

# パーソナルコンピュータを用いた マススペクトルデータ解析システムの開発\*

劔 持 堅 志\*\*小 田 淳 子\*\*  
荻 野 泰 夫\*\*森 忠 繁\*\*

## 1. 緒 言

ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) は多成分を高感度に分析でき、また、未知物質の検索も可能なことから、環境中化学物質の分析において必須の分析機器となっている。しかし、未知物質の検索には多大な労力を必要とするため、マススペクトルデータベースを用いた未知物質検索システムの研究が行われ<sup>1-8)</sup>、筆者らも昭和56年度頃より開発を開始し、現在ではGC/MS情報解析管理システム<sup>9-14)</sup>として、多くの分析業務に活用している。

近年、ゴルフ場による農薬汚染が問題化するなど、GC/MSを必要とする分析は急激に増加している。農薬の分析では標準品が入手できなかったり、データベースに最新の農薬が登録されていないなどの問題点があり、同様な調査を実施している地方公害研究所 (以下、地公研と記す) 間でマススペクトルやリテンションインデックス (PTRI)<sup>15)</sup> などの情報交換を行う必要性が増加している。しかし、現行のGC/MSは装置間のデータ互換性がないために、データの交換には使用できない問題点がある。

このため、筆者らはGC/MS付属の専用データ処理装置とは独立した運用が可能で、各地公研間で容易にデータ交換が可能なパソコンを用いたデータ処理システムの開発に着手した。その結果、GC/MS装置からのデータの自動受信、マススペクトルの描画・解析、PTRIの自動計算、データベースの構築・検索等の処理が行えるマススペクトル描画・解析システム「MSPLOT」を完成させた。また、これを用いて国立環境研究所及び地公研間とのデータの交換、データベースの構築等に応用しているので、その概要を報告する。

## 2. 開発環境と対応機種

### 2・1 パソコンのハードウェア構成

装置：日本電気 PC-9800 シリーズ及び互換機 (LT, ハイレゾリューション専用機種を除く)

メモリー容量：640 KB

外部装置：プロッタ装置,  
プリンタ装置 (PC-PR 201 系)

その他の装置：数値演算プロセッサ,  
ハードディスク, RAM ディスク等

### 2・2 GC/MS 装置

GC/MS 本体：日本電子 JMS-DX 303

データ処理装置：JMS-DA 5100

### 2・3 ソフトウェアの開発環境と動作 OS

OS：MS-DOS (Ver 2.11 以上)

使用言語：Pro FORTRAN-77, (Prospero, Software 社), Pro-Graph (センチュリリサーチセンタ株)

## 3. システムの基本設計

筆者らは本システムを作成する以前に図1に示すスーパーミニコンピュータを用いたマススペクトルデータ処理システム<sup>9-14)</sup>を完成させ、未知物質の検索、データベースシステムの構築、国立環境研究所等とのデータ交換を実施してきた。また、日本電子や島津製のGC/MS装置からのデータ転送、ミニコン～パソコン間のデータ転送等の基本技術を確認した。「MSPLOT」の開発においてはミニコンシステムで蓄積した技術を基本にシステムを設計した。その概要を下記に示す。

### 3・1 ソフトウェアの記述言語

\* Development of Mass Spectra Data Processing System by Personal Computer

\*\* Katashi KENMOTSU, Junko ODA, Yasuo OGINO, Tadashige MORI (岡山県環境保健センター) Okayama Prefectural Institute for Environmental Science and Public Health

## スーパーミニコン

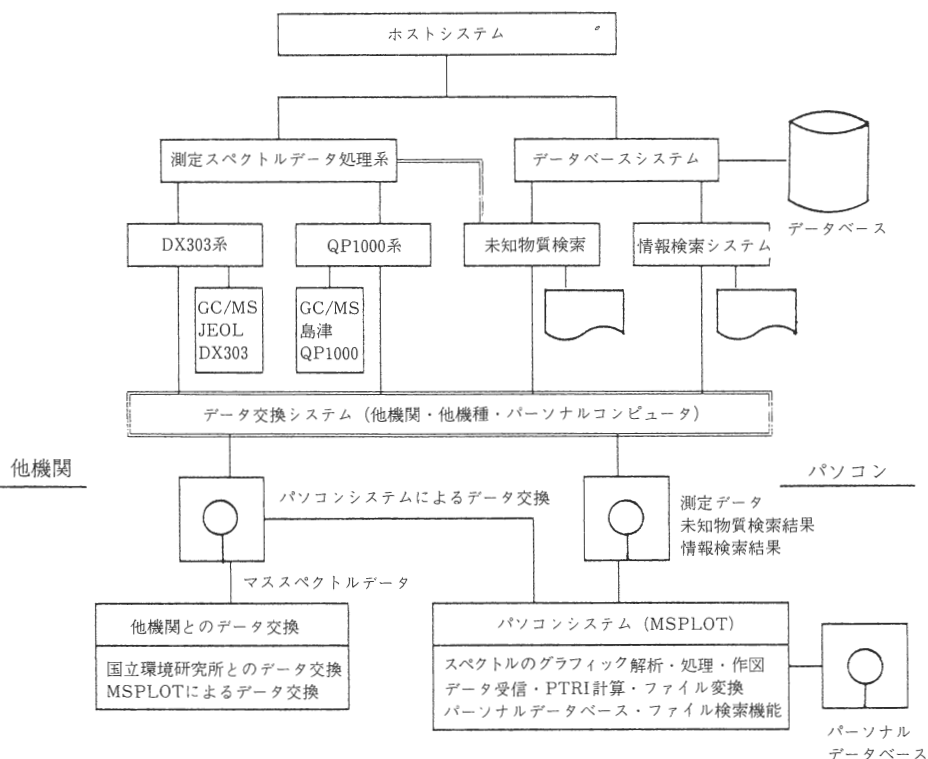


図1 岡山県環境保健センターGC/MS情報解析管理システムの概要

プログラムはメインシステムである「MSPLOTT」、RS-232Cデータ受信プログラム「MSRECV」及び精密分子量計算ユーティリティ「MW」から構成されている（全体で約12,000行）。プログラムの作成においては、現在主流のMS-DOSとPC-9801に依存しないよう留意した。すなわち、プログラムはFORTRAN 77と国際標準（ISO/ANSI規格）のグラフィックシステムであるGKS（Graphical Kernel System）を用いて記述し、MS-DOSに依存する部分は数個のモジュールに集約した。このためPC-9800シリーズ以外の機種（富士通FMR、IBM社PSシリーズ）、ワークステーション（WS）及び汎用コンピュータに対する移植性が良好なプログラムとなっている。

### 3・2 操作方式と自動処理

パソコンで稼働しているアプリケーションプログラムの多くは階層的メニュー方式を採用している。しかし、1つのメニューに表示可能な機能の数が物理的に制限されるために、複雑な操作を必要とする場合には、メニュー間を複雑に行きさししなければならない欠点を持つ。一方、「MSPLOTT」はユーザに多様なデータ処理機能を提供し、実験的な試行錯誤によってデー

タ処理の効果を確認し、最終的に1つのデータ処理機能を実現することを目的としている。このため「MSPLOTT」では、MS-DOSのユーティリティや日本電子のデータ処理システムで採用されているコマンド方式を採用した。この方式はメニューに比較して迅速な操作が可能であり、また、コマンドを組み合わせることによってユーザが必要とするデータ処理機能を容易に実現できる長所を持つ。

「MSPLOTT」のコマンドは図2に示すコマンドに区分される。マルチコマンドは一連の処理をキーボードより一度に入力して処理する場合に用い、マクロコマンドは繰り返し行う作業手順をマクロ化して一括処理する場合に用いる。入力されたコマンドは図3に示す専用のコマンドインタプリタによって解釈され、コマンドによって指定された処理機能が実行される。

一方マスのスペクトルのデータ処理では、ルーチン化が可能な定型処理が数多く存在する。このため「MSPLOTT」では自動処理機能を実現した。自動処理はコマンドファイルとして実現しており、MS-DOSのバッチファイルに類似した動作を行う。コマンドファイルはテキストエディタを用いて記述し、メッ

ページの表示 (PRINT 文), 条件分岐文 (IF, GOTO), 変数名, サブルーチン等の BASIC に類似した構文で記述できる方式とした。また, 使用頻度が高いと考えられる定型処理については, 階層的メニュー方式を用いたコマンドファイルを作成し, GC/MS 本

単一コマンド	コマンド名 (メモリ番号, 引数) 例 IPS 3, "B:TEST.DAT"
マルチコマンド	単一コマンド/単一コマンド/単一コマンド 例 IPB/ST2/DS1, 350
マクロコマンド	マクロコマンド名 (内容はマルチコマンド) 例 @MC20 @MC20の内容は IPB/@MC3/DS
パラメータ置換	置換パラメータ名 (内容は任意の文字列) 例 IPS 0, "%10TEST.DAT" %%10の内容は E:%%5 ¥WK ¥
コマンドファイル	ファイルからプログラムを実行 簡易プログラム機能を持つ PAUSE, WAIT, レム文, ブレーク等の機能

図2 MSPLOTのコマンド体系と機能

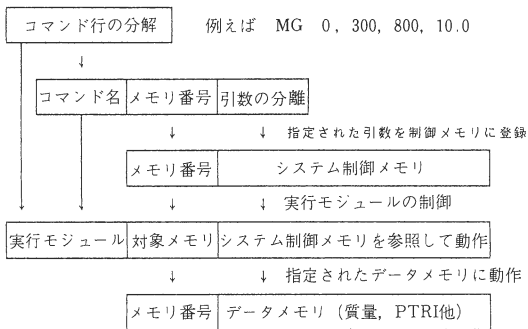


図3 コマンドインタプリタの動作とコマンドの実行

体からのデータの受信, 自動印刷, ファイル変換, データベースの検索・編集等をユーザが簡単に実行できるようにした (図4)。ユーザが必要とする機能は「MSPLOT」の機能別に細分化された138個のコマンドを組み合わせて実現することが可能であり, まったくコマンド方式を意識させない処理システムを作成することもできる。

3.3 画面, メモリ及びファイルの内部構造

「MSPLOT」では多様なデータ処理機能を実現する目的で, 描画部, データ処理部, ファイル入出力部等を独立して作成した。各処理部は6個の内部メモリを介して結合されているが, 内部メモリは, さらに, 質量データ, 強度補正データ, PTRI 計算用基礎データ, マーク情報等に区分され, 互いに独立している (図5)。データの処理は指定されたメモリに対してのみ実行され, 描画面 (最大3画面) のメモリ割当も任意に設定できる。また, 「MSPLOT」で入出力される8種類のファイルは各メモリに独立して接続され, システム全体で最大90 (MS-DOS では最大15) までのファイルを同時に接続することができる (図6)。

3.4 描画機能と出力装置

描画部はマススペクトル, PTRI 計算用基礎データ及びマススペクトル強度補正データの3種を描画できる構造とした。描画面画数は最大3段までとし, マススペクトルでは主要ピークの質量表示を行った。

描画した画面には倍角, 下付き半角文字等を使用し, 任意の文字列を記入できるようにしたため, フラグメンテーションの解析結果を表示できる (図7)。描画に際しては, ユーザが描画色, 描画サイズ等を任意

メインメニュー [MSPLOT CMD]	実行コマンド名
1 : MSRECVを用いたマススペクトルの受信 (汎用タイプ)	[MSRECV. CMD]
2 : MSRECVを用いたマススペクトルの受信 (PTRI無)	[JEOL CMD]
3 : MSRECVを用いたマススペクトルの受信 (PTRI付)	[JEOL2 . CMD]
4 : 端末エミュレータ (CADTERM) 受信ファイル等の形式変換	[FILCVT . CMD]
5 : マススペクトルの自動描画 (画面・プリンタ・プロッタ)	[PRINTF . CMD]
6 : ファイルデータの概要リスト (画面・プリンタ)	[LISTFL . CMD]
7 : 検索モードの設定と検索	[SRCSET. CMD]
8 : データベース情報 (化学名, スペクトル) の入力・編集	[NAMEST CMD]
9 : PTRI (リテンションインデックス) 計算用基礎データの入力・編集	[PTRIST . CMD]
10 : グラフ画面へのタイトル (マーク文字) の記入	[TITLE . CMD]
11 : ユーザ拡張用 その1 (現在:MSPLOTの紹介)	[DEMO . CMD]
12 : ユーザ拡張用 その2	[ . CMD]
S : 最初の環境設定 (本メニューを初めて使用する場合のみ)	[SETUP . CMD]
M : MSPLOTコマンドの実行	
X : MSP>プロンプトへの復帰	

処理番号を指定してください

```
Replace [20] {/R=MSP>1/I=Iignorel/M[Com]=DOS} ?
```

図4 コマンドファイルを用いて作成した階層型メニュー画面

に設定することができる。印刷機能はプロッタとプリンタが使用できるようにし、プロッタについてはHP

社 (HP-GL)、ローランド社及びグラフテック社系に対応させた。

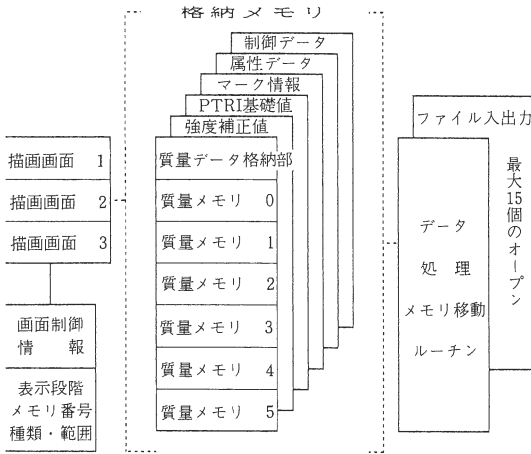


図5 MSPLOTの画面及びメモリ構造

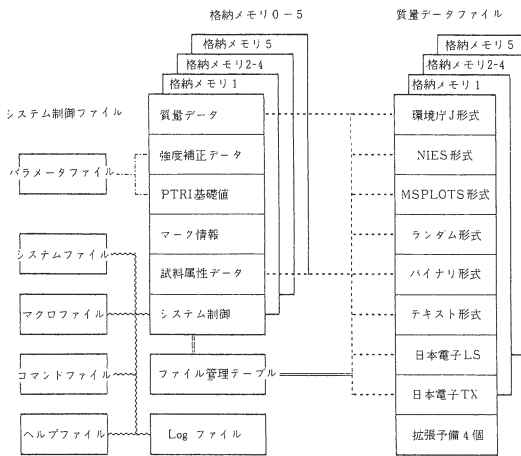


図6 MSPLOTのファイル管理構造

#### 4. データ処理機能の概要

「MSPLIT」の持つ主要なデータ処理機能について述べる。

##### 4.1 マススペクトルの自動受信

マススペクトルは最大1000ピークにも達することがあり、「MSPLIT」にキーボードからデータを入力することは事実上不可能である。このためGC/MS本体とパソコンをRS-232C回線を用いて接続・受信する方式を開発し、マススペクトルデータの自動入力を実現した。

データ転送の方式として図8に示すパソコンを仮想プロッタとして使用する方法と市販の端末エミュレータソフト (CADTERM等) を使用する2方式を開発した。前者は、プロッタに出力されるマスターブルリストを専用のデータ受信プログラム「MSRECV」を用いて受信し、このデータを「MSPLIT」に取り込む方式である。後者の方法は端末エミュレータの画面に表示されるデータをパソコンのディスクに格納する方式であるが、市販のエミュレータソフトを必要とする。

なお前者の方法では、マススペクトルデータ以外にもプロッタに出力されるすべての文字型データの自動受信ができるため、GC/MSの定量演算結果 (MFデータ) を受信して市販の表計算ソフト (LOTUS 1, 2, 3等) を用いて解析・描画する体制も整えた。

##### 4.2 PTRIの自動計算

PTRIの計算は直鎖脂肪族炭化水素のリテンションタイムを用いて内挿法で行う<sup>15)</sup>が、かなり煩雑な計算を要する。また、計算したPTRI値のデータベースの登録は、コンピュータに再入力する煩雑さがあり、こ

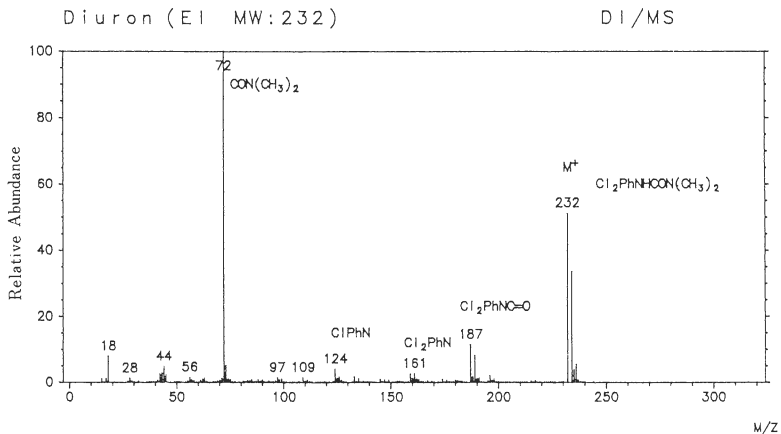


図7 タイトル記入機能を用いたフラグメンテーションの表示例

れが PTRI 付きデータベースの蓄積を阻害している一因となっていると考えられる。このため「MSPLOT」では、予め入力した PTRI 計算用基礎データと GC/MS 装置から受信するマススペクトルデータに含まれるリテンションタイムまたはスキャン番号を用いて PTRI 値を自動計算し、マススペクトルとともにファイルに保存する方式とした (図 9)。

### 4・3 マススペクトルの補正機能

近年、GC/MS 分析の需要の増加とともに、四重極

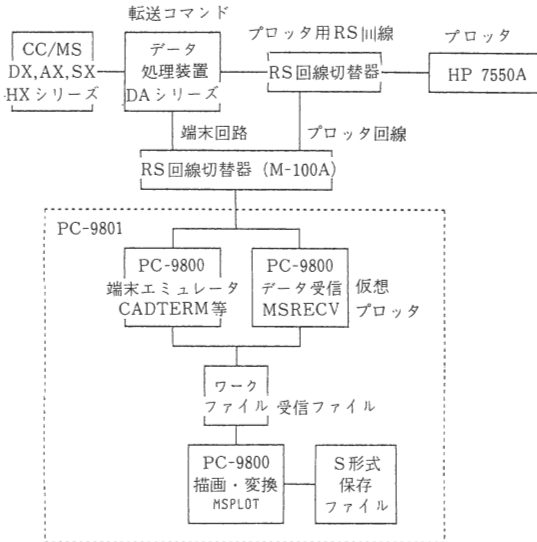


図 8 GC/MS 装置からのマススペクトルの自動受信

型 MS、イオンラップ型 MS 等の比較的安価な GC/MS 装置が急速に普及している。また、磁場型の MS についても、高分解能対応 (二重収束型) の機種や高感度検出器を有する装置が普及しているが、これらの装置で得られるマススペクトルは従来の単収束磁場型 MS のスペクトルとはスペクトルパターンが異なる場合がある<sup>14,16)</sup>。しかし、未知物質検索で使用されているデータベースはその大部分が単収束磁場型 MS で測定され、パターンが異なるために十分な検索結果が得られない。「MSPLOT」では、検索性能を向上させる目的でスペクトルパターンの自動補正機能を実現した。補正は補正係数を用いた質量強度補正法を考案し、係数は Perfluorokerosene (PFK) 等の広い質量範囲のスペクトルを持つ物質から自動的に計算させる

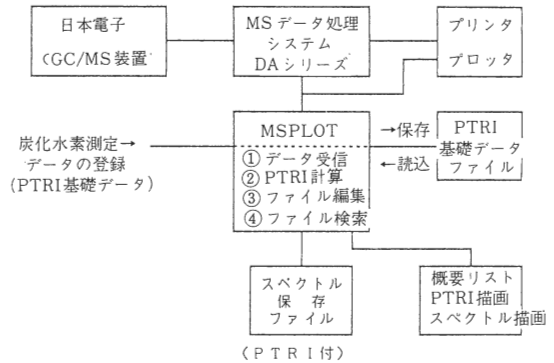


図 9 PTRI の自動計算

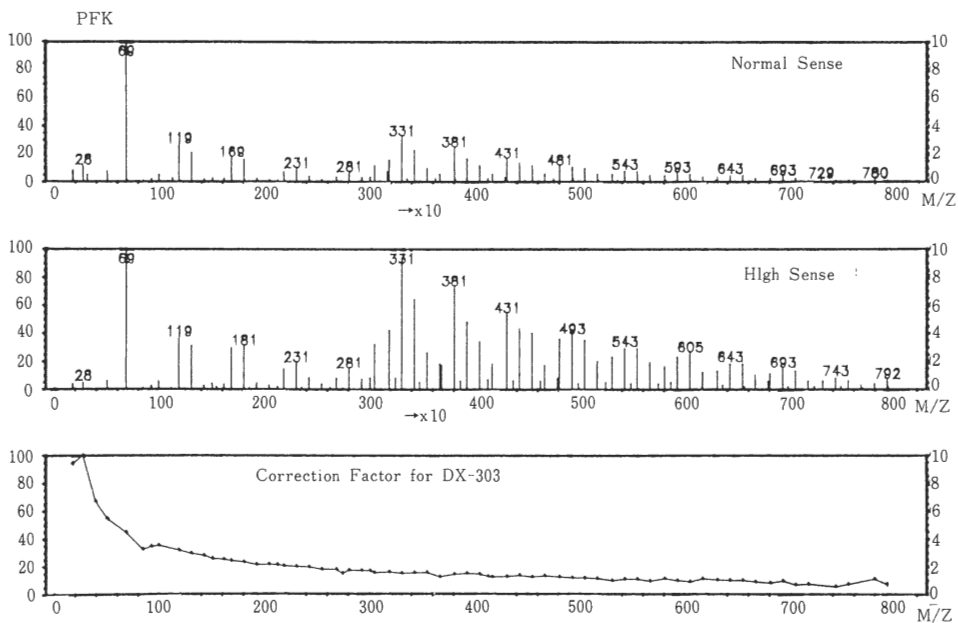


図 10 PFK 測定データにおける高感度検出器の効果と補正曲線の自動計算例

方式を開発した(図10)。

#### 4・4 ファイル入出力と変換機能

ファイルの入出力はJ形式、NIES形式、S形式、ランダム形式、バイナリ形式、テキスト形式、日本電子LS及びTXの8種類をサポートした。

J形式ファイルは環境庁保健調査室が昭和63年度より実施している「GC/MS環境中化学物質検索データベース検討調査」(以下、GC/MS検索調査と記す)<sup>17)</sup>で採用しているファイル形式であり、多くのデータベース情報が格納可能である。NIES形式は国立環境研究所のマススペクトル検索システムのファイル形式であり、国立環境研究所とのデータ交換を目的にサポートした。S形式は「MSPLOT」のメインテキストファイル形式であり、多量データの保存に適するとともに、国立環境研究所が蓄積したデータベースの配布用フォーマットとして採用された。ランダム形式は「MSPLOT」上でデータベースを構築する際に用いる形式であり、柔軟な検索処理が可能である。バイナリ形式は描画イメージのデータの保存に適し、テキスト形式は「MSPLOT」が直接サポートしないGC/MS装置のスペクトル、文献データなどを入力するためのファイルである。日本電子LS及びTX形式は日本電子のデータ処理システムから出力されるマススペクトルデータのファイル形式であり、マススペクトルの自動受信に用いる。

「MSPLOT」ではこれらのファイルの同時接続を可能にしたため、機種異なるGC/MS装置のデータ比較や既存のデータベースからのデータ入力を極めて容易にした。また、ファイル形式の相互変換をサポートしているため、測定データの他機関への送付や、他機関の蓄積したデータベースの利用が可能で、さらに、パソコン通信を利用した迅速なデータ交換もできる。

#### 4・5 データベース及び検索機能

ファイルには化学名(最大380文字)、化学式、分子量、CAS番号、環境庁化学物質プライオリティリスト番号、GC測定条件(カラム名、昇温条件等)、PTRI、MS測定条件等のデータベース情報を保存できる構造とした。

情報検索はこれらの情報とベースピーク、特定イオンの強度値、最大質量ピーク値等の28項目について検索キーを指定して行う方式とした。検索キーは文字列と数値項目の両者を採用し、複合検索が可能な方式とした。文字列項目では部分文字列で検索を行い、たとえば、化学名にMethylを指定した検索では、Methylを有するすべての物質を検索できる。数値項目では検索キーに範囲を指定した検索が行える。これらの検索

機能を利用すると、日常業務で測定したマススペクトルや他機関から入手したデータを用いて、独自のデータベースを構築して利用できるため、分析に必要な情報を迅速に入手できる。

#### 4・6 その他のデータ処理・解析機能

「MSPLOT」は上記の機能の外にマススペクトルの圧縮(強度値順、最低強度、区間最強ピーク抽出、PBM法<sup>1~2)</sup>、BIEMANN法<sup>3)</sup>等)、編集(削除・追加)、部分拡大、合成、減算等の機能を有する。これらのデータ処理機能はGC/MS付属のデータ処理システムではまったくサポートしていない機能であり、マススペクトルの解析において重要な解析手段となる。さらに、付属ユーティリティの「MW」では、高分解能MFで必要となる精密分子量の計算を可能にした。

## 5. ま と め

従来のマススペクトルデータ処理はGC/MSに付属した専用データ処理装置のみで可能であったため、ユーザが必要とする機能が不足していても機能の追加・変更が行えなかった。また、GC/MS装置が更新された場合には、旧機種で独自に蓄積した貴重なデータベースが利用できなくなったり、さらに、複数のGC/MSを使用している場合には、各機種で独自のデータ処理が行われるために、測定データの比較ができない等の不便があった。

開発した「MSPLOT」はパソコン上で動作するため、GC/MS装置に依存しないデータ処理が可能である。また、作成したデータはパソコン上で動作する豊富なソフトウェアで処理でき、さらに、ユーザが独自のプログラムを作成して「MSPLOT」の機能を補完できる利点も有する。最近では、ノート型パソコン等の安価で高機能なパソコン及びパソコンネットの普及等が急速に進展しており、本システムの応用範囲はさらに広がって行くものと考えられる。

環境中の有害化学物質の分析において、マススペクトルデータベースは必須の情報源となっている。このため、環境庁は「GC/MS検索調査」において化学物質プライオリティリスト収載1,145物質のPTRI付きデータベースの収集調査<sup>17)</sup>を行い、国立環境研究所等も独自のデータベースの収集・構築<sup>18)</sup>を行っている。データの交換を円滑に進めるためには、交換に用いるデータフォーマットを統一する必要があるが、「GC/MS検索調査」では、「MSPLOT」のJ形式フォーマットを共通フォーマットとして採用し、国立環境研究所でもS形式ファイルによるデータ交換を検討するなど、これらの調査・研究において

「MSPLIT」は主要なデータ処理・解析ソフトとして使用されている。

データベースの整備には多大な労力と時間を必要とするため、データベースの整備は1機関の努力のみでは達成できない。これを解決するためには多くの機関が協力して、データベースの蓄積・交換を図っていく必要があると考える。このためには、ファイルフォーマットの統一と作成したデータベースを利用できるソフトウェアの開発を進めていく必要があり、今回開発した「MSPLIT」がいくらかでも役立てれば幸いと考える。

## 謝 辞

本システムの作成に関して、国立環境研究所とのデータ交換に関して多大なご援助をいただいた国立環境研究所 植弘崇嗣、伊藤裕康、安原昭夫、溝口次夫の各氏に深謝します。

また環境庁の「GC/MS 環境中化学物質検索データベース検討調査」において、ファイルフォーマットの統一に関してご協力いただいた環境庁保健調査室及び調査参加各機関（大阪市立環境科学研究所、川崎市公害研究所、北九州市環境衛生研究所、兵庫県公害研究所、大阪府公害監視センター、新潟県衛生公害研究所）の皆様には謝意を表します。

## 一引用文献一

- 1) McLafferty, F., R. H. Hertel and R. D. Villwock: Probability based matching of mass spectra. Rapid identification of specific compounds in mixtures. *Org Mass Spectrom.*, 9, pp. 690-702, 1974.
- 2) Pesyna, G. M., R. Venkataraghavan, H. E. Dayringer and F. W. McLafferty: Probability based matching system using a large collection of reference mass spectra. *Anal. Chem.*, 48, pp. 1362-1368, 1976.
- 3) H. S. Hertz, R. A. Hites, K. Biemann: Identification of mass spectra by computer searching a file of known spectra. *Anal. Chem.*, 43, pp. 681-691 (1971)
- 4) 加藤敬香他: 化学物質のGC-MS検索システムに関する研究, 日本公衆衛生協会, 1979.
- 5) 加藤敬香他: 質量スペクトル自動検索システムに関する研究, 大阪市環境化学研究所年報, No. 46, pp. 91-97, 1981.
- 6) 溝口次夫他: 化合物環境データベース・検索システムに関する研究, 国立公害研究所, 1983.
- 7) 溝口次夫他: 化合物環境データベース・検索システムに関するプログラム設計, 国立公害研究所, 1984.
- 8) 溝口次夫他: (GC/MS スペクトル検索システムに関する研究, 国立公害研究所研究報告, 1986.
- 9) 剣持堅志他: 岡山県環境保健センター GC/MS 情報解析管理システムの開発 (I), 岡山県環境保健センター年報, No. 7, pp. 163-173, 1983.
- 10) 剣持堅志他: 岡山県環境保健センター GC/MS 情報解析管理システムの開発 (II), 岡山県環境保健センター年報, No. 8, pp. 189-197, 1984.
- 11) 剣持堅志他: 岡山県環境保健センター GC/MS 情報解析管理システムの開発 (III), 岡山県環境保健センター年報, No. 9, pp. 183-188, 1985.
- 12) 剣持堅志他: 岡山県環境保健センター GC/MS 情報解析管理システムの開発 (IV), 岡山県環境保健センター年報, No. 10, pp. 114-121, 1986.
- 13) 剣持堅志他: 岡山県環境保健センター GC/MS 情報解析管理システムの開発 (V), 岡山県環境保健センター年報, No. 11, pp. 89-96, 1987.
- 14) 剣持堅志他: 岡山県環境保健センター GC/MS 情報解析管理システムの開発 (VI), 岡山県環境保健センター年報, No. 12, pp. 106-112, 1988.
- 15) 環境庁保健調査室編: GC/MS を用いた環境中の化学物質検索マニュアル (案), pp. 101-110, 1984.
- 16) 小田淳子, 剣持堅志他: マススペクトルの機種と未知物質検索に与える影響, 全国公害研会誌, Vol. 7, No. 4, pp. 23-27, 1989.
- 17) 環境庁保健調査室編: 化学物質と環境, pp. 237-243, 1989.
- 18) 溝口次夫, 安原昭夫, 伊藤裕康, 新藤純子, 植弘崇嗣: 環境分析のためのマススペクトルデータベース, 国立公害研究所 (1990)