

Title	GC/MS/COMによる環境試料中の化学物質の自動探索システムに関する研究
Author(s)	宍戸, 純
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/34928
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・（本籍）	し 穴	と 戸	じゆん 純
学位の種類	薬	学	博 士
学位記番号	第	6 5 9 1	号
学位授与の日付	昭和 59 年 8 月 6 日		
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当		
学位論文題目	GC/MS/COMによる環境試料中の化学物質の自動探索システム に関する研究		
論文審査委員	(主査) 教 授 近藤 雅臣		
	(副査) 教 授 鎌田 皎 教 授 岩田平太郎 教 授 青沼 繁		

論 文 内 容 の 要 旨

ガスクロマト装置直結の質量分析装置をコンピュータで制御するGaschromatography/Mass spectrometry/Computerシステム (GC/MS/COM) は、不特定多数の未知物質を含む試料を能率よく探索する方法として注目されている。本研究はGC/MS/COMによる環境試料中の化学物質の実用的な探索システムを開発するために、質量スペクトルの検索法と、検索に堪え得る質量スペクトルを得るための測定法について検討したものである。

まず、質量スペクトル検索システムについては、本研究に適する方法としてProbability Based Matching (PBM) を選び、これに改良を加えた。すなわち、PBM法では、質量スペクトルを構成する個々のピークに、その出現確率に基づく“特異度”を割り当て、試料及び参照両スペクトルにおける一致ピークの特異度の合計をもって、その参照スペクトルの信頼度 (K 値) とするが、更に、ピークの欠落確率を考慮した F 値を導入し、かつ、検索指標として、K 値と共に相対的信頼度 (K%) を併用することとした。

この改良PBM法による検索試験では、殆んどの場合において、正しい該当物質の検索指標の値は改善され、かつ、K 値か K% のいずれかで最高値をとることが示された。

次に、質量スペクトルの測定法であるが、環境試料のGC/MS測定の際、Total Ion Chromatogram (TIC) 上で、混合ピークや巾広いバックグラウンドのためにスペクトル測定が困難になることがある。この問題を自動的に処理し良質な質量スペクトルを得るために 3 次元マスクロマトグラフィー (TDMC) を開発した。TDMCは、与えられた質量域を連続的に走査し、(走査No, 質量数, ピーク強度) の 3 次元マトリックスを求め、これからピーク頂点のもののみを抽出し、これらのピークで各走査毎の質量ス

ベクトルを再構成する方法である。

既知物質を添加混合した試料についてTDMCによる測定を行なった結果では、TDMCによるクロマトグラムはTICによるものに比べてピークの分離がよく、またTICで高いバックグラウンドに埋没したピークをも分離することが示され、更に、TDMCで得られたピークについて、その質量スペクトルを改良PBM法で検索した結果、良好な検索指標を以てそれらのピークが正しい該当物質であることが示された。

次に、改良PBM法で満足な検索結果が得られないときの補強策として、質量スペクトルの解析的意味を含む検索法であるSelf-Training Interpretive and Retrieval System (STIRS)を導入し、TDMC、改良PBM及びSTIRSをもって自動検索システムを構成し、これを環境試料に適用した。すなわち、環境試料としては工場排水及び雨水を定法に従って処理したものをを用い、これをGC/MS/COMに注入し、TDMC/改良PBM/STIRSシステムによる探索を行なった。

その結果は、TIC上では重なり合ったピークやショルダーピークがTDMCによって独立ピークとして分離され、また、雨水試料のTICにしばしばみられる広いバックグラウンドがTDMCによって消去された。そして、これらのTDMC処理で得られた主なピークに関する質量スペクトルの検索では、多くのピークについて、高い信頼度をもって正しい物質を推定することができた。

以上のように、GC/MS測定法については、マスキロマトグラフィーの技法を拡張してTDMCを開発したが、この方法は、環境試料をGC/MSで測定する際にしばしば観測される未分離ピークや巾広いバックグラウンドを自動的に処理し、また、バックグラウンド中に埋没したピークを検出し、その質量スペクトルを純化するのに有効である。それに続く質量スペクトルの検索では、改良PBM法にSTIRSを補強した検索システムが実用的に高い検索能力を示すことが認められた。

論文の審査結果の要旨

環境中の化学物質調査に利用する立場からGC/MS測定法および質量スペクトル検索法について研究し、GC/MS測定法についてはマスキロマトグラフィーの技法を拡張して3次元クロマトグラフィーを開発した。この方法により未分離のピーク、巾広いバックグラウンドを自動的に処理し、また、バックグラウンド中に埋没しているピークを簡単に検出し、その質量スペクトルを自動的に純化することを可能とした。質量スペクトルの検索方法ではPBM法の改良法を確立し、その実用的な検索効率を高めることに成功した。更にこれに加うるSTIRS法を実行することにより検索システムの実用的な性能を向上させ、結果の信頼性を増大させることに成功した。これらの研究成果は分析化学上の問題のみならず環境衛生の実際にも貢献する業績として薬学博士を授与するに値するものと判定した。