

食品保蔵科学会 第75回 和歌山大会
ランチョンセミナー②
C会場（2号館1階中講義室）
2026年6月28日 11:45～12:45

固相誘導体化法とその活用について

株式会社アイスティサイエンス
技術開発部
新川 翔也



Beyond your Imagination

AiSTI SCIENCE

会社概要



- 会社名：株式会社アイスティサイエンス (AiSTI SCIENCE)
Analytical i nstrument developed by Saika T echnological I nstitute
※雑賀技術研究所（和歌山市）
- 設立：2006年4月
- 事業内容：分析機器および周辺機器製造の販売
- 所在地
本社：和歌山市
装置、固相カートリッジの製造
分析法や装置の開発
東日本営業所：埼玉県朝霞市
営業、SE拠点



アイスティサイエンスの歩み



本日の内容

1. 固相誘導体化法とは？

- 誘導体化の目的
- 固相誘導体化法の原理
- 固相誘導体化法の前処理フロー
- オンラインSPEシステムによる固相誘導体化法



2. 応用例

- ① はちみつのメタボローム分析
- ② 農作物のメタボローム分析
- ③ 短鎖・中鎖・長鎖脂肪酸分析
- ④ におい分析



固相誘導体化法とは？

カートリッジ内の固相樹脂に**対象成分を保持**し、固相上で**誘導体化反応**を行う手法

固相誘導体化法による対象成分：**250成分以上**

アミノ酸

フェニルアミン

ポリアミン

有機リン酸

糖リン酸

糖酸

多価カルボン酸

アミノカルボン酸

フェニルカルボン酸

ヒドロキシ酸

ケト酸

短鎖脂肪酸

長鎖脂肪酸

多価不飽和脂肪酸

単糖類

二糖類

糖アルコール

胆汁酸

ステロール

フラボノイド

疎水性ビタミン

『Go-Tech事業』（2022～23年度）
共同研究機関

- ・アイスティサイエンス
- ・和歌山県工業技術センター
- ・大阪大学
- ・京都府立医科大学
- ・東京農工大学

誘導体化の目的

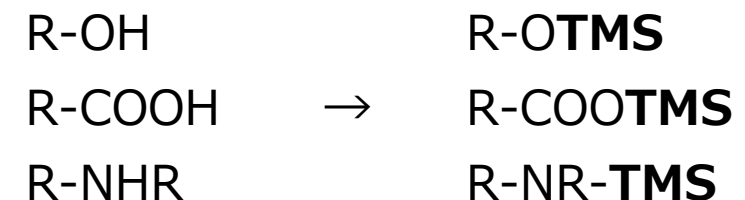
- 分析に適した構造に変化させる
 - 揮発性の向上
 - 熱安定性の向上
 - 吸着の抑制
- 検出感度の向上
 - 保持の増加
 - MS → フラグメントイオンの強度増加



固相誘導体化法

- メトキシム化
- トリメチルシリル化 (TMS化)
- *tert*-ブチルジメチルシリル化 (tBDMS化)

反応する官能基の例 (TMS化)

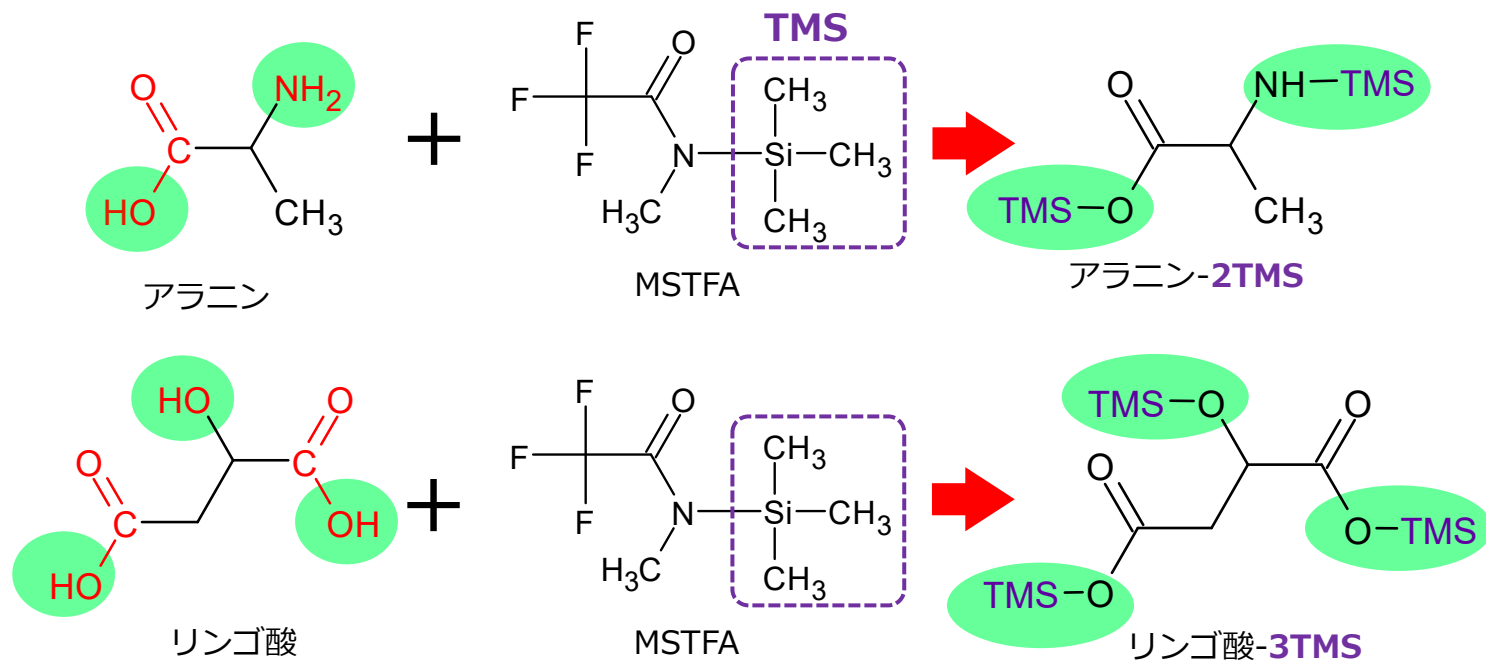


アミノ酸と有機酸のTMS化

TMS化：反応する官能基 $-\text{OH} > -\text{Phenol} > -\text{COOH} > -\text{NH}_2$

反応するアミンについて： $\text{R}-\text{NH}_2 > \text{R}-\text{NH}-\text{R}$

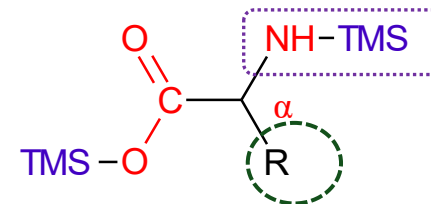
参考文献：
小川茂, ぶんせき, 2008, 7, 332-336



★アミノ酸のTMS化について

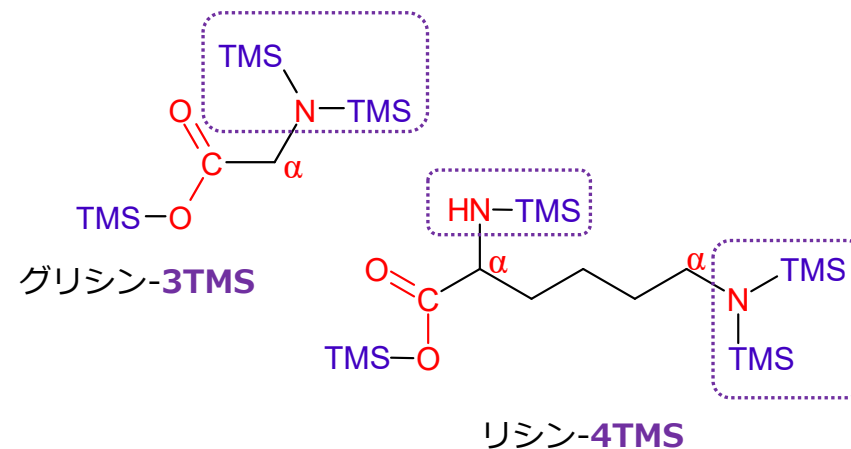
■ α 炭素にRが結合している場合

アミンには**1つのTMS**しか結合しない。

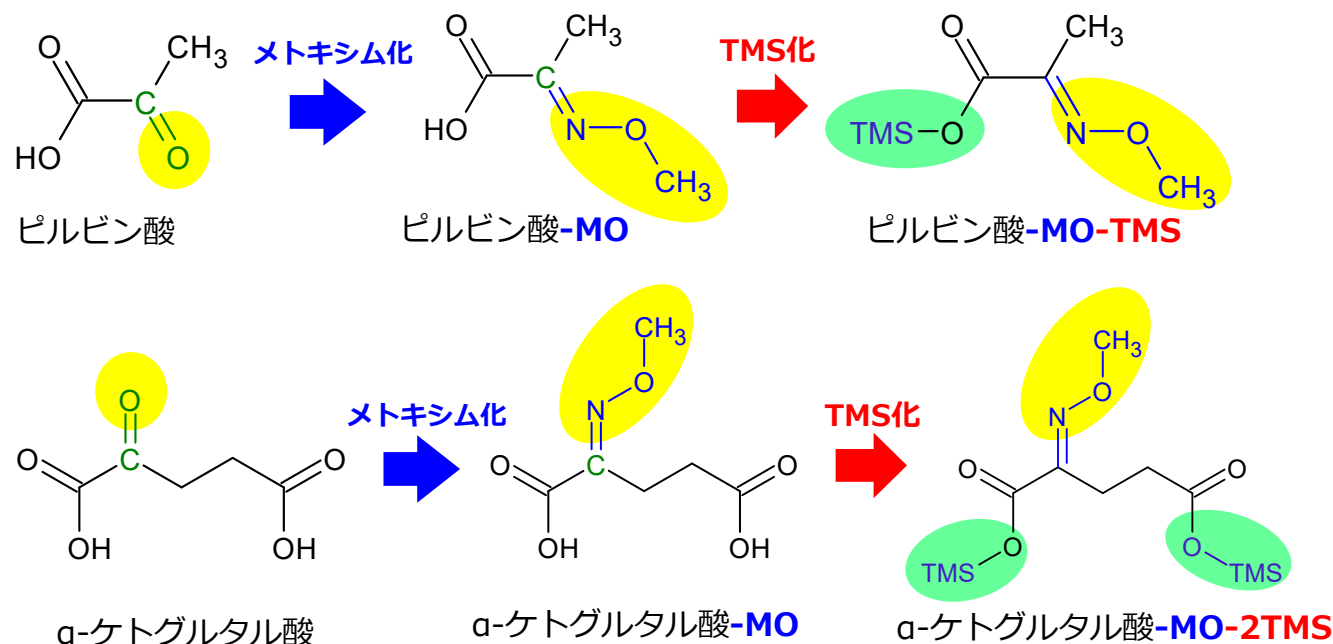
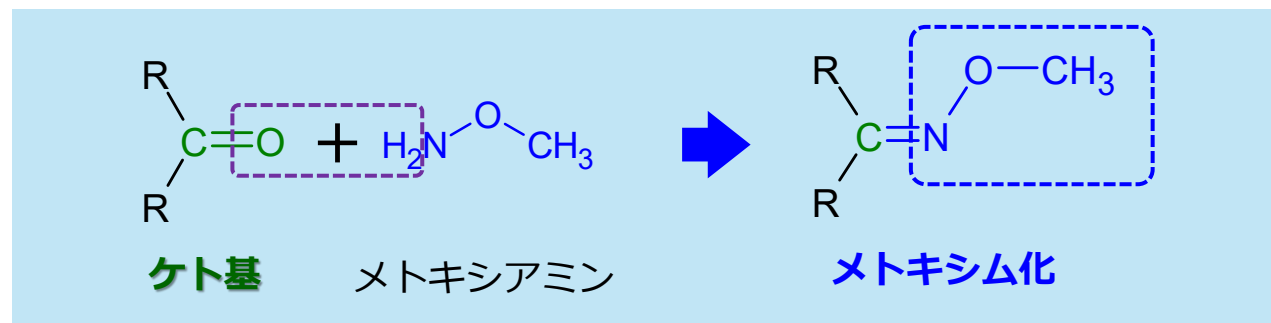


■ α 炭素にRが結合していない場合

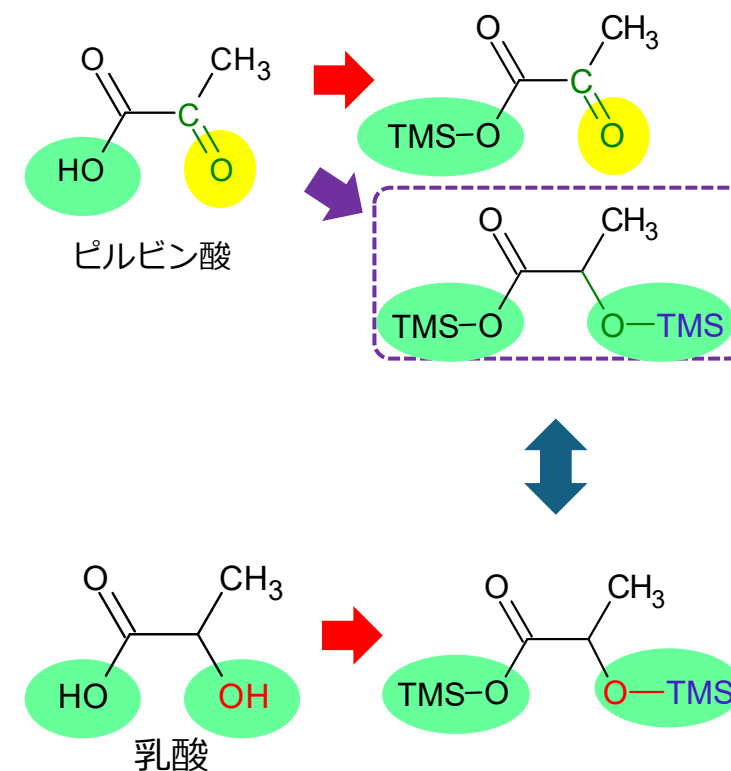
アミンには**2つのTMS**が結合する。



メトキシシム化について



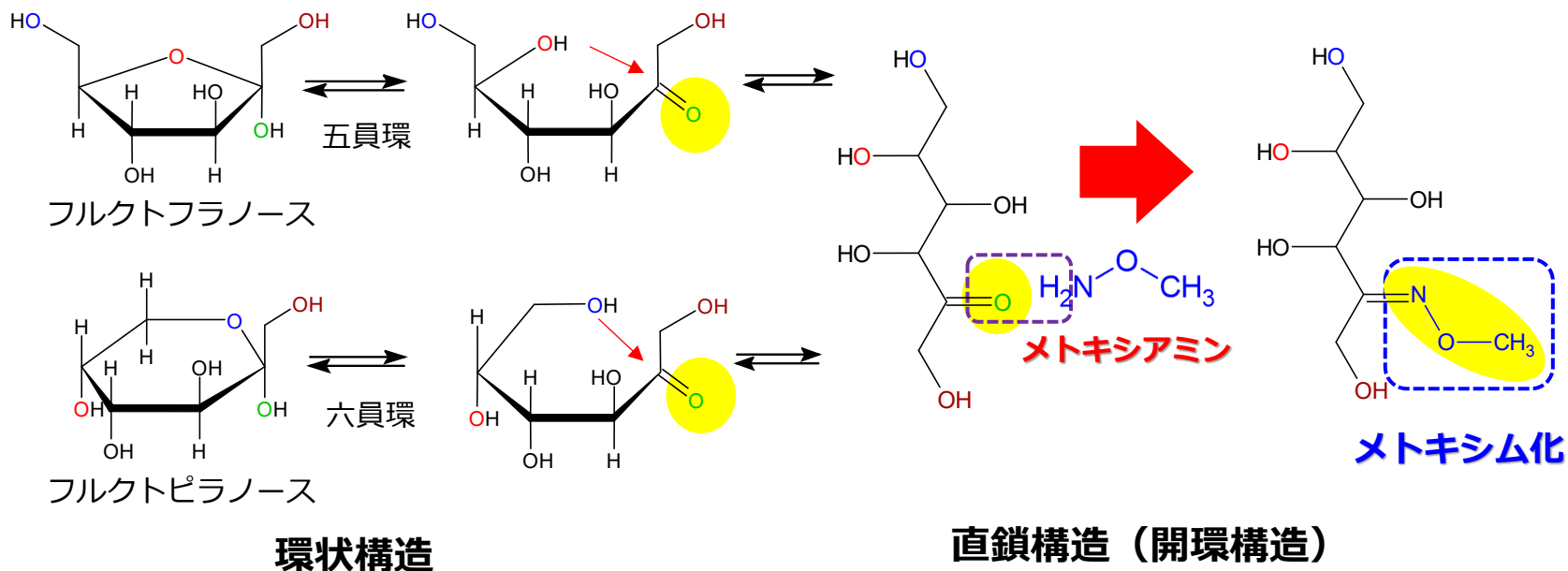
■ メトキシシム化しなかったら



ピルビン酸-2TMSと乳酸-2TMSが同じ構造となり
どちら由来のものが判断できない。

糖類の異性体とメトキシシム化

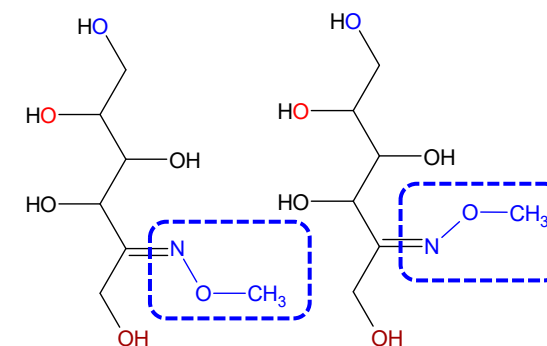
■フルクトースの場合



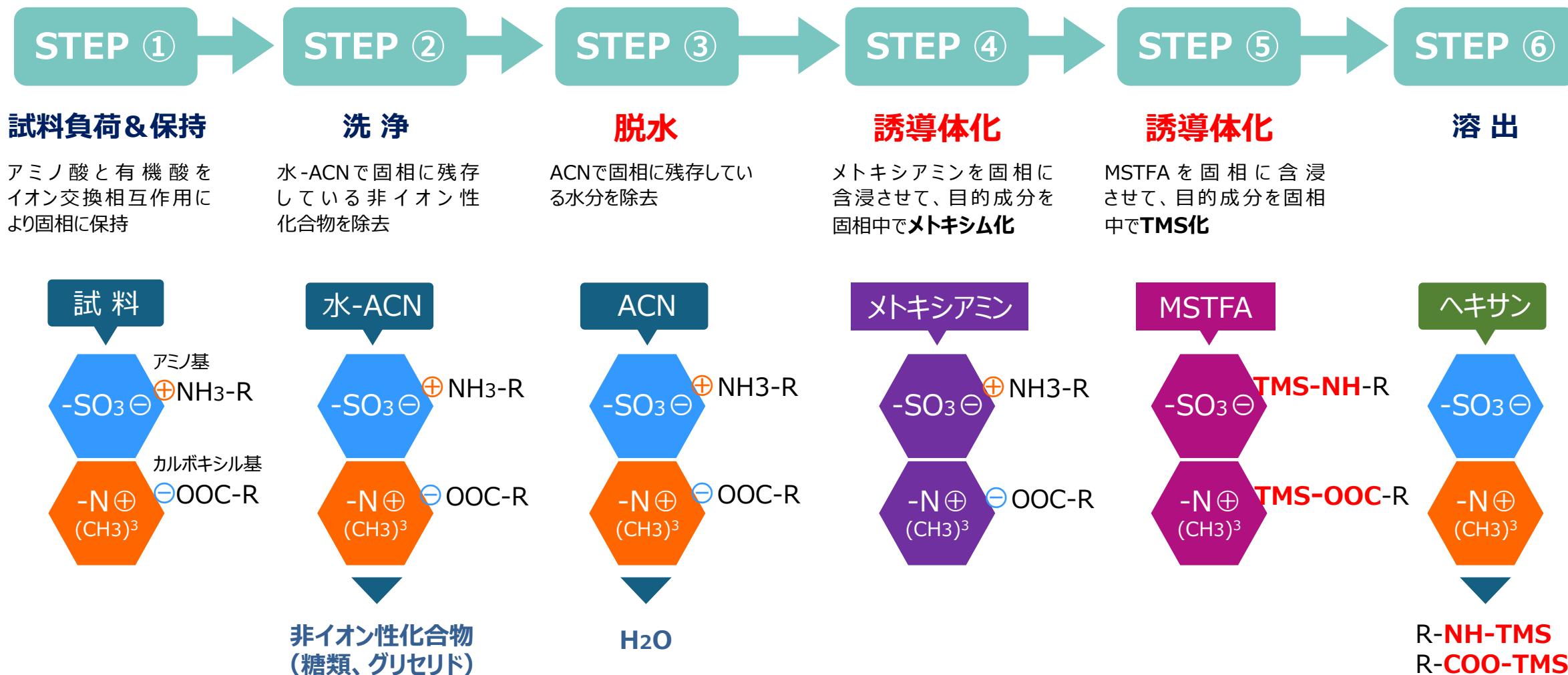
糖類は多くの異性体を持つため、そのままTMS化するとピークがいくつも出現してしまう。

メトキシシム化することで環状構造になることを防ぎ、直鎖構造に絞り込むことができる。

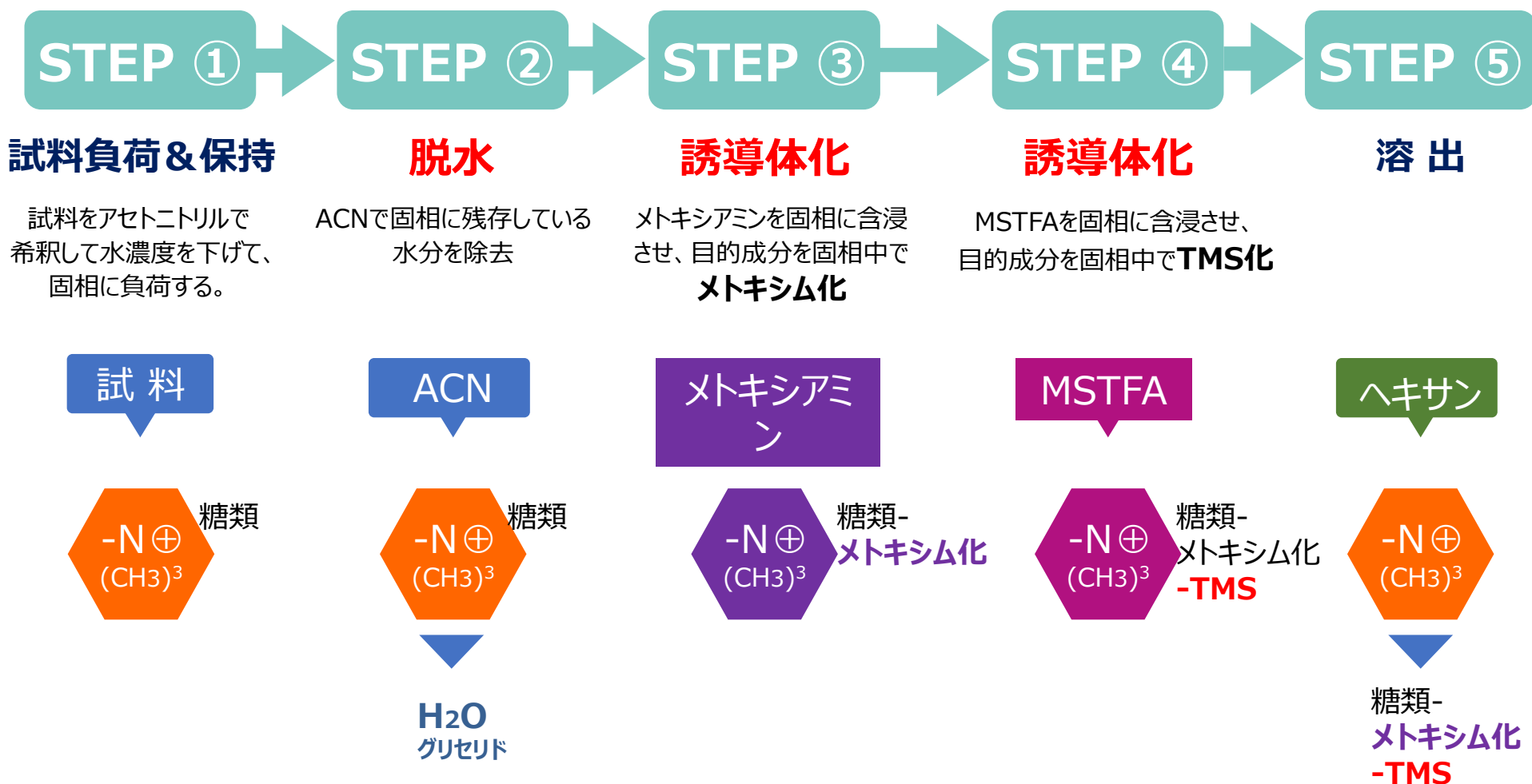
■メトキシシム化では 2本のピークが出現しやすい



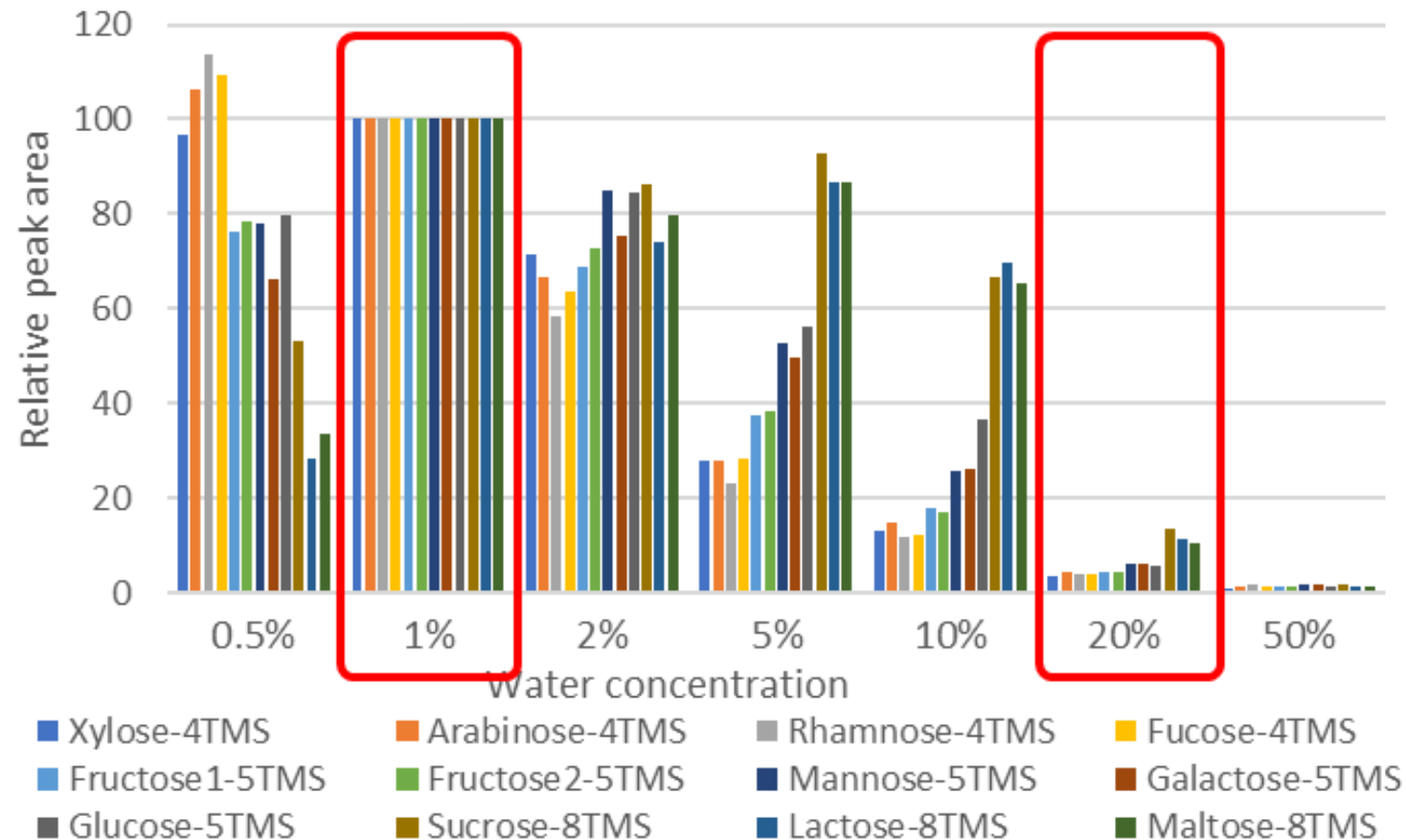
固相誘導体化法：アミノ酸有機酸



固相誘導体化法：糖類



試料負荷時の水濃度と糖類の保持



試料中の水濃度を1%前後とすることで糖類が保持される（親水性相互作用による保持）

オンラインSPEシステムとは

固相抽出からGC・LC測定までを完全自動化。

測定装置の切り替えも可能な前処理システム。

ブースにて
実機展示中！



+ GC



SPE-GC/MS

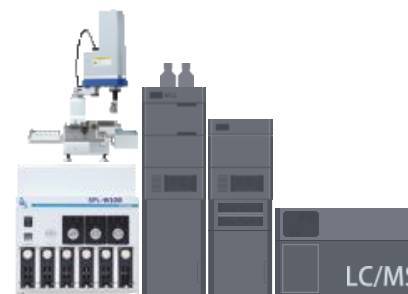
SPL-P100

SPL-M100

SPL-P100FE

SPL-M100FE

+ LC

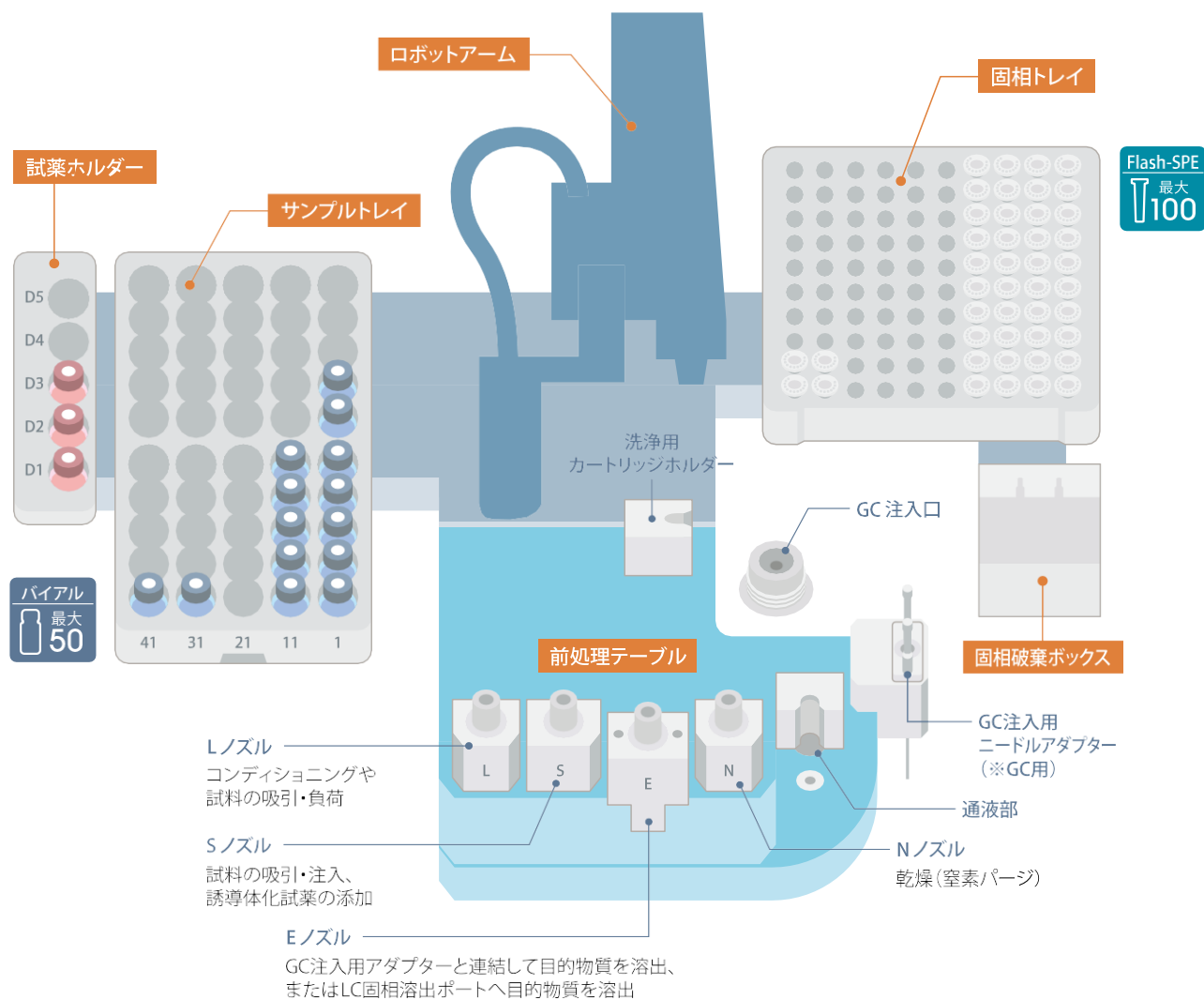


SPE-LC/MS

SPL-W100

SPL-E100

前処理ユニット



Flash-SPE：特許取得

オンライン専用カートリッジ



- 試料や溶液がスムーズに流れる直線的構造
- 通気乾燥が速い
- 自動化に最適化されたシンプルな構造
- 2 ～ 5 mg 少量の固相充填量
- 上下両端から配管やニードルの連結が可能

溶出溶媒を通液



固相カートリッジ

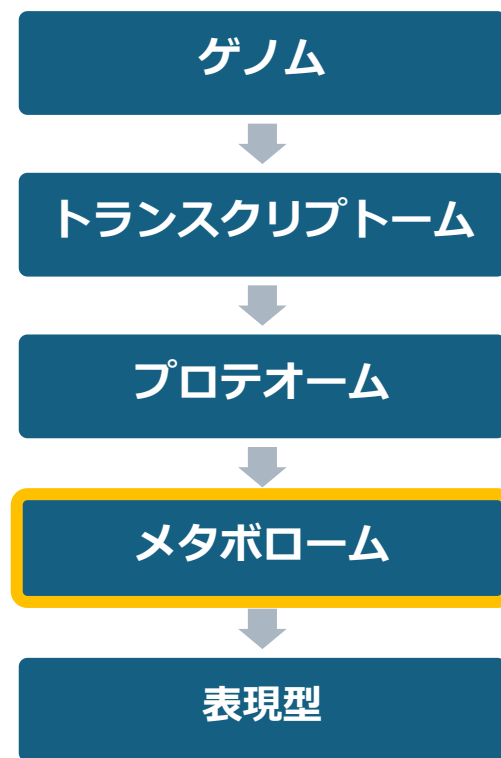
ニードル

応用例①

はちみつのメタボローム分析

メタボローム解析

生体に内在する低分子代謝物の総体を網羅的に解析する技術



分子量：～1500

- ・ アミノ酸
- ・ 有機酸、脂肪酸
- ・ 糖類（単糖、二糖）
- ・ 核酸関連物質
- ・ 脂質

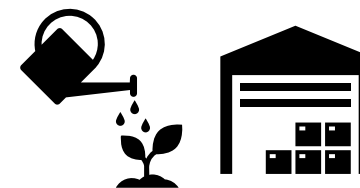
メタボロームの特徴

- ・ 表現型に近い物質である
- ・ 多種多様な化学構造
- ・ 幅広い濃度レンジで存在

応用例



食品の品質・特性評価



栽培・保蔵条件の最適化

はちみつの成分（日本食品成分表）

食品成分	はちみつ
エネルギー	329 kcal
水分	17.6 g
たんぱく質	0.3 g
脂質	Tr g
炭水化物	81.9 g
灰分	0.1 g
食塩相当量	0 g
重量	100 g

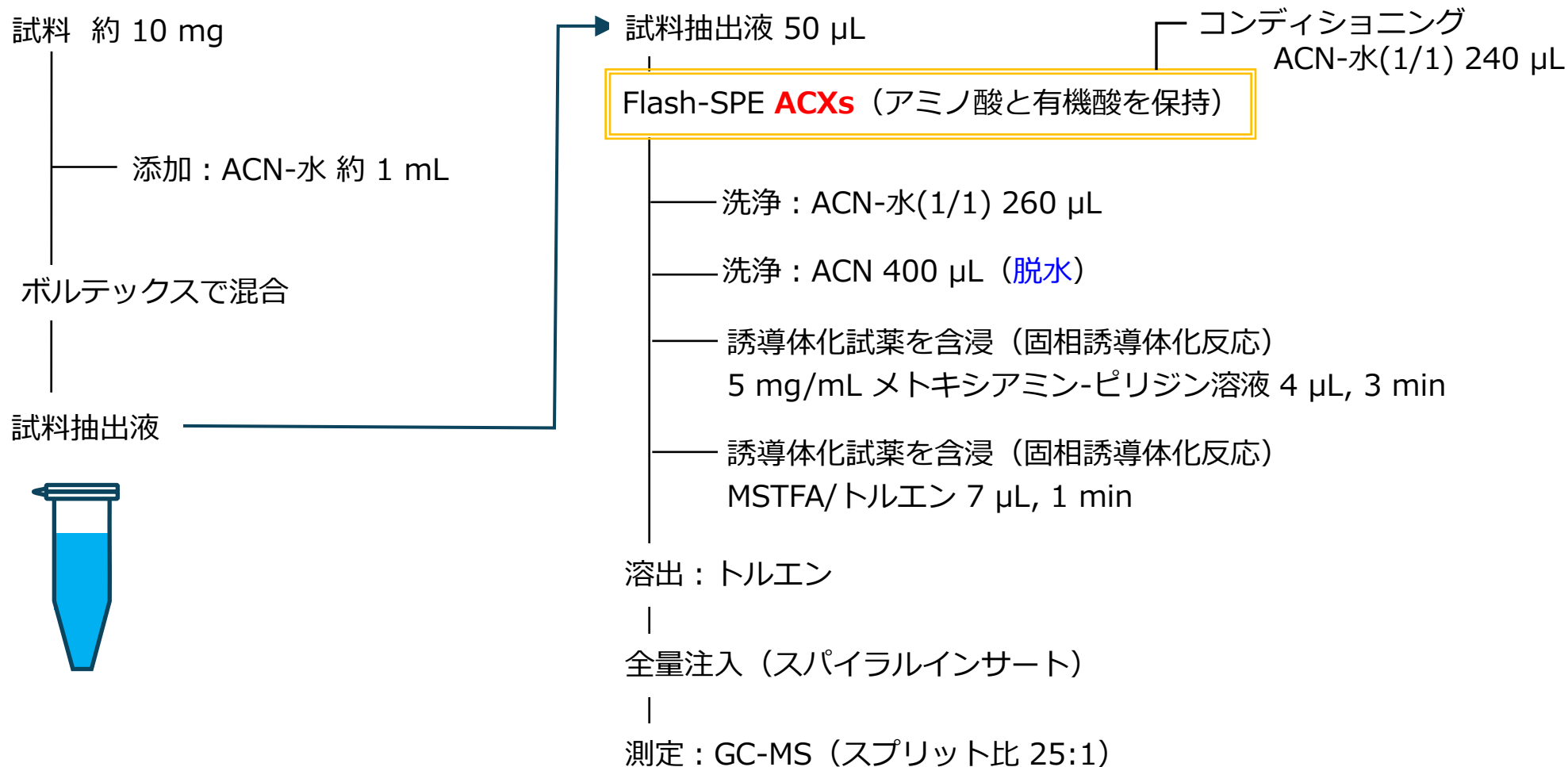
pH: 3.2-4.9
[ja \(jst.go.jp\)](http://ja.jst.go.jp)

アミノ酸	はちみつ
たんぱく質	0.3 g
イソロイシン	'(7.4) mg
ロイシン	'(9.3) mg
リシン	'(7.4) mg
メチオニン	'(0.9) mg
シスチン	'(2.8) mg
含硫アミノ酸合計	'(3.7) mg
フェニルアラニン	'(10) mg
チロシン	'(7.4) mg
芳香族アミノ酸合計	'(18) mg
トレオニン	'(3.7) mg
トリプトファン	'(3.7) mg
バリン	'(8.4) mg
ヒスチジン	'(0.9) mg
アルギニン	'(4.6) mg
アラニン	'(5.6) mg
アスパラギン酸	'(25) mg
グルタミン酸	'(17) mg
グリシン	'(6.5) mg
プロリン	'(84) mg
セリン	'(5.6) mg
ヒドロキシプロリン	'(0) mg
アミノ酸組成計	'(210) mg
アンモニア	- mg
剰余アンモニア	- mg
重量	100 g

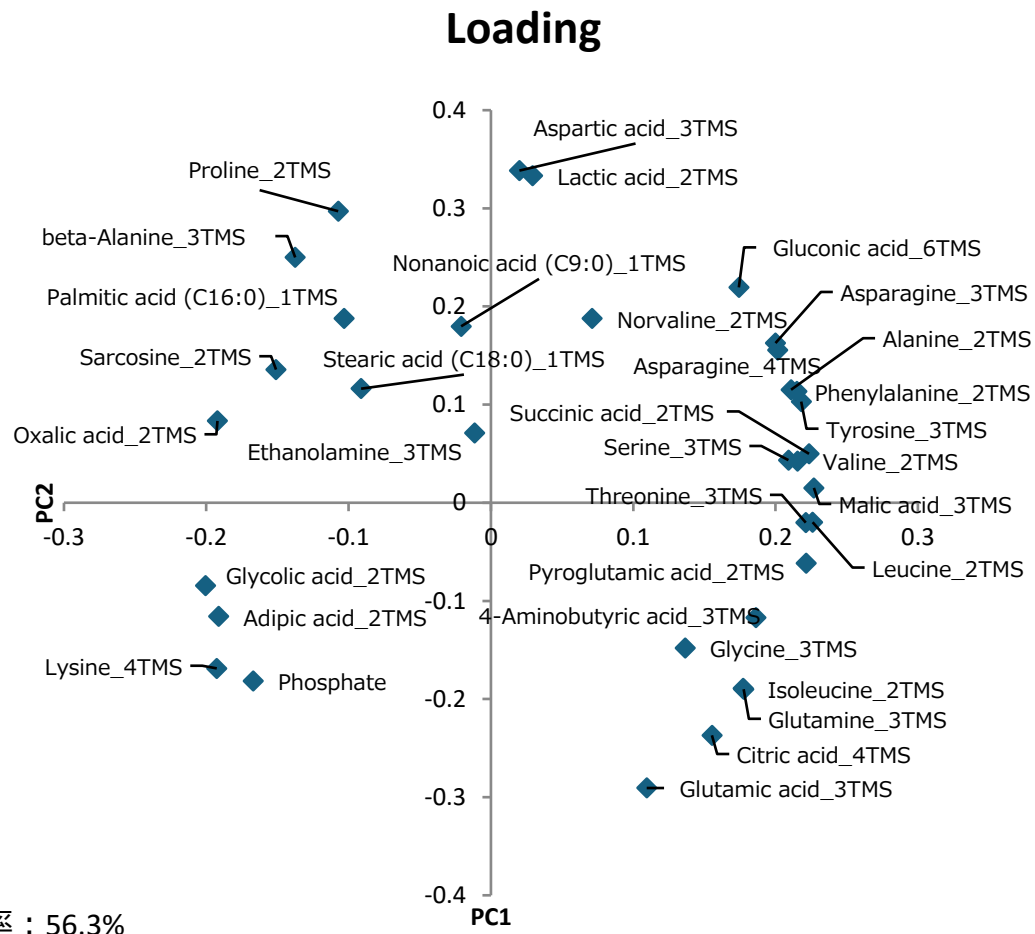
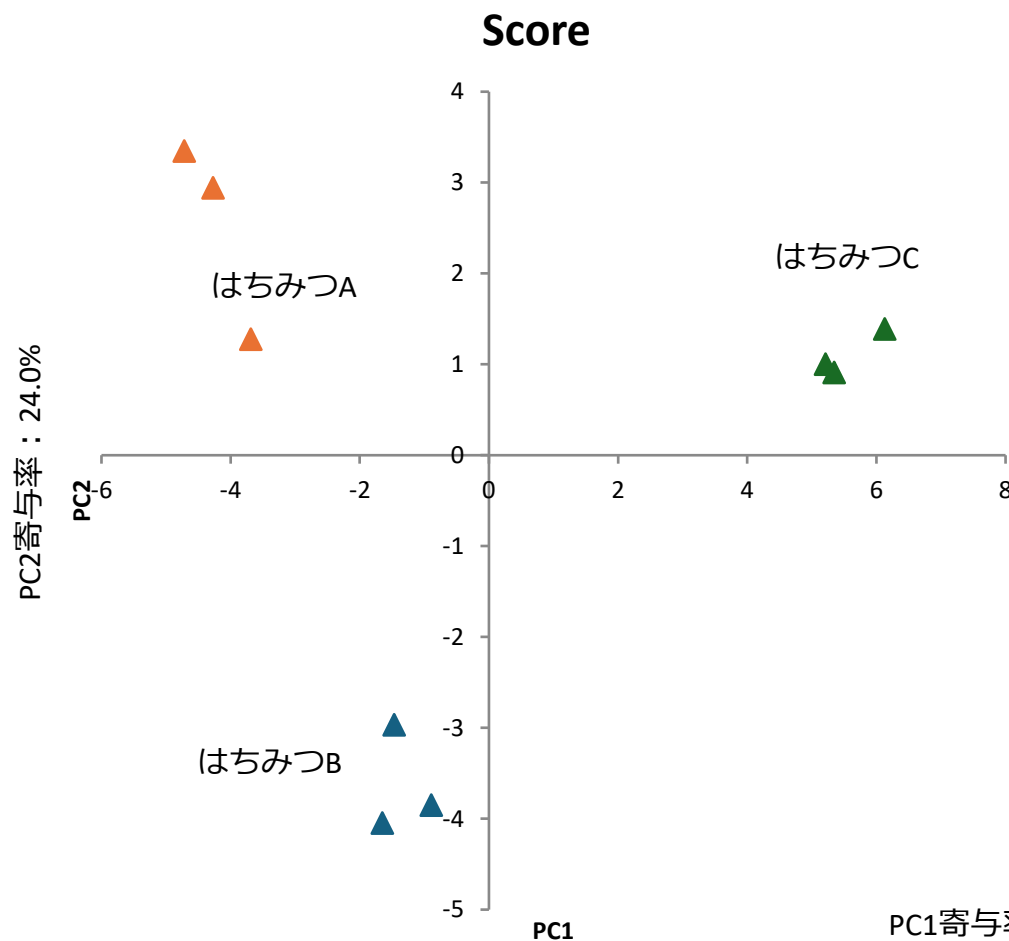
炭水化物	はちみつ
単糖当量	75.3 g
でんぷん	0 g
ぶどう糖	33.2 g
果糖	39.7 g
ガラクトース	- g
しょ糖	0.3 g
麦芽糖	1.5 g
乳糖	'(0) g
トレハロース	'(0) g
利用可能炭水化物計	75.2 g
ソルビトール	- g
マンニトール	- g
重量	100 g

有機酸	はちみつ
ギ酸	- g
酢酸	- g
グリコール酸	- g
乳酸	- g
グルコン酸	0.3 g
シュウ酸	- g
マロン酸	- g
コハク酸	- g
フマル酸	- g
リンゴ酸	Tr g
酒石酸	- g
α-ケトグルタン酸	0 g
クエン酸	0 g
サリチル酸	- g
パークマル酸	- mg
コーヒ 酸	- mg
フェルラ酸	- mg
クロロゲン酸	- mg
キナ酸	- g
オロト酸	- g
ピログルタミン酸	NA g
プロピオン酸	- g
有機酸計	0.3 g
重量	100 g

固相誘導体化法（アミノ酸・有機酸）



主成分分析結果



応用例②

農作物のメタボローム分析

農作物の前処理フロー例

ドライアイス
凍結粉碎



ほうれん草 100~200g



水(内標含)
10 mL

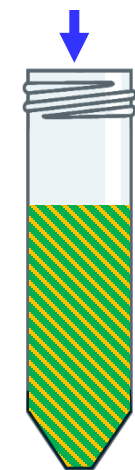


試料
10 g



攪拌

ACN
20 mL

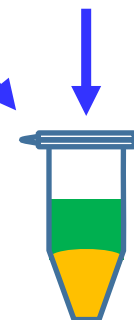


遠心

上清分取
500 μ L



抽出溶媒
500 μ L



抽出

攪拌

サーモミキサー
37°C
1400 rpm
30 min

除タンパク

遠心

遠心機
14000 rpm
3 min

上清
1 mL



0.2M NaOH
20 μ L
(pH 8~9に調整)



検液

予冷式ドライアイス凍結粉碎法

試料を**ドライアイスとともに粉碎**することでパウダー状に！

※凍結粉碎と凍結乾燥は違います。 凍結粉碎では乾燥しないので試料水分量は基本的に変わりません。

凍結粉碎のメリット①

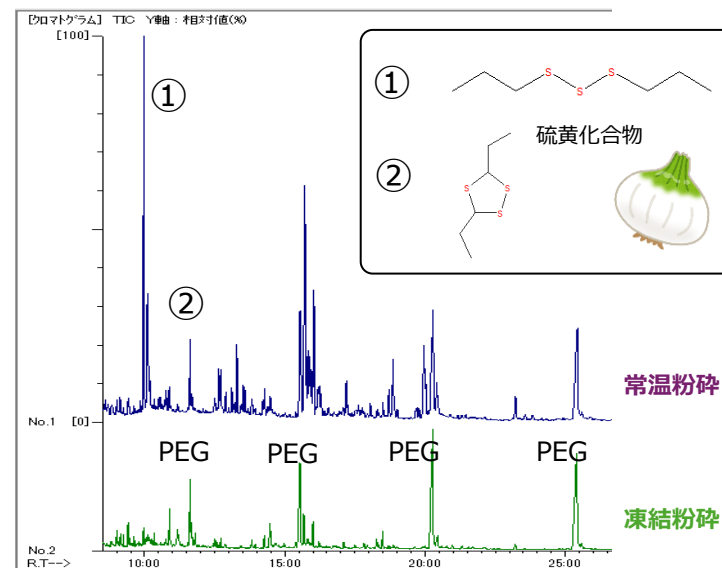
【パウダー状に細かく粉碎】

- 試料の組成そのままに均一化
- 常温粉碎で難しい試料も可



凍結粉碎のメリット②

【凍結粉碎による酵素の活性抑制】



タマネギを常温粉碎または凍結粉碎し
STQ法で分析したクロマトグラム (TIC)

ブースにて
実機展示中！



凍結粉碎機
フレストント
FST-4000

各農作物のSCAN-TIC

A. ほうれん草

ホウレンソウには**シュウ酸**が多く含まれており、体内でカルシウムと結合し腎臓や尿路に結石を引き起こすことがある。

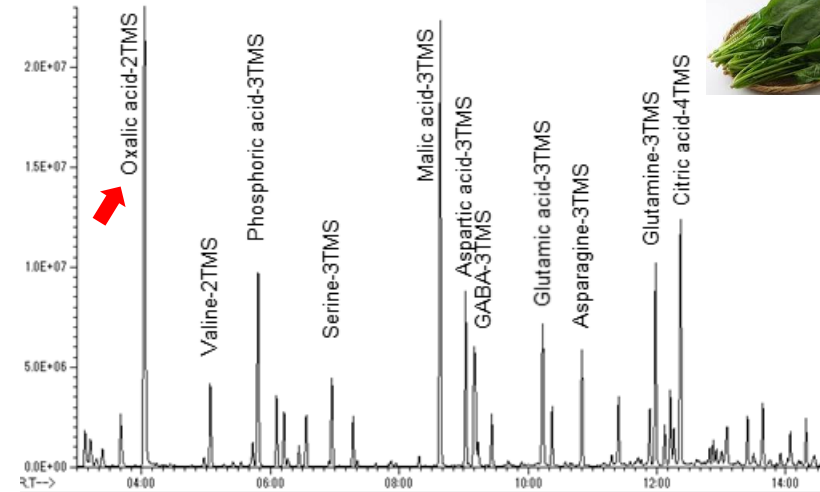
B. トマト

グルタミン酸の濃度が非常に高いためうま味があること、**酸味**・水分があることから、ケチャップ、トマトソース、ピザソースなどに用いられる。

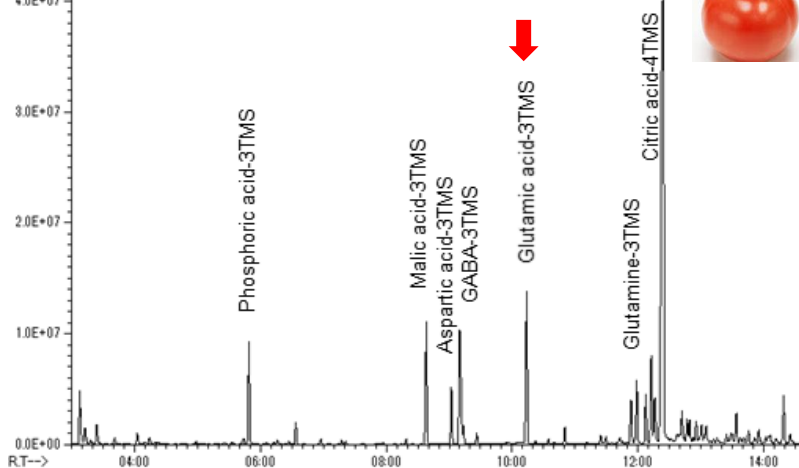
C. うめ

強い酸味が特徴であり、**クエン酸**をはじめとする**有機酸**などを多く含む。

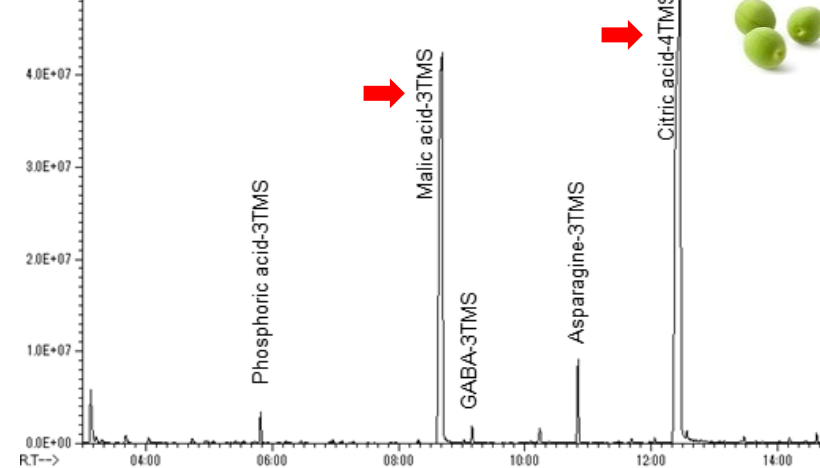
■ ほうれん草



■ トマト



■ うめ

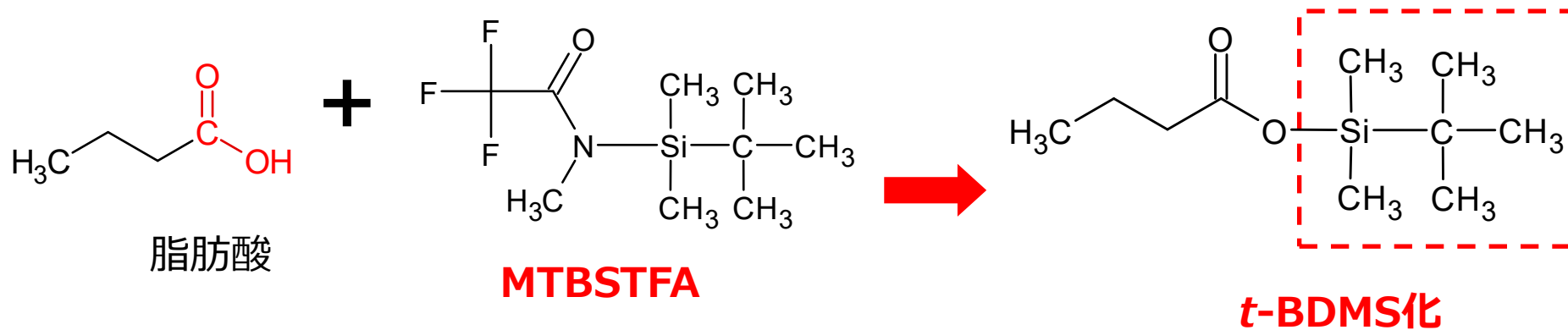


応用例③

短鎖・中鎖・長鎖脂肪酸分析

短鎖脂肪酸の *t*-BDMS誘導体化

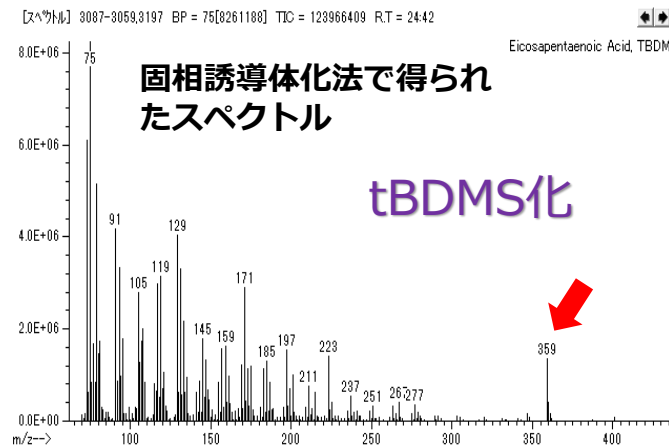
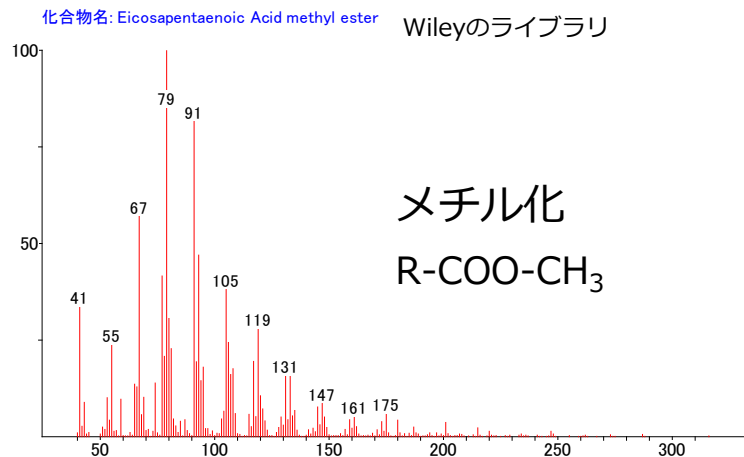
t-BDMS(*tert*-Butyl DiMethyl Silyl)化



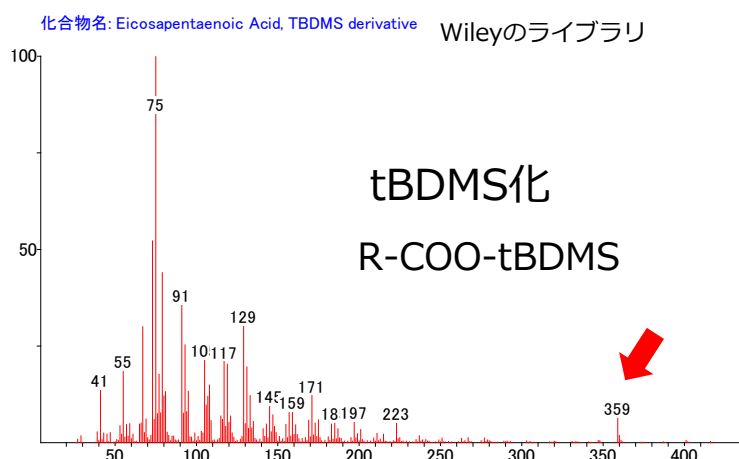
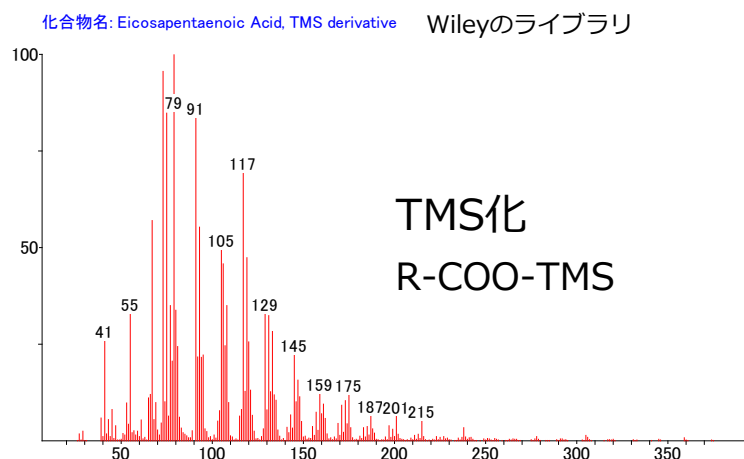
- *t*-BDMS化はTMS化より質量数が大きくなり、分析しやすくなる。
- TMS 誘導体は加水分解されやすいのに対し, *t*-BDMS 誘導体は加水分解に対し安定している。
- 分子量に近いところでのフラグメントイオンを得られるため解析しやすい。

高度不飽和脂肪酸の誘導体化の比較

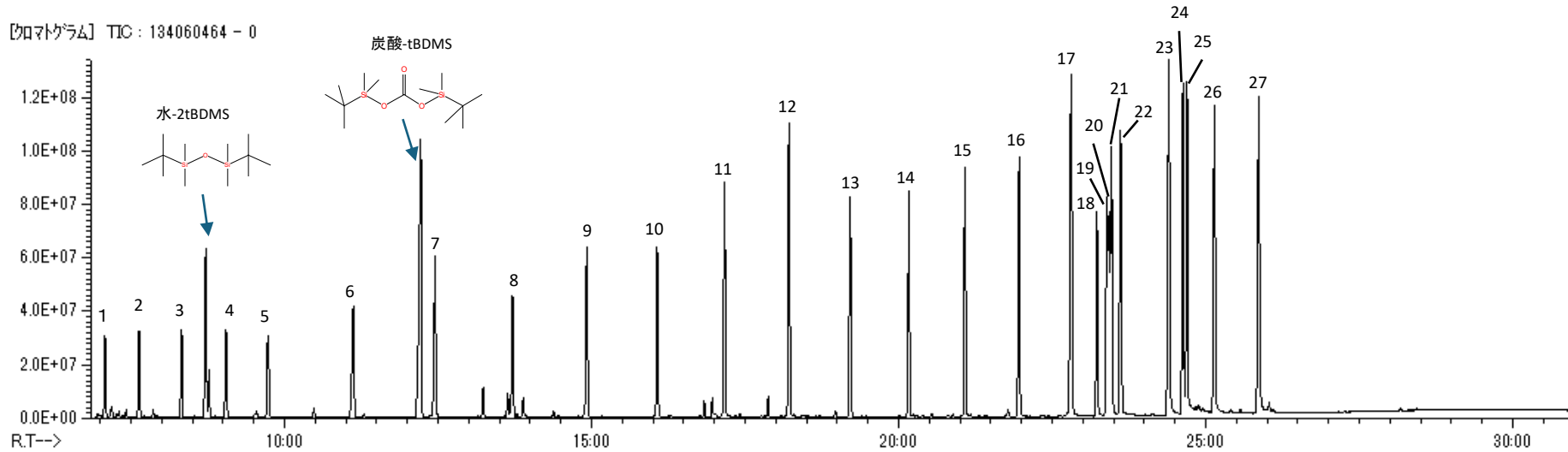
EPA（エイコサペンタエン酸）をメチル化、TMS化、tBDMS化した時のスペクトル比較



tBDMS化はメチル化やTMS化と比較して、高い質量域でフラグメントイオンを持つため、定性が上がり、分析精度が上がる。



短鎖・中鎖・長鎖脂肪酸：t-BDMS誘導体化

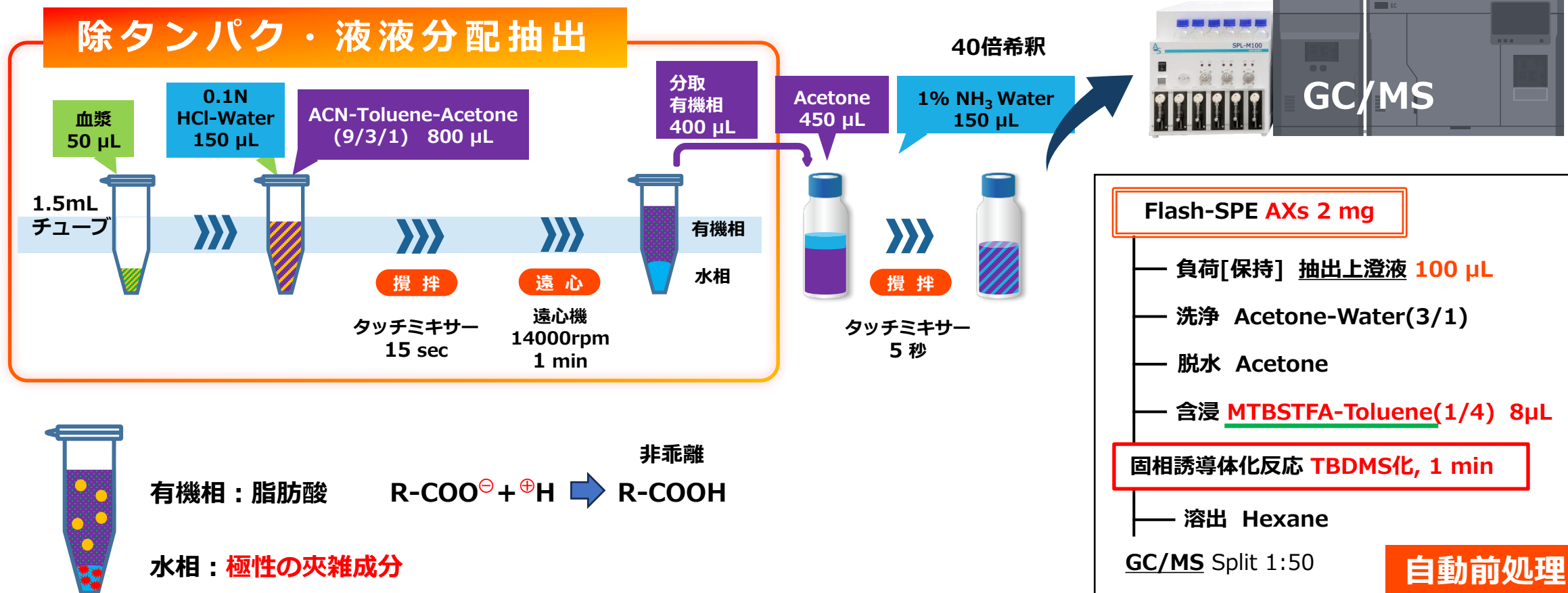


No.	R.T. min	慣用名	IUPAC	略称	和名
1	7.07	Propionic acid	Propanoic acid	3:0	プロピオン酸
2	7.62	Isobutyric acid	2-methylpropanoic acid		イソ酪酸
3	8.32	Butyric acid	Butanoic acid	4:0	酪酸
4	9.05	Isovaleric acid	3-methylbutanoic acid		イソ吉草酸
5	9.72	Valeric acid	Pentanoic acid	5:0	吉草酸
6	11.12	Caproic acid	Hexanoic acid	6:0	カブロン酸
7	12.43	Enanthic acid	Heptanoic acid	7:0	エナント酸
8	13.70	Caprylic acid	Octanoic acid	8:0	カプリル酸
9	14.90	Pelargonic acid	Nonanoic acid	9:0	ペラルゴン酸
10	16.05	Capric acid	Decanoic acid	10:0	カプリン酸
11	17.15	Undecylic acid	Undecanoic acid	11:0	ウンデシル酸
12	18.20	Lauric acid	Dodecanoic acid	12:0	ラウリン酸
13	19.20	Tridecylic acid	Tridecanoic acid	13:0	トリデシル酸
14	20.15	Myristic acid	Tetradecanoic acid	14:0	ミリスチン酸
15	21.07	Pentadecanoic acid	Pentadecylic acid	15:0	ペンタデカン酸

No.	R.T. min	慣用名	IUPAC	略称	和名
16	21.95	Palmitic acid	Hexadecanoic acid	16:0	パルミチン酸
17	22.78	Margaric acid	Heptadecanoic acid	17:0	マルガリン酸
18	23.22	γ -Linolenic acid		18:3(n-6)	γ -リノレン酸
19	23.38	Linoleic acid		18:2(n-6)	リノール酸
20	23.43	Oleic acid		18:1(n-9)	オレイン酸
21	23.47	α -Linolenic acid		18:3(n-3)	α -リノレン酸
22	23.58	Stearic acid	Octadecanoic acid	18:0	ステアリン酸
23	24.37	Nonadecylic acid	Nonadecanoic acid	19:0	ノナデシル酸
24	24.62	Arachidonic acid		20:4(n-6)	アラキドン酸
25	24.68	Eicosapentaenoic acid	Icosapentaenoic acid	20:5(n-3)	エイコサペンタエン酸
26	25.12	Arachidic acid	Eicosanoic acid	20:0	アラキジン酸
27	25.83	Heneicosanoic acid	Heneicosanoic acid	21:0	ヘンイコシル酸

脂肪酸抽出フロー

試料：市販ヒト正常血漿



脂肪酸（C3～C26）の添加回収試験結果

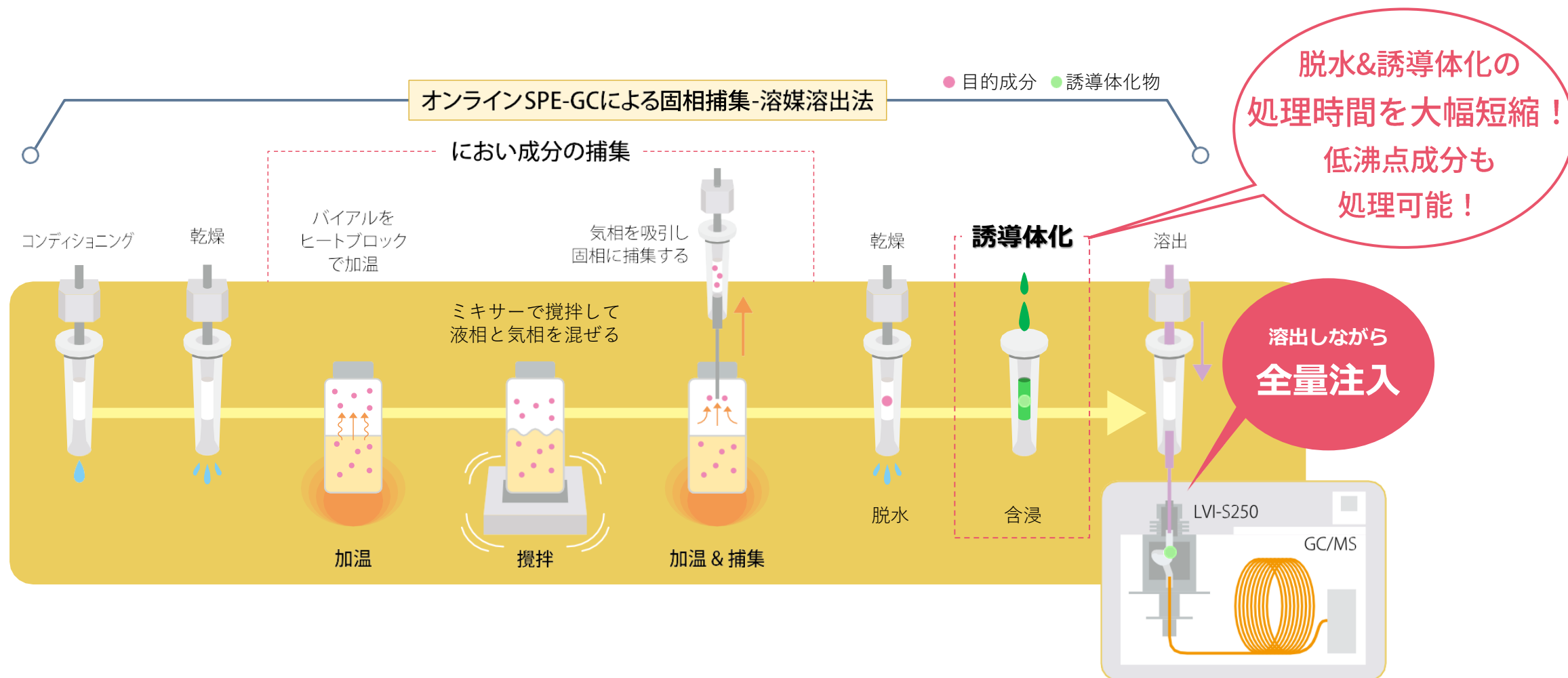
試料：市販ヒト正常血漿

No.	Compound Name	R.T., min	MW -TBDMS	Heparin Plasma			
				解析イオン		<i>RSD</i> <i>n=5, %</i>	Recovery %
				定量	確認		
1	Propionic acid (C3)_TBDMS	7.79	188.1	131.1	75	2.6	91
2	Isobutyric acid (C4)_TBDMS	8.38	202.1	145.1	115	1.9	99
3	Butyric acid (C4)_TBDMS	9.14	202.1	145.1	115	2.6	97
4	Isovaleric acid (C5)_TBDMS	9.93	216.1	159.1	115	2.6	103
5	Valeric acid (C5)_TBDMS	10.65	216.1	159.1	115	2.7	101
6	Caproic acid (C6)_TBDMS	12.09	230.2	173.2	131	3.0	101
7	Heptanoic acid (C7)_TBDMS	13.46	244.2	187.2	131	3.2	102
8	Caprylic acid (C8)_TBDMS	14.76	258.2	201.2	131	2.7	104
9	Nonanoic acid (C9)_TBDMS	16.00	272.2	215.2	131	4.1	99
10	Capric acid (C10)_TBDMS	17.18	286.3	229.3	131	3.7	99
11	Undecanoic acid (C11)_TBDMS	18.30	300.3	243.3	131	3.9	99
12	Lauric acid (C12)_TBDMS	19.37	314.3	257.3	131	3.5	98
13	Tridecanoic acid (C13)_TBDMS	20.39	328.3	271.3	131	3.6	97
14	Myristic acid (C14)_TBDMS	21.37	342.4	285.4	131	2.6	92
15	Pentadecanoic acid (C15)_TBDMS	22.31	356.4	299.4	131	1.3	88
16	Palmitoleic acid (C16:1n-7)_TBDMS	23.05	368.4	311.4	131	3.0	105
17	Palmitic acid (C16)_TBDMS	23.21	370.4	313.4	131	0.9	111
18	Margaric acid (C17)_TBDMS	24.07	384.5	327.5	131	3.7	86
19	gamma-Linolenic acid (C18:3n-6)_TBDM	24.51	392.4	335.4	131	3.4	93
20	Linoleic acid (C18:2n-6)_TBDMS	24.67	394.4	337.4	131	3.4	145

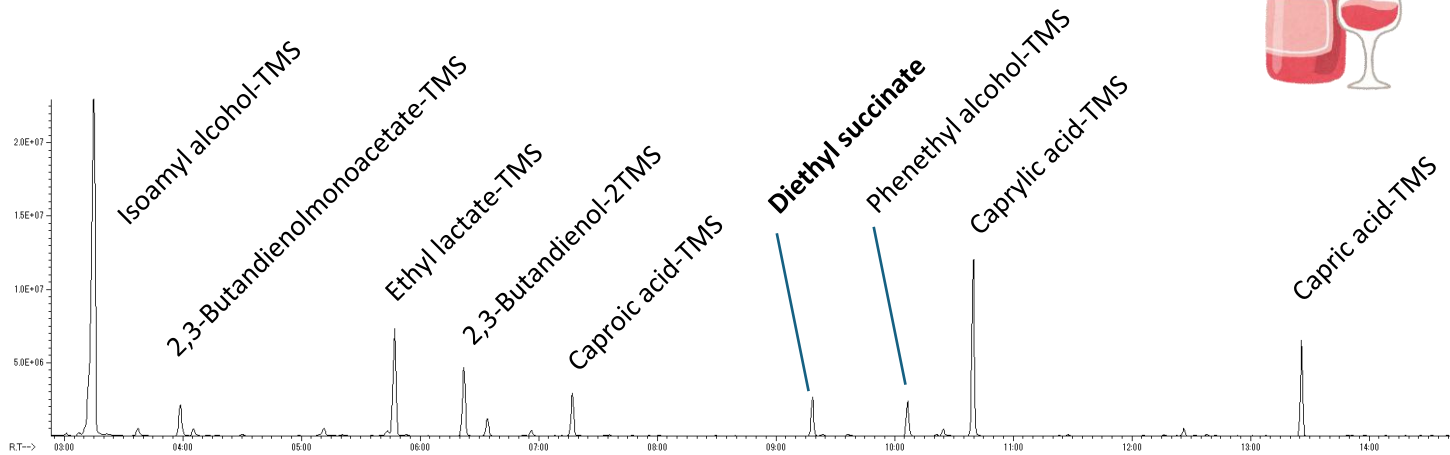
No.	Compound Name	R.T., min	MW -TBDMS	Heparin Plasma			
				解析イオン		<i>RSD</i> <i>n=5, %</i>	Recovery %
				定量	確認		
21	Oleic acid (C18:1n-9)_TBDMS	24.71	396.5	339.5	131	4.1	182
22	alpha-Linolenic acid (C18:3n-3)_TBDMS	24.74	392.4	335.4	131	3.7	103
23	Elaidic acid (C18:1n-9, t)_TBDMS	24.76	396.5	339.5	131	2.6	96
24	Stearic acid (C18)_TBDMS	24.90	398.5	341.5	131	2.9	102
25	Nonadecanoic acid (C19)_TBDMS	25.70	412.5	355.5	131	5.1	91
26	Arachidonic acid (C20:4n-6)_TBDMS	25.93	418.5	361.5	131	3.7	99
27	Eicosapentaenoic acid (C20:5n-3)_TBDMS	26.00	416.5	171.0	131	3.4	101
28	Dihomo- γ -linolenic acid (C20:3n-6)_TBDM	26.11	420.5	363.5	131	3.5	104
29	Arachidic acid (C20)_TBDMS	26.47	426.5	369.5	131	4.8	89
30	Heneicosanoic acid (C21)_TBDMS	27.21	440.6	383.6	131	5.4	81
31	Docosahexaenoic acid (C22:6n-3)_TBDMS	27.38	442.5	209.0	131	4.6	118
32	Clupanodonic acid (C22:5n-3)_TBDMS	27.52	444.5	387.5	131	1.2	113
33	Erucic acid (C22:1n-9)_TBDMS	27.78	452.6	395.6	131	3.9	94
34	Behenic acid (C22)_TBDMS	27.93	454.6	397.6	131	4.9	83
35	Lignoceric acid (C24)_TBDMS	29.30	482.6	425.6	131	8.3	79
36	Cerotic acid (C26)_TBDMS	30.86	511	453.7	131	17.5	72

応用例④ におい分析

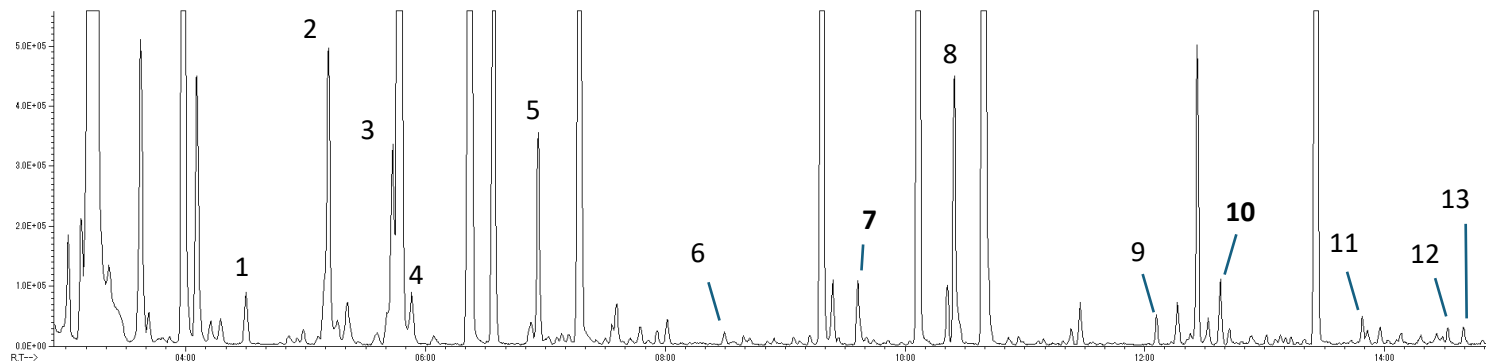
固相捕集 – 固相誘導体化 – 溶媒溶出法



誘導体化分析例：ワイン



縦軸拡大



誘導体化されない成分も検出可能
(エステルなど)

1. Isovareric acid-TMS
2. 3-Ethoxypropanol-TMS
3. Propylene glycol-2TMS
4. Ethyl glycolate-TMS
5. Lactic acid-2TMS
6. 2-Furonic acid-TMS
7. **Ethyl caprylate**
8. Monoethyl succinate-TMS
9. Nonanoic acid-TMS
10. **Ethyl caprate**
11. Diethyl 2-hydroxyglutarate-TMS
12. Ethyl 3-phenyllactate-TMS
13. Diethyl tartarate-2TMS

オンサイトサンプリング

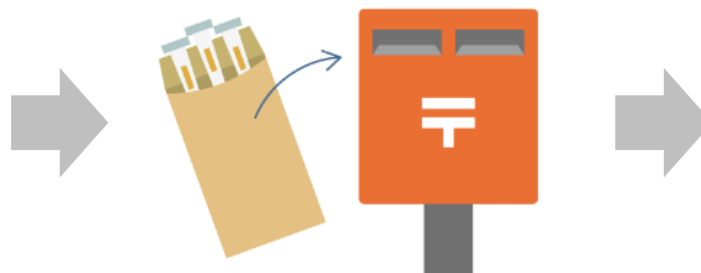
固相カートリッジで
大気サンプリング



電動ポンプ

地点：畜舎、市街地
約80 mL/min、1時間

サンプリング済み
固相を送付



オンラインSPE-GCシステムによる分析

誘導体化 + 溶媒溶出の前処理フロー

栓を取り外し固相トレイにセット

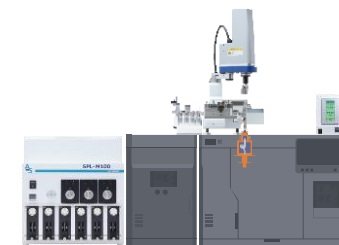
Flash-SPE AXs

窒素パージ 40秒

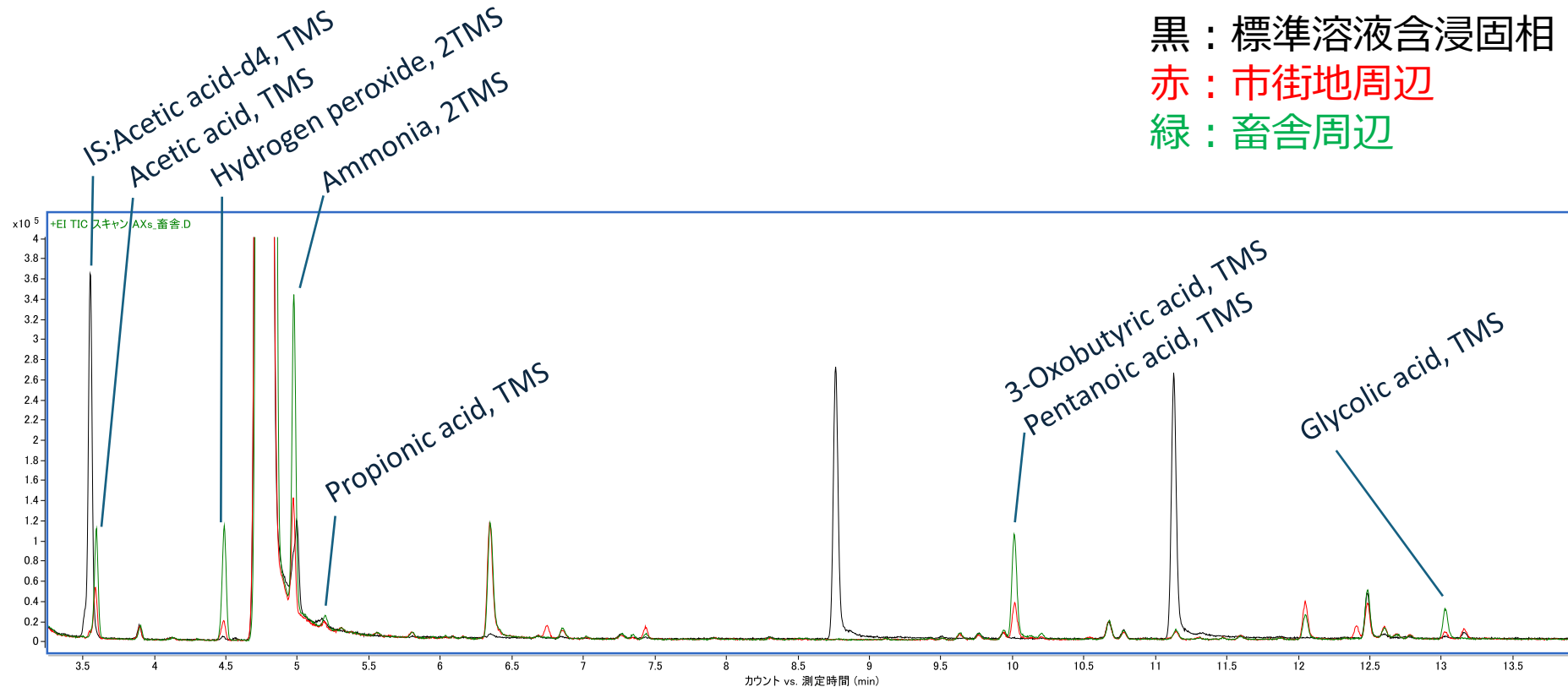
誘導体化：5%MSTFA/ヘキサン, 1分

溶出：ヘキサン

GC/MS分析



大気分析結果：クロマトグラム



大気の分析結果：ピーク面積値

表：AXs固相+誘導体化分析における特徴ピークの面積値

保持時間 (min)	m/z	化合物推定結果	測定1回目			測定2回目	
			AXs_標準	AXs_市街地	AXs_畜舎	AXs	AXs_畜舎
3.59	75	Acetic acid, TMS	18,110	43,537	89,127	115,880	259,860
4.49	163	Hydroxy peroxide, 2TMS	2,755	15,364	79,367	9,545	19,610
4.97	146	Ammonia, 2TMS	26,599	91,409	262,286	31,672	605,343
5.20	75	Propanoic acid, TMS	3,041	7,479	10,152	7,012	31,694
6.03	73	2-Methylpropanoic acid, TMS	1,104	2,004	2,635	1,294	5,570
7.35	145	Butyric acid, TMS	270	352	1,081	342	6,127
8.78	159	3-Methylbutanoic acid, TMS	86	86	86	86	855
10.02	115	3-oxobutanoic acid, TMS	178	23,383	26,993	437	25,002
12.49	147	Lactic Acid, 2TMS	27,847	22,981	30,676	27,569	47,467
13.03	147	Glycolic acid, 2TMS	3,274	6,470	26,292	6,163	32,232

まとめ

固相誘導体化法の特徴

- **脱水や誘導体化反応が数分で完了**し、測定のスループットが向上する
- 糖類などの**非イオン性成分を除去**することが可能
- 揮発しやすい成分も固相に保持することで誘導体化可能



ドライアイス凍結粉砕の特徴

- 低温を保つことで**酵素反応を停止した状態で粉砕**
- 液状化しやすい試料や均一になりにくい試料をきれいなパウダー状に粉砕



ご清聴ありがとうございました

ご興味のある製品ございましたらぜひブースにもお立ち寄りください

一般講演

C会場 2Cp12 16:00～「オンラインSPE-GCシステムと固相脱水誘導体化法を用いた
貯蔵ハッサク果実のメタボローム解析」

C会場 2Cp13 16:15～「ハッサク果実における残留農薬の分布とその貯蔵による変化」

ホームページにて製品情報・技術情報を多数公開中！！
詳細はHPの下記フォームよりお問い合わせください



株式会社
アイスティサイエンス

Tel.073-475-0033 E-mail.as@aisti.co.jp

English

お問い合わせ

Metabolomics PFAS ソリューション ▾ 製品情報 分析方法 技術資料 テクニカルサポート お知らせ 会社概要

