

GC/MSスペクトルの検索システムに関する研究

A Novel Retrieval System for Identifications of Unknown Mass Spectra

溝口次夫¹・安原昭夫¹・伊藤裕康¹・新藤純子²

T. Mizoguchi¹, A. Yasuhara¹, H. Ito¹ and J. Shindo²

¹ 計測技術部

¹ Chemistry and Physics Division

² 環境情報部

² Environmental Information Division

環境庁 国立公害研究所

THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

国立公害研究所研究報告 第 86 号

GC/MS スペクトルの検索システムに関する研究

R - 86 正 誤 表

ページ	行	誤	正
20	14	約 38800	38296
36	20	カラムブリード	カラムブリード
39	12	$I^2_{\text{ISOTOP}-2k}$	$I^R_{\text{ISOTOP}-2k}$
40	下から 1	$\sum_{j \in (\theta_{\text{match}} \cup \theta'_{10})}$	$\sum_{j \in (\theta_{\text{match}} \cup \theta'_{10})}$
42	17	$\sum_{j \in (\theta'_{10} \cap \theta_{\text{match}})} 2^{A_j^U}$	$\sum_{j \in (\theta'_{10} \cap \theta^C_{\text{match}})} 2^{A_j^U}$
85	表 6.2 Coefficient of variation (%)	44	4.4
91	表 6.2, No 6, 8 行目	54	(9 行目) 54

序

Chemical Abstracts に登録されている化学物質の数は昭和 60 年 6 月現在、780 万を越えている。化学物質の中にはそれらが持つ優れた固有の性状を有効に利用するために、産業界で大量に生産されているものが数万～十数万種類に達する。これらは、現在の先進諸国の高度化社会を支える大きな役割りを果している。しかし、化学物質は自然物質でないが故にその特性が同時に程度の差こそあれ、人体、動植物に悪影響を及ぼすものがほとんどである。それらは、農薬、除草剤として、直接、環境中へ放出されるもの、工業製品あるいは食品添加物などとして、知らずに環境中に存在するもの、そしてまた、環境に放出された後、他の成分と反応しあるいは光反応などによって変質し、さらに、毒性の強い物質になる場合もある。

これらの化学物質による環境汚染、人体影響を未然に防止するためには、化学物質のモニタリング体制を確立しなければならない。環境中に存在する化学物質はほとんどの場合極めて微量であり、したがって、その同定、定量は容易ではない。

ガスクロマトグラフ質量分析計はこれらの化学物質のモニタリングには欠くことのできない分析計の一つである。しかし、環境中での微量成分の分析条件の設定、得られたマススペクトルの解釈などは簡単ではない。

近年、未知のマススペクトルの同定のためにコンピューターを利用した検索手法の研究は数多く行われている。また、すでに実用化されている検索システムも報告されている。しかし、これまでに、提案されている検索手法は純品を取り扱う石油化学工業、製薬工業などの分野では有効であるが、微量でしかも、数多くの成分が混在している環境試料中の化学物質の同定にはあまり、効果がないようである。

本研究は複雑な環境試料の分析によって得られた未知のマススペクトルを迅速に、効率的に同定するための新しい検索手法の確立を目指したものである。

また、研究の途上ではあるが、環境試料中の単一成分及び混合成分の同定のための検索システムを開発したのでこれまでの成果をとりまとめた。

本報告がこの分野に携わる方々のために少しでも役立てば幸いである。また、本テーマに関心のある研究者からの忌憚のないご批判がいただければと願っている。

なお、本研究は昭和 55 年度から所内の経常研究としてスタートしているが、昭和 56 年度からは一部科学技術庁振興調整費によるプロジェクト研究「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」のサブテーマとして実施されているものである。

昭和 61 年 1 月

国立公害研究所

副所長 不破 敬一郎

目 次

はじめに	1
Abstract	4
研究の概要	5
研究成果一覧	6
1. 研究の背景	8
1.1 概要	8
1.2 従来の研究	8
1.3 本研究の目的	13
2. データベースの構成	20
2.1 概要	20
2.2 データベースの収録内容	21
2.3 データベース作成プログラム	26
3. 未知スペクトル検索システム	35
3.1 概要	35
3.2 検索のアルゴリズム	36
3.3 ガスクロマトグラフ質量分析計とのオンラインシステム	45
4. リファレンススペクトルの解析	52
4.1 概要	52
4.2 リファレンススペクトルのキャラクタリゼーション	52
5. 検索システムの評価と考察	58
5.1 概要	58
5.2 テストデータの作成	58
5.3 プリサーチの評価	59
5.4 メインサーチの評価	61
5.5 混合スペクトル検索の評価と考察	67
6. マススペクトルの標準測定法	81
6.1 概要	81
6.2 標準物質測定のための GC/MS の測定条件と一般的操作	81
6.3 GC/MS による標準物質 (DFTPP) の測定	83

6.4 多種類の GC/MS 装置によるマススペクトルの測定	86
7. 検索システムの環境研究への応用	93
7.1 概要	93
7.2 悪臭成分の同定	93
おわりに	107
付 録	109
1. データベース構築プログラムフローチャート	109
2. 未知スペクトル検索プログラムフローチャート	114
3. 収録リファレンスデータ	121

CONTENTS

Preface	1
Abstract	4
Outline of the Study	5
List of Publications and Presentations	6
1. Background of the Study	8
1.1 Outline	8
1.2 Literature Review	8
1.3 Objective and Summary	13
2. Building of the Mass Spectral Database	20
2.1 Outline	20
2.2 Contents of the Database	21
2.3 Programs for Constructing of the Database	26
3. Retrieval System for the Identification of Unknown Mass Spectra	35
3.1 Outline	35
3.2 Algorithm of Retrieval Methods	36
3.3 Online System between a GC/MS and a Computer	45
4. Analysis of Reference Mass Spectra	52
4.1 Outline	52
4.2 Characterization of Mass Spectra	52
5. Evaluation of the Retrieval System for the Identification of Unknown Mass Spectra	58
5.1 Outline	58
5.2 Measurements of Standard Substances	58
5.3 Evaluation of the Presearch	59
5.4 Evaluation of the Main Search	61
5.5 Evaluation of the Retrieval System for the Identification of Mixture Spectra	67
6. A Recommendable Method of Measuring Mass Spectra	81
6.1 Outline	81
6.2 Measurement Condition and Operation of a GC/MS Instrument	81

6.3 Measurement of DFTPP by GC/MS	83
6.4 Measurement of Reference Chemicals with Various Kinds of GC/MS Instruments	86
7. Applications of the Retrieval System in Environmental Studies	93
7.1 Outline	93
7.2 Identifications of Odorous Components	93
Concluding Remarks and Acknowledgements	107
Appendix	109
1. Flow Charts for Building of the Database	109
2. Flow Charts for Retrieval Procedures of Unkonwn Mass Spectra	114
3. Reference Data	121

はじめに

研究の位置付け

日常生活においていわゆる化学物質はいたるところで使われている。主として石油を原料として製造されるこれらの化学物質は人間生活に多大の恩恵をもたらしているが、反面、その優れた性状が、環境中に放出された後、人の健康に危険を及ぼす恐れのあることもよく知られている。十数年前のPCBによる汚染で大きく社会問題化したのもその一例である。このような化学物質は今後ますます増加することが予想されている。また、最近では、焼却炉からのポリクロロダイオキシン、自動車排出ガスに起因するニトロ化多環芳香族化合物、水道水中の残留塩素が原因となるトリハロメタンなどの有害な二次生成物もクローズアップされている。さらに、ニューテクノロジー産業の進展による金属元素を含む有害な化学物質の存在にも注意する必要がある。

これらの有害な化学物質はその人体影響、環境中の濃度、分析法などまだ分かっていない部分が多い。したがって、有害化学物質に関して研究すべき課題は山積しているが、基本的には次の3課題に分類できよう。

- 1) 有害化学物質の人体、動植物への影響の評価
- 2) 有害化学物質の環境中での挙動の解明
- 3) 有害化学物質のモニタリング手法の確立

本研究はこのうち、3)に属する研究課題である。

ガスクロマトグラフィー質量分析法(GC/MS)は複雑な有機化合物の同定には極めて有効な分析法の一つである。環境中に存在する有害な化学物質は前述したのもも含めて、合成有機化合物がほとんどである。したがって、これらの化学物質の同定にはGC/MSが最も有用な分析手段と言える。

本研究はGC/MSによって測定されたマススペクトルからその物質を同定するための手法の確立を目指したもので、特に、環境試料の特性を考慮した同定法の開発を目的としたものである。

本研究は、環境科学分野の研究者が、今後、最も重要な研究課題の一つであると考えられる有害化学物質の研究に欠かせないもので、そこに本研究の意義、役割があると言える。

研究の経過

GC/MS スペクトルの検索手法に関する研究は昭和55年度から国立公害研究所の経常研究として開始した。

初年度は、本研究の方向と目標を明確にするため、まず、GC/MS スペクトル検索システムに関する従来の研究をレビューした。次いで、既存の GC/MS 検索手法を検討し、問題点を抽出した。

第2年度（昭和56年度）はリファレンススペクトルとして利用している NIH/EPA/MSDC マススペクトルデータベースの内容を解析し、また、GC/MS 分析計によっていくつかの標品を分析し、検索条件等設定のための資料とした。第2年度の終わりに、単一スペクトルに関する環境試料のための新しい検索手法、NIES-MSLS 法（National Institute for Environmental Studies - Mass Spectral Library Search Method）を開発し、発表した。

また、昭和56年度から科学技術庁振興調整費によるプロジェクト研究「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」がスタートしたが、そのプロジェクトに参加した。「化合物環境データベースシステムの開発に関する研究」を担当し、そのサブテーマとして「GC/MS スペクトルデータベースシステムの開発」に着手した。

第3年度（昭和57年度）には、前年度開発した NIES-MSLS 法の改良を行うとともに、環境サンプルの特徴である混合スペクトルの新しい検索手法を提案した。また、この年から、GC/MS データベースのためのリファレンススペクトルの作成を開始した。

第4年度（昭和58年度）には当初の目的の一つであった当研究所の共通分析機器として、所内で共用しているガスクロマトグラフ質量分析計（JMS-DX 300）と大型電子計算機（HITAC M-180）とのオンラインシステムを完成させた。これによって、サンプルの抽出から、化合物の同定までのオンライン処理が可能となった。

第5年度（昭和59年度）はテスト用サンプルだけでなく、実サンプルを用いて NIES-MSLS 法による検索を行い、ブリーチの修正を行って検索精度の向上に努めた。また、多機関、異機種による標品のマススペクトルの測定を行い、リファレンススペクトルの問題点を検討した。

研究の目標と研究体制

環境サンプルの同定に特に有効な GC/MS スペクトルの検索手法として NIES-MSLS システムを開発したが、本システムの研究に当たり、目標の設定は次のとおりとした。

- 1) 環境サンプルのルーチン業務に利用できるよう検索の迅速化を図ること
- 2) リファレンススペクトルの精度にかかわらず、確実な同定を行うこと
- 3) サンプルの精度が悪くても検索可能な手法を開発すること
- 4) 混合スペクトル中の多成分同時検索の可能な手法を開発すること
- 5) GC/MS による測定から検索までのオンライン化を図ること
- 6) 他機関からの直接のアクセスが可能な検索システムとすること

本研究は、前記したように当初（昭和55年度）経常研究としてスタートし、その後、研究の一部を科学技術庁のプロジェクト研究に含めたが、所内での研究体制は当初から変更なく、次の

メンバーで実施した。

計測技術部 溝口 次夫, 安原 昭夫, 伊藤 裕康

環境情報部 新藤 純子

Abstract

Gas chromatography-mass spectrometry(GC/MS) is one of the most effective methods for identification of organic substances in the environment. Recently a computer system has been used to identify unknown mass spectra obtained by GC/MS. A new method for computer identification of unknown mass spectra has been developed. The method, called the "NIES-MSLS method (National Institute for Environmental Studies-Mass Spectral Library Search method)" has the following advantages over other retrieval methods :

- 1) retrieval periods for unknown spectra are short ,
- 2) an unknown spectrum can be accurately identified even if the reference spectrum is not perfectly accurate, and
- 3) multicomponents in mixed mass spectra can be effectively identified.

The method consists of two levels of retrieval. One is the presearch, which is composed of several kinds of filterings based on interpretation of mass spectra, and the other is the main search based on probability of peak appearance. Reference spectra, (about 38,800) are usually reduced to only a few through pre-filterings. The reference spectra selected by presearch are submitted to the main search. Tests with a large number of unknown mass spectra have demonstrated the superiority of the NIES-MSLS method, especially for unknown mixture mass spectra. The algorithm used is described. Applications, such as identification of odorous compounds from paint industries are presented. Moreover, in this study an on-line computer system has been successfully developed by incorporating a GC/MS into the computer for identifying unknown mass spectra from sample injection to data output.

Keywords

Gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS), Identification, Mass spectra, Retrieval method, Computer system.

研究の概要

本研究は環境中に存在する有害な化学物質を同定するために、新しく開発した GC/MS スペクトルの検索システム、「NIES-MSLS システム (National Institute for Environmental Studies Mass Spectral Library Search System)」に関するものである。

ここで開発した NIES-MSLS 法はこれまでに提案されている他の検索手法に比べて次の利点を持っている。

- 1) 未知スペクトルの検索に要する時間が短い
- 2) リファレンススペクトルの質にかかわらず検索が可能である
- 3) 混合スペクトルの検索が可能である

そのために、NIES-MSLS 法は、プリサーチとメインサーチの 2 段階に分けた検索手法を採用している。プリサーチでは、マススペクトルのフラグメンテーションにおける経験則などに基づいて、分子量範囲の設定、各ピークのチェック、分子イオンのチェックなど 7 ステップのフィルタリングを行い、約 38,800 件のリファレンススペクトルを数件~数十スペクトルまで振り落とされている。メインサーチではピークの存在確率などを用いて、プリサーチで残ったリファレンススペクトルが対象のスペクトルである確からしさなどの順位付けを行っている。

混合スペクトルの検索は主成分 (第 1 成分) の同定が終わった後、最小自乗法などの処理によって第 2 成分検索用のスペクトルを作成し、それについて同じプロセスで第 2 成分を検索するシステムとなっている。

未知スペクトルの性質によって、プリサーチの内容を変更して、検索の効率化も図っている。

テストデータによる検索の結果は次のとおりである。単一成分スペクトル 254 例、混合スペクトル 88 例について、2 種類のデータベースによる検索を行った。NIH/EPA/MSDC マススペクトルデータベースをリファレンススペクトルとして検索した結果は単一成分について 75%、混合成分については第 1 成分のみ 63%、第 1、第 2 両成分ともの場合 35% の適中率であった。また、テストスペクトルと同じ条件で測定したスペクトルをリファレンススペクトルとして使用した場合の正解率は、混合スペクトルの第 1 成分 94%、両成分とも検索できたのは 77% であった。

実際の環境試料、例えば、大気中の悪臭成分などの同定でも良い結果が得られている。

また、ガスクロマトグラフ質量分析計と大型コンピュータとをミニコンピュータを介してオンラインで接続するシステムの開発にも成功した。これによって、サンプルの注入から、スペクトルの同定までをリアルタイムで実行することが可能になった。

研究成果一覧

[印刷発表]

1. Shindo, J., A. Yasuhara, H. Ito and T. Mizoguchi (1982) : A new library search system for the identification of mass spectra. *Chem. Lett.*, 521-524.
2. 環境庁国立公害研究所 (1982) : 化合物環境データベースシステムの開発に関する研究. (1), 31-45.
3. Yasuhara, A., J. Shindo, H. Ito and T. Mizoguchi (1983) : Identification of multi-components in mixed mass spectra by library search system. *Comput. Enhanced Spectrosc.*, **1**, 117-123.
4. 環境庁国立公害研究所 (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, 29-56.
5. 溝口次夫 (1983) : 環境中の化学物質に関するデータベースシステムの開発. 国立公害研究所発表会予稿集, 37-44.
6. 溝口次夫 (1983) : 環境化学物質に関するデータベースシステムの開発. *情報管理*, **25** (11), 935-938.
7. 新藤純子 (1984) : 環境中化学物質データの収集と処理の現状. *トキシコロジーフォーラム*, **7**, 75-86.
8. 環境庁国立公害研究所 (1984) : 化合物環境データベース作成・検索システムに関するプログラム設計, 10-46.
9. Yasuhara, A., T. Mizoguchi, K. Fuwa, S. Nakayama and T. Ishiguro (1984) : Identification of odorous compounds on air and gas chromatography mass spectrometry and library search system. *Chemosphere*, **13**, 469-482.
10. 安原昭夫, 溝口次夫 (1984) : 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. *水質汚濁研究*, **7**, 319-326.
11. 溝口次夫・伊藤裕康・安原昭夫・新藤純子 (1985) : マススペクトルの収集と検索システム. 文部省「環境科学」研究報告集, B-234-R 50-1, 13-16.
12. Yasuhara, A., J. Shindo, H. Ito, T. Mizoguchi and K. Fuwa (1985) : Computer-assisted library search system for identification of unknown mass spectra. *Anal. Chim. Acta*, **171**, 89-100.

[口頭発表]

1. 安原昭夫・伊藤裕康・新藤純子・溝口次夫：NIES 法によるマススペクトルの検索システムの開発と評価，日本化学会第 45 回春季年会，319 (1982).
2. 伊藤裕康・安原昭夫・新藤純子・溝口次夫：NIES 法によるマススペクトルの検索システムの検討，日本質量分析学会第 30 回年会，145-146 (1982).
3. 新藤純子・伊藤裕康・安原昭夫・溝口次夫：NIES 法によるマススペクトルの検索システムの開発と評価 (第 3 報) — 混合スペクトルの検索について —，第 5 回情報化学討論会，32-37 (1982).
4. 溝口次夫・安原昭夫：化合物環境データベースシステムの開発，日本水質汚濁研究協会・GC-MS 技術研究討論会，7~10 (1983).
5. 安原昭夫・新藤純子・伊藤裕康・溝口次夫：NIES 法によるマススペクトルの検索システムの開発と評価 (第 4 報) — 混合スペクトル検索の環境分析への応用 —，日本化学会第 47 回春季年会，212 (1983).
6. 伊藤裕康・安原昭夫・新藤純子・溝口次夫：NIES 法によるマススペクトルの検索システムの開発と評価 (第 5 報) — 混合スペクトルの検索について —，日本質量分析学会第 31 回年会，(1983).
7. 葉山幸雄・奥村為男・今村清・溝口次夫：対話形式による GC/MS データ検索システム，第 6 回情報化学討論会，133-138 (1983).
8. 新藤純子・安原昭夫・伊藤裕康・溝口次夫：NIES 法によるマススペクトルの検索システムの開発と評価 (第 6 報)，第 6 回情報化学討論会，139-144 (1983).
9. 溝口次夫・伊藤裕康・安原昭夫・新藤純子・児玉剛則：化合物環境データベースシステムの構築について，第 7 回情報化学討論会，43-46 (1984).
10. 溝口次夫・葉山幸雄・今村清・奥村為男：官能基により分類したマススペクトルデータの特性について，第 7 回情報化学討論会，63-66 (1984).
11. 安原昭夫・伊藤裕康・新藤純子・溝口次夫：コンピュータによるマススペクトルの検索，日本分析化学第 33 年会，926 (1984).
12. 安原昭夫・溝口次夫：GC/MS 検索システムによる悪臭成分の同定，大気汚染学会，(1984).
13. 安原昭夫：化合物同定のための GC/MS 検索システムについて，第 134 回ガスクロマトグラフィ研究懇談会，(1984).

1 研究の背景

1.1 概要

環境中に存在する化学物質は今や、世界的な関心事であり、その迅速、的確な情報入手の必要性が論じられている。そのためのデータベースとして、アメリカではCIS (Chemical Information System)¹⁾、ヨーロッパではINKA (Information System Karlsruhe)²⁾、ECDIN (Environmental Chemicals Data Information Network)³⁾などが構築されている。本研究の直接対象であるマススペクトルデータに関しては、1940年代の後半からデータ集積が始められており、アメリカ石油研究所 (API, American Petroleum Institute) が1947年にルーズリーフ方式により収集したマススペクトルデータベースが、公開されたデータベースの最初のものであろう。

その後、数々のデータベースがデータブックとして出版され、研究者に提供されているが、最近、コンピュータによる処理を考慮して磁気テープの形でも提供されている。未知のマススペクトルの検索手法も含めたマススペクトルデータベースはGC/MSの各メーカーがそれぞれの装置に内蔵しているが、公表されている汎用システムとしては前述したCISのデータベース (CIS-MSSS) がある。CISでは、3種類の検索手法を採用したマススペクトルデータベースを既に公開しており、オンラインネットワークで世界の二十数か国に情報を提供している。もちろん、我が国でもこのデータベースの利用は可能であるが、次に示すようないくつかの問題点をかかえている。

- 1) 一回の利用にかなりのコストがかかる
- 2) スペクトルの状態によっては相当の時間が必要である
- 3) 最近問題となっている化学物質について必ずしも検索の精度がよくない

そこで、我が国の環境化学分析分野の研究者が手軽に利用できるGC/MSスペクトルデータベースシステムの必要性が論じられる所以である。

次に、マススペクトルデータベース及び検索手法に関するこれまでの報文をレビューする。

1.2 従来の研究

ガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC/MS) は混合物中の揮発成分を同定するための最も有効な分析手段の一つである。最近ではデータ処理システムの進歩により、1回の測定で多量のスペクトルが迅速、かつ容易に得られるようになった。これらの未知スペクトルの同定は従来、手作業によるデータ集との比較によっていたが、日々、多量の未知スペクトルが質量分析計から出

力されてくる現状では、この方法は実用的ではない。短時間で同定するためにはコンピュータによる検索システムが不可欠である。その際には、大規模なデータベースが同時に整備されている必要がある。表 1.1 にスペクトルデータ集のいくつかを示す。

コンピュータによる検索ではデータベースがコンピュータ可読の形になっていることが必要であり、我が国では John Wiley 社の Registry 及び NIH/EPA/MSDC のデータベースが比較的容易に利用できる。今後さらに増加していくリファレンススペクトルは、磁気テープの形でユーザーに提供されると思われ、その場合はコンピュータによる検索システムの利用がより有効になる。一方、未知スペクトルの同定がどの程度の確かさで行われたかを示す尺度の必要性が一部で提起されており^{4,5)}、それに対して検索システムは一つの解決法となりうる。

既に多くの検索システムが開発されており、代表的な手法についての総説も数多く発表されている⁶⁻¹⁵⁾。マススペクトルは基本的には3種類の方法で記述できる。1番目は最も単純で、ピークの質量数と相対強度による記述法である。2番目はスペクトルを特徴的なパターンとして把握する方法で、一例は STIRS (Self-Training Interpretative and Retrieval System)¹⁶⁾ 法である。3番目の方法はマススペクトルを数学的な関数に、例えば Khinchine 関数¹⁷⁾ に変換してしまう方法である。この研究では第1番目の方法を用いているので、この方法を中心にして少し詳しく述べる。最も単純な検索手法は、強度の大きな数本のピークについてその質量数をリファレンススペクトルと未知スペクトルで比較するものである。その際、ピークの順序は問題とされない¹⁸⁾。医薬品¹⁹⁾ やステロイド類²⁰⁾ の検索では成功したとの報告があるが、一般には良い結果が得られないと言われている²¹⁾。次に、スペクトルのピークを強度の大きな順に並べたときの質量数の配列を用いる検索手法が報告されているが^{18,22)} 実際の検索では装置や測定条件の変動により、ピークの順序がしばしば狂うために、満足すべき結果は得られていない。日本においては赤塚ら²³⁾ が強度の大きな10本のピークを利用する検索システムを開発した。一方、Hites と Biemann^{24,25)} は Biemann 法としてよく知られている検索手法を完成させた。この方法では、スペクトルを14質量単位ごとに区切って、各区分中の強度の大きなピーク2本ずつからなる縮小スペクトルが検索に用いられる。またプリサーチとして矩形配列が利用されている。リファレンススペクトルと未知スペクトルの類似度は次式の Similarity Index (SI) で表現される。

$$S. I. = \text{強度比の加重平均} / (\text{不一致ピークの強度の割合} + 1)$$

詳細なプログラムも発表されている²⁶⁾。スペクトルの区分の仕方とピークの本数についてはいくつかの変法が報告されている^{16,17,27)}。いずれにしても Biemann 法はかなり良い検索結果を示すので、一般にも広く利用されている。

これまで述べた手法では強度の大きなピークを重要ピークと仮定しているが、そうでない場合も多い²⁸⁾。この観点から、McLafferty ら^{29,30)} はスペクトル中で特性を反映するピークを重視した検索手法を開発した。この手法は Probability Based Matching (PBM) 法と呼ばれており、

表 1.1 代表的な既存データベースのリスト
Table 1.1 Typical databases of mass spectra

No.	データベース名	データ数	作成年	備考
1	API 44 Catalogue of Selected Mass Spectral Data	約 3000	1947	炭化水素が中心。ルーズリーフ形式。
2	Dow Uncertified Mass Spectral Data	約 2000	1963	Dow Chemical Co. と ASTM-E 14 Committee が中心になって作成。ただし現在は廃刊。
3	Compilation of Mass Spectral Data	約 7000	1966	パンチカード方式, MT方式でも利用可能。
4	ASTM Index of Mass Spectral Data	約 8000	1969	パンチカード方式でも利用可能。
5	Atlas of Mass Spectral Data	約 6000	1969	E. Stenhagen, S. Abrahamsson, F. W. McLafferty の編集で, Interscience (Wiley) より出版。MT方式でも利用可能。現在は Registry of Mass Spectral Data に引きつがれている。
6	Archives of Mass Spectral Data	約 1000	1970	E. Stenhagen, S. Abrahamsson, F. W. McLafferty の編集で, Interscience (Wiley) より3年間程刊行されたが, その後廃刊。
7	Mass Spectrometry of Biologically Important Aromatic Acids	118	1969	C. W. Williams, A. H. Porter, M. Greer の編集で, Univ. Florida Pressより刊行。
8	Identification of Endogenous Urinary Metabolites by Gas Chromatography-Mass Spectrometry: A Collection of Mass Spectral Data	190	1972	S. P. Markey, H. A. Thobhani, K. B. Hammond, B. F. Stolinsky の編集。泌尿器系代謝物質に限定。
9	Mass Spectra of Drugs	376	1972	MITのMass Spectrometry Lab. が編集, 刊行。薬物とその代謝産物が中心。
10	Gas Chromatography and Mass Spectrometry of Selected C ₁₉ and C ₂₁ Steroids	214	1973	R. H. Thompson, Jr., N. D. Young, J. E. Harten, T. A. Springer, R. Vihko, C. C. Sweeleyが編集。ステロイドに限定。
11	テルペンスペクトル集成	112	1973	日本香料協会編集で広川書店より刊行。
12	Application of Gas Chromatography-Mass Spectrometry to the Investigation of Human Disease; The Proceedings of a workshop	397	1974	O. A. Mamer, W. J. Mitchell, C. R. Scriverが編集。人間の体内代謝物質に限定。
13	Final Report on the Rapid Identification of Drugs from Mass Spectra	約 400	1974	Batelle Columbus Lab. の編集。薬物とその代謝産物のEI, CI (CH ₄) スペクトルを取録。
14	Mass Spectra of Compounds of Biological Interest	約 2000	1974	S. P. Markey, W. G. Urban, S. P. Levineの編集で, Natl. Tech. Inform. Serviceより刊行。

表 1.1 (続き)
Table 1.1 (Continued)

No.	データベース名	データ数	作成年	備 考
15	Registry of Mass Spectral Data	18,806	1974	E. Stenhagen, S. Abrahamsson, F. W. McLaffertyの編集で, John Wiley より刊行。データのチェックがされている。MT (現在では 70,000 スペクトルあまり) が利用可能。
16	Eight Peak Index of Mass Spectra (第2版)	31,101	1974	MSDCの編集発行。MTの利用可能。
17	Catalogue of the Mass Spectra of Pesticides	294	1975	J. Freudenthal, L. G. Grambergの編集。殺虫剤に限定。
18	Mass Spectral Data Compilation of Pesticides and Industrial Chemicals		1976	米国のFDAが編集。EI, CI, FI, FDスペクトルが収録
19	Mass Spectra of Aromatic Acids and Amines	180	1977	M. W. Couch, C. M. Williamsの編集。
20	Mass Spectra of Compounds of Biochemical Interest	495	1977	C. E. Folsomeが編集。アミノ酸, ピリミジン系化合物, 有機酸などが中心。MTの利用可能。
21	Mass Spectra of Organic Compounds	450	1977	B. H. Kennett, K. E. Murray, F. B. Whitfield, G. Stanley, J. Shipton, P. A. Bannister, K. Shawが編集。
22	Reference Guide to Mass Spectra of Insecticides, Herbicides, Fungicides and Metabolites	250	1977	S. I. M. Skinner, R. Greenhalghが編集。
23	Drugs Used in Horse Racing	300	1978	Race Truck Supervision, Agriculture Canadaが編集。競争馬関係の薬物に限定。
24	Handbook of Clinical Toxicology	1000	1978	I. Sunshine の編集で, CRC Press より刊行。薬物とその代謝産物のEI, CIスペクトル。
25	Mycotoxins Mass Spectral Data Bank	104	1978	AOACが編集発行。
26	EPA/NIH Mass Spectral Data Base	25,556 8,807 (Supplement)	1978 1980	MSDC, John Wiley, EPA, NIH がスペクトルを収積し, S. R. Heller, G. W. A. Milne が編集。MT (最新版で, 38,300 スペクトル) の利用可能。
27	Mass Spectrometry of Priority Pollutants	約 120	1981	B. S. Middleditch, S. R. Missler, H. B. Hinesが編集。環境汚染物質が中心。
28	難揮発性有機物の誘導体のマススペクトル	約 200	1984	篠原 (北九州市環境衛生研究所) が作成。酸性化合物のTMS体メチルエステルが主。データはフロッピーディスクで保存されている。

逆検索の一つである。なお逆検索が有効な手段であることは既に Abramson³¹⁾ 及び Grönneberg ら³²⁾ によって示されている。PBM 法では出現確率の小さいピークがスペクトルを特徴づける重要ピークであるとの考えから、あらかじめ統計的に計算された出現確率³³⁾ に基づき、リファレンススペクトル中の各ピークの重要度を決定している。リファレンススペクトル中の重要度の高いピークは未知スペクトル中にも含まれねばならない。検索結果は未知スペクトルとリファレンススペクトルの類似度と、未知スペクトル中の不純度で表される。詳細は 3.2.3 で述べられる。

この PBM 法は尿³⁴⁾ や廃水³⁵⁾ の分析に応用されて、良い成果をおさめている。PBM 法は、不純物を含んだ混合スペクトルでも、正しく検索できるように、更に改良された^{30,36,37)}。スペクトルの解釈に基づいて、検索に使用するピークを選び出す方法が Bruck と Tamas³⁸⁾ によって発表された。

一方、Heller ら³⁹⁻⁴³⁾ によって開発された「Peak 法」あるいは「Peak and Intensity 法」と呼ばれる手法は会話形式で、未知スペクトル中の重要と思われるピークの質量数（場合によっては強度も）を順次入力していくことにより、候補化合物の数を絞りこんでいく方法である。ただ、この手法では未知スペクトル中の重要ピークの選択はユーザーの判断に依存しており、またリファレンススペクトルとの類似度は計算されない。更に検索が自動化されないために、長時間を必要とする。

マススペクトルを特殊な配列方式で ion-series に変換し、この配列を利用して検索を行う手法が Rasmussen⁴⁴⁾ や Grönneberg³²⁾ らによって開発された。また、いくつかの研究グループによって開発された多次元ベクトル空間法^{38,45)} は、未知スペクトルとリファレンススペクトルの類似度をベクトル空間における距離として表現できる特徴と、混合スペクトルを各成分スペクトルの線型 1 次結合として解析できる特色を有する。しかし実用化した際の欠点としてはデータベースの作成に大容量のメモリーを必要とする点と検索に時間がかかることである。その他の興味ある手法としては combined forward/reverse 検索法⁴⁶⁾、特定ピークによる逆検索手法⁴⁷⁾、SISCOM 法^{48,49)}、Dromey の手法⁵⁰⁻⁵²⁾、フーリエ関数型スペクトルを用いる手法⁵³⁾、逆検索を組み込んだ Clerc 法⁵⁴⁾、binary-code によるスペクトルの検索法⁵⁵⁻⁵⁷⁾ などがある。

これらの検索手法のいくつかは実用化されており、例えば CIS (Chemical Information System)⁵⁸⁻⁶⁰⁾ では Peak 法、Biemann 法、PBM 法が採用されている。また、マススペクトルの検索手法とガスクロマトグラフィーにおける保持指標を組み合わせたシステムもいくつか報告されている⁶¹⁻⁶⁵⁾。

ルーチン分析の一環として検索システムを利用するためには、迅速な検索が実現されねばならない。そのためには、プリサーチの利用あるいは転置ファイル (inverted file) の作成が有効である。転置ファイルは多くのメモリーを必要とする点が不便である。一方、プリサーチは、ほとんどの検索システムで大なり小なり使用されている。通常は検索の分子量範囲の設定、ベースピークの質量数などがよく用いられる。Biemann 法では、矩形配列によるプリサーチが用いら

れており²⁵⁾、Dromey のシステムでは displacement index によるプリサーチが用いられている⁵⁰⁾。一般的に用いられているプリサーチは単純なものが多く、今後詳しく検討される分野である。

複雑な混合物の GC/MS 分析では、キャピラリーカラムを使用しても、いくつかの成分は分離できない場合が発生する⁶⁶⁾。このようなときの混合スペクトルを各々の単一スペクトルに分解する試みがいくつか行われたが⁶⁷⁻⁶⁹⁾有用性ははっきりしない。したがって、検索手法を利用して混合スペクトル中の複数成分を同定できれば、非常に望ましい。逆検索は混合スペクトル中の主要成分の検索に優れているため、これらの手法による混合スペクトルの検索法がいくつか試みられた^{67,70,71)}。

混合スペクトル中の第 2 成分を同定するためには、混合スペクトルから第 1 成分を差し引いて差スペクトルを求めることが必要となり、McLafferty 氏⁷²⁾は一つの方法を考案している。

我が国においては、環境庁が中心となって地方公害研等の GC/MS によるモニタリングのための検索システムが開発されている⁷³⁻⁷⁶⁾。

1.3 本研究の目的

化学物質に関する研究の背景とこれまでの研究の現状などをレビューしたが、この分野における我が国の対応はかなり立ち遅れている。有害化学物質についての的確な情報の入手はこれからの環境科学研究には不可欠である。

マススペクトルに関しては前述した欧米のデータベースのいくつかは入手可能になっているものの、実際には、種々の制約があり、自由には利用できない。我が国独自のマススペクトルデータベースの作成及び検索手法の研究が待たれるところである。本研究はそのための役割を果たすものとして計画されたものであり、特に、複雑な環境試料の高精度の同定を目的としたものである。

次に、本研究で開発した新しい GC/MS スペクトル検索システム NIES-MSLS システムの概略を紹介する。

NIES-MSLS システムは図 1.1 に示すようにデータベースを作成する部分と未知スペクトルを検索する部分とに大別できる。データベース作成部ではまずデータベース作成のためのオリジナルデータである NIH/EPA/MSDC データを統計処理し、データベース作成及び検索に必要な情報 (U 値, A 値など; これらの内容については次章で述べる) を抽出し、各々のプログラムへその値を引き渡す。次に、オリジナルデータベースを磁気テープ又はキーボードから入力して編集後データベースへ登録する。キーボードからの操作でデータベースの更新、データベース収録内容の出力等を実行する機能も有する。一方、未知スペクトルの検索部においては、あらかじめディスクへ収録した未知スペクトルからデータベースのリファレンススペクトルを参照して物質を同定する。未知スペクトルの入力はキーボードやカードからも可能であるが、効率よく検索

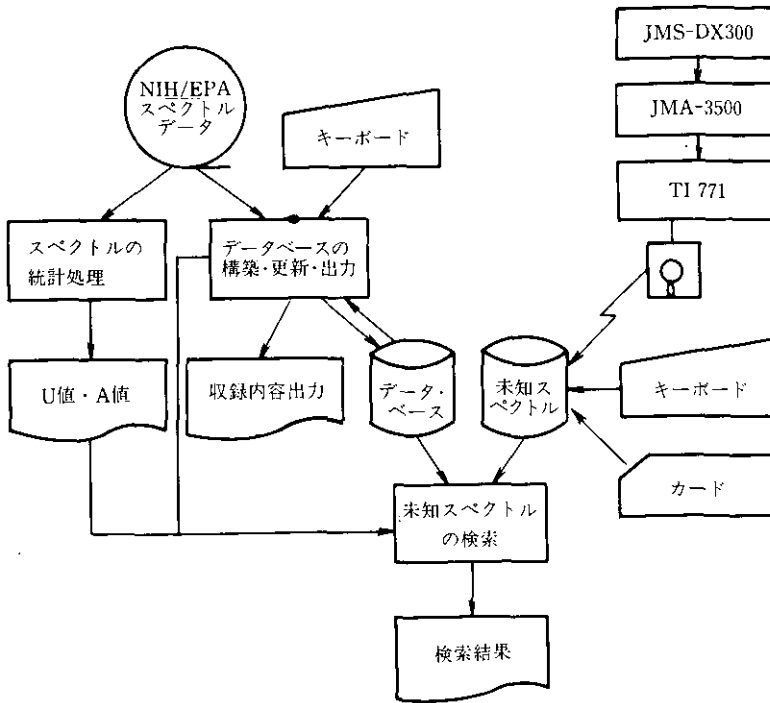


図 1.1 NIES-MSLS システムの構成

Fig. 1.1 The Diagram of NIES-MSLS system

するために GC/MS 装置 (JMS-DX 300) から、ミニコンピュータ、マイクロコンピュータを介して、電話回線によりデータをホストコンピュータへ転送するオンラインシステムも開発した。

本研究において上記の検索システムの開発を行い、標準物質のスペクトルや実際の環境試料を用いて検索を実行し、システムを評価するとともに、GC/MS によるマススペクトルの標準測定法を提案した。

引用文献

- 1) EPA (1982) : Chemical information system. NTIS, PB-83-148510.
- 2) Elzbieta, L. (1983) : Evaluation of selected quality indexes of INKA. Zesz. Nauk. Akad. Rojn., 23, 93-109.
- 3) Roi, R. and M. Boni (1984) : Development criteria and future plan for the occupational health and

safety sector of the ECDIN Data Bank.

- 4) Christman, R. F. (1982) : GC/MS criteria revisited. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 594A.
- 5) GC/MSによる同定に関して、編集者への手紙の形で、次の研究者が意見を述べている。
Alford-Stevens, A. and W. L. Budde, Guidelines ; Hites, R. A., GC/MS identification ; Stevens, A. A., More on GC/MS identification. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 595A-596A (1982).
- 6) Pesyna, G. M. and F. W. McLafferty (1976) : Computerized structure and interpretation of mass spectra. *Determination Org. Struct. Phys. Methods*, **6**, 91-155.
- 7) McLafferty, F. W. (1977) : Performance prediction and evaluation of systems for computer identification of spectra. *Anal. Chem.*, **49**, 1441-1443.
- 8) Hohn, M. E., M. J. Humberston and G. Eglinton (1977) : Storage and retrieval of mass spectral information. *Pure Appl. Chem.*, **49**, 1817-1825.
- 9) McLafferty, F. W. (1978) : Computer-aided interpretation of mass spectra. XXIV. Computer identification of mass spectra. *Pure Appl. Chem.*, **50**, 197-203.
- 10) McLafferty, F. W. and R. Venkataraghavan (1979) : Computer techniques for mass spectral identification. *J. Chromatogr. Sci.*, **17**, 24-29.
- 11) Henneberg, D. (1980) : Computerization and library search systems. *Adv. Mass Spectrom.*, **8B**, 1511-1531.
- 12) Gribov, L. A. and M. E. Elyashberg (1979) : Computer-aided identification of organic molecules by their molecular spectra, *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **8**, 111-220.
- 13) Martinsen, D. P. (1981) : Survey of computer-aided methods for mass spectral interpretation. *Appl. Spectrosc.*, **35**, 255-266.
- 14) Venkataraghavan, R., H. E. Dayringer, G. M. Pesyna, B. L. Atwater, I. K. Mun, M. M. Cone, and F. W. McLafferty (1977) : Computer-assisted structure identification of unknown mass spectra. *ACS Symp. Ser. 54 (Computer-assisted structure elucidation)*, 1-17.
- 15) Chapman, J. R. (1978) : *Computers in Mass Spectrometry*. Academic Press, London, 265p.
- 16) Kwok, K. S., R. Venkataraghavan and F. W. McLafferty (1973) : Computer-aided interpretation of mass spectra. III. Self-training interpretive and retrieval system. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4185-4194.
- 17) Merritt, C., Jr., D. H. Robertson, J. F. Cavagnaro, R. A. Graham and T. L. Nicols (1974) : A combined gas chromatography-mass spectrometry-computer system for the analysis of volatile components of foods. *J. Agric. Food Chem.*, **22**, 750-755.
- 18) Knock, B. A., I. C. Smith, D. E. Wright, R. G. Ridley and W. Kelly (1970) : Compound identification by computer matching of low resolution mass spectra. *Anal. Chem.*, **42**, 1516-1520.
- 19) Law, N. C., V. Aandahl, H. M. Fales and G. W. A. Milne (1971) : Identification of dangerous drugs by mass spectrometry. *Clin. Chim. Acta*, **32**, 221-228.
- 20) Baty, J. D. and A. P. Wade (1974) : Analysis of steroids in biological fluids by computer-aided gas-liquid chromatography-mass spectrometry. *Anal. Biochem.*, **57**, 27-37.
- 21) Grotch, S. L. (1971) : Computer techniques for identifying low resolution mass spectra, *Anal. Chem.*, **43**, 1362-1370.
- 22) Crawford, L. R. and J. D. Morrison (1968) : Computer methods in analytical mass spectrometry :

Identification of an unknown compounds in a catalog. *Anal. Chem.*, **40**, 1464-1469.

- 23) 赤塚米三・後藤正二郎・能代誠・山岸良司(1971) : 電子計算機による GC/MS の自動分析 (II) 質量スペクトルの検索. *質量分析*, **19**, 235-242.
- 24) Hites, R. A. and K. Biemann (1968) : Computer recording and processing of low resolution mass spectra. *Adv. Mass Spectrom.*, **4**, 37-51.
- 25) Hertz, H. S., R. A. Hites and K. Biemann (1971) : Identification of mass spectra by computer -searching a file of known spectra. *Anal. Chem.*, **43**, 681-691.
- 26) Hoyland, J. R. and M. B. Neher (1974) : Implementation of a computer-based information system for mass spectral identification. EPA-660/2-74-048, PB-239933, 43p.
- 27) Grotch, S. L. (1973) : Computer identification of mass spectra using highly compressed spectra codes. *Anal. Chem.*, **45**, 2-6.
- 28) McLafferty, F. W. and R. S. Gohlke (1959) : Mass spectrometric analysis : Spectral data file utilizing machine filing and manual searching. *Anal. Chem.*, **31**, 1160-1163.
- 29) McLafferty, F., R. H. Hertel and R. D. Villwock (1974) : Computer identification of mass spectra. VI. Probability based matching of mass spectra. Rapid identification of specific compounds in mixtures. *Org. Mass Spectrom.*, **9**, 690-702.
- 30) Pesyna, G. M., R. Venkataraghavan, H. E. Dayringer and F. W. McLafferty (1976) : Probability based matching system using a large collection of reference mass spectra. *Anal. Chem.*, **48**, 1362-1368.
- 31) Abramson, F. P. (1975) : Automated identification of mass spectra by the reverse search. *Anal. Chem.*, **47**, 45-49.
- 32) Grönneberg, T. O., N. A. B. Gray and G. Eglinton (1975) : Computer based search and retrieval system for rapid mass spectral screening of samples. *Anal. Chem.*, **47**, 415-419.
- 33) Pesyna, G. M., F. W. McLafferty and R. Venkataraghavan (1975) : Statistical occurrence of mass and abundance values in mass spectra. *Anal. Chem.*, **47**, 1161-1164.
- 34) MacLeod, W. D., Jr., D. E. Green and E. Seet (1976) : Automated analysis of phencyclidine in urine by probability based matching GC/MS. *Clin. Toxicol.*, **9**, 561-572.
- 35) Shackelford, W. M., D. M. Cline, L. Faas and G. Kurth (1983) : An evaluation of automated spectrum matching for survey identification of wastewater components by gas chromatography -mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **146**, 15-27.
- 36) Venkataraghavan, R., H. E. Dayringer, B. L. Atwater, G. M. Pesyna and F. W. McLafferty (1978) : Computer-aided interpretive and retrieval systems for mass spectra. *Adv. Mass Spectrom.*, **7B**, 989-992.
- 37) McLafferty, F. W., B. L. Atwater, K. S. Haraki, K. Hosokawa, I. K. Mun and R. Venkataraghavan (1980) : Improved systems for the retrieval and interpretation of unknown mass spectra. *Adv. Mass Spectrom.*, **8B**, 1564-1567.
- 38) Bruck, P. and J. Tamás (1980) : A new interpretive mass spectral retrieval system : Doubly inverted search. *Adv. Mass Spectrom.*, **8B**, 1535-1540.
- 39) Heller, S. R. (1972) : Conversational mass spectral retrieval system and its use as an aid in structure determination. *Anal. Chem.*, **44**, 1951-1961.

- 40) Heller, S. R., H. M. Fales and G. W. A. Milne (1973) : Conversational mass spectral search and retrieval system. II. Combined search options. *Org. Mass Spectrom.*, **7**, 107-115.
- 41) Heller, S. R., R. J. Feldmann, H. M. Fales and G. W. A. Milne (1973) : Conversational mass spectral search system. IV. Evaluation of a system for the retrieval of mass spectral information. *J. Chem. Doc.*, **13**, 130-133.
- 42) Heller, S. R., D. A. Koniver, H. M. Fales, and G. W. A. Milne (1974) : Conversational mass spectral search system. Display and plotting of spectra and dissimilarity comparison. *Anal. Chem.*, **46**, 947-950.
- 43) Heller, S. R., R. S. Heller, A. McCormik, D. C. Maxwell and G. W. A. Milne (1978) : Progress of the MSDC-NIH-EPA mass spectral search system, *Adv. Mass Spectrom.*, **7B**, 985-988.
- 44) Rasmussen, G. T., T. L. Isenhour and J. C. Marshall (1979) : Mass spectral library searches using ion series data compression. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **19**, 98-104.
- 45) Rasmussen, G. T., B. A. Hohne, R. C. Wieboldt and T. L. Isenhour (1979) : Identification of components in mixtures by a mathematical analysis of mass spectral data. *Anal. Chim. Acta*, **112**, 151-164.
- 46) Kwiatkowski, J. and W. Riepe (1980) : A combined forward/reverse library search method for the identification of low resolution mass spectra, *Adv. Mass Spectrom.*, **8B**, 1582-1585.
- 47) De Jong, E. G., J. Van Bekkum, H. A. Van't Klooster and J. Freudenthal (1978) : A reverse search method for small files. *Adv. Mass Spectrom.*, **7B**, 1091-1098.
- 48) Damen, H., D. Henneberg and B. Weimann (1978) : SISCO-a new library search system for mass spectra. *Anal. Chim. Acta*, **103**, 289-302.
- 49) Henneberg, D. (1980) : Computerization and library search systems. *Adv. Mass Spectrom.*, **8B**, 1511-1531.
- 50) Dromey, R. G. (1976) : Simple index for classifying mass spectra with applications to fast library searching. *Anal. Chem.*, **48**, 1464-1469.
- 51) Dromey, R. G. (1979) : Mass spectrum dictionary for library searching. *Anal. Chem.*, **51**, 229-232.
- 52) Dromey, R. G. (1979) : Optimum scaling of mass spectra for computer-matching. *Anal. Chim. Acta*, **112**, 133-141.
- 53) Lam, R. B., S. J. Foulk and T. L. Isenhour (1981) : Clipped Fourier transform mass spectral compression algorithm for microcomputer-compatible search systems. *Anal. Chem.*, **53**, 1679-1684.
- 54) Knoeppl, H., B. Versino, W. G. Town, G. Schauenburg, A. Peil, J. Poelman, F. Geiss and I. Nørager (1978) : Combined reverse and Clerc type library search, CROSSBOW structure design and fragmentation as output of a g. c./m.s.-computer system for organic pollutant analyses, *Adv. Mass Spectrom.*, **7B**, 1013-1024.
- 55) Van Marlen, G., A. Dijkstra and H. A. Van't Klooster (1979) : Calculation of the information content of retrieval procedures applied to mass spectral data bases. *Anal. Chim. Acta*, **112**, 233-243.
- 56) Van Marlen, G. and J. H. Van Den Hende (1979) : Search strategy and data compression for a retrieval system with binary-coded mass spectra. *Anal. Chim. Acta*, **112**, 143-150.
- 57) Kwiatkowski, J. and w. Riepe (1979) : A combined forward-reverse library search system for the

- identification of low-resolution mass spectra. *Anal. Chim. Acta*, **112**, 219-231.
- 58) Heller, S. R., H. M. Fales, G. W. A. Milne, R. J. Feldmann, N. R. Daly, D. C. Maxwell and A. McCormick (1974) : Experimental international conversational mass spectral system. *Adv. Mass Spectrom.*, **6**, 1037-1042.
- 59) Heller, S. R. and G. W. A. Milne (1979) : The NIH-EPA chemical information system. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 798-803.
- 60) Milne, G. W. A., S. R. Heller, R. S. Heller and D. P. Martinsen (1980) : The NIH/EPA chemical information system. *Adv. Mass Spectrom.*, **8B**, 1578-1581.
- 61) Nau, H. and K. Biemann (1973) : Utilization of automatically assigned retention indexes for computer identification of mass spectra. *Anal. Lett.*, **6**, 1071-1081.
- 62) Nau, H. and K. Biemann (1974) : Computer-assisted assignment of retention indices in gas chromatography-mass spectrometry and its application to mixtures of biological origin. *Anal. Chem.*, **46**, 426-434.
- 63) Tsuchiya, Y., J. Boulanger and K. Sumi (1977) : Identification of chemical compounds by computer matching of low resolution mass spectra and retention indexes. *Chromatographia*, **10**, 154-156.
- 64) Blaisdell, B. E. (1977) : Automatic computer construction, maintenance, and use of specialized joint libraries of mass spectra and retention indices from gas chromatography-mass spectrometry systems. *Anal. Chem.*, **49**, 180-186.
- 65) Smith, D. H., M. Achenbuch, W. J. Yeager, P. J. Anderson, W. L. Fitch and T. C. Rindfleisch (1977) : Quantitative comparison of combined gas chromatographic/mass spectrometric profiles of complex mixtures. *Anal. Chem.*, **49**, 1623-1632.
- 66) Rosenthal, D. (1982) : Theoretical limitations of gas chromatographic/mass spectrometric identification of multicomponent mixtures. *Anal. Chem.*, **54**, 63-66.
- 67) Dromey, R. G., M. J. Stefik, T. C. Rindfleisch and A. M. Duffield (1976) : Extraction of mass spectra free of background and neighboring component contributions from gas chromatography/mass spectrometry data. *Anal. Chem.*, **48**, 1368-1375.
- 68) Halket, J. M. (1979) : Some computer programs (UNRAVL) for aiding the A decomposition of overlapping mass spectra of mixtures. *Anal. Chem. Symp. Ser.*, **4**, 413-423.
- 69) Sharaf, M. A. and B. P. Kowalski (1982) : Quantitative resolution of fused chromatographic peaks in gas chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.*, **54**, 1291-1296.
- 70) Biller, J. E. and K. Biemann (1974) : Reconstructed mass spectra, a novel approach for the utilization of gas chromatography-mass spectrometer data. *Anal. Lett.*, **7**, 515-528.
- 71) Blaisdell, B. E. and C. C. Sweeley (1980) : Analysis of gas chromatography-mass spectrometry data by reverse library search and the detection of substances not in the library. *Anal. Chim. Acta*, **117**, 17-33.
- 72) Atwater, B. L., R. Venkataraghavan, and F. W. McLafferty (1979) : Matching of mixture mass spectra by subtraction of reference spectra. *Anal. Chem.*, **51**, 1945-1949.
- 73) Shishido, J., K. Yoshii, Y. Takubo, K. Yamamoto, T. Yamamoto, Y. Kato, T. Nishihara and M. Kondo (1984) : Studies on automated survey system of environmental chemicals by gas chroma-

- tography-mass spectrometry-computer. I. Retrieval system of mass spectra. *Chemosphere*, **13**, 321-330.
- 74) Shishido, J., K. Yoshii, Y. Takubo, Y. Okamoto, T. Yamamoto, Y. Kato, K. Watabe and M. Kondo (1984) : Studies on automated survey system of environmental chemicals by gas chromatography-mass spectrometry-computer. II. Three dimensional mass chromatography. *Chemosphere*, **13**, 331-338.
- 75) Shishido, J., K. Yoshii, Y. Takubo, Y. Okamoto, T. Yamamoto, Y. Kato, T. Nishihara and M. Kondo (1984) : Studies on automated survey system of environmental chemicals by gas chromatography-mass spectrometry-computer. III. Construction of an automated survey system and its application. *Chemosphere*, **13**, 339-349.
- 76) 環境庁環境保健部保健調査室 (1984) : GC/MS を用いた環境中の化学物質検索マニュアル —— 水質・底質編 ——, 全 3 冊.

2 データベースの構成

2.1 概要

スペクトル検索システムが有効に機能するためには、できるだけ多くの物質の質の高いスペクトルデータがリファレンスとして収録されているデータベースを持つことが必要である。現在、マススペクトルを大規模に収集して、データチェック、編集の後、磁気テープとして提供されているものとして、前章で紹介した NIH/EPA/MSDC によるデータ、Wiley Registry of Mass Spectral Data をはじめとしていくつかのデータベースがある¹⁾。NIES-MSLS システムでは NIH/EPA/MSDC の 1982 年版の磁気テープファイルをもとに、データベースを作成した。このファイルには、38791 物質について、物質名、CAS ナンバー、分子式、分子量、測定条件等とともに、強度 0.1% 以上の全ピークの質量数 (m/z) と相対強度が収録されており、1 物質当たりのピーク本数は、数本から約 800 本であった。このデータを用いて、データチェックにより異常と思われるピーク、及びスペクトルを削除し、1 物質最大 100 本までにピークを選択して、ディスク上のファイルに収録して、検索システム用のデータベースとした。また、検索スピードを向上させるため、検索の各段階で使われる、スペクトルの特徴を表す指標をあらかじめスペクトルデータから抽出して、付加情報としてあわせて収録した。この過程を通して、約 38800 物質のデータが登録された。

NIH/EPA/MSDC のスペクトルデータベースは、かなり広範囲の物質をカバーしているが、環境研究において出会う物質が含まれていない場合、含まれていても、測定機種や測定条件の違いにより、かなり歪んだスペクトルとなっているもの、また、精度に疑問が持たれるもの等も存在する。そこで、そのような物質については、国立公害研究所の GC/MS 装置 (JEOL JMS-DX300) で測定した標準スペクトルを、逐次、データベースに追加して、信頼性の高いデータベースの構築を目指している。現在 (昭和 60 年 3 月)、1052 物質のスペクトルが追加登録されている。以下の文章では、NIH/EPA/MSDC データだけを収録しているデータベースをオリジナルデータベース、新しくリファレンススペクトルを追加しているデータベースを修正データベースと呼ぶことにする。

本章では、データベースのファイル構造、収録項目、及びデータベースの作成プログラムの概要について述べる。

2.2 データベース収録内容

2.2.1 ファイル構成

データベースはスペクトルデータファイルとネームデータファイルの二つのファイルより構成される。各ファイルの収録項目については、2.2.3で詳述するが、スペクトルデータファイルは、スペクトルデータ (m/z , ピーク強度), 分子量, スペクトルの特徴を示す付加情報等, 未知スペクトルの検索に必要な情報を収録したものであり, ネームデータファイルは, 化合物名称, 分子式, CAS ナンバー等, 物質を特定するのに必要な属性情報が収録されている。両ファイルのファイルフォーマットを図 2.1 に示す。

スペクトルデータファイルとネームデータファイルのレコード長は各々1098 バイト, 329 バイトであり, ディスク容量は両ファイル合わせて約 63 メガバイトである。

二つのデータファイルは, 共に VSAM 形式ファイル²⁾であり, レコードキーを指定することにより, 直接該当レコードの読み出し, 更新, 書き込み等が可能である。レコードキーは, 両ファイルの各レコードの先頭 6 バイト (48 ビット) に位置し, 図 2.2 に示すビット構成となっている。リファレンススペクトルの登録の際, 分子量, 分子式を用いてシステムがレコードキーを決定し, ユーザーに知らせる。連番は, 同一分子量, C, H, O の数の等しい物質について, 登録順に付けられた番号であり, 4096 物質まで登録可能である。このレコードキーにより, ファイル内のレコードは, ①分子量の昇順, ②C の数の降順, ③H の数の降順, ④O の数の降順にソートされる。レコードキーをユーザーが認識できるようにするため, 48 のビット列を 4 ビットずつに分け, 各々0~9, A~F までの 16 進文字に変換し, 12 ケタの文字列で表した。これをユーザーキーと称する。すなわち, レコードの特定は, 入出力段階では 12 ケタの文字列のユーザーキーで行われ, 内部では 48 ビット (6 バイト) のレコードキーに変換されて使われる。

2.2.2 ピークの選択

測定されたオリジナルのマススペクトルは, 一般に非常に多くのピークを持つので, リファレンススペクトルとして収録する場合には, ファイル容量の制限や検索の効率化のため, ピーク本数を制限して登録する必要がある。ピーク選択法としては, いろいろ提案されている。初期は, 強度の大きい方から何本かのピークを選ぶというのが主流であったが, スペクトルのピークパターンの特徴をより良く保存するため, Hertz らは, 14 マスユニットごとに最強のピークを 2 本ずつとる方法を提案した³⁾。一方, McLafferty ら^{4,5)}は PBM 法において, 出現頻度の少ないピークほど, 物質の同定に重要なものであるとして, U 値と, A 値によるピーク選択を提案している。すなわち, U 値は, 各 m/z についてピークの出現頻度から求めた値で, 対象とする全化合物の $(1/2)^U$ のものにその m/z のピークが存在することを示す。また A 値は, ピーク強度に対する累積出現頻度から計算され, ある強度以上のピークの存在割合が $(1/2)^A$ であることを示す。PBM 法では, スペクトルごとに U 値と A 値の和の大きい方から 15 本までを検索に利用

レコードキー	整数分子量	スペクトルデータ						U値		A値		KSORT		K 15	NP K2	NP K (ビット本数)	(1)	(2)	BP	M M E	ISNM (4)			NISOTOP (同位体ビット本数)		
		m/z			INT			ビット " " " "	ビット " " " "	ビット " " " "	ビット " " " "	ビット " " " "	ビット " " " "								Clの原子数	Brの原子数	Siの原子数	Sの原子数	B (2)	B (2)
		ビット " " " "	ビット " " " "	ビット " " " "	ビット " " " "	ビット " " " "	ビット " " " "																			
BIT (48)	B (2)	B (2)	" " "	B (2)	B (2)	" " "	B (2)	B (2)	" " "	B (2)	B (2)	" " "	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)		

ISOPK (同位体ビットの強度化)					N R A P (転移ビット本数)	MRAP (転移ビットの m/z)										IRAP (転移ビットの INT)										I L I O N M	M O L I O N N									
ビット " " " "	ビット " " " "	ビット " " " "	ビット " " " "	ビット " " " "		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
E (8)	E (8)	E (8)	E (8)	E (8)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)	B (2)

BIT : ビット列
B : Binary Fixed
E : Decimal Float

(1) スペクトラムデータファイル
(1) Spectrum data file

レコードキー	化合物名称
BIT (48)	C (200)

分子式	CAS ナンバー	分子 量 *	Retention Index					コメント
			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	
C (32)	C (15)	E (16)	E (4)	E (4)	E (4)	E (4)	E (4)	C (25)

BIT : ビット列
C : Character
E : Decimal Float

(2) ネームデータファイル
(2) Name data file

図 2.1 データベースファイルフォーマット
Fig. 2.1 File layouts of database for NIES-MSLS system

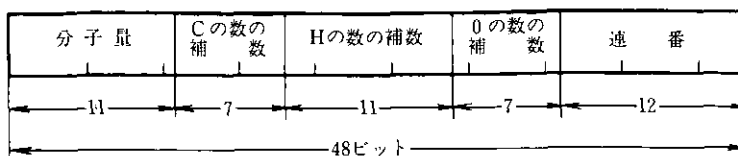


図 2.2 レコードキーの構成

Fig. 2.2 Internal structure of the record key

している。

NIES-MSLS システムでは、McLafferty 等の U 値、A 値を採用し 1 スペクトル当たり、最大 100 本までのピークを選択した。U 値と A 値は、NIH/EPA/MSDC の磁気テープファイルに含まれるすべてのピークを用いて決定した。表 2.1、図 2.3 に本システムで用いた U 値と m/z ごとのピーク出現頻度及び A 値と強度範囲を示した。ただし、m/z が 60 より小さいピークについては、表 2.1 に示した値より 1 小さい A 値を用いた。

ピーク選択方法は、次のとおりである。各スペクトルごとに強度 1% 以上の全ピークについて

$$K=U+A+C$$

を計算し、K の大きい方から各ピークに 1 から順に優先順位 (KSORT 値) を与え、優先度の高い方から 100 本までをデータベースに収めた。ここで C は、ベースピーク、分子イオンピーク等、スペクトル同定に重要であるピークを高い優先順にするために与えた値で、表 2.2 にその内容を示す。K の値が等しい場合には、高質量側のピークが優先される。また m/z が (分子量 + Cl 原子数 × 2 + Br 原子数 × 2 + Si 原子数 + S 原子数 + 3) より大きいピーク、及び、分子イオンから 4 ~ 12 a.m.u の離脱によるピークは、異常なピークとして対象から除いた。

表 2.1 A 値と強度範囲

Table 2.1 The 'A' values and abundance ranges of the peaks

A-value	Intensities
0	0.0% ~ 2.1%
1	2.2% ~ 6.9%
2	7.0% ~ 15.9%
3	16.0% ~ 30.9%
4	31.0% ~ 54.9%
5	55.0% ~ 100.0%

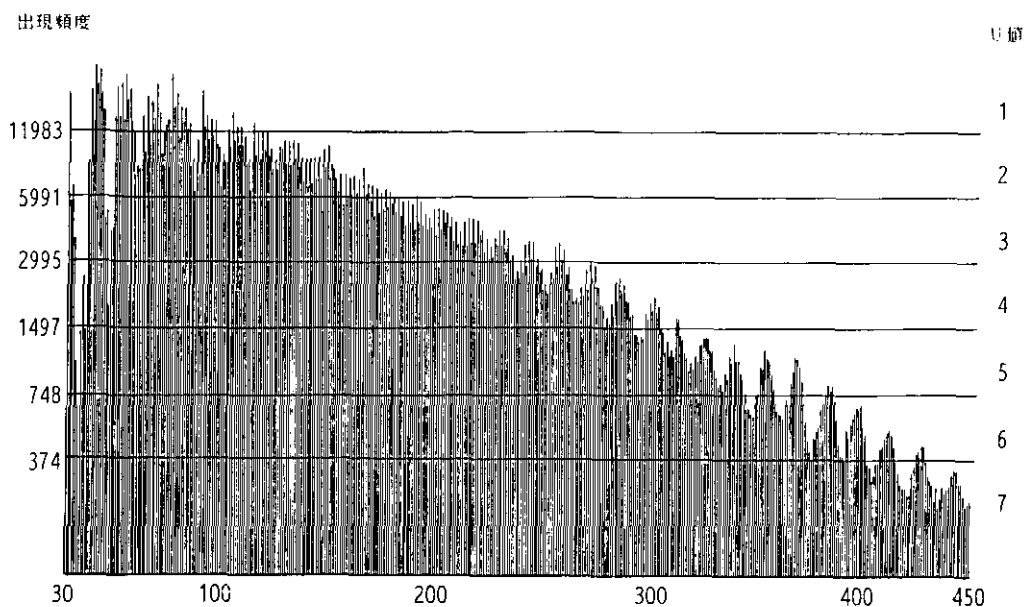


図 2.3 m/z ごとのピーク出現頻度と U 値
 Fig. 2.3 The number of peak appearance and the 'U' value for each mass number

表 2.2 ピーク優先順を決めるための C 値
 Table 2.2 The value of parameter C to determine the priority of the peak

ピーク	C
ベースピーク	100
分子イオンピークのうち最強ピーク	100
転位ピーク ^{注)}	100
18, 20, 27, 28, 30, 32, 34, 36, 42, 44, 46, 48, 56, 60, 64 amu の中性欠損に相当するもの のうち最強ピーク	100
強度 2% 以上のピーク	30
その他	0

注) 定義は、2.2.3 参照

表 2.3 データベース収録項目
Table 2.3 Items stored in the database

- (1) スペクトルデータファイル
(1) Spectrum data file

収録項目名	付加情報	内 容
KEY	*	レコードキー 本システムでの化合物ID番号
MW	*	整数分子量
m/z, Int		質量数と強度(ベースピーク強度=1000)(100本まで)
U, A	*	McLafferty等の定義によるU値とA値(各ピークごと)
KSORT	*	ピーク優先順位: $K=U+A+C$ の大きさの順(1~100)
K 15	*	KSORT=15(15番目の優先順)のピークと同一のKの値を持つ最大のKSORTの値
NPK 2	*	強度20(2%)以上のピーク本数
NPK	*	全ピーク本数
BP(2)	*	ベースピークのマスナンバー(高質量側から2本まで)
MME	*	許容されるピークの最大マスナンバー (分子量+Cl原子数×2+Br原子数×2+Si原子数+S原子数+3)
ISNM(4)	*	各々Cl, Br, Si, Sの原子数
NIS	*	最高質量部分に見られる同位体ピーク本数
ISOTOP	*	同位体ピークの最大マスナンバー
ISOPK(5)	*	同位体ピークの最大強度を1.0とした時の他の同位体ピークの強度比(5本まで)
NRAP	*	60以上のマスナンバーに表れる強度200(20%)以上の転位ピークの本数
MRAP(10)	*	転位ピークのマスナンバー(10本まで)
IRAP(10)	*	転位ピークの強度(10本まで)
MOLION	*	強度50(5%)以上の分子イオンのマスナンバー

- (2) ネームデータファイル
(2) Name data file

収録項目名	付加情報	内 容
KEY	*	レコードキー
NAME		化合物名(慣用名¥慣用名¥……¥正式名)
MFORM		分子式
CAS		CASレジストリーナンバー
MWAC	*	精密分子量
TPRI(5)		保持指標(5種のカラム)
COMMENT		スペクトルの出典, 測定条件等

2.2.3 収録項目

スペクトルデータファイルとネームデータファイル収録項目を表2.3に示した。m/z, Int., U 値, A 値, KSORT の値は、マスナンバーの降順に編集されている。入力データから抽出、計算操作を経て作られた付加情報は、付加情報欄に*印の付いた項目である。付加情報の多くは、スペクトル解釈において重要であるベースピーク、分子イオンピーク、同位体ピーク、転位ピーク等に関する情報である。Cl, Br, Si, 又はS原子を含む化合物で、最高質量部分に1マスおきにピークが出現している場合、これを同位体ピークとみなして、同位体ピーク本数、質量数、ピーク強度比を収録した。転位ピークは化合物の構造上の重要な情報を与えるので、マスナンバー60以上に表れる強度20%以上の、分子イオンよりの偶数質量脱離によるピークを、便宜上転位ピークと定義し、転位ピークの本数、マスナンバー、強度を収録した。例えば、アルコール類での α -脱離によるピーク、脂肪酸、エステル類、カルボニル化合物での McLafferty 転位ピーク、環状テルペン化合物などの逆 Diels-Alder 反応によるピークなどが、これに相当する。ただし、窒素原子を含む場合は奇数質量数のフラグメント脱離が起こるため、ここで言う転位ピークの定義とは一致せず、したがって有効に機能しない。また分子イオンから、偶数質量数のフラグメント脱離が起こっているからと言って、必ずしも真の意味での転位ピークとは限らないが、このシステムでは、これらを一切区別していない。

化合物名は、複数の慣用名及び正式名称を“*”で区切って200バイトの範囲で登録できる。保持指標 (Retention Index) は次式で定義される⁶⁾。

$$\text{Retention Index} = \left(\frac{T_s - T_z}{T_{z+1} - T_z} + Z \right) \times 100$$

ここで T_z , T_{z+1} , T_s は各々、 $n\text{-C}_z\text{H}_{2z+2}$, $n\text{-C}_{z+1}\text{H}_{2z+4}$, 及びサンプルの昇温ガスクロマトグラフフィーでの保持時間である。保持指標は5種類のカラムについて登録できる。

COMMENT 項には、スペクトルの出典、測定条件等を入力できるが、現在のところ、NIH/EPA/MSDC のデータの場合は NIH/EPA, 国立公害研究所で測定したスペクトルの場合は NIES と記入してある。

2.3 データベース作成プログラム

2.3.1 主な機能

NIES-MSLS システム用の二つの VSAM データファイル (スペクトルデータファイルとネームデータファイル) を構築するためのプログラムを作成した。使用したコンピュータは、国立公害研究所の HITAC M-180(VOS3) であり、プログラムは最適化 PL/I で記述している。NIH/EPA/MSDC 磁気テープファイルから必要情報を抽出して入力用ファイルを作成するプログラム、及び、そのデータから、ピーク選択、付加情報の計算等をしてデータベースを作成する

プログラムの二つのプログラムより成る。これらのプログラムを用いて、数段階のステップを経てデータベースが構築される。後者のプログラムは、また、端末から対話的にレコードを追加、更新、削除する機能を持ち、データベースを随時更新できるとともに、簡単な検索機能も有している。

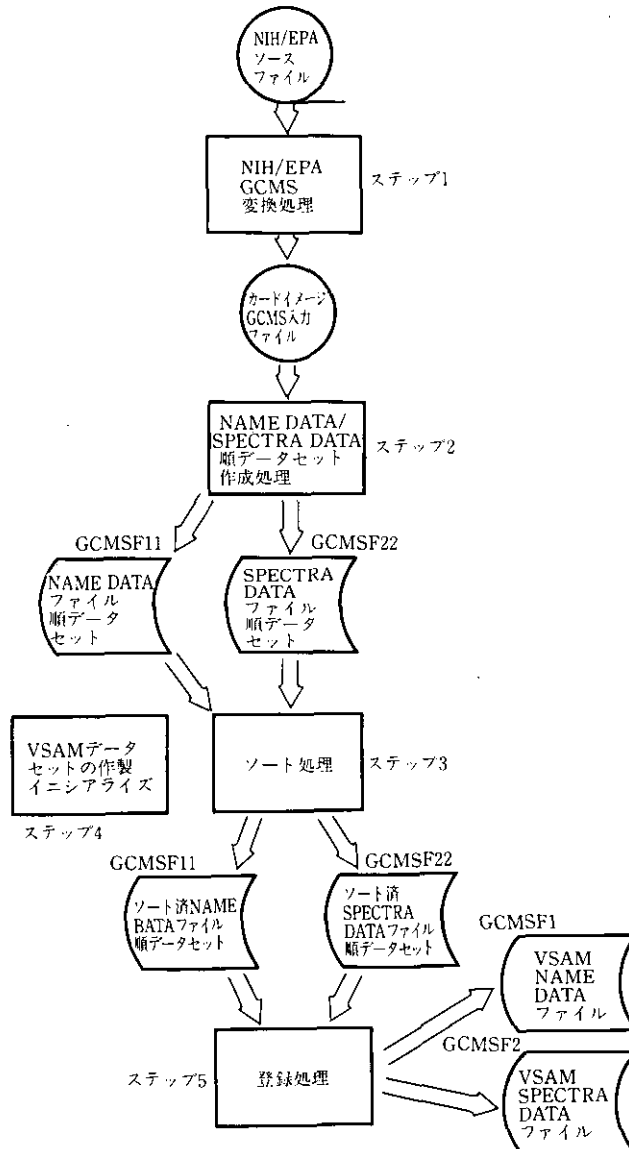


図 2.4 データベース構築手順
Fig. 2.4 Construction procedure of the database

2.3.2 データベース構築手順

磁気テープで提供された NIH/EPA/MSDC のデータをデータベースに登録する場合は、次の5ステップの実行段階を経る。その流れを図 2.4 に示した。

<ステップ 1>

NIH/EPA/MSDC のデータをデータベース構築プログラムへの入力形式に変換しカードイメージ GC-MS 入力ファイルを作成する。入力ファイルのデータ項目は表 2.4 に示したとおりである。

表 2.4 データベース構築プログラムへの入力項目
Table 2.4 Input items of the database

項 目	形式 (バイト数)	備 考
一連番号	数字(6 バイト)	スペクトルを区別するためのもの レコードキーとは無関係
CAS番号	文字(15 バイト)	無い場合は "U"
化合物名	文字(200 バイト以下)	
分子式	文字(55 バイト)	
スペクトルデータ m/z値 強度	数字(5 バイト, 5 バイト)	800 本まで入力可能 (強度 1%以上)
保持指標	数字(6 バイト×5)	
コメント	文字(25 バイト)	

<ステップ 2>

ファイルを読み込み、データチェックを行い、レコードキーの作成、ピークの選択、付加情報の計算、編集の過程を経て、スペクトルデータファイル、ネームデータファイルのシーケンシャルファイルを作成する。データチェックとしては、欠落項目の有無、分子式中の元素記号のチェック、m/z 値の重複の有無、強度のレンジチェック、ベースピークの存在のチェック等を行う。

<ステップ 3>

ステップ 2 で作成した二つのファイルをレコードキーの昇順にソートする。これにより、VSAM ファイルの利用効率を向上させることができる (ユーティリティ利用)。

<ステップ 4>

スペクトルデータファイルとネームデータファイルに対応する VSAM データファイルをアロケートする。

<ステップ 5>

スペクトルデータファイルとネームデータファイルを各々、VSAM 形式ファイルへ登録する。以上でデータファイルの構築は終了する。

2.3.3 データベースの更新、検索

前述のステップ2で用いられたプログラムは、端末から対話的にコマンド及び、必要情報を入力することにより、データベースを更新する機能、簡単な検索（データの出力）機能を備えている。コマンド体系を表2.5に示した。コマンドは、メニュー方式であり、対応するコマンドの番号で入力される。

表 2.5 データベース作成、更新プログラムのコマンド体系

Table 2.5 Command system used in the program for database construction and renewal of the record

第1ステージ	第2ステージ	第3ステージ
1 INSERT	1 SUBSTANCE NAME 2 CAS NUMBER 3 MOLECULAR FORMULA	1 ADD 2 DELETE 3 CHANGE
2 CHANGE	4 SPECTRUM DATA 5 RETENTION INDEX 6 COMMENT 7 EXECUTE	4 REPLACE ... ALL DATA 5 LIST 6 NO OPERATION
3 DELETE	—	—
4 OUTPUT	1 USER KEY 2 SUBSTANCE NAME 3 MOLECULAR FORMULA 4 MOLECULAR WEIGHT 5 CAS NUMBER	—

第1ステージコマンドの1. INSERTは、新しいスペクトルを追加する場合で、このコマンド投入後、システムの要求に答えて順次、物質名、分子式、スペクトルデータ等を入力する。入力終了後、入力データを修正したい場合には第2ステージコマンドの該当するものを選んで修正を加えることができる。7. EXECUTEによって、ピーク選択、レコードキー、付加情報の作成を経てレコードがデータベースに登録される。最後に、レコードキーを変換したユーザーキーが出力される。

2. CHANGE コマンドは登録済データの一部を変更する場合で、ユーザーキーにより対象とする物質（レコード）を指定する。第2ステージコマンドにより、変更すべき項目を選択し、修正する。スペクトルデータの修正の場合には、第3ステージコマンドを使うことにより、次の4とおりの操作が可能である。

- 1) 追加 (ADD) : m/z と強度の組をいくつか追加する
- 2) 削除 (DELETE) : m/z と強度の組をいくつか削除する
- 3) 変更 (CHANGE) : 指定した m/z に対する強度の値を変更する
- 4) 全データの入れ替え (REPLACE) : スペクトルデータを全部入れ直す

最後に、第2ステージコマンドの7. EXECUTEにより、付加情報も含めたデータが変更登録される。

3. DELETE は、削除したいデータ (レコード) のユーザーキーを指定することにより、そのデータ (レコード) を削除する。

4. OUTPUT は、第2ステージコマンドのいずれかを指定することにより、該当するレコードの収録内容を出力するものである。ユーザーキー、分子量は範囲指定が可能である。また、物質名は、名前の一部を指定することにより、その文字列が含まれているものをすべて出力対象とする。ユーザーキーで指定した場合には、①入力データのみ出力 ②付加情報も含んだ全データの出力の2とおりの出力方式が可能であり、ユーザーキー以外で指定した場合には、ユーザーキー、物質名、CAS 番号、分子式、分子量のみが出力される。

Output の例を図 2.5~2.7 に示す。

***** SESSION START *****

* GC - MS MAR. 26.83_02 *

SELECT FUNCTION NUMBER
1 INPUT 2 CHANGE 3 DELETE 4 OUTPUT 5 BATCH 6 END

:
4

OUT PUT FUNCTIONS

1 KEY NUMBER
2 SUBSTANCE NAME
3 MOLECULAR FORMULA
4 MOLECULAR WEIGHT(S)
5 CAS NUMBER

SELECT FUNCTION NUMBER

:
1
1

ENTER KEY NUMBER FROM_VALUE

:
051EFFE7F000

TO_VALUE
:

FROM_VALUE TO_VALUE
051EFFE7F000 051EFFE7F000

ENTER 1 OR 2
1 = PRINT ONLY INPUT DATA. 2 = PRINT ALL DATA

:
1

KEY NUMBER : 051EFFE7F000
NAME : 1-PROPYLENE (9CI) ¥ ALLYLENE ¥ METHYLACETYLENE ¥ PROPINE ¥ PROPYLENE /
CAS NUMBER : 74997
MOLECULAR FORMULA : C 3 H 4
SPECTRUM DATA : 1(41, 31) 2(40, 1000) 3(39, 783)
4(27, 10) 5(26, 32) 6(25, 38)
7(20, 27) 8(15, 11) 9(14, 19)
10(13, 31) 11(12, 34) 12(2, 11)
RETENTION INDEX : 1(0.0) 2(0.0) 3(0.00)
4(0.0) 5(0.0)
COMMENT : EPA/NIH

図 2.5 キーナンバーによる入力データの出力例

Fig. 2.5 An output example of the data by specifying USER KEY number

```

SELECT FUNCTION NUMBER
 1 INPUT    2 CHANGE    3 DELETE    4 OUTPUT    5 BATCH    6 END
:
4

OUT PUT FUNCTIONS

1 KEY      NUMBER
2 SUBSTANCE NAME
3 MOLECULAR FORMULA
4 MOLECULAR WEIGHT(S)
5 CAS NUMBER

SELECT FUNCTION NUMBER
:
1

ENTER KEY      NUMBER      FROM_VALUE
:
051EFFE7F001

TO_VALUE
:

FROM_VALUE TO_VALUE
      051EFFE7F001      051EFFE7F001
ENTER 1 OR 2
1 = PRINT ONLY INPUT DATA.  2 = PRINT ALL DATA
:
2

-----

KEY      NUMBER      : 051EFFE7F001
NAME      : 1,2-PROPADIENE(9CI) ¥ ALLENE (8CI) ¥ SYM-ALLYLENE ¥ DIMETHY LENEMETHANE ¥
          PROPA-1,2-DIENE ¥ PROPADIENE /
CAS NUMBER      : 463490
MOLECULA FORMULA : C 3 H 4
RETENTION INDEX : 1( 0.0) 2( 0.0) 3( 0.0)
                  4( 0.0) 5( 0.0)
COMMENT      : EPA/NIH
MOLECULA WEIGHT : 40( 40,031296)
SPECTRUM DATA :
: NO.      MZ      INT      A      U      KSORT
:
: 1      41      24      0      1      4
: 2      40      1000     0      5      1
: 3      39      946      0      5      3
: 4      26      47      0      1      5
: 5      25      45      0      1      6
: 6      20      41      0      1      7
: 7      14      40      0      1      8
: 8      13      34      0      1      9
: 9      12      43      0      1      2

K15 : 9      NPK2 : 9      NPK : 9
MME : 43      ISNM : CL( 0) BR( 0) SI( 0) S( 0)
NIS : 0      ISOTOP : 0      ISOPK : ( 0 0 0 0 0 0)
EVODM : 1( 0) 2( 0) 3( 0) 4( 0) 5( 0)
        6( 0) 7( 0) 8( 0) 9( 0) 10( 0)
EVODI : 1( 0) 2( 0) 3( 0) 4( 0) 5( 0)
        6( 0) 7( 0) 8( 0) 9( 0) 10( 0)
ILIM : 0      MOLION : 40

```

図 2.6 キーナンバーによる収録内容の出力

Fig. 2.6 An output example of the spectral data and the additional information by specifying USER KEY number

```

SELECT FUNCTION NUMBER
  1 INPUT    2 CHANGE    3 DELETE    4 OUTPUT    5 BATCH    6 END
:
4

OUT PUT FUNCTIONS
1 KEY
2 SUBSTANCE NAME
3 MOLECULAR FORMULA
4 MOLECULAR WEIGHT(S)
5 CAS NUMBER

SELECT FUNCTION NUMBER
:
2

ENTER SUBSTANCE NAME
:
ETHANOL

-----
KEY      NUMBER   : 041EFFF7E000
NAME     : METHANOL (8CI9CI) ¥ CARBINOL ¥ METHANOL-WATER MIXTURE ¥ METH YL ALCOHOL
          ¥ METHYL HYDROXIDE ¥ METHYLOL ¥ MONOHYDROXYMETHANE ¥ WOOD A LOOHOL /
CAS NUMBER : 67561
MOLECULA FORMULA : C 1 H 4 0 1
MOLECULA WEIGHT : 32( 32.026199)

-----
KEY      NUMBER   : 05DE7FEFE000
NAME     : ETHANOL (9CI) ¥ ETHYL ALCOHOL (8CI) ¥ ALCOHOL ¥ ALCOHOL ANHY DROUS
          ¥ ALGRAIN ANHYDROLK ¥ DENATURED ETHANOL ¥ ETHYL ALC ¥ ETHYL
          HYDRATE ¥ ETHYL HYDROXIDE ¥ ETOH ¥ JAYSOL ¥ JAYSOL S ¥ METHYLCARBINOL /
CAS NUMBER : 64175
MOLECULA FORMULA : C 2 H 6 0 1
MOLECULA WEIGHT : 46 ( 46.041840)

-----
KEY      NUMBER   : 073F3FEFE000
NAME     : ACETONITRILE, HYDROXY- (9CI) ¥ GLYCOLONITRILE (8CI) ¥ CYANOM
          ETHANOL ¥ FORMALDEHYDE CYANOHYDRIN ¥ FORMALDEHYDE, CYANOHYDRIN ¥ GLYCO
          LIC NITRILE ¥ GLYCONITRILE ¥ HYDROXYACETONITRILE ¥ HYDROXYACTONITRILE /
CAS NUMBER : 107164
MOLECULA FORMULA : C 2 H 3 N 1 0 1
MOLECULA WEIGHT : 57( 57.021439)

```

図 2.7 化合物名称による出力

Fig. 2.7 An output example of the compound information by specifying the name of the compound

引用文献

- 1) Chapman, J. R. (1978): *Computer in Mass Spectrometry*, Academic Press, London, 103-105.
- 2) 日立マニュアル (1982) : HITAC VOS2/VOS3 VSAM 解説, (株)日立製作所, 8080-3-107-90.
- 3) Hertz, H. S., R. A.Hites and K. Biemann (1971) : Identification of Mass Spectra by computer searching a file of known spectra. *Anal. Chem.*, **43**, 681.
- 4) McLafferty, F. W., R. H. Hartel and R. D. Willowock (1974) : Probability based matching of mass spectra, *Org. Mass Spectrom.*, **9**, 690-702.
- 5) Pesyma, G. M., R. Venkataraghavan, H. E. Dayringer and F. W. McLafferty (1976) : Probability based matching system using a large collection of reference mass spectra. *Anal. Chem.*, **48**, 1362-1368.
- 6) Guiochon, G. (1964) : Retention indices in programmed temperature gas chromatography. *Anal. Chem.*, **36**, 661-663.

3 未知スペクトル検索システム

3.1 概要

スペクトル検索機能としては、①既知物質の名称や分子式などから、そのマススペクトルがどのようなものであるかを知るためのもの、及び、②未知物質のスペクトルを、リファレンススペクトルと比較して、似たものを選び出し、物質を同定するためのものがある。NIES-MSLSシステムでは、①の機能はデータベース作成プログラムでカバーしており、その概要は、第2章で述べた。本章では、未知スペクトルの同定を目的とした検索を対象とし、システムの構成、検索のアルゴリズムについて詳述する。

既に何とおりもの検索手法が提案され、そのいくつかは実用化されているが、未知スペクトルのリファレンスデータを用いた検索は、基本的には貯えられたリファレンススペクトルから未知スペクトルと類似したものを選び出す作業である。各種の検索システムは、次の点の工夫や対処の仕方に各々の特徴を持っていると考えられる。

- ① スペクトル比較のための特性の選択
- ② 測定条件、測定機種の違いにより、揺らいだスペクトルの取り扱い
- ③ 不純物が混入したスペクトル及び混合スペクトルの取り扱い
- ④ 検索スピードの向上

第1のスペクトルが類似しているかどうかを比較するための特性の選び方は、データベースへ収録する内容と深くかかわっており、前章でも簡単に述べたように、強度の大きい何本かのピークを用いる方法（Hellerによるピーク法¹⁾、Knock等²⁾による方法等）、スペクトル全体としてのピークパターンを見る方法（Biemann等による similarity index³⁾等）、各ピークの物質同定における重要性を考慮する方法（McLafferty等によるPBM法^{4,5)}等）等がある。またリファレンスデータ中に該当物質がない場合でも類似の化合物、あるいは化合物の構造についての知見が得られるように、フラグメント、部分に構造に特有なピークのパターンで比較するという手法も盛んになってきている⁶⁾。

第2のスペクトルの揺らぎに対する頑健性は、比較のときにどれだけの許容幅を設けるかということに対応しており、大きな差を許せば頑健性は増すが、スペクトル同定の精度は落ちるといった困難さがある。第3の混合スペクトルの同定に対しては、一つの有効な手法として逆検索（リバースサーチ）が提案されている⁷⁾。従来の順検索が、未知スペクトルに似たスペクトルをリファレンスの中から探すという方法であるのに対して、逆検索はリファレンススペクトルを中心として、未知スペクトル中に特定のリファレンススペクトルが存在しているかどうかをチェック

する方法である。PBM 法も逆検索の手法を採用している。最後の検索スピードの向上のためには、ファイル構造や収録様式の工夫の他、似ていないスペクトルを効率良く消去していくフィルターの適用が有効とされている。

NIES-MSLS システムにおいては、PBM 法によるピーク選択、比較の方法を採用するとともに、スペクトルの解析的知見から重要と考えられるピークを用いたフィルタリングを合わせて適用している。環境サンプルにおいては、二成分以上混合したスペクトルや、微量成分の分析のため、ピーク強度の信頼性が小さいスペクトルが得られる場合が多いので、本システムでは、リバースサーチを基本としてこれらのスペクトルに対処できるようなアルゴリズムで検索を行っている。

本システムにおける検索プログラムは、PL/I で記述され、使用計算機は HITAC M-180 (VOS 3) である。所定の様式で未知スペクトルのデータを入力し、検索条件を指定することによって検索は可能であるが、国立公害研究所の GC/MS 装置で測定したスペクトルの場合は、測定、スペクトルデータの処理、及び検索が一連の流れで効率よく行えるよう、オンラインシステムを構成した。

3.2 検索のアルゴリズム

3.2.1 検索モード

NIES-MSLS システムでは、得られた未知スペクトルの性質に応じて、次の 4 とおりのモードで検索を行うことができる。

- ① S1 モード：精度の高い単一スペクトルを検索するときに使用する。
- ② S2 モード：カラムブリード等により生じる不純物を含むスペクトル、信頼性の低い揺らいだスペクトル、混合スペクトルの第 1 成分の同定に用いる。リファレンススペクトルの精度が低い場合も利用できる。
- ③ M1 モード：S2 モードの検索又は、他の分析手法により、混合スペクトルの第 1 成分が分かっている場合の第 2 成分の検索に用いる。
- ④ M2 モード：混合スペクトルの第 1、第 2 成分を同時に検索するときに用いる。

この他に、正解化合物が分かっている場合には、その物質のユーザーキーを指定することにより、検索の全過程が出力される機能もある。

図 3.1 に検索手順の概念図を示したが、検索過程は、主として次の三つに分けられる。

- ① プリサーチ
- ② メインサーチ
- ③ 差スペクトルの計算

プリサーチでは、スペクトルの解析的な特徴を用いて候補化合物をしぼり、メインサーチにおいて、類似性を測る指標を計算し、候補化合物の順位付けを行う。差スペクトルの計算は、混合

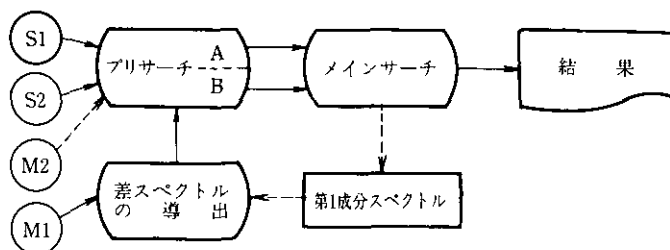


図 3.1 未知スペクトルの検索手順

Fig. 3.1 Identification procedures of the unknown spectrum

スペクトルから第1成分のスペクトルの寄与を差し引いて、第2成分検索用の未知スペクトルを作成する操作である。S1モードの場合は、比較的厳しい制約を設けたプリサーチ（プリサーチA）とメインサーチを通して結果を得る。S2モードは、S1モードよりもプリサーチの条件がゆるやかとなっている（プリサーチB）。M1モードでは、ユーザーキーで指定した化合物のスペクトルを第1成分として未知スペクトルから差し引き、プリサーチB、メインサーチを経て、第2成分の検索結果を得る。M2モードにおいては、まず第1段階でS2モードと同じ過程を通して第1成分を検索し、次に上位で検索されてきた物質のスペクトルを未知スペクトルから引いて差スペクトルを作成し、それをもとに第2成分の検索を実施する。この場合、第1段階の検索でNIES法（本節（3）で述べる）により上位5位までに挙げた物質が、第1成分の候補化合物となり、それぞれに対して差スペクトルが求められている。いずれのモードで検索を行うかは、ユーザーがその目的や、得られたスペクトルの特徴から判断して決めなければならない。未知スペクトルのピーク本数は200本まで入力可能であるが、(U+A)値の高い方から100本が検索に利用される。

3.2.2 プリサーチ

プリサーチの目的は、第1に、未知スペクトルと異なるスペクトルを候補から消去していくことによって、検索スピードの向上を図ることである。更に、スペクトルの解析的な知見を利用して、特異的なピーク及びピークパターンをおさえることにより、検索の信頼性を高めることも目的となる。

NIES-MSLSシステムで使われているプリサーチの項目は、表3.1に示したとおりである。プリサーチBは、未知スペクトルが不純物を含んでいる、あるいは混合スペクトルであることを前提としているので、プリサーチAと比べて制約条件がゆるいのみでなく、完全にリバースサーチの考え方を採用している。すなわち、リファレンススペクトルに含まれる重要なピークが未知スペクトルに存在するかどうかだけをチェックしている。例えば、フィルター5のベースピークチェックでは、プリサーチAでは、ベースピークに対応するm/zに、一定以上の強度の

表 3.1 プリサーチで用いたフィルターとその内容
Table 3.1 Seven steps of filters applied in the pre-search

フィルター	プリサーチ A (S1)	プリサーチ B (S2 M1 M2)
1 分子量範囲	$\left. \begin{array}{l} \text{最大}m/z-18 \\ \text{とベースピーク} \\ \text{の}m/z-10 \text{ の} \\ \text{大きい方の値} \end{array} \right\} \sim(\text{最大}m/z \times 2)$	(ベースピークの $m/z-10$) \sim (最大 $m/z \times 3$)
2 分子イオン	リファレンススペクトルに強度5%以上の分子イオンピークがある場合、サンプルスペクトルも、相当する m/z に強度2.5%以上のピークを持つ。	同左、ただし強度は1%以上
3 最大質量ピーク(1)	リファレンススペクトルは、サンプルスペクトルの最大 $m/z+5$ より上に、強度5%以上のピークを持たない。	
4 最大質量ピーク(2)	サンプルスペクトルは、リファレンススペクトルの最大 $m/z+3$ より上に強度5%以上のピークを持たない。	
5 ベースピーク	リファレンス、サンプルスペクトルのベースピークに相当する m/z に強度50%以上のピークがお互いに存在する。	サンプルスペクトルは、リファレンスのベースピークに相当する m/z に強度30%以上のピークを持つ
6 転位ピーク	サンプルスペクトルは、リファレンスに分子イオンから偶数質量の脱離による強度20%以上のピークがある場合、相当する m/z にリファレンスの0.5倍又は20%以上の強度のピークを持つ。	同左、ただし強度は、リファレンスの0.3倍又は20%以上
7 同位体ピーク	C1, Br, S又はSiを含むリファレンスが最高質量部分に2マスおきの同位体パターンを有する場合、サンプルスペクトルも同様のパターンを示す。	

ピークが、お互いに存在しなければならないのに対して、プリサーチ B では、リファレンススペクトルは、未知スペクトルのベースピークの位置にピークを持たなくても良い。

フィルター1の分子量範囲によるチェックは、未知スペクトルから検索対象スペクトルの分子量範囲を決めるもので、プリサーチ A, B 各々、表 3.1 に示す範囲を設定した。このフィルタリングは、レコードキーが分子量の情報を含んでいるため、読み出すリファレンスデータのレコードキーの範囲を決める操作のみとなり、ほとんど時間のかからない効率の良いチェックである。未知物質の分子量(範囲)が事前に分かっている場合には、ユーザーが任意に指定できる。

フィルター2は、物質同定のために大変重要な情報である分子イオンピークを用いるもので、リファレンススペクトルに分子イオンピークが存在する場合(強度5%以上)は、未知スペクトルもこれに相当する位置にピークを持たなければならない。

フィルター3、及び4は、リファレンスと未知スペクトルのお互いに最大質量ピークに相当する位置よりも高質量側に、強いピークが存在する場合、リファレンススペクトルを対象から削除するものである。ただし、フィルター4は、前述のリバースサーチの考え方より、プリサーチ B

においては適用されない。

フィルター5のベースピークチェックは、多くの検索システムにおいても使われている有効なチェック手法である。本システムでは、ベースピークに相当する位置のピーク強度が、プリサーチAでは50%以上、プリサーチBでは30%以上でなければならないとした。プリサーチBでは前述のようにリバースサーチによっている。

フィルター6, 7の転位ピークチェックと同位体ピークチェックは、スペクトル解析の知見を利用した本システム特異のものである。転位ピーク及び同位体ピークのこのシステムにおける定義は第2章に示した。フィルター6では、リファレンススペクトルに強度20%以上の転位ピークがある場合、未知スペクトルにも対応するm/zに一定強度以上のピークが存在しないと、そのリファレンスは失格となる。フィルター7の同位体ピークパターンの比較は次のようにして行っている。リファレンススペクトルの同位体ピークパターンを形成するピークのm/zをISOTOP-2k (k=0, 1..n) その強度を $I_{ISOTOP-2k}^R$, 同位体ピークのうち最強のピークのm/z, 強度を各々, M, I_M^R とする。各ピークについて,

$$r_k^R = I_{ISOTOP-2k}^R / I_M^R$$

がピーク強度比となり、この値は、データベースにISOPKとして収録してある。未知スペクトルについても

$$r_k^U = I_{ISOTOP-2k}^U / I_M^U$$

を計算する。 $I_{ISOTOP-2k}^U$, I_M^U は各々未知スペクトルのm/zがISOTOP-2kとMの位置のピーク強度である。ピークパターンの非類似度を

$$d^2 = \sum_{k=0}^n (r_k^R - r_k^U)^2 / (n-1) \quad (n \text{ は最大 } 4 \text{ まで})$$

と表し、 d^2 が0.5以下の場合、パターンが類似しているとした。

プリサーチによって、似ていないスペクトルを効率良く対象から削除していくためには、個々のフィルタリングの内容とともに、その適用順序も問題となる。どのような順序で行っても結果として残るリファレンススペクトルは同じものとなるが、所要時間は大きく変わるであろう。最適の順序は、表3.1のとおりであるが、順位決定のアルゴリズム等については5.3で詳述する。

3.2.3 メインサーチ

プリサーチを通過したリファレンススペクトルがメインサーチにかけられる。メインサーチにおいては、未知スペクトルを特定の物質であると特定した場合の、その信頼性を表す指標、あるいは、未知スペクトルとリファレンススペクトルの間の類似性を表す指標等を3とおりの手法を

用いて計算し、各々の手法について、選ばれた化合物に順位付けを行う。3とおりの手法とは、本システムのために新たに開発したNIES法、McLaffertyらによるPBM法^{4,5)}、及びBiemannらによるSimilarity Index法³⁾である。以下に、各手法の概要を述べるが、NIES法は、PBM法を環境分析の特徴に合わせて改良したものであり、ピークの比較方法等は全く同じであるが、指標の求め方が異なっている。NIES法は、PBM法に比べて指標の計算法が簡略化されており、測定条件の違いや、微量成分の測定におけるピーク強度の揺らぎに対して、より安定した結果が得られるよう意図されている。これら両手法とも、不純物の混入や、混合スペクトルの検索を想定して、リバースサーチを基本としている。一方、Similarity Index法は、スペクトルのピークパターンの類似性を検討するものである。これら性格の異なる3種類の手法による結果を総合的に判断することにより、より信頼性の高い同定が可能になると期待される。

[NIES法]

ユーザーにより指定のない場合、リファレンススペクトルの優先度の高い15本のピーク(KSORTが1~15のピーク)のみが検索に用いられ、二つの指標が計算される。第1の指標KSは次式で定義される。

$$KS = \frac{\sum_{j \in \theta_{\text{match}}} (U_j^R + A_j^R)}{\sum_{j \in \theta_{15}} (U_j^R + A_j^R)} \quad (3.1)$$

ここで U_j^R 、 A_j^R はリファレンススペクトルのマスナンバー j のピークのU値とA値である。 θ_{15} はリファレンススペクトルの15本のピーク、 θ_{match} はその中で未知スペクトルと一致したピークに対応するマスナンバーの集合を表す。KSは、リファレンスの15本のピークのU値とA値の和に対する、一致したピークによるU値とA値の和の割合であり、未知スペクトル中にリファレンススペクトルが存在していることの確からしさの程度を表す。“一致したピーク”とは、リファレンスのピーク強度に対する未知スペクトルの対応するピーク強度の比、 $\rho_j = I_j^U / I_j^R$ 、が一定値(特に指定のない場合は0.15)よりも大きいものを言う。不一致ピーク($\rho < 0.15$)に対しては、リファレンススペクトルのピーク強度 I_j^R に応じて、表3.2に示す失点が加算され、この和がある設定値を越えると、リファレンススペクトルは失格となる。この設定値は、特にユーザーの指定がなければ、S1モードでは10、その他は15という値がとられる。失点の値、及び設定値は、PBM法による他のシステムを参考に、経験的に決めたものである。

第2の指標PCは、未知スペクトルに含まれるリファレンス以外の不純物の割合を表すもので、式(3.2)によって計算される。

$$PC = \left\{ \sum_{j \in (\theta_{15} \cap \theta_{\text{match}})} I_j^U + \sum_{j \in \theta_{\text{match}}} [I_j^U - \alpha_j I_j^R \rho_{\text{min}}] \right\} / \sum_{j \in (\theta_{\text{match}} \cup \theta_{15})} I_j^R \quad (3.2)$$

表 3.2 NIES 法, PBM 法における不一致ピークの失点

Table 3.2 Bad marks for unmatched peaks used in NIES method and PBM method

リファレンスのピーク強度範囲	失点
$I_j^R < 10\%$	1
$10\% \leq I_j^R < 20\%$	2
$20\% \leq I_j^R < 30\%$	3
$30\% \leq I_j^R < 40\%$	5
$40\% \leq I_j^R < 50\%$	7
$50\% \leq I_j^R < 70\%$	9
$70\% \leq I_j^R$	11

I_j^U は, 未知スペクトルのマスナンバー j のピーク強度, θ_{10} は, 未知スペクトルの各ピークについて U 値と A 値を求め, $U+A$ の和の大きい方から選んだ 10 本のピークのマスナンバーの集合を表す。上付き C は補集合を示す。括弧 $[]$ は次のように定義される。

$$[x] = x \quad (x > 0 \text{ のとき})$$

$$[x] = 0 \quad (x \leq 0 \text{ のとき})$$

また, ρ_{\min} は一致したピークのうち ρ_j の最小値, α_j は, ピーク強度の揺らぎに対する許容幅を示すパラメータで, I_j^R の値に応じて表 3.3 に示す値をとる。 ρ_{\min} は, リファレンススペクトルが未知スペクトルに含まれているとした場合, その最小の比率であり, 積 $I_j^R \rho_{\min}$ は, その場合の各ピーク強度となる。これに許容幅 α_j をかけたものよりも未知スペクトルのピーク強度が大きい場合, そのピークは他の物質の寄与があるとみなした。また分子の第 1 項は, 未知スペクトルの主要な 10 本のピークのうち, リファレンススペクトルに含まれないものであり, これも不純

表 3.3 NIES 法におけるピーク強度の揺らぎの許容パラメータ α_j

Table 3.3 Allowance parameter for the difference of peak intensities used in NIES method

リファレンスのピーク強度範囲	α_j
$I_j^R < 10\%$	4.0
$10\% \leq I_j^R < 30\%$	3.5
$30\% \leq I_j^R < 50\%$	3.0
$50\% \leq I_j^R < 70\%$	2.5
$70\% \leq I_j^R$	2.0

物の寄与によると考える。PC はこれら不純物による寄与分を未知スペクトル中の対象としたピーク、(すなわち、主要 10 本のピークとリファレンススペクトルと一致したピーク) の強度の和に対する比率で表したものである。

KS, PC はいずれも 0.0 から 1.0 までの値をとる。リファレンススペクトルの主要 15 本のピークがすべて、ある程度の強度で存在している場合には、他のピークの存在にかかわらず KS 値は 1.0 となる。KS が 0.4 を越え、PC が 0.5 以下のリファレンススペクトルは、候補化合物として蓄えられ、KS の大きい順に、信頼性の高いものとして順位付けが行われる。KS が同じ値の場合には、PC が小さいリファレンススペクトルの方が優先される。

[PBM 法]

NIES-MSLS システムで用いた PBM 法においては、一致したピークの判定方法、不一致ピークに対する失点の与え方は、NIES 法と全く同じ手順による。PBM 法で与えられる指標は、同定の信頼性を表す K 値、K 値を相対化した K% 値^{8,9)} 不純物量を表す C% 値であり各々次式で定義される⁹⁾。

$$K = \left(\sum_{j \in \theta_{\text{match}}} K_j \right) - W$$

$$K_j = U_j^R + A_j^R - D + W \quad (3.3)$$

$$K\% = K / K_{\text{max}} \quad (3.4)$$

$$C\% = \frac{\sum_{j \in (\theta_{\text{io}} \cap \theta_{\text{match}})} 2^{A_j^U} + \sum_{j \in \theta_{\text{window}}} (2^{A_j^U} - 2^{A_j^R})}{\sum_{j \in \theta_{\text{io}}} 2^{A_j^U}} \quad (3.5)$$

式 (3.3) の D は、“希釈因子” と呼ばれリファレンススペクトル以外の不純物の比率が高い場合、K 値から大きな値が差し引かれることになる。実際には McLafferty 等に従って、 ρ_{min} と表 3.1 の A 値換算表から $D = 4 - A$ として決定した。W は“window 因子” と呼ばれ、McLafferty 等は、 $\rho_{\text{min}} I_j^R$ と I_j^U との差が許容幅 (ウィンドウ幅) 以下ならば、W に一定値を与え、ウィンドウ幅を越えるとそのピークに関する K_j 値を 0 としているが、実戸等⁹⁾ はこれを実用的に改良した。すなわち、上側ウィンドウと下側ウィンドウを設け、 I_j^U が下側ウィンドウより小さければ、 $W = 3$ 、下側ウィンドウと上側ウィンドウの間であれば $W = 0$ 、上側ウィンドウ以上ならば $K_j = 0$ とした。下側ウィンドウの値は、 $\rho_{\text{min}} I_j^R$ が 1% 未満のときは $4 \times \rho_{\text{min}} I_j^R$ 、1% 以上のときは、 $2 \times (\rho_{\text{min}} I_j^R - 1) + 4$ で与えられ、上側ウィンドウの値は、常に $10 \times \rho_{\text{min}} I_j^R$ である。NIES-MSLS システムでは、実戸等の方法を採用している。また実戸等は式 (3.4) で示した K% 値を指標として提案している。ここで K_{max} は、リファレンスと未知スペクトルが完全に

一致した場合、対象としているリファレンススペクトルが取り得る最大のK値である。式(3.5)のC%は、不純物量を表す指標である。ここで θ_{window} は、一致したピークのうち未知スペクトルのピーク強度が、ウィンドウ幅(下側ウィンドウ)を越えたピークの集合である。K値が30、K%が0.3を越え、C%が0.4以下となったリファレンスが候補化合物となり、K%の降順、K値の降順、C%の昇順に順位付けが行われる。

[Similarity Index 法]

Biemann 等による Similarity Index は、リファレンススペクトルと未知スペクトルの対応するピークの強度比の加重平均により、スペクトルの類似度を表したものである。この手法の特徴は、スペクトルのピークパターンの特徴を保存したままピーク本数を減少させる手法、すなわち、14マスおきに最強の2本のピークを選択するという点にある。この場合、ピーク本数を減少させる主たる目的は計算時間の短縮にあるが、現在の計算機の状況、またプリサーチによってしぼられた少数のリファレンススペクトルに対して適用することを考えれば、検索スピードはほとんど問題にならないと考えられる。そこで、NIES-MSLS システムでは、Similarity Index をデータベースに収録されている全ピークを用いて計算することにした。また、Biemann 等の用いている矩形配列によるプリサーチも、本システムでは採用していない。Similarity Index は、次式で計算される。

$$S. I. = \text{強度比の加重平均} / (\text{不一致ピークの強度の割合} + 1)$$

分子は、リファレンスと未知スペクトルの両方にあるピークに関して、強度の大きい方を分母にして比をとったものの加重平均である。重みの値は、大きい方の強度(分母)が10%以上のとき12、1%から10%のとき4、1%以下のとき1である。分母の“不一致ピーク”の強度の割合とは、どちらか片方のスペクトルにしか存在しないピークの強度の和を、両スペクトルの全ピークの強度の和で割ったものである。スペクトルが完全に一致すれば、S.I.=1.0となる。S.I.=0.4を越えるリファレンススペクトルが候補化合物となり、S.I.の順で並べられる。

以上の3種類の手法ごとに、15位までの化合物のユーザーキー、名称、分子式等が計算された指標の値とともに出力される。出力例を図3.2に示した。また、失格とするか、候補化合物とするかを定める指標の設定値は、ユーザーの指定により任意に変更が可能である。

3.2.4 差スペクトルの導出

差スペクトルは、次式により、混合スペクトルから第1成分のスペクトルを差し引いて求める。

****SAMPLE DATA****

TEST 240	M/Z	300	299	298	269	256	255	241	239	238	236	227	213	200	199	186	105	172	171	169
	INT	11	90	401	19	24	103	31	10	13	15	21	34	15	65	17	71	14	47	13
	M/Z	158	157	155	154	153	144	143	141	140	139	138	130	129	127	126	125	124	123	121
	INT	11	31	15	10	13	12	50	17	10	20	10	32	249	28	18	35	13	10	13
	M/Z	116	115	113	112	111	110	107	102	101	99	98	97	96	95	93	88	87	86	85
	INT	45	84	34	35	77	20	10	22	59	56	102	162	33	36	13	16	114	15	189
	M/Z	84	83	82	81	79	74	73	72	71	70	69	68	67	65	61	60	59	58	57
	INT	78	229	46	56	21	25	626	18	308	100	377	57	78	10	172	577	32	30	630
	M/Z	56	55	54	53	45	44	43	42	41	40	39	31	30	29	27				
	INT	164	683	53	44	58	30	1000	159	747	19	90	14	10	342	135				

****SCOUNT****

MOL-WT	MOL-ION	MASS-NUM1	MASS-NUM2	BASE-PK	REARRANGE	ISO-PK
12648	5031	2969	1568	170	52	52

***** NIES *** *** PBM *** *** BIEMANN *****

B SUBSTANCES SELECTED			2 SUBSTANCES SELECTED				22 SUBSTANCES SELECTED				
KS	PC	ID NO.	K%	KV	C%	ID NO.	SI	ID NO.			
1	1.000	0.012	25567F67D002	1	0.976	121	0.169	25567F67D002	1	0.816	25567F67D012
2	0.898	0.411	2DD27F2FF002	2	0.740	91	0.153	25567F67D012	2	0.813	25567F67D002
3	0.852	0.025	25567F67D010						3	0.556	2E537F3FF000
4	0.800	0.388	27958F5FF000						4	0.522	27958F5FF000
5	0.688	0.482	2A537F3FF001						5	0.499	26D57F57E000
6	0.622	0.403	2DD27F2FF002						6	0.493	2DD27F2FF002
7	0.620	0.430	2DD27F2FF009						7	0.474	3214FF47A000
8	0.606	0.411	2899FF5FD00E						8	0.471	2DD27F2FF002
									9	0.462	2A537F3FF001
									10	0.454	2A537F3FF001
									11	0.450	2DD27F2FF009
									12	0.446	37D47F1F8006
									13	0.445	36D57F379001
									14	0.444	3794FF1F8003
									15	0.442	2DD27F2FF006

25567F67D002 C 19 H 38 O 2 MW=298.287 CAS=646300 RI 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 NOTE: DX-300(NIES)*,1983.9.14
 / NONADECANOIC ACID /

25567F67D012 C 19 H 38 O 2 MW=298.287 CAS=646300 RI 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 / NONADECANOIC ACID /
 NOTE: EPA/NIH
 /*/ NONADECANOIC ACID /

26057F57E000 C 21 H 42 O 1 MW=310.323 CAS=19781727 RI 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 NOTE:EPA/NIH
 11-HENEICOSANONE (8C19CI)

.
.
.
.
.
.
.
.
.
.
.

**** SAMPLE DATA ****

TEST 247	M/Z	144	143	142	116	115	114	113	112	111	110	102	101	100	99	97	88	87	86	84
	INT	49	636	207	15	172	767	21	48	660	35	44	781	38	23	42	24	144	11	14
	M/Z	83	82	81	75	74	73	72	71	69	68	60	59	58	57	56	55	54	53	49
	INT	274	125	13	21	499	336	99	49	94	49	33	1000	25	50	110	736	108	46	26
	M/Z	45	44	43	42	41	39	31												
	INT	68	64	408	182	316	124	73												

**** SCOUNT ****

MOL-WT	MOL-ION	MASS-NUM1	MASS-NUM2	BASE-PK	REARRANGE	ISO-PK
22670	7554	4581	2734	56	33	31

***** NIES *** *** PBM *** *** BIEMANN *****

2 SUBSTANCES SELECTED			2 SUBSTANCES SELECTED				2 SUBSTANCES SELECTED				
KS	PC	ID NO.	K%	KV	C%	ID NO.	SI	ID NO.			
1	1.000	0.000	15DC7F8F8004	1	1.000	124	0.000	15DC7F8F8004	1	0.967	15DC7F8F8004
2	1.000	0.024	15DC7F8F8019	2	0.867	104	0.150	15DC7F8F8019	2	0.740	15DC7F8F8019

15DC7F8F8004 C B H 14 O 4 MW=174.089 CAS=627930 RI 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 NOTE: DX-300(NIES)*,1983.9.14
 / DIMETHYL ADIPATE / DIMETHYL HEXANEDIOATE /

15DC7F8F8019 C B H 14 O 4 MW=174.089 CAS=627930 RI 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 NOTE: EPA/NIH
 /*/ DIMETHYL HEXANEDIOATE /

☒ 3.2 未知スペクトルの検索結果出力例
 Fig. 3.2 Examples of the search output of the unknown spectrum

$$I_j^D = f_N [I_j^U - \beta I_j^R]$$

[] 内を負の場合は0と置く。

ここで、 I_j^D は差スペクトルのマスナンバー j のピーク強度、 β は、未知スペクトル中での、第1成分リファレンススペクトルのピーク強度の低減率を表す。また f_N は第1成分を引いた残りのスペクトルの最強ピークを相対強度100%とするための規格化定数で、未知スペクトル中での第2成分スペクトルの低減率の逆数となっている。第1成分の検索では、NIES法とPBM法において、リファレンススペクトルのうち主要15本のピークのみを用いたが、差スペクトルの導出は、全ピークを用いて行う。これは、15本のみでは、差スペクトルの中に第1成分によるピークがかなり残ってしまい、第2成分スペクトルとして適当なものが得られないからである。

差スペクトルの導出において最も問題となるのは、 β の決め方である。Atwater等¹⁰⁾は、PBM法によるシステムにおいて、小さい方から4番目の ρ_j の値を β として使うことを提案している。しかし、どのような β の値を用いると良い結果が得られるかは、混合している二つのスペクトルの性質に依存していると考えられるので、本システムでは、 β の決め方に次の3とおりのものを準備してある。

- ① 最小二乗法による： $\sum_j (I_j^U - \beta I_j^R)^2$ が最小となるように β を決める。
- ② ρ_{\min} の値を使う。
- ③ ρ_{\min} の値と0.5の大きい方を使う。

ユーザーは混合スペクトルの性質から、あるいは、一つの手法を用いて得られた結果を参考として、適当な手法を選択することができる。

3.3 ガスクロマトグラフ質量分析計とのオンラインシステム

3.3.1 オンラインシステムの概要

所内の共用分析機器として利用されているGC/MS装置(JMS-DX300)で測定されたマススペクトルは付設のデータ処理システム(JMA-3500)によってバックグラウンド処理等が自動的に行われた後、規格化される。

未知スペクトルの検索に用いるリファレンスデータベース(NIH/EPA/MSDCデータベース)は大容量であるため、大型コンピュータ(HITAC M-180)によって処理している。オフライン検索では、端末機からのキーボードまたはカード入力によって検索プログラムを走らせることになる。GC/MS装置と大型コンピュータとのオンラインシステムの完成によって、所内では分析用サンプルの測定から、検索結果の出力までをオンラインで実行させることが可能になった。

3.3.2 マススペクトルの処理

JMA-3500はGC/MS装置のコントロール及び全データの取り込みを行い、測定中にデータ

SPECTRUM REDUCTION TABLE
 SAMPLE : HEXACHLOROBENZEN
 SRC. FILE: ITO-5 -B (27).....TABLE=1

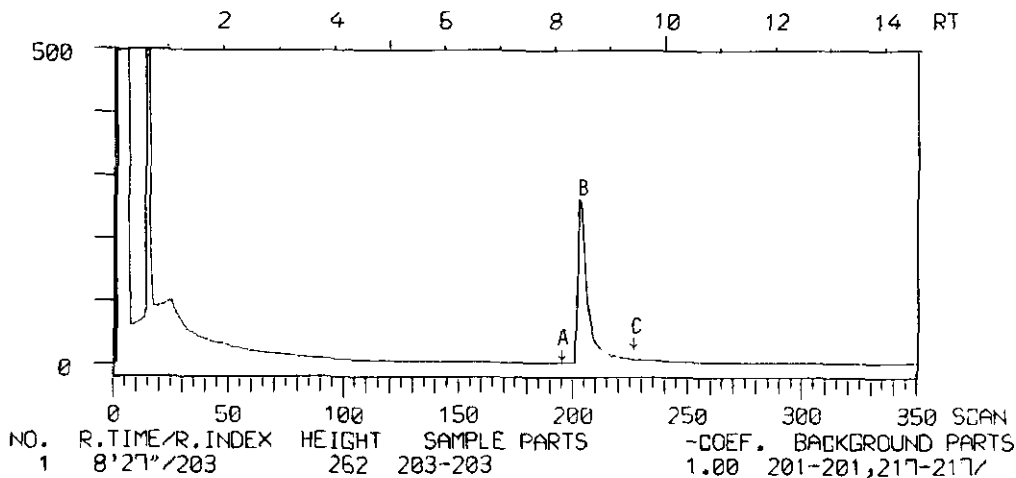


図 3.3 トータルイオンクロマトグラムの例
 Fig. 3.3 An example of total ion current chromatogram

処理が実行できるシステム構成となっている。

測定は通常フルスケール3秒の繰り返しスキューニングを行い、数十分間実行される。その全データが外部記憶装置（ディスクバック：容量約4メガバイト）に格納される。図3.3に示すようなトータルイオンクロマトグラムからピーク判定を行うが、本来のマススペクトルはピークの頂点BからバックグラウンドA、Cの平均値を差し引いた値として求められる。図3.4に得られたマススペクトルのバーグラフを示す。また、図3.5にm/zとそれに対応する相対強度（Rel. Int.）を数値化したものを示す。相対強度は最大ピーク強度（ベースピーク）を1000に規格化して、求められる。このm/zと相対強度が検索の対象となる。検索に用いるピーク本数は最大200本までとしている。したがって、ピーク本数が200本を越える場合はイオン強度の低いものを削除するか、m/zの範囲を制限する必要がある。

3.3.3 マススペクトルデータの転送

図3.6に転送プロセスの概略を示す。図のフローでGC/MS装置で測定されたマススペクトルがデータ処理システムで処理され、m/z及びピーク強度値がインテリジェントターミナルシステム（Ti771システム）に転送される。

Ti771で大型コンピュータ用のフォーマットに変換された後、200本までに制限されたm/z、ピーク強度値が検索のために電話回線を通じて大型コンピュータへ送られる。大型コンピュータでは、未知スペクトル検索プログラムを稼働させて同定を行う。検索結果は大型コンピュータ側

MASS SPECTRUM
 SAMPLE : HEXACHLOROBENZEN
 FILE : ITO-5 -B (27)....
 (1)8'27"/203 203 (1.00) 201,217;TX 286,BP 284-50.8
 PEAKS 50(0),RANGE 10 TO 500(10 TO 400),LEVEL 0(0)

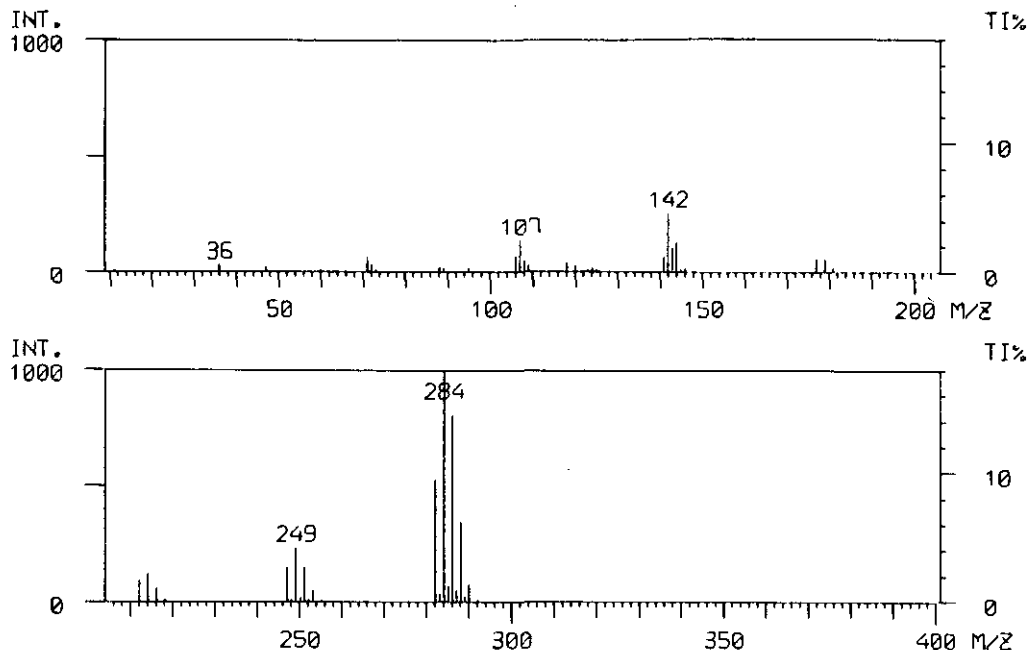


図 3.4 マススペクトルのバーグラフ出力
 Fig. 3.4 An output example of mass spectrum

のラインプリンターまたはTi771システムのパリンターのいずれかへ出力することができる。

Ti771システムはマルチタスク機能を持ったマイクロコンピュータシステムである。

JMA-3500とTi771とのインターフェースの仕様は次のとおりである。

- (1) 通信制御方式：フリーランニング手順
- (2) 通信モード：半二重モード
- (3) 伝送速度：1200 BPS
- (4) パリティ：EVEN
- (5) 通信起動：JMA 起動
- (6) キャラクターセット：USASCii

Ti771では、上述したm/z、ピーク強度値の他に、以下の項目を追加して、送信するプログラムを作成している。

- (1) 分子量範囲の設定 (X1, X2)

低質量 (X1) から高質量 (X2) までを検索の対象とする。分子量範囲が設定できない

MASS SPECTRUM

SAMPLE: HEXACHLOROBENZEN

FILE : ITO-5 -B (27)....

(1)8'27"/203 262 203 (1.00) 201,217; TX 286, BP 284-50.8

PEAKS 50(0), RANGE 10 TO 500(10 TO 400), LEVEL 0(10)

M/Z	RAW INT.	REL. INT.	TI(%)	M/Z	RAW INT.	REL. INT.	TI(%)
36.0	1.815	35.682	0.665	216.0	3.189	62.668	1.169
47.0	1.266	24.887	0.464	218.0	0.717	14.092	0.262
60.0	0.930	18.290	0.341	247.0	7.629	149.925	2.797
71.0	3.448	67.766	1.264	248.0	0.549	10.794	0.201
72.0	1.846	36.281	0.676	249.0	11.917	234.182	4.369
73.0	0.869	17.091	0.318	250.0	0.946	18.590	0.346
88.0	1.251	24.587	0.458	251.0	7.675	150.824	2.814
89.0	1.205	23.688	0.441	252.0	0.579	11.394	0.212
95.0	1.144	22.488	0.419	253.0	2.532	49.775	0.928
106.0	3.799	74.662	1.393	282.0	26.886	528.335	9.857
107.0	7.202	141.529	2.640	283.0	1.992	37.781	0.704
108.0	2.594	50.974	0.951	284.0	50.888	1000.000	18.658
109.0	1.663	32.683	0.609	285.0	3.463	68.065	1.270
118.0	2.456	48.275	0.900	286.0	41.123	808.095	15.077
120.0	1.571	30.884	0.576	287.0	2.822	55.472	1.035
123.0	0.900	17.691	0.330	288.0	17.715	348.125	6.495
124.0	1.342	26.386	0.492	289.0	1.251	24.587	0.458
125.0	0.915	17.991	0.335	290.0	4.180	82.158	1.532
141.0	3.494	68.665	1.281	292.0	0.549	10.794	0.201 (/)
142.0	13.031	256.071	4.777				
143.0	5.600	110.044	2.053				
144.0	6.775	133.133	2.484				
145.0	0.915	17.991	0.335				
146.0	0.946	18.590	0.346				
177.0	3.250	63.868	1.191				
179.0	3.173	62.368	1.163				
181.0	1.007	19.790	0.369				
212.0	4.943	97.151	1.812				
214.0	6.378	125.337	2.338				

図 3.5 マススペクトルの m/z と強度

Fig. 3.5 Mass number and intensity in mass spectrum

場合は X1, X2=0 を入力する。

(2) キーナンバー 1 (NO)

混合スペクトルの場合、第一成分が既知のときはその成分のリファレンススペクトルのキーナンバー (NO) を入力する。第一成分が不明あるいは単一スペクトルの検索の場合は NO=0 を入力する。

(3) 第一成分の混合比 (β)

混合スペクトル検索の場合の第一成分の混合比を示す。 $\beta=0.5\sim 1$ の範囲の任意の値を設定する。混合比不明の場合及び単一スペクトルの場合は、 $\beta=0$ を入力する。

(4) キーナンバー 2 (N)

既知のスペクトルの検索過程等をチェックする場合、そのリファレンススペクトルのキーナンバーを入力する。通常は N=0 である。

Ti771 による変換後のフォーマットは図 3.7 のとおりである。図中のサンプル数 (n) は、最大 20 サンプルまでが同時に検索可能である。

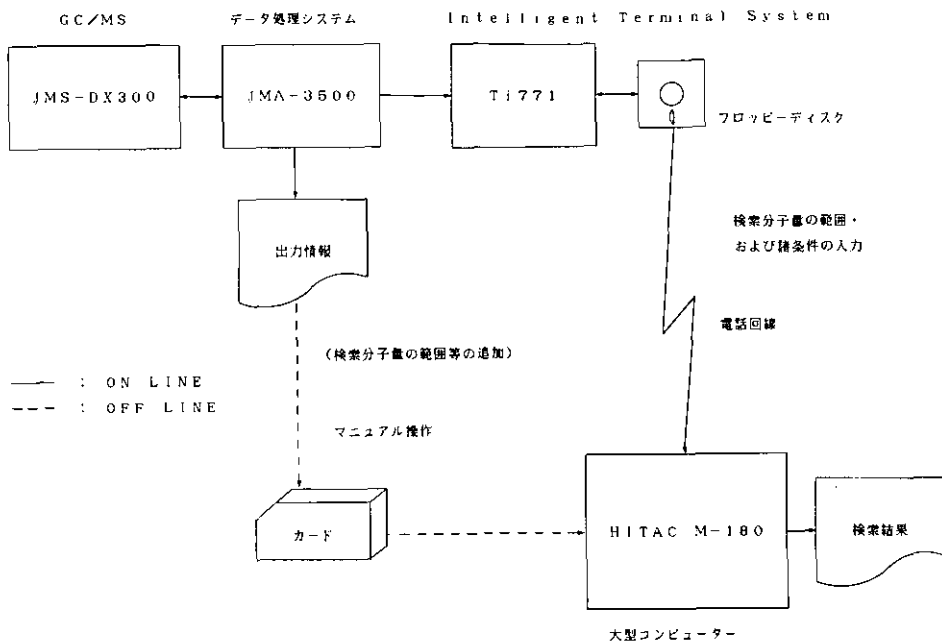


図 3.6 マススペクトル検索システム概略図
 Fig. 3.6 Diagram of mass spectral library search system

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Sample	ID1	m/z	int.	m/z	int.	m/z	int.	m/z	int.	m/z	int.	m/z	int.	m/z	int.	m/z	int.		
		m/z	int.	m/z	int.														
		m/z	int.	m/z	int.	m/z	int. /												
x1	x2	NO		B															
N																			
Sample	ID2	m/z	int.	m/z	int.	m/z	int.	m/z	int.	m/z	int.	m/z	int.	m/z	int.	m/z	int.		
		m/z	int.	m/z	int.	m/z	int. /												
x1	x2	NO		B															
N																			
Sample	IDn	m/z	int.	m/z	int.	m/z	int.	m/z	int.	m/z	int.	m/z	int.	m/z	int.	m/z	int.		
		m/z	int.	m/z	int.	m/z	int. /												
x1	x2	NO		B															
N																			
END																			

図 3.7 検索用マススペクトルデータフォーマット
 Fig. 3.7 Data format of mass spectrum for search

Ti771 から大型コンピュータへの転送方式の仕様は次のとおりである。

- (1) 通信制御方式：TTY 手順
- (2) 通信モード：全二重モード
- (3) 伝送速度：300BPS あるいは、1200BPS
- (4) パリティ：EVEN
- (5) 大型計算機の起動：RETURN キー
- (6) オペレーター インターベンション：BPE-AK
- (7) デリミッターコード：CR (HeX. OD)
- (8) キャラクターセット：JIS の 7 単位

また、Ti771 のジョブ選択メニューを次に示す。

(1) JMA INTERFACE SECTION

JMA-3500 からのマススペクトルデータを Ti771 へ転送するためのジョブで自動的にフロッピーディスクへ格納される。

(2) DATA CONVERSION SECTION

(1) のデータを大型コンピュータ用に変換するジョブで全データまたは一部のデータの変換が可能である。

(3) HITACHI INTERFACE SECTION

電話回線を用いて Ti771 から大型コンピュータへデータを転送するジョブである。

引用文献

- 1) Heller, S. R. (1972) : Conversational mass spectral retrieval system and its use as an aid in structure determination. *Anal. Chem.*, **44**, 1951-1961.
- 2) Knock, B. A., I. C. Smith, D. E. Wright, R. G. Ridley and W. Kelly (1970) : Identification by computer matching of low resolution mass spectra. *Anal. Chem.*, **42**, 1516-1520.
- 3) Hertz, H. S., R. A. Hites and K. Biemann (1971) : Identification of mass spectra by computer-searching a file of known spectra. *Anal. Chem.*, **43**, 681-691.
- 4) McLafferty, F. W., R. H. Hertel and R. D. Villwock (1974) : Probability based matching of mass spectra. *Org. Mass Spectrom.*, **9**, 690-702.
- 5) Pesyna, G. M., R. Venkataraghavan, H. E. Dayringer and F. W. McLafferty (1976) : Probability based matching system using a large collection of reference mass spectra. *Anal. Chem.*, **48**, 1362-1368.
- 6) Kwok, K. S., R. Venkataraghavan and F. W. McLafferty (1973) : Computer-aided interpretation of mass spectra. III. Self-training interpretive and retrieval system. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4185-4194.
- 7) Abramson, F. P. (1975) : Automated identification of mass spectra by the reverse search. *Anal.*

Chem., 47, 45-49.

- 8) 宍戸 純・加藤敬香・田窪芳博・山本 武・藤井正美・山下敏夫・加藤正男・近藤雅臣 (1979) : 化学物質の GC/MS 検索システム導入に関する研究. 生活衛生, 23, 157-177.
- 9) Shishido, J., K. Yoshii, Y. Takubo, K. Yamamoto, T. Yamamoto and Y. Kato (1984) : Studies on automated survey system of environmental chemicals by gas chromatography-mass spectroscopy-computer I. Retrieval system of mass spectra. Chemosphere, 13, 321-330.
- 10) Atwater, B. L., R. Venkataraghavan and F. W. McLafferty (1979) : Matching of mixture mass spectra by subtraction of reference spectra. Anal. Chem., 51, 1945-1949.

4 リファレンスペクトルの解析

4.1 概要

環境試料をGC/MSで分析し、得られた膨大な数のマススペクトルそれぞれについて化合物の構造決定あるいは同定を行うには既存のリファレンスペクトルを参照し、研究者の知識と経験に基づいて検索するのが従来の方法であり、多くの時間を必要としていた。最近では化学の分野においてもコンピュータシステムの導入が著しく、マススペクトルの検索についてもリファレンスペクトルを磁気テープ、磁気ディスクなどに収録し、コンピュータによる自動検索が普及してきている¹⁻³⁾。コンピュータによるマススペクトルの検索条件はもちろん、マススペクトルの特徴などに基づいて設定されるが、そのためには、利用するリファレンスペクトルの内容を調べておく必要がある。ここでは、そのために以下のようなリファレンスペクトルの特徴分類を行った。

4.2 リファレンスペクトルのキャラクタリゼーション

NIES-MSLSシステムの開発の過程で使用したリファレンスペクトルはHellerらが環境試料の同定を目的として収集したNIH/EPA/MSDCマススペクトルデータベースである。したがって、ここでは同データベース（昭和56年度版で収録物質は33,898件である）を用いた。リファレンスペクトルの内容を総観的に把握するためいくつかの統計処理を行った。

このデータベースは分子量1,000以下の化合物から構成されており（図4.1）、分子量154の物質数が309と最も多く存在し、分子量500以下の化合物で全体の約95%を占めている。図中の太線は奇数の分子量を示す物質数を表すが、偶数のものに比較すると約3割にすぎない。

図4.2にベースピークの度数分布を示す。m/z 43を示す物質数が2002、以下m/z 57, 976, m/z 73, 849, m/z 91, 790物質の順に減少する。すなわち、これらの質量数は選択材料としてはあまり有効でないことを示している。

同様に、リファレンスペクトルのピーク数の度数分布を図4.3に示す。最高ピーク数741本を含む物質が存在するが、頻度の最も多いのはピーク数30本の413物質であり、ピーク数500本以下で33,898物質のうち99.9%を占めている。

さらに、分子量とベースピーク質量数の関係を図4.4に示す。大部分の化合物のベースピークは分子量あるいは分子量以下に存在するが若干例外が認められる。

また質量数の最高値と分子量の関係を示したのが図4.5である。マススペクトルの示す最高質量数は分子量を決定するための重要な目安となっており、ハロゲン原子を含む化合物のような場

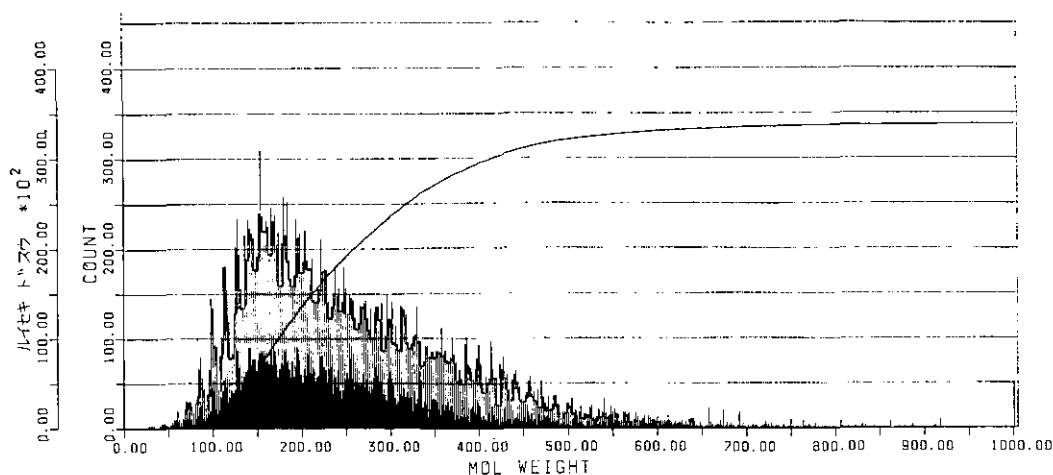


図 4.1 リファレンススペクトルにおける分子量の分布
 Fig. 4.1 Distribution of molecular weights in reference mass spectra

合（同位体ピークの存在）を考慮したとしても、分子量に比較して異常に高い最大質量数を含む化合物がかなり含まれていることがわかる。これら二つの事実はリファレンスデータベースに収録されたスペクトルの質に問題があることを示唆している。

次に、収録されているリファレンススペクトルの中から炭化水素（C, H からなる化合物）を抽出し、そのうち分子量が 140~154 の化合物についてマススペクトルを 3 次元表示した（図 4.6）。

Y 軸に分子量・分子式、X 軸に質量数、Z 軸にピーク強度を示している。分子式から不飽和度が計算されるが、不飽和度が増すにつれて低質量側のピーク強度が減少し、ベースピークがほぼ分子量に近い質量数を示すようになる傾向が認められる。また各異性体は類似のフラグメンテーションを示すため、それらの判別は困難であることがうかがえる。

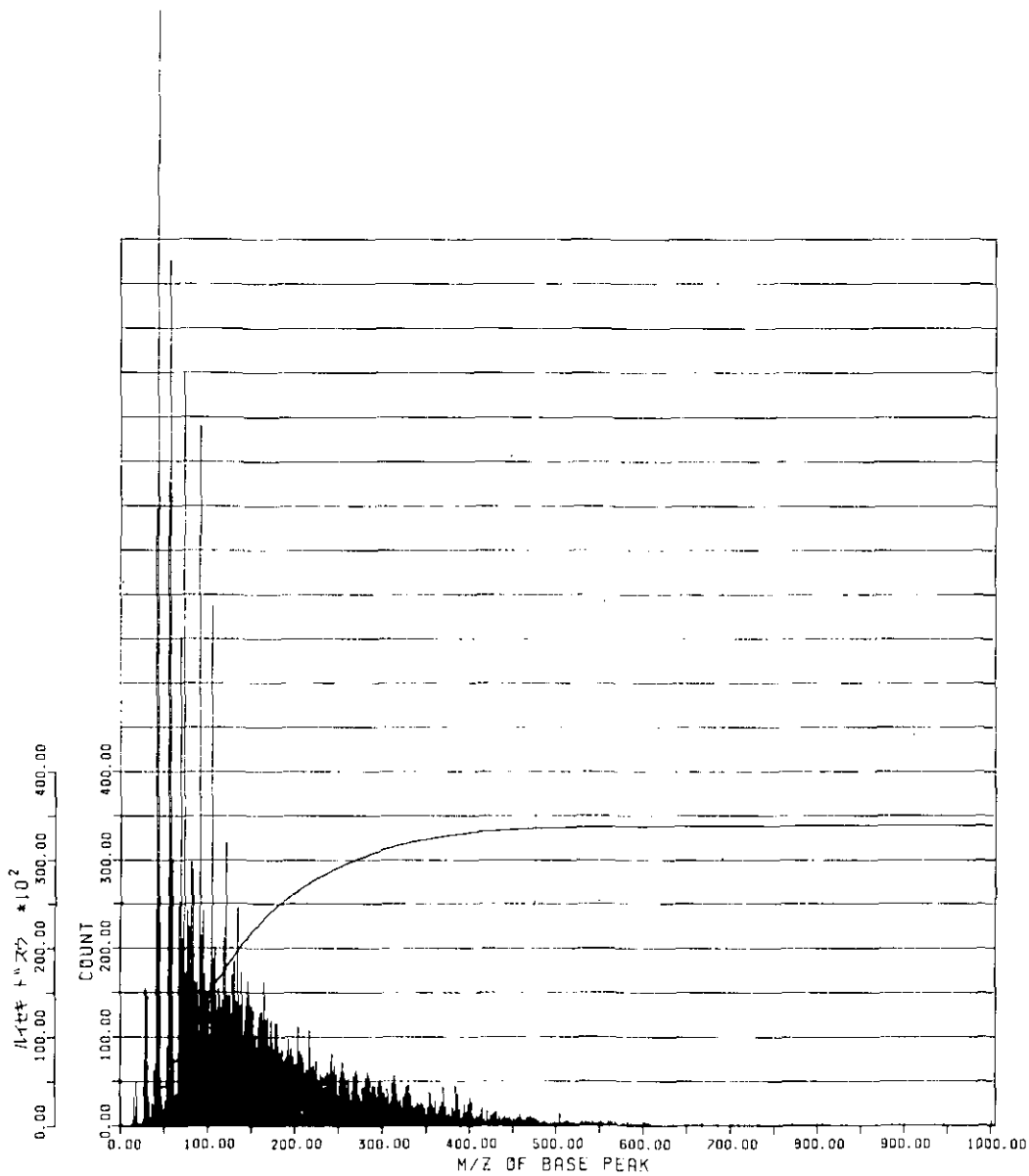


図 4.2 リファレンススペクトルにおける基準ピークの分布
 Fig. 4.2 Distribution of base peaks in reference mass spectra

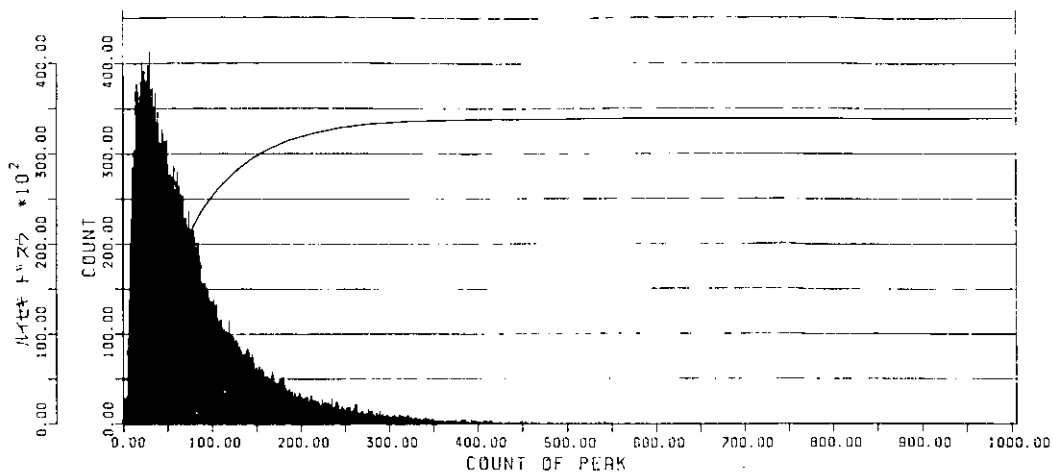


図 4.3 1本のリファレンススペクトル中に含まれるピーク数の分布
 Fig. 4.3 Distribution of peak number in a reference mass spectrum

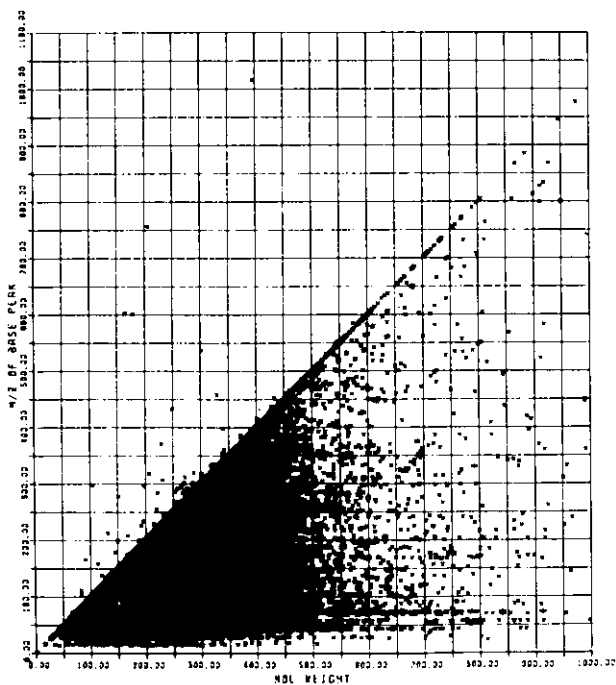


図 4.4 リファレンススペクトルにおける分子量と基準ピークの関係
 Fig. 4.4 The relationship between molecular weight and base peak in reference mass spectra

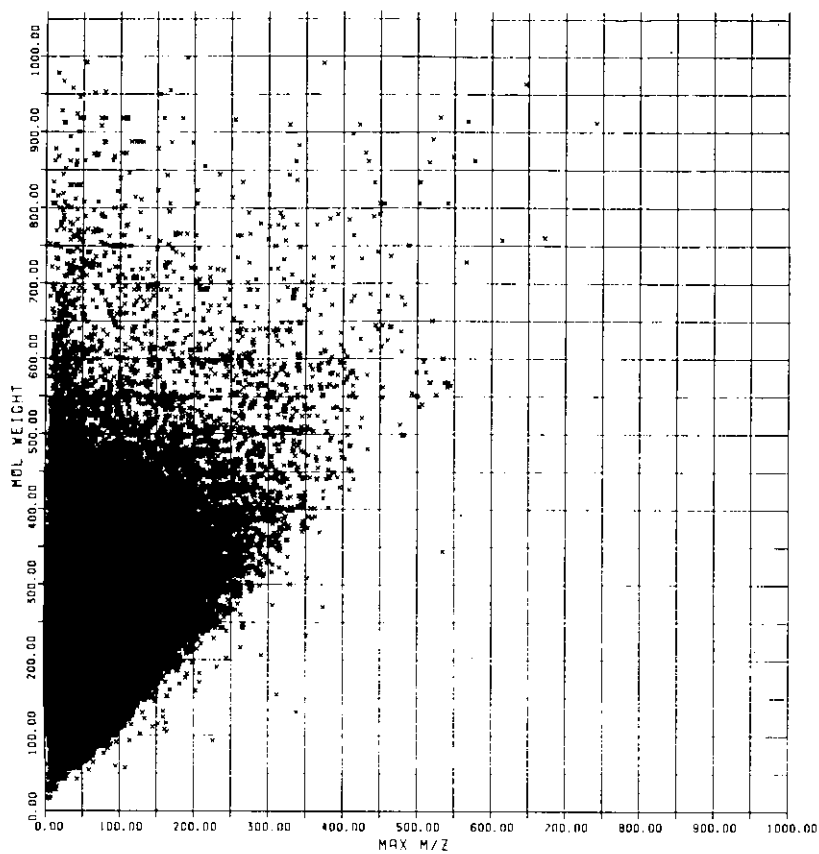


図 4.5 リファレンススペクトルにおける質量数の最大値と分子量の関係
 Fig. 4.5 The relationship between maximum mass number and molecular weight in reference mass spectra

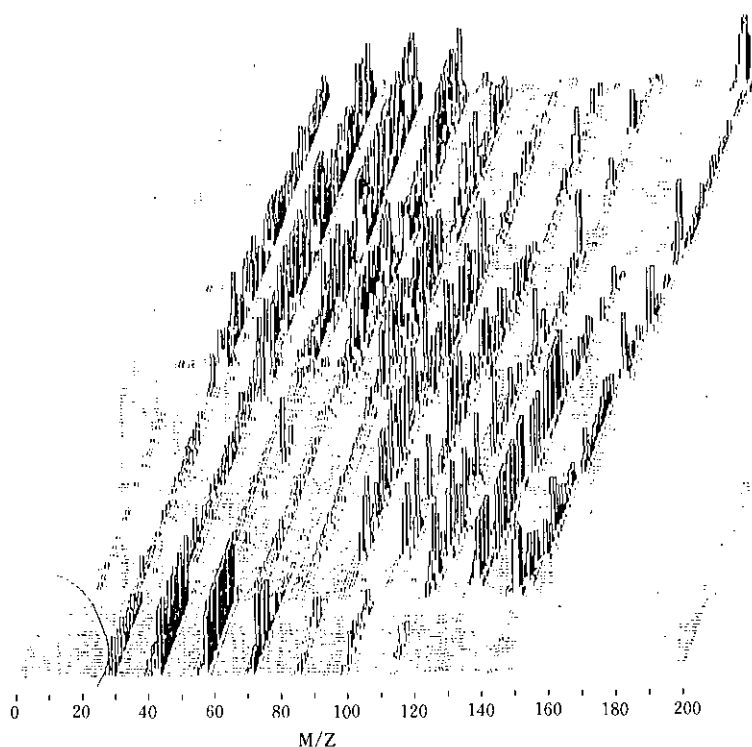


図 4.6 リファレンススペクトルから抽出した炭化水素化合物 (m/z 140~154) の3次元表示

Fig. 4.6 Three dimensional expression of hydrocarbons taken out from reference mass spectra

引用文献

- 1) Abramson, F. P. (1975) : Automated identification of mass spectra by the reverse search. *Anal. Chem.*, **47**, 45-49.
- 2) McLafferty, F. W. and R. Venkataraghavan (1979) : Computer techniques for mass spectral identification. *J. Chromatogr. Sci.*, **17**, 24-29.
- 3) Blaisdell, B. E. (1977) : Automatic computer construction, and use of specialized joint libraries of mass spectra and retention indices from gas chromatography-mass spectrometry systems. *Anal. Chem.*, **49**, 180-186.

5 検索システムの評価と考察

5.1 概要

検索には四つのモード (S1, S2, M1, M2) があり、ユーザーは検索を実行する前にいずれかのモードを選択しなければならない。未知スペクトルの主成分 (ここでは第1成分と呼ぶ) を検索したいときにはS1またはS2モードが、一方、副成分 (ここでは第2成分と呼ぶ) を検索したいときにはM1またはM2モードが使われる。各モードの内容は2章で説明してある。いずれのモードにおいても、検索の手順はプリサーチとメインサーチで構成されている。プリサーチはフィルタリングとも呼ばれるもので、データベース中の多数のリファレンススペクトルの中で、明らかに不適当なスペクトルをメインサーチの前で除去して、検索に要する時間を短縮するために用いられ、今までに開発された検索システムでもほとんどが何らかの形のプリサーチを組み込んでいる。最も広く利用されるプリサーチは検索の分子量範囲をあらかじめ設定するものとベースピークをチェックするものである。しかし、プリサーチは時間を短縮しても、検索結果にはほとんど影響しないという点で、今まで十分な考察がされていない。ルーチン分析の中で検索を実行するためには、検索時間を少なくすることが不可欠であるため、この研究ではプリサーチの内容をさらに詳しく検討した。ここでは7ステップから構成されており、それらのいくつかはマススペクトルの解析で得られた知識を基礎にしている。各ステップの内容は3章で詳細に記載してある。S1モードではフィルタリングの条件が厳しく、他の三つのモードでは条件が緩くなっている。

メインサーチではプリサーチを通過したリファレンススペクトルについて、3種類の方法で独立に検索が実施され、結果も各方法ごとに表示される。3種類の方法とは、著者らが開発した方法 (以下「NIES法」と呼ぶ)、McLaffertyらが開発したPBM法、Biemannらが開発した方法 (以下「Biemann法」と呼ぶ) である。

5.2 テストデータの作成

254種類の化合物のマススペクトルをGC/MS法で測定した。この化合物はすべて付録に示した登録リファレンススペクトル中から広範囲の物質群をカバーするように選ばれている (付録3中で*印のあるもの)。使用した機器は日本電子製JMS-DX 300ガスクロマトグラフ質量分析計であり、測定条件は次のとおりである。イオン源圧力は 2×10^{-5} Torr, イオン源温度は180°C, イオン化電流は300 μ A, イオン化エネルギーは70 eV, スキャン幅はm/z 10~500, スキャン速度は2.1秒/スキャン, 繰り返し時間は2.5秒, 加速電圧は3 kV。スキャンコントロール,

データ採取、バックグラウンドの除去などの操作には日本電子製 JMA-3500 データ処理システムを用いた。単一スペクトルの検索にはこの 254 のスペクトルを使用した。一方、混合スペクトルは、上記の 254 の化合物中からいくつかを選び、次のような操作により、88 例のスペクトルを作成した（付録 3 中で # 印のあるもの）。2 種類の化合物を混合した溶液を調整し、GC/MS で測定した。現れた 2 本のピークのスペクトルをデータ処理システムの機能を使って重ね合わせ、次にバックグラウンドを除去した後、規格化を行い、混合スペクトルを得た。

5.3 プリサーチの評価

検索をどのモードで実行すればよいか、ユーザーが判断に迷う場合には、S1 モードと S2 モードの両モードを各々実行するのが望ましい。これらの結果から、さらに M1 モードあるいは M2 モードを実行する必要があるかどうか決定すればよい。

データベース中には現在、38,000 あまりのリファレンスデータが登録してあり、プリサーチを行うことにより、最終的には数個から数百個のリファレンススペクトルにしぼられる。プリサーチの各フィルターごとにリファレンススペクトルがしぼりこまれていく様子を表 5.1 に示し

表 5.1 プリサーチの各ステップを通過したリファレンススペクトルの数

Table 5.1 The number of reference spectra passed through each step in pre-search of S1 mode

化合物	ステップ1	ステップ2	ステップ3	ステップ4	ステップ5	ステップ6	ステップ7
Camphene	21867	7307	4343	2548	87	33	32
<i>p,p'</i> -DDT	8293	3662	2305	2135	8	6	6
2-Hexanol	11533	3889	1388	1149	68	58	57
Citronellol	23099	7667	4661	2397	210	67	66
Cholesterol	6132	3096	2088	1131	27	6	6
Acetophenone	19807	6445	3458	2118	71	48	48
3-Octanone	21144	6936	3900	2438	419	232	228
Hexanoic acid	15070	4895	2153	1967	18	11	10
Isobutyl butyrate	18781	6033	3065	2895	120	53	53
Butyl benzoate	22498	7156	4151	3893	125	70	67
Skatole	20785	6937	3921	2521	51	20	20
<i>o</i> -Nitrophenol	21236	7037	4095	2646	37	9	6
Methylparathion	15544	5871	3422	1811	9	6	6
Dipropyl sulfide	19661	6455	3483	2178	309	156	149
Hexachlorocyclopentadiene	14417	5819	3484	1871	12	10	10
Hexachlorobiphenyl	7605	3763	2559	1252	19	6	6
Dibutyl phthalate	14281	5368	3044	2543	30	18	18

リファレンススペクトルの総数は 38812。S1 モードによる検索

た。表よりフィルター5がリファレンススペクトルの数を最も大きく減少させていることがわかる。異性体が多く存在する場合には、効率が悪くなるのはやむを得ない。7種類のフィルターは、フィルタリング効率の良い順に並べられている。ここでフィルタリング効率とは、単位時間に不適当なスペクトルを除去していく割合のことであり、 r_i/t_i で表される。 r_i はフィルター1に適用されたリファレンススペクトル総数に対して、不適当なスペクトルとして除去されたスペクトル総数の割合である。また t_i はフィルター1を適用したときの所要時間をスペクトル総数で割った値である。リファレンススペクトル数はデータベースの種類によってまちまちであるが、 r_i と t_i は基本的にはスペクトル数には依存しない値となっている。 r_i と t_i がフィルターの順序に無関係であれば、 r_i/t_i 大きな順にフィルターを並べていけばよい。しかしながら、プリサーチのフィルターのいくつかでは、 r_i と t_i の値はフィルターの順序に依存しているために、正味のフィルタリング効率は次の方法で求めた。すべてのリファレンススペクトル(38812データ)に対して、7種類のフィルターを各々単独で実行し、最大の r_i/t_i 値を示したフィルターをフィルター1とした。なお、これらの実験において、 r_i 及び t_i の値は254個の未知スペクトルで得られた結果を平均化して求めた。フィルター1を決定したときのデータを表5.2に示した。不適当なスペクトルを除去するという点だけからみれば、ベースピークチェックや転移ピークチェックが非常に有効なのであるが、それらのチェックは時間がかかる。結局、最大の r/t 値を示したフィルター(検索分子量範囲の自動設定)がフィルター1と決定された。次にフィルター2を決定するためには、フィルター1を通過したリファレンススペクトルについて、残りの6種類のフィルターを各々単独に実行して、最大 r/t を示すフィルターを探せばよいことになる。以下同様にして、7種類のフィルターの適用順位を決定した。その結果を表5.3に示した。

表 5.2 プリサーチの各ステップを単独で実行した場合のフィルタリング効率
Table 5.2 Filtering efficiency (r/t) of each step in pre-search when all reference spectra were used

ステップの内容	r	t	r/t
・検索分子量範囲の設定	0.5517	5.577×10^{-6} s	9.89×10^4 s ⁻¹
・最大質量ピークチェック I	0.6591	1.337×10^{-5}	4.93×10^4
・最大質量ピークチェック II	0.2457	1.545×10^{-5}	1.59×10^4
・ベースピークチェック	0.9844	1.274×10^{-4}	7.73×10^3
・転移ピークチェック	0.8183	5.399×10^{-5}	1.52×10^4
・分子イオンピークチェック	0.6273	2.585×10^{-5}	2.43×10^4
・同位体ピークチェック	0.1724	2.312×10^{-5}	7.46×10^3

r は除去されたリファレンススペクトルの割合。

$t = \frac{\text{処理に要した時間}}{\text{処理されたリファレンススペクトルの総数}}$

表 5.3 プリサーチにおける各ステップのフィルタリング効率(r/t)と通過スペクトル数

Table 5.3 Filtering efficiency (r/t) and the number of reference spectra remaining after each step in pre-search

順位	内 容	フィルタリング効率 (r/t)*	通過スペクトル数*
1	検索分子量範囲の設定	$9.89 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	17398
2	分子イオンピークチェック	8.70×10^4	5913
3	最大質量ピークチェック I	2.60×10^4	3311
4	最大質量ピークチェック III	2.51×10^4	2183
5	ベースピークチェック	1.22×10^4	81
6	転移ピークチェック	1.97×10^3	43
7	同位体ピークチェック	6.87×10	42

* 254スペクトルについての平均値。リファレンススペクトルの総数は38812。

平均値から見れば、フィルター5まででリファレンススペクトルの99.8%が除去されており、メインサーチにかけられるスペクトルはわずか0.1%にすぎない。これはあくまで平均値であって、実際のサンプルスペクトルでは表5.1で示されるように、様々の値になる。

プリサーチを適用することによって、検索に要する時間全体がどの程度、短縮されるかについて、254スペクトルを検索して調べた。なお、メインサーチについては後で議論するが、この254スペクトルはすべて正しく検索されたものである。ここでは、S1モードによる検索を行い、未知スペクトルデータはディスク上に既に作成されている状態で、検索プログラムの起動開始を出発点とし、検索結果をディスク上に保存して、検索プログラムが完了したときを終点として時間を測定した。この中には、結果をプリンターなどに出力する時間は含まれていない。一方、比較のために、プリサーチのフィルターIのみとメインサーチで検索を行ったときの時間も測定した。これらの結果を表5.4に示した。この値は、1スペクトル当たり換算してある。なお内訳の部分については、若干不明な点もあるので、ひとつの目安である。この表からも明らかなように、プリサーチを用いることにより、検索時間はプリサーチを用いない場合の1/13に短縮された。検索の結果はプリサーチを用いた場合でも、用いない場合でもほとんど変わらなかった。

5.4 メインサーチの評価

メインサーチで用いられているNIES法は、PBM法の概念を参考にして作られたもので、確率に基づく逆検索手法である。また、Biemannら¹⁾が開発した手法とは以下の点で少し異なっている。まずこの研究で用いるBiemann法では矩形配列によるプリサーチを用いていない。矩形配列によるプリサーチについては実際に使用してみたが、筆者らが開発したプリサーチの他のフィルターで十分に代用でき、矩形配列によるフィルターを採用しても、いたずらに時間を消費

表 5.4 プリサーチの全ステップを用いた場合とステップ1のみを用いた場合の検索所要時間

Table 5.4 Comparison of time consumption by using all steps in pre-search and by using only Step 1

コンピュータの 実行内容	プリサーチの全ステップ を用いた場合	プリサーチのステップ1 のみを用いた場合
未知スペクトルデータの フォーマット	1.01 秒	1.01 秒
プリサーチのステップ		
1	0.22	0.22
2	0.14	
3	0.09	
4	0.03	
5	0.19	
6	0.02	
7	0.01	
メインサーチ	0.23	24.56
合 計	1.94	25.79

254 未知スペクトルで測定した結果から、未知スペクトル1個当たりについて計算した平均値。

するだけの結果に終わった。また Biemann らは、リファレンススペクトル、未知スペクトルとも 14 マス単位ごとに最強ピークを選び出して縮小スペクトルに変換しているが、著者らはこの方法はとらず、リファレンススペクトル、未知スペクトルとも入力されたピーク全部を利用して検索を実施した。理由は、3 本以上の同位体ピークを含むような場合にも正しく検索されるように考えたためである。

検索結果はまず、オリジナルデータベースと修正データベースに分けて整理を行い、結果の順位づけを次のように行った。NIES 法では KS 値の高い順に順位づけを行い、同一の KS 値を持つスペクトルでは PC 値の小さな方を上位にした。KS, PC 共に同一値のときは同順位とした。PBM 法では K% 値の高い順に順位づけを行い、同一の K% 値を持つスペクトルでは K 値の大きい方を上位にした。K%, K 値共に同一のときは、C% の小さなものを上位にした。K%, K 値, C% が同一のときは同順位とした。Biemann 法では SI 値の大きい順に順位づけた。検索の結果、正しい化合物が 1 位から 5 位までにリストされている場合を合格と判断し、6 位以下でリストされた場合を不合格、全くリストに上がらなかった場合を失格としてまとめた。

254 例の単一スペクトルを S1 モードで検索した結果を表 5.5 に示した。修正データベースでは成功率が 100% であったのに対し、オリジナルデータベースでは 75% と低かった。その理由は、オリジナルデータベースではリファレンススペクトルと未知スペクトルがしばしば大きく異

表 5.5 S1 モードによる単一スペクトルの検索結果
Table 5.5 Results of search for single spectra in S1 mode

データベース メインサーチの手法	オリジナルデータベース			修正データベース		
	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann
リストでの順位	全未知スペクトルに対する該当スペクトル数の割合 (%)					
1	57	54	56	96	96	98
2	10	11	10	3	3	1
3	4	4	7	0	0	0
4	3	2	3	0	0	0
5	1	2	1	0	0	0
6	2	1	1	0	0	0
7	0	0	0	0	0	0
8	1	0	0	0	0	0
9	0	1	0	0	0	0
10	0	0	1	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0
12	0	2	0	0	0	0
13	0	0	1	0	0	0
14	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0	0
正解率 (%)	75	73	77	100	100	100
不合格の割合 (%)	3	4	3	0	0	0
失格の割合 (%)	20	22	19	0	0	0

正解が1～5位にリストされた場合を合格、6～15位にリストされた場合を不合格、まったくリストされなかった場合を失格と判定した。(以後の表でも同じように判定した)

なっているためである。図 5.1 と 5.2 にその例を示した。スペクトルが異なっている原因としては、測定機種の違いと測定条件の違いが考えられる。国内の幾つかの研究機関の協力のもとに異なった機種と異なった条件で測定されたスペクトルが各々比較されたが、大きな差異は認められなかったとの報告²⁾がある。一方、著者らは数種類の質量分析計でビス（ペンタフルオロフェニル）フェニルホスフィンのマススペクトルを測定したところ、各々パターンがかなり異なっていることが分かった。この詳細については6章で述べる。しかし、いずれの場合もスペクトルが正しく検索されたことから判断すると、この検索システムではある程度のピーク強度の変動には十分対応できていると思われる。ある場合には、測定条件のわずかな変動がマススペクトルのピーク強度を大きく変えてしまい、検索が不合格に終わることもある。コレステロールがその1例であり、図 5.3 にその様子を示した。正常なパターンでは分子イオンがベースピークになるが、測定条件が少し悪かったりすると、分子イオンから脱水の起こったイオンがベースピークになることがある。

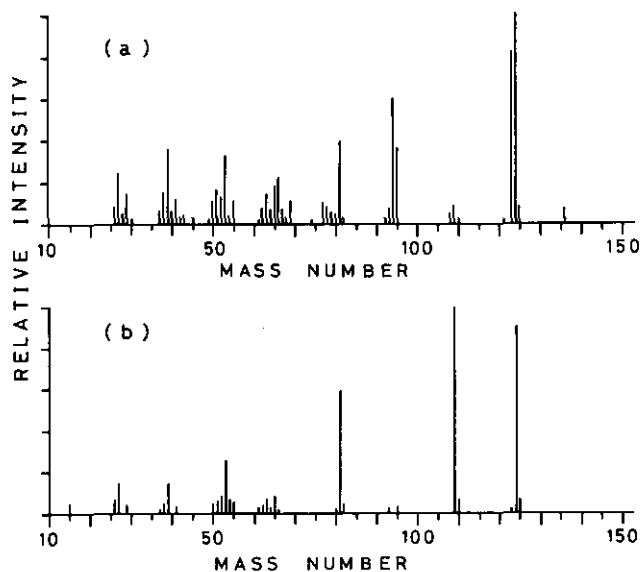


図 5.1 *p*-メトキシフェノールのマススペクトル
 (a) オリジナルデータベース, (b) 修正データベース

Fig. 5.1 Mass spectrum of *p*-methoxyphenol
 (a) Reference in the NIH/EPA data base, (b) reference measured with JEOL JMS-DX300 mass spectrometer

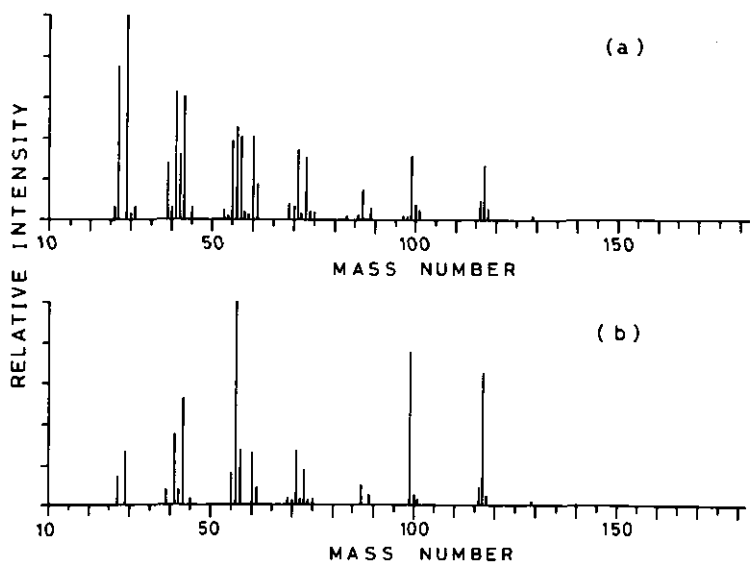


図 5.2 カプロン酸ブチルのマススペクトル
 (a) オリジナルデータベース, (b) 修正データベース

Fig. 5.2 Mass spectrum of butyl caproate
 (a) Reference in the NIH/EPA data base, (b) reference measured with JEOL JMS-DX300 mass spectrometer

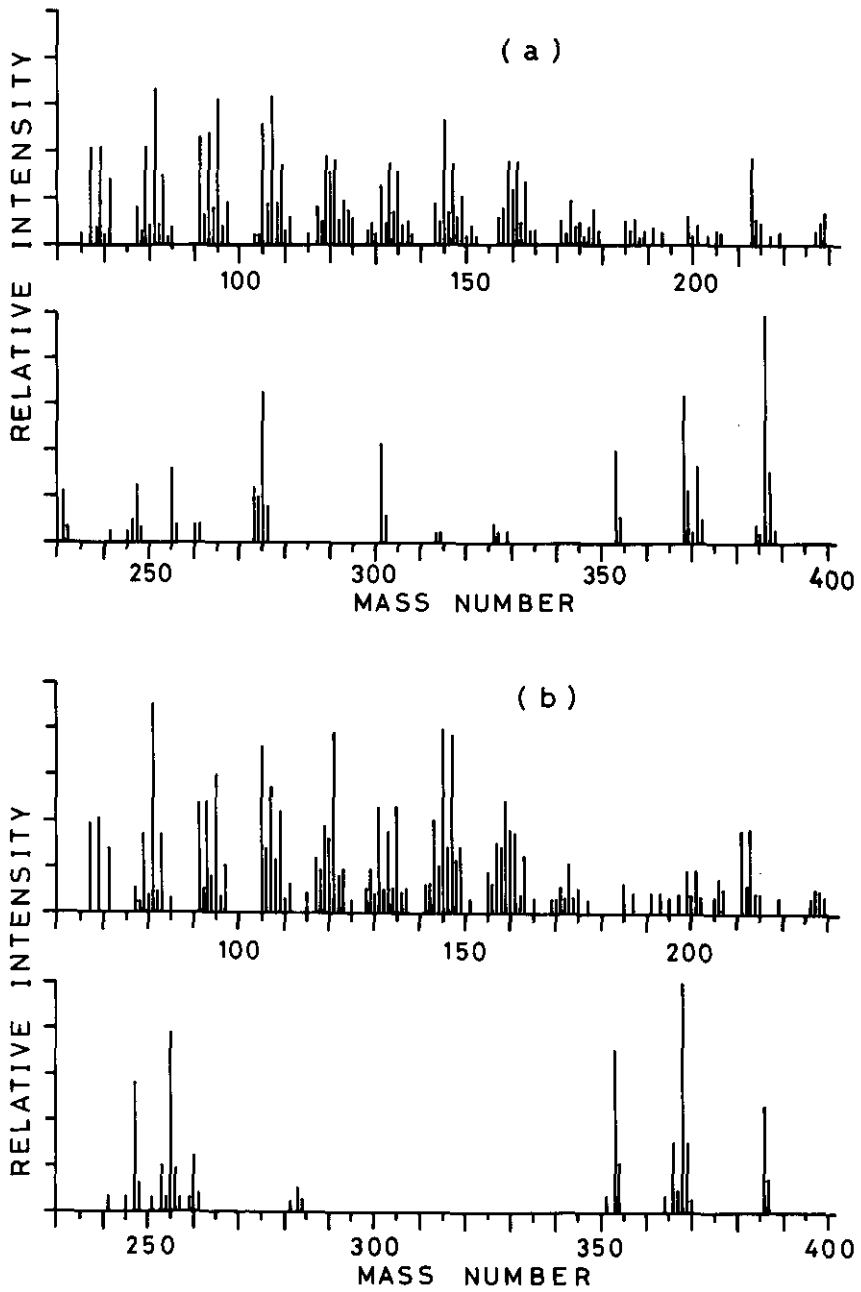


図 5.3 コレステロールのマススペクトル
 (a) 正常なスペクトル, (b) 異常なスペクトル
 Fig. 5.3 Mass spectrum of cholesterol
 (a) Normal spectrum, (b) abnormal spectrum

検索に使用するピーク本数に関して、幾つかの研究が行われている。Rusmussen と Isenhour³⁾によれば、スペクトル中の全ピークを検索に用いた場合に最良の結果が得られている。一方、Pesyna ら⁴⁾は検索結果の正解率を高めるためには、メインサーチに使用するピーク本数を少なくする方が良いと述べている。この研究では、5種類の場合について検索の結果を比較した。オリジナルデータベースを使用した場合の結果を表5.6に示した。5種類の場合とは次のとおりである。

- (I) KSORT*値が1から15までの15本のピークを用いた場合
- (II) KSORT 値が15のピークの (U+A+C) 値と同一の値及びそれ以上の値を持つピークすべてを用いた場合
- (III) 上述の(I)に相当するピークで、相対強度2%以上のピークを用いた場合
- (IV) 上述の(II)に相当するピークで、相対強度2%以上のピークを用いた場合
- (V) 相対強度2%以上の全ピークを用いた場合

表 5.6 リファレンススペクトルのピーク本数と検索の正解率

Table 5.6 Correlation between the number of peaks and percentage of successful search

ピーク本数*	I		II		III		IV		V	
	NIES	PBM	NIES	PBM	NIES	PBM	NIES	PBM	NIES	PBM
メインサーチの手法										
正解率 (%)	76	74	75	70	76	73	74	70	67	68
不合格の割合 (%)	4	5	4	5	4	6	5	5	9	5
失格の割合 (%)	20	21	21	25	20	21	21	25	24	27

* スペクトル中の各ピークを重要さの順に順位づけを行い、その順位を KSORT と呼ぶパラメーターで表す。ピークの重要さは K 値で表す。

- I. 相対強度1%以上のピークについて、KSORT=15までの全ピークを使用する (15本)。
- II. 相対強度1%以上のピークについて、KSORT=15のピークの K 値と同じ K 値を有するピークの中で、最大の KSORT をもつピークまでの全ピークを使用する (15+ α 本)。
- III. 相対強度2%以上のピークについて、KSORT=15までの全ピークを使用する (15本)。
- IV. 相対強度2%以上のピークについて、KSORT=15のピークと同じ K 値を有するピークの中で、最大の KSORT をもつピークまでの全ピークを使用する (15+ α 本)。
- V. 相対強度2%以上の全ピークを使用する。

なお、Biemann 法ではリファレンススペクトル中の全ピークを用いているので、この比較の対象にはならない。表より明らかなように、メインサーチで使用するピーク本数を増やすと、正解率は低下する傾向にある。15本より少ないピーク本数の場合については検討していない。一方、修正データベースで同様の試みをした場合には使用したピーク本数の多少にかかわらず、ほぼ同じ正解率が得られた。一般的には独自の大規模データベースを用意することはほとんど不可能なために、既存のデータベースを利用するのが普通であるから、検索に使用するピーク本数は15本程度が現実的と思われる。

5.5 混合スペクトル検索の評価と考察

88例の混合スペクトルをS1モード及びS2モードで検索した結果を表5.7に示す。明かに、混合スペクトルに対してはS2モードの方が優れている。またオリジナルデータベースと修正データベースを比較した場合、予想どおり修正データベースの方が非常に高い正解率を示している。S2モードではメインサーチの三つの手法の間で、それほど差が見られないのに対して、

表 5.7 S1及びS2モードによる混合スペクトルの検索結果
Table 5.7 Results of search of mixture spectra both in S1 and S2 modes

データベース	オリジナルデータベース						修正データベース						
	S2			S1			S2			S1			
モード	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann	
割合 (%)	1位	42	40	35	37	35	27	82	74	72	51	53	56
	2位	8	4	6	5	0	5	7	5	10	5	2	2
	3位	7	6	11	2	4	11	2	3	1	3	1	1
	4位	2	6	7	1	0	1	3	1	2	1	0	0
	5位	2	0	2	1	2	1	0	0	1	0	0	0
正解率(%)	63	55	61	47	41	45	94	83	86	60	57	59	
不合格の割合%	13	8	19	6	0	6	3	3	7	1	2	2	
失格の割合(%)	24	37	20	47	59	49	3	14	7	39	41	39	

S1モードでは、PBM法が他の手法よりも悪かった。図5.4に示した混合スペクトルでは、NIES法のみが第1成分を正しく検索できた。その理由はNIES法では、第1成分のリファレンススペクトルが混合スペクトル中に含まれているかどうかは、第2成分のスペクトルとは無関係に調べられるからである。ただし注意しなければならないのは、混合スペクトルに含まれる2成分のいずれが第1成分（主成分）として検索されるかは、メインサーチの手法によって逆転する可能性があることである。図5.5に示した例において、NIES法では安息香酸ブチルが、PBM法あるいはBiemann法ではミルテノールが第1成分として検索された。またPBM法やBiemann法では下位にランキングされる場合でも、NIES法では上位にランキングされる場合がしばしばある。この理由も先に述べたのと同じである。一例を図5.6に示した。

次に同じ混合スペクトルをM2モードで検索した結果を表5.8に示した。M2モードでは第1成分と第2成分が同時に検索されて来るが、両成分ともに上位5位までに正解がランクされた場合を合格と判定した。一方、混合スペクトル中の第1成分があらかじめ判明しているときには、第2成分のみを検索するためにM1モードが用いられる。そこで同じ混合スペクトルをM1モードで検索したときの結果を表5.9に示した。以後の表においても不合格は正解が6位以下にリストされなかった場合を、失格は正解が全くリストされなかった場合を表している。修正

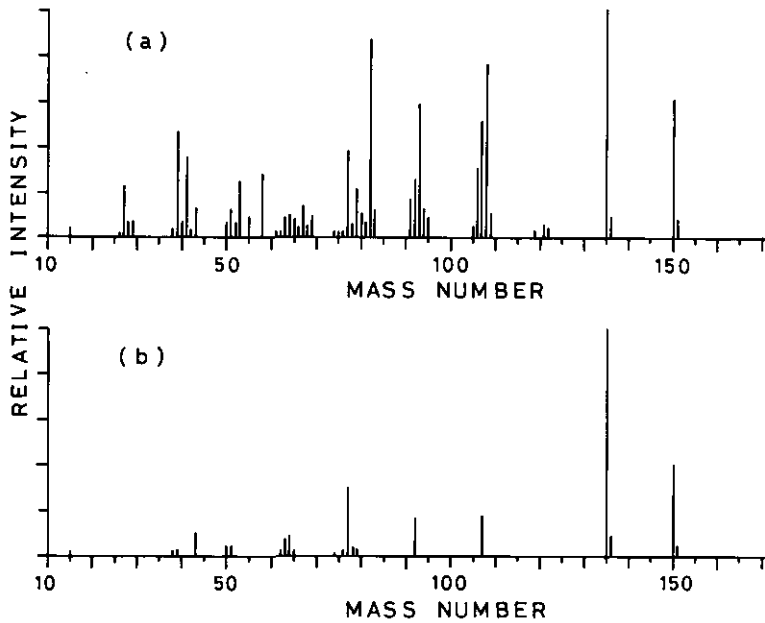


図 5.4 混合スペクトル中の第1成分の検索で、NIES法のみが成功した例
 (a) 混合スペクトル, (b) 第1成分 (*p*-メトキシアセトフェノン) のリファレンススペクトル
 Fig. 5.4 An example of mixture spectrum whose the 1st component was retrieved correctly only with the NIES method
 (a) Mixture spectrum, (b) reference spectrum of *p*-methoxyacetophenone (the 1st component)

データベースを使用した場合には、正解率はおよそ70~90%に達し、ほぼ満足できる結果が得られた。第1成分の混入割合 (β 値) を決定する方法とメインサーチの手法の組み合わせ方によって、正解率は若干変動する。図5.7に検索の一例を示した。ここでの第1成分、第2成分は各々、*cis*-ジャスモンとカプロン酸イソアミルである。メインサーチのいずれの手法でも、第1成分、第2成分ともに正しく検索された。 β 値としては、 ρ_{\min} あるいは ρ_{\min} と0.50の大きな方の値を使った方法が、最小自乗法よりも良かった。リファレンススペクトルと未知スペクトルが同一機種、同一測定条件で測定されている場合には、 ρ_{\min} が第1成分の混入割合をかなり正しく反映しており、これが正解率の高い理由である。一方、第1成分と第2成分のスペクトルが類似している場合には、最小自乗法では β 値が1.00に近い値をとり、第1成分を差し引き過ぎるきらいがある。図5.8に一例を示した。これはデカンとウンデカンの混合スペクトルであり、各々 m/z 142と156のピークを除いて、非常に類似したスペクトルを示す。最小自乗法では β が0.97となり、差スペクトルは図に示したように異常なパターンになってしまう。

オリジナルデータベースを使用した場合には、正解率がかなり悪くなる。 β の値を決める方法

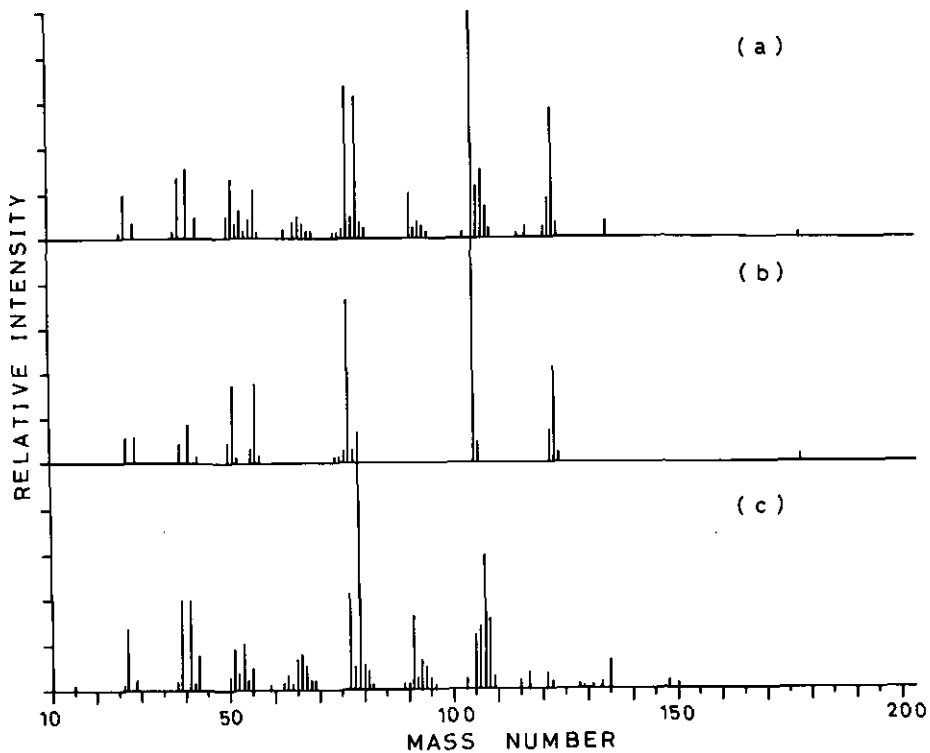


図 5.5 メインサーチの手法によって、検索されてくる第1成分（主成分）が異なる混合スペクトルの1例

(a) 安息香酸ブチルとミルテノールの混合スペクトル, (c) ミルテノールのマススペクトル, (b) 安息香酸ブチルのマススペクトル

Fig. 5.5 An example of mixture spectrum whose the 1st component depended on the method of main search used

(a) Mixture spectrum of butyl benzoate and myrtenol, (b) reference of myrtenol, (c) reference of butyl benzoate

としては、この場合、最小自乗法が良い結果を与えた。一般的に、リファレンススペクトルと未知スペクトルが機種や測定条件の違いのため、いくらか異なっているときには、 ρ_{min} あるいは ρ_{min} と0.50の大きな方の値を用いる方法では β 値が小さくなってしまいう傾向がある。そのような β 値を用いて第2成分の検索を行った場合、差し引いたはずの第1成分が再び上位にランキングされてくるので、ユーザーはこれらの β 値決定の手法が不適当であることを容易に判断できる。そのときには、最小自乗法による β 値を用いて検索すると、うまくいくことが多い。典型的な例を図5.9に示した。これは4-ヘキシルレゾルシン（第1成分）と0-ニトロフェノール（第2成分）の混合スペクトルの例であるが、S1, S2, M2モードのいずれでも第1成分の4-ヘキシルレゾルシンが1位にランクされてきた。3種類の手法により、作成された差スペクトルを図5.10に示したが、最小自乗法を用いた場合とそうでない場合の違いがはっきりとしてい

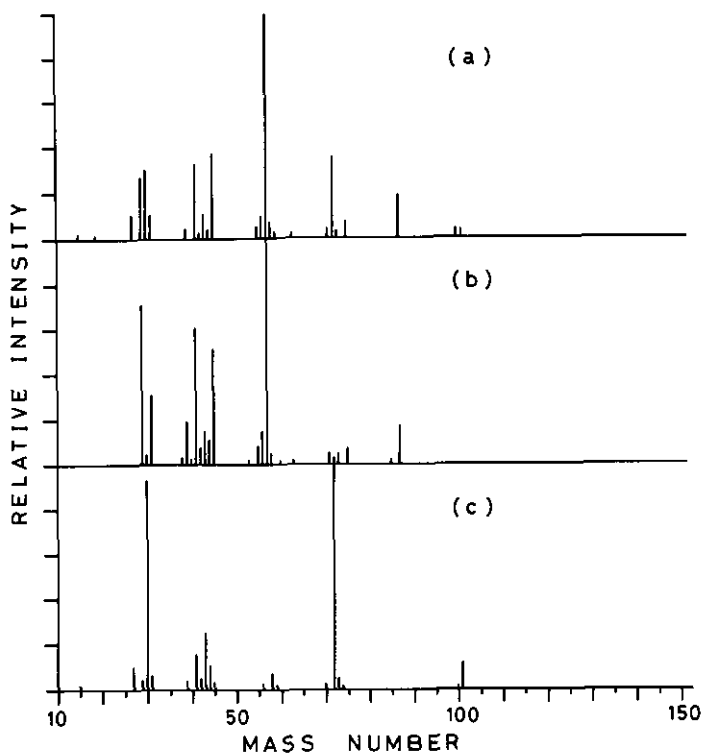


図 5.6 S2 モードによる混合スペクトルの検索例。PBM 法や Biemann 法では下位にランクされたが、NIES 法では上位にランクされた例
 (a) 混合スペクトル, (b) 2-ブトキシエタノールのマススペクトル, (c) ジ-*n*-プロピルアミンのマススペクトル

Fig. 5.6 An example of search of mixture spectrum in S2 mode where the NIES method gave better result than other methods
 (a) Mixture spectrum of 2-butoxyethanol and di-*n*-propylamine, (b) reference of 2-butoxyethanol, (c) reference of di-*n*-propylamine

る。各々の場合について、M1 モードによる第2成分検索の結果を表5.10に示した。ここではNIES法のみ結果を示したが、他の手法の結果もほとんど同じである。 β 値が0.226及び0.500の場合では、第1成分の4-ヘキシルレゾルシンが再びランクされているのに対して、最小自乗法による β 値を用いた場合では*o*-ニトロフェノールが正しく検索されている。ニトロフェノールの異性体を検索のみで正しく識別することは不可能なので、この結果は十分に満足すべきものである。 $\beta=0.500$ の場合でも*o*-ニトロフェノールが1位にランクされているが、同定の目安となる指標値、特にPC、K%、C%があまり良くない。

オリジナルデータベースと修正データベースを使用した場合、検索の正解率に大きな差が見られたが、その原因として考えられるのはリファレンススペクトルの信頼性にかなりの差が認められる点である。第1成分の検索正解率がリファレンススペクトルの違いによって受ける影響は比

較的小さいが、混合スペクトルから第1成分のスペクトルを差し引く過程で、第1成分のリファレンススペクトルにかなりの差があると、差スペクトルが本来示すはずのパターンから大きくずれてしまうために、第2成分の検索正解率がかなり低くなる。

混合スペクトルの構成成分を同定するのに、ここで開発した検索システムが非常に有効であることを述べてきたが、すべての混合スペクトルに対して有用と言えるわけではなく、幾つかの限界があるように思われる。次に三つの場合を取り上げて説明する。

表 5.8 M2モードによる混合スペクトルの検索結果

Table 5.8 Results of search for mixture spectra in M2 mode

(1) オリジナルデータベースを使用した場合

β の算出法 ^{a)}	1			2			3		
	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann
メインサーチ	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann
リストの順位	全スペクトル中の該当スペクトルの割合 (%)								
1	29	31	35	14	20	31	24	22	29
2	10	10	10	8	12	6	8	10	6
3	6	2	2	6	2	2	4	2	2
4	4	4	4	8	2	4	6	4	8
5	2	2	4	4	2	0	4	2	2
正解率(%)	51	49	55	41	59	45	47	41	47
不合格の割合(%)	6	4	10	14	2	12	12	2	16
失格の割合(%)	43	47	35	45	59	45	41	57	37

(2) 修正データベースを使用した場合

β の算出法 ^{a)}	1			2			3		
	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann
メインサーチ	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann
リストの順位	全スペクトル中の該当スペクトルの割合 (%)								
1	58	70	76	65	84	84	66	84	88
2	5	5	1	7	5	6	6	4	5
3	4	1	1	6	0	0	6	0	0
4	4	1	1	2	2	0	2	2	0
5	1	0	0	1	1	0	1	1	0
正解率(%)	71	78	80	82	93	90	82	92	92
不合格の割合(%)	9	2	3	7	1	3	7	1	2
失格の割合(%)	20	20	17	11	6	7	11	7	6

a) β の算出法は次のとおり。

1: 最小自乗法, 2: ρ_{\min} , 3: ρ_{\min} と 0.500 の大きな方の値。

(1) 第1成分と第2成分のマスペクトルがほとんど一致している場合

図5.11に m -クレゾールと p -クレゾールの混合スペクトルの例を示した。このような場合は、混合スペクトルが各々の成分のスペクトルと同じであるために、第1成分の検索で第1成分、第2成分が共に上位にリストされてくる。このような場合、混合スペクトルであるという判断そのものがユーザーにとって困難であると同時に、第1成分の混合比率 β を算出する方法がない。何らかの分離手段及び別の分析手法を用いることが必要である。

表 5.9 M1モードによる混合スペクトルの検索結果
Table 5.9 Results of search for mixture spectra in M1 mode

(1) オリジナルデータベースを使用した場合

β の算出法 ^{a)}	1			2			3		
	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann
メインサーチ									
リストの順位	全スペクトル中の該当スペクトルの割合 (%)								
1	24	27	27	10	15	14	18	20	23
2	10	8	10	6	8	6	7	10	4
3	3	1	3	7	1	1	4	1	1
4	4	3	4	6	1	4	6	3	7
5	3	4	4	3	3	1	3	3	1
正解率(%)	44	44	48	31	30	27	38	37	37
不合格の割合(%)	7	2	8	13	4	14	11	4	15
失格の割合(%)	49	54	44	56	66	59	51	59	48

(2) 修正データベースを使用した場合

β の算出法 ^{a)}	1			2			3		
	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann	NIES	PBM	Biemann
メインサーチ									
リストの順位	全スペクトル中の該当スペクトルの割合 (%)								
1	56	68	74	64	84	84	64	84	86
2	5	5	1	7	5	6	7	3	5
3	3	1	1	6	0	0	6	0	0
4	3	1	1	2	2	1	2	2	0
5	1	0	0	1	1	0	1	1	0
正解率(%)	68	75	77	80	92	90	80	91	91
不合格の割合(%)	8	2	4	6	1	2	6	1	2
失格の割合(%)	24	23	19	14	7	8	14	8	7

a) β の算出法は次のとおり

1: 最小自乗法, 2: ρ_{\min} , 3: ρ_{\min} と0.500の大きな方の値。

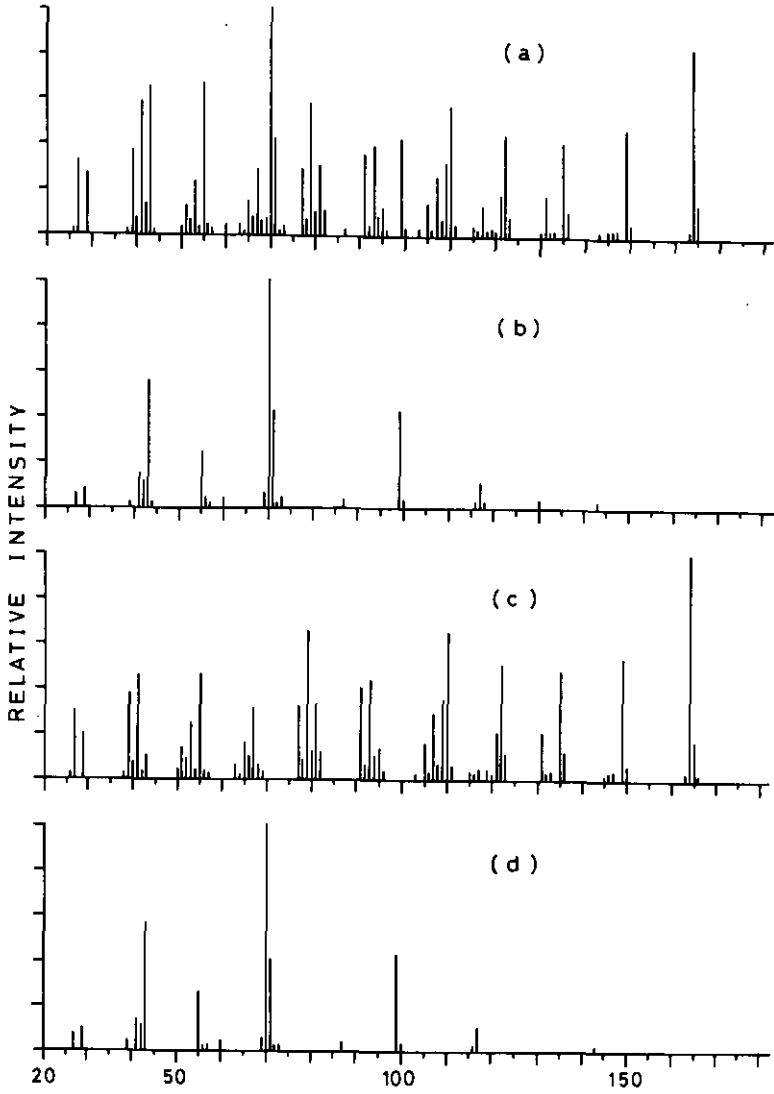


図 5.7 M2 モードで成功した検索例

(a) 混合スペクトル, (b) 最小自乗法による β 値 (0.945) を用いて作成した差スペクトル, (c) 第1成分 (シス-ジャスモン) のマススペクトル, (d) 第2成分 (カプロン酸イソアミル) のマススペクトル

Fig. 5.7 An example of successful search of mixture spectrum in M2 mode
 (a) Mixture spectrum, (b) residual spectrum generated by means of least squares method ($\beta=0.945$), (c) reference spectrum of the 1st component (*cis*-jasmone), (d) reference spectrum of the 2nd component (*isoamyl caproate*)

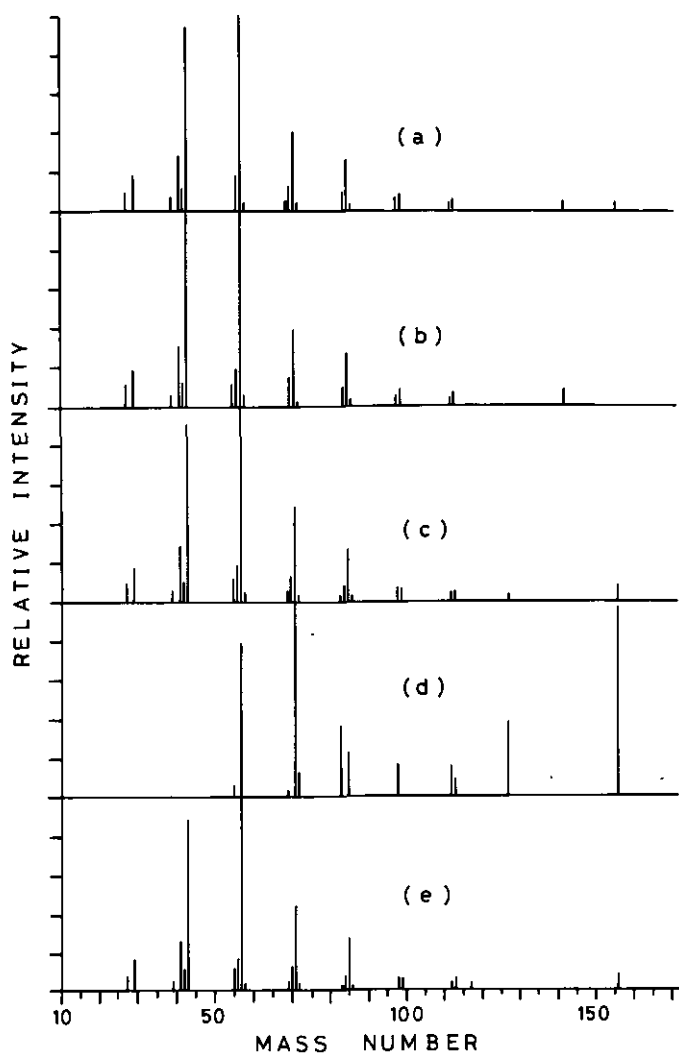


図 5.8 第1成分と第2成分のマススペクトルが類似しているスペクトルの例
 (a) 混合スペクトル, (b) 第1成分 (*n*-デカン) のリファレンススペクトル, (c) 第2成分 (*n*-ウンデカン) のリファレンススペクトル, (d) 最小自乗法による β 値 (0.971) を用いて作成した差スペクトル, (e) ρ_{\min} による β 値 (0.494) を用いて作成した差スペクトル

Fig. 5.8 An example of search of mixture spectrum where mass spectra of the 1st and the 2nd components are very similar each other
 (a) Mixture spectrum, (b) reference spectrum of the 1st component (*n*-decane), (c) reference spectrum of the 2nd component (*n*-undecane), (d) residual spectrum generated by means of least squares method ($\beta=0.971$), (e) residual spectrum generated by means of ρ_{\min} ($\beta=0.494$)

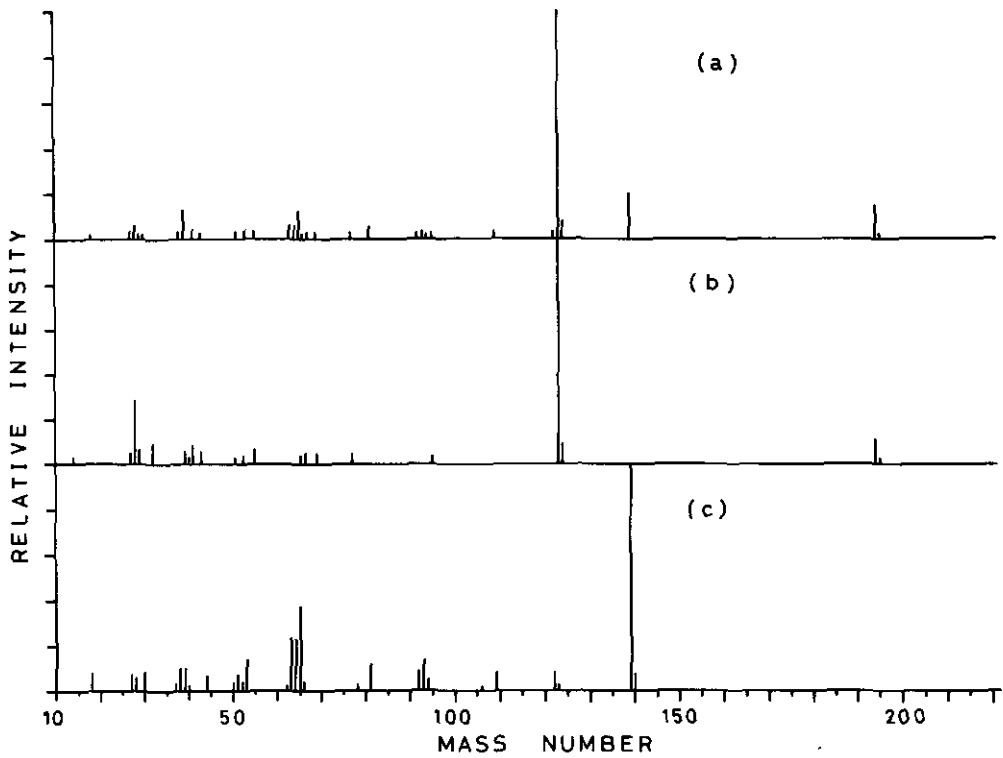


図 5.9 混合スペクトルの1例

(a) 混合スペクトル, (b) 第1成分 (4-ヘキシルレゾルシン) のリファレンススペクトル, (c) 第2成分 (*o*-ニトロフェノール) のリファレンススペクトル

Fig. 5.9 An example of mixture spectrum

(a) Mixture spectrum, (b) reference spectrum of the 1st component (4-hexylresorcinol), (c) reference spectrum of the 2nd component (*o*-nitrophenol)

(2) 混合スペクトル中に3成分以上が含まれている場合

論理的には、第2成分を検索する手順を再度繰り返せば良いのであるが、差スペクトルを作成する過程で多くの誤差が発生すると考えられ、良い成果は期待できない。

(3) リファレンススペクトルの信頼性が低い場合

リファレンススペクトルが測定されたときの測定条件が未知スペクトルを測定したときの条件と大きく違っていたりすると、差スペクトルが本来のパターンとは大きくずれてしまう。一

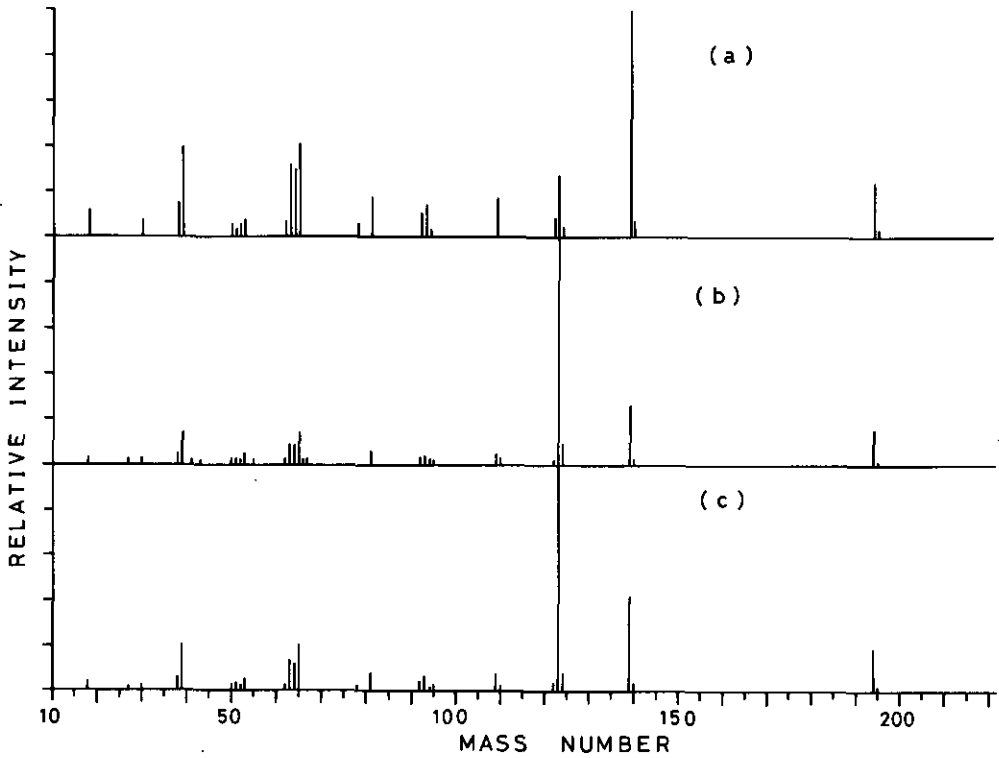


図 5.10 図 6.9 で示した混合スペクトルから作成した差スペクトル
 (a) 最小自乗法による場合 ($\beta=0.945$), (b) ρ_{\min} による場合 ($\beta=0.226$), (c) ρ_{\min} と 0.500 の大きな方の値を用いる場合 ($\beta=0.500$)

Fig. 5.10 Residual spectra generated from mixture spectrum shown in Fig. 5.9
 (a) By using least squares method ($\beta=0.945$), (b) by using ρ_{\min} ($\beta=0.226$), (c) by using larger value between ρ_{\min} and 0.500 ($\beta=0.500$)

例を図 5.12 に示した。これはオリジナルデータベースを用いて、最小自乗法による β 値を用いても第 2 成分の検索には合格しなかった。S2 モードによる検索で第 1 成分 (酢酸リナリル) は 3 位ランクされている。データベース中の酢酸リナリルのリファレンススペクトルを著者らが使用中の分析機器で測定したスペクトルと比較すると、十分に一致していることが分かる。しかし、細かく見ると、 m/z 43, 80, 121 のピーク強度が大きく異なっている。このために差スペクトルではこれらのピークが大幅に拡大されて、第 2 成分 (1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン) のリファレンススペクトルとはずれてしまうことになる。この事実、測定で使

表 5.10 4-ヘキシルレゾルシン (第1成分) と *o*-ニトロフェノール (第2成分) の混合スペクトルにおける M1 モードでの第2成分の検索結果

Table 5.10 Results of search for mixture spectrum of 4-hexylresorcine (1st component) and *o*-nitrophenol (2nd component) in M1 mode

(1) 最小自乗法による場合 ($\beta=0.945$)						
順位	化合物名	KS	PC	K%	C%	SI
1	<i>p</i> -Nitrophenol	0.894	0.218	0.602	0.321	0.507
2	<i>o</i> -Nitrophenol	0.845	0.154	0.730	0.208	0.580
3	<i>m</i> -Nitrophenol	0.833	0.316	0.480	0.415	0.472
(2) ρ_{\min} による場合 ($\beta=0.226$)						
順位	化合物名	KS	PC	K%	C%	SI
1	4-Hexylresorcine	0.821	0.269	0.432	0.324	0.449
2	<i>p</i> -Nitrosophenol	0.811	0.404	0.411	0.324	0.415
3	1-(1', 3'-Dimethyl-3'-butenyl)-4-fluorobenzene	0.578	0.363	0.391	0.412	0.448
(3) ρ_{\min} と 0.500 の大きな方の値を用いる場合 ($\beta=0.500$)						
順位	化合物名	KS	PC	K%	C%	SI
1	<i>o</i> -Nitrophenol	0.811	0.304	0.463	0.375	0.427
2	4-Hexylresorcine	0.641	0.349	0.395	0.475	—
3	1-(1', 3'-Dimethyl-3'-butenyl)-4-fluorobenzene	0.467	0.438	0.356	0.500	—

順位はすべてNIES法での結果によった。

用している機種で測定されたスペクトルとリファレンススペクトルの間に、ある程度の差異が認められる場合には、第1成分の検索は問題ないとしても、第2成分の検索はかなり困難であることを示唆している。ただ、これらの場合にも、一定の測定条件下でリファレンススペクトルを測定し直し、より信頼性の高い値にデータベースを修正していけば改善される問題である。

現在はGCの保持時間(指標)に関するデータは入力されていないが、将来データが蓄積されれば、検索の中に保持指標によるチェックを組み合わせて、検索の精度を更に高めることが可能である。

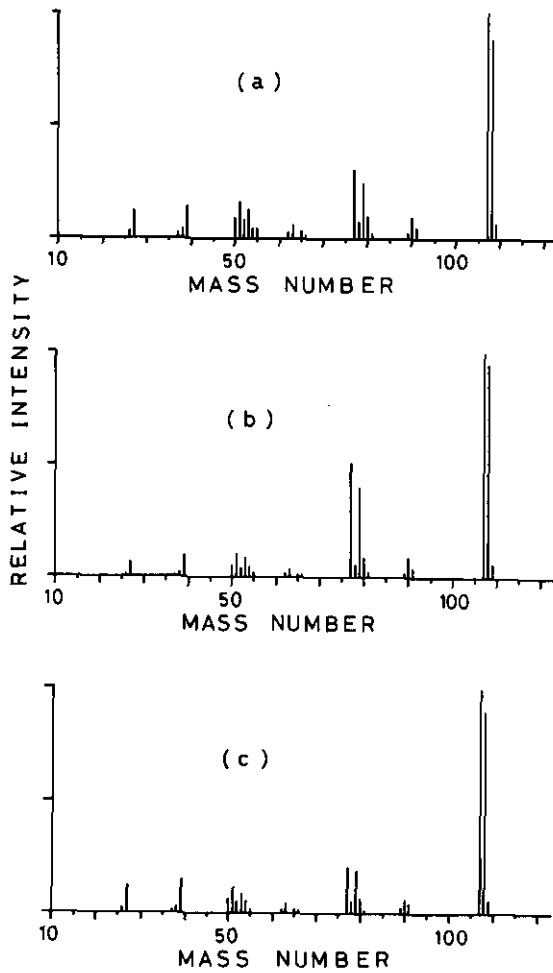


図5.11 第1成分と第2成分のスペクトルが全く類似している場合の混合スペクトル

(a) 混合スペクトル, (b) 第1成分 (*p*-クレゾール) のリファレンススペクトル, (c) 第2成分 (*m*-クレゾール) のリファレンススペクトル

Fig. 5.11 An example of mixture spectrum where reference spectra of the 1st and the 2nd components are identical

(a) Mixture spectrum, (b) reference spectrum of the 1st component (*p*-cresol), (c) reference spectrum of the 2nd component (*m*-cresol)

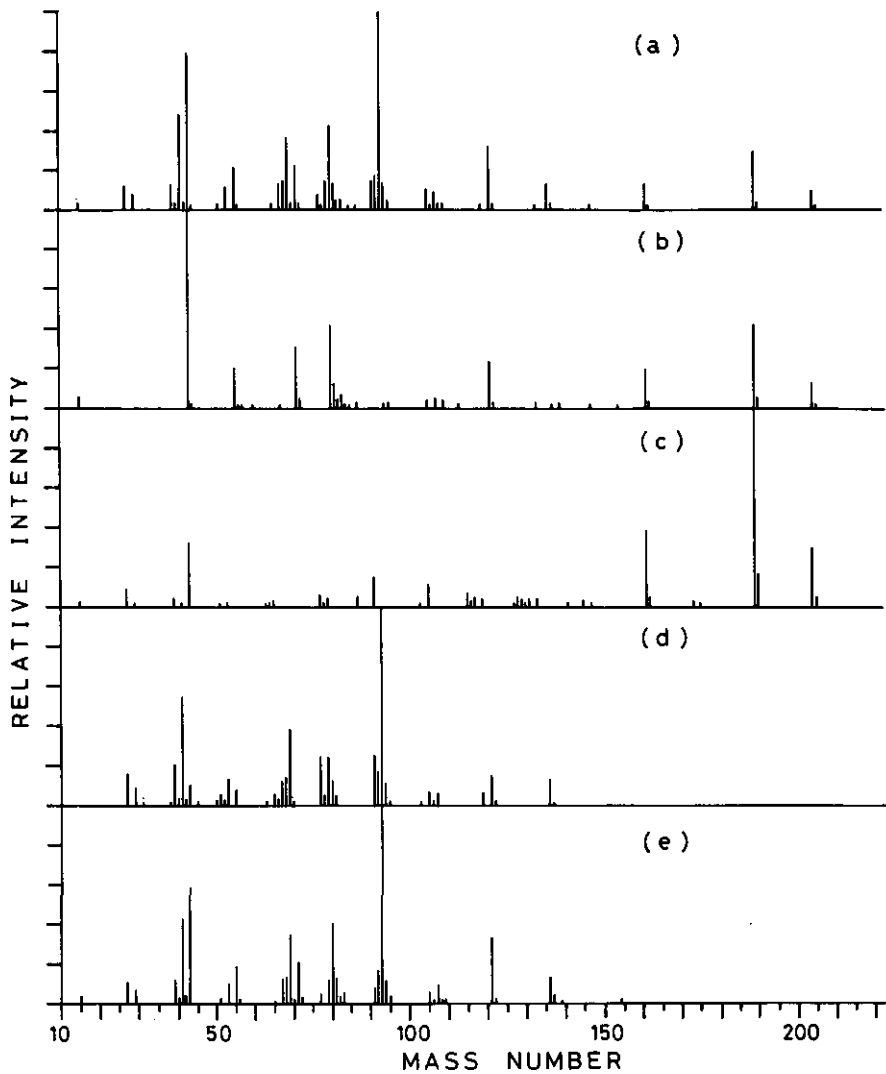


図 5.12 混合スペクトル中の第 1 成分のリファレンススペクトルが少し異なっていたために第 2 成分が正しく検索されなかった例

(a) 混合スペクトル, (b) 最小自乗法による差スペクトル, (c) 第 2 成分 (1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン) のリファレンススペクトル, (d) 第 1 成分 (酢酸リナリル) のリファレンススペクトル, (e) 混合スペクトルを測定したのと同じ機器で測定された第 1 成分のスペクトル

Fig. 5.12 An example of mixture spectrum whose the 2nd component was not searched correctly because of erroneous reference spectrum of the 1st component
 (a) Mixture spectrum, (b) residual spectrum generated by least squares method, (c) reference spectrum of the 2nd component (1,3,5-triisopropylbenzene), (d) reference spectrum of the 1st component (linalyl acetate), (e) mass spectrum of linalyl acetate measured with the same instrument as mixture spectrum

引用文献

- 1) Hertz, H. S., R. A. Hites and K. Biemann (1971) : Identification of mass spectra by computer-searching a file of unknown spectra. *Anal. Chem.*, **43**, 681-691.
- 2) 森谷賢・山本武・児玉剛則 (1981) : GC/MS による化合物検索の検討. *公害と対策*, **17**, 845-854.
- 3) Rasmussen, G. T. and T. L. Isenhour (1979) : The evaluation of mass spectral search algorithms. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **19**, 179-186.
- 4) McLafferty, F. W., R. H. Hertel and R. D. Willcock (1974) : Probability based matching of mass spectra. Rapid identification of specific compounds in mixtures. *Org. Mass Spectrom.*, **9**, 690-702.

6 マススペクトル測定法の規格化

6.1 概要

GC/MS によって得られたマススペクトルを検索する場合、リファレンススペクトルと得られた未知スペクトルが一致するためには、両スペクトルが正しく測定されていることが望ましい。

既存のマススペクトルデータベースは、多くの機関による多種類の装置で測定されたデータであり、また、古い装置によって測定されたものも多い。したがって、これまでに公開されているマススペクトルデータベース（表 1.1 参照）の精度は必ずしも満足できるものではない。今日、GC/MS のデータ処理はコンピュータによって行われているが、マニュアル操作では、バックグラウンド (N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O やカラムバック等) を含むマススペクトルを得て、手計算により、バックグラウンド値を差し引き、その物質のマススペクトルを得ていた。最近、コンピュータなどの導入によって、バックグラウンド値の差し引きが自動的に行われ、本来その物質だけが持つマススペクトルが得られるようになった。このため、装置間による差は、減少しつつある。また、質量分析計も、イオン源、分析系等の改良が行われ、安定したマススペクトルが得られるようになった。しかしながら、有機化合物は、炭素、水素、酸素、窒素等の結合したものであるため、測定条件によっては、そのマススペクトルのパターンは変動する。例えば、化合物によっては、熱分解しやすいもの、あるいは、結合状態の不安定なものなどがある。

したがって、ここでは標準物質及び未知スペクトルを測定する場合のより良いマススペクトルを得るための一応の基準となる GC/MS 条件及び操作について検討した。

6.2 標準物質測定のための GC/MS の測定条件と一般的操作

6.2.1 ガスクロマトグラフィー (GC) の条件及び操作

GC の条件は、化合物によって異なるが、標準物質 DFTPP (Decafluorotriphenylphosphine) の測定の一例を、図 6.1 に示す。

カラムの材質は、ガラスカラムが試料の吸着を起こさないため最良である。充てん剤は充てん後、1 日以上焼き出しを行う必要がある。充てん剤の液相のコーティング率は、止むを得ない場合を除いて、3% 以下のものが良く、それ以上の場合、GC/MS のイオン源及びインターフェースの液相による汚染に注意する必要がある。また、測定の際に液相のバックグラウンドも多く出現するため、感度の減少に注意することと、マススペクトルのデータ処理には、液相のスペクトルを取って検討する必要がある。

以上のことは、バックドカラムについてであるが、最近キャピラリーカラムが多く使用され

Column : 1m x 2mm, I.D, Glass column
Packing : 3% Silicon OV-1 on 80-100 mesh
Chromosorb AW-DMCS
Column Temperature : 200 °C
Injection Temperature : 250 °C
Carrier Gas : He gas
Flow rate : 30 ml/min

図 6.1 DFTPP 測定のための GC 条件
Fig. 6.1 GC conditions for measurement of DFTPP

るようになってきた。キャピラリーカラムは、内径が0.2~0.3mm程度で長さ数十mに及ぶ。バックドカラムでは分離し得なかった化合物を分離でき、環境分析には最適のカラムであると考えられる。また、近年、ケミカルボンドタイプやクロスリンクタイプのキャピラリーカラムが出現し、安定で、液相の溶出が少なくGC/MSには有効なカラムである。このキャピラリーカラムを使用する場合は、焼き出し時間は、3時間程度行うのが良い。なお、焼き出しの温度は、測定に使用する温度より、20~30°C高い温度から、液相の最高使用温度の範囲で行う。ここで注意すべき点は、焼き出しする場合のカラムの出口は、質量分析計に接続してはならないことである。

質量分析計に接続して昇温する場合は、最高使用温度より約20°C低い温度にしなければならない。これは、液相によるGC/MSのインターフェース（エンリッチャー）やイオン源等の汚染を防ぐためと、質量分析計が真空のためにカラムの最高使用温度が低下するためである。

GCの温度条件は、試料によりカラム温度を設定し、試料注入口温度はカラム温度よりも20~50°C程度高い温度に設定する。また、ガスクロマトグラフィーと質量分析計を接続するインターフェースの温度は、試料の吸着が起こらないように、カラム温度から20°C位高い温度に設定しなければならない。

6.2.2 質量分析計の条件及び操作

質量分析計のイオン化法は、電子衝撃法（EI）、化学イオン化法（CI）、電界脱離法（FD）等があるが、リファレンスマススペクトル及び未知マススペクトルなどとして対象となるのは、EI法である。

イオン化電圧は、70～75 V、イオン化電流は、100～300 μ A に設定する。

質量数のキャリブレーションは、PFK（パーフルオロケロセン）を用いて行う。GC/MS の場合は、測定する最高分子量は、600 位であるため、PFK で十分であるが、高質量領域の測定の必要があれば、フォンビリンを用いて行う。

質量分析計の分解能は、500～1000 程度に設定する。これに関連して、フォーカススリット調整等は、装置のマニュアルに従って行う。

質量分析計のフォーカス調整は、低分子の化合物の測定の場合、バックグラウンドピーク、 m/z 28などのピークが最大になるようにするか、あるいは、PFKを導入し、 m/z 69, 119, 169 などのピークによって調整する必要がある。これは、二重収束型質量分析計では、特に問題とならないが、単収束型質量分析計では、低質量側、高質量側のフォーカス点が違うため必要と考えられる。

磁場のスキャンニングスピードは、GC カラムにバックドカラムを用いた場合、フルスケール 10 秒以内で行う。また、キャピラリーカラムを用いた場合は、3 秒以内で測定しなければならない。なお、測定質量範囲は、通常、 m/z 10～500（フルスケール）を対象とする。

その他、各装置によって最適条件で行う必要がある。特に注意すべき点は、イオン化電圧、イオン化電流の値である。低い値で測定した場合は、化合物のマススペクトルのベースピーク、分子イオン等に変動が見られる。

6.3 GC/MS による標準物質 (DFTPP) の測定

標準物質を測定する場合、GC/MS 条件が最良か否かをチェックする必要がある。このため、EPA で機種間のチェックに用いられている物質¹⁾、DFTPP (Decafluorotriphenylphosphine)

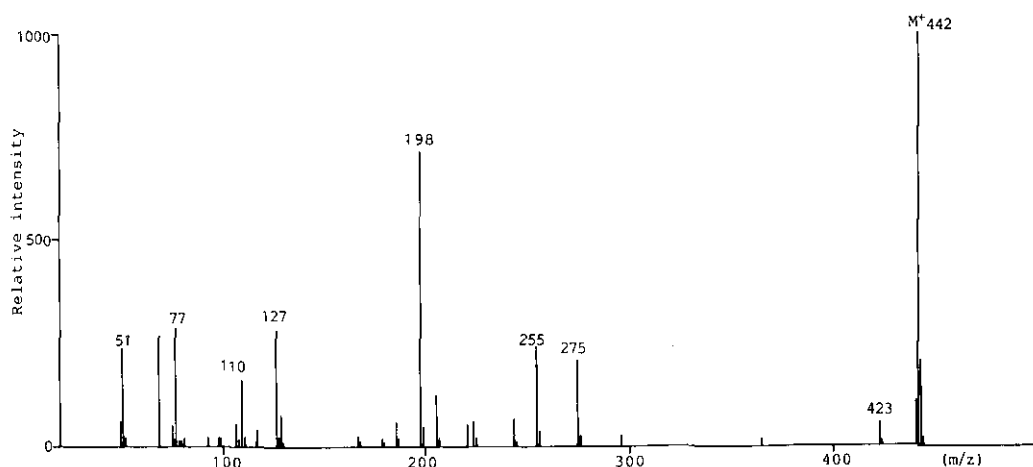


図 6.2 DFTPP のマススペクトル
Fig. 6.2 Mass spectrum of DFTPP

を用いた。図 6.2 に示すように、DFTPP は、低質量から高質量までにフラグメントイオンが存在する分子量 442 の物質である。

6.3.1 DFTPP の測定条件

- (1) GC カラムは、無極性あるいは微極性の充てん剤 (OV-1, OV-17) を用いる。カラムの長さは、1~2 m のガラスカラムが好ましい。
- (2) カラム温度は 200°C で、注入口温度は 220°C 程度に設定する。キャリアガスの流量は、20~30 ml/min で行う。
- (3) MS の条件は、6.2 と同様に設定し、磁場のスキャンスピードは、3~5 s で磁場スキャン範囲は、 m/z 10~500 まで測定する。
- (4) 試料は、DFTPP の濃度、0.1~1 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ で、注入量は、1 μl である。なお溶媒はアセトン、またはクロロホルムを用いる。
- (5) マススペクトルのデータ処理は、3.3 で述べたように行う。

6.3.2 DFTPP 測定結果

数種の GC/MS 装置によって前述の条件で測定した DFTPP の主要ピークのイオン強度を表 6.1 に示す。使用した装置は、JMS-DX 300, JMS-D 100, LKB-9000, GCMS-6020 である。

NIH/EPA のリファレンスデータと比較すると、各装置共に m/z 198 値が大きい DFTPP のフラグメントイオンとしては 2 番目に強いピークであり、装置によっては、ベースピークとなる場合があることを考慮すると、各装置共に良い値であると言える。また、低質量域で多少の変動が見られるが、 m/z 442 の分子イオン (ベースピーク) と m/z 275 のフラグメントイオンの比は、10~30% でなければならない。それよりも変動の大きい場合は、装置の条件を改善する必要がある。

装置の状態を以上のように DFTPP によって確認し、標準物質のマススペクトルを測定する必要がある。また、検索するマススペクトルについても同様である。これは、検索結果を良くするためでもあるが、マススペクトルは質量分析計の不適的な調整の結果再現性に欠けることが多く、その点についてもチェックできるので有用である。

6.3.3 マススペクトルの再現性

GC/MS 装置 JMS-DX 300 を用いて、マススペクトルの再現性を調査した。試料は、DFTPP を用い、GC カラムは、OV-1 と OV-17 各 1 m を使用した。その他の条件は 6.3.1 と同様である。DFTPP のマスフラグメントイオン強度の繰り返し精度を表 6.2 に示す。測定は、断続的に時間を置いて 6 回行った。DFTPP の代表ピーク (16 ピーク) を選び、その値の平均値、標準偏差及び変動係数を求めた。変動率は、9% 以内におさまリ、再現性が有ると判断した。しかし、

表 6.1 NIH/EPA データと 4 種類の GC/MS 装置による DFTPP の相対強度の比較

Table 6.1 Comparison of relative intensity in mass spectra of DFTPP measured with 4 kinds of GC/MS and reference of NIH/EPA data

Instrument	Relative intensity				
	A	B	C	D	NIH/EPA
m/z					
442	1000	1000	1000	1000	1000
423	52	46	51	56	55
275	205	173	225	161	138
255	240	203	270	214	159
244	63	43	69	53	35
221	54	42	36	36	15
206	122	103	133	97	66
198	712	504	660	575	303
186	56	37	54	44	26
127	282	236	303	157	126
110	160	94	158	108	63
77	287	249	307	165	116
51	237	147	255	122	95

A : JEOL JMS-DX 300, B : JEOL JMS-D 100,
C : LKB 9000, D : Shimadzu GCMS 6020.

表 6.2 DFTPP によるマスフラグメントイオンの再現性

Table 6.2 Reproducibility of fragment ions in mass spectra of DFTPP

m/z	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6	Mean value	Standard deviation	Coefficient of variation (%)
51	223	237	230	228	231	233	230	4.7	2.0
69	247	263	254	243	240	244	248	8.5	3.4
77	275	287	283	289	288	280	283	5.4	1.9
110	154	160	158	187	176	148	163	14.7	8.9
127	267	282	275	272	269	273	272	5.4	1.9
129	77	79	79	79	80	73	77	2.5	3.2
198	684	712	705	800	765	697	727	45.2	6.2
206	118	122	121	128	126	114	122	5.1	4.2
224	57	59	59	64	61	60	60	2.3	3.9
244	60	63	62	68	64	66	64	2.8	4.4
255	231	240	238	270	263	243	247	15.3	6.2
275	198	205	203	217	210	201	206	6.8	3.3
423	51	52	53	57	59	51	54	3.3	6.2
441	113	115	120	134	135	123	123	9.3	7.5
442	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	0	0
443	194	201	200	201	204	199	199	3.3	1.6

ここで注意すべきことは、この再現性は有機化合物全般に言えることではないということである。物質によっては、不安定なものもあり、その場合はマススペクトルのパターンは変動しやすい。

したがって、この再現性は他機関から提供されたスペクトルを評価する時に、あるいは、検索の条件として、考慮すべきであると思われる。

6.4 多種類のGC/MS装置によるマススペクトルの測定

種々の装置によるマススペクトルの変動を調べるために、数種類の有機化合物を選定して測定を行った。

試料は3種類で、試料1はCholesterol、試料2は、Pentachlorophenol (PCP)、Anthracene、*n*-Octadecane、Methylparathion、DFTPP、Methyl stearateの混合試料、試料3は、Trimethylphosphate、Geraniol、Indoleの混合試料である。

試料1のCholesterolは、データ検索する上で、最も困難な物質の一つであり、スペクトルパターンの再現性の非常に悪い物質である。試料2の混合試料は、ハロゲン化物を含む物質として、PCPを選択した。Anthraceneは、フラグメントイオンの少ない炭化水素であり、安定して測定が行える物質である。*n*-Octadecaneは、同様に炭化水素であるが、分子イオンM⁺が小さく、またフラグメントイオンが多く存在する物質である。Methylparathionは硫黄を含む物質としてその同位体ピークの比率をチェックする目的で選択した。DFTPPは、前述した様に質量分析計の状態をチェックできるように混合した。Methyl stearateは、メチルエステル化合物であり、装置の感度チェックにも使用されている物質である。試料3は、リン酸を含む化合物として、Trimethylphosphateを、Geraniolは、脱水ピークの出現等でDFTPPと同様に装置の状態を調べるために、Indoleは含窒素化合物として選択し混合した試料である。試料1と試料2の測定で用いるGCカラムは無極性、あるいは、微極性の充填剤で測定が可能であるが、試料3は、極性の有るカラムを使用しないと、ピークがブロードになったり、出現しなかったりする。

測定にあたっては試料の内容を明記することにとどめ、GC/MS条件等は各装置ごとに測定者の判断にまかせた。

6.4.1 標準試料の測定結果

GC/MSによる上記試料の測定結果中、特異的なものについて以下に述べる。なお、以下の表中、No.1は、NIH/EPAのリファレンスデータで、No.2からNo.12までは、各機関で測定されたものである。使用された装置は、No.2、No.4、No.10が、JMS-DX 300、No.11、No.12が、JMS-D 300、No.3、No.5、No.8が、LKB 9000、No.6、No.7が、M-80、No.9が、GCMS-6020である。

1) 試料1のCholesterol (C₂₇H₄₆O)は、図6.3に示すように低分子領域から高分子領域ま

でピークが存在し、分子イオン M^+ は、 m/z 386 である。

表 6.3 は、Cholesterol の 12 機関の測定値であるが、低分子領域は省略した。

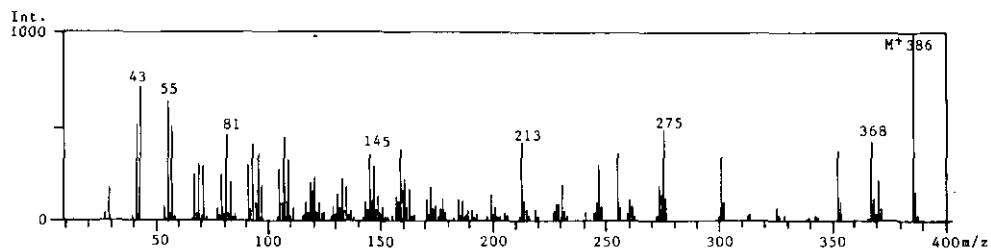


図 6.3 コレステロールのマススペクトル

Fig. 6.3 Mass spectrum of cholesterol

表 6.3 各機関によるコレステロールの相対強度 (m/z 350~388)

Table 6.3 Comparison of relative intensity in mass spectra of cholesterol measured in several laboratories (m/z 350~388)

m/z	Relative intensity											
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10	No. 11	No. 12
353	249	451	103	347	576	37	386	313	358	287	437	400
354	75	134		115	180	11	98	107	118	83	139	168
366	13	20	32		31					17	18	39
367	22	28		23	41		22		35	23	28	41
368	351	748	187	355	733	44	485	337	376	509	581	685
369	113	236	66		236	16	157	99	125	154	181	315
370	27	48		123	210		32		37	33	36	
371	289	270	71	216	373	33	389	200	328	250	275	333
372	86	80			123	13	122		106	73	82	139
382			71				30					
384			59		22		27		23		13	35
386	1000	637	66	308	631	117	1000	305	696	1000	596	1000
387	305	193			210	37	276	102	214	309	183	452
388	49	34		49	105	40	51		35	56	30	

No. 3は、分子イオンが小さく、フラグメントイオンが多い。また、No. 3, No. 4は、 $M+1$ (m/z 387) が欠損しているため、装置の状態が良くなかったと言える。

NIH/EPA のデータと比較すると $M-H_2O$ (m/z 368) の脱水ピークが大きく、 m/z 386 がベースピークでない値が見られ、非常にバラついた値を示している。この物質は、測定条件の変動で再現性に欠けたマススペクトルを示し易いと言える。したがって、このような物質の場合は、検

索するデータベースに、それぞれのマススペクトルを格納する必要があると考えられる。

2) 試料2のDFTPPの主要ピークの測定結果を、表6.4に示す。

先に述べたように、 m/z 442か198がベースピークになっていけばよいが、No. 6の機関は、 m/z 69がベースピークとなっているため、測定条件が良くないと考えられる。また、No. 3の機関は、 $M+1$ の m/z 443が存在しておらず、分解能が悪かったのではないと思われる。

3) 試料2のMethylparathion ($C_8H_{10}NO_5PS$)の測定結果を、表6.5に示す。 ^{34}S の存在による $M+2$ ピークの強度は M の4%であるため、各機関共にその比率は正しいといえる。

4) 試料2のAnthracene ($C_{14}H_{10}$)の測定結果を表6.6に示す。

Anthraceneは、多環芳香族炭化水素で、非常に安定した分子イオンを出現する物質である。 m/z 177がNIH/EPAのデータでは存在していないが、これはNIH/EPAデータの不備と考えられる。

機関No. 4, No. 7の m/z 264, 266, 268のピークはGCの分離が完全でなくPCPによるピークが混入していることがわかる。また、No. 6は、バックグラウンドの差し引きが成されていないか、または係数が最良でなかったために、バックグラウンドピークが多く存在している。

5) 試料2のPCP (C_6HOCl_5)は、塩化物であるため、 ^{35}Cl , ^{37}Cl による M , $M+2$, $M+4$, $M+6$, $M+8$ に特徴的な同位体ピークが存在する。また、 ^{35}Cl , $H^{35}Cl$, ^{37}Cl , $H^{37}Cl$ に相当

表 6.4 各機関によるDFTPPの相対強度

Table 6.4 Comparison of relative intensity in mass spectra of DFTPP measured in several laboratories

m/z	Relative intensity											
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10	No. 11	No. 12
51	95	228	419	241	173	976	45	311	185	232	244	137
69	107	243	484	242	214	1000	117	331	221	216	219	
77	123	289	495	305	190	936	139	358	242	244	283	217
110	63	187	264	203	142	285	66	160	122	148	177	110
127	127	272	472	287	229	594	217	386	227	234	268	198
129	43	79	149	79	73	219	61	105	78	75	74	39
198	303	800	1000	840	665	783	479	671	501	696	781	602
206	67	128	198	148	134	210	132	176	114	108	125	101
224	35	64	94	70	66	98	55	79	47	54	60	53
244	35	68	99	68	59	84	47	72	49	61	66	58
255	159	270	366	308	299	318	264	376	237	238	251	194
275	139	217	287	202	208	253	181	280	190	189	203	187
423	55	57	52	58	53	44	53	70	63	59	57	53
441	107	134		139	149	63	117	147	164	109	134	123
442	1000	1000	948	1000	1000	649	1000	1000	1000	1000	1000	1000
443	199	201		188	243	130	215	228	221	205	204	196

表 6.5 各機関によるメチルパラチオンの相対強度

Table 6.5 Comparison of relative intensity in mass spectra of methylparathion measured in several laboratories (m/z 109-266)

m/z	Relative intensity											
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10	No. 11	No. 12
109	993	1000	1000	1000	1000	1000	941	995	1000	1000	1000	1000
110	20	23	31	31	34	31	30	33	27	33	27	25
111		18	20	20	29	27	13	32	33	23	16	12
122	10	17	20	17	19	17	11	20	15	16	15	12
123		31	36	29	35	31	27	41	34	35	27	30
124		20	118	37	35	42	13	109	31	17	11	22
125	997	775	851	811	869	775	932	1000	932	778	760	784
126	31	26	31	31	37	26	40	35	36	27	27	28
127	48	33	44	35	46	39	50	50	48	51	42	42
136	81	46	36	46	59	30	44	36	44	54	47	44
137		60	51	62	56	62	73	51	54	73	63	60
138	19	26	26	22	25	25	27	29	21	26	25	30
139		26	36	25	32	26	46	35	31	30	25	29
153		22	15	27	24	13	13	15	15	25	25	17
154	25	21	17	21	22	14	27	39	20	20	20	19
155		26	27	34	38	24	35	36	32	32	26	28
200		52	48	42	74	37	87	73	68	65	47	58
201		14	17	15	20			17	17		11	12
216	40	19	18	21	28	14	24	22	20	21	19	21
217	37	14	19	18	22	13	28	30	22	17	12	17
232	45	27	26	22	33	14	49	31	36	33	24	33
233	73	41	129	50	68	41	45	127	51	43	27	44
246	72	48	31	58	52	17	43	32	29	53	49	51
247	23	28	35	45	60		31	83	43	18	23	29
263	1000	582	536	478	686	297	1000	549	630	621	552	678
264	104	53	33	37	86	26	91	58	61	62	52	68
265	61	39	41	33	45	18	68	30	42	42	34	40
266	10											

するピークも出現する。³⁵Cl, ³⁷Clの同位体比は, ³⁵Cl : ³⁷Cl = 75.8 : 24.2である。したがって、理論上の分子イオンのマススペクトル強度比は, M : M+2 : M+4 : M+6 : M+8 = 0.6 : 1 : 0.6 : 0.2 : 0.03となる。

表6.7は、各機関による、PCPの分子イオン領域のみを現わしたものである。表から、同位体の存在比は、ほとんどの機関が理論値と同じであるが、No. 12の機関ではm/z 265, 271, 272ピークが欠損している。この原因は、m/z 269の値、及びその他のフラグメントイオンをみると、他の機関の値より少なく、バックグラウンド値を引き過ぎたためと判断される。また、No. 6でm/z 272が欠損しているのは8~9程度の値であったためと思われる。No. 1のm/z 271, 272の欠損は、理解できない。

表 6.6 各機関によるアントラセンの相対強度

Table 6.6 Comparison of relative intensity in mass spectra of anthracene measured in several laboratories

m/z	Relative intensity											
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10	No. 11	No. 12
27						17						
38						20						
39	29		12			69						
50	32		16			72		11	12			
51	27	10	19			71		11	17	15		
62	24	10	16		10	56	13	11	13	12	10	
63	46	39	43	38	27	56	31	27	34	38	38	28
74	32	14	24	14	15	81	23	17	23	18	13	11
75	49	49	50	50	38	113	45	32	40	51	53	42
76	110	152	134	167	100	256	136	65	101	158	165	122
77		19		21		25	15		13	15	18	
86	14		11			35	14		15			
87	29	18	29	20	17	42	28	19	24	15	21	19
88	88	106	91	101	67	148	129	41	72	90	124	83
89	141	171	151	176	107	278	222	66	134	178	185	147
90	22	27		27			38	40			28	
98	15		14			34	15	13				
99	11		11			27	16			11		
102						14	10					
110						12						
111						12	18					
113						10						
125						14	12					
126	16	12	17	12	12	35	47	18	15	13	10	11
127						16	16		11			
128	10		10			23	19	12				
139	12		12		10	32	21	12	12			
149	11		10				13					
150	44	45	44	45	47	77	100	51	42	43	41	42
151	64	66	74	68	66	117	179	72	61	65	62	64
152	59	65	69	71	73	121	165	76	59	68	61	61
153	11					19	23	10				
174	18	17	28	18	18	18	56	19	20	17	19	17
175	44	25	47	27	31	32	69	32	37	25	26	24
176	170	177	177	184	170	197	406	161	159	172	174	170
177		101	103	112	97	92	156	81	77	96	100	98
178	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
179	158	159	161	160	163	236	485	55	164	160	158	158
180	11	11	15	12	14	23	37	10	13	11	12	14
264				14			72					
266				21			102					
268				14			76					

表 6.7 各機関によるペンタクロロフェノールの相対強度 (m/z 264~272)

Table 6.7 Comparison of relative intensity in mass spectra of pentachlorophenol measured in several laboratories (m/z 264-272)

m/z	Relative intensity											
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10	No. 11	No. 12
264	680	630	632	629	588	567	656	651	647	613	632	623
265	40	48	74	47	57	69	34	51	61	47	50	
266	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
267	80	66	85	74	104	82	94	67	54	76	75	95
268	700	645	650	612	648	613	649	642	646	636	633	697
269	40	46	48	47	49	57	45	48	51	47	48	13
270	220	215	208	219	221	221	174	227	232	206	214	203
271		14	14	16	22	54	17	16	17	16	14	
272		35	34	39	33		37	34	32	38	34	

その他の物質については、今回の結果からは、各機関共に安定したイオン強度を示し、差が認められなかったので割愛する。

今回のマススペクトルの精度については、磁場型質量分析計を対象とし、四重極型質量分析計は、対象外とした。四重極マスは磁場型マスと比較して、一般にマスのパターンが異なる。通常四重極マスで測定したマススペクトルを検索する場合は、得られたマススペクトルに何らかの係数をかけて、磁場型で測定したリファレンスデータと照合する必要がある。

また、質量分析計の試料導入法は、GC/MS法、直接導入法、また、キャピラリーカラムから直接導入する方法等があるが、筆者らの検索対象は、GC/MS法である。

直接導入法で測定した場合のマススペクトルのパターン（マスフラグメント）は、GC/MSで測定したときと違う場合が多々ある。これは、試料の導入方法等の条件が違ふことによりイオン化する時点の問題と、直接導入法は、高純度の試料でなければ良いスペクトルは得られないことによるものと思われる。

以上の結果からマススペクトルを測定する場合、特に、次のことに注意する必要がある。

- (1) 装置の状態を十分把握して測定すること。
- (2) イオン化の良否、感度の良否等を適確に判断すること。
- (3) バックグラウンドの差し引きは、試料の純度に注意して行うこと。

コンピュータの導入により、自動化されて、良くなっているが、逆に、自動化のために、種々の設定値、例えば、バックグラウンドの差し引きの係数等を誤って行うという危険も含まれている。

多くの機関、異なった機種で測定されたマススペクトルの質をどのように評価するかというのは残された大きな研究課題である。

Speck ら²⁾はマススペクトルの評価手法として次式を提案している。

$$Q = \prod_{n=1}^7 QF_n \quad (0.0 \leq QF_n \leq 1.0)$$

ここで、Q=Quality Index

QF=スペクトルの質に影響を与える因子 (Quality Factor) で7種類から成っている。

QF=1.0のとき、スペクトルは完全であり、

QF=0.0のとき、完全に間違っていることを意味している。

QFのうちいくつかは経験的に判断しているものがあり、この評価手法にも問題がある。また、Martinsen ら³⁾ 及び Milne ら⁴⁾ は、McLafferty らの手法を改善した手法を提案している。

最近、環境庁から、マススペクトル評価法の試案が提案されている⁵⁾。

マススペクトルの質の評価手法については今後検討することとする。

引用文献

- 1) Eichelberger, J. W., L. E. Harris and W. L. Badde (1975) : Reference compound to calibrate ion abundance measurements in gas chromatography-mass spectrometry systems. *Anal. Chem.*, **47**, 995-1000.
- 2) Speck, D. D., R. Venkalaraghavan and F. W. McLafferty (1978) : A quality index for reference mass spectra. *Org. Mass Spectrom.*, **13**, 209-213.
- 3) Martinsen, D. P. (1978) : Approach for the acquisition of mass spectral data for inclusion in the NIH/EPA/MSDC Mass Spectral Data Base, PB-285 868, U. S. NTIS.
- 4) Milne, G. W. A., W. L. Budde, S. R. Heller, D. P. Martinsen and R. G. Oldham (1982) : Quality control and evaluation of mass spectra. *Org. Mass Spectrom.*, **17**, 547-552.
- 5) 環境庁環境保健部保健調査室 (1984) : GC/MS を用いた環境中の化学物質検索マニュアル — 水質・底質編一, 全3冊.

7 検索システムの環境研究への応用

7.1 概要

この章では NIES-MSLS システムを用いて、種々の環境試料中の有機成分を同定した研究例を紹介し、検索結果の取り扱い方及びその有用性と限界について述べる。検索結果は3種類の独立のメインサーチをクリアーしたりファレンススペクトルの化合物名、分子量、分子式、CAS ナンバーが類似の程度を表すパラメータとともに、大型電算機のラインプリンターから出力されてくる。ユーザーはそれらの結果の中から、正解を選び出す。ここでは、悪臭成分の同定の例をいくつか取り上げる。

7.2 悪臭成分の同定

7.2.1 豚の排せつ物中の揮発性成分

豚の排せつ物から凍結真空蒸留法によって分離した揮発性成分のガスクロマトグラムを図7.1に、また検索結果の一部を表7.1に示した。ピーク No. 5の酢酸を例にして説明する。ピーク No. 5についての検索の出力結果を表7.2に示す。類似の程度を表すKS、K%、SIの値がいずれも大きく、不純ピークの混入の程度を表すPC、C%の値が小さいものを探すと、この物質が酢酸であることが容易に確定できる。なお、未知スペクトルがリファレンススペクトルと完全に一致している場合には $KS=1.000$ となる。一般には $KS \geq 0.7$ 、 $PC \leq 0.3$ 、 $K\% \geq 0.5$ 、 $C\% \leq 0.4$ 、 $SI \geq 0.4$ を最初の選択の判断基準にするとよい。また3種類のメインサーチのいずれにおいてもリストされていることも有力な判断基準となる。o-メトキシフェノール、フェノール、安息香酸などについても、それらのパラメータの値から、同定の確かさははっきりする。p-クレゾールとm-クレゾールは検索では区別できないので、ガスクロマトグラム上での保持時間から決定することが必要である。このように非常に類似したスペクトルを示す物質を検索で区別することはできない。例えば炭化水素の異性体や芳香族化合物の位置異性体では、検索は正解化合物のある範囲にしぼることしかできない。図7.1で、マルトール（正式名は3-ヒドロキシ-2-メチル-4H-ピラン-4-オン）とシス-ジャスモンが十分に分離されないピークとして現れている。この測定では質量分析計のデータ処理システムによるピーク分離を行うことにより、検索は成功している。しかし、バックドカラムで測定した場合には、これらの成分は完全に1本のピークとして現れるので、M2モードによる混合スペクトルの検索を行う必要がある。その場合の結果を図7.2に示した。第1成分としてマルトールが $KS=1.000$ 、 $PC=0.074$ で検索された。そして差スペクトルの検索からシス-ジャスモンが $KS=0.831$ 、 $PC=0.130$ で検索された。図7.1中

表 7.1 検索システムによる豚の排せつ物中の揮発性成分の同定結果

Table 7.1 Results of identification of volatiles in swine manure by means of library search system

No.	化合物名	KS	PC	K%	C%	SI
1	Propanol	0.848	0.036	0.587	0.036	0.749
2	2,3-Dimethyl-2-butanol	0.865	0.244	0.633	0.346	0.525
3	2-Methoxyethanol	0.857	0.044	0.686	0.113	0.781
4	Acetoin	0.900	0.035	0.625	0.070	0.708
5	Acetic acid	0.971	0.024	0.726	0.017	0.812
6	1-Octen-3-ol	1.000	0.176	0.413	0.194	0.588
7	2,3-Butanediol	0.935	0.018	0.712	0.097	0.665
8	Furfuryl alcohol	0.872	0.164	0.500	0.457	0.562
9	Isovaleric acid	1.000	0.129	0.885	0.200	0.691
10	<i>p</i> -Cresyl acetate	0.882	0.151	0.710	0.353	0.619
11	Dihydro-4,5-dimethyl-2(3H)-furanone	0.884	0.167	0.541	0.373	0.511
12	3,7-Dimethyl-3,6-octadien-1-ol	1.000	0.000	0.901	0.096	0.624
13	<i>o</i> -Methoxyphenol	1.000	0.028	0.965	0.082	0.832
14	Dimethylsulfone	1.000	0.125	0.581	0.208	0.774
15	1,4-Dimethoxybenzene	0.769	0.106	0.596	0.151	0.533
16	3-Hydroxy-2-methylpyrone (Maltol)	1.000	0.039	1.000	0.096	0.766
17	<i>cis</i> -Jasmone	1.000	0.000	1.000	0.000	0.805
18	Phenol	1.000	0.000	1.000	0.000	0.784
19	<i>p</i> -Cresol	0.962	0.042	0.947	0.056	0.695
20	<i>m</i> -Cresol	0.900	0.151	0.676	0.164	0.562
21	<i>p</i> -Ethylphenol	1.000	0.026	0.815	0.164	0.756
22	Benzoic acid	0.980	0.023	0.891	0.034	0.772
23	Phenylacetic acid	1.000	0.093	0.677	0.139	0.670

表 7.2 ピーク No.5 のマススペクトルの検索結果

Table 7.2 Results of search for unknown spectrum of peak No. 5

2 Substances selected			1 Substance selected			3 Substances selected				
KS	PC	ID No.	K%	C%	ID No.	SI	ID No.			
1	0.941	0.156	110	1	0.795	0.174	110	1	0.740	110
2	0.419	0.000	347					2	0.457	334
								3	0.412	347
Selected substances										
	110	C ₂ H ₄ O ₂	MW=60.021	CAS=64197						
		Acetic acid								
	334	C ₃ H ₈ O ₂	MW=76.052	CAS=3031752						
		1-Methylethyl hydroperoxide								
	347	C ₂ H ₃ ClO	MW=77.987	CAS=75365						
		Acetyl chloride								

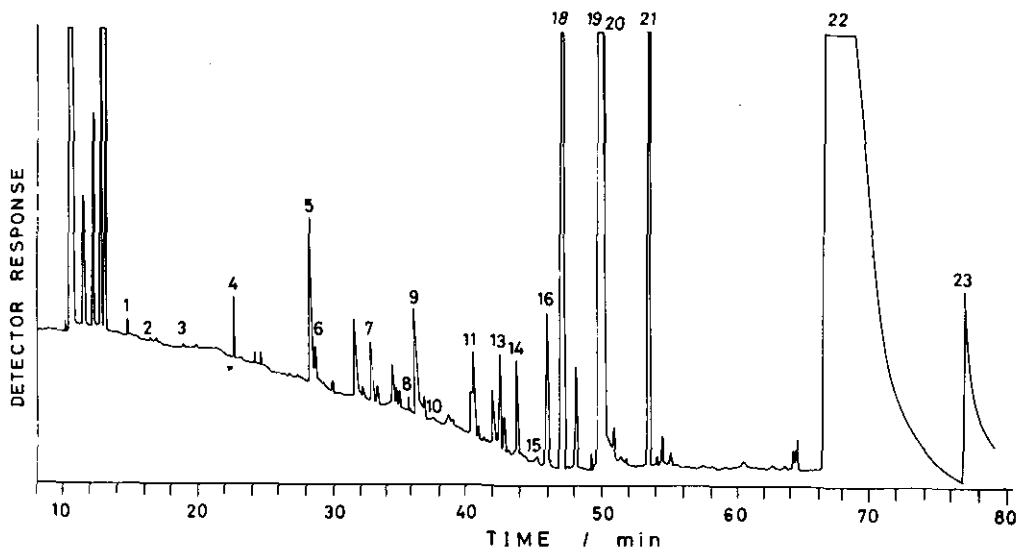


図 7.1 豚の排せつ物中の揮発性成分のガスクロマトグラム

測定条件：カラム、PEG 20 M をコーティングしたヒューズドシリカキャピラリーカラム（内径 0.2 mm，長さ 50 m）；カラム温度，4°C/min で 50°C から 180°C まで昇温

Fig. 7.1 Gas chromatogram of volatiles in swine manure

Measurement conditions : column, a fused-silica capillary column coated with PEG20M (0.2mm i.d. x 50m) ; column temperature, 50°C to 180°C with increasing rate of 4°C/min.

のピーク No. 13 の *o*-メトキシフェノールに相当するピークのマスペクトルを見ると， m/z 120 にピークがあることから，さらに別の成分の混入が予想できる。そこで M1 モードで第 2 成分を検索した結果を図 7.3 に示した。結果として，2,3-ジヒドロベンゾフランが $KS=0.685$ ， $PC=0.342$ で検索されてきたが， KS 値が低すぎることに，標品が入手出来なかったことから，最終的な同定には至っていない。

7.2.2 加熱した豚糞中の揮発性成分

加熱した豚糞からの抽出物のガスクロマトグラムを図 7.4 に，検索による同定結果を表 7.3 に示した。ピーク No. 1 のイソプロパノール，No. 9 のイソ吉草酸については PBM 法では検索されず，NIES 法と Biemann 法では正しく検索された。しかし SI 値が低いために，正確かどうかは Biemann 法だけでは判断できない。標品との照合から NIES 法と Biemann 法は正解化合物を検索していることが判った。このように 3 種類のメインサーチを用いることにより，一つの検索手法だけを用いる場合に比べて，検索の確実性が増加する。表 7.3 には示されていないが，バックドカラムを使用したために，ベンゼンとエタノールのピークが完全に重なり，混合スペクトルになってしまった。そこで M2 モードによる検索を試みたところ，正しく両成分を検索で

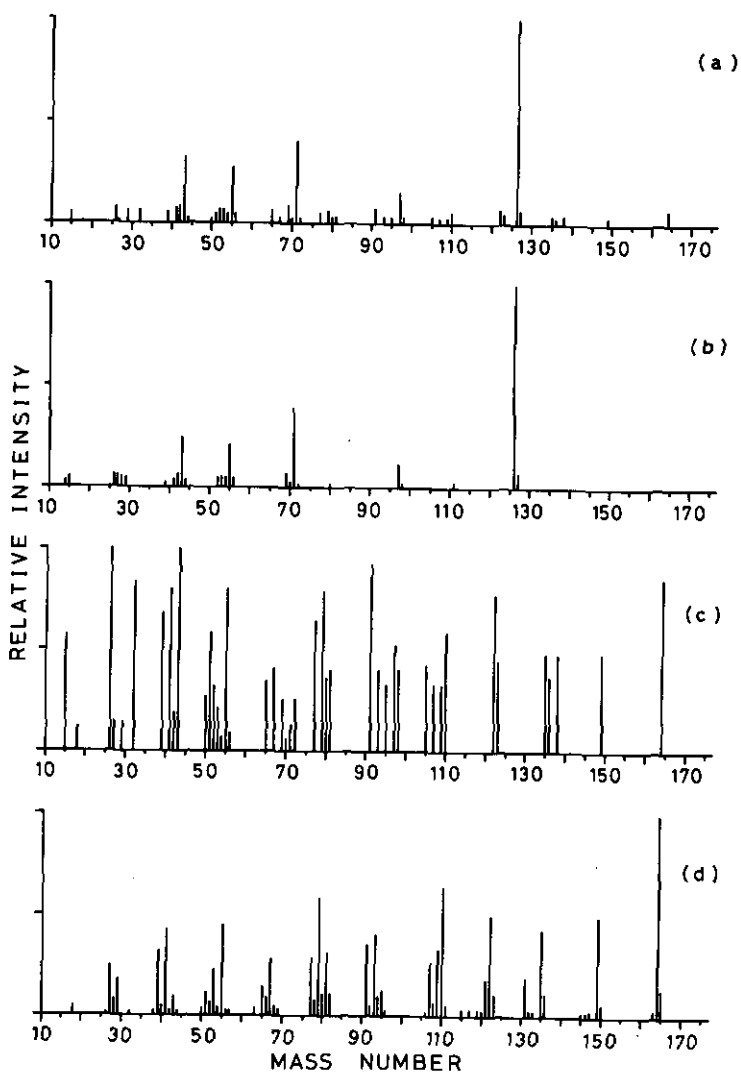


図 7.2 M2モードによる混合スペクトルの検索例

(a) 混合スペクトル, (b) 第1成分として検索されたマルトールのリファレンススペクトル, (c) 差スペクトル, (d) 第2成分として検索されたシスジャスモンのリファレンススペクトル

Fig. 7.2 An example of search of mixture spectrum in M2 mode

(a) Mixture spectrum, (b) reference spectrum of maltol searched as the 1st component, (c) residual spectrum, (d) reference spectrum of *cis*-jasmone searched as the 2nd component.

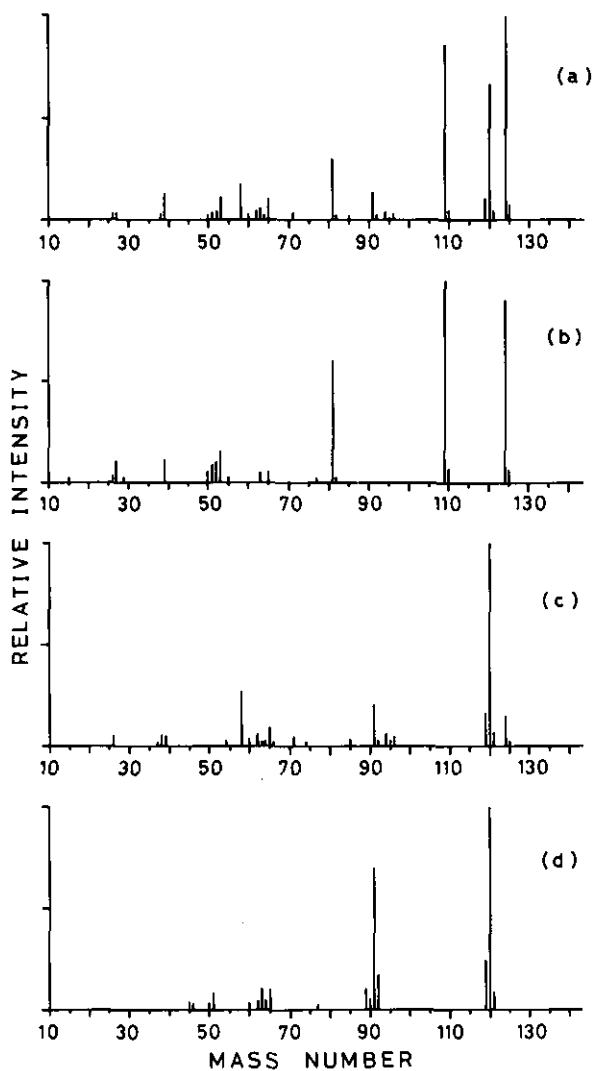


図 7.3 *o*-メトキシフェノール (ピーク No.13) のピーク中に含まれる第3成分の M1 モードによる検索例

(a) ピーク No.13 のスペクトル (混合スペクトル), (b) *o*-メトキシフェノール (第1成分) のリファレンススペクトル, (c) 差スペクトル, (d) 第2成分として検索された 2,3-ジヒドロベンゾフランのリファレンススペクトル

Fig. 7.3 An example of search for the 2nd component in the peak with No. 13, where the 1st component is *o*-methoxyphenol, in M1 mode

(a) Spectrum of peak with No. 13 (mixture spectrum), (b) reference spectrum of *o*-methoxyphenol (the 1st component), (c) residual spectrum, (d) reference spectrum of 2,3-dihydrobenzofuran searched as the 2nd component.

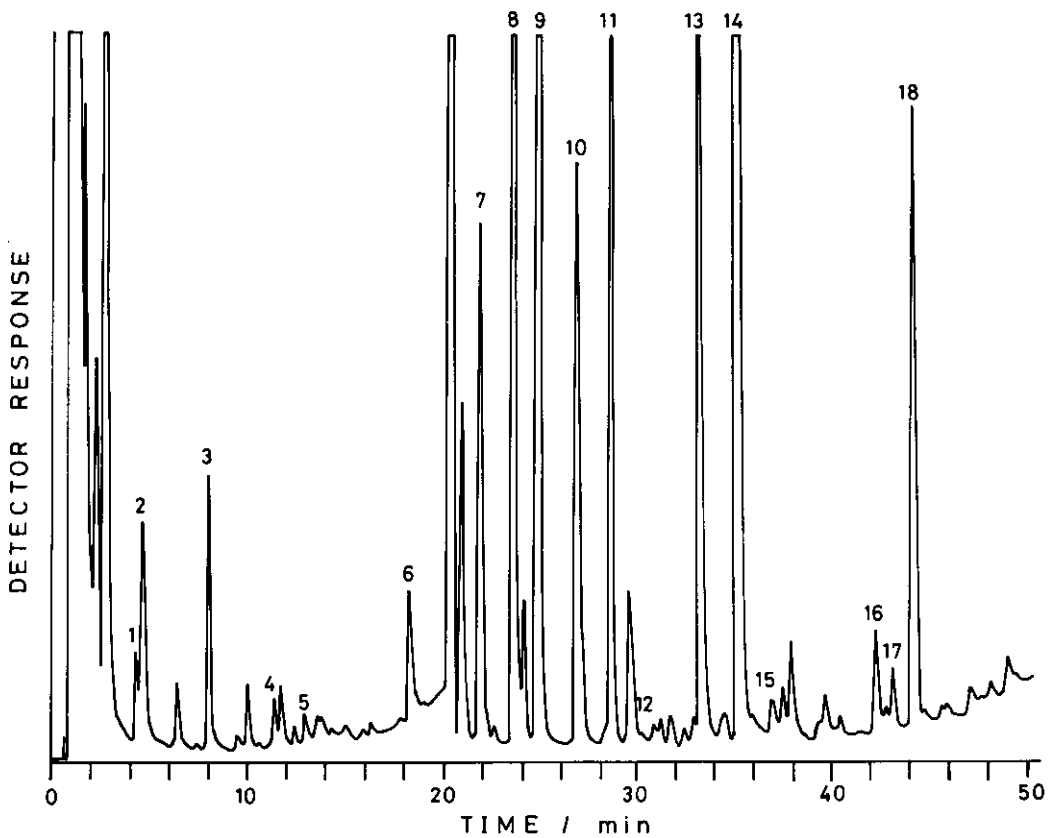


図 7.4 加熱した豚糞中の揮発性成分のガスクロマトグラム

測定条件：カラム、5%Thermon-3000を充てんしたガラスカラム（内径3mm、長さ3m）：カラム温度、4°C/minで50°Cから210°Cまで昇温

Fig. 7.4 Gas chromatogram of volatiles in heated swine feces

Measurement conditions : column, a glass column packed with Chromasorb W coated with 5% Thermon-3000 (3mm i.d. x 3m) ; column temperature, 50°C to 210°C with an increasing rate of 4°C/min.

きた。その様子を図 7.5 に示す。第 1 成分（ベンゼン）のパラメーター値は $KS=1.000$, $PC=0.142$ で、第 2 成分（エタノール）のパラメータ値は $KS=0.879$, $PC=0.000$ であった。

7.2.3 けい糞中の揮発成分

けい糞中の抽出物のガスクロマトグラムを図 7.6 に、検索結果を表 7.4 に示した。キャピラリーカムを使用しているので、ピークの幅が狭く、質量分析計のスキャンのタイミングが必ずしも最適とは言えない。しかしながら、検索の結果は十分に満足出来るものであった。ここで多く検出された脂肪酸エステル類のマスペクトルでは、分子イオンが現れないか、その強度が非常

表 7.3 検索システムによる加熱した豚糞中の揮発性成分の同定結果

Table 7.3 Results of identification of volatiles in heated swine manure by means of library search system

No.	化合物名	KS	PC	K%	C%	SI
1	Isopropanol	0.786	0.192	—	—	0.412
2	Propanol	0.727	0.000	0.560	0.000	0.777
3	Butanol	0.943	0.053	0.716	0.000	0.706
4	1-Pentanol	0.840	0.047	0.717	0.068	0.708
5	1-Hydroxy-2-propanone	0.862	0.038	0.535	0.097	0.626
6	Acetic acid	0.882	0.221	0.712	0.240	0.741
7	Isobutyric acid	0.923	0.057	0.568	0.048	0.655
8	Butyric acid	0.911	0.000	0.713	0.050	0.686
9	Isovaleric acid	1.000	0.022	—	—	0.567
10	Valeric acid	1.000	0.022	0.686	0.000	0.667
11	Isocaproic acid	1.000	0.000	0.910	0.051	0.778
12	Caproic acid	0.846	0.217	0.394	0.170	0.555
13	Phenol	0.851	0.000	0.596	0.000	0.644
14	<i>p</i> -Cresol	0.962	0.072	0.895	0.077	0.689
15	<i>p</i> -Ethylphenol	0.897	0.246	0.840	0.293	0.615
16	2,3-Dihydrobenzofuran	0.889	0.259	0.448	0.273	0.577
17	Indole	0.760	0.216	0.674	0.265	0.683
18	Skatole	1.000	0.000	0.968	0.000	0.800

に弱い場合が多く、マニュアルで同定を行うには十分な経験と知識が必要である。それに比べて、この検索システムでは、すべて正しく検索されており、このシステムが十分に実用的であり、有用であることが示された。

7.2.4 木酢中の揮発性成分

木酢中には多量の酢酸が含まれており、それがガスクロマトグラフでの分析を困難にするため、木酢中の脂肪酸を除去した抽出物中の揮発性成分の同定を行った。ガスクロマトグラムを図7.7に、検索結果を表7.5に示した。比較的複雑なマススペクトルを示す物質も含まれているが、検索の結果は十分に満足できるものであった。ただし表中の化合物のいくつかは、標品が入手出来ていないために、最終的な確認には至っていない。図から明らかなように、木酢中には非常に多くの成分が含まれているために、キャピラリーカラムでも十分に分離できないピークが多く、その結果PC及びC%の値が高くなる傾向がみられた。

7.2.5 塗装工場からの排ガス成分

小規模の塗装印刷工場からは溶剤に由来する揮発性有機物が多く放出され、大気汚染の原因の

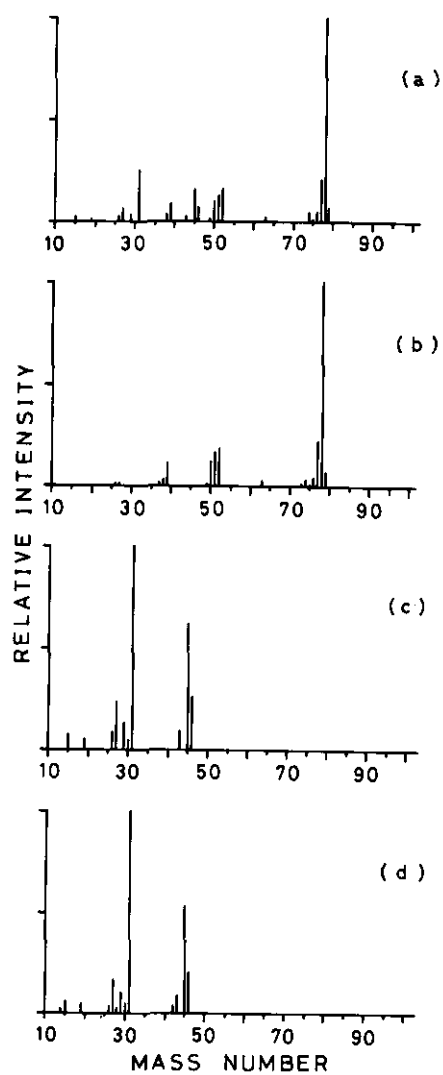


図 7.5 M2モードによる混合スペクトルの検索例

(a) 混合スペクトル, (b) 第1成分として検索されたベンゼンのリファレンススペクトル, (c) 差スペクトル, (d) 第2成分として検索されたエタノールのリファレンススペクトル

Fig. 7.5 An example of search of mixture spectrum in M2 mode.

(a) Mixture spectrum, (b) reference spectrum of benzene searched as the 1st component, (c) residual spectrum, (d) reference spectrum of ethanol searched as the 2nd component.

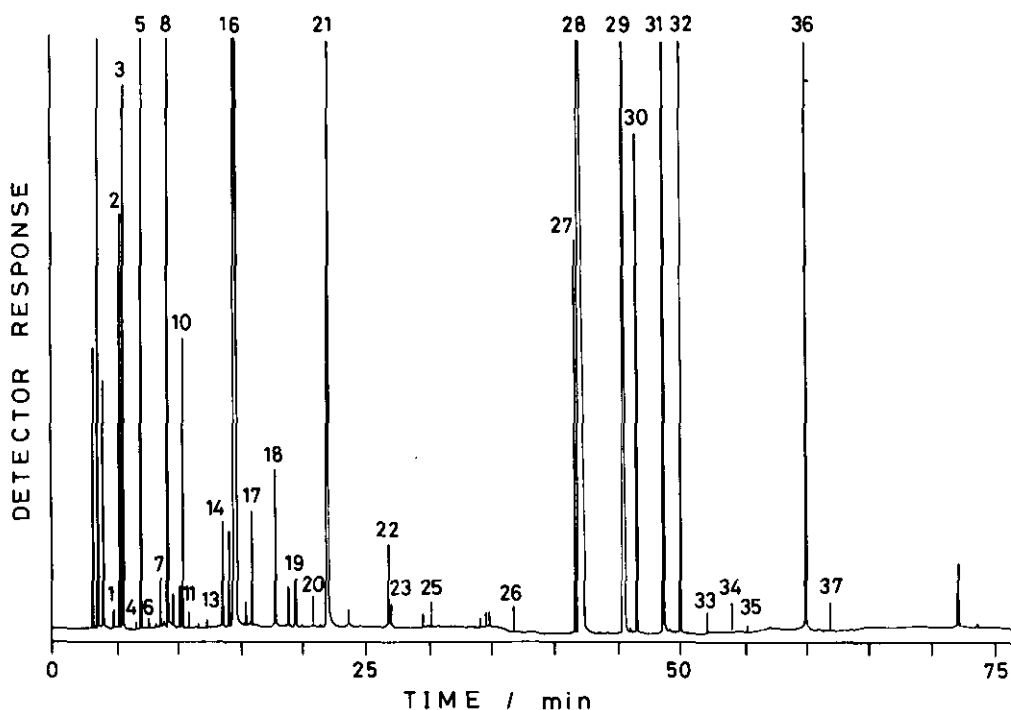


図 7.6 けい糞の抽出物のガスクロマトグラム

測定条件：カラム，化学結合型 FFAP ヒューズドシリカキャラリーカラム（内径 0.25 mm，長さ 50 m）；カラム温度，最初は 2°C/min で 40°C から 70°C まで，次に 4°C/min で 210°C まで昇温

Fig. 7.6 Gas chromatogram of extracts from poultry manure

Measurement conditions : column, a fused-silica capillary column chemically bonded with FFAP (0.25mm i.d. x 50m) ; column temperature, 40°C to 70°C with an increasing rate of 2°C/min and then to 210°C with an increasing rate of 4°C/min.

ひとつとなっている。実際にどのような化合物が排出されているかを調べるために，ガスあるいは空気を Tenax GC に通して，吸着された有機成分を GC/MS で測定した。その時のガスクロマトグラムのいくつかを図 7.8 に示した。また，得られたマススペクトルを検索した時の結果を表 7.6 に示した。化合物の大半は有機溶剤の成分であったが，樹脂の原料や熱分解生成物もいくつか同定された。比較的簡単なマススペクトルを示すものが多く，検索システムにとっては易しい代表例のひとつである。エチルベンゼン，*o*-，*m*-，*p*-キシレンは何れも非常に類似したマススペクトルを示すので，検索システムでは候補化合物の範囲が決まるだけで，標品との比較によって，最終的に同定された。また酢酸ビニル（ピーク No. 24）は標品との照合ができなかったために，検索結果の中から最も確からしい化合物としてリストにのせられた。

表 7.4 検索システムによるけい糞中の揮発性成分の同定結果

Table 7.4 Results of identification of volatiles in poultry manure by means of library search system

No.	化合物名	KS	PC	K%	C%	SI
1	Propanal	1.000	0.150	0.693	0.440	0.533
2	Acetone	0.868	0.197	0.750	0.277	0.591
3	Ethyl formate	0.896	0.098	0.611	0.179	0.533
4	Butanal	0.906	0.025	0.716	0.010	0.699
5	Ethyl acetate	0.935	0.000	0.685	0.094	0.810
6	Propyl formate	0.816	0.097	0.692	0.250	0.664
7	Isopropanol	1.000	0.405	0.899	0.419	0.586
8	Ethanol	0.912	0.000	0.842	0.000	0.756
9	Ethyl propionate	0.955	0.000	0.942	0.000	0.863
10	Propyl acetate	0.919	0.030	0.557	0.356	0.649
11	Methyl butyrate	0.943	0.081	0.768	0.051	0.697
12	Isobutyl acetate	0.917	0.026	0.615	0.392	0.644
13	Butyl formate	0.942	0.119	0.553	0.060	0.562
14	2-Butanol	0.969	0.012	0.716	0.044	0.745
15	Ethyl butyrate	0.954	0.000	0.944	0.000	0.854
16	Propanol	0.844	0.025	0.851	0.034	0.895
17	Butyl acetate	0.838	0.037	0.557	0.028	0.609
18	Isobutanol	0.980	0.000	0.871	0.000	0.738
19	Propyl butyrate	1.000	0.107	0.848	0.075	0.655
20	Butyl propionate	1.000	0.000	0.905	0.010	0.763
21	Butanol	0.936	0.000	0.899	0.000	0.856
22	Isoamyl alcohol	1.000	0.115	0.859	0.171	0.720
23	Butyl butyrate	1.000	0.000	1.000	0.000	0.908
24	3-Methyl-3-buten-1-ol	0.952	0.030	0.769	0.041	0.688
25	1-Pentanol	0.940	0.000	0.880	0.000	0.873
26	1-Hexanol	1.000	0.097	0.846	0.068	0.729
27	1-Bromononane (Internal standard)	1.000	0.004	0.974	0.008	0.784
28	Acetic acid	0.875	0.019	0.683	0.045	0.773
29	Propionic acid	0.967	0.000	0.951	0.000	0.883
30	Isobutyric acid	0.921	0.017	0.787	0.000	0.893
31	Butyric acid	0.976	0.009	0.916	0.047	0.828
32	Isovaleric acid	1.000	0.000	0.908	0.068	0.719
33	Isocaproic acid	0.966	0.000	0.950	0.000	0.885
34	Phenol	1.000	0.016	0.938	0.031	0.845
35	<i>p</i> -Cresol	1.000	0.053	0.747	0.000	0.656
36	Indole	0.958	0.066	0.944	0.098	0.737
37	SKatole	1.000	0.025	0.933	0.045	0.728

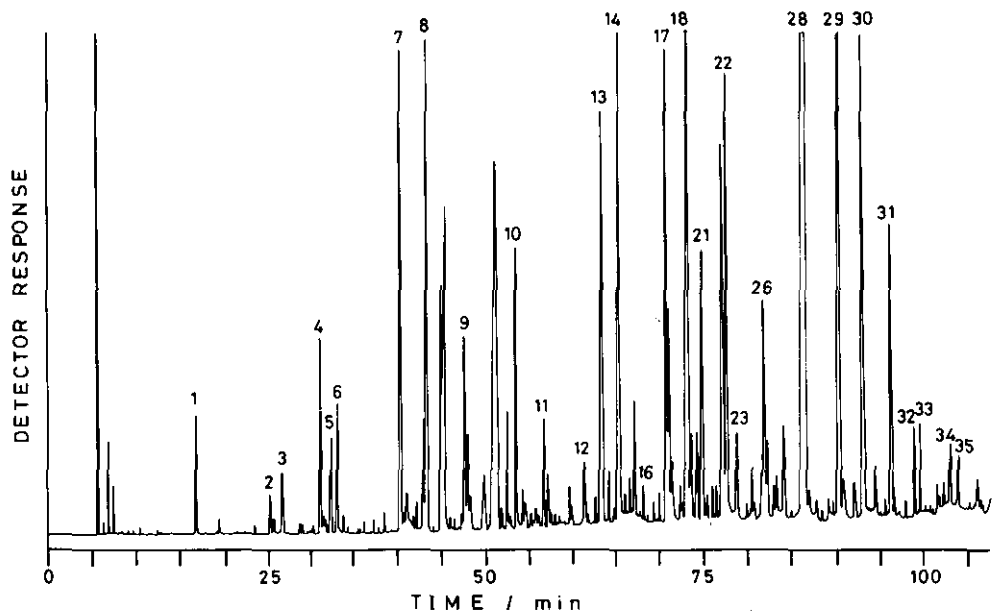


図 7.7 脂肪酸を除去した木酢中の揮発性成分のガスクロマトグラム
 測定条件：カラム，化学結合型 FFAP ヒューズドシリカキャピラリーカラム
 (内径 0.25 mm，長さ 50 m)；カラム温度，2°C/min で 40°C から 200°C まで昇
 温

Fig. 7.7 Gas chromatogram of extracts from wood vinegar after removal of fatty
 acids

Measurement conditions : column, a fused-silica capillary column chemically
 bonded with FFAP (0.25 mm i.d. x 50m) ; column temperature, 40°C to 200°C with
 an increasing rate of 2°C/min.

表 7.5 検索システムによる脂肪酸を除去した木酢中の揮発性成分の同定結果

Table 7.5 Results of identification of volatiles in wood vinegar after removal of fatty acids by means of library search system

No.	化合物名	KS	PC	K%	C%	SI
1	Pyridine	0.946	0.012	0.937	0.020	0.752
2	2-Pentanone	0.900	0.456	—	—	0.501
3	1-Hydroxy-2-propanone	0.862	0.019	0.718	0.033	0.759
4	2-Cyclopenten-1-one	0.882	0.095	0.699	0.136	0.626
5	2-Methyl-2-cyclopenten-1-one	0.574	0.208	0.448	0.250	0.629
6	Methyl propionate	0.773	0.102	0.395	0.139	0.506
7	Furfural	0.833	0.018	0.729	0.032	0.753
8	Methylbutenal	0.863	0.035	0.634	0.064	0.643
9	5-Methyl-2-furaldehyde	0.950	0.248	0.500	0.176	0.473
10	Furfuryl alcohol	1.000	0.076	0.725	0.118	0.636
11	2-Methyl-1-penten-1-one (?)	0.889	0.075	0.513	0.212	0.527
12	2-Pyranone	0.898	0.056	0.835	0.066	0.738
13	3-Methyl-1,2-cyclopentanedione	1.000	0.000	0.969	0.056	0.801
14	<i>o</i> -Methoxyphenol	0.946	0.049	0.765	0.020	0.601
15	4-Hexen-3-one	0.796	0.211	0.473	0.167	0.556
16	2-Phenylethanol	0.809	0.138	0.562	0.303	0.488
17	<i>p</i> -Dimethoxybenzene	0.808	0.112	0.585	0.194	0.524
18	Phenol	1.000	0.478	0.750	0.371	0.556
19	2,3-Dihydro-1H-inden-1-one (?)	0.908	0.041	0.888	0.063	0.704
20	Pyrrole-2-aldehyde	0.880	0.068	0.543	0.189	0.670
21	4-Ethyl-2-methoxyphenol	0.818	0.120	0.546	0.088	0.706
22	<i>p</i> -Cresol	1.000	0.010	1.000	0.020	0.763
23	2-Methoxy-4-propylphenol	0.879	0.096	0.440	0.133	0.468
24	2,3-Dimethylphenol	0.952	0.024	0.857	0.028	0.696
25	Eugenol	0.909	0.000	0.806	0.103	0.628
26	<i>p</i> -Ethylphenol	1.000	0.138	0.714	0.128	0.535
27	<i>m</i> -Ethylphenol	0.774	0.080	0.589	0.081	0.624
28	3,4-Dimethoxyphenol	0.949	0.019	0.703	0.100	0.595
29	4-Hydroxy-3-methoxybenzoic acid	0.667	0.088	0.471	0.135	0.486
30	2,6-Dihydroxy-4-methoxyacetophenone	0.960	0.253	0.489	0.360	0.488
31	Dimethyl 3-methyl-4-propyl-2,4-hexadienedioate	0.851	0.325	0.528	0.455	0.531
32	2,6-Dimethoxy-4-(2'-propenyl)phenol	0.758	0.022	0.741	0.020	0.534
33	4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyde	0.900	0.217	0.824	0.302	0.625
34	4-Hydroxy-3-methoxyacetophenone	0.830	0.087	0.747	0.126	0.659
35	1-(4'-Hydroxy-3'-methoxyphenyl)-2-propanone	0.889	0.214	0.590	0.091	0.509

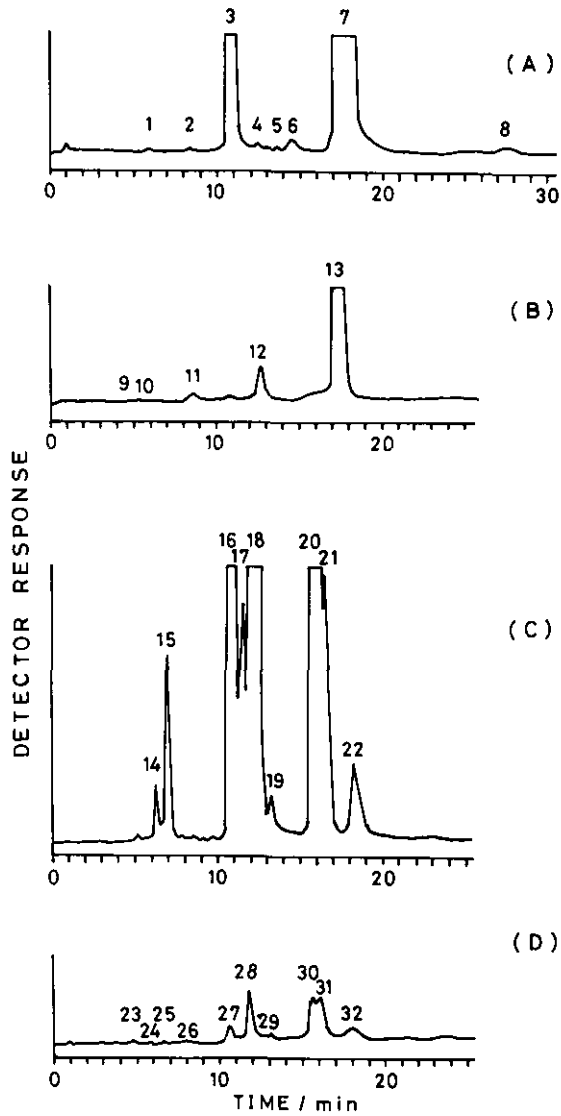


図 7.8 塗装印刷工場の排ガス及びその周辺大気中の有機成分のガスクロマトグラム

(A) 金属塗装工場, 脱臭装置に入る前の排ガス, (B) 同じ工場の脱臭装置を通った排ガス, (C) 合板印刷工場からの排ガス, (D) 同じ工場の周辺大気

Fig. 7.8 Gas chromatograms of organic components in air and gas from painting and printing industries

(A) Effluent gas before installing deodorizing apparatus in the metal-painting company, (B) effluent gas passed through the deodorizing apparatus in the same company, (C) effluent gas from the company printing lumber goods, (D) ambient air near the same company

表 7.6 検索システムによる塗装印刷工場の排ガス及びその周辺大気中の有機成分の同定結果

Table 7.6 Results of identification of organic components in air and effluent gas from painting and printing industries.

No.	化合物名	KS	PC	K%	C%	SI
1	Hexane	0.974	0.117	0.705	0.306	0.578
2	Acetone	0.783	0.252	— ^{a)}	— ^{a)}	— ^{a)}
3	Ethyl acetate	0.906	0.091	0.577	0.171	0.619
4	1,3-Dimethylcyclohexane	1.000	0.021	0.770	0.034	0.695
5	1,4-Dimethylcyclohexane	1.000	0.000	0.939	0.132	0.664
6	Ethyl propenoate	0.973	0.023	0.772	0.302	0.682
7	Toluene	1.000	0.009	0.933	0.024	0.838
8	Butyl propenoate	0.800	0.260	0.471	0.323	0.541
9	1,3-Butadiene	1.000	0.053	0.648	0.310	0.550
10	Acetaldehyde	0.913	0.301	0.528	0.222	0.594
11	Propenal	0.949	0.191	0.543	0.176	0.624
12	Benzene	1.000	0.000	0.750	0.031	0.516
13	Toluene	0.936	0.008	0.933	0.023	0.829
14	1-Methylethanol	0.893	0.000	0.821	0.000	0.786
15	Ethyl acetate	0.969	0.030	0.732	0.278	0.592
16	2-Methylpropanol	1.000	0.005	0.891	0.103	0.697
17	2-Methylpropyl acetate	0.806	0.075	0.679	0.333	0.559
18	Toluene	1.000	0.083	0.663	0.024	0.647
19	Butyl acetate	0.794	0.077	0.500	0.143	0.519
20	Ethylbenzene	1.000	0.014	1.000	0.132	0.804
21	<i>m</i> - and <i>p</i> -Xylenes	1.000	0.008	1.000	0.011	0.860
22	<i>o</i> -Xylene	1.000	0.014	0.868	0.000	0.756
23	Heptane	1.000	0.036	0.955	0.050	0.741
24	Vinyl acetate ^{b)}	0.762	0.214	0.481	0.278	0.542
25	Ethyl acetate	0.906	0.087	0.507	0.188	0.604
26	Benzene	1.000	0.029	0.900	0.018	0.783
27	2-Methylpropanol	1.000	0.003	0.924	0.020	0.777
28	Toluene	1.000	0.081	0.629	0.023	0.660
29	Butyl acetate	1.000	0.013	0.921	0.053	0.801
30	Ethylbenzene	1.000	0.000	1.000	0.000	0.877
31	<i>m</i> - and <i>p</i> -Xylenes	1.000	0.000	1.000	0.022	0.856
32	<i>o</i> -Xylene	1.000	0.005	0.868	0.000	0.756

a) 該当化合物が検索されなかった。

b) 標品による確認がなされていない。

おわりに

本報告書は環境試料中の有機化合物の同定を目的として、著者らが新しく開発した未知のマススペクトル検索システム「NIES-MSLS システム」の考え方、検索システムの構成、アルゴリズム、テストデータ及び環境試料による評価などについて述べたものである。

本研究で得られた主な成果は次のとおりである。

- 1) 短時間で数多くの未知の GC/MS スペクトルの検索が可能な手法を開発した。
- 2) リファレンススペクトルの精度に問題があっても、耐えられる手法を開発した。
- 3) 未知スペクトルの精度が悪くても同定可能な手法を採用した。
- 4) 混合スペクトルについては二成分を同時に検索できるシステムを設計した。
- 5) 当研究所の GC/MS (JMS-DX300) と大型電子計算機 (HITAC M-180) とのオンラインシステムを完成した。
- 6) リファレンススペクトルの登録、修正、削除が容易に可能なファイル構成を設計した。
- 7) ユニークな ID ナンバーの採用により、常に分子量順、元素組成順にデータが登録される方式を開発した。
- 8) 未知スペクトルの同定のほかに、キーワードの使用により、物質名、CAS ナンバー、化学式、分子量などの検索が可能なシステムとした。

以上が、本研究の成果であるが、GC/MS スペクトルの検索に関しては、まだ検討しなければならない課題が多く残されている。それらについても、順次、研究に着手する予定としている。

また、環境分野で必要とされるリファレンススペクトルの作成については引き続き、年次的に作成する予定である。本検索システムの有効利用を図るためには、高精度の大量のリファレンススペクトルが必要であることは言うまでもない。そのための収集体制を確立する必要がある。

本研究は主として国立公害研究所の経常研究として行って来たが、昭和56年度からスタートした科学技術振興調整費によるプロジェクト研究「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」のサブテーマの一部としても実施した。

謝 辞

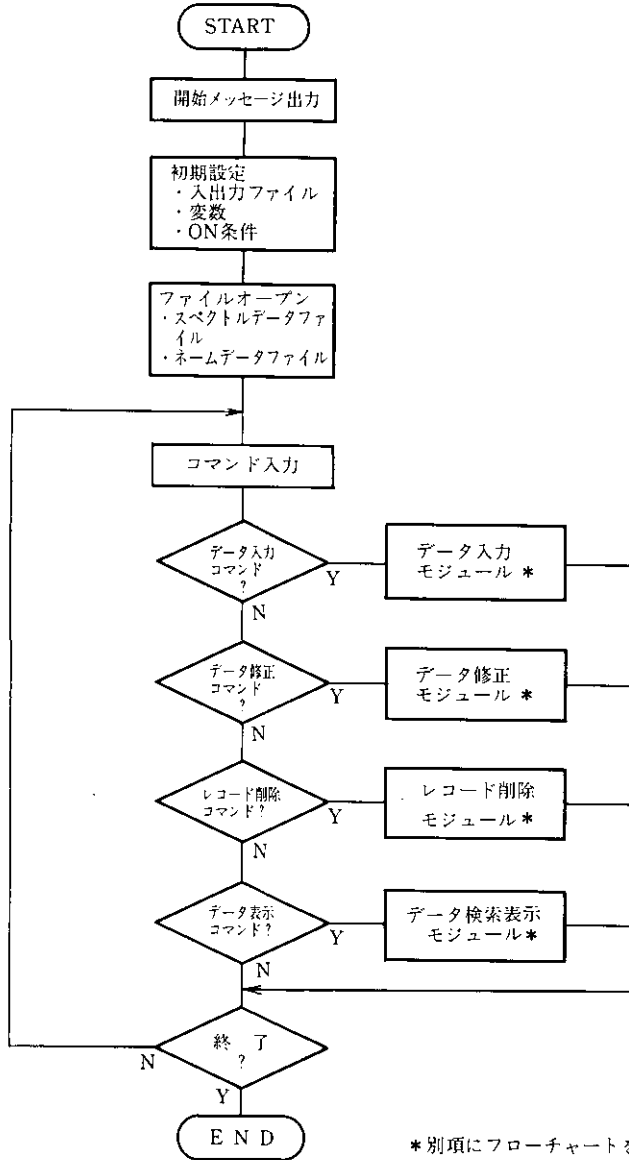
本研究の実施に当たり PBM 法のプログラミングに関して、大阪市環境科学研究所の宍戸純、山本武、榊元慶子及び元所員の加藤敬香の各氏に有益な助言をいただいた。データベースの構築については(株)日本科学技術研修所に、また、リファレンススペクトルの解析については大阪府公害監視センターの葉山幸雄、今村清、奥村為男の各氏の協力を得た。応用研究(7.2.5)の一部は(財)日本環境衛生センターの援助を得た。さらに、標準物質の測定については、石川県衛生公害研究所、大阪府公害監視センター、岡山県環境保健センター、鹿児島県環境センター、京都市公害センター、神戸市環境保健研究所、静岡県衛生環境センター、長野県衛生公害研究所、新潟県公害研究所、及び広島県環境センターの各機関の方々の協力を得た。またリファレンススペクトルについては北九州市環境衛生研究所の篠原亮太氏、及び岡山県環境保健センターの剣持堅志氏から貴重なデータの提供を受けた。ここに感謝の意を表する。

付 録

1. データベース構築プログラムフローチャート
2. 未知スペクトル検索プログラムフローチャート
3. 収録リファレンススペクトル

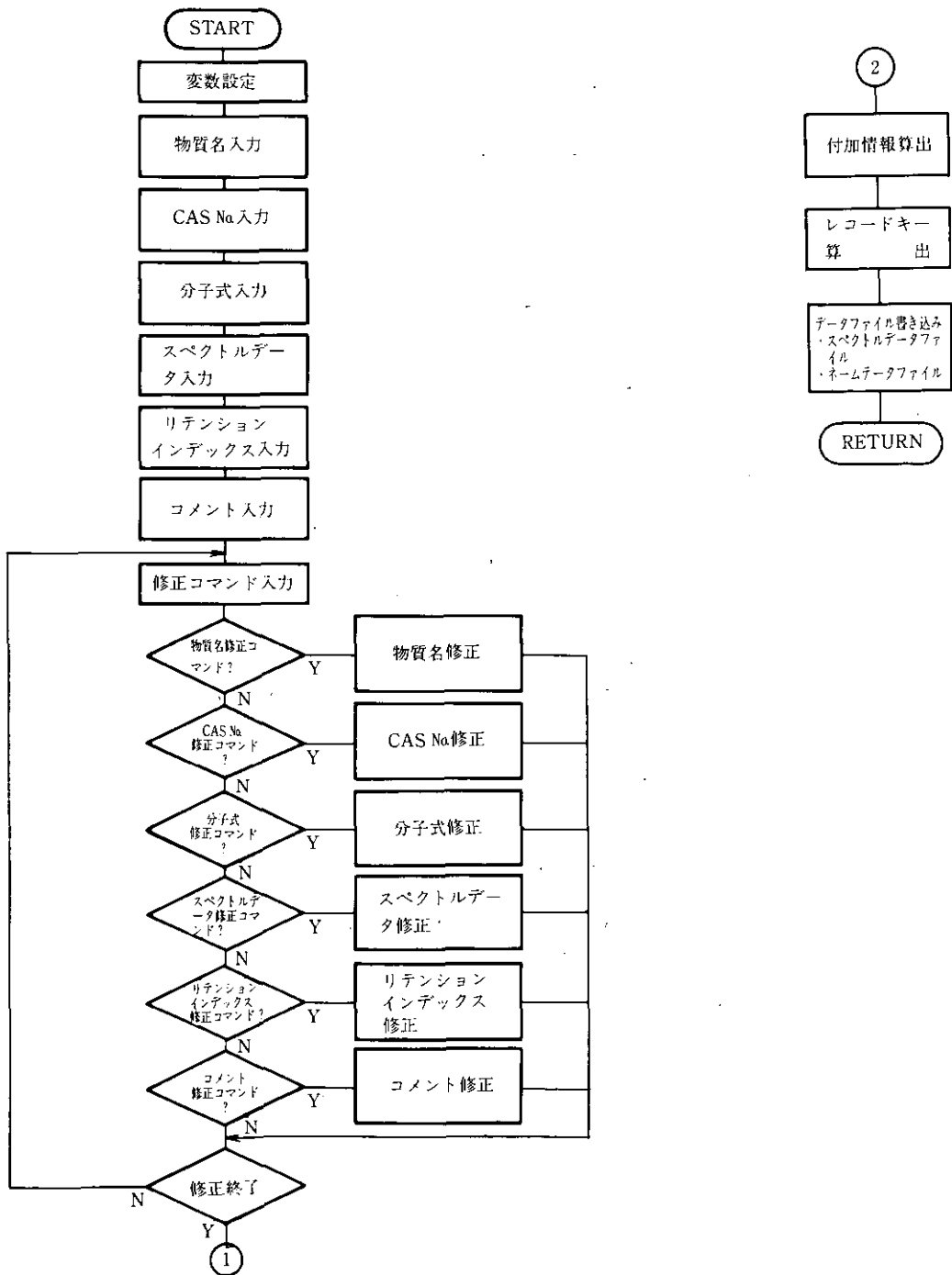
1. データベース構築プログラムフローチャート

1) メインプログラムフローチャート

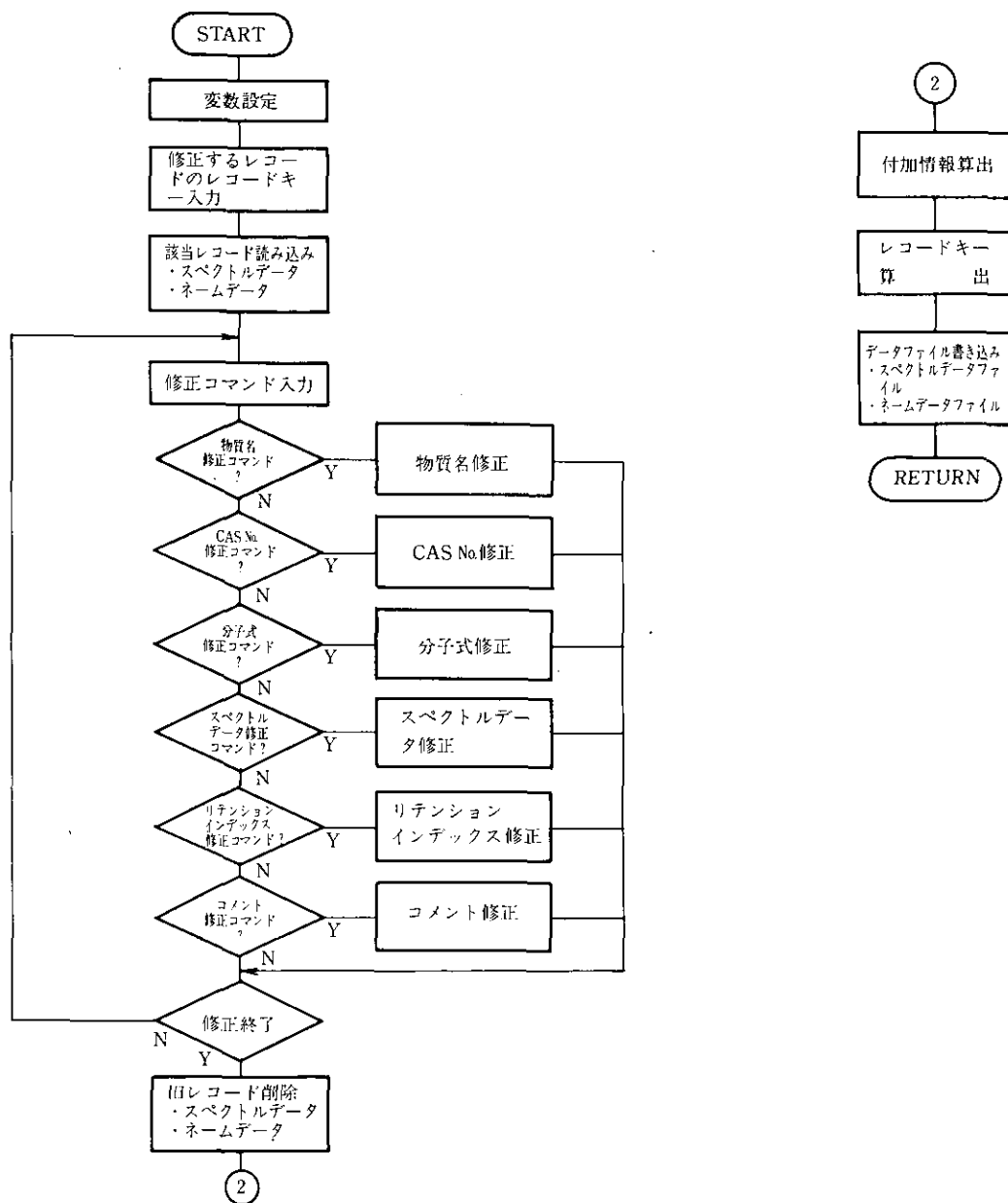


* 別項にフローチャートを記載

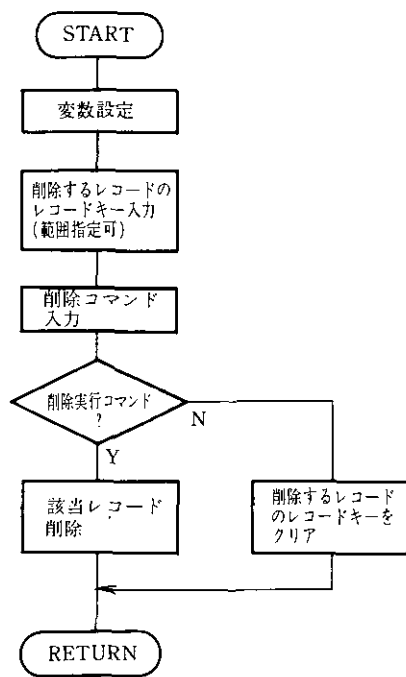
2) データ入力モジュールフローチャート



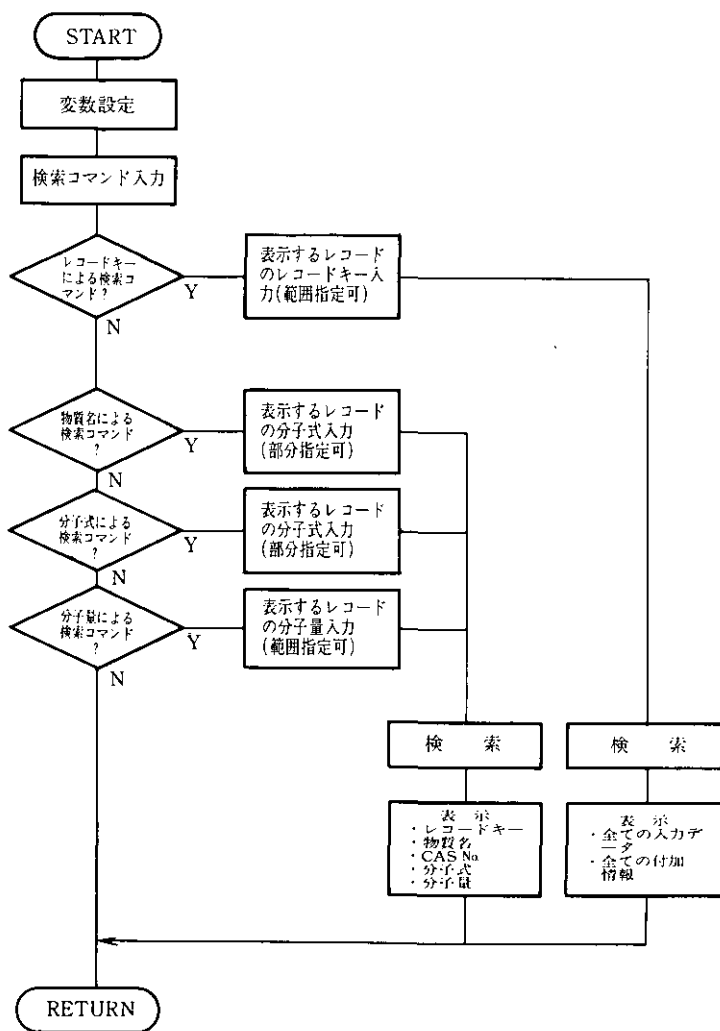
3) データ修正モジュールフローチャート



4) レコード削除モジュール

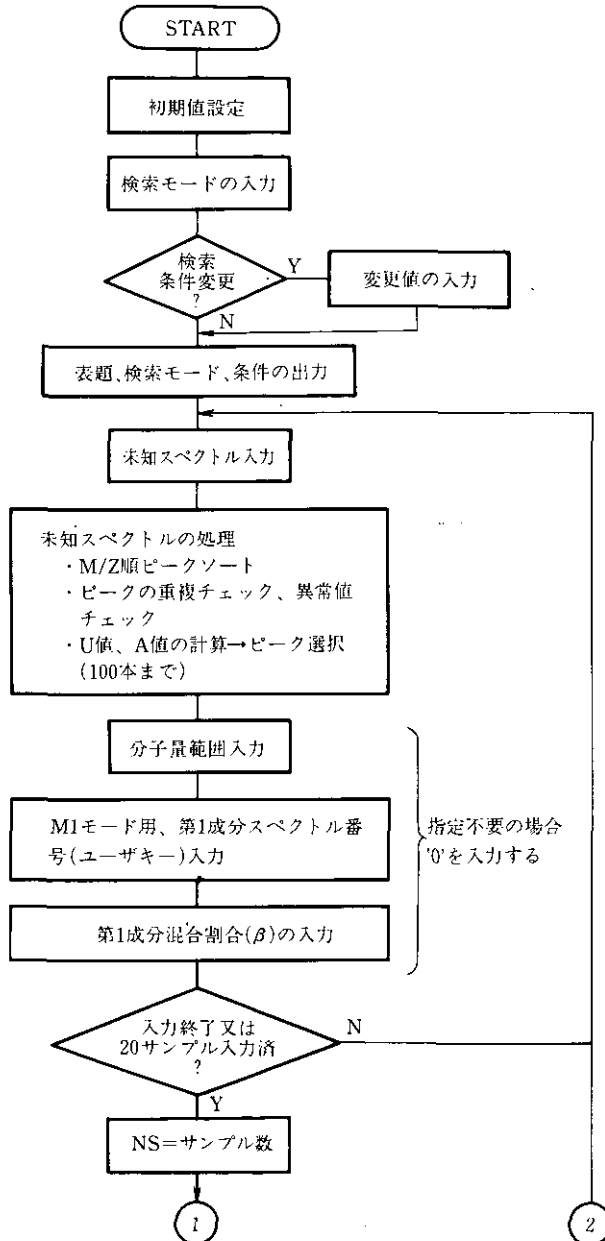


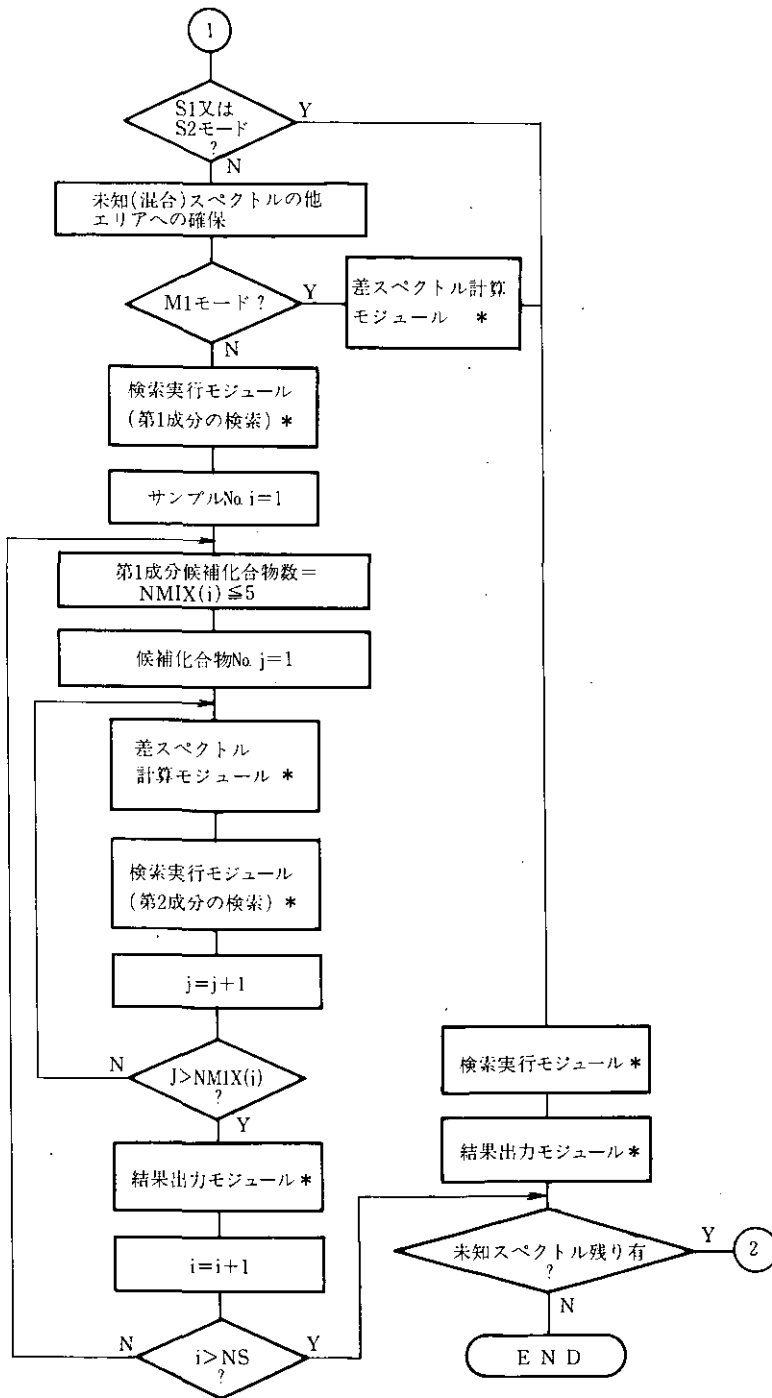
5) データ検索表示モジュール



2. 未知スペクトル検索プログラムフローチャート

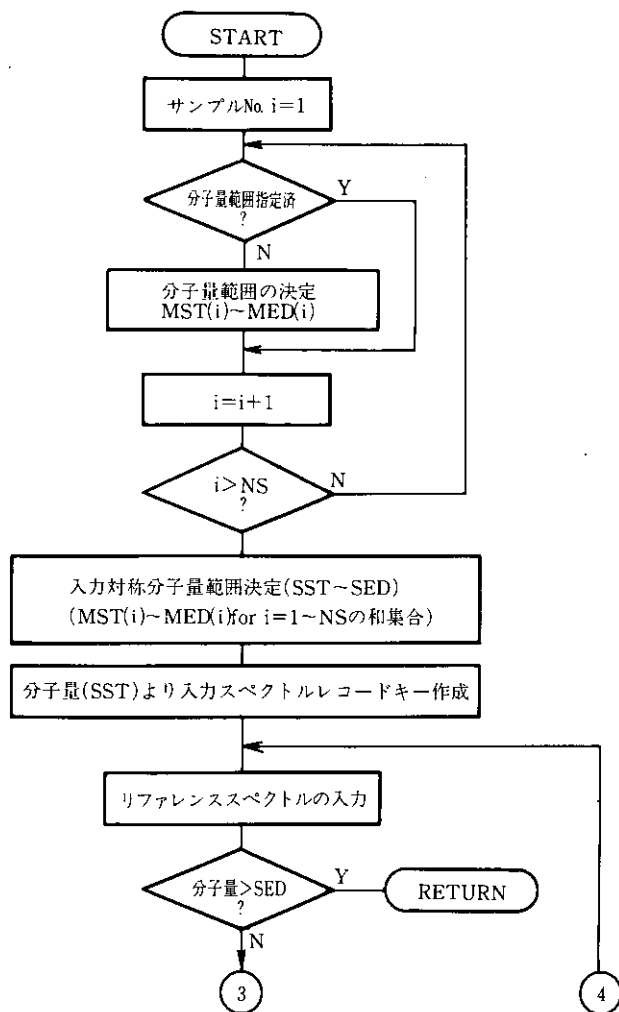
1) メインプログラムフローチャート

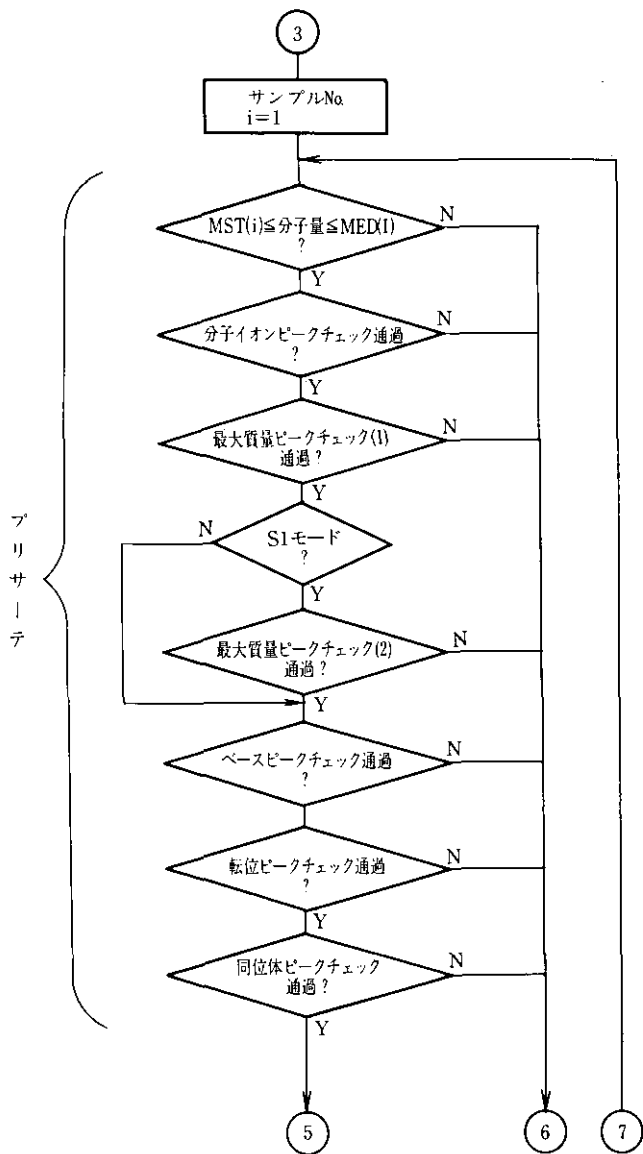


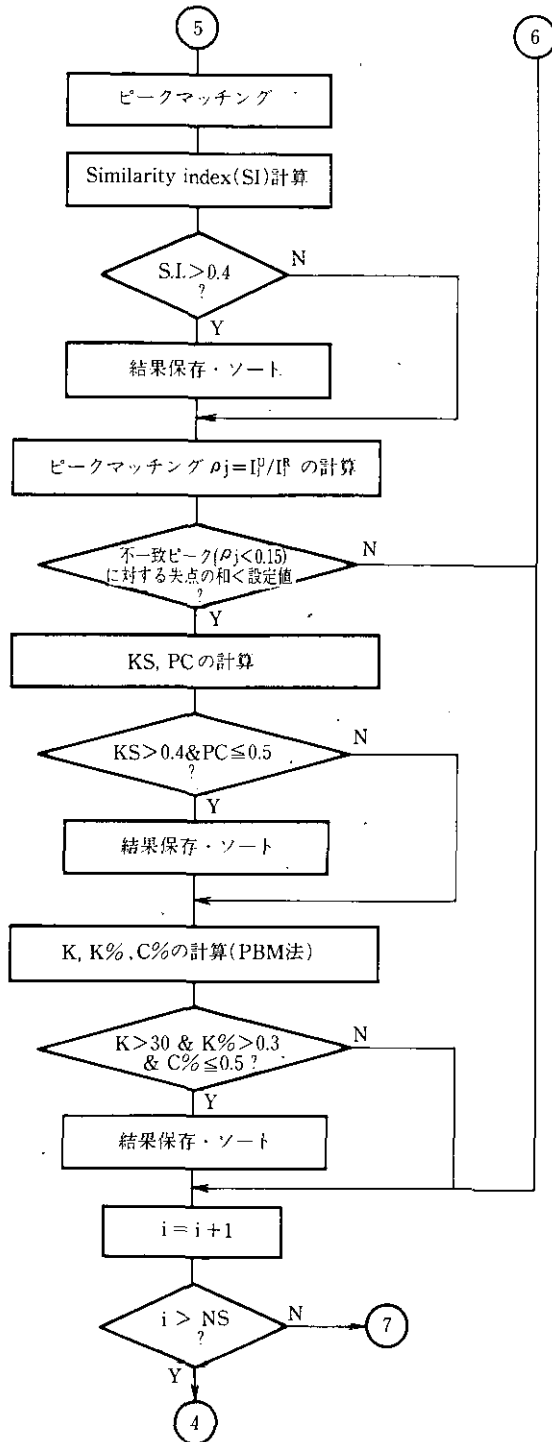


*別項にフローチャートを記載

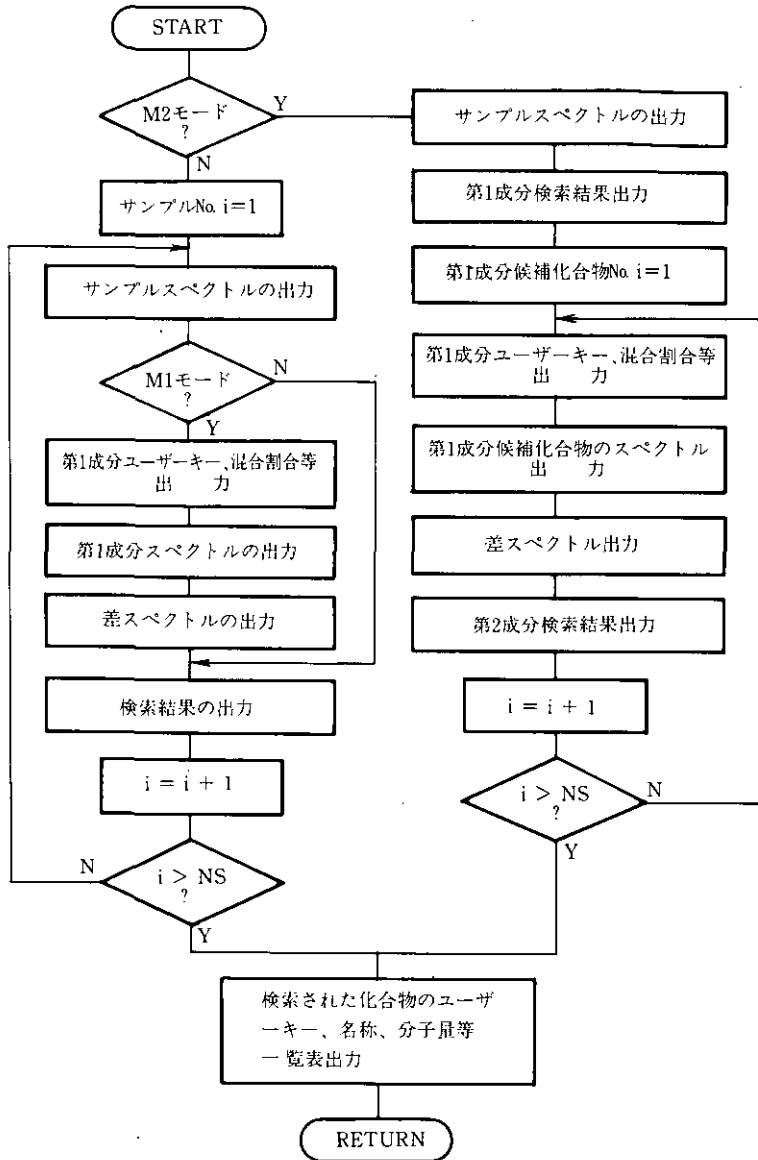
2) 検索実行モジュールフローチャート



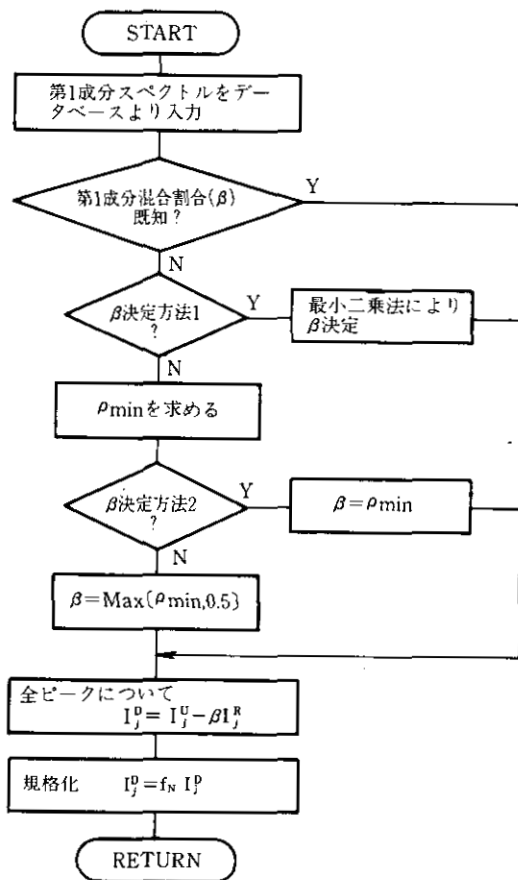




3) 結果出力モジュールフローチャート



4) 差スペクトル計算モジュール



3. 収録リファレンススペクトル

1) リファレンススペクトル入力原票

KEY NUMBER*	05CE7FEFE000								
COMPOUND NAME	ETHANOL ; ETHYL ALCOHOL /								
CAS REGISTRY NUMBER	64175								
MOLECULAR FORMULA	C ₂ H ₆ O ₁			MOLECULAR WEIGHT	46				
m/z	INT.	m/z	INT.	m/z	INT.	m/z	INT.	m/z	INT.
47	15	46	202	45	531	44	11	43	88
42	30	31	1000	30	54	29	110	28	23
27	165	25	43	19	43	15	50	14	19
RETENTION INDEX					INSTRUMENT	JEOL JMS-DX 300			
1. Silicone OV-1					INLET SYSTEM	GC/MS			
2. PEG-20M					INLET TEMP.	200°C			
3. Therman-3000					SOURCE TEMP.	200°C			
4.					ION. ENERGY	70 eV			
5.					ACCEL. VOLT.	3 kV			
COMMENT	DX-300 (NIES)				PRESSURE	1 x 10 ⁻⁶ Torr			

2) 収録リファレンススペクトル

COMPOUND NAME	MW	MOL. FORM.
* Tetrachloromethane	152	CCl ₄
* Carbon disulfide	76	CS ₂
Chlorodibromomethane	206	CHBr ₂ Cl
* Chloroform	118	CHCl ₃
Chlorodiiodomethane	302	CHI ₂ Cl
Iodoform	394	CHI ₃
Bromochloromethane	128	CH ₂ BrCl
* Dichloromethane	84	CH ₂ Cl ₂
* Methanol	32	CH ₄ O
1,2-Dichloro-1,1,2,2-tetrafluoroethane	170	C ₂ Cl ₂ F ₄
Tetrachloroethylene	164	C ₂ Cl ₄
Pentachloroethane	200	C ₂ HCl ₅
Trichloroacetic acid	162	C ₂ HCl ₃ O ₂
Tribromoethylene	262	C ₂ HBr ₃
Pentabromoethane	420	C ₂ HBr ₅
1,2-Dibromoethylene, trans	184	C ₂ H ₂ Br ₂
1,2-Dibromoethylene, cis	184	C ₂ H ₂ Br ₂
1,2-Dibromo-1,2-dichloroethane	254	C ₂ H ₂ Br ₂ Cl ₂
1,2-Dibromo-1,1-dichloroethane	254	C ₂ H ₂ Br ₂ Cl ₂
1,1,2,2-Tetrabromoethane	342	C ₂ H ₂ Br ₄
1,1,2,2-Tetrachloroethane	166	C ₂ H ₂ Cl ₄
1,1,1,2-Tetrachloroethane	166	C ₂ H ₂ Cl ₄
1,1,2-Tribromoethane	264	C ₂ H ₃ Br ₃
1,1,1-Trichloroethane	132	C ₂ H ₃ Cl ₃
1,1,2-Trichloroethane	132	C ₂ H ₃ Cl ₃
* Acetonitrile	41	C ₂ H ₃ N
Glycolonitrile	57	C ₂ H ₃ NO
1,1-Dibromoethane	186	C ₂ H ₄ Br ₂
2-Bromo-1-chloroethane	142	C ₂ H ₄ BrCl
1,1-Dichloroethane	155	C ₂ H ₄ Cl ₂
Acetaldehyde	44	C ₂ H ₄ O
* Acetic acid	60	C ₂ H ₄ O ₂
Bromoethane	108	C ₂ H ₅ Br
2-Bromoethanol	124	C ₂ H ₅ BrO
Dimethylmercury	230	C ₂ H ₆ Hg
* Ethanol	46	C ₂ H ₆ O

Dimethyl sulfide	62	C_2H_6S
Ethanethiol	62	C_2H_6S
Dimethyl sulfoxide	78	C_2H_6SO
# Dimethyl sulfone	94	$C_2H_6SO_2$
Dimethyl disulfide	94	$C_2H_6S_2$
Dimethyl phosphite	110	$C_2H_7O_3P$
1,1,2,2,3,3-Hexachloropropane	248	$C_3H_2Cl_6$
cis-1,2,3-Trichloropropene	144	$C_3H_3Cl_3$
trans-1,2,3-Trichloropropene	144	$C_3H_3Cl_3$
1,2,3-Trichloropropene	144	$C_3H_3Cl_3$
1,1,2,3,3-Pentachloropropane	214	$C_3H_3Cl_5$
Acrylonitrile	53	C_3H_3N
trans-1,3-Dichloropropene	110	$C_3H_4Cl_2$
cis-1,3-Dichloropropene	110	$C_3H_4Cl_2$
1,1,1,2-Tetrachloropropane	180	$C_3H_4Cl_4$
1,1,2,3-Tetrachloropropane	180	$C_3H_4Cl_4$
*# Pyruvic acid	88	$C_3H_4O_3$
1-Bromo-1-propene	120	C_3H_5Br
2,3-Dibromo-1-chloropropane	234	$C_3H_5Br_2Cl$
1,2,3-Tribromopropane	278	$C_3H_5Br_3$
3-Chloro-1-propene	76	C_3H_5Cl
2-Chloropropene	76	C_3H_5Cl
cis-1-Chloro-1-propene	76	C_3H_5Cl
trans-1-Chloro-1-propene	76	C_3H_5Cl
Allyl bromide	120	C_3H_5Br
trans-1-Bromo-1-propene	120	C_3H_5Br
3-Chloro-1,2-dibromopropane	234	$C_3H_5Br_2Cl$
Methyl bromoacetate	152	$C_3H_5BrO_2$
Propionitrile	55	C_3H_5N
* Acrylamide	71	C_3H_5NO
2,2-Dibromopropane	200	$C_3H_6Br_2$
1,3-Dibromopropane	200	$C_3H_6Br_2$
1,2-Dibromopropane	200	$C_3H_6Br_2$
1,3-Dichloropropane	112	$C_3H_6Cl_2$
* Acetone	58	C_3H_6O
* Propionic acid	74	$C_3H_6O_2$
Propionic acid(Abnormal)	74	$C_3H_6O_2$

1-Bromopropane	122	C_3H_7Br
1-Chloropropane	78	C_3H_7Cl
2-Chloropropane	78	C_3H_7Cl
* N,N-Dimethylformamide	73	C_3H_7NO
* Propanol	60	C_3H_8O
* 2-Propanol	60	C_3H_8O
1-Propanethiol	76	C_3H_8S
2-Propanethiol	76	C_3H_8S
Trimethyl phosphite	124	$C_3H_9O_3P$
Trimethyl phosphate	140	$C_3H_9O_4P$
Isobutyronitrile	69	C_4H_7N
Hexachloro-1,3-butadiene	258	C_4Cl_6
gamma-Bromobutyronitrile	147	C_4H_6BrN
cis-1,3-Dichloro-2-butene	124	$C_4H_6Cl_2$
trans-1,3-Dichloro-2-butene	124	$C_4H_6Cl_2$
3,4-Dichloro-1-butene	124	$C_4H_6Cl_2$
3-Bromo-1-butene	134	C_4H_7Br
1-Bromo-2-butene	134	C_4H_7Br
4-Bromo-1-butene	134	C_4H_7Br
alpha-Bromo-n-butyric acid	166	$C_4H_7BrO_2$
alpha-Bromo-iso-butyric acid	166	$C_4H_7BrO_2$
1,2-Dibromo-2,2-dichloroethyl dimethyl phosphate	378	$C_4H_7Br_2Cl_2O_4$
3-Chloro-2-methyl-1-propene	90	C_4H_7Cl
2,2-Dichloroethenyl dimethyl phosphate	220	$C_4H_7Cl_2O_4P$
1,4-Dibromobutane	214	$C_4H_8Br_2$
2,3-Dibromobutane	214	$C_4H_8Br_2$
1,2-Dibromobutane	214	$C_4H_8Br_2$
1,3-Dibromobutane	214	$C_4H_8Br_2$
1,2-Dichlorobutane	126	$C_4H_8Cl_2$
Tetrahydrofuran	72	C_4H_8O
* Acetoin	88	$C_4H_8O_2$
* Isobutyric acid	88	$C_4H_8O_2$
* Butyric acid	88	$C_4H_8O_2$
* Ethyl acetate	88	$C_4H_8O_2$
1-Bromobutane	136	C_4H_9Br
2-Bromobutane	136	C_4H_9Br

1-Bromo-2-butanol	152	C_4H_9BrO
2-Bromoethyl ethyl ether	152	C_4H_9BrO
1-Chlorobutane	92	C_4H_9Cl
1-Iodobutane	184	C_4H_9I
Morpholine	87	C_4H_9NO
Diethylmercury	258	$C_4H_{10}Hg$
O,S-Dimethyl acetylphosphoramidothioate	183	$C_4H_{10}NO_3PS$
* 1-Butanol	74	$C_4H_{10}O$
* Isobutanol	74	$C_4H_{10}O$
* Diethyl ether	74	$C_4H_{10}O$
# 2-Ethoxyethanol	90	$C_4H_{10}O_2$
1-Butanethiol	90	$C_4H_{10}S$
2-Butanethiol	90	$C_4H_{10}S$
Diethyl sulfide	90	$C_4H_{10}S$
Diethyl phosphite	138	$C_4H_{11}O_3P$
* Tetramethylenediamine	88	$C_4H_{12}N_2$
*# Hexachlorocyclopentadiene	270	C_5Cl_6
5-Bromo-2-furoic acid	190	$C_5H_3O_3Br$
* Pyridine	79	C_5H_5N
# 2-Methylpyrazine	94	$C_5H_6N_2$
Pentaerythritol tetrabromide	384	$C_5H_8Br_4$
*# Dimethyl malonate	132	$C_5H_8O_4$
Bromocyclopentane	148	C_5H_9Br
alpha-Bromoiso-valeric acid	180	$C_5H_9BrO_2$
1,4-Dibromopentane	228	$C_5H_{10}Br_2$
*# 2-Methylbutanoic acid	102	$C_5H_{10}O_2$
* Isovaleric acid	102	$C_5H_{10}O_2$
* Valeric acid	102	$C_5H_{10}O_2$
Isoamyl bromide	150	$C_5H_{11}Br$
1-Bromopentane	150	$C_5H_{11}Br$
1-Chloropentane	106	$C_5H_{11}Cl$
Isoamyl iodide	198	$C_5H_{11}I$
*# Dimethoate	229	$C_5H_{12}NO_3PS_2$
*# 2-Methyl-1-butanol	88	$C_5H_{12}O$
* Isoamyl alcohol	88	$C_5H_{12}O$
* Amyl alcohol	88	$C_5H_{12}O$
# 3-Pentanol	88	$C_5H_{12}O$

n-Amylamine	87	$C_5H_{13}N$
Hexachlorobenzene	282	C_6Cl_6
2,3,5,6-Tetrachloronitrobenzene	259	$C_6HCl_4NO_2$
2,3,4,5-Tetrachloronitrobenzene	259	$C_6HCl_4NO_2$
Pentachlorobenzene	248	C_6HCl_5
1,2,4,5-Tetrabromobenzene	390	$C_6H_2Br_4$
2,4,6-Trichloronitrobenzene	225	$C_6H_2Cl_3NO_2$
2,4,5-Trichloronitrobenzene	225	$C_6H_2Cl_3NO_2$
1,2,3,4-Tetrachlorobenzene	216	$C_6H_2Cl_4$
1,2,3,5-Tetrachlorobenzene	214	$C_6H_2Cl_4$
1,2,4,5-Tetrachlorobenzene	216	$C_6H_2Cl_4$
2,3,4,5-Tetrachlorophenol	230	$C_6H_2Cl_4O$
1,3,5-Tribromobenzene	154	C_6H_3Br
1-Bromo-2,3-dichlorobenzene	224	$C_6H_3BrCl_2$
1-Bromo-2,5-dichlorobenzene	224	$C_6H_3BrCl_2$
1-Bromo-2,6-dichlorobenzene	224	$C_6H_3BrCl_2$
1-Bromo-3,4-dichlorobenzene	224	$C_6H_3BrCl_2$
2-Bromo-1,4-dichlorobenzene	224	$C_6H_3BrCl_2$
*# 1,2,3-Trichlorobenzene	180	$C_6H_3Cl_3$
*# 1,2,4-Trichlorobenzene	180	$C_6H_3Cl_3$
1,3,5-Trichlorobenzene	180	$C_6H_3Cl_3$
2,4,6-Trichlorophenol	196	$C_6H_3Cl_3O$
m-Bromochlorobenzene	190	C_6H_4BrCl
o-Bromochlorobenzene	190	C_6H_4BrCl
p-Bromochlorobenzene	190	C_6H_4BrCl
m-Bromofluorobenzene	174	C_6H_4BrF
o-Bromofluorobenzene	174	C_6H_4BrF
2-Bromo-4,6-dinitroaniline	261	$C_6H_4BrN_3O_4$
*# 1,4-Dibromobenzene	234	$C_6H_4Br_2$
1,2-Dichlorobenzene	146	$C_6H_4Cl_2$
1,3-Dichlorobenzene	146	$C_6H_4Cl_2$
1,4-Dichlorobenzene	146	$C_6H_4Cl_2$
2,6-Dichloro-4-nitroaniline	206	$C_6H_4Cl_2N_2O_2$
2,6-Dichlorophenol	162	$C_6H_4Cl_2O$
2,3-Dichlorophenol	162	$C_6H_4Cl_2O$
2,4-Dichlorophenol	162	$C_6H_4Cl_2O$
3,5-Dichlorophenol	162	$C_6H_4Cl_2O$

4,5-Dichlorocatechol	178	$C_6H_4Cl_2O_2$
*# Bromobenzene	156	C_6H_5Br
4-Bromothiophenol	188	C_6H_5BrS
Chlorobenzene	112	C_6H_5Cl
4-Chloro-2-nitroaniline	172	$C_6H_5ClN_2O_2$
*# 2-Chlorophenol	128	C_6H_5ClO
*# 3-Chlorophenol	128	C_6H_5ClO
4-Chlorocatechol(direct inlet)	144	$C_6H_5ClO_2$
2,3-Dichloroaniline	161	$C_6H_5Cl_2N$
2,4-Dichloroaniline	161	$C_6H_5Cl_2N$
2,5-Dichloroaniline	161	$C_6H_5Cl_2N$
3,4-Dichloroaniline	161	$C_6H_5Cl_2N$
*# Iodobenzene	204	C_6H_5I
* Nitrobenzene	123	$C_6H_5NO_2$
*# 2-Nitrophenol	139	$C_6H_5NO_3$
* 3-Nitrophenol	139	$C_6H_5NO_3$
Hexabromobenzene	546	C_6Br_6
* Benzene	78	C_6H_6
m-Bromoaniline	171	C_6H_6BrN
o-Bromoaniline	171	C_6H_6BrN
p-Bromoaniline	171	C_6H_6BrN
2-Chloroaniline	127	C_6H_6ClN
*# alpha-BHC	288	$C_6H_6Cl_6$
*# beta-BHC	288	$C_6H_6Cl_6$
*# gamma-BHC	288	$C_6H_6Cl_6$
*# delta-BHC	288	$C_6H_6Cl_6$
2-Nitroaniline	138	$C_6H_6N_2O_2$
3-Nitroaniline	138	$C_6H_6N_2O_2$
4-Nitroaniline	138	$C_6H_6N_2O_2$
* Phenol	94	C_6H_6O
Catechol	110	$C_6H_6O_2$
1,3-Benzenediol	110	$C_6H_6O_2$
2-Methylpyridine	93	C_6H_7N
Aniline	93	C_6H_7N
3-Aminophenol	109	C_6H_7NO
4-Aminophenol	109	C_6H_7NO
*# 2,5-Dimethylpyrazine	108	$C_6H_8N_2$

*# 2,6-Dimethylpyrazine	108	$C_6H_8N_2$
1,4-Benzenediamine	108	$C_6H_8N_2$
3-Bromocyclohexene	160	C_6H_9Br
1-Chlorocyclohexene	116	C_6H_9Cl
*# Cyclohexanone	98	$C_6H_{10}O$
Mesityl oxide	98	$C_6H_{10}O$
* Methallyl acetate	114	$C_6H_{10}O_2$
* Dimethyl succinate	146	$C_6H_{10}O_4$
Bromocyclohexane	162	$C_6H_{11}Br$
alpha-Bromo-n-caproic acid	194	$C_6H_{11}O_2Br$
Cyclohexane	84	C_6H_{12}
Tris(2-chloroethyl) phosphate	284	$C_6H_{12}Cl_3O_4P$
4-Methyl-2-pentanone	100	$C_6H_{12}O$
*# Ethyl butyrate	116	$C_6H_{12}O_2$
*# Ethyl isobutyrate	116	$C_6H_{12}O_2$
* Isocaproic acid	116	$C_6H_{12}O_2$
* Caproic acid	116	$C_6H_{12}O_2$
2-Ethylbutyric acid	116	$C_6H_{12}O_2$
1-Bromohexane	164	$C_6H_{13}Br$
1-Chlorohexane	120	$C_6H_{13}Cl$
* n-Hexane	86	C_6H_{14}
*# 1-Hexanol	102	$C_6H_{14}O$
*# 2-Hexanol	102	$C_6H_{14}O$
# 2,3-Dimethyl-2-butanol	102	$C_6H_{14}O$
*# 2-Butoxyethanol	118	$C_6H_{14}O_2$
* Di-n-propyl sulfide	118	$C_6H_{14}S$
*# Di-n-propylamine	101	$C_6H_{15}N$
* Di-isopropylamine	101	$C_6H_{15}N$
Cyclohexylamine	101	$C_6H_{15}N$
Triethyl phosphite	166	$C_6H_{15}O_3P$
Triethyl phosphate	182	$C_6H_{15}O_4P$
Hexamethyl phosphotriamide	179	$C_6H_{18}N_3OP$
Hexamethyldisiloxane	162	$C_6H_{18}OSi_2$
2,6-Dichlorobenzonitrile	171	$C_7H_3Cl_2N$
2,3,5-Triiodobenzoic acid	500	$C_7H_3I_3O_2$
m-Chlorobenzotrifluoride	180	$C_7H_4ClF_3$
o-Chlorobenzotrifluoride	180	$C_7H_4ClF_3$

p-Chlorobenzotrifluoride	180	$C_7H_4ClF_3$
m-Bromobenzaldehyde	184	C_7H_5BrO
o-Bromobenzaldehyde	184	C_7H_5BrO
p-Bromobenzaldehyde	184	C_7H_5BrO
5-Bromo-2-hydroxybenzaldehyde	200	$C_7H_5BrO_2$
m-Bromobenzoic acid	200	$C_7H_5BrO_2$
o-Bromobenzoic acid	200	$C_7H_5BrO_2$
p-Bromobenzoic acid	200	$C_7H_5BrO_2$
Benzoyl chloride	140	C_7H_5ClO
2-Chlorobenzaldehyde	140	C_7H_5ClO
3-Chlorobenzaldehyde	140	C_7H_5ClO
4-Chlorobenzaldehyde	140	C_7H_5ClO
(Trichloromethyl)benzene	194	$C_7H_5Cl_3$
Benzotrifluoride	146	$C_7H_5F_3$
Benzonitrile	103	C_7H_5N
*# Benzothiazole	135	C_7H_5NS
2,4-Dichlorotoluene	160	$C_7H_6Cl_2$
2,6-Dichlorotoluene	160	$C_7H_6Cl_2$
3,4-Dichlorotoluene	160	$C_7H_6Cl_2$
2,4-Dichloro-1-methylbenzene	160	$C_7H_6Cl_2$
1,2-Dichloro-4-methylbenzene	160	$C_7H_6Cl_2$
1,3-Dichloro-2-methylbenzene	160	$C_7H_6Cl_2$
Benzal chloride	160	$C_7H_6Cl_2$
2-Methyl-1,3-dinitrobenzene	182	$C_7H_6N_2O_4$
Benzaldehyde	106	C_7H_6O
Benzoic acid	122	$C_7H_6O_2$
Benzyl bromide	170	C_7H_7Br
m-Bromotoluene	170	C_7H_7Br
o-Bromotoluene	170	C_7H_7Br
p-Bromotoluene	170	C_7H_7Br
m-Bromoanisole	186	C_7H_7BrO
o-Bromoanisole	186	C_7H_7BrO
p-Bromoanisole	186	C_7H_7BrO
2-Bromo-p-cresol	186	C_7H_7BrO
2-Chlorotoluene	126	C_7H_7Cl
3-Chlorotoluene	126	C_7H_7Cl
4-Chlorotoluene	126	C_7H_7Cl

Benzyl chloride	126	C ₇ H ₇ Cl
0,0-Dimethyl O-(3,5,6-trichloro-2-pyridinyl) phosphorothioate	321	C ₇ H ₇ Cl ₃ NO ₃ PS
Benzamide	121	C ₇ H ₇ NO
1-Methyl-2-nitrobenzene	137	C ₇ H ₇ NO ₂
1-Methyl-4-nitrobenzene	137	C ₇ H ₇ NO ₂
1-Methoxy-2-nitrobenzene	153	C ₇ H ₇ NO ₃
Toluene	92	C ₇ H ₈
2-Bromo-4-methylaniline	185	C ₇ H ₈ BrN
# Anisole	108	C ₇ H ₈ O
o-Cresol	108	C ₇ H ₈ O
* m-Cresol	108	C ₇ H ₈ O
p-Cresol	108	C ₇ H ₈ O
* 2-Methoxyphenol	124	C ₇ H ₈ O ₂
*# 3-Methoxyphenol	124	C ₇ H ₈ O ₂
*# 4-Methoxyphenol	124	C ₇ H ₈ O ₂
N-Methylaniline	107	C ₇ H ₉ N
2-Methoxaniline	123	C ₇ H ₉ NO
3-Methoxaniline	123	C ₇ H ₉ NO
Cyclopentane carboxylic acid, methyl ester	128	C ₇ H ₁₂ O ₂
Dimethyl methylsuccinate	160	C ₇ H ₁₂ O ₄
* Dimethyl pentanedioate	160	C ₇ H ₁₂ O ₄
* Diethyl malonate	160	C ₇ H ₁₂ O ₄
Bromocycloheptane	176	C ₇ H ₁₃ Br
*# Ethyl isovalerate	130	C ₇ H ₁₄ O ₂
*# Heptanoic acid	130	C ₇ H ₁₄ O ₂
*# Propyl butyrate	130	C ₇ H ₁₄ O ₂
1-Bromoheptane	178	C ₇ H ₁₅ Br
1-Chloroheptane	134	C ₇ H ₁₅ Cl
*# 2-Methyl-2-hexanol	116	C ₇ H ₁₆ O
1,4-Di(trichloromethyl)benzene	286	C ₈ H ₄ Cl ₆
1,2-Benzenedicarbonitrile	128	C ₈ H ₄ N ₂
3-(Bromomethyl)benzonitrile	195	C ₈ H ₆ BrN
alpha-Bromo-p-Chloroacetophenone	232	C ₈ H ₆ BrClO
*# p-Bromophenacyl bromide	276	C ₈ H ₆ Br ₂ O
Benzo[b]thiophene	134	C ₈ H ₆ S
p-Bromomethyl benzoic acid	214	C ₈ H ₇ BrO ₂

alpha-Chloroacetophenone	154	C_8H_7ClO
3,4-Dichlorophenyl methylcarbamate	219	$C_8H_7Cl_2NO_2$
* Indole	117	C_8H_7N
Benzeneacetonitrile	117	C_8H_7N
1,3-Dihydro-2H-indol-2-one	133	C_8H_7O
Styrene	104	C_8H_8
1,2-Di(chloromethyl)benzene	174	$C_8H_8Cl_2$
1,3-Di(chloromethyl)benzene	174	$C_8H_8Cl_2$
1,4-Di(chloromethyl)benzene	174	$C_8H_8Cl_2$
* Acetophenone	120	C_8H_8O
Methyl benzoate	136	$C_8H_8O_2$
*# p-Toluic acid	136	$C_8H_8O_2$
*# p-Anisic acid	152	$C_8H_8O_3$
2-Chloromethyltoluene	140	C_8H_9Cl
3-Chloromethyltoluene	140	C_8H_9Cl
4-Chloromethyltoluene	140	C_8H_9Cl
2-Chloro-p-xylene	140	C_8H_9Cl
o-Aminoacetophenone	135	C_8H_9NO
m-Aminoacetophenone	135	C_8H_9NO
p-Aminoacetophenone	135	C_8H_9NO
2-Methoxy-4H-1,2,3-benzodioxaphosphorin- 2-sulfide	216	$C_8H_9O_3PS$
1,2-Dimethylbenzene	106	C_8H_{10}
1,3-Dimethylbenzene	106	C_8H_{10}
1,4-Dimethylbenzene	106	C_8H_{10}
Ethylbenzene	106	C_8H_{10}
*# Methylparathion	263	$C_8H_{10}NO_5PS$
*# 1-Phenylethanol	122	$C_8H_{10}O$
*# 2-Phenylethanol	122	$C_8H_{10}O$
* p-Ethylphenol	122	$C_8H_{10}O$
2,4-Dimethylphenol	122	$C_8H_{10}O$
2,5-Dimethylphenol	122	$C_8H_{10}O$
2,6-Dimethylphenol	122	$C_8H_{10}O$
3,4-Dimethylphenol	122	$C_8H_{10}O$
3,5-Dimethylphenol	122	$C_8H_{10}O$
N,N-Dimethylaniline	121	$C_8H_{11}N$
2,4-Dimethylaniline	121	$C_8H_{11}N$

Cyclohexene-4-carboxylic acid methyl ester	140	$C_8H_{12}O_2$
trans-2-Butene-1,4-dicarboxylic acid methyl ester	172	$C_8H_{12}O_4$
Cyclooctene	110	C_8H_{14}
Cyclooctene oxide	126	$C_8H_{14}O$
Cyclohexane carboxylic acid, methyl ester	142	$C_8H_{14}O_2$
Cyclopentylacetic acid, methyl ester	142	$C_8H_{14}O_2$
* Dimethyl 2,2-dimethylsuccinate	174	$C_8H_{14}O_4$
Dimethyl 3-methylpentanedioate	174	$C_8H_{14}O_4$
* Dimethyl hexanedioate	174	$C_8H_{14}O_4$
Dimethyl 2,3-dimethylsuccinate	174	$C_8H_{14}O_4$
N,N-Diethyl-6-methylthio-1,3,5-triazine-2,4-diamine	213	$C_8H_{15}N_5S$
*# 2-Octanone	128	$C_8H_{16}O$
*# 5-Methyl-3-heptanone	128	$C_8H_{16}O$
* 3-Octanone	128	$C_8H_{16}O$
*# Isobutyl butyrate	144	$C_8H_{16}O_2$
Ethyl hexanoate	144	$C_8H_{16}O_2$
* Methyl heptanoate	144	$C_8H_{16}O_2$
*# Propyl isovalerate	144	$C_8H_{16}O_2$
* Octanoic acid	144	$C_8H_{16}O_2$
*# Butyl isobutyrate	144	$C_8H_{16}O_2$
*# Isobutyl isobutyrate	144	$C_8H_{16}O_2$
*# Propyl valerate	144	$C_8H_{16}O_2$
*# Butyl butyrate	144	$C_8H_{16}O_2$
*# Hexyl acetate	144	$C_8H_{16}O_2$
1-Bromooctane	192	$C_8H_{17}Br$
1-Chlorooctane	148	$C_8H_{17}Cl$
1-Chlorooctane	148	$C_8H_{17}Cl$
1-Iodooctane	240	$C_8H_{17}I$
1-Octanol	130	$C_8H_{18}O$
*# N-Nitroso-diisobutylamine	158	$C_8H_{18}N_2O$
Dibutyl phosphite	194	$C_8H_{19}O_3P$
Octamethylcyclotetrasiloxane	296	$C_8H_{24}O_4Si_4$
Telodrin	408	$C_9H_4Cl_8O$
*# Coumarin	146	$C_9H_6O_2$
Quinoline	129	C_9H_7N

3alpha,4,7,7a-Tetrahydro-2-(trichloro- methyl) thio-1H-isoindole-1,3(2H)-dione	299	C ₉ H ₈ Cl ₃ NO ₂ S
2,3-Dihydro-1h-inden-1-one	132	C ₉ H ₈ O
Terephthalaldehydic acid, methyl ester	164	C ₉ H ₈ O ₃
Terephthalic acid monomethyl ester	180	C ₉ H ₈ O ₄
2-Bromoethyl Benzoate	228	C ₉ H ₉ BrO ₂
* 2-Methylindole	131	C ₉ H ₉ N
* 3-Methylindole	131	C ₉ H ₉ N
2-Bromo-4-methylacetonilide	227	C ₉ H ₁₀ BrNO
(1-Methylethenyl)benzene	118	C ₉ H ₁₀
Methyl 3-methoxy benzoate	166	C ₉ H ₁₀ O ₃
*# p-Methoxyacetophenone	150	C ₉ H ₁₀ O ₂
*# p-Cresyl acetate	150	C ₉ H ₁₀ O ₂
*# Benzyl acetate	150	C ₉ H ₁₀ O ₂
*# Methyl phenylacetate	150	C ₉ H ₁₀ O ₂
3-Phenylpropionic acid	150	C ₉ H ₁₀ O ₂
* Ethyl benzoate	150	C ₉ H ₁₀ O ₂
Methyl 2-methylbenzoate	150	C ₉ H ₁₀ O ₂
Methyl 3-methylbenzoate	150	C ₉ H ₁₀ O ₂
Methyl 4-methylbenzoate	150	C ₉ H ₁₀ O ₂
Methyl 2-methoxybenzoate	166	C ₉ H ₁₀ O ₃
Methyl 4-methoxybenzoate	166	C ₉ H ₁₀ O ₃
O,O-Diethyl O-(3,5,6-trichloro-2- pyridinyl) phosphorothioate	349	C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS
Methyl 3-methylphenyl carbamate	165	C ₉ H ₁₁ NO ₂
*# Mesitylene	120	C ₉ H ₁₂
(1-Methylethyl)benzene	120	C ₉ H ₁₂
1-Ethyl-3-methylbenzene	120	C ₉ H ₁₂
1-Ethyl-4-methylbenzene	120	C ₉ H ₁₂
Propylbenzene	120	C ₉ H ₁₂
Phosphorothioic acid, o,o-dimethyl- o-(3-methyl-4-nitrophenyl) ester	277	C ₉ H ₁₂ NO ₅ PS
2-(1-Methylethyl)phenol	136	C ₉ H ₁₂ O
3-(1-Methylethyl)phenol	136	C ₉ H ₁₂ O
4-(1-Methylethyl)phenol	136	C ₉ H ₁₂ O
2,3,5-Trimethylphenol	136	C ₉ H ₁₂ O
trans-Aconitic acid, trimethyl ester	216	C ₉ H ₁₂ O ₆

3,5,5-Trimethyl 2-cyclohexen-1-one	138	$C_9H_{14}O$
1,2,3-Propane-Tricarboxylic acid trimethylsilyl ester	218	$C_9H_{14}O_6$
Tris(2,3-dibromopropyl)phosphate	692	$C_9H_{15}Br_6O_4P$
Tris(1,3-dichloro-2-propyl)phosphate	428	$C_9H_{15}Cl_6O_4P$
Methyl cyclohexylacetate	156	$C_9H_{16}O_2$
* Dimethyl 3-methylhexanedioate	188	$C_9H_{16}O_4$
* Dimethyl 3,3-dimethylpentanedioate	188	$C_9H_{16}O_4$
Dimethyl 2,2-dimethylpentanedioate	188	$C_9H_{16}O_4$
* Dimethyl heptanedioate	188	$C_9H_{16}O_4$
* Nonanoic acid	158	$C_9H_{18}O_2$
*# Amyl butyrate	158	$C_9H_{18}O_2$
*# Isoamyl butyrate	158	$C_9H_{18}O_2$
*# Butyl isovalerate	158	$C_9H_{18}O_2$
*# Methyl octanoate	158	$C_9H_{18}O_2$
*# Isoamyl isobutyrate	158	$C_9H_{18}O_2$
*# Hexyl propionate	158	$C_9H_{18}O_2$
*# Isobutyl isovalerate	158	$C_9H_{18}O_2$
Heptanoic acid, ethyl ester	158	$C_9H_{18}O_2$
2-n-Propyl-n-pentanoic acid, methyl ester	158	$C_9H_{18}O_2$
1-Bromononane	206	$C_9H_{19}Br$
1-Bromononane	206	$C_9H_{19}Br$
1-Chlorononane	162	$C_9H_{19}Cl$
1-Nonanol	144	$C_9H_{20}O$
Propanedioic acid, bis(trimethylsilyl)ester	248	$C_9H_{20}O_4Si_2$
*# Ethion	384	$C_9H_{22}O_4P_2S_4$
Mirex	540	$C_{10}Cl_{12}$
2,3-Dichloro-1,4-naphthalenedion	226	$C_{10}H_4Cl_2O_2$
Heptachlor	370	$C_{10}H_5Cl_7$
Heptachlor epoxide	386	$C_{10}H_5Cl_7O$
1,2-Naphthalenedione	158	$C_{10}H_6O_2$
* 1-Chloronaphthalene	162	$C_{10}H_7Cl$
Naphthalene	128	$C_{10}H_8$
1-Naphthalenol	144	$C_{10}H_8O$
2-Naphthalenol	144	$C_{10}H_8O$
*# 6-Methylcoumarin	160	$C_{10}H_8O_2$
Phenylpropionic acid, methyl ester	160	$C_{10}H_8O_2$

2-Methylquinoline	143	$C_{10}H_9N$
1-Naphthalenamine	143	$C_{10}H_9N$
Ferrocene	186	$C_{10}H_{10}Fe$
trans-Cinnamic acid, methyl ester	162	$C_{10}H_{10}O_2$
Dimethyl phthalate	194	$C_{10}H_{10}O_4$
1,3-benzenedicarboxylic acid, dimethyl ester	194	$C_{10}H_{10}O_4$
1,4-benzenedicarboxylic acid, dimethyl ester	194	$C_{10}H_{10}O_4$
Terephthalic acid, dimethyl ester	194	$C_{10}H_{10}O_4$
3a,4,7,7a-Tetrahydro-4,7-methano 1h-indene	132	$C_{10}H_{12}$
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	132	$C_{10}H_{12}$
*# Anethole	148	$C_{10}H_{12}O$
* Isoeugenol	164	$C_{10}H_{12}O_2$
*# Eugenol	164	$C_{10}H_{12}O_2$
Propyl benzoate	164	$C_{10}H_{12}O_2$
Methyl 2,4-dimethylbenzoate	164	$C_{10}H_{12}O_2$
Methyl 2,5-dimethylbenzoate	164	$C_{10}H_{12}O_2$
Methyl 3,4-dimethylbenzoate	164	$C_{10}H_{12}O_2$
Methyl 3,5-dimethylbenzoate	164	$C_{10}H_{12}O_2$
p-Tolyacetic acid, methyl ester	164	$C_{10}H_{12}O_2$
alpha-Phenylpropionic acid, methyl ester	164	$C_{10}H_{12}O_2$
2-Ethoxybenzoic acid, methyl ester	180	$C_{10}H_{12}O_3$
3,4-Dimethoxybenzoic acid methyl ester	196	$C_{10}H_{12}O_4$
2-Bromo-p-cymene	212	$C_{10}H_{13}Br$
1,3-Diethylbenzene	134	$C_{10}H_{14}$
1,4-Diethylbenzene	134	$C_{10}H_{14}$
Butylbenzene	134	$C_{10}H_{14}$
Nicotine	162	$C_{10}H_{14}N_2$
* ar,ar-Diethylphenol	150	$C_{10}H_{14}O$
*# 1-Carvone	150	$C_{10}H_{14}O$
*# O-sec-Butylphenol	150	$C_{10}H_{14}O$
* p-sec-Butylphenol	150	$C_{10}H_{14}O$
2-(1-Methylpropyl)phenol	150	$C_{10}H_{14}O$
4-(1-Methylpropyl)phenol	150	$C_{10}H_{14}O$
2-(1,1-Dimethylethyl)phenol	150	$C_{10}H_{14}O$
3-(1,1-Dimethylethyl)phenol	150	$C_{10}H_{14}O$

4-(1,1-Dimethylethyl)phenol	150	$C_{10}H_{14}O$
cis-4-Cyclohexane-1,2-dicarboxylic acid, dimethyl ester	198	$C_{10}H_{14}O_4$
2,4-Dimethyl-2,4-hexadienedioic acid, dimethyl ester	198	$C_{10}H_{14}O_4$
*# p-tert-Butylthiophenol	166	$C_{10}H_{14}S$
D-3-Bromocamphor	230	$C_{10}H_{15}BrO$
1-Chloroadamantane	170	$C_{10}H_{15}Cl$
2-Chloroadamantane	170	$C_{10}H_{15}Cl$
*# alpha-Pinene	136	$C_{10}H_{16}$
*# beta-Pinene	136	$C_{10}H_{16}$
* Myrcene	136	$C_{10}H_{16}$
* Limonene	136	$C_{10}H_{16}$
*# Camphene	136	$C_{10}H_{16}$
* (+)-3-Carene	136	$C_{10}H_{16}$
* Pulegone	152	$C_{10}H_{16}O$
*# Genanial	152	$C_{10}H_{16}O$
*# Neral	152	$C_{10}H_{16}O$
*# D-Camphor	152	$C_{10}H_{16}O$
*# Myrtenol	152	$C_{10}H_{16}O$
*# Carveol	152	$C_{10}H_{16}O$
trans-Carveol	152	$C_{10}H_{16}O$
cis-Carveol	152	$C_{10}H_{16}O$
*# 2-Cyclopentylclopentanone	152	$C_{10}H_{16}O$
2-Adamantanol	152	$C_{10}H_{16}O$
*# Geranic acid	168	$C_{10}H_{16}O_2$
* Nerolic acid	168	$C_{10}H_{16}O_2$
cis-1,2-Cyclohexane-dicarboxylic acid, dimethyl ester	200	$C_{10}H_{16}O_4$
trans-1,2-Cyclohexanedicarboxylic acid, dimethyl ester	200	$C_{10}H_{16}O_4$
*# Citronellene	138	$C_{10}H_{18}$
* Borneol	154	$C_{10}H_{18}O$
* Isopulegol	154	$C_{10}H_{18}O$
*# 1,8-Cineol	154	$C_{10}H_{18}O$
*# Menthone	154	$C_{10}H_{18}O$
*# Nerol	154	$C_{10}H_{18}O$

*# Geraniol	154	$C_{10}H_{18}O$
*# Linalool	154	$C_{10}H_{18}O$
*# Citronellal	154	$C_{10}H_{18}O$
* Linalool oxide A	170	$C_{10}H_{18}O_2$
* cis-Linalool oxide	170	$C_{10}H_{18}O_2$
3-Cyclohexanepropionic acid, methyl ester	170	$C_{10}H_{18}O_2$
Cyclohexene-4-carboxylic acid trimethylsilyl ester	198	$C_{10}H_{18}O_2Si$
Dimethyl octanedioate	202	$C_{10}H_{18}O_4$
*# Malathion	330	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$
*# 2,6-Dimethyl-7-octen-2-ol	156	$C_{10}H_{20}O$
# Menthol	156	$C_{10}H_{20}O$
*# Citronellol	156	$C_{10}H_{20}O$
5-Methyl-2-(1-methylethyl)-, (1.alpha.,2.beta., 5.alpha)cyclohexanol	156	$C_{10}H_{20}O$
* Methyl nonanoate	172	$C_{10}H_{20}O_2$
*# Isoamyl isovalerate	172	$C_{10}H_{20}O_2$
* Decanoic acid	172	$C_{10}H_{20}O_2$
# Isobutyl caproate	172	$C_{10}H_{20}O_2$
*# Butyl caproate	172	$C_{10}H_{20}O_2$
*# Octyl acetate	172	$C_{10}H_{20}O_2$
Cyclohexanecarboxylic acid trimethylsilyl ester	200	$C_{10}H_{20}O_2Si$
Cyclopentylacetic acid trimethylsilyl ester	200	$C_{10}H_{20}O_2Si$
1-Bromodecane	220	$C_{10}H_{21}Br$
1-Chlorodecane	176	$C_{10}H_{21}Cl$
*# n-Decane	142	$C_{10}H_{22}$
*# Tetrahydrolinalool	158	$C_{10}H_{22}O$
1-Decanol	158	$C_{10}H_{22}O$
Trimethylsilyl heptanoate	202	$C_{10}H_{22}O_2Si$
Butanedioic acid bis(trimethylsilyl) ester	262	$C_{10}H_{22}O_4Si_2$
1-Naphthalenecarbonitrile	153	$C_{11}H_7N$
1-Methylnaphthalene	142	$C_{11}H_{10}$
2-Methylnaphthalene	142	$C_{11}H_{10}$
4-Bromoanitipyrine	262	$C_{11}H_{11}BrN_2O$
2,4-Dimethylquinoline	157	$C_{11}H_{11}N$

2,6-Dimethylquinoline	157	C ₁₁ H ₁₁ N
p-Methylcinnamic acid, methyl ester	176	C ₁₁ H ₁₂ O ₂
trans-2-Phenylcyclopropanecarboxylic acid methyl ester	176	C ₁₁ H ₁₂ O ₂
p-Methoxycinnamic acid, methyl ester	192	C ₁₁ H ₁₂ O ₃
m-Methoxycinnamic acid, methyl ester	192	C ₁₁ H ₁₂ O ₃
o-Carboxyphenylacetic acid dimethyl ester	208	C ₁₁ H ₁₂ O ₄
*# Butyl benzoate	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂
4-iso-Propylbenzoic acid, methyl ester	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂
alph-Phenyl-n-butylic acid methyl ester	178	C ₁₁ H ₁₄ O ₂
Benzaldehyde-p-carboxylic acid trimethylsilyl ester	222	C ₁₁ H ₁₄ O ₃ Si
2,5-Dimethoxyphenylacetic acid methyl ester	210	C ₁₁ H ₁₄ O ₄
*# cis-Jasmone	164	C ₁₁ H ₁₆ O
2-(1,1-Dimethylethyl)-4-methyl-phenol	164	C ₁₁ H ₁₆ O
2-(1,1-Dimethylethyl)-4-methoxy-phenol	180	C ₁₁ H ₁₆ O ₂
Trimethylsilyl 2-methylbenzoate	208	C ₁₁ H ₁₆ O ₂ Si
Trimethylsilyl 3-methylbenzoate	208	C ₁₁ H ₁₆ O ₂ Si
Trimethylsilyl 4-methylbenzoate	208	C ₁₁ H ₁₆ O ₂ Si
o-Methoxybenzoic acid trimethylsilyl ester	224	C ₁₁ H ₁₆ O ₃ Si
p-Methoxybenzoic acid trimethylsilyl ester	224	C ₁₁ H ₁₆ O ₃ Si
* 2-Methyl-4-tert-butylthiophenol	180	C ₁₁ H ₁₆ S
1,1-Cyclopentanediacetic acid dimethyl ester	214	C ₁₁ H ₁₈ O ₄
*# gamma-Undecalactone	184	C ₁₁ H ₂₀ O ₂
Dimethyl nonanedioate	216	C ₁₁ H ₂₀ O ₄
Heptane-4,4-dicarboxylic acid methyl ester	216	C ₁₁ H ₂₀ O ₄
11-Bromohendecanoic acid	264	C ₁₁ H ₂₁ O ₂ Br
*# Amyl caproate	186	C ₁₁ H ₂₂ O ₂
*# Isoamyl caproate	186	C ₁₁ H ₂₂ O ₂
* n-Undecanoic acid	186	C ₁₁ H ₂₂ O ₂
* Methyl decanoate	186	C ₁₁ H ₂₂ O ₂
Methyl 4-methylnonanoate	186	C ₁₁ H ₂₂ O ₂
Nonanoic acid, ethyl ester	186	C ₁₁ H ₂₂ O ₂
Cyclohexylacetic acid trimethylsilyl ester	214	C ₁₁ H ₂₂ O ₂ Si
1-Bromoundecane	234	C ₁₁ H ₂₃ Br

1-Chloroundecane	190	$C_{11}H_{23}Cl$
*# n-Undecane	156	$C_{11}H_{24}$
Trimethylsilyl octanoate	216	$C_{11}H_{24}O_2Si$
Pentanedioic acid bis(trimethylsilyl)ester	276	$C_{11}H_{24}O_4Si_2$
Decachlorobiphenyl	494	$C_{12}Cl_{10}$
Nonachlorobiphenyl	460	$C_{12}HCl_9$
* Octachlorobiphenyl	426	$C_{12}H_2Cl_8$
* Heptachlorobiphenyl	392	$C_{12}H_3Cl_7$
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzodioxine	320	$C_{12}H_4Cl_4O_2$
* Hexachlorobiphenyl	358	$C_{12}H_4Cl_6$
* Pentachlorobiphenyl	324	$C_{12}H_5Cl_5$
1,3,5-Trichloro-2-(4-nitrophenoxy)benzene	317	$C_{12}H_6Cl_3NO_3$
* Tetrachlorobiphenyl	290	$C_{12}H_6Cl_4$
2,4-Dichloro-1-(4'-nitrophenoxy)benzene	283	$C_{12}H_7Cl_2NO_3$
* Trichlorobiphenyl	256	$C_{12}H_7Cl_3$
Acenaphthylene	152	$C_{12}H_8$
*# Aldrin (DX-300)	362	$C_{12}H_8Cl_6$
Aldrin (LKB-9000)	362	$C_{12}H_8Cl_6$
*# Dieldrin	378	$C_{12}H_8Cl_6O$
Endrin	378	$C_{12}H_8Cl_6O$
Dibenzofuran	168	$C_{12}H_8O$
o-Bromobiphenyl	232	$C_{12}H_9Br$
9H-Carbazole	167	$C_{12}H_9N$
* 4-Nitrobiphenyl	199	$C_{12}H_9NO_2$
1,1'-Biphenyl	154	$C_{12}H_{10}$
1,2-Dihydroacenaphthylene	154	$C_{12}H_{10}$
1-Naphthoic acid, methyl ester	186	$C_{12}H_{10}O_2$
2-Naphthoic acid, methyl ester	186	$C_{12}H_{10}O_2$
1-Hydroxy-2-naphthoic acid methyl ester	202	$C_{12}H_{10}O_3$
2-Hydroxy-1-naphthoic acid methyl ester	202	$C_{12}H_{10}O_3$
N-Phenylaniline	169	$C_{12}H_{11}N$
1-Naphthylmethyl carbamate	201	$C_{12}H_{11}NO_2$
Diphenyl phosphite	234	$C_{12}H_{11}O_3P$
1-Ethyl-naphthalene	156	$C_{12}H_{12}$
2-Ethyl-naphthalene	156	$C_{12}H_{12}$
2,3-Dimethylnaphthalene	156	$C_{12}H_{12}$
Trimethyl 1,2,3-benzenetricarboxylate	252	$C_{12}H_{12}O_6$

Trimethyl 1,2,4-benzenetricarboxylate	252	$C_{12}H_{12}O_6$
Trimethyl 1,3,5-benzenetricarboxylate	252	$C_{12}H_{12}O_6$
1,2,2a,3,4,5-Hexahydroacenaphthylene	158	$C_{12}H_{14}$
(E)-2-Chloro-1-(2,4-dichlorophenyl)ethenyl diethyl phosphate	358	$C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$
(Z)-2-Chloro-1-(2,4-dichlorophenyl)ethenyl diethyl phosphate	358	$C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$
Phenylpropionic acid trimethylsilyl ester	218	$C_{12}H_{14}O_2Si$
Diethyl phthalate	222	$C_{12}H_{14}O_4$
1,4-Benzenedicarboxylic acid diethyl ester	222	$C_{12}H_{14}O_4$
Benzylmalonic acid, dimethyl ester	222	$C_{12}H_{14}O_4$
Phenylsuccinic acid, dimethyl ester	222	$C_{12}H_{14}O_4$
Methyl 4-n-butylbenzoate	192	$C_{12}H_{16}O_2$
Methyl 4-tert-Butylbenzoate	192	$C_{12}H_{16}O_2$
4-n-Butoxybenzoic acid, methyl ester	208	$C_{12}H_{16}O_3$
trans-Cinnamic acid trimethylsilyl ester	220	$C_{12}H_{16}O_2Si$
2-(1'-Methylpropyl)phenyl methyl carbamate	207	$C_{12}H_{17}NO_2$
1,3-Bis(1-methylethyl)benzene	162	$C_{12}H_{18}$
*# 4-n-Hexylresorcine	194	$C_{12}H_{18}O_2$
1-Adamantoic acid, methyl ester	194	$C_{12}H_{18}O_2$
Trimethylsilyl 2,4-dimethylbenzoate	222	$C_{12}H_{18}O_2Si$
Trimethylsilyl 2,5-dimethylbenzoate	222	$C_{12}H_{18}O_2Si$
Trimethylsilyl 3,4-dimethylbenzoate	222	$C_{12}H_{18}O_2Si$
Trimethylsilyl 3,5-dimethylbenzoate	222	$C_{12}H_{18}O_2Si$
dl-alpha-Phenylpropionic acid trimethylsilyl ester	222	$C_{12}H_{18}O_2Si$
beta-Phenylpropionic acid trimethylsilyl ester	222	$C_{12}H_{18}O_2Si$
p-Tolylacetic acid trimethylsilyl ester	222	$C_{12}H_{18}O_2Si$
o-Ethoxybenzoic acid trimethylsilyl ester	238	$C_{12}H_{18}O_3Si$
3,4-Dimethoxybenzoic acid trimethylsilyl ester	254	$C_{12}H_{18}O_4Si$
Diisopropyl 1,3-dithian-2-ylidenemalonate	290	$C_{12}H_{18}O_4S_2$
*# alpha-Terpinyl acetate	196	$C_{12}H_{20}O_2$
* beta-Terpinyl acetate	196	$C_{12}H_{20}O_2$
*# Geranyl acetate	196	$C_{12}H_{20}O_2$
*# Linalyl acetate	196	$C_{12}H_{20}O_2$

Carphoric acid, dimethyl ester	228	$C_{12}H_{20}O_4$
*# Diazinon	304	$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$
Phosphorothioic acid, o, o-diethyl o-6-methyl-2-(1-methylethyl)-4-pyrimidinyl ester	304	$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$
Geosmin (DX-300)	182	$C_{12}H_{22}O$
Geosmin (D-100)	182	$C_{12}H_{22}O$
* Citronellyl acetate	198	$C_{12}H_{22}O_2$
10-Undecenoic acid, methyl ester	198	$C_{12}H_{22}O_2$
Dimethyl decanedioate	230	$C_{12}H_{22}O_4$
Dicyclohexylamine	181	$C_{12}H_{23}N$
*# Ethyl decanoate	200	$C_{12}H_{24}O_2$
*# Dodecanoic acid	200	$C_{12}H_{24}O_2$
Undecanoic acid, methyl ester	200	$C_{12}H_{24}O_2$
3-Cyclohexanepropionic acid trimethylsilyl ester	228	$C_{12}H_{24}O_2Si$
Trans-2-butane-1,4-dicarboxylic acid bis(trimethylsilyl) ester	288	$C_{12}H_{24}O_4Si_2$
1,12-Dibromododecane	326	$C_{12}H_{24}Br_2$
1-Bromododecane	248	$C_{12}H_{25}Br$
1-Chlorododecane	204	$C_{12}H_{25}Cl$
*# n-Dodecane	170	$C_{12}H_{26}$
*# Di-n-hexyl ether	186	$C_{12}H_{26}O$
1-Dodecanol	186	$C_{12}H_{26}O$
Trimethylsilyl nonanoate	230	$C_{12}H_{26}O_2Si$
Hexanedioic acid bis(trimethylsilyl)ester	290	$C_{12}H_{26}O_4Si_2$
Tributyl phosphite	250	$C_{12}H_{27}O_3P$
Tributyl phosphate	266	$C_{12}H_{27}O_4P$
d1-2,3-Bis(trimethylsilyl)oxy-propionic acid trimethylsilyl ester	322	$C_{12}H_{30}O_4Si_3$
* 9-Fluorenone	180	$C_{13}H_8O$
9-Bromofluorene	244	$C_{13}H_9Br$
Benzo[h]quinoline	179	$C_{13}H_9N$
Phenanthridine	179	$C_{13}H_9N$
Acridine	179	$C_{13}H_9N$
* 2-Nitrofluorene	211	$C_{13}H_9NO_2$
9H-Fluorene	166	$C_{13}H_{10}$
alpha-Bromodiphenylmethane	246	$C_{13}H_{11}Br$

1,1'-Methylenebisbenzene	168	C ₁₃ H ₁₂
3-Methyl 1,1'-biphenyl	168	C ₁₃ H ₁₂
4-Methyl 1,1'-biphenyl	168	C ₁₃ H ₁₂
alpha-Naphthalene acetic acid, methyl ester	200	C ₁₃ H ₁₂ O ₂
2-Methoxy-1-naphthoic acid methyl ester	216	C ₁₃ H ₁₂ O ₃
1-Methoxy-2-naphthoic acid methyl ester	216	C ₁₃ H ₁₂ O ₃
2,6-Dinitro-N,N-dipropyl-4- trifluoromethylaniline	335	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄
0,0-Diethyl O-(5-phenyl-3-isoxazolyl) phosphorothioate	313	C ₁₃ H ₁₆ NO ₄ PS
*# Cyclamen aldehyde	190	C ₁₃ H ₁₈ O
*# Cyclamen acid	206	C ₁₃ H ₁₈ O ₂
4-n-Amylbenzoic acid, methyl ester	206	C ₁₃ H ₁₈ O ₂
trans-2-Phenylcyclopropanecarboxylic acid trimethylsilyl ester	234	C ₁₃ H ₁₈ O ₂ Si
p-Methylcinnamic acid trimethylsilyl ester	250	C ₁₃ H ₁₈ O ₃ Si
m-Methoxycinnamic acid trimethylsilyl ester	250	C ₁₃ H ₁₈ O ₃ Si
* alpha-Ionone	192	C ₁₃ H ₂₀ O
*# Cyclamen alcohol	192	C ₁₃ H ₂₀ O
alpha-Ethyl-alpha-phenylacetic acid trimethylsilyl ester	236	C ₁₃ H ₂₀ O ₂ Si
alpha-phenyl-n-butyric acid trimethylsilyl ester	236	C ₁₃ H ₂₀ O ₂ Si
p-Isopropylbenzoic acid trimethylsilyl ester	236	C ₁₃ H ₂₀ O ₂ Si
2,5-Dimethoxyphenylacetic acid trimethylsilyl ester	268	C ₁₃ H ₂₀ O ₄ Si
0,0-Bis(1-methylethyl) S-phenyl-methyl phosphorothioate	288	C ₁₃ H ₂₁ O ₃ PS
Trimethylsilyl 4-(trimethylsilyl)- oxybenzoate	282	C ₁₃ H ₂₂ O ₃ Si ₂
* n-Tridecanoic acid	214	C ₁₃ H ₂₆ O ₂
* Methyl dodecanoate	214	C ₁₃ H ₂₆ O ₂
*# Isoamyl octanoate	214	C ₁₃ H ₂₆ O ₂
Ethyl undecanoate	214	C ₁₃ H ₂₆ O ₂

Methyl 10-methylundecanoate	214	$C_{13}H_{26}O_2$
*# n-Tridecane	184	$C_{13}H_{28}$
Trimethylsilyl decanoate	244	$C_{13}H_{28}O_2Si$
Trimethylsilyl 8-methylnonanoate	244	$C_{13}H_{28}O_2Si$
Heptanedioic acid bis(trimethylsilyl) ester	304	$C_{13}H_{28}O_4Si_2$
2-(Trimethylsilyl)oxy-butanedioic acid bis(trimethylsilyl)ester	350	$C_{13}H_{30}O_5Si_3$
5,10-Dihydro-5,10-dioxonaphtho-[2,3-b]- 1,4-dithiin-2,3-dicarbonitrile	296	$C_{14}H_4N_2O_2S_2$
4,4'-DDE	316	$C_{14}H_8Cl_4$
* 9,10-Anthraquinone	208	$C_{14}H_8O_2$
9-Bromoanthracene	256	$C_{14}H_9Br$
*# p,p'-DDT	352	$C_{14}H_9Cl_5$
4-Chloro-alpha-(4-chlorophenyl)-alpha- trichloromethyl-benzenemethanol	368	$C_{14}H_9Cl_5O$
* 9-Nitroanthracene	223	$C_{14}H_9NO_2$
Phenanthrene	178	$C_{14}H_{10}$
Anthracene	178	$C_{14}H_{10}$
4,4'-DDD	318	$C_{14}H_{10}Cl_4$
Anthrone	194	$C_{14}H_{10}O$
(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)phenylmethanone	228	$C_{14}H_{12}O_3$
Naphthalene-1,2-dicarboxylic acid, dimethyl ester	244	$C_{14}H_{12}O_4$
3,3'-Dimethyl 1,1'-biphenyl	182	$C_{14}H_{14}$
4,4'-Dimethyl 1,1'-biphenyl	182	$C_{14}H_{14}$
*# EPN	323	$C_{14}H_{14}NO_4PS$
1,2-Benzenedicarboxylic acid, di-2-propenyl ester	246	$C_{14}H_{14}O_4$
Tetramethyl 1,2,4,5-benzene- tetracarboxylate	310	$C_{14}H_{14}O_8$
O-Ethyl S,S-diphenyl phosphorodithioate	310	$C_{14}H_{15}O_2PS_2$
Trimethylsilyl 1-naphthoate	244	$C_{14}H_{16}O_2Si$
Trimethylsilyl 2-naphthoate	244	$C_{14}H_{16}O_2Si$
Pyridafenthion	340	$C_{14}H_{17}N_2O_4PS$
alpha-Cyclopentylphenylacetic acid methyl ester	218	$C_{14}H_{18}O_2$

1,2-Benzenedicarboxylic acid bis(1-methylethyl) ester	250	$C_{14}H_{18}O_4$
1,2-Benzenedicarboxylic acid dipropyl ester	250	$C_{14}H_{18}O_4$
2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)phenol	206	$C_{14}H_{22}O$
p-n-butylbenzoic acid trimethylsilyl ester	250	$C_{14}H_{22}O_2Si$
p-tert-Butylbenzoic acid trimethylsilyl ester	250	$C_{14}H_{22}O_2Si$
4-n-Butoxybenzoic acid trimethylsilyl ester	266	$C_{14}H_{22}O_3Si$
Di(trimethylsilyl) o-phthalate	310	$C_{14}H_{22}O_4Si_2$
Di(trimethylsilyl) terephthalate	310	$C_{14}H_{22}O_4Si_2$
1-Adamantanecarboxylic acid trimethylsilyl ester	252	$C_{14}H_{24}O_2Si$
alpha-(Trimethylsilyl)oxy-phenylacetic acid trimethylsilyl ester	296	$C_{14}H_{24}O_3Si_2$
m-(Trimethylsilyl)oxy-phenylacetic acid trimethylsilyl ester	296	$C_{14}H_{24}O_3Si_2$
2-(Trimethylsilyl)oxy-3-methylbenzoic acid trimethylsilyl ester	296	$C_{14}H_{24}O_3Si_2$
2-(Trimethylsilyl)oxy-4-methylbenzoic acid trimethylsilyl ester	296	$C_{14}H_{24}O_3Si_2$
1-Decene-1,10-dicarboxylic acid dimethyl ester	256	$C_{14}H_{24}O_4$
4-(Trimethylsilyl)oxy-3-methoxybenzoic acid trimethylsilyl ester	312	$C_{14}H_{24}O_4Si_2$
1,3-Butadiene-1,4-dicapboxylic acid bis(trimethylsilyl) ester	344	$C_{14}H_{26}O_4Si_2$
* Methyl tridecanoate	228	$C_{14}H_{28}O_2$
Methyl 11-methyl dodecanoate	228	$C_{14}H_{28}O_2$
* Tetradecanoic acid	228	$C_{14}H_{28}O_2$
10-Undecenoic acid trimethylsilyl ester	256	$C_{14}H_{28}O_2Si$
Cyclopentylmalonic acid bis- (trimethylsilyl) ester	316	$C_{14}H_{28}O_4Si_2$
cis-1,2-Cyclohexane-dicarboxylic acid bis(trimethylsilyl) ester	316	$C_{14}H_{28}O_4Si_2$
1-Bromotetradecane	276	$C_{14}H_{29}Br$

*# n-Tetradecane	198	C ₁₄ H ₃₀
1-Tetradecanol	214	C ₁₄ H ₃₀ O
Trimethylsilyl undecanoate	258	C ₁₄ H ₃₀ O ₂ Si
Octanedioic acid bis(trimethylsilyl) ester	318	C ₁₄ H ₃₀ O ₄ Si ₂
4-Cyanodiphenylacetylene	203	C ₁₅ H ₉ N
* Diphenylmethane diisocyanate	212	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂
4-Methoxy-4'-nitro-diphenylacetylene	253	C ₁₅ H ₁₁ NO ₃
1-Methylphenanthrene	192	C ₁₅ H ₁₂
2-Methylanthracene	192	C ₁₅ H ₁₂
Diphenylmethane-2-carboxylic acid methyl ester	226	C ₁₅ H ₁₄ O ₂
4,4'-(1-methylethylidene)-bis-phenol	228	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
Oxadiazon	344	C ₁₅ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₃
alpha-Naphthaleneacetic acid trimethylsilyl ester	258	C ₁₅ H ₁₈ O ₂ Si ₂
Cycloheximide	281	C ₁₅ H ₂₃ NO ₄
*# beta-Caryophyllene	204	C ₁₅ H ₂₄
*# n-Nonylbenzene	204	C ₁₅ H ₂₄
*# 1,3,5-Triisopropylbenzene	204	C ₁₅ H ₂₄
*# 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol	220	C ₁₅ H ₂₄ O
4-Nonylphenol	220	C ₁₅ H ₂₄ O
p-n-Amylbenzoic acid trimethylsilyl ester	264	C ₁₅ H ₂₄ O ₂ Si
bata-(Trimethylsilyl)oxy-cinnamic acid trimethylsilyl ester	308	C ₁₅ H ₂₄ O ₃ Si ₂
p-(Trimethylsilyl)oxy-cinnamic acid trimethylsilyl ester	308	C ₁₅ H ₂₄ O ₃ Si ₂
Toluene-2-alpha-dicarboxylic acid bis(trimethylsilyl) ester	324	C ₁₅ H ₂₄ O ₄ Si ₂
*# cis-Nerolidol	222	C ₁₅ H ₂₆ O
*# trans-Nerolidol	222	C ₁₅ H ₂₆ O
Myristoleic acid, methyl ester	238	C ₁₅ H ₂₆ O ₂
dl-alpha-Phenyl-beta-(trimethylsilyl)oxy- propionic acid trimethylsilyl ester	310	C ₁₅ H ₂₆ O ₃ Si ₂
4-(Trimethylsilyl)oxy-3-Methoxy- phenylacetic acid trimethylsilyl ester	326	C ₁₅ H ₂₆ O ₄ Si ₂
4-(Trimethylsilyl)oxy-3,5-Methoxybenzoic acid trimethylsilyl ester	342	C ₁₅ H ₂₆ O ₅ Si ₂

Methyl cis-9-tetradecenoate	240	$C_{15}H_{28}O_2$
* Pentadecanoic acid	242	$C_{15}H_{30}O_2$
Methyl tetradecanoate	242	$C_{15}H_{30}O_2$
Methyl 12-methyltridecanoate	242	$C_{15}H_{30}O_2$
Tridecanoic acid, ethyl ester	242	$C_{15}H_{30}O_2$
1,1-Cyclopentaned acid bis(trimethylsilyl) ester	330	$C_{15}H_{30}O_4Si_2$
1-Propene-1,2,3-tricarboxylic acid tri(trimethylsilyl)ester	390	$C_{15}H_{30}O_6Si_3$
*# n-Pentadecane	212	$C_{15}H_{32}$
Trimethylsilyl 9-methylundecanoate	272	$C_{15}H_{32}O_2Si$
Trimethylsilyl dodecanoate	272	$C_{15}H_{32}O_2Si$
Heptane-4,4-dicarboxylic acid bis(trimethylsilyl) ester	332	$C_{15}H_{32}O_4Si_2$
Nonanedioic acid bis(trimethylsilyl) ester	332	$C_{15}H_{32}O_4Si_2$
1,2,3-Propanetricarboxylic acid tris(trimethylsilyl)ester	392	$C_{15}H_{32}O_6Si_3$
3-(Trimethylsilyl)oxy-3-methylglutaric acid bis(trimethylsilyl)ester	378	$C_{15}H_{34}O_5Si_3$
* Dinitropyrene	292	$C_{16}H_8N_2O_4$
* Dinitropyrenol	308	$C_{16}H_8N_2O_5$
* 1-Nitropyrene	247	$C_{16}H_9NO_2$
* 3-Nitrofluoranthene	247	$C_{16}H_9NO_2$
1-Nitro-2-pyrenol	263	$C_{16}H_9NO_3$
Fluoranthene	202	$C_{16}H_{10}$
Pyrene	202	$C_{16}H_{10}$
Anthraquinone-beta-carboxylic acid methyl ester	266	$C_{16}H_{10}O_4$
1-Aminopyrene	217	$C_{16}H_{11}N$
* 1-Amino-2-pyrenol	233	$C_{16}H_{11}NO$
4-Methoxy-4'-cyanodiphenylacetylene	233	$C_{16}H_{11}NO$
Anthracene-9-carboxylic acid methyl ester	236	$C_{16}H_{12}O_2$
3,6-Dimethylphenanthrene	206	$C_{16}H_{14}$
Ethyl bis(4-chlorophenyl)oxyacetate	324	$C_{16}H_{14}Cl_2O_3$
4-Nitro-4'-N,N-dimethylamno diphenylacetylene	266	$C_{16}H_{14}N_2O_2$
o-Toluylo-benzoic acid methyl ester	254	$C_{16}H_{14}O_3$

p-Toluylo-benzoic acid methyl ester	254	$C_{16}H_{14}O_3$
Diphenic acid methyl ester	270	$C_{16}H_{14}O_4$
Diphenamid	239	$C_{16}H_{17}NO$
*# Dibutyl phthalate	278	$C_{16}H_{22}O_4$
1,2-Benzenedicarboxylic acid bis(2-methylpropyl) ester	278	$C_{16}H_{22}O_4$
alph-Cyclopentylphenylacetic acid trimethylsilyl ester	276	$C_{16}H_{24}O_2Si$
Benzylmalonic acid bis(trimethylsilyl) ester	338	$C_{16}H_{26}O_4Si_2$
2-Phenylbutanedioic acid bis- (trimethylsilyl) ester	338	$C_{16}H_{26}O_4Si_2$
4-(Trimethylsilyl)oxy-3-methoxycinnamic acid trimethylsilyl ester	338	$C_{16}H_{26}O_4Si_2$
Trimethylsilyl 2,3-bis(trimethylsilyl) oxybenzoate	370	$C_{16}H_{30}O_4Si_3$
Trimethylsilyl 2,6-bis(trimethylsilyl) oxybenzoate	370	$C_{16}H_{30}O_4Si_3$
Trimethylsilyl 3,4-bis(trimethylsilyl) oxybenzoate	370	$C_{16}H_{30}O_4Si_3$
Methyl 13-methyltetradecanoate	256	$C_{16}H_{32}O_2$
* Methyl pentadecanoate	256	$C_{16}H_{32}O_2$
* Hexadecanoic acid	256	$C_{16}H_{32}O_2$
Camphoric acid bis(trimethylsilyl) ester	344	$C_{16}H_{32}O_4Si_2$
1-Bromohexadecane	284	$C_{16}H_{33}Br$
1-Bromohexadecane	304	$C_{16}H_{33}Br$
1-Chlorohexadecane	260	$C_{16}H_{33}Cl$
*# n-Hexadecane	226	$C_{16}H_{34}$
1-Hexadecanol	242	$C_{16}H_{34}O$
Trimethylsilyl 10-methyldodecanoate	286	$C_{16}H_{34}O_2Si$
Trimethylsilyl tridecanoate	286	$C_{16}H_{34}O_2Si$
Decanedioic acid bis(trimethylsilyl) ester	346	$C_{16}H_{34}O_4Si_2$
Tetrabutylstannane	318	$C_{16}H_{36}Sn$
2,3-Bis(trimethylsilyl)oxybutanedioic acid bis(trimethylsilyl) ester	438	$C_{16}H_{38}O_6Si_4$
(o-Ethynylbenzal)-p-bromoacetophenone	310	$C_{17}H_{11}BrO$
11H-Benzo[a]fluorene	216	$C_{17}H_{12}$

1-Phenyl-2-benzylmercapto-5-nitro-6-aminopyrimidin-4-one	338	$C_{17}H_{14}O_2N_4S$
Isopropyl 4,4'-dibromobenzilate	428	$C_{17}H_{16}O_3Br_2$
Isopropyl 4,4'-dichlorobenzilate	338	$C_{17}H_{16}Cl_2O_3$
9-Fluorene-carboxylic acid trimethylsilyl ester	282	$C_{17}H_{18}O_2Si$
Xanthene-9-carboxylic acid trimethylsilyl ester	298	$C_{17}H_{18}O_3Si$
Diphenylacetic acid trimethylsilyl ester	284	$C_{17}H_{20}O_2Si$
Benzilic acid trimethylsilyl ester	372	$C_{17}H_{20}O_3Si$
Trimethylsilyl 1-(trimethylsilyl)oxy-2-naphthoate	332	$C_{17}H_{24}O_3Si_2$
Trimethylsilyl 2-(trimethylsilyl)oxy-1-naphthoate	332	$C_{17}H_{24}O_3Si_2$
Trimethylsilyl 2-(trimethylsilyl)oxy-3-naphthoate	332	$C_{17}H_{24}O_3Si_2$
Methyl 9-hexadecenoate	268	$C_{17}H_{32}O_2$
Methyl trans-9-hexadecenoate	268	$C_{17}H_{32}O_2$
palmitoleic acid, methyl ester	268	$C_{17}H_{32}O_2$
dl-p, alpha-Bis(trimethylsilyl)oxy-phenylacetic acid trimethylsilyl ester	384	$C_{17}H_{32}O_4Si_3$
2,5-Bis(trimethylsilyl)oxy-phenylacetic acid trimethylsilyl ester	384	$C_{17}H_{32}O_4Si_3$
3,4-Bis(trimethylsilyl)oxy-phenylacetic acid trimethylsilyl ester	384	$C_{17}H_{32}O_4Si_3$
* Methyl hexadecanoate	270	$C_{17}H_{34}O_2$
Ethyl pentadecanoate	270	$C_{17}H_{34}O_2$
Methyl 14-methylpentadecanoate	270	$C_{17}H_{34}O_2$
Trimethylsilyl (Z)-9-tetradecenoate	298	$C_{17}H_{34}O_2Si$
1-Bromoheptadecane	318	$C_{17}H_{35}Br$
*# n-Heptadecane	240	$C_{17}H_{36}$
Trimethylsilyl 11-methyltridecanoate	300	$C_{17}H_{36}O_2Si$
Undecanedioic acid bis(trimethylsilyl) ester	360	$C_{17}H_{36}O_4Si_2$
Phenylpropionic acid trimethylsilyl ester	222	$C_{18}O_2Si$
Bis(pentafluorophenyl)phenylphosphine	442	$C_{18}H_5F_{10}P$
1,4-Bis(o-formylphenyl)butadiyne	258	$C_{18}H_{10}O_2$

Triphenylene	228	C ₁₈ H ₁₂
Naphthacene	228	C ₁₈ H ₁₂
Benz[a]anthracene	228	C ₁₈ H ₁₂
Chrysene	228	C ₁₈ H ₁₂
* Dimedone	260	C ₁₈ H ₁₂ O ₂
1,1'2',1''-Terphenyl	230	C ₁₈ H ₁₄
1,1'3',1''-Terphenyl	230	C ₁₈ H ₁₄
1,1'4',1''-Terphenyl	230	C ₁₈ H ₁₄
Triphenylphosphine	262	C ₁₈ H ₁₅ P
Triphenylphosphine oxide	278	C ₁₈ H ₁₅ O _P
Triphenyl phosphite	310	C ₁₈ H ₁₅ O ₃ P
Triphenyl phosphate	326	C ₁₈ H ₁₅ O ₄ P
Anthracene-9-carboxylic acid trimethylsilyl ester	294	C ₁₈ H ₁₈ O ₂ Si
3-Ethyl-3-methyl-glutaric acid, dimethyl ester	202	C ₁₈ H ₁₈ O ₄
o-Tolylbenzoic acid trimethylsilyl ester	312	C ₁₈ H ₂₀ O ₃ Si
n-Butyl phthalyl n-butylglycolate	336	C ₁₈ H ₂₄ O ₆
1,2-Benzenedicarboxylic acid, dipentyl ester	306	C ₁₈ H ₂₆ O ₄
Tris(trimethylsilyl) 1,2,3- benzenetricarboxylate	426	C ₁₈ H ₃₀ O ₆ Si ₃
Tris(trimethylsilyl) 1,3,5- benzenetricarboxylate	426	C ₁₈ H ₃₀ O ₆ Si ₃
p,beta-Bis(trimethylsilyl)oxy- cinnamic acid trimethylsilyl ester	396	C ₁₈ H ₃₂ O ₄ Si ₃
3,4-Bis(trimethylsilyl)oxy- cinnamic acid trimethylsilyl ester	396	C ₁₈ H ₃₂ O ₄ Si ₃
dl-alpha,4-Bis(trimethylsilyl)oxy-3- methoxymandelic acid trimethylsilyl ester	414	C ₁₈ H ₃₄ O ₅ Si ₃
heptadecanoate	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
Methyl 15-methylhexadecanoate	284	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
1-Decene-1,10-dicarboxylic acid bis(trimethylsilyl) ester	372	C ₁₈ H ₃₆ O ₄ Si ₂
1-Bromooctadecane	332	C ₁₈ H ₃₇ Br
1-Bromooctadecane	332	C ₁₈ H ₃₇ Br
1-Chlorooctadecane	288	C ₁₈ H ₃₇ Cl

1-Iodooctadecane	380	$C_{18}H_{37}I$
*# n-Octadecane	254	$C_{18}H_{38}$
1-Octadecanol	270	$C_{18}H_{38}O$
Trimethylsilyl 12-methyltetradecanoate	314	$C_{18}H_{38}O_2Si$
Trimethylsilyl pentadecanoate	314	$C_{18}H_{38}O_2Si$
Dodecanedioic acid bis(trimethylsilyl) ester	374	$C_{18}H_{38}O_4Si_2$
Tris(2-butoxyethyl) phosphate	398	$C_{18}H_{39}O_7P$
Trimethylsilyl 2-(trimethylsilyl)oxy- dodecanoate	360	$C_{18}H_{40}O_3Si_2$
Amitraz	298	$C_{19}H_{23}N_3$
Allethrin	312	$C_{19}H_{26}O_3$
2-(Trimethylsilyl)oxy-3-phenylbenzoic acid trimethylsilyl ester	358	$C_{19}H_{26}O_3Si_2$
2-(p-tert-Butylphenoxy)cyclohexyl 2-propynyl sulfite	350	$C_{19}H_{26}O_4S$
Methyl (Z,Z,Z)-9,12,15-octadecatrienoate	292	$C_{19}H_{32}O_2$
Methyl (Z,Z)-9,12-octadecadienoate	294	$C_{19}H_{34}O_2$
Methyl (E,E)-9,12-octadecadienoate	294	$C_{19}H_{34}O_2$
Methyl (Z)-9-octadecenoate	296	$C_{19}H_{36}O_2$
Methyl (E)-9-octadecenoate	296	$C_{19}H_{36}O_2$
* Nonadecanoic acid	298	$C_{19}H_{38}O_2$
* Methyl stearate	298	$C_{19}H_{38}O_2$
Methyl 16-methylheptadecanoate	298	$C_{19}H_{38}O_2$
Trimethylsilyl (E)-9-hexadecenoate	326	$C_{19}H_{38}O_2Si$
Trimethylsilyl 9-hexadecenoate	326	$C_{19}H_{38}O_2Si$
Palmitelaidic acid trimethylsilyl ester	326	$C_{19}H_{38}O_2Si$
*# n-Nonadecane	268	$C_{19}H_{40}$
Trimethylsilyl hexadecanoate	328	$C_{19}H_{40}O_2Si$
Trimethylsilyl 14-methylpent	328	$C_{19}H_{40}O_2Si$
Tridecanedioic acid bis(trimethylsilyl) ester	388	$C_{19}H_{40}O_4Si_2$
3alph,4alph,5beta-Tri(trimethylsilyl)oxy- 1-cyclohexane-1-carboxylic acid trimethylsilyl ester	462	$C_{19}H_{42}O_5Si_4$
Benzo[a]pyrene	252	$C_{20}H_{12}$
Benzo[e]pyrene	252	$C_{20}H_{12}$

Benzo[e]acephenanthrylene	252	C ₂₀ H ₁₂
Perylene	252	C ₂₀ H ₁₂
1,2-Benzenedicarboxylic acid, diphenyl ester	318	C ₂₀ H ₁₄ O ₄
1,2-Benzenedicarboxylic acid, dicyclohexyl ester	318	C ₂₀ H ₁₄ O ₄
2,2'-Biphenyldicarboxylic acid bis(trimethylsilyl) ester	386	C ₂₀ H ₂₆ O ₄ Si ₂
*# n-Tetradecanophenone	288	C ₂₀ H ₃₂ O
* Eicosanoic acid	312	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
* Methyl nonadecanoate	312	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Methyl 17-methyloctadecanoate	312	C ₂₀ H ₄₀ O ₂
Trimethylsilyl heptadecanoate	342	C ₂₀ H ₄₀ O ₂ Si
dl-alpha,3,4-Tri(trimethylsilyl)oxyphenylacetic acid trimethylsilyl ester	472	C ₂₀ H ₄₀ O ₅ Si ₄
1-Bromoeicosane	360	C ₂₀ H ₄₁ Br
1-Chloroeicosane	316	C ₂₀ H ₄₁ Cl
*# n-Eicosane	282	C ₂₀ H ₄₂
1-Eicosanol	298	C ₂₀ H ₄₂ O
Methyl 18-methylnonadecanoate	326	C ₂₁ H ₄₂ O ₂
Trimethylsilyl 14-methylhexadecanoate	342	C ₂₀ H ₄₂ O ₂ Si
Trimethylsilyl heptadecanoate	342	C ₂₀ H ₄₂ O ₂ Si
Tetradecanedioic acid bis(trimethylsilyl) ester	402	C ₂₀ H ₄₂ O ₄ Si ₂
Trimethylsilyl 2-(trimethylsilyl)oxytetradecanoate	388	C ₂₀ H ₄₄ O ₃ Si ₂
Tricresyl phosphate	368	C ₂₁ H ₂₁ O ₄ P
Methyl 5,8,11,14-eicosatetraenoate	318	C ₂₁ H ₃₄ O ₂
Trimethylsilyl all-(Z)-9,12,15-octadecatrienoate	350	C ₂₁ H ₃₈ O ₂ Si
Methyl cis-5-Eicosenoate	322	C ₂₁ H ₄₀ O ₂
Trimethylsilyl (E,E)-9,12-octadecadienoate	352	C ₂₁ H ₄₀ O ₂ Si
Trimethylsilyl (Z,Z)-9,12-octadecadienoate	352	C ₂₁ H ₄₀ O ₂ Si
* Methyl eicosanoate	326	C ₂₁ H ₄₂ O ₂
Trimethylsilyl (Z)-9-octadecenoate	354	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si
Trimethylsilyl (E)-9-octadecenoate	354	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si
Trimethylsilyl trans-11-octadecenoate	354	C ₂₁ H ₄₂ O ₂ Si

1,2,3,4-Cyclopentanetetracarboxylic acid tetra(trimethylsilyl) ester	534	$C_{21}H_{42}O_8Si_4$
n-Heneicosane	296	$C_{21}H_{44}$
Trimethylsilyl 15-methylheptadecanoate	356	$C_{21}H_{44}O_2Si$
Trimethylsilyl octadecanoate	356	$C_{21}H_{44}O_2Si$
15-Methylheptadecanoic acid trimethylsilyl ester	356	$C_{21}H_{44}O_2Si$
Pentadecanedioic acid bis(trimethylsilyl) ester	416	$C_{21}H_{44}O_4Si_2$
1,4-Bis(o-prop-1-en-3-onyl)butadiyne	310	$C_{22}H_{14}O_2$
[d,J]Dibenzothiacyclopentadeca- 2,12,14-trien-6,8-diyne	310	$C_{22}H_{14}S$
[d,J]Dibenzo-6,8-didehydro- [15]-thiaannulene	310	$C_{22}H_{14}S$
*# Diheptyl phthalate	362	$C_{22}H_{34}O_4$
Tetra(trimethylsilyl) 1,2,4,5- benzenetetracarboxylate	542	$C_{22}H_{38}O_8Si_4$
Methyl heneicosanoate	340	$C_{22}H_{44}O_2$
Methyl 19-methyleicosanoate	340	$C_{22}H_{44}O_2$
1-Bromodocosane	388	$C_{22}H_{45}Br$
Docosane	310	$C_{22}H_{46}$
1-Docosanol	326	$C_{22}H_{46}O$
Trimethylsilyl nonadecanoate	370	$C_{22}H_{46}O_2Si$
Trimethylsilyl 16-methyloctadecanoate	370	$C_{22}H_{46}O_2Si$
Hexadecanedioic acid bis(trimethylsilyl) ester	430	$C_{22}H_{46}O_4Si_2$
Trimethylsilyl 2-(trimethylsilyloxy) hexadecanoate	416	$C_{22}H_{48}O_3Si_2$
Methyl all-(Z)-4,7,10,13,16,19- docosahexaenoate	342	$C_{23}H_{34}O_2$
Abietic acid trimethylsilyl ester	374	$C_{23}H_{38}O_2Si$
Trimethylsilyl (all-cis)-5,8,11,14- eicosatetraenoate	376	$C_{23}H_{40}O_2Si$
Methyl 13-docosenoate	352	$C_{23}H_{44}O_2$
Behenic acid, methyl ester	354	$C_{23}H_{46}O_2$
Trimethylsilyl (Z)-5-eicosenoate	382	$C_{23}H_{46}O_2Si$
Tricosane	324	$C_{23}H_{48}$

Trimethylsilyl eicosanoate	384	$C_{23}H_{48}O_2Si$
Trimethylsilyl 18-methylnonadecanoate	384	$C_{23}H_{48}O_2Si$
Heptadecanedioic acid bis(trimethylsilyl) ester	444	$C_{23}H_{48}O_4Si_2$
Tetraphenylstannane	428	$C_{24}H_{20}Sn$
Bis(2-ethylhexyl) phthalate	390	$C_{24}H_{38}O_4$
1,2-Benzenedicarboxylic acid, dioctyl ester	390	$C_{24}H_{38}O_4$
Methyl tricosanoate	368	$C_{24}H_{48}O_2$
n-Tetracosane	338	$C_{24}H_{50}$
1-Tetracosanol	354	$C_{24}H_{50}O$
Trimethylsilyl heneicosanoate	398	$C_{24}H_{50}O_2Si$
Trimethylsilyl 19-methyleicosanoate	398	$C_{24}H_{50}O_2Si$
Octadecanedioic acid bis(trimethylsilyl) ester	458	$C_{24}H_{50}O_4Si_2$
Trioctyl phosphate	434	$C_{24}H_{51}O_4P$
Trimethylsilyl 2-(trimethylsilyl)oxy octadecanoate	444	$C_{24}H_{52}O_3Si_2$
Methyl 15-tetracosenoate	378	$C_{25}H_{48}O_2$
Trimethylsilyl 13-docosenoate	410	$C_{25}H_{50}O_2Si$
n-Pentacosane	352	$C_{25}H_{52}$
Trimethylsilyl docosanoate	412	$C_{25}H_{52}O_2Si$
1,2-Benzenedicarboxylic acid, dinonyl ester	418	$C_{26}H_{42}O_4$
4,4-Bis(p-(trimethylsilyl)oxy-phenyl)-n-valeric acid trimethylsilyl ester	502	$C_{26}H_{42}O_4Si_3$
n-Hexacosane	366	$C_{26}H_{54}$
Trimethylsilyl tricosanoate	426	$C_{26}H_{54}O_2Si$
Trimethylsilyl 2-(trimethylsilyl)oxy-eicosanoate	472	$C_{26}H_{56}O_3Si_2$
* Cholesterol (normal)	386	$C_{27}H_{46}O$
Cholesterol (abnormal)	386	$C_{27}H_{46}O$
Nervonic acid trimethylsilyl ester	438	$C_{27}H_{54}O_2Si$
Trimethylsilyl (Z)-15-tetracosenoate	438	$C_{27}H_{54}O_2Si$
n-Heptacosane	380	$C_{27}H_{56}$
n-Octacosane	394	$C_{28}H_{58}$
2-(Trimethylsilyl)oxy-docosanoic acid	500	$C_{28}H_{60}Si_2$

trimethylsilyl ester		
n-Nonacosane	408	$C_{29}H_{60}$
n-Triacontane	422	$C_{30}H_{62}$
n-Hentriacontane	436	$C_{31}H_{64}$
Diketone of [18]annuleno[20]annulene precursor	664	$C_{48}H_{56}O_2$

国立公害研究所特別研究成果報告

- 第 1 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 — 霞ヶ浦を対象域として — 昭和 51 年度. (1977)
第 2 号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究 — 昭和 51/52 年度 研究報告. (1978)

(改 称)

国立公害研究所研究報告

- ※ 第 3 号 A comparative study of adults and immature stages of nine Japanese species of the genus *Chironomus* (Diptera, Chironomidae). (1978)
(日本産ユスリカ科 *Chironomus* 属 9 種の成虫, サナギ, 幼虫の形態の比較)
- 第 4 号 スモッグチャンバーによる炭化水素—窒素酸化物系光化学反応の研究 — 昭和 52 年度 中間報告. (1978)
- 第 5 号 芳香族炭化水素—窒素酸化物系の光酸化反応機構と光酸化二次生成物の培養細胞に及ぼす影響に関する研究 — 昭和 51, 52 年度 研究報告. (1978)
- 第 6 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(II) — 霞ヶ浦を中心として. — 昭和 53 年度. (1979)
- ※ 第 7 号 A morphological study of adults and immature stages of 20 Japanese species of the family Chironomidae (Diptera). (1979)
(日本産ユスリカ科 20 種の成虫, サナギ, 幼虫の形態学的研究)
- ※ 第 8 号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究 — 昭和 52, 53 年度 研究報告. (1979)
- 第 9 号 スモッグチャンバーによる炭化水素—窒素酸化物系光化学反応の研究 — 昭和 53 年度 中間報告. (1979)
- 第 10 号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究 — 昭和 51~53 年度 特別研究報告. (1979)
- ※ 第 11 号 Studies on the effects of air pollutants on plants and mechanisms of phytotoxicity. (1980)
(大気汚染物質の植物影響およびその植物毒性の機構に関する研究)
- 第 12 号 Multielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma spectroscopy utilizing computer-controlled instrumentation. (1980)
(コンピュータ制御装置を利用したフレイムおよび誘導結合プラズマ分光法による多元素同時分析)
- 第 13 号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1980)
Part 1. The distribution of chironomid species in a tributary in relation to the degree of pollution with sewage water.
Part 2. Description of 20 species of Chironominae recovered from a tributary.
(多摩川に発生するユスリカの研究
— 第 1 報 その一支流に見出されたユスリカ各種の分布と下水による汚染度との関係 —
— 第 2 報 その一支流に見出された Chironominae 亜科の 20 種について —)
- 第 14 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壌生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究 — 昭和 53, 54 年度 特別研究報告. (1980)
- ※ 第 15 号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究 — 昭和 54 年度 特別研究報告. (1980)
- 第 16 号 計測車レーザーレーダーによる大気汚染遠隔計測. (1980)

- ※ 第 17 号 流体の運動および輸送過程に及ぼす浮力効果 — 臨海地域の気象特性と大気拡散現象の研究 — 昭和 53, 54 年度 特別研究報告. (1980)
- 第 18 号 Preparation, analysis and certification of PEPPERBUSH standard reference material. (1980)
(環境標準試料「リョウブ」の調製, 分析および保証値)
- ※ 第 19 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (III) — 霞ヶ浦 (西浦) の湖流 — 昭和 53, 54 年度. (1981)
- 第 20 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (IV) — 霞ヶ浦流域の地形, 気象水文特性およびその湖水環境に及ぼす影響 — 昭和 53, 54 年度. (1981)
- 第 21 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (V) — 霞ヶ浦流入河川の流出負荷量変化とその評価 — 昭和 53, 54 年度. (1981)
- 第 22 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (VI) — 霞ヶ浦の生態系の構造と生物現存量 — 昭和 53, 54 年度. (1981)
- 第 23 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (VII) — 湖沼の富栄養化状態指標に関する基礎的研究 — 昭和 53, 54 年度. (1981)
- 第 24 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (VIII) — 富栄養化が湖利用に及ぼす影響の定量化に関する研究 — 昭和 53, 54 年度. (1981)
- 第 25 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (IX) — *Microcystis* (藍藻類) の増殖特性 — 昭和 53, 54 年度. (1981)
- 第 26 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (X) — 藻類培養試験法による AGP の測定 — 昭和 53, 54 年度. (1981)
- 第 27 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (XI) — 研究総括 — 昭和 53, 54 年度. (1981)
- 第 28 号 複合大気汚染の植物影響に関する研究 — 昭和 54, 55 年度 特別研究報告. (1981)
- 第 29 号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1981)
Part 3. Species of the subfamily Orthocladiinae recorded at the summer survey and their distribution in relation to the pollution with sewage waters.
Part 4. Chironomidae recorded at a winter survey.
(多摩川に発生するユスリカ類の研究
— 第 3 報 夏期の調査で見出されたエリユスリカ亜科 Orthocladiinae 各種の記載と, その分布の下水汚染度との関係について —
— 第 4 報 南浅川の冬期の調査で見出された各種の分布と記載 —)
- ※ 第 30 号 海域における富栄養化と赤潮の発生機構に関する基礎的研究 — 昭和 54, 55 年度 特別研究報告. (1982)
- 第 31 号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究 — 昭和 55 年度 特別研究報告. (1981)
- 第 32 号 スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究 — 環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究 (フィールド研究 1) — 昭和 54 年度 特別研究中間報告. (1982)
- 第 33 号 臨海地域の気象特性と大気拡散現象の研究 — 大気運動と大気拡散過程のシミュレーション — 昭和 55 年度 特別研究報告. (1982)
- 第 34 号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和 55 年度 特別研究報告. (1982)
- 第 35 号 環境面よりみた地域交通体系の評価に関する総合解析研究. (1982)
- 第 36 号 環境試料による汚染の長期モニタリング手法に関する研究 — 昭和 55, 56 年度 特別研究報告. (1982)
- 第 37 号 環境施策のシステム分析支援技術の開発に関する研究. (1982)

- 第 38 号 Preparation, analysis and certification of POND SEDIMENT certified reference material. (1982)
(環境標準試料「池底質」の調製, 分析及び保証値)
- 第 39 号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和 56 年度 特別研究報告. (1982)
- 第 40 号 大気汚染物質の単一及び複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究 — 昭和 56 年度 特別研究報告. (1983)
- ※ 第 41 号 土壤環境の計測と評価に関する統計学的研究. (1983)
- ※ 第 42 号 底泥の物性及び流送特性に関する実験的研究. (1983)
- ※ 第 43 号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1983)
Part 5. An observation on the distribution of Chironominae along the main stream in June with description of 15 new species.
Part 6. Description of species of the subfamily Orthoclaadiinae recovered from the main stream in the June survey.
Part 7. Additional species collected in winter from the main stream.
(多摩川に発生するユスリカ類の研究
— 第 5 報 本流に発生するユスリカ類の分布に関する 6 月の調査成績とユスリカ亜科に属する 15 新種等の記録 —
— 第 6 報 多摩本流より 6 月に採集されたエリユスリカ亜科の各種について —
— 第 7 報 多摩本流より 3 月に採集されたユスリカ科の各種について —)
- 第 44 号 スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究 — 環境大気における光化学二次汚染物質生成機構の研究 (フィールド研究 2) — 昭和 54 年度 特別研究中間報告. (1983)
- 第 45 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壤生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究 — 昭和 53/55 年度 特別研究総合報告. (1983)
- 第 46 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壤生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究 — 昭和 54/55 年度 特別研究報告 第 1 分冊. (1983)
- 第 47 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壤生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究 — 昭和 54/55 年度 特別研究報告 第 2 分冊. (1983)
- ※ 第 48 号 水質観測点の適正配置に関するシステム解析. (1983)
- 第 49 号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和 57 年度 特別研究報告. (1984)
- ※ 第 50 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (I) — 霞ヶ浦の流入負荷量の算定と評価 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告. (1984)
- 第 51 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (II) — 霞ヶ浦の物質循環とそれを支配する因子 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告. (1984)
- 第 52 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (III) — 霞ヶ浦高流入における隔離水界を利用した富栄養化防止手法の研究 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告. (1984)
- 第 53 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (IV) — 霞ヶ浦の魚類及び甲かく類現存量の季節変化と富栄養化 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告. (1984)
- 第 54 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (V) — 霞ヶ浦の富栄養化現象のモデル化 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告. (1984)
- 第 55 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (VI) — 富栄養化防止対策 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告. (1984)
- 第 56 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (VII) — 湯ノ湖における富栄養化とその防止対策 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告. (1984)
- 第 57 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (VIII) — 総括報告 — 昭和 55~57 年度 特別研究

- 報告. (1984)
- 第 58 号 環境試料による汚染の長期的モニタリング手法に関する研究 — 昭和 55~57 年度 特別研究総合報告. (1984)
- 第 59 号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究 — 光化学スモッグチャンバーによるオゾン生成機構の研究 — 大気中における有機化合物の光酸化反応機構の研究 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告 (第 1 分冊). (1984)
- 第 60 号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究 — 光化学エアロゾル生成機構の研究 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告 (第 2 分冊). (1984)
- 第 61 号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究 — 環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究 (フィールド研究 1) — 昭和 55~57 年度 特別研究報告 (第 3 分冊). (1984)
- 第 62 号 有害汚染物質による水界生態系のかく乱と回復過程に関する研究 — 昭和 56~58 年度 特別研究中間報告. (1984)
- ※ 第 63 号 海域における富栄養化と赤潮の発生機構に関する基礎的研究 — 昭和 56 年度 特別研究報告. (1984)
- 第 64 号 複合大気汚染の植物影響に関する研究 — 昭和 54~56 年度 特別研究総合報告. (1984)
- 第 65 号 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants — Part 1. (1984)
(複合大気汚染の植物に及ぼす影響 — 第 1 分冊)
- ※ 第 66 号 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants — Part 2. (1984)
(複合大気汚染の植物に及ぼす影響 — 第 2 分冊)
- 第 67 号 環境中の有害物質による人の慢性影響に関する基礎的研究 — 昭和 54~56 年度 特別研究総合報告. (1984)
- ※ 第 68 号 汚泥の土壌還元とその環境影響に関する研究 — 昭和 56~57 年度 特別研究総合報告. (1984)
- 第 69 号 中禅寺湖の富栄養化現象に関する基礎的研究. (1984)
- 第 70 号 Studies on chironomid midges in lakes of the Nikko National Park (1984)
Part I. Ecological studies on chironomids in lakes of the Nikko National Park.
Part II. Taxonomical and morphological studies on the chironomid species collected from lakes in the Nikko National Park.
(日光国立公園の湖沼のユスリカに関する研究
— 第 1 部 日光国立公園の湖のユスリカの生態学的研究 —
— 第 2 部 日光国立公園の湖沼に生息するユスリカ類の分類学的, 形態学的研究 —
- ※ 第 71 号 リモートセンシングによる残雪及び雪田植生の分布解析. (1984)
- 第 72 号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究-環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究 (フィールド研究 2) — 昭和 55~57 年度 特別研究報告 (第 4 分冊). (1985)
- 第 73 号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究 — 昭和 55~57 年度 特別研究総合報告. (1985)
- ※ 第 74 号 都市域及びその周辺の自然環境に係る環境指標の開発に関する研究. 環境指標 — その考え方と作成方法 — 昭和 59 年度 特別研究報告. (1984)
- 第 75 号 Limnological and environmental studies of elements in the sediment of Lake Biwa. (1985)
(琵琶湖底泥中の元素に関する陸水学及び環境化学的研究)
- 第 76 号 Study on the behavior of monoterpenes in the atmosphere. (1985)
(大気中モノテルペンの挙動に関する研究)

- 第 77 号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和 58 年度 特別研究報告. (1985)
- 第 78 号 生活環境保全に果たす生活者の役割の解明. (1985)
- 第 79 号 Studies on the method for long term environmental monitoring — Research report 1980-1982. (1985)
(環境汚染の長期的モニタリング手法に関する研究)
- 第 80 号 海域における赤潮発生モデル化に関する研究 — 昭和 57/58 年度 特別研究報告. (1985)
- 第 81 号 環境影響評価制度の政策効果に関する研究 — 地方公共団体の制度運用を中心として. (1985)
- 第 82 号 植物の大気環境浄化機能に関する研究 — 昭和 57~58 年度 特別研究報告. (1985)
- 第 83 号 Studies on chironomid midges of some lakes in Japan. (1985)
(日本の湖沼のユスリカの研究)
- 第 84 号 重金属環境汚染による健康影響評価手法の開発に関する研究 — 昭和 57/59 年度 特別研究総合報告. (1985)
- 第 85 号 Studies on the rate constants of free radical reactions and related spectroscopic and thermochemical parameters. (1985)
(フリーラジカルの反応速度と分光学的及び熱力学的パラメーターに関する研究)
- 第 86 号 GC/MS スペクトルの検索システムに関する研究. (1986)

※ 残部なし

Report of Special Research Project the National Institute for Environmental Studies

- No. 1* Man activity and aquatic environment – with special references to Lake Kasumigaura – Progress report in 1976. (1977)
- No. 2* Studies on evaluation and amelioration of air pollution by plants – Progress report in 1976-1977. (1978)

[Starting with Report No. 3, the new title for NIES Reports was changed to:]

Research Report from the National Institute for Environmental Studies

- ※ No. 3 A comparative study of adults and immature stages of nine Japanese species of the genus *Chironomus* (Diptera, Chironomidae). (1978)
- No. 4* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1977. (1978)
- No. 5* Studies on the photooxidation products of the alkylbenzene-nitrogen oxides system, and on their effects on Cultured Cells – Research report in 1976-1977. (1978)
- No. 6* Man activity and aquatic environment – with special references to Lake Kasumigaura – Progress report in 1977-1978. (1979)
- ※ No. 7 A morphological study of adults and immature stages of 20 Japanese species of the family Chironomidae (Diptera). (1979)
- ※ No. 8* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1977-1978. (1979)
- No. 9* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1978. (1979)
- No.10* Studies on evaluation and amelioration of air pollution by plants – Progress report in 1976-1978. (1979)
- ※ No.11 Studies on the effects of air pollutants on plants and mechanisms of phytotoxicity. (1980)
- No.12 Multielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma spectroscopy utilizing computer-controlled instrumentation. (1980)
- No.13 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1980)
 - Part 1. The distribution of chironomid species in a tributary in relation to the degree of pollution with sewage water.
 - Part 2. Description of 20 species of Chironominae recovered from a tributary.
- No.14* Studies on the effects of organic wastes on the soil ecosystem – Progress report in 1978-1979. (1980)
- ※ No.15* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1977-1978. (1980)
- No.16* Remote measurement of air pollution by a mobile laser radar. (1980)
- ※ No.17* Influence of buoyancy on fluid motions and transport processes – Meteorological characteristics and atmospheric diffusion phenomena in the coastal region – Progress report in 1978-1979. (1980)
- No.18 Preparation, analysis and certification of PEPPERBUSH standard reference material. (1980)
- ※ No.19* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Lake current of Kasumigaura (Nishiura) – 1978-1979. (1981)

- No.20* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Geomorphological and hydrometeorological characteristics of Kasumigaura watershed as related to the lake environment – 1978-1979. (1981)
- No.21* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Variation of pollutant load by influent rivers to Lake Kasumigaura – 1978-1979. (1981)
- No.22* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Structure of ecosystem and standing crops in Lake Kasumigaura – 1978-1979. (1981)
- No.23* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Applicability of trophic state indices for lakes – 1978-1979. (1981)
- No.24* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Quantitative analysis of eutrophication effects on main utilization of lake water resources – 1978-1979. (1981)
- No.25* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Growth characteristics of Blue-Green Algae, *Mycrocystis* – 1978-1979. (1981)
- No.26* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Determination of argal growth potential by algal assay procedure – 1978-1979. (1981)
- No.27* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Summary of researches – 1978-1979. (1981)
- No.28* Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Progress report in 1979-1980. (1981)
- No.29 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1981)
 Part 3. Species on the subfamily Orthoclaadiinae recorded at the summer survey and their distribution in relation to the pollution with sewage waters.
 Part 4. Chironomidae recorded at a winter survey.
- ※ No.30* Eutrophication and red tides in the coastal marine environment – Progress report in 1979-1980. (1982)
- No.31* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1980. (1981)
- No.32* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1979 – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere. (Part 1). (1982)
- No.33* Meteorological characteristics and atmospheric diffusion phenomena in the coastal region – Simulation of atmospheric motions and diffusion processes – Progress report in 1980. (1982)
- No.34* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution – Research report in 1980. (1982)
- No.35* Comprehensive evaluation of environmental impacts of road and traffic. (1982)
- No.36* Studies on the method for long term environmental monitoring – Progress report in 1980-1981. (1982)
- No.37* Study on supporting technology for systems analysis of environmental policy – The evaluation laboratory of Man-Environment Systems. (1982)
- No.38 Preparation, analysis and certification of POND SEDIMENT certified reference material. (1982)
- No.39* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution – Research report in 1981. (1983)
- No.40* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants –

- Research report in 1981. (1983)
- ※ No.41* Statistical studies on methods of measurement and evaluation of chemical condition of soil — with special reference to heavy metals —. (1983)
 - ※ No.42* Experimental studies on the physical properties of mud and the characteristics of mud transportation. (1983)
 - ※ No.43* Studies on chironomid midges of the Tama River. (1983)
 - Part 5. An observation on the distribution of Chironominae along the main stream in June; with description of 15 new species.
 - Part 6. Description of species of the subfamily Orthocladiinae recovered from the main stream in the June survey.
 - Part 7. Additional species collected in winter from the main stream.
 - ※ No.44* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system — Progress report in 1979 — Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere (Part 2). (1983)
 - No.45* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem — Outlines of special research project — 1978-1980. (1983)
 - No.46* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem — Research report in 1979-1980; Part 1. (1983)
 - No.47* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem — Research report in 1979-1980, Part 2. (1983)
 - ※ No.48* Study on optimal allocation of water quality monitoring points. (1983)
 - No.49* The development and evaluation of remote measurement method for environmental pollution — Research report in 1982. (1984)
 - ※ No.50* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters — Estimation of input loading in Lake Kasumigaura — 1980-1982. (1984)
 - No.51* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters — The function of the ecosystem and significance of sediment in nutrient cycle in Lake Kasumigaura — 1980-1982. (1984)
 - ※ No.52* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters — Enclosure experiments for restoration of highly eutrophic shallow Lake Kasumigaura — 1980-1982. (1984)
 - No.53* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters — Seasonal changes of the biomass of fishes and crustacia in Lake Kasumigaura — 1980-1982. (1984)
 - No.54* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters — Modeling the eutrophication of Lake Kasumigaura — 1980-1982. (1984)
 - No.55* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters — Measures for eutrophication control — 1980-1982. (1984)
 - No.56* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters — Eutrophication in Lake Yunoko — 1980-1982. (1984)
 - No.57* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters — Summary of researches — 1980-1982. (1984)
 - No.58* Studies on the method for long term environmental monitoring — Outlines of special research project in 1980-1982. (1984)

- No.59* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides-sulfur oxides system – Photochemical ozone formation studied by the evacuable smog chamber – Atmospheric photooxidation mechanisms of selected organic compounds – Research report in 1980-1982. (1984)
- No.60* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides-sulfur oxides system – Formation mechanisms of photochemical aerosol – Research report in 1980-1982. (1984)
- No.61* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides-sulfur oxides system – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere. – Research report in 1980-1982. (1984)
- No.62* Effects of toxic substances on aquatic ecosystems – Progress report in 1980-1983. (1984)
- ※ No.63* Eutrophication and red tides in the coastal marine environment – Progress report in 1981. (1984)
- No.64* Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Final report in 1979-1981. (1984)
- No.65 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Part 1. (1984)
- ※ No.66 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Part 2. (1984)
- No.67* Studies on unfavourable effects on human body regarding to several toxic materials in the environment, using epidemiological and analytical techniques – Project research report in 1979-1981. (1984)
- ※ No.68* Studies on the environmental effects of the application of sewage sludge to soil – Research report in 1981-1983. (1984)
- No.69* Fundamental studies on the eutrophication of Lake Chuzenji – Basic research report. (1984)
- No.70 Studies on chironomid midges in lakes of the Nikko National Park – Part I. Ecological studies on chironomids in lakes of the Nikko National Park. – Part II. Taxonomical and morphological studies on the chironomid species collected from lakes in the Nikko National Park. (1984)
- ※ No.71* Analysis on distributions of remnant snowpack and snow patch vegetation by remote sensing. (1984)
- No.72* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen-oxides sulfur oxides-system – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere – Research report in 1980-1982. (1985)
- No.73* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides-sulfur oxides-system – Final report in 1980-1982. (1985)
- No.74* A comprehensive study on the development of indices system for urban and suburban environmental quality. Environmental indices-basic notion formation – Research report in 1984. (1984)
- No.75 Limnological and environmental studies of elements in the sediment of Lake Biwa. (1985)
- No.76 Study on the behavior of monoterpenes in the atmosphere. (1985)
- No.77* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution. (1985)
- No.78* Study on citizens' role in conserving the living environment. (1985)
- No.79 Studies on the method for long term environmental monitoring – Research report 1980-1982. (1985)
- No.80* Modeling of red tide blooms in the coastal sea – Research report 1982-1983. (1985)

- No.81* A study on effects of implementing environmental impact assessment procedure — With particular reference to implementation by local governments. (1985)
- No.82* Studies on the role of vegetation as a sink of air pollutants — Research report in 1982-1983. (1985)
- No.83 Studies on chironomid midges of some lakes in Japan. (1985)
- No.84* A comprehensive study on the development of assessment techniques for health effects due to environmental heavy metal exposure — Final report in 1982-1984. (1985)
- No.85 Studies on the rate constants of free radical reactions and related spectroscopic and thermochemical parameters. (1985)
- No.86 A Novel Retrieval System for Identifications of Unknown Mass Spectra

* in Japanese

※ out of stock

編集委員会委員

委員長	廣崎 昭太	委員	福山 力
副委員長	村岡 浩爾	〃	陶野 郁雄
〃	溝口 次夫	〃	蛭蛾井 勝
委員	阿部 重信	〃	安藤 満
〃	松本 幸雄	〃	近藤 矩朗
〃	北島 能房	〃	高橋 弘
〃	大槻 晃	〃 (幹事)	増田 啓子

〔昭和60年6月26日受領〕

〔昭和60年9月26日受理〕

RESEARCH REPORT FROM
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES, JAPAN

No. 86

国立公害研究所研究報告 第86号
(R-86-'86)

昭和61年1月31日発行

発行 環境庁 国立公害研究所

〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

印刷 日青工業株式会社
東京都港区西新橋2-5-10

Published by the National Institute for Environmental Studies
Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan
January 1986