〈解 説〉

環境中の化学物質に関するデータベースシステム および検索システムの開発

安原 昭 夫*,
Akio YASUHARA

溝 口 次 夫*,
Tsuguo MIZOGUCHI

1. はじめに

今日、科学技術に関係した情報は、膨大な量が日々生産されているが、有効に利用されないで埋もれていく量もまた増えている。特に環境分野のような境界領域においては情報源が多岐にわたっているため、情報が分散してしまい、研究を効率的に進める上で大きな障害となっている。文献情報等についてのデータベースおよび検索システムはすでに各種のものが開発され実用化されているが、化学物質という観点から各種のデータを取り入れた大規模データベースシステムは、現在 Chemical Information System (CIS) 以外に適当なものは見当たらない^{1,2)}。このような現状を踏まえて、我国においても科学技術に関する研究をより効果的に推進させるために、これらの多岐にわたる各種の情報を体系的に収集、整理して迅速かつ容易に検索できるデータベースシステムの実現が望まれている。科学技術庁において、1981年から5ヶ年計画で「ネットワーク共用による化合物情報等の利用高度化に関する研究」が始まっている。そこでは各省庁の参加の下で、化学物質に関するデータベースをそれぞれの専門分野ごとに構築し、ホストコンピュータを介して、ユーザーが手軽に利用できる共用ネットワークシステムの完成を目的としている。研究は緒についたばかりであるが、その概要を図1に示した。内容は大きく2つに分けられ、ネットワーク共用分科会は、各データベースをオンラインで結び、ネットワーク共用を実現するための通信技術や情報管理技術の開発を受け持っている。一方、化合物データベース分科会では、10種類のデータベースの構築と検索システムの開発を目ざしている。完成した暁には、端末から電話回線を利用して

特定の化学物質の各種のデータが入手できるだけでなく、未知物質の同定も可能となる。この分科会の中で、化合物辞書データベースは他のデータベースとは異った立場にあり、各々のデータベース中の化合物を共通の番号で相互に関連づけたり、構造式を表示する役目を荷っている。著者らはこのプロジェクト研究の中の環境データベース作業分科会を担当している。その内容は環境化学物質データベースシステムとマストロデータベースシステムの設計であり、検索システムも含めて以下にそれらの概要を紹介する。なお、本サブシステムは国立公害研究所のコンピュータをホストとして地方公害研究所をネットワークで結ぶオンラインシステムとしての利用も可能である。

2. 環境化学物質データベースシステム

このデータベースシステムは環境中に存在する無数の化学物質の中で有害と思われるものを選び出して、物性、分析法、環境中での測定値、毒性などの情報を整理し、多くのユーザーに供することを目的としている。当面は対象化学物質として、環境庁が作成したブライオリティリストに収録されている約2,000余りの化学物質に限定しているが、採来、各機関からデータの提供が行なわれるようになれば、それらも収納していく予定である。現在、データが入力されている化学物質の数は約400余りにすぎない。入力データの内容について以下に説明する。

(1)物質同定番号

4種類あり、このシステム自体の整理番号（入力順）、ブライオリティリストの分類番号、国際的に共通なCAS登録番号、それに科学技術庁のオ

* 国立公害研究所計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16-2, Division of Chemistry and Physics, National Institute for Environmental Studies, 16-2, Onogawa, Yatabe-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki 305 Japan

図1 研究推進体制

ンラインネットワークシステムが定成した時点でシステムを共用するために付けられる全体システム物質番号。

(ロ)物質名

和名（3種類まで）と英名（2種類まで）が登録されている。

(ハ)化学式等

化学式、分子量、示性式および構造情報の4種類が入力されている。構造式については、図1の中の日本語辞書データベースから出力される予定であるので、それを利用する。

(ニ)物性データ

比重、沸点、融点、溶解度、分解性、濃縮性を数値情報として登録。

(ホ)環境媒体と分析法

大気、水、土壌、底質、人体（臓器名等を表示）、動物（名称を明記）、植物（名称を明記）を対象とした場合の分析法を入力。ただしすべての媒体についてデータが入力されているわけではない。分析法には、前処理法、測定機器、測定条件、使用器具と試薬、検出限界、コメント、文献等が含ま

れている。

(ヘ)工業情報

用途、生産量、使用量、現存量、商品名等が入力されている。

(ト)測定結果

大気、水、底質、生物試料についての分析結果を入力。その内訳は測定年度、試料の詳細、試料数、測定値(測定回数、平均値、最高値、最低値)、検出限界値、コメントである。

これらの内容は現在、国立公害研究所の大型電算機の磁気ディスク内に格納されており、オンラインで随時、検索できるようになっている。検索システムは大型電算機もっている既存のソフトウェアのひとつをそのまま利用している。次に検索で使用できるキーワードを記載する。(1)整理番号 (2)分類番号 (3)物質名(和名および英名) (4)分子量 (5)構造情報(現在のところ、ハロゲン化合物、芳香族化合物、脂肪族炭化水素、メチル基を有する化合物、含窒素化合物、含イオウ化合物、含酸素化合物の7種類に分類) (6)溶解度 (7)分解性 (8)用途 (9)環境媒体 (10)抽出法 (11)前処理法 (12)測定方法 (13)測定条件 (14)分析法の原典 (15)分

析法の開発者とその所属機関。

検索は端末機より会話方式で、上述のキーワードを順次入力することにより、相当する化学物質の数がディスプレイ上に表示される。適当な段階で必要な情報を指示すると、データの内容が出力される。以下に検索例を示す。

〔例1〕 クメン(和名)という化学物質に関する全情報を知りたい場合、キーワードとして「ワメイ:クメン」と入力すると、ディスプレイ上に1件あることが表示される。全内容を出力するように指示すると、図2のような情報が出力された。

〔例2〕 ガスクロマトグラフ(検出器, ECD)で環境試料を分析したところ、強いピークが観測され、マススペクトルより分子量362で多数の塩素原子を含むことがわかったので、おそらく農薬であろうと予想された。そこでキーワードとしてまず「ブンシリョウ:362-374」を入力し、次に構造情報のキーワード「フラグメント:ハロゲン」を入力し、最後に用途のキーワードとして「ヨウト:ノウヤク」を入力すると、ディスプレイ上に該当する物質が1件存在すると表示された。化合物名(和名)を指示することにより、この物質がアルドリノであることがわかった。

出力例の詳細は文献⁹⁾を参照されたい。

このシステムではデータベース中の文字列あるいはレンジを検索しているので、キーワードをうまく選ばないと、該当件数が多くなってしまう。そのような場合には複数のキーワードを結合させて、該当件数を少なくすることが大切である。例えば、キーワードとして“液々抽出”を選ぶと該当件数は266件、また“メチル基”(構造情報)を選ぶと、183件が検索されてくることになる、さらに別のキーワードを結合させないと実用的ではない。

3. マススペクトル検索システム

環境中に存在する微量の有機物質を同定する有力な手段のひとつにガスクロマトグラフィー質量分析法がある。マススペクトルは物質に固有のパターンを示すため、物質の指紋としての役割をはたしている。マススペクトルが物質の構造を反映していることは確かであるが、理論的にフラグメンテーションを解析できる場合はそれほど多くなく、しかも十分な経験を有する研究者に限られているのが現状である。普通の人がマススペクトルから物質を同定するには、測定したマススペクトルをデータ集の標準スペクトルと比較するのが一般的である。この場合、標準スペクトルがどれだけ豊富に収積されているかという点が重要である。いくつかの機関で、以前からマススペクトルの収集が続

けられており、すでに数万に及ぶデータがまとめられている^{4b)}。ただ収集されたマススペクトルの信頼性については必ずしも満足できるものではない。膨大な数のマススペクトルをデータ集の形で出版することはいろいろな点で困難になりつつあり、今後は磁気テープの形でユーザーに供給されると予想される。また測定された未知スペクトルが混合スペクトルであったり、分子量や構造の情報が得られない場合には、同定がひじょうに困難になる。これらの点に対処するにはコンピュータによる検索が威力を発揮する。複雑なパターンを比較する事が必要なので、高度なソフトウェアの開発が重要になってくる。すでにいくつかの検索手法が提案され、実用に供されているものもある。PEAK 法⁹⁾は Heller によって開発された手法で、会話形式で未知スペクトルのピークを1本ずつ入力していくものである。ピークが入力されるたびに、該当するレファレンススペクトルの数が表示され、少数のレファレンススペクトルにしぼられた時、物質名を出力させる。この手法は従来の文字情報の検索と同じ概念の応用であるため、マススペクトルをパターンとして把握していないし、時間がかかる。また検索されてきたスペクトルと未知スペクトルの一致している程度を表現できない欠点がある。

Similarity Index 法⁷⁾は Biemann らによって開発された手法でマススペクトルを14マス単位毎に区切って、その中で強度の大きなピークを2本選んで縮小スペクトルを作製し、次式に従ってSI値(Similarity Index)を求める。両者が完全に一致すればSI値は1.00となるので、高いSI値を与えるレファレンスが求める化合物である可能性が大きい。

$$SI = \frac{\sum w \langle I_j^U / I_j^R \rangle / \sum w}{1 + \frac{\sum_k I_k^U + \sum_k I_k^R}{\sum_i I_i^U + \sum_i I_i^R}} \quad (1)$$

ただし

$$w=1.0 \quad I < 1.0\%$$

$$w=4.0 \quad 1.0 \leq I \leq 10.0\%$$

$$w=12.0 \quad I > 10.0\%$$

ここで I はピーク強度、 w は重み。添字の U, R, i, j, k はサンプルスペクトル、レファレンススペクトル、全ピーク、一致したピーク、一致しないピークを表わしている。この方法はかなり良い結果を示し、多くのユーザーに利用されている。しかしスペクトルの質が低い場合や塩素などを含む化合物で同位体ピークが多く現われる場合には、検索結果の信頼性が低下するし、

```

ORION 03-03
ENTER YOUR REQUEST
1/ FIND ワメイ:クメン
* 1 1/ ワメイ:クメン
2/
2/ FIND ワメイ:クメン
* 1 2/ ワメイ:クメン
3/ DISPLAY=2 ALL FOR ALL

ITEM 1

セイリハ"ンコ"ウ 017
フ"ンルイハ"ンコ"ウ 8062.00
CAS.REG.NO 98-82-8

フ"ツツツ"ワメイ イソフ°ロヒ°ルハ"ンセン
クメン
エイメイ ISOPROPYL BENZEN
CUMENE

カカ"クシキ C9H12
フ"ンシリヨウ 120.1
シセイシキ C6H5-CH(CH3)2
フラク"メント ホウコウソ"ク,メチルキ

ヒシ"ユウ 0.8620 (20/4)
フツテン 152. - 153. C
ユウテン -96. C
ヨウカイセイ ミス" フヨウ
アルコール イヨウ
エーテル イヨウ
フ"ンカイセイ 0
ノウシュクセイ -
ヨウト ユウキコ"ウセイ(セキタンサン,アセトン ノ セイソ"ウ),コウクウカ"ソリン ニ コンヨウカザンカフ"リ

カンキヨウハ"イタイ スイシツ
チユウシュツ ヲツト"スハ°ース
ソクテイ GC-FID
ケンシュツケン"ンカイ 10. ML
5. ML 2. UG/L
カンキヨウハ"イタイ テイシツ
チユウシュツ ヲツト"スハ°ース
ソクテイ GC-FID
ケンシュツケン"ンカイ 5. G
5. ML 0.004 G/G
ソクテイシ"ヨウケン 25% 1,2,3-TRIS (CYANO ETHOXY) PROPANE SHIMARITE (80-100 MESH), 3M
120 C

シュツテン 52キント"ホウコクシヨ
ショソ"ク オカヤマケン カンキヨウホケンセンター
カイハツシヤ オキ"ノ フスオ ホカ
ソクテイケツカ 52キント"スイシツ 0 /3 (0.2E-2
52キント"テイシツ 0 /3 (0.4E-2

```

図2 和名による検索例

質量分析計の違いやイオン源の状況によって結果が変動する場合も多い。それは検索結果がひとつのパラメーター、SI値のみで規定されるためである。

PBM (Probability Based Matching) 法⁸⁾は McLafferty らによって開発された検索手法で、レファレンススペクトルによる逆検索を基本とし、ピークが出現する確率(質量数と強度について)の概念を

取り入れている。つまり出現確率の高いピークは同定において価値が低く、確率の低いピークが重要である。さらにピークの強度は一般的に変動しやすいことが知られているが、強度の大きなピークの変動は、小さな強度のピークの変動よりずっと小さい。この観察により、PBM法ではピーク強度の許容変動巾がピーク強度の値によって数段階に分けられている(Windowの

概念)。次式によって、同定の結果の確からしさが計算される。

$$K = \sum_i^k (U_i^R + A_i^R + W_i - D) - W_i$$

$$C\% = \frac{\sum_i^h 2^{A_i^S} + \sum_i^{k'} (2^{A_i^S} - 2^{A_i^R})}{\sum_i^j 2^{A_i^S}}$$

ここで K はサンプルスペクトルがレファレンススペクトルであることの確からしさを、 $C\%$ はそのレファレンススペクトル以外のスペクトルの混ざり具合を意味する。 U , A , W , D は各々, m/z にピークが出現する確率に係る値, ピーク強度の累積出現頻度に係る値, Window 因子, 希釈因子のことである。添字の U , R , h , k , k' は各々, サンプルスペクトル, レファレンススペクトル, レファレンススペクトルにないピーク, 一致したピーク, 許容幅以上の強度をもつピークを表わしている。この PBM 法は未知スペクトル中にレファレンススペクトルが含まれているかどうかを調べるものであるから, 混合スペクトルの場合でも副成分が微量の時には同定が可能である。

今まで述べてきた方法は, 未知スペクトルをレファレンススペクトルの各々と比較していくのであるから, レファレンススペクトルの数が増えれば, 検索にはかなりの時間が必要となってくる。時間を短縮するには, レファレンススペクトルの数を大きくへらすか, 適当なフィルター (以下プリサーチと呼ぶ) をかけねばならない。環境中で検出される化学物質は膨大な数にのぼると予想されるので, レファレンススペクトルの数をへらすことは目的と合わない。またプリサーチについて十分な考慮を払った検索手法は今まで報告されていない。さらに環境試料中には多種類で微量の成分が含まれているため, GC/MS でも質の低いスペクトルや混合スペクトルしか得られない場合もあり, これらのスペクトルに対しては新しい検索手法が必要となる。マススペクトルの測定から同定までの作業を省力化し, かつルーチン化することも重要であり, 今後 GC/MS のミニコンピューターと大型電算機をオンラインで結んで検索することが望まれる。これらの点を考慮して著者らは新しい検索手法とオンラインシステムの開発に成功したので, 次にその概要を紹介する。

NIES-MSLS (National Institute for Environmental Studies-Mass Spectral Library Search) システムと呼ぶこのシステムでは, 質の低いスペクトルや混合スペクトルに対しても精度よく検索を行なうことができ, オフラインあるいは質量分析計のミニコ

ンピューターとのオンラインでも実行できる。検索手法はプリサーチとメインサーチから成っており, 検索速度と信頼性は十分に実用的である^{9,10)}。検索にかけるスペクトルのことを以下, 未知スペクトルと呼ぶが, この未知スペクトルが単一スペクトルの場合と混合スペクトルの場合が考えられ, 混合スペクトルの場合には主成分と副成分が同定されるようになっている。プリサーチでは, 不合理なレファレンススペクトルを除去していき, メインサーチにかけるスペクトル数を出来るだけ少なくしている。プリサーチは次に説明する 7 段階から構成されており, 順番に実施されていく。

(1) 未知スペクトルの最大質量ピークとベースピークから, 検索を行なうべき分子量範囲を決定する。ただし, パラメーターの入力により, ユーザーの希望する分子量範囲を指定することもできる。

(2) 未知スペクトル中の最大質量ピークの質量数より大きい質量数に一定強度以上のピークを有するレファレンススペクトルを除外する。

(3) 未知スペクトルとレファレンススペクトルのベースピークが一致していなければならない。

(4) レファレンススペクトルで分子イオンが出現している場合は, 未知スペクトル中にも同一質量数にピークが存在しなければならない。

(5) 分子量より 4 質量単位低い質量数から 11 質量単位低い質量数の範囲に, 未知スペクトルは強度 5% 以上のピークを有してはならない。この条件は塩素, 臭素, イオウ, ケイ素原子のいずれも含まない化合物のレファレンススペクトルに対して適用される。混合スペクトルはこのチェックを受けないで次の(6)のステップに進む。

(6) レファレンススペクトルにおいて, 分子イオンから偶数質量のフラグメントが脱離したイオンで強度 20% 以上のピークは未知スペクトル中にも必ず存在しなければならない。これは主として転位イオンピークや逆 Diels-Alder 反応によるイオンのピークの有無をチェックする目的で設定されている。例えば, 次のような場合である。

アミン類など含窒素化合物では十分に機能しない場合もある。

(7)塩素, 臭素, イオウ, ケイ素原子のいずれかひとつでも含むレファレンススペクトルが最高質量部分に2質量単位おきの同位体パターンを示している場合には, 未知スペクトルも同じパターンを示さなければならない。

以上のプリサーチにより, 約3万あまりのレファレンススペクトルがわずかの数にしばられる。その時の様子を表1に示す。

プリサーチを通過したレファレンススペクトルが次のメインサーチにかけられる。メインサーチでは, 未知スペクトルがあるレファレンススペクトルであることの確からしさを算出するものである。次式によって2種類のパラメーターが計算される。

$$KS = \sum_j^k (U_j^R + A_j^R) / \sum_i^{15} (U_i^R + A_i^R)$$

$$PC = \left\{ \sum_j^h I_j^U + \sum_j^{k'} (I_j^U - \alpha_j I_j^R \rho \min) \right\} / \sum_j^{h+k} I_j^U;$$

$$\rho = I^U / I^R$$

ここで, KS は未知スペクトルがレファレンススペクトルであることの確からしさ(信頼度), PC は未知スペクトル中における, レファレンススペクトル以外のスペクトルの混入の程度(不純度)を意味する。それ以外の記号はPBM法の場合と同じ内容を意味する。ただし, α はピーク強度の許容変動幅を決める経験的パラメーターである。

このメインサーチではレファレンススペクトル中の15本のピークだけが使用される。その際, 選ばれる15本のピークはKSORT(後述)が15までのピークである。オリジナルピーク数が15本以下の場合には全ピークが選ばれる。メインサーチの基本的な考え方はPBM法に類似した部分もあるが, 混合スペクトルの検索をしやすいするために, Windowの考え方を PC の算出に取り入れ, KS の計算では除いている。つまりPBM法ではピーク強度の変動が信頼度と不純度に直接, 反映するが, NIES法では不純度にはきいてくるが, 信頼度には何の影響も与えない。ただ, 類似したレファレンススペクトルが多くある場合には, この手法だけでは正解が求まりにくく, 捕捉的に計算されたSI値(前述)を参考にして判断する。混合スペクトルでは PC 値が高くなるので, 逆に検索結果で KS , PC 値が共に高い値を示していれば, 混合スペクトルである可能性を考慮しなければならない。

混合スペクトルにおいて, 第2成分(副成分)を同定するためには次のように行なう。まず, 次式に従っ

表-1 NIES-MSLS システムにおいて, プリサーチの各ステップを通過したレファレンススペクトル数

化 合 物	プリサーチにおけるステップ					
	第1	第2	第3	第5	第6	第7
ドコサン	32597	26337	877	327	248	248
2-メチルナフタレン	17399	3458	32	18	18	12
ミルセン	20501	6788	102	27	26	26
3-メチルブタノール	5224	649	39	33	33	33
メントール	18462	4699	88	35	27	27
酸化メシチル	12767	2366	49	32	32	31
吉 草 酸	9977	1640	12	4	4	4
カブロン酸	13269	2868	18	8	7	7
フェニル酢酸	18428	4685	117	52	52	49
酪酸エチル	17265	4485	129	59	59	59
ステアリン酸エチル	9527	3094	21	16	16	16
酢酸ベンジル	19091	5068	27	13	13	13
安息香酸ブチル	21436	7856	48	10	10	8
アニリン	11268	1611	12	6	6	6
インドール	15357	2485	20	9	9	9
キノリン	16641	2988	17	10	10	9

注) これは今回報告したシステムの前のシステムによる結果であるため, プリサーチの第4ステップは含まれていない。またこの時のレファレンススペクトルの総数は33898であった。

て, I_j^U を求め, 次に最大の I_j^D 値を1000として規格化を行ない, 差スペクトルを求める。

$$I_j^D = I_j^D - \beta \cdot I_j^R$$

ここで β は第1成分(主成分)の混入割合で, ユーザーが指定してもよいが, 普通はコンピューターが自動的に設定する。 β の算出法は次の2種類のいずれかによる。(1)レファレンススペクトルと未知スペクトルから, 最小自乗法により求める。(2)前述の $\rho \min$ を β の値とする。いずれの場合も $0.5 \leq \beta \leq 1.5$ 。求められた差スペクトルを前と同様のプリサーチ, メインサーチにかけて第2成分を同定する。第1成分, 第2成分を別々に同定することもできるし, 同時に同定することもできる。差スペクトルの計算では, レファレンススペクトル中のオリジナルピーク(最大100本まで)がすべて使用される。

未知スペクトルのデータ入力はカードによるバッチ方式あるいは電話回線を介しての端末機によるTSS方式で行なわれる。現在使用中の大型電算機(HITAC M-180)における検索速度は, 未知スペクトルの内容によって若干異なるが, 10ケの未知スペクトルについて約1分足らずであり, 実用的には十分である。

次にこのNIES-MSLSシステムによる検索結果について述べる。単一スペクトルの場合, 正解率は約80%

程度であり、不正解の場合の約半数はレファレンススペクトルの異常によるものであった。残りの不正解については、類似スペクトルが多いために、検索で上位にランクされなかったためである。これについては現在、手法の改良を進めているので、近い中にかんりの程度まで改善される。混合スペクトルの場合、第1成分、第2成分ともに正解の割合は約50%程度であった。不正解の原因のかんりの部分は、単一スペクトルの場合と同様、レファレンススペクトルが不良であることによる。混合スペクトルでは、第2成分の検索に限界のあることがわかった。まとめてみると次のような場合に検索が困難になる。(1)第1成分と第2成分のマススペクトルがきわめてよく似ている場合。(2)第2成分の混入割合がひじょうに小さい場合。いずれの場合も、求められた差スペクトルが、本来示すはずの第2成分のスペクトルパターンとはかなり異なってしまう。

4. マススペクトルデータベースシステム

次に NIES-MSLS システムのためのデータベースについて述べる。データの更新が容易に行なえるようにとの観点から、VSAM ファイル(仮想記憶アクセス法)を用いて、スペクトルデータファイルと化合物名ファイルを作製した。さらにこのファイルのインバーテッドファイルである分子量ファイルも作られている。データの内容は次のとおりである。ここで*印の付いた項目はコンピューターが入力データから計算してくれる付加情報であるので、*印のない項目のみを入力する。

- (1) レコードキー*
6 バイトからなる16進12桁の化合物認識番号で、分子式から一義的に決められる。
- (2) 化合物名称
正式名、慣用名、略号など複数個の名称が、全体で200文字以内で入力。
- (3) 分子式
水素からウランウムまでの、同位体を含む全元素記号が使用可能。
- (4) CAS 登録番号
既存物質については Chemical Abstracts Index で調べ、新物質については“U”を入力しておき、CAS に登録された時点で番号を入力する。また置換位置の確定していない物質のスペクトルでは、“U”を入力する。
- (5) 分子量*
分子式から整数分子量と精密分子量を計算する。
- (6) 保持指標

GC における保持指標が5種類まで入力できる。不明の場合は“U”を入力。

- (7) コメント
測定機種、測定機関、特記事項などを入力する。
- (8) スペクトルデータ
ピークの質量数と相対強度(ベースピークを1000として規格化した値)。相対強度10以上のピークを対象として、800本まで入力できるが、データベースには最大100本までのピークが登録される。100本のピークの選択は後述の KSORT によって決められる。ベースピークを含まないスペクトルデータは受け付けない。
- (9) U 値*
ある質量数にピークが出現する確率から計算される値。
- (10) A 値*
ピークがある相対強度を有する確率(累積出現頻度)から計算される値。
- (11) KSORT*
各ピークについて $K = U + A + C$ で、 K 値を計算して、 K 値の大きな順に並べた時の順位。ここで C は特異な定数で、ベースピーク、分子イオン、転位ピーク、中性欠損ピークには100、強度20以上のピークには30、それ以外のピークには0とする。
- (12) $K15^*$
KSORT が15のピークと同じ K 値をもつピークの中の最大 KSORT 値 (≤ 100)。
- (13) NPK2*
強度20以上のピーク本数。
- (14) NPK*
全ピーク本数。
- (15) BP*
ベースピークの質量数。3本以上ある時は高質量側から2本をとる。
- (16) MME*
各化合物に許容される最大質量数で、次式で計算される。 $MME = \text{分子量} + (\text{塩素原子の数}) \times 2 + (\text{臭素原子の数}) \times 2 + (\text{ケイ素原子の数}) + (\text{イオウ原子の数}) + 3$ 。
- (17) ISNM*
分子中の塩素、臭素、ケイ素、イオウの原子数。
- (18) NIS*
Cl, Br, Si, S を含む化合物で、最大質量部分に2質量単位おきの同位体ピークが現われている場合、その本数。
- (19) ISOTOP*
NIS が0以外の時、同位体ピークの最大質量

- (20) ISOPK*
最大強度の同位体ピークの強度を1.0とした時の同位体ピークの強度比(最大5本まで)。
- (21) NEO*
相対強度200以上で、分子量から偶数質量をさし引いた質量数のピーク本数。
- (22) EVODM*
NEOで取り上げたピークの m/z 値(最大10本)。
- (23) EVODI*
EVODMに対応する相対強度
- (24) ILIM*
分子最51以上で、かつH, C, N, O, F, Si, P, S, Cl, Br, I以外の元素を含まない化合物の場合はILIM=MME-12, その他の場合は0。
- (25) MOLION*
相対強度50以上の分子イオン(同位体ピークを含む時はその最大強度のピーク)が観察される場合はその m/z 値。それ以外は0。

このデータベースの更新はTSS端末から会話方式で行なわれ、データの追加、削除、一部修正が実行される。修正できる項目は人力データのすべての項目であり、スペクトルデータの場合はピークの追加、削除、一部修正、全ピークの修正(置換)ができる。さらにデータベースの内容を自由に検索、出力できる。検索に使えるキーワードは、レコードキー、化合物名、分子量、分子式、CAS登録番号である。これらのキーワードによる出力例は報告書³⁾を参照されたい。

データベースを構築する際、考慮しなければならない点がいくつかある。今回のデータベースに入力したデータはEPA/NIHのオリジナルデータ(約38,000スペクトルが収録された磁気テープをリース契約で借用)と国立公害研究所で測定した標準スペクトル(約300件)であるが、膨大なメモリーが必要であった。今後さらにデータが増加していくことを考えると、この種のデータベースを各研究機関が所有することはかなりの困難を伴うと予想され、国家的な事業として行なわれることが望ましい。もうひとつの問題点として、この種のデータベースを公共の利用に供するためには、登録データが自前のものでなければならず、現在の我国ではこの点で他国よりかなり遅れているように思われる。さらにマススペクトルの質を評価する手法が早急に確立される必要がある。

5. おわりに

ここでは著者らが開発してきた2種類のデータベースと検索システムについて紹介してきた。これらのシステムが実用に使われ、期待された成果が発揮される

ためには、データベースに入力されるデータの量質ともに十分でなければならない。個々の機関でデータ集積を行なうことはひじょうに非能率的であり、センターの役割をはたす機関が必要である。

なお、この研究の中で、環境化学物質のデータベースについてはいくつかの地方公害研究所と環境庁保健調査室の方々との共同研究であり、マススペクトルデータベースについては国立公害研究所の新藤純子氏、伊藤裕康氏との共同研究である。

(原稿受理 昭和58年12月5日)

引用文献

- 1) Heller, S.R. and Milne, G.W.A. (1979) The NIH-EPA chemical information system, *Environ. Sci. Technol.* **13**, 798-803.
- 2) Milne, G.W.A., Heller, S.R., Heller, R.S. and Martinsen, D.P. (1980) The NIH/EPA chemical information system, *Adv. Mass Spectrom.* **8B**, 1578-1581.
- 3) 化合物環境データベース作業分科会(1983) 化合物環境データベース作成・検索システムに関する詳細設計, 国立公害研究所出版物(N-57-10).
- 4) 日本質量分析学会(1980) 物性データ調査研究報告, 質量分析データ 第2巻, 科学技術庁振興局.
- 5) Hohn, M.E., Humberston, M.J. and Eglinton, G. (1977) Storage and retrieval of mass spectral information, *Pure Appl. Chem.* **49**, 1817-1825.
- 6) Heller, S.R. (1972) Conversational mass spectral retrieval system and its use as aid in structure determination, *Anal. Chem.* **44**, 1951-1961.
- 7) Hertz, H.S., Hites, R.A. and Biemann, K. (1971) Identification of mass spectra by computer-searching a file of known spectra, *Anal. Chem.* **43**, 681-691.
- 8) Pesyna, G.M., Venkataraghavan, R., Dayringer, H.E. and McLafferty, F.W. (1976) Probability based matching system using a large collection of reference mass spectra, *Anal. Chem.* **48**, 1362-1368.
- 9) Shindo, J., Yasuhara, A., Ito, H. and Mizoguchi, T. (1982) A new library search system for the identification of mass spectra, *Chem. Lett.* 521-524.
- 10) Yasuhara, A., Shindo, J., Ito, H. and Mizoguchi, T. (1983) Identification of multicomponents in mixed mass spectra by library search system, *Comput. Enhanced Spectrosc.* **1**, 117-123.