

1 硫酸銅の規格基準の改正に関する部会報告書（案）
2

3 今般の添加物としての規格基準の改正の検討については、厚生労働大臣より要請した添加物の規
4 格基準改正に係る食品健康影響評価が食品安全委員会においてなされたことを踏まえ、添加物部会
5 において審議を行い、以下の報告を取りまとめるものである。
6

7 1. 品目名

8 和名：硫酸銅（指定添加物の名称としては「銅塩類（グルコン酸銅及び硫酸銅に限る。）」）

9 英名：Cupric Sulfate

10 CAS 番号：7758-99-8（五水和物）
11

12 2. 構造式、化学式及び式量

13 化学式及び式量：

14 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 249.69
15

16 3. 用途

17 製造用剤（不快な臭いの除去）
18

19 4. 概要及び諸外国での使用状況等

20 (1) 概要

21 硫酸銅はぶどう酒中で銅イオンと硫酸イオンに解離する。銅イオンは、ぶどう酒の不快な臭
22 いの原因となる硫化水素と反応して不溶性の硫化銅を形成し、沈殿する。生じた沈殿は、滓（お
23 り）引き、ろ過等の工程で除かれる。

24 硫酸銅は昭和58年に添加物として指定されたが、現行の使用基準においては、母乳代替食品
25 への使用のみが認められており、ぶどう酒への使用は認められていない。本改正は、硫酸銅を
26 ぶどう酒に使用できるようにするために使用基準を改正するためのものである。
27

28 (2) 諸外国での使用状況等

29 欧州連合（EU）では、ワイン¹製造における使用量は1 g/hL 以下と定められており、処理さ
30 れた後の製品の銅濃度が1 mg/L（一部のリキュールワイン²では2 mg/L）を超えないことが条
31 件とされている。

32 米国では、一般に安全と認められる物質（GRAS: Generally Recognized As Safe）とされて
33 おり、加工助剤や栄養補助剤として使用することが認められている。ワイン製造における添加
34 量は銅換算で6 mg/L を超えないこと、最終製品中の銅濃度が1 mg/L を超えないことが規定さ
35 れている。

¹ 本報告書では、他国及び国際機関の規則等に記述のある” Wine” に関してはぶどう酒ではなくワインとしている。

² 規格基準改正要請者によると、EUにおいてリキュールワインとは「ぶどうのマスト、ワイン若しくはそれらの混合物に、ぶどう由来の蒸留物等を加えた酒類で、我が国においては一般的にぶどう酒に該当する。」とされている。

1 オーストラリアでは、加工助剤としてワインを含む全ての食品に使用することが認められて
2 いる。なお、EU-オーストラリア間では、ワインの取引に関する協定が結ばれており、相手国内
3 で流通させるワインの製造においては、硫酸銅の使用量を、処理された後の製品の銅濃度が1
4 mg/L を超えないことを条件として、最大1 g/hL としている。

5. 添加物としての有効性

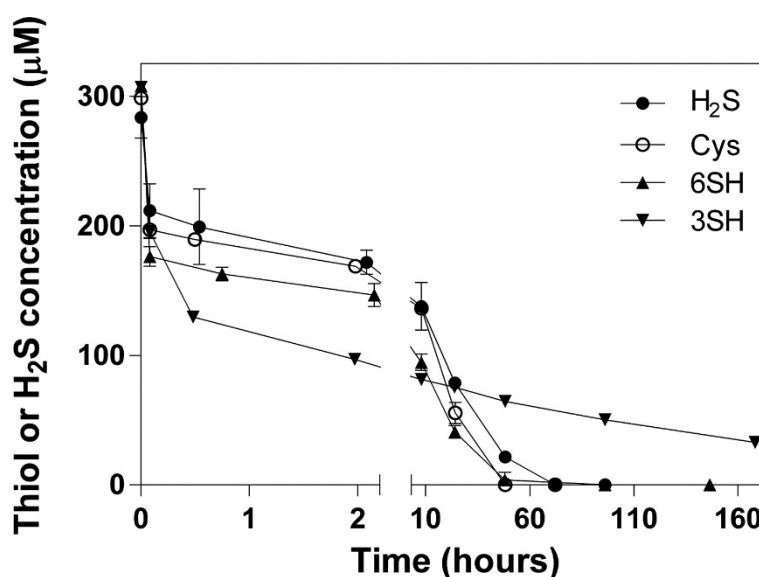
(1) 硫化水素を除去する機能

8 硫化水素は、ぶどう酒の製造工程において酵母が代謝の過程で生成することが知られており、
9 ぶどう酒の香りの複雑さに関係する一方で、腐った卵臭といった不快な香りの原因となる。そ
10 のため、ぶどう酒の品質向上のために硫化水素の量を調整することが必要になる場合がある。

11 硫酸銅の添加は硫化水素の除去に効果的な方法とされている³。硫酸銅は、ぶどう酒中において
12 銅イオンと硫酸イオンに解離し、銅イオンが硫化水素と反応することによって硫化銅を生成
13 する。この硫化銅は水溶性が低いいため沈殿し、滓としてぶどう酒中から除去される。



14
15
16
17 銅イオンによる硫化水素除去の効果については、モデルぶどう酒を用いた研究により確認さ
18 れている。



20
21 図1. モデルぶどう酒において、硫酸銅（Ⅱ）五水和物を添加した際の硫化水素濃度の経
22 時変化⁴

³ Mansfield AK: Kicking up a Stink: Treatment for Sulfur Off-Odors - NYSAES First published in Cellar Dweller. Cornell University Cornell Cooperative Extension, 2010 <https://cpb-us-e1.wpmucdn.com/blogs.cornell.edu/dist/0/7265/files/2016/11/SulfurOffOdor-1vp1vm4.pdf> [アクセス日: 2021. 5. 24]

⁴ Kreitman GY, Danilewicz JC, Jeffery DW, and Elias RJ: Reaction Mechanisms of Metals with Hydrogen Sulfide and Thiols in Model Wine. Part 1: Copper-Catalyzed Oxidation. J Agric Food Chem, 2016; 64(20): 4095-104 <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jafc.6b00641> [アクセス日: 2020. 9. 30]

1
2 図1には、硫化水素(H₂S)を含むモデルぶどう酒⁵に硫酸銅(Ⅱ)五水和物を銅(Ⅱ)として
3 50 μM添加した時の、硫化水素量の経時変化が示されている。

4 この図から、硫化水素は、モデルぶどう酒中で銅イオンと速やかに反応することがわかる。
5 なお、硫化水素を除去する方法として、硫酸銅を使用する方法以外に、通気を行う方法が従
6 来から行われているが、白ワインにおいては酸化によるワインの色調の変化、赤ワインにおい
7 ては酢酸菌の活性化を引き起こすことがあることから⁶、硫酸銅による硫化水素の除去は、通気
8 を行う方法と比較して有用な手段であると考えられる。

9 10 (2) 食品中での安定性

11 硫酸銅の水への溶解度は20.7 g/100mL (20℃)と大きく⁷、使用基準案上限の10 mg/L添加し
12 た場合、硫酸銅はぶどう酒中において銅イオンと硫酸イオンに解離すると考えられる。

13 14 (3) 食品中の栄養成分に及ぼす影響

15 硫酸銅由来の銅イオンは、ぶどう酒中の硫化物イオンと反応し、硫化銅として沈殿し除去
16 される。そのため、ぶどう酒中の硫化物イオンは減少するが、これは硫酸銅の使用目的その
17 ものであり、ぶどう酒中の栄養成分への有意な影響として考える必要はない。

18 硫酸イオンについては、使用基準案における硫酸銅の最大使用量である10 mg/Lを加えた場
19 合、ぶどう酒中で約4 mg/L増加することになるが、ぶどう酒中の硫酸塩濃度が30-2200 mg/L
20 との知見があることを考慮すると、増加量はごく僅かであると考えられる。また、後述する
21 食品安全委員会の推計によれば、使用基準案上限の通り添加して全量残存した場合のぶどう
22 酒からの摂取量が0.179 mg/人/日であるのに対し、食事中や飲料水中からの摂取量は68.7~
23 80.8 mg/人/日である。元々他の食品からも多く摂取するものであることを考慮すると、栄養
24 成分に及ぼす影響として考える必要はない。

25 以上から、硫酸銅をぶどう酒に使用した場合の栄養成分に与える影響は無視できると考え
26 られる。

27 28 6. 食品安全委員会における評価結果

29 添加物「硫酸銅」の使用基準を改正するため、食品安全基本法(平成15年法律第48号)第24
30 条第1項第1号の規定に基づき、令和3年9月28日付け厚生労働省発食0928第1号により食
31 品安全委員会に対して意見を求めた硫酸銅に係る食品健康影響評価については、「硫酸銅が添加
32 物として適切に使用される場合、安全性に懸念はない」との評価結果が令和4年8月9日付け府
33 食第421号で通知されている。

34 上記食品健康影響評価結果の概要は以下のとおり。
35

⁵ 酒石酸5g/L及びエタノール12%を加えたpH3.6の水に、300μMのH₂S、Cys及び6SH又は3SHを加えたもの。Cysはシステイン、6SHと3SHはそれぞれ1級チオールの6-Sulfanylhexan-1-ol、2級チオールの3-Sulfanylhexan-1-ol

⁶ Jackson RS: Wine Science Principles and Applications (Third Edition). Elsevier Inc., 1994

⁷ 川西 徹, 穂山 浩, 河村 葉子, 佐藤 恭子: 第9版 食品添加物公定書解説書(下), 廣川書店, 2019; D-2416-21

1 【食品健康影響評価（添加物評価書抜粋）】

2 「硫酸銅」は、従来、母乳代替食品を対象に銅の強化の目的で使用されている。今般の食品
3 健康影響評価の依頼は、ぶどう酒のみを対象に製造用剤としての用途を追加するための規格基
4 準の改正に係るものである。母乳代替食品とぶどう酒ではこれらを摂取する集団が全く異なる
5 ことや、ぶどう酒の製造に用いる場合には、栄養目的ではないことを踏まえ、栄養成分関連添
6 加物としての追加上限量等の設定は行わず、「硫酸銅」について、ぶどう酒の製造用剤としての
7 使用に関して食品健康影響評価を実施した。

8 硫酸銅は、ぶどう酒中で、銅イオン及び硫酸イオンに解離すると考えられることから、それ
9 ぞれについての評価を踏まえ、総合的に「硫酸銅」の食品健康影響評価を行うこととした。

10 11 1. 銅イオン

12 銅イオンの現在の摂取量は、20歳以上の人で、特定保健用食品及び栄養機能食品を摂取しな
13 い場合は1.14 mg/人/日、摂取する場合は6.14 mg/人/日と、ぶどう酒からの「硫酸銅」由来
14 の摂取量は、0.093 mg/人/日と推計した。

15 銅イオンについては、添加物評価書「グルコン酸銅」における知見のほか、それ以外に安全
16 性に係る新たな知見として提出された資料についても検討を行った。

17 ラットに硫酸銅又は銅塩類を経口投与したほとんどの試験では、銅の摂取量が多いほど吸収
18 率は低下し、内因性糞便中損失量は増加した。ヒトにおける試験では、見かけの吸収率は12～
19 67%、真の吸収率は29～77%であった。胃及び十二指腸で吸収された銅は、門脈を経て肝臓へ取
20 り込まれ、セルロプラスミンとして血中へ放出され、また、筋肉や骨などに分布する。胆汁を
21 介した糞便中への排泄が銅の主要排泄経路であること及び恒常性維持に最も重要であること
22 が示唆されており、ラットにおいて、銅の生物学的半減期は、銅の投与量が多くなるほど短く
23 なった。

24 硫酸銅及び銅・銅塩類には、生体にとって特段問題となる遺伝毒性はないものと判断した。

25 急性毒性、反復投与毒性及び生殖発生毒性試験等の試験成績を検討した結果、ラット2世代
26 生殖毒性試験において、親動物及び児動物における脾臓の重量減少が認められたことから、最
27 小のNOAELは、この報告の1,000ppm投与群から算出した15.2 mg/kg 体重/日（銅として）と
28 判断した。

29 硫酸銅及び銅塩類を被験物質としたヒトにおける知見では、銅として10 mg/人/日までを摂
30 取させる介入研究が行われており、いずれの試験においても、銅の摂取による影響は認められ
31 ていない。

32 添加物評価書「グルコン酸銅」の評価において、ヒトに銅として1日10 mgのグルコン酸銅
33 を12週間投与した(Prattら(1985))結果、影響は認められていないとされている。その後、
34 この判断を変更すべき新たな知見は認められないこと及び製造用剤として用いられる「硫酸銅」
35 に由来する銅イオンの摂取量(0.093 mg/人/日)が現在の摂取量(20歳以上の人で、特定保健
36 用食品及び栄養機能食品を摂取しない場合は1.14 mg/人/日、摂取する場合は6.14 mg/人/日)
37 と比べて少ないことを総合的に評価した結果、本委員会は、添加物として適切に使用される場
38 合、「硫酸銅」に由来する銅イオンは安全性に懸念がないと判断した。

2. 硫酸イオン

硫酸イオンについては、過去に評価が行われている。その後新たな知見が認められていないことから、新たな体内動態及び毒性に関する検討は行わなかったが、食事中に添加物として含まれ、体内で容易に解離し硫酸イオンを形成すると考えられる無機硫酸塩及び飲料水に含まれる硫酸イオンの摂取量を推計したところ、現在の摂取量は少なくとも68.7～80.8 mg/人/日と推計され、ぶどう酒に添加した「硫酸銅」由来の硫酸イオンの摂取量(0.179 mg/人/日)が少ないことを総合的に評価した結果、本委員会は、添加物として適切に使用される場合、「硫酸銅」に由来する硫酸イオンは、安全性に懸念がないと判断した。

本委員会は、上記1.及び2.を踏まえ、「硫酸銅」が添加物として適切に使用される場合、安全性に懸念はないと判断した。

7. 摂取量の推計

食品安全委員会の添加物評価書における摂取量推計を踏まえ、次の通り推計した。

成人(20歳以上の者)一人あたりのぶどう酒の摂取量については、ぶどう酒が特定の集団に嗜好されて摂取される可能性を考慮し、果実酒の年間販売量や飲酒習慣のある者の成人人口における割合から、46.5 mL/人/日と推計した。

硫酸銅については、使用基準案における銅としての最大残存量(2 mg/L)の硫酸銅がぶどう酒中に残存した場合を仮定し、使用基準改正後のぶどう酒からの硫酸銅の摂取量は、0.234 mg/人/日(無水物として)と推計した。

銅イオンの現在の摂取量については、20歳以上の人で、特定保健用食品及び栄養機能食品を摂取しない場合は1.14 mg/人/日、摂取する場合は6.14 mg/人/日であり、使用基準改正後におけるぶどう酒からの摂取量は0.093 mg/人/日と推計した。

硫酸イオンについては、食事中に添加物として含まれる無機硫酸塩に由来する摂取量は、令和元年度厚生労働科学研究による食品添加物生産量統計調査に基づき約60.2～72.3 mg/人/日と推計し、飲料水由来の摂取量は、平成24年度の摂水量調査と令和元年度の水道統計における硫酸イオンの給水栓水での検出状況から8.4 mg/人/日と推計し、合わせて68.7～80.8 mg/人/日とした。使用基準案における硫酸銅(Ⅱ)五水和物としての最大使用量(10mg/L)の硫酸銅を添加し、その全量がぶどう酒中に残存した場合を仮定し、使用基準改正後のぶどう酒からの摂取量は0.179 mg/人/日と推計した。

8. 規格基準の設定について

食品衛生法第13条第1項の規定に基づく規格基準については、次のとおりとすることが適当である。

(1) 使用基準について

諸外国での使用状況、添加物としての有効性、食品安全委員会の食品健康影響評価結果、

1 摂取量の推計等を踏まえ、次のとおり使用基準を改正する（下線部分は改正箇所）。

2

改正後	改正前
<p>硫酸銅は、<u>ぶどう酒及び母乳代替食品以外の食品に使用してはならない。</u></p> <p><u>硫酸銅の使用量は、硫酸銅(II)五水和物として、ぶどう酒にあつてはその1 Lにつき10 mg以下でなければならない。また、硫酸銅は、銅として、ぶどう酒にあつてはその1 Lにつき2 mgを超えて残存しないように使用しなければならない。</u></p> <p>硫酸銅は、<u>母乳代替食品にあつては、乳及び乳製品の成分規格等に関する省令別表の二 乳等の成分規格並びに製造、調理及び保存の方法の基準の部（五） 乳等の成分又は製造若しくは保存の方法に関するその他の規格又は基準の款（6）の規定による厚生労働大臣の承認を受けて使用する場合を除き、母乳代替食品を標準調乳濃度に調乳したとき、その1 Lにつき、銅として、0.60 mgを超える量を含有しないように使用しなければならない。</u></p>	<p>硫酸銅は、母乳代替食品以外の食品に使用してはならない。</p> <p>硫酸銅は、乳及び乳製品の成分規格等に関する省令別表の二 乳等の成分規格並びに製造、調理及び保存の方法の基準の部（五） 乳等の成分又は製造若しくは保存の方法に関するその他の規格又は基準の款（6）の規定による厚生労働大臣の承認を受けて使用する場合を除き、母乳代替食品を標準調乳濃度に調乳したとき、その1 Lにつき、銅として、0.60 mgを超える量を含有しないように使用しなければならない。</p>

3

4

5

(2) 成分規格・保存基準について

6

成分規格は別紙のとおり設定されている。本規格基準改正において変更の必要はない。

これまでの経緯

1
2
3 令和3年 9月28日 厚生労働大臣から食品安全委員会委員長宛てに添加物の規格基準改正に係
4 る食品健康影響評価を依頼（厚生労働省発生食 0928 第1号）
5 令和3年10月 5日 第834回食品安全委員会（要請事項説明）
6 令和4年 8月 9日 食品安全委員会から食品健康影響評価の結果の通知（府食第421号）
7 令和4年12月 5日 薬事・食品衛生審議会へ諮問
8 令和4年12月23日 薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会添加物部会
9

●薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会添加物部会

氏名	所属
栞形 麻樹子	国立医薬品食品衛生研究所安全性生物試験研究センター毒性部第二室長
笹本 剛生	東京都健康安全研究センター食品化学部長
杉本 直樹※	国立医薬品食品衛生研究所食品添加物部長
瀧本 秀美	国立研究開発法人医薬基盤・健康・栄養研究所 国立健康・栄養研究所栄養疫学・食育研究部長
多田 敦子	国立医薬品食品衛生研究所食品添加物部第一室長
頭金 正博	名古屋市立大学薬学部教授
戸塚 ゆ加里	日本大学薬学部教授
中島 春紫	明治大学農学部農芸化学科教授
原 俊太郎	昭和大学薬学部教授
二村 睦子	日本生活協同組合連合会常務理事
松藤 寛	日本大学生物資源科学部教授
三浦 進司	静岡県立大学食品栄養科学部教授
渡辺 麻衣子	国立医薬品食品衛生研究所衛生微生物部第三室長

※部会長

硫酸銅

Cupric Sulfate

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

分子量 249.69

Copper(II) sulfate pentahydrate [7758-99-8]

含 量 本品は、硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 98.5~104.5%を含む。**性 状** 本品は、青色の結晶若しくは粒又は濃青色の結晶性の粉末である。**確認試験** 本品は、銅 (II) 塩の反応及び硫酸塩の反応を呈する。**純度試験** (1) 溶状 ほとんど澄明 (1.0 g、水 10mL)

(2) 遊離酸 本品 1.0 g を量り、水 20mL を加えて溶かし、メチルオレンジ試液 2 滴を加えた液は、緑色を呈する。

(3) アルカリ金属及びアルカリ土類金属 0.30%以下

本品 6.0 g を量り、水 150mL を加えて溶かし、硫酸 3 mL を加え、約 70°C に加温しながら飽和するまで硫化水素を通ずる。冷後、水を加えて 280mL とし、ろ過し、ろ液に水を加えて 300mL とする。この液 100mL を量り、ホットプレート上で蒸発乾固した後、450~550°C で恒量になるまで強熱し、残留物の質量を量る。

(4) 鉛 Pb として $10 \mu\text{g}/\text{g}$ 以下 (0.40 g、比較液鉛標準液 4.0mL、フレイム方式)

本品に硝酸(1→100)を加えて 10mL とし、検液とする。別に、鉛標準液を正確に量り、硝酸(1→100)を加えて正確に 10mL とし、比較液とする。

(5) ヒ素 As として $3 \mu\text{g}/\text{g}$ 以下 (0.50 g、標準色 ヒ素標準液 3.0mL、装置 B)

本品に水 5 mL を加えて溶かし、酢酸 2 mL 及びヨウ化カリウム 1.5 g を加え、5 分間放置した後、L (+) -アスコルビン酸 0.2 g を加えて溶かし、検液とする。

定 量 法 本品約 0.7 g を精密に量り、以下「グルコン酸銅」の定量法を準用する。 $0.1\text{mol}/\text{L}$ チオ硫酸ナトリウム溶液 1 mL = 24.97mg $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$