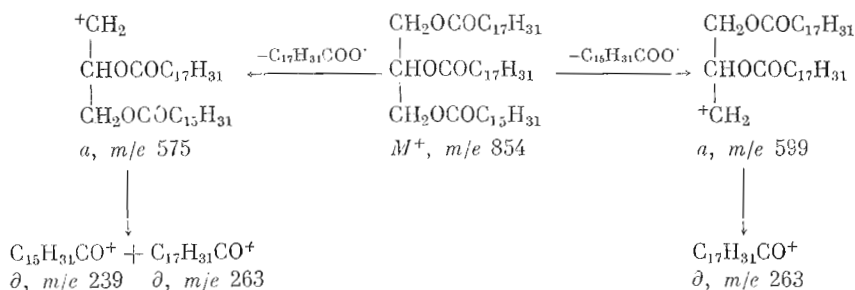
Схема 4

Компоненты триглицеридной фракции из *Act. streptomycini* 773

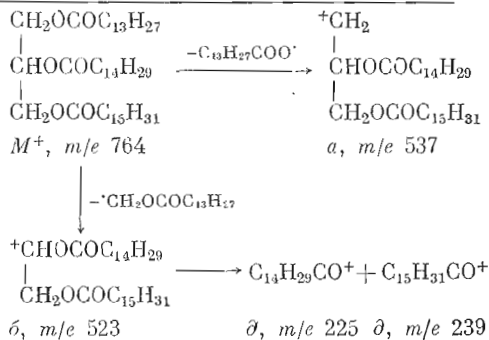
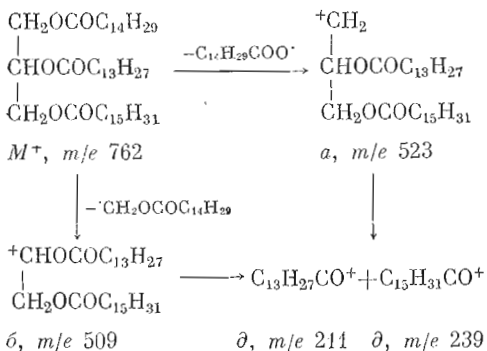
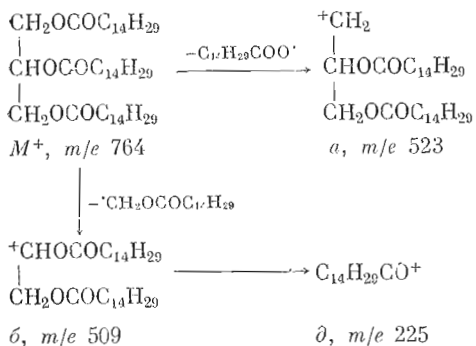
Мо л. вес 880 и 878



Мо л. вес 854



Мо л. вес 764



Мо л. вес 776

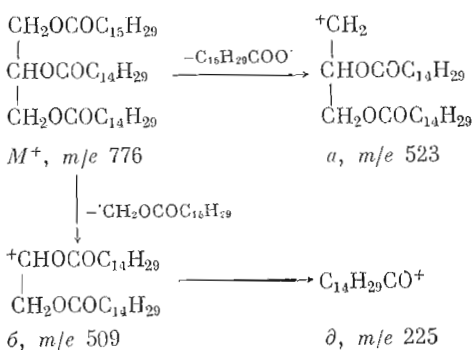
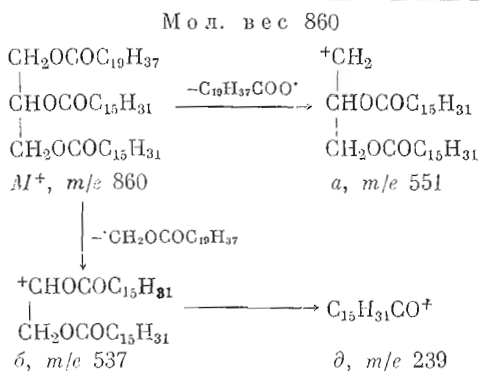
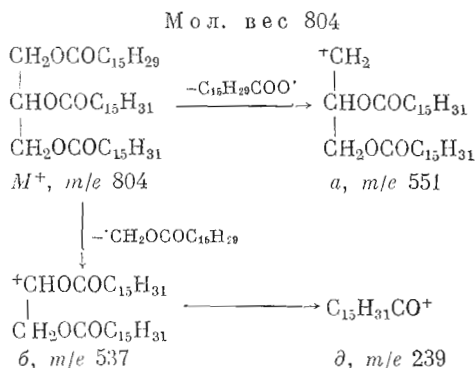
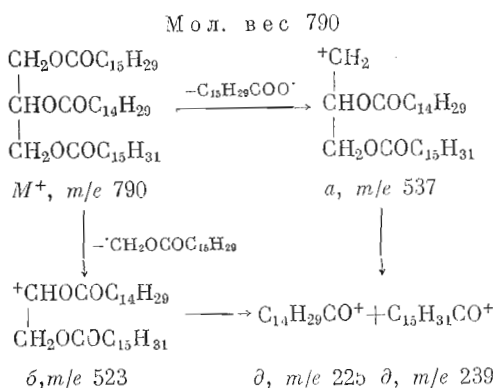
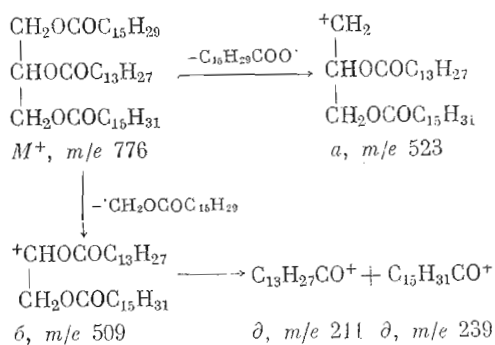


Схема 4 (продолжение)



возможностях серийных приборов едва ли будет успешным. Второе ограничение, связанное с чувствительностью масс-спектрометра, заключается в сложности анализа минорных компонентов триглицеридных фракций. Пики молекулярных ионов триглицеридов, как уже говорилось, имеют весьма низкую интенсивность и могут практически отсутствовать, если содержание того или иного компонента фракции окажется ниже определенного уровня.

Что касается локализации жирнокислотных остатков в молекулах отдельных триглицеридных компонентов, то описанный метод может дать лишь частичное решение этой проблемы (см. с. 7). Не исключено, что при решении вопроса, образуются ли те или иные осколочные ионы из одного молекулярного иона или из нескольких позиционных изомеров, можно основываться на относительной интенсивности их пиков, но для этого необходимо проведение детального исследования масс-спектров обширной серии синтетических стандартных триглицеридов.

Экспериментальная часть

Масс-спектры триглицеридов получали на масс-спектрометре СН-5 DF (с обратной геометрией, Varian MAT) при энергии ионизирующих электронов 70 эВ, температуре ионизационной камеры 250° и температуре испарения образца 150—200°.

DADI-спектры измерены при ускоряющем напряжении 3 кВ путем изменения напряжения на электростатическом анализаторе от величины E_0 до нуля. Значения m/e дочерних ионов вычисляли по формуле

$$M_1 = \frac{M_0}{E_0} E_1,$$

где M_0 — массовое число иона-предшественника; E_0 — исходное напряжение на электростатическом анализаторе, при котором регистрируется M_0 ; M_1 — массовое число дочернего иона; E_1 — напряжение на электростатическом анализаторе, при котором регистрируется M_1 .

Массовые числа (M) молекулярных ионов триглицеридов определяли методом MD, изменяя ускоряющее напряжение от 1 до 3 кВ. При этом значение m/e вычисляли по формуле

$$M = \frac{M_0}{V_0} V_1,$$

где M_0 — массовое число иона типа a ; V_0 — начальное значение ускоряющего напряжения; V_1 — величина ускоряющего напряжения, при котором регистрируется M . Величины E_0 , E_1 , V_0 и V_1 измеряли цифровым вольтметром.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuksis A. (1977) *J. Chromatogr., Biomed. Appl.*, 143, 3—30.
2. Aitzetmüller K. (1975) *J. Chromatogr.*, 113, 231—266.
3. Батраков С. Г., Придачина Н. Н., Кругляк Е. Б., Мартякова А. В., Бергельсон Л. Д. (1977) *Биоорг. химия*, 3, 920—929.
4. Батраков С. Г., Корницкая Е. Я., Саркисян Ш. Т., Бергельсон Л. Д. (1977) *Изв. АН СССР. Сер. биол.*, 226—234.
5. Lauer W. M., Aasen A. J., Graff G., Holman R. T. (1970) *Lipids*, 5, 861—868.
6. Aasen A. J., Lauer W. M., Holman R. T. (1970) *Lipids*, 5, 869—877.
7. Hites R. A. (1970) *Anal. Chem.*, 42, 1736—1740.
8. Cooks R. G., Beynon J. H., Caprioli R. M., Lester G. R. (1973) *Metastable Ions*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, London, New York.
9. Smith D. H., Djerassi C., Maurer K. H., Rapp U. (1974) *J. Amer. Chem. Soc.*, 96, 3482—3486.
10. Terwilliger D. T., Beynon J. H., Cooks R. G. (1974) *Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.*, 14, 15—27.
11. Klein R. A. (1971) *J. Lipid Res.*, 12, 628—634.
12. Klein R. A. (1972) *J. Lipid Res.*, 13, 672—679.

Поступила в редакцию
17.1.1978

CHARACTERIZATION OF THE MOLECULAR SPECIES OF NATURAL LIPIDS BY METASTABLE ION MASS SPECTRA. I. TRIGLYCERIDES

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

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

A mass spectrometric method for the molecular species analysis of natural triglycerides has been elaborated. In contrast to the currently used procedures, it requires no separation of the triglyceride fraction under study and is based on recognition of the individual fragmentation pattern of each component in the mass spectrum of the whole fraction. This is realized by analysis of metastable ions using metastable defocusing technique, as well as by direct analysis of daughter ions. The developed analytical approach allows to distinguish the isomers having different fatty acid compositions. Efficiency of the approach was demonstrated by the molecular species analysis of three microbial triglyceride fractions. The scope and limitations of the method are discussed.