特集：においの分析

COMMENTARY

香気成分と質量分析

Analysis of Aroma Components and Mass Spectrometry

矢口善博

Yoshihiro YAGUCHI

高砂香料工業株式会社研究開発本部 *Corporate Research & Development Division, Takasago International Corporation*

(Received December 4, 2017; Accepted December 11, 2017)

1. はじめに

私たちの身の回りには多くの香りがあります。オレンジやイチゴ、パッションフルーツといった果実の瑞々しい香り、焼き菓子は甘くて香ばしい香り、バラの優雅な香り、また、賦香品ではシャンプーやオーデコロンは華やかな香り、香りは私たちの生活に密着し気持ちを豊かにしてくれます。これらの香りはヒトがその嗅覚で感じ取っていますが、香りの本体は香質や香気強度の異なる数百から千にも及ぶ有機化合物からなっています。香料会社では分析者がこれら成分を明らかにし、パフューマーやフレーバリストといった調香師がその情報をもとに創香し調合します。香気成分の分析は質量分析法、特にガスクロマトグラフィー質量分析法 (GC/MS) の登場以降それが不動の地位を占めています。本稿では香気成分物質の分析と質量分析という観点からいくつかのトピックスを紹介していきます。

2. 香りの分子

香りを構成する化合物は分子量300程度までの比較的小さな有機分子です。構成元素は主に炭素 (C)、水素 (H)、酸素 (O)、窒素 (N)、硫黄 (S)、塩素 (Cl) などからなります。多くのものは脂溶性のオイル状であり水には溶解しにくいのが特徴です。また、適度な揮発性・拡散性を持ち、容易に空中に漂うのでヒトが鼻で香気成分物質を捕え香りとして認知します。台所で調理している食事の香りを別の部屋で嗅いで今日の献立がわかったり、何軒も先の焙煎コーヒー店の香りを感じるのもこれら分子が空中を漂って私たちの鼻に到達するためです。これらの香気成分は図1に示すようにその炭素骨格や酸化様式により実にバラエティ豊かな種類を有します。テルペン類は植物の二次代謝産物として知られ、多種多様な化合物群により多種多様な香気を提供してくれます。ポリケチドやアミノ酸を由来と

する芳香族化合物類はバラの香りを有する2-phenylethanolやシナモン用香気を有する cinnamaldehyde などが、また、糖類の分解物であるフラン、ピラン類では4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)-furanone (商品名: furaneol) や maltol といった甘い香りを有する化合物が見られます。脂質を由来とする直鎖脂肪族アルコール、アルデヒド、酸、エステルなどはさまざまな果実中に見られます。一般に何ら官能基を持たない炭化水素は特徴的な香質を持たず、二重結合やアルコール、カルボニル、酸、エステルといった酸素官能基が存在すると特徴的な香質を有するようになります。ピラジン類やチオール、スルフィド類といった窒素や硫黄が分子内に含まれる化合物はスープやシチューといった肉や野菜の調理食品の香りでは欠かすことのできない非常に重要なプレーヤーです。しかしながら、それら化合物の濃度が高いと獣臭や腐敗・糞尿臭といった特徴が表れてきます。さらには、化合物の幾何異性や位置異性、鏡像異性によって香りの質が異なることがあります^{1)~3)}。

これら化合物にはそれぞれの香り存在を認識できる最低濃度 (匂い閾値) が存在します。表1に示すようにこの閾値は化合物ごとに異なる値を持ち⁴⁾、極めて低濃度で認識できる化合物もあれば、ある程度高い濃度がないと認識できない化合物があります。

3. 香りを分析すること

われわれの研究テーマの一つに「香気成分分析」があります。これまでに旬の果物の香り、さまざまな食品の香り、さらには小笠原諸島や礼文島といった離島の希少な花の香り^{5), 6)}をターゲットに成分分析を実施し、香料を調香するための情報として分析結果を蓄積してきました。「香りの成分を分析する」とはおおまかに次の三つのステップを実施します。まず、香りを捕まえること。次いで捕まえた香りの成分を機器分析 (GC/MS など) に供すること。最後に得られたデータを解析し含まれる成分とその量を明らかにすることです。香りを捕集する技術もさまざまな種

図1. 香気成分物質の例.

表1. 香気成分物質の匂い閾値（空気中）の例⁴⁾

化合物	閾値 (ppb)
Ethanol	520
Acetaldehyde	1.5
Acetic acid	6
α -Pinene	18
Limonene	38
Skatol	0.0056
Butanethiol	0.0028

類があり目的や許された時間・コストなどにより選択します。一般的には空気中を漂う香気成分を捕集するヘッドスペース捕集法、対象物中の香気成分を有機溶媒や捕集剤等を用いて抽出する方法、または蒸留して揮発成分を得る方法、さらにはこれら手法を適宜組み合わせた手法が用いられます。詳細については紙面の関係から別の機会に譲ることとします。

GC/MSで成分分析を行うと生花の香りでは数十種類といった比較的単純な組成であることがあります。一方でコーヒーや調理食品などの香りは組成が多く、数百から千にも及ぶ香気成分で成り立っているとの報告があります⁷⁾。上述したように個々の成分は個々に匂い閾値を持っており、極めて低い匂い閾値を持つ成分は痕跡量しか存在しなくても香り全体に影響を及ぼす場合があります。したがって、ある成分の量が多いこととその成分が全体の香りにとって重要であるかどうかは実はあまり関係がありません。このような痕跡量の重要な成分を検出し同定できるかどうかは質量分析装置の感度が勝負となります。

さて、表題に掲げました「香りを分析する」とはどのようなことでしょうか。「香り」とはわれわれヒトが感じる感覚により引き起こされるものであり、感じて初めて「香り」と言えます。したがって「香りを分析する」とはヒトがその香りをどのように感じるかを精査しなければならないということになります。質量分析装置を用いた香気成分の定性・定量分析を行うだけでなく、香りの質や強度を評価す

る「官能評価」のアプローチが非常に重要となります。香料会社では香りがどのような「要素」から成り立っているかを調べます。例えば、「甘い」「酸っぱい」「フルーツのような」「薬品的」「焦げ臭」などの香りの要素の有無とそれぞれの要素の強弱などです。このような評価も含めて「香りを分析する」ということになります。またこれとは別に、個々人に主観的な「好き・嫌い」があります。同じ香りを嗅いでもそれを受け入れられるかどうかは個々人の嗜好によりますので香りの開発においては非常に難しい課題となっています。

4. ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）を用いた香気成分分析

さて、香気成分分析を行うには一般的にGC装置を用います。上述しましたように香気成分は、1) 分子量が300程度までで適度な揮発性を有すること、2) 多くは脂溶性（油性）であること、3) 数百の成分からなる混合物であること、この三つの特徴から分離段をGCとすることが最も効果的です。逆にGC装置とはこのような特徴を持つ成分の分析に適していると言えます。

4.1 ガスクロマトグラフィー（GC）

ガスクロマトグラフィー（気-液クロマトグラフィー）は1952年JamesとMartinにより創始された⁸⁾と言われていました。その後間もなくParkin-Elmer社やCarlo Erba社、日本の(株)島津製作所によりGC装置が市販されました。弊社でも1959年にはすでに(株)島津製作所製GC-1Aが導入されて（写真1）おり⁹⁾、1960年に*l*-mentholの異性化反応における各種異性体生成比をGC装置にて確認したと報告しています¹⁰⁾。当時の分離カラムは内径数mm、長さ4 m程度の充填カラムが主流でありました。これを用いた香気成分の分析研究は大学研究機関、香料会社などで一気に花開きました。

その後Golayカラムと呼ばれる内径の細い開管キャピラリーカラムの登場を経て、1980年代以降光ファイバーの

写真1. 高砂香料工業(株)に導入されたガスクロマトグラフ GC-1A (1959年)。

製造技術を利用したフューズドシリカキャピラリーカラムが登場しました。これによりカラム内径の細径化が進みメートル当たり5,000段を超える理論段数により高分離または分析時間を短縮できるなど大きな恩恵がありました。また、カラム内面の不活性化やcross-linkと呼ばれる化学結合による液相の架橋処理技術が進み安定したデータを取得できるようになりました。

GCカラムの内面コーティングに用いられる液相は分析対象物の極性に合わせ無極性のpolydimethylsiloxane (PDMS)から強極性のpolyethylene glycol (WAX)やそのテレフタル酸誘導体などまでさまざまな極性度の液相を持つカラムが販売されています。香気成分分析では内径0.25 mm程度、長さ30~60 m、液相は無極性の100%-PDMSや微極性の5%-phenyl/95%-PDMSまたは強極性WAXのカラムを単独または併用します。このような条件下での香料のGC分析はおおよそ1時間程度を要します。Mondelloらはメートル当たり20,000段にも及ぶ非常に内径の細い0.05 mmのキャピラリーカラムを用いて精油成分のGC分析を90秒で完了し、通常のGC分析と比較すると30倍以上高速化を達成したと報告しています¹¹⁾。

香気成分分析で用いられるGCの検出器にもさまざまな種類があります。FID (水素炎イオン化検出器)、TCD (熱電導度検出器)、FPD (炎光光度検出器)、NPD (窒素リン検出器)、MS (質量分析計)などが使われます。FIDは多くの有機化合物を検出できるため汎用的用途で用いられます。しかし、水や高度に酸化された化合物は検出できません。また検出器応答の直線性が広い濃度域で確保されるのでピークエリア値の比較でもおおよその量の論議をすることができます。TCDは水を検出できるのが特徴です。香料に使用される溶剤である水やアルコール類の確認をする場合などに使用されます。FPD、NPDは香気成分として一般に匂い閾値が非常に低いことからごく微量でも香気全体に影響を与える含窒素、含硫黄化合物を高感度に検出できます。このような香質に大きな影響を与える化合物群を選択的に検出できることは香気成分分析を実施するうえで非常に有用です。香気成分の分析ではさまざまなGCの検出器

写真2. GC-O実験の様子 (筆者)。

を用いて分析を行います。上述したこれらの検出器で得られる情報は「保持時間 (保持指標)」と「強度」のみであり、分離された個々のピークがどのような化合物なのか同定するための十分な情報は得られません。多くの成分を含有する香気成分分析にてそれぞれのピークを成分同定するためには質量分析計を用いる必要があります。一方で、香気成分分析に特有な分析法として「ヒトの鼻」を検出器として用いるGC-Olfactometry (GC-O) という方法があります。GC分離カラムの終端をスプリッターを介して分岐させ、一方をFIDなどの装置検出器へ接続しもう一方をGC装置の外部に導き、キャリアーガスとともに順次溶出する成分を自身の鼻で嗅ぐというものです (写真2)。GC分析時間中、集中して嗅ぎ、溶出してきた香質の情報を記録し続けます。非常に労力のいる作業ですが、個々の成分の香質を確認したり、分析機器の検出器では検出が困難な成分を自身の鼻で確認するなど、香料会社での研究開発では必須の装置となっています。

4.2 電子イオン化 (EI) 法による質量分析

質量分析計は、1) 試料導入部、2) イオン化部、3) 質量分離部、4) 検出部からなり、それぞれの種類の組み合わせ

によりさまざまな質量分析計が上市されています。弊社では今から約50年前となる1968年に(株)日立製作所製RMU-6L型単収束型質量分析計の導入(写真3)を皮切りに、RMU-6M型、M-80型、M-80B型、M-2000A型の単収束な

写真3. 高砂香料工業(株)のRMU-6 Lガスクロマトグラフ質量分析計 (1970年頃)。

いし二重収束型質量分析計¹²⁾を順次導入してきました。これら装置はすべて分離段にGCを接続しておりGC-MS装置として香気成分分析を実施していました。1970年代にはこれら装置を用いた分析報告が見られます^{13), 14)}。また、直接導入プローブを用いて天然物または合成香料や化学材料のEIおよびCI, SIMSイオン化によるマスペクトル測定も実施していました。80年代ぐらいまでは二重収束型の質量分析計で香気成分分析を行うのは比較的一般的であったと思われますが、装置は非常に大きいため設置には6畳ぐらいのスペースを要しました。

現在香気成分分析で用いられる一般的なデスクトップ型GC-MS装置は1980年ごろより市場に出始めました。その構成は、1) GC装置とのインターフェイス、2) 電子イオン化(EI)法、3) シングル四重極、4) エレクトロンマルチプライヤー、というのが標準的で現在でもこの構成が主流となっており、弊社でもこの構成の装置を多く導入してきました。EI法は試料に熱電子を当ててイオン化する方法で、エネルギーが大きいことから生成した分子イオンから結合開裂してフラグメントイオンを与えます。香気成分物質ではEI法により得られたマスペクトルからさまざまなフラグメントイオンが観測されます。図2にいくつかの香気成分物質のEIマスペクトルを示しました。イオン化エネ

図2. 香気成分物質のマスペクトル例。

図3. フレグランス製品に頻出する香料原料.

ルギーなどの測定条件が近しければ装置メーカー・機種を問わず観測されるフラグメントパターン（イオン (m/z) とその強度）は化合物ごとにほぼ同一となるのがEI法の最大の特徴です。このためEIマスペクトルは化合物の「指紋」として扱うことができます。この特性は香気成分分析で化合物を同定するという作業に対して非常にマッチしており、他の手法の追随を許さない理由の一つです。

4.3 データ解析

GC-MS装置でデータを取得したあとはそのデータの解析を行います。香気成分分析の場合、ノンターゲット分析であることが多く、数百にも及ぶ検出ピークすべてを同定にかかります。これは上述したように、含有量が少なくても匂い閾値が低い成分は香りの質に大きな影響を与えるためです。重要な低閾値成分を見逃さない、またはGC-Oでヒトの鼻にて確認された香りをマスペクトルデータで裏付けを取ることが求められたりします。実際の作業はトータルイオンカレント（TIC）クロマトグラムの任意の保持時間のマスペクトルを切り出し、別に準備されたマスペクトルライブラリーとの照合を行い、一致度の高いマスペクトルを候補としてピックアップします。香気成分で頻繁に検出されるテルペン類、脂肪族類はマスペクトルパターンが非常に似通ったものが多くあり誤同定してしまう恐れがあります。そのため、ライブラリーにはGC保持時間（または保持指標：retention index）の情報を持たせます。香気成分分析においてはマスペクトル一致度とGCの保持情報の2つを判断して同定します。場合によっては強極性のWAX系カラムでの分析と微極性の5%-phenyl系のカラムの両方で分析し、それぞれの同定結果を総合します。これによりピークオーバーラップにより拾いきれなかった成分や、一方のカラム液相と相性の良くない成分を他方の液相のカラムで検出するなど両者の情報を補完します。

市販のマスライブラリーには収載マスペクトル数が数十万にも及ぶNISTやWileyが有名でGC-MS装置の制御PCにもバンドルされることがあります。また、香気成分分析に特化したマスペクトルライブラリーとしてAdamsの精油成分に関するマスライブラリーやMondelloによるフレーバー／フレグランス、合成香料成分のマスライブラリー^{15), 16)}などが市販されています。しかし実際にはこれらのマスライブラリー集を入手しても同定できない成分が多くあるた

め、香料会社をはじめさまざまな研究機関で独自にマスライブラリーを編纂し、それを活用して日常の研究開発業務にあたっています。したがってこれら独自のマスライブラリーは各々の研究機関にとって最重要知的財産の一つであると言えます。

弊社では1980年代に利用していた日立製作所M-80/002Bガスクロマトグラフ質量分析システムにて、オートサンプラーによる測定からデータ処理システムによるピーク検出、独自に編纂したマスライブラリーを用いたマスペクトル検索、およびその結果出力までを全自動化したシステムを構築しました。その後、1990年に導入したM-2000A/D-2500システムでは日立製作所と弊社にて「PC-LANシステム」を共同開発しました¹⁷⁾。従来、装置制御のコンピューターのみでデータ取得から処理まですべて行っていましたが、メモリ不足やシングルタスク処理のため日常作業に大きな不便を生じていました。PC-LANシステムでは質量分析計の制御コンピューターと複数のPCをネットワークで接続し、取得したデータをPCへ転送してマスペクトル検索を実施できる環境を提供しました。これは当時GC/MS分析による香気成分分析が普及し研究員からのニーズが大きく増える中で作業効率に関して変革をもたらしました。すなわち、制御コンピューター上で行う処理を大きく軽減させ、多数のGC/MSデータを複数の研究員がPCを利用し並行して解析することに成功したのです。

最近ではGC-MS装置付属のデータ解析ソフトウェアの機能向上とPCの性能向上によりこのようなマスペクトルの差分処理や自動同定処理がスムーズに実施できるため、GC/MSデータ取得後すぐにライブラリーサーチによる同定結果が得られるようになっていきます。しかしまだ手放しで自動同定の結果を受け入れられるほどの正確性はなく、分析者による結果の検証は必須となっています。

香気成分分析に携わる熟練の研究者は頻出する香気成分のマスペクトルと保持時間はおよそ頭に入っています。そのため、PC画面上でマスペクトルを見た段階で成分の予測ができ、その後マスペクトル検索を行ってその結果をもって自身の予測が間違っていないことを確認するという流れで成分解析作業を行っています。例えば図3に示したマスペクトルはフレグランス製品に多量に処方されることのある成分でフレグランス香気成分分析に携わった

ことのある研究員であれば多くの方が見覚えのあるマスペクトルだと思います¹⁸⁾。

5. その他の質量分析装置の利用

近年質量分析装置の進化はとどまることを知りません。香気成分分析や香料素材の分析において有用な質量分析装置のいくつかを紹介します。

5.1 GC×GC-TOF-MS

10年前ぐらいにLECO社から登場したTOF-MSであるPegasus 4Dシリーズはユニットマス分解能ではあるものの毎秒500スペクトルと高速なデータ取得が可能です。また最近Dani社からは毎秒1,000スペクトルの取得が可能な高速なTOF-MSが上市されました。これほどまでに高速なデータ取り込みが実施できると超高速GCの検出器として、または超高分離なGC×GCの検出器として、さらにはGCカラムでのピーク分離を補完するデコンボリューション処理が十分に機能します。実際のGC×GCデータ処理においては通常のGC/MSデータに比べ非常に多くのピークが検出され、また、データは保持時間に関してx軸とy軸の二次元に展開されていることから、網羅的かつ詳細に成分同定するには相当の時間と根気を要します。ターゲット分析であればその分離とモジュレーターでのピーク濃縮や検出感度の優位さにより低濃度成分の検出が可能となります。また、試料間の比較を目的とする際には各試料で検出される多数の成分の量の情報を統計解析手法で処理して表現することにより、試料間の相違を可視化して説明する試み¹⁹⁾が多くなされています。

5.2 高分解能GC-MS

20年ぐらい前は高分解能質量分析でミリマス測定を実施するには二重収束型の質量分析計を利用する必要がありました。その際にはイオンが通過するスリットを狭め、レンズ系を調整するなどさまざまな最適化が必要でした。最近ではロックマスを導入しなくても分解能数万のデータが安定的に得られるTOF-MSやKingdon trap型（製品名：Orbitrap型）の装置が手に入るようになりました。天然物の香気成分探索において、いまだに分子量300にも満たない新規化合物が見いだされます。このような不明成分の構造を明らかにする探索研究だけでなく、合成香料の副生成物の迅速な構造決定においても高分解能マスペクトルは分子式の確定に必須の情報です。また、分子イオンだけでなくフラグメントイオンも含めすべての m/z が高分解能・高精度な値として得られることは部分構造の妥当性を評価する際に大きな助けとなります。

最近では定量用途でこの高分解能質量分析計が利用されるようになってきました。一般に定量分析は三連四重極型質量分析計のMultiple Reaction Monitoring (MRM) 測定で選択性を確保するケースが多いようですが、高分解能質量分析計では分解能数万という非常に高い分解能で元素組成の異なるイオンの分離を行うことで選択性を確保します。MRM測定でコリジョンの後に十分な強度のイオンが得られない場合やプロダクトイオンの選択性が良くない場合に

非常に有効な手段と言えます。

5.3 加速器質量分析

最後に特殊な例の一つを紹介します。質量分析手法の一種である加速器質量分析法は年代測定を実施する際に利用されることで知られています。炭素の放射性同位体である ^{14}C と安定同位体の ^{13}C 、 ^{12}C の三者の比率を求めることにより年代がわかります。本手法の原理は、動植物の代謝が止まった組織が炭素を取り込まなくなると、体内に残った放射性同位体 ^{14}C はその5,730年という半減期にしたがって減少していくということに基づきます。

加速器質量分析法による年代測定に供した試料は「伽羅」香木でした。江戸時代の長崎を舞台にした「一木四銘香」として知られる次のような伝説が背景でした。江戸時代初期、長崎に輸入された最高級伽羅香木の所有をめぐり、肥後細川家、加賀前田家、仙台伊達家の家臣の間で争いとなり殺傷事件にまで発展しました。これを重く見てこの伽羅香木を四分割し一つを天皇に献上し勅命を請い、残りを各家で分け、それぞれ後水尾天皇勅命「藤袴（または蘭）」（宮中）、「初音」（加賀前田家）、「白菊」（肥後細川家）、「柴舟」（仙台伊達家）と附銘されたという伝説があります。もともと一つの伽羅香木を四つに分けてそれぞれに名銘したことから「一木四銘香」と呼ばれています。香木はその香りを聞いて（聞香され）歌が詠まれることがあります。これら四つの香木も下のように読まれています。

- 【藤袴】 ふじばかまならぬ匂ひもなかりけり 花は千種の
いろまさるとも
- 【初音】 聞かたびにめづらしければほどとぎす いつも初
ねのこちこそすれ
- 【白菊】 たぐありと誰かはひし咲き匂ふ 秋より後のし
らきくのはな
- 【柴舟】 世の中にうきを身につむ柴舟や なかぬさきより
まづこがるらん

弊社では高砂コレクションとして水戸徳川家由来の「一木四銘香」を所有しており、これら銘香木のごく微量を科学分析に供することが許されたことから、四銘香それぞれをGC-MSによる香気成分分析、GC-Oによる成分香気確認、および年代測定を実施するに至りました²⁰⁾。加速器質量分析計による年代測定は福島県白河市にある(株)加速器研究所白河分析センター²¹⁾にお願いしました。現地に赴くと体育館のような大きな建屋にこれまでに見たこともないほど巨大な質量分析計が設置してあり、イオンが通るパスは20 mもあろうかというほどでした。

年代測定の結果は下記のようなものでした。十分な試料量が確保できる場合、本測定法の誤差は±30年程度といわれています。このときに年代測定のために許された試料量は僅か5 mgであり測定を実施できる最低限の量でした。そのため、この結果は精度の面で若干の問題は有していると考えられます。この逸話の真偽のほどはわかりませんが、四銘香いずれも300年から450年程度前のものでありこれらが

写真4. 一木四銘香.

ほぼ同年代のものであると考えられます。

【藤袴】 1700年 【初音】 1610年
【白菊】 1550年 【柴舟】 1640年

6. おわりに

GCや質量分析法が登場する以前の調香師は対象物を自身の鼻（検出器）で官能（分析）し含まれている成分の香質を見極めて調合していました。これら装置登場以降は容易に、迅速に、正確に香気成分分析を行うことができるようになりました。これはその当時、調香という作業が革命的に変化したことを意味します。香気成分分析において質量分析手法が担う役割の重要さは将来も変わらないでしょう。一方で今後質量分析計の高感度化・高精度化と相まって、センサー技術、マンマシンインターフェイス、IoT技術、マシンラーニングなどの分野の技術がますます進歩し、これら技術と質量分析手法が融合していくと思われます。その時には、質量分析手法特にGC/MSは「マススペクトル」など意識せずとも成分分析の結果を高い確度で提供し、さらに有用な情報を付加してくれるシステムに変貌していく

ものと大いに期待しています。また香りというものは日本古来より親しまれ、一つの文化を形成しています。香りの分析に携わるということは単に理化学的手法を存分に駆使するだけでなく、歴史文化の一端を担っているということをお自負しつつ日々の研究活動に勤しんでいきたいと思っております。

謝 辞 最後にこのような投稿の機会を与えてくださった日本質量分析学会誌編集委員の先生方および導入より50年間続く弊社の質量分析技術を脈々と受け継いでこられた歴代の研究員のみなさまに感謝し厚く御礼申し上げ、本稿を結びたいと存じます。

文 献

- 1) 江村 誠, 蟹沢恒好, 日本味と匂学会誌, **9**, 19 (2002).
- 2) M. Emura, Y. Yaguchi, A. Nakahashi, D. Sugimoto, N. Miura, and K. Monde, *J. Agric. Food Chem.*, **57**, 9909 (2009).
- 3) K. Monde, A. Nakahashi, N. Miura, Y. Yaguchi, D. Sugimoto, and M. Emura, *CHIRALITY*, **21**, E110 (2009).
- 4) 永田好男, 竹内教文, 日環セ所報, **17**, 77 (1990).
- 5) 岡島佐知子, 中山優子, 菅原俊二, 香料, **272**, 75 (2016).
- 6) 中山優子, 丸山賢次, 矢口善博, 岡島佐知子, 今井瑠里子, 菅原俊二, 第61回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会要旨集, **61**, 147 (2017).
- 7) L. Mondello, A. Casilli, P. Q. Tranchida, P. Dugo, R. Costa, S. Festa, and G. Dugo, *J. Sep. Sci.*, **27**, 442 (2004).
- 8) 代島茂樹, 保母敏行, 前田恒昭, 役に立つガスクロ分析, みみずく舎 (2010).
- 9) 高砂香料時報, **4**, 18 (1959).
- 10) 吉田利男, 第4回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会要旨集, **4**, 15 (1960).
- 11) L. Mondello, R. Shellie, A. Casilli, P. Q. Tranchida, P. Marriott, and G. Dugo, *J. Sep. Sci.*, **27**, 699 (2004).
- 12) 高砂香料50年史編集委員会, 高砂香料50年史 (1973).
- 13) R. Hattori, S. Muraki, and T. Yoshida, *Agric. Biol. Chem.*, **42**, 1351 (1978).
- 14) T. Toyoda, S. Muraki, and T. Yoshida, *Agric. Biol. Chem.*, **42**, 1901 (1978).
- 15) R. P. Adams, *Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectrometry*, 4th Edition, Allured Publishing Corp., Illinois (2007).
- 16) L. Mondello, *Mass Spectra of Flavors and Fragrances of Natural and Synthetic Compounds*, 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York (2016).
- 17) 野原 功, 第10回日立MSユーザーズ・カンファレンス要旨集, A-1 (1990).
- 18) 答: methyl dihydrojasmonate
- 19) T. Inui, F. Tsuchiya, M. Ishimaru, K. Oka, and H. Komura, *J. Agric. Food Chem.*, **61**, 4758 (2013).
- 20) 矢口善博, 江村 誠, 高砂香料時報, **146**, 10 (2003).
- 21) 株式会社加速器研究所ホームページ: <http://www.iaa-ams.co.jp/>