

## 国産フキ中のピロリジジナルカロイド類の含有実態調査結果

### 1. 調査の目的

国内では、食品中のピロリジジナルカロイド類による健康被害の報告はない。しかし、ピロリジジナルカロイド類を含む食品を大量に食べたり、食べ続けたりすれば、海外で報告されているような健康被害が生じる可能性がある。

農林水産省は、文献・データベース検索の結果から、日本においてピロリジジナルカロイド類を含む植物が自生し、又は栽培されており、食品として利用されていることを確認した<sup>1</sup>。そこで、今般、これらの植物の中で日本人の消費量が多く、和食の代表的な春の食材の一つであるフキを対象に、ピロリジジナルカロイド類の含有実態を調査した。

### 2. 調査の概要

#### 2.1. 調査対象

国産のキク科キク属のフキ（学名：*Petasites japonicus* Maxim.、亜種であるアキタブキ（学名：*Petasites japonicus* Maxim. subsp. *giganteus*）を含む。）の葉柄（食品名：ふき）と花穂（食品名：ふきのとう）をそれぞれ調査対象とした。以下、本報告において、片仮名で「フキ」と記載した場合には植物としてのフキを、平仮名で「ふき」と記載した場合にはフキの葉柄を、「ふきのとう」と記載した場合にはフキの花穂を指す。

なお、葉柄に葉が付いた状態で流通・販売されていた場合には、葉柄と葉に分けた上で、葉も調査対象とした。

また、フキは、各地域に伝わる在来種やそれらを選抜・改良した登録品種をほ場で栽培したもの、天然に自生しているものを山野で採取したものの両方が食用として販売されている。本調査ではそれらのいずれも調査対象とした。

#### 2.2. 調査点数

ふき 91 点、ふきのとう 62 点、葉 57 点を調査した。

#### 2.3. 調査試料の採取

ふき（及び葉）は平成 27 年 11 月から平成 28 年 6 月まで、ふきのとうは平成 27 年 12 月から平成 28 年 5 月までの間、百貨店、スーパーマーケット、専門店等（通信販売を含む。）で、平成 25 年産野菜生産出荷統計及び平成 25 年特用林産基礎資料を参考に、生産量が上位の県のものを含むよう、また、特定の産地の試料に偏らないように購入した。

調査試料 1 点当たりの重量は 1 kg 以上とし、販売されている製品 1 点の重量が 1 kg

---

<sup>1</sup> 漆山哲生, 浮穴学宗, 阪本和広, 中村亮太, 小暮紀行, 北島満里子, 高山廣光, (2014). 野菜や山菜に含まれるピロリジジナルカロイド類のリスク管理の必要性に関する考察, 第 108 回日本食品衛生学会学術講演会講演要旨集, p153,

に満たない場合は合計重量が 1 kg 以上となるよう同一ロットの製品を複数点購入した。試料は、購入後、速やかに必要に応じてフリーザーバッグに入る大きさに切断し、マイナス 18℃以下になるよう冷凍し、その後、分析機関に冷凍状態のまま送付した。なお、マイナス 18℃以下の冷凍保存により、フキ中のピロリジジナルカロイド類濃度に有意な変動がないことを確認した。

## 2.4. 調査対象とした分析種

フキには、複数種のピロリジジナルカロイド類が含まれている<sup>2, 3</sup>。フキ中の主なピロリジジナルカロイドは、図 1 に示した、ペタシテニン (CAS: 60102-37-6)、ネオペタシテニン (CAS: 60409-51-0)、センキルキン (CAS: 2318-18-5) であり、この 3 種でフキに含まれるピロリジジナルカロイド類の約 99%に相当するとの報告がある<sup>4</sup>。そこで、本調査では、この 3 種類を分析対象とした。

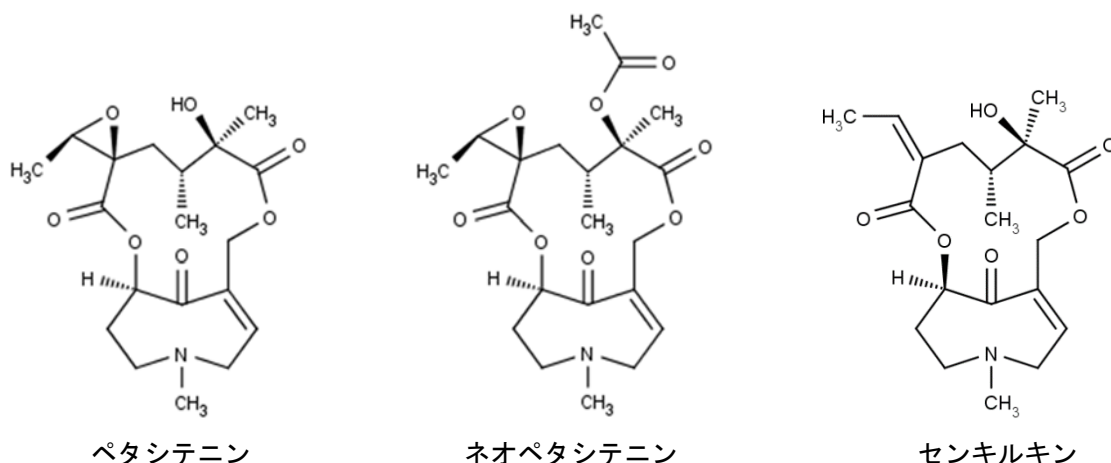


図 1. フキに含まれるピロリジジナルカロイド類

なお、ペタシテニン、ネオペタシテニンの 2 種は、調査を計画した時点で分析用標準試薬が国内では供給されていなかった。そこで、平成 25 年～平成 26 年に、国立大学法人千葉大学にフキ中のピロリジジナルカロイド類の分析用標準試薬の作成を委託<sup>5</sup>し、フキから単離・精製したペタシテニン、ネオペタシテニン、センキルキンを分析用標準試薬として用いた。

<sup>2</sup> Furuya, T., Hikichi, M., & Iitaka, Y. (1976). Fukinotoxin, a new pyrrolizidine alkaloid from *Petasites japonicus*. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 24(5), 1120-1122.

<sup>3</sup> Yamada, K., Tatematsu, H., Suzuki, M., Hirata, Y., Haga, M., & Hirono, I. (1976). Isolation and the structures of two new alkaloids, petasitenine and neopetasitenine from *Petasites japonicus* maxim. *Chemistry Letters*, 5(5), 461-464.

<sup>4</sup> 岡部慧, 小暮紀行, 北島満里子, 高山廣光, (2013). フキ(*Petasites japonicus*) に含有されるピロリジジナルカロイド類の検索研究, 第 5 回食品薬学シンポジウム

<sup>5</sup> 平成 25 年度、平成 26 年度レギュラトリーサイエンス新技術開発事業、課題番号: 2502「ピロリジジナルカロイド類分析用標準試薬の作成と分析法の検討」

## 2.5. 分析法

室間共同試験により妥当性が確認されたフキ中のピロリジジナルカロイド類の定量分析法はなかったため、独立行政法人農林水産消費安全技術センター有害物質等分析調査統括チームに依頼し、新たに開発した分析法を用いた。

### 2.5.1. 分析法の概要

冷凍した調査試料の全量をフードプロセッサーで微粉碎し、均質化したものを分析用試料とした。

ふき及び葉は、分析用試料から分析試料 5 g を量りとり、内部標準（ヘリオトリン）、メタノール-水混合溶液を加え、ホモジナイザーで破碎してピロリジジナルカロイド類を抽出し、吸引ろ過したろ液を 10 倍希釈し、メンブランフィルターでろ過したものを試料溶液とした。

ふきのとうは、分析用試料から分析試料 5 g を量りとり、メタノール-水混合溶液を加え、ホモジナイザーで破碎してピロリジジナルカロイド類を抽出し、吸引ろ過したろ液を 100 倍希釈し、内部標準を添加し、メンブランフィルターでろ過したものを試料溶液とした。

液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析計（LC-MS/MS）を用いて、調製した試料溶液中のピロリジジナルカロイド類を分離・測定し、内部標準法により定量した。

ふき及び葉の試料溶液調製までの手順を図 2 に、ふきのとうの試料溶液調製までの手順を図 3 に、LC-MS/MS の条件を表 1 に、それぞれ示した。

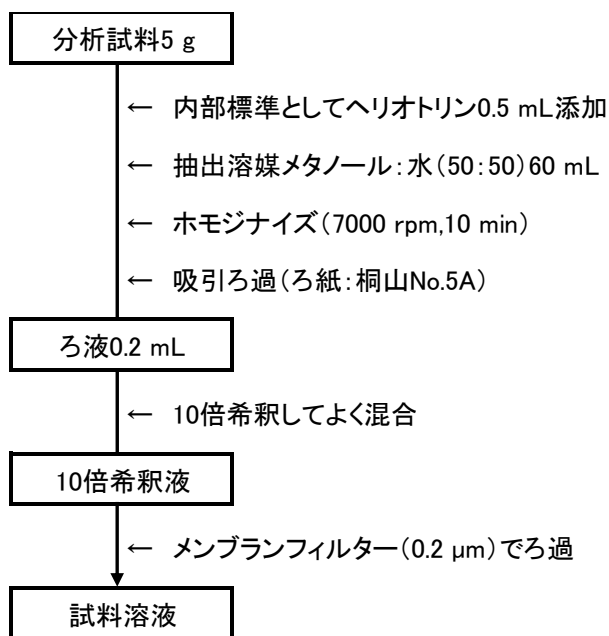


図 2 ふき及び葉の分析手順

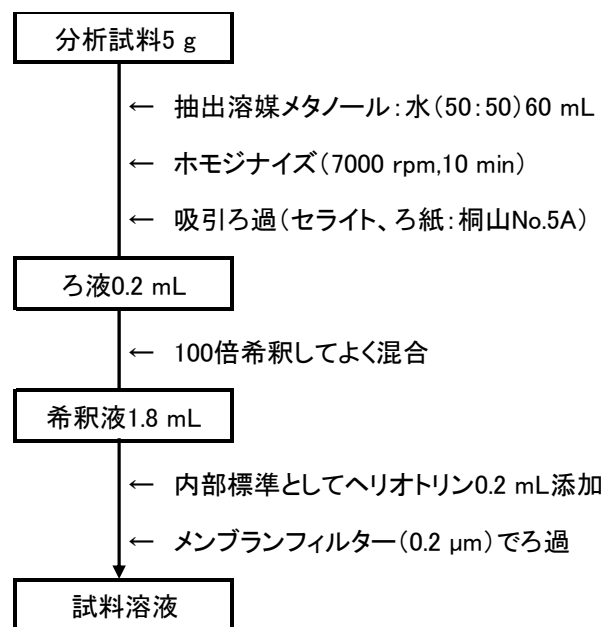


図 3 ふきのとうの分析手順

表 1 LC-MS/MS の条件

| 機種             | LC/MS-8040（島津製作所）                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |         |       |       |   |    |    |     |    |    |     |    |    |     |    |    |     |   |     |      |   |     |      |    |    |      |    |    |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|-------|-------|---|----|----|-----|----|----|-----|----|----|-----|----|----|-----|---|-----|------|---|-----|------|----|----|------|----|----|
| カラム            | Atlantis T3（Waters）                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |         |       |       |   |    |    |     |    |    |     |    |    |     |    |    |     |   |     |      |   |     |      |    |    |      |    |    |
| カラム温度          | 50 °C                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |         |       |       |   |    |    |     |    |    |     |    |    |     |    |    |     |   |     |      |   |     |      |    |    |      |    |    |
| 移動相            | 移動相 A：10 mM 酢酸アンモニウム水溶液<br>移動相 B：アセトニトリル                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |         |       |       |   |    |    |     |    |    |     |    |    |     |    |    |     |   |     |      |   |     |      |    |    |      |    |    |
| グラジエント<br>条件   | <table><tr><th>時間(min)</th><th>移動相 A</th><th>移動相 B</th></tr><tr><td>0</td><td>85</td><td>15</td></tr><tr><td>0.5</td><td>85</td><td>15</td></tr><tr><td>6.0</td><td>50</td><td>50</td></tr><tr><td>6.5</td><td>20</td><td>80</td></tr><tr><td>6.6</td><td>0</td><td>100</td></tr><tr><td>10.0</td><td>0</td><td>100</td></tr><tr><td>10.1</td><td>85</td><td>15</td></tr><tr><td>15.0</td><td>85</td><td>15</td></tr></table> | 時間(min) | 移動相 A | 移動相 B | 0 | 85 | 15 | 0.5 | 85 | 15 | 6.0 | 50 | 50 | 6.5 | 20 | 80 | 6.6 | 0 | 100 | 10.0 | 0 | 100 | 10.1 | 85 | 15 | 15.0 | 85 | 15 |
| 時間(min)        | 移動相 A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 移動相 B   |       |       |   |    |    |     |    |    |     |    |    |     |    |    |     |   |     |      |   |     |      |    |    |      |    |    |
| 0              | 85                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 15      |       |       |   |    |    |     |    |    |     |    |    |     |    |    |     |   |     |      |   |     |      |    |    |      |    |    |
| 0.5            | 85                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 15      |       |       |   |    |    |     |    |    |     |    |    |     |    |    |     |   |     |      |   |     |      |    |    |      |    |    |
| 6.0            | 50                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 50      |       |       |   |    |    |     |    |    |     |    |    |     |    |    |     |   |     |      |   |     |      |    |    |      |    |    |
| 6.5            | 20                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 80      |       |       |   |    |    |     |    |    |     |    |    |     |    |    |     |   |     |      |   |     |      |    |    |      |    |    |
| 6.6            | 0                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 100     |       |       |   |    |    |     |    |    |     |    |    |     |    |    |     |   |     |      |   |     |      |    |    |      |    |    |
| 10.0           | 0                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 100     |       |       |   |    |    |     |    |    |     |    |    |     |    |    |     |   |     |      |   |     |      |    |    |      |    |    |
| 10.1           | 85                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 15      |       |       |   |    |    |     |    |    |     |    |    |     |    |    |     |   |     |      |   |     |      |    |    |      |    |    |
| 15.0           | 85                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 15      |       |       |   |    |    |     |    |    |     |    |    |     |    |    |     |   |     |      |   |     |      |    |    |      |    |    |
| 流速             | 0.2 mL/min                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |         |       |       |   |    |    |     |    |    |     |    |    |     |    |    |     |   |     |      |   |     |      |    |    |      |    |    |
| 注入量            | 10 μL                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |         |       |       |   |    |    |     |    |    |     |    |    |     |    |    |     |   |     |      |   |     |      |    |    |      |    |    |
| MS/MS          | イオン化法：ESI－ポジティブ<br>乾燥ガス温度及び流量：400°C、850 L/h<br>ネブライザーガス流量：180 L/h<br>イオン源温度：120 °C                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |         |       |       |   |    |    |     |    |    |     |    |    |     |    |    |     |   |     |      |   |     |      |    |    |      |    |    |
| 設定質量数<br>(m/z) | ペタシテニン（ポジティブ）：382＞168（定量イオン）<br>ペタシテニン（ポジティブ）：382＞122（定性イオン）<br>ネオペタシテニン（ポジティブ）：424＞168（定量イオン）<br>ネオペタシテニン（ポジティブ）：424＞122（定性イオン）<br>センキルキン（ポジティブ）：366＞168（定量イオン）<br>センキルキン（ポジティブ）：366＞122（定性イオン）<br>ヘリオトリン（内部標準）（ポジティブ）：314＞138（定量イオン）                                                                                                                                                                                        |         |       |       |   |    |    |     |    |    |     |    |    |     |    |    |     |   |     |      |   |     |      |    |    |      |    |    |

## 2.5.2. 検出限界及び定量限界

低濃度の分析種を含むふき、葉、ふきのとうをそれぞれ 21 回繰り返し測定し、その測定値の標準偏差に 3.29 を乗じたものを検出限界（LOD）、10 を乗じたものを定量限界（LOQ）とした。

各検体の分析種ごとの LOD、LOQ を表 2 に示した。

表 2 各分析種の LOD 及び LOQ

| 試料    | 分析種      | LOD (mg/kg) | LOQ (mg/kg) |
|-------|----------|-------------|-------------|
| ふき及び葉 | ペタシテニン   | 0.1         | 0.3         |
|       | ネオペタシテニン | 0.2         | 0.4         |
|       | センキルキン   | 0.1         | 0.3         |
| ふきのとう | ペタシテニン   | 1           | 3           |
|       | ネオペタシテニン | 1           | 3           |
|       | センキルキン   | 0.1         | 0.5         |

## 2.5.3. 添加回収率

ふき及び葉は各分析種を 0.1 mg/kg 及び 1 mg/kg の添加濃度で、ふきのとうは各分析種を 4 mg/kg の添加濃度で、それぞれ 10 回添加し、回収率及び併行相対標準偏差(RSD)を求めた。各検体の分析種ごとの平均添加回収率、RSD を表 3 に示した。各分析種の平均添加回収率は、ふきが 97%~104%、葉が 94%~105%、ふきのとうが 91%~111%であり、いずれも許容できる範囲であった。

表 3 各分析種の添加回収率

| 試料    | 分析種      | 添加濃度(mg/kg) | 平均添加回収率(%) | RSD (%) |
|-------|----------|-------------|------------|---------|
| ふき    | ペタシテニン   | 0.1         | 101        | 6.2     |
|       |          | 1           | 98         | 3.2     |
|       | ネオペタシテニン | 0.1         | 97         | 5.7     |
|       |          | 1           | 97         | 4.5     |
|       | センキルキン   | 0.1         | 104        | 3.7     |
|       |          | 1           | 99         | 1.9     |
| 葉     | ペタシテニン   | 0.1         | 99         | 5.3     |
|       |          | 1           | 102        | 5.1     |
|       | ネオペタシテニン | 0.1         | 94         | 8.0     |
|       |          | 1           | 101        | 7.1     |
|       | センキルキン   | 0.1         | 97         | 5.9     |
|       |          | 1           | 105        | 4.1     |
| ふきのとう | ペタシテニン   | 4           | 111        | 3.8     |
|       | ネオペタシテニン | 4           | 104        | 6.3     |
|       | センキルキン   | 4           | 91         | 3.3     |

## 2.5.4. 室内再現精度

各分析種の濃度が、ふき及び葉は 0.1 mg/kg 及び 1 mg/kg、ふきのとうは 4 mg/kg になるよう調製した試料について、2 回の併行試験を 5 日間繰り返し実施し、室内再現相対標準偏差 (RSD<sub>i</sub>) を算出した。各検体の分析種ごとの室内再現精度は表 4 に示した。各分析種の RSD<sub>i</sub> は、いずれの場合も 15%以下であり、許容できる値であった。

表 4 各分析種の室内再現精度

| 試料    | 分析種      | 添加濃度(mg/kg) | RSD <sub>i</sub> (%) |
|-------|----------|-------------|----------------------|
| ふき    | ペタシテニン   | 0.1         | 7.7                  |
|       |          | 1           | 7.6                  |
|       | ネオペタシテニン | 0.1         | 6.2                  |
|       |          | 1           | 8.1                  |
|       | センキルキン   | 0.1         | 5.4                  |
|       |          | 1           | 6.2                  |
| 葉     | ペタシテニン   | 0.1         | 8.0                  |
|       |          | 1           | 7.7                  |
|       | ネオペタシテニン | 0.1         | 10                   |
|       |          | 1           | 11                   |
|       | センキルキン   | 0.1         | 15                   |
|       |          | 1           | 6.7                  |
| ふきのとう | ペタシテニン   | 4           | 4.0                  |
|       | ネオペタシテニン | 4           | 6.3                  |
|       | センキルキン   | 4           | 3.8                  |

### 3. 含有実態調査の結果

#### 3.1. 試料中の総ピロリジジナルカロイド類濃度

ペタシテニン、ネオペタシテニン、センキルキンを個別に定量し、この 3 種類のピロリジジナルカロイドの合計濃度をフキ中の「総ピロリジジナルカロイド類濃度」とした。各分析種のピロリジジナルカロイド類の濃度が LOD 又は LOQ 未満の場合には、次により、下限値 (Lower bound : LB) と上限値 (Upper bound : UB) の 2 種類の濃度を求めた。フキ中の総ピロリジジナルカロイド類濃度の概要を表 5 に、相対度数分布を図 4 に示した。

下限値 (LB) : LOQ 未満となった分析種の濃度を 0 として、総ピロリジジナルカロイド類濃度を計算

上限値 (UB) : LOD 未満となった分析種の濃度を LOD と同値、LOD 以上 LOQ 未満となった分析種の濃度を LOQ と同値として総ピロリジジナルカロイド類濃度を計算

ふき及びふきのとうの試料の約 9 割、葉の試料の約 2 割は、3 種類のピロリジジナルカロイドのいずれかを LOQ 以上の濃度で含有していた。ふき及びふきのとうにおいては、いずれも、総ピロリジジナルカロイド類含有濃度の範囲が広く、上限値 (UB) の最小値と最大値を比較すると 100 倍を超える濃度差があった。ふきと比べて、ふきのとう中のピロリジジナルカロイド類の含有濃度は明らかに高く、濃度範囲がより広がった。一方で、葉に含まれるピロリジジナルカロイド類の濃度は、ふきやふきのとうと比較して著しく低かった。

表5 ふき、葉、ふきのとう中の総ピロリジジナルカロイド類濃度

| 試料        | 調査<br>点数 | LOQ 未満<br>の点数※<br>及び割合 | 総ピロリジジナルカロイド類濃度 (mg/kg 生鮮重) |     |     |     |
|-----------|----------|------------------------|-----------------------------|-----|-----|-----|
|           |          |                        | 最小値                         | 中央値 | 最大値 | 平均値 |
| ふき        | 91       | 9<br>(9.9%)            | LB                          | 0   | 2.4 | 90  |
|           |          |                        | UB                          | 0.4 | 2.5 | 90  |
| 葉         | 57       | 48<br>(84%)            | LB                          | 0   | 0   | 1.6 |
|           |          |                        | UB                          | 0.4 | 0.4 | 1.7 |
| ふきの<br>とう | 62       | 7<br>(11%)             | LB                          | 0   | 45  | 330 |
|           |          |                        | UB                          | 2.1 | 45  | 330 |

※ LOQ 未満の点数は、3 種類の分子種がいずれも LOQ 未満、すなわち LB が 0 であった点数

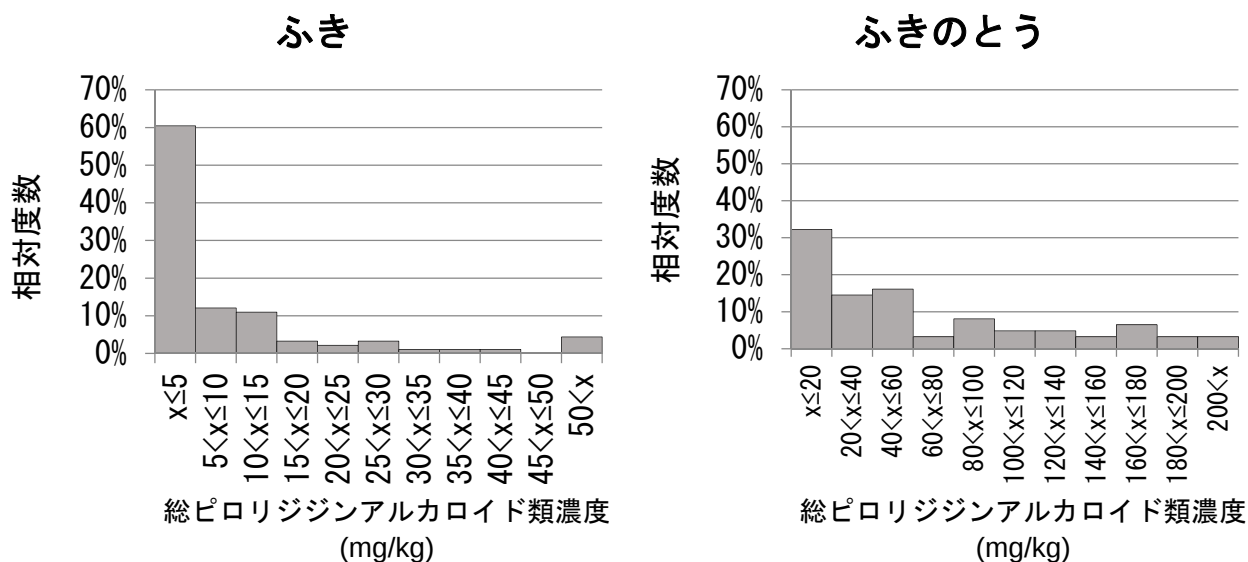


図4 ふき及びふきのとう中の総ピロリジジナルカロイド類濃度の相対度数分布

### 3.2. ふき及びふきのとう中の各分子種の含有比率

3種類のピロリジジナルカロイド分子種のいずれもLOQ以上の濃度で含有していたふき20点、ふきのとう38点の各分子種の含有濃度の比率を、それぞれ図5、図6に示した。ふきでは、ほとんどの試料においてネオペタシテニン、ペタシテニン、センキルキンの順に含有比率が高く、ネオペタシテニンが平均で約6割を占めた。一方で、ふきのとうでは、ほとんどの試料においてペタシテニン、ネオペタシテニン、センキルキンの順に含有比率が高く、ペタシテニンが平均で約7割を占めた。

これらのことから、3種の分子種の中では、ふきはネオペタシテニン、ふきのとうはペタシテニンの含有比率が高く、フキの部位又は成育ステージによって、蓄積するピロリジジナルカロイド分子種の構成比が異なることが示唆された。

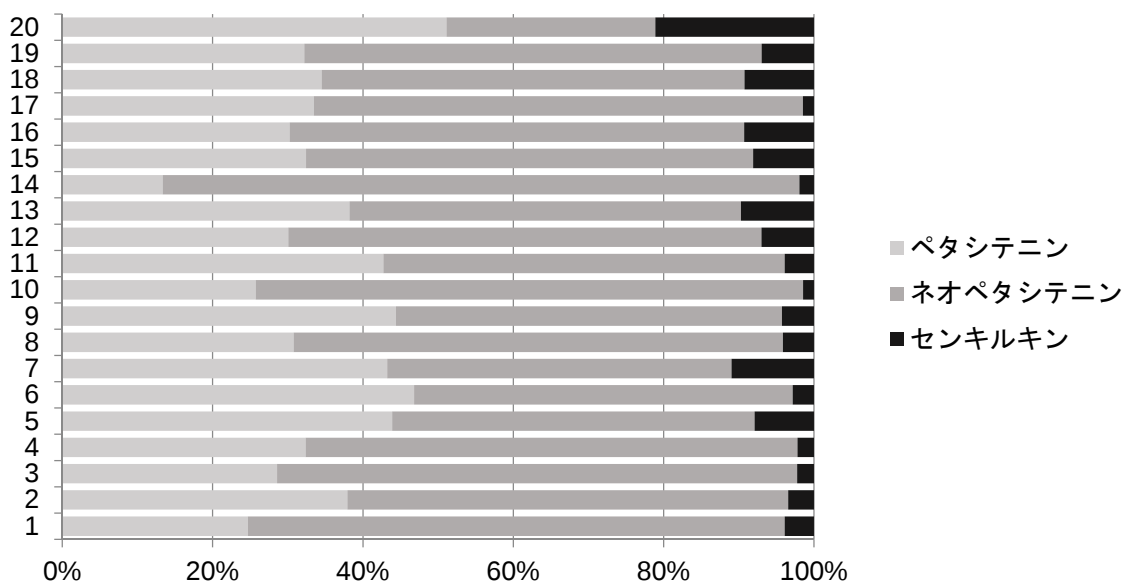


図5 ふきに含まれる3種類のピロリジジンアルカロイドの含有比率

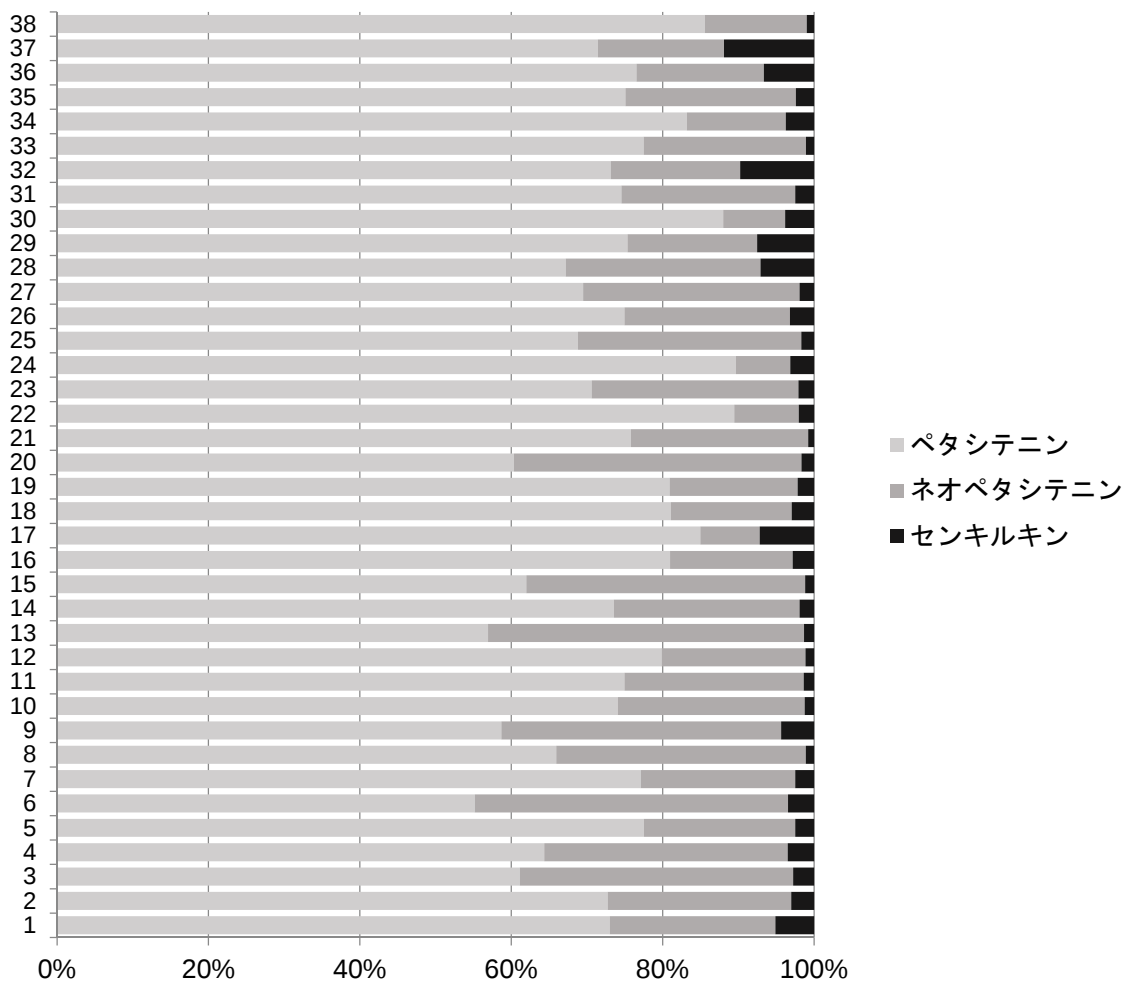


図6 ふきのとうに含まれる3種類のピロリジジンアルカロイドの含有比率

#### 4. あく抜き試験の方法

ピロリジジナルカロイド類は、一部を除いて、水に溶解しやすいと報告されている。そのため、フキに含まれる3種類のピロリジジナルカロイドについても、伝統的に実施されているあく抜きの過程で水に溶出すると考えられた。そこで、含有実態調査試料のうち、任意に選定したふき21点、ふきのとう11点について、同一ロットの試料をあく抜き試験用に別途約1 kg 購入し、あく抜き後のふき及びふきのとうのピロリジジナルカロイド類濃度を測定し、あく抜きによるピロリジジナルカロイド類の低減効果を調査した。

##### 4.1. あく抜き試験用試料の調製

ふきは、次の手順であく抜きし、水さらし時間を変えた2通りの試料を得た。

- ① 試料（約1 kg）を鍋に入る大きさ（約20 cm）に切る。葉が付いている場合、葉は切り落として捨てる。
- ② 試料に食塩約100 gをまぶし、板ずり<sup>6</sup>する。
- ③ 板ずりしてから5分以内に、約6～8 Lの沸騰したお湯で3分間茹でこぼす。その際、均一に火が通るよう、途中で試料の上下を入れ替える。
- ④ 茹で上がった試料を冷水にとり、冷却後、1本ずつ皮（筋）をとり、皮を捨てる。
- ⑤ 試料を2 Lの冷水にさらして、室温に約2時間放置する。
- ⑥ 2時間後に試料の半量を採取し、キッチンペーパーで水を軽く拭き取り、フリーザーバッグに密封し、マイナス18℃以下に冷凍保管する。
- ⑦ 残りの試料を新しく交換した冷水2 Lにさらして、室温でさらに18～20時間放置する。
- ⑧ 18～20時間後に残りの試料を採取し、⑥と同様の手順により冷凍保管する。

ふきのとうは、次の手順であく抜きし、水さらし時間を変えた2通りの試料を得た。

- ① 試料（約1 kg）をそのまま、約45 gの食塩を入れた約6～8 Lの沸騰したお湯で3分間茹でこぼす。
- ② 茹で上がった試料をざるにとり、流水で約1分間冷やした後、さらに2 Lの冷水にさらして、室温に約2時間放置する。
- ③ 2時間後に試料の全量をざるにあけ、約5分間水を切った後に、試料の半量を採取し、キッチンペーパーで水を軽く拭き取り、フリーザーバッグに密封し、マイナス18℃以下に冷凍保管する。
- ④ 残りの試料を新しく交換した冷水2 Lにさらして、室温でさらに18～20時間放置する。
- ⑤ 18～20時間後に残りの試料を採取し、③と同様の手順により冷凍保管する。

##### 4.2. あく抜き試験用試料の分析

あく抜き後の試料中のピロリジジナルカロイド類濃度を、2.5の分析法により測定

---

<sup>6</sup> 塩をまぶして、まな板の上でごろごろと転がす下処理をいう。

し、実態調査で得られたあく抜き前の生鮮試料中の濃度と比較して、あく抜き後の試料中にピロリジジナルカロイド類が残存している割合を調査した。

この際、一部の試料において、あく抜き後の試料中のピロリジジナルカロイド類濃度が、2.5 の分析法の LOQ を下回った。そこで、そのような試料については、より低濃度まで定量するため、2.5 の分析法における希釈工程を省いた改良分析法(以下「改良法」という。)で再測定した。改良法の LOD 及び LOQ は、次のとおりであった(算出法は 2.5.2 と同じ)。

表 5 改良法における各分析種の LOD 及び LOQ

|       | 分析種      | LOD (mg/kg) | LOQ (mg/kg) |
|-------|----------|-------------|-------------|
| ふき    | ペタシテニン   | 0.02        | 0.03        |
|       | ネオペタシテニン | 0.02        | 0.04        |
|       | センキルキン   | 0.02        | 0.03        |
| ふきのとう | ペタシテニン   | 0.02        | 0.04        |
|       | ネオペタシテニン | 0.008       | 0.022       |
|       | センキルキン   | 0.02        | 0.03        |

#### 4.3. あく抜き試験の結果

ふき 21 点のうち 4 点は、改良法で分析しても、ピロリジジナルカロイド類の濃度が LOQ 未満か LOQ 付近の低い値であり、あく抜きの効果を精確に評価することが困難であったことから、以下の解析からは除外した。

また、あく抜き試験の効果を過大評価しないよう、解析には上限値 (UB) の総ピロリジジナルカロイド類濃度を用いた。

あく抜き後の試料は、茹でたり、水にさらしたりする工程で水分を吸収し、重量が増え、ピロリジジナルカロイド類が溶出しない場合でも、相対的にピロリジジナルカロイド類濃度が下がる。あく抜き前後の濃度を単純に比較できないため、ここではあく抜き前後の試料中の総ピロリジジナルカロイド類濃度と試料重量(あく抜き後の試料は、半分ずつ採取したことから重量を 2 倍とする)から、生鮮時の約 1 kg に相当する試料中の総ピロリジジナルカロイド類含有量を計算した。

ふき 17 点、ふきのとう 11 点の各試料中のあく抜き前後の総ピロリジジナルカロイド類含有量を、それぞれ図 7 及び図 8 に示した。ふき、ふきのとう中の総ピロリジジナルカロイド類含有量は、あく抜きによって統計学的に有意 (Wilcoxon の符号付順位和検定、 $\alpha=0.05$ ) に低減し、水さらしの時間が長い方がより低減効果が大きかった。あく抜き前の生鮮状態の総ピロリジジナルカロイド類含有量を基準として総ピロリジジナルカロイド類残存率を計算すると、ふきでは、茹でこぼして、水さらしを 2 時間実施した後は平均 33 % (95%信頼区間 19~47%)、水さらしを 20~22 時間実施した後は平均 9.0% (95%信頼区間 1.4~17%) であった。ふきのとうでは、茹でこぼして、水さらしを 2 時間実施した後は平均 39 % (95%信頼区間 20~59%) であり、水さらしを 20~22 時間実施した後は平均 24 % (95%信頼区間 12~36%) であった (図 9)。

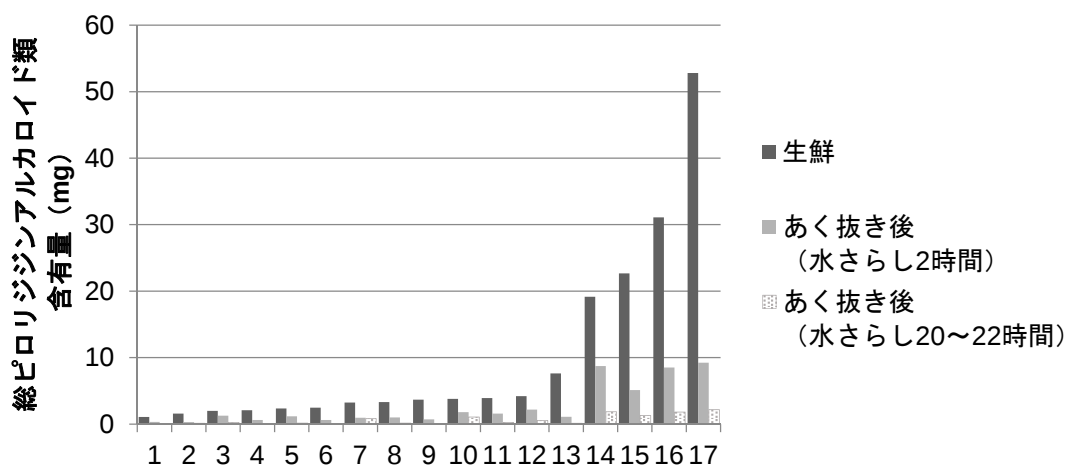


図7 ふき（17点）のあく抜き前後の総ピロリジジナルカロイド類含有量

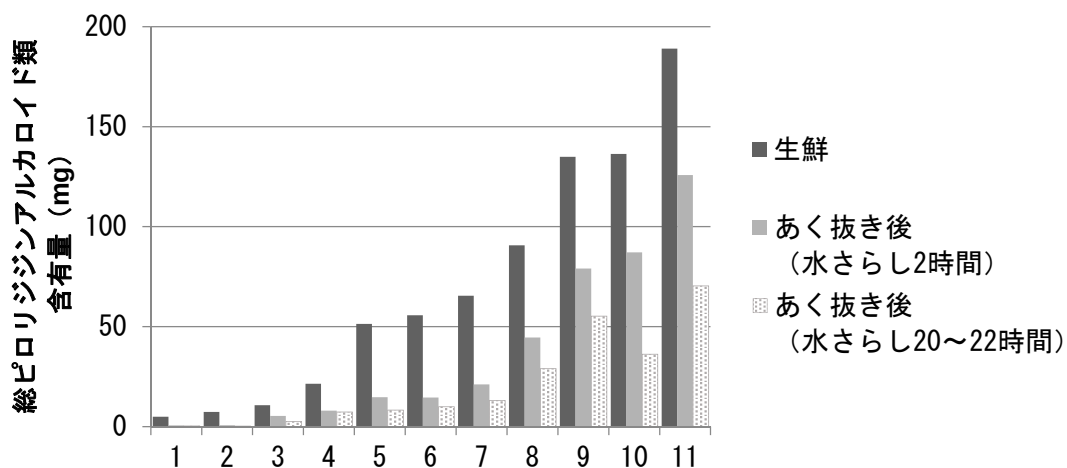
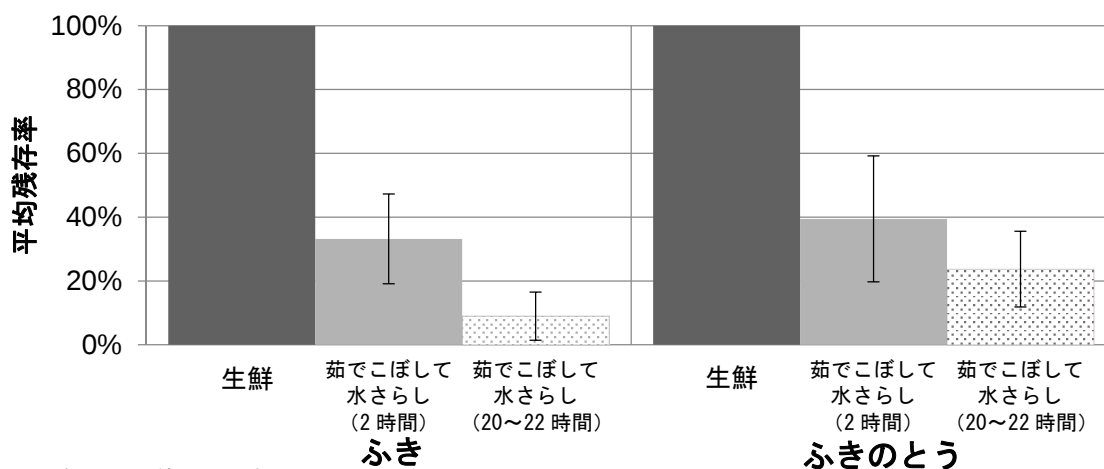


図8 ふきのとう（11点）のあく抜き前後の総ピロリジジナルカロイド類含有量



エラーバーは平均値の95%信頼区間

図9 あく抜き後の総ピロリジジナルカロイド類の平均残存率

## 5. 経口摂取量の推定

### 5.1. 長期間の経口摂取量

ふきやふきのとうは、旬の時期が短く、通年を通して摂取し続けることは稀である。ピロリジジナルカロイド類は、フキ以外の食品にも含まれる可能性があるため、長期間の経口摂取量は、今後、ふきやふきのとうだけでなく、様々な食品中のピロリジジナルカロイド類の含有濃度データをさらに蓄積した上で、推定する必要がある。

また、ふきやふきのとうは、生のまま摂取する食品ではないため、長期経口摂取量のより現実的な推定には、あく抜きの影響に加えて、加工・調理の影響や市販のフキ加工品中の含有濃度について調査する必要がある。

### 5.2. 短期間の経口摂取量

海外では、食品を通してピロリジジナルカロイド類を数日間続けて大量摂取したことによる健康被害も報告されていることから、ピロリジジナルカロイド類には短期毒性があると考えられる。しかし、現時点では、国内外のリスク評価機関において、ピロリジジナルカロイド類についての急性参照量等は設定されていない。

また、ふきのとうのように、1 個体単位で消費される食品の 1 日当たりの経口摂取量を推定するには、1 個体に含まれるピロリジジナルカロイド類の濃度データが必要である。今回の実態調査では、ロットを代表する分析値を得るため、約 1 kg（ふきのとうが 1 個 10 g と仮定すれば 100 個）の調査試料の全量を粉碎して測定した。本調査で得られた総ピロリジジナルカロイド類の濃度は、約 1 kg の調査試料に含まれる各個体の平均濃度であり、個体ごとの濃度のばらつきは約 1 kg の調査試料の濃度のばらつきよりも大きい（残留農薬の場合では 3 倍程度のばらつきがあることが知られている）。本調査の濃度データを用いて短期間の経口摂取量を試算すると、ふきのとう由来の摂取量が過小評価となる可能性がある。

そのため、短期間にふきやふきのとうを大量に食べた場合の健康リスクを検討するには、今後、フキの個体ごとの濃度分布についてのデータも収集した上で経口摂取量を推定し、ヒトの知見も含め毒性に関するデータを収集する必要がある。

## 6. 結果の考察

フキに含まれていたペタシテニン、ネオペタシテニン、センキルキンはいずれも、動物試験や *in vitro* の試験で発がん性を示唆する報告<sup>7,8,9</sup>があり、遺伝毒性や肝毒性が報告されている 1, 2 不飽和型のピロリジジン環構造を持つ。これら 3 種の分子種の合計濃度

<sup>7</sup> Hirono, I., Mori, H., Yamada, K., Hirata, Y., Haga, M., Tatematsu, H., & Kanie, S. (1977). Carcinogenic activity of petasitenine, a new pyrrolizidine alkaloid isolated from *Petasites japonicus* Maxim. *Journal of the National Cancer Institute*, 58, 1155-1157.

<sup>8</sup> Hirono I., Haga M., Fujii M., Matsuura S., Matsubara N., Nakayama M., Furuya T., Hikichi M., Takanashi, H., Uchida E., Hosaka S. and Ueno I., (1979). Induction of hepatic tumors in rats by senkirkine and symphytine. *Journal of the National Cancer Institute*, 63, 469-472.

<sup>9</sup> Chen T., Mei N. and Fu PP., (2010). Genotoxicity of pyrrolizidine alkaloids. *Journal of Applied Toxicology*, 30, 183-196.

は、諸外国で報告されている食品中の 1,2 不飽和型ピロリジジナルカロイド類の合計濃度と比較して高かった。

日本人は、和食文化の中で、ふき、ふきのとうについて長い食経験がある。これまで、ふきやふきのとうを食べたことによる、ピロリジジナルカロイド類が原因と疑われる健康被害は日本では報告されていない。これには、今回の実態調査の結果から、次のことが関係していると考えられた。

- ① 日本人は、伝統的にあく抜きしてから食べてきたこと。
- ② えぐみや苦味が強く、特有の風味があるため、通常は一度にたくさん食べないこと。
- ③ 旬が短く、食べられる時期が限られているため、1 年を通して食べ続けることは稀であること。

現時点では、健康リスクを定量的に推定できないものの、ふきやふきのとうは、しっかりとあく抜きすれば、大量に食べたり、食べ続けたりしない限り、安全に美味しく食べることができると考えられる。

ただし、フキの栽培技術や加工技術の進歩により、従来よりもふきやふきのとうを食べる頻度や食べる量が大幅に増えたり、和食の中で継承されてきた伝統的な食べ方とは異なる食べ方をしたりした場合には、これまでなかった健康被害が発生する可能性がないとは言えない。

また、ふきのとうは、葉酸を多く含む食品として紹介されており<sup>10</sup>、妊婦に摂取を推奨する情報がある。しかし、ふきのとうには、ふきよりもピロリジジナルカロイド類を高濃度に含むものがあり、あく抜きをしない食べ方もある。国内外のリスク評価において、乳幼児や胎児はピロリジジナルカロイド類の感受性が高いと報告されていること、葉酸はふきのとう以外の食品からも十分に摂取可能であることから、乳幼児や妊婦は、ふきのとうの摂取を控えるのが望ましいと考えられる。

## 7. 今後の取組

ふきやふきのとうは、独特の風味、食感を持つ春の味覚として日本の和食文化の中に根付いており、伝統的にあく抜きして食べる方法が継承されてきた。しかし、近年、調理時間の短縮や含有成分の保持のため、ふきやふきのとうに限らず、野菜や山菜をあく抜きをせずに食べることを推奨する情報がある。ふきやふきのとうはピロリジジナルカロイド類を含むため、しっかりとあく抜きして食べることが、ふきやふきのとうを美味しく食べるだけでなく、消費者の健全な食生活を続ける上でも重要であることを、農林水産省のウェブサイト等を通じて情報発信する。

ふき、ふきのとうは、数少ない日本原産の野菜であり、和食を代表する食材の一つである。ふきやふきのとうの安全性をより高めるため、生産段階におけるピロリジジナルカロイド類の蓄積を防止、抑制できる栽培管理技術や、ふきやふきのとうに含まれるピロリジジナルカロイド類を加工・調理の工程で効率的に低減できる最適なあく抜き法や加工調理法を開発する。

---

<sup>10</sup> 葉酸を多く含む食品, 国立保健医療科学院,  
<https://www.niph.go.jp/soshiki/shogai/yousan/tsuuchi/sankousiryoku1/beppyou/beppyou.htm>

また、ピロリジジナルカロイド類の経口摂取量を正確に推定するため、より定量限界が低い、高感度のフキ中のピロリジジナルカロイド類の分析法を開発し、ふきやふきのとう、その加工品の含有実態についてあらためて調査する。なお、水煮、塩蔵品（塩抜きしたもの）等の加工品について、食品事業者の協力を得て予備的な調査をしたところ、ほとんどが LOQ 未満であった。