

市售清潔類化粧品中1,4-Dioxane之殘留量監測

黃守潔 黃淑華 洪志平 陳玉盆 施養志

食品藥物管理局研究檢驗組

摘 要

為瞭解市面上民眾所使用的清潔類化粧品中是否有違法摻加衛生署公告不得使用之1,4-Dioxane成分，本局於100年1至5月間委由各縣市衛生局於百貨行、公司行號、美容美髮材料行、藥粧店、藥局、便利商店及美容中心等處抽驗檢體81件，以氣相層析質譜法予以檢驗。結果顯示：81件檢體皆符合規定(100%)。另外盒包裝或容器標示檢查方面，不符規定者有國產品4件、輸入品2件及未標示國別者1件，合計7件，佔8.6%。標示不符合規定項目以外包裝未標示「製造廠名稱及廠址(含國別)」最多，有6件(佔7.4%)，調查結果將提供行政管理參考。

關鍵詞：化粧品、清潔類化粧品、1,4-二氧六環、氣相層析質譜

前 言

1,4-Dioxane為一種工業上常用之溶劑，廣泛使用於染料、塗料、油墨、樹脂、乳化劑等之生產加工⁽¹⁾。另聚氧乙烯型之界面活性劑(polyoxyethylene type nonionic surfactants)係屬化粧品常用之原料，其聚合過程中，會產生1,4-Dioxane之副產物，而導致使用該類原料之化粧品遭污染^(2,3)。據研究顯示：1,4-Dioxane在高劑量之動物餵食實驗中，與癌症發生具有關聯性，且其會經由食入、吸入或是皮膚吸收等方式進入體內，其對人體的影響則依接觸量的多寡及接觸的期間長短而定，長期大量接觸會抑制中樞神經系統，造成食慾減退、噁心、嘔吐等，嚴重時會有下腹及背痛、肝腫大、肝及腎損傷等影響，國際癌症研究中心(IARC)則將其分類為可能人類致癌物質⁽⁴⁾。為確保化粧品之品質與保護消費者使用之安全，行政院衛生署於94年4月21日公告規定，1,4-Dioxane成分不得添加於化粧品中⁽⁵⁾。並於98年公告如化粧品於製造過程中，因所需使用之原料或其他因素，且技術上無法避免，致含自

然殘留之1,4-Dioxane成分時，則其最終製品中所含1,4-Dioxane之殘留量，不得超過100 ppm⁽⁶⁾。

美國食品藥物管理局自1979年在食品級乳化劑聚山梨醇酯(polysorbates)發現1,4-Dioxane的污染物時，即探討其安全性並針對相關之乳化劑進行監測，包括持續監測市售乙氧基類(ethoxylated)之化粧品原料及最終製品，發現原料中殘留量最高達1410 ppm，最終製品則達279 ppm，而經由製程的改善，可降低1,4-Dioxane的殘留⁽⁷⁾。2009年美國消費者安全觀察組織「安全化粧品運動組織(The Campaign for Safe Cosmetics)」公布市售數十種在美國熱賣的兒童衛浴產品檢出微量1,4-Dioxane (ND-35 ppm)⁽⁸⁾，有鑑於1,4-Dioxane具有潛在的健康危害，基於保障消費者使用化粧品之衛生安全，並配合藥政管理政策，於100年進行清潔類化粧品中1,4-Dioxane之殘留量調查。

材料與方法

一、材料

(一)檢體來源

本調查之檢體係於100年1至5月間，委由各縣市衛生局就轄區內百貨行、公司行號、美容美髮材料行、藥粧店、藥局、便利商店及美髮店等處抽驗市售產品，抽得81件；新北市抽驗11件最多，臺北市10件居次，其他縣市抽驗件數(表一)。其中，國產品47件，輸入品33件，未標示國別者1件，輸入品以日本15件最多，中國7件居次(表二)。檢體抽自百貨行27件最多，藥粧店19件居次(表三)。

(二)試藥及器具

1. Methanol (Chem Service)採HPLC級，1,4-Dioxane (J. T. Baker)及Toluene- d_8 (Aldrich)對照用標準品。
2. 頂空樣品瓶(headspace vial)。

(三)儀器設備

1. 氣相層析質譜儀：Agilent 6890 with 5973 mass selection detector。
2. 自動樣品注射器：GERSTEL MPS2 multiPurpose Sampler。
3. 四位數天平：Adventurer ARPW60。

二、實驗方法

(一)標準品溶液之配製

精確稱取1,4-Dioxane 0.02 g，以甲醇定量至10 mL，標準品溶液濃度為2000 $\mu\text{g/mL}$ 。

(二)內部標準品溶液之配製

精確稱取Toluene- D_8 0.02 g，以甲醇定量至10 mL，內部標準品溶液濃度為2000 $\mu\text{g/mL}$ 。

(三)樣品前處理

將樣品均勻混合後，取樣品約0.5 g，置於頂空樣品瓶中，再迅速加入內標溶液並封瓶。

(四)標準曲線之製作

分別取1,4-Dioxane標準溶液10、20、40、60、80、100 μL ，置於10 mL容量瓶中，以甲醇定容，標準品線性範圍為2、4、8、12、16、20 μg ，供作標準溶液。

(五)氣相層析質譜儀之分析條件

1. 毛細管柱：DB-5MS，內徑0.25 mm $\times$ 30 m，膜厚0.25 μm

表一、100年度抽驗清潔類化粧品件數分配

抽樣縣市	件數
新北市	11
臺北市	10
臺中市、臺南市、高雄市	各9
桃園縣	5
基隆市、新竹縣、新竹市、苗栗縣、南投縣、彰化縣、雲林縣、嘉義縣、嘉義市、屏東縣、宜蘭縣、花蓮縣、台東縣、澎湖縣	各2
合計	81

表二、100年度市售清潔類化粧品檢體國別分析

來源	生產國	件數
國產品	中華民國	47
輸入品	日本	15
	中國	7
	法國	2
	韓國	1
	泰國	1
	美國	1
	英國	1
	德國	1
	義大利	1
	瑞士	1
	澳洲	1
	摩洛哥	1
小計		33
未標示		1
總計		81

表三、100年度清潔類化粧品抽樣地點分布

抽樣地點	國產	輸入	未標示	件數
百貨行	17	10	0	27
藥粧店	10	9	0	19
公司行號	9	5	0	14
零售店	3	6	0	9
藥局	4	2	1	7
便利商店	1	1	0	2
材料行	2	0	0	2
美容中心	1	0	0	1
合計	47	33	1	81

2. 儀器操作條件：

載流氣體：氮氣，流速：1.0 mL/min

層析管溫度：初溫：40°C，溫度上升速

率：8°C/min，終溫：250°C

注入器溫度：280°C

注入體積：500 µL

注入模式：split (10 : 1)

掃描範圍：m/z 35-260

MS source temp. : 230°C

MS QUAD temp. : 150°C

Transfer line temp. : 280°C

Solvent Delay : 2.5 min

(六)頂空氣體進樣儀(Headspace)

Incubation Temp : 90°C

Incubation Time : 30 min

Syringe Temp : 120°C

Agitator Speed : 250 rpm

Fill Speed : 500 µL/s

Fill Strokes : 0

Pullup Delay : 500 ms

Injection Speed : 500 µL/s

Pre Inject Delay : 500 ms

Post Inject Delay : 500 ms

Flush Time : 3 min

GC Runtime : 35 min

(七)鑑別試驗及含量測定

精確量取檢品溶液及標準品溶液各0.5 g，置入頂空樣品瓶中，再迅速加入內部標準品溶

液(濃度2000 µg/mL) 2 µL並封瓶，分別注入氣相層析質譜儀，就檢品溶液與標準品溶液所得波峰之滯留時間及質譜圖比較鑑別之，並依下列計算式求得檢品中1,4-Dioxane成分之含量(µg/g)：

$$\text{檢品中1,4-Dioxane成分之含量}(\mu\text{g/g}) = \frac{C}{M}$$

C：由標準曲線求得檢液中1,4-Dioxane之含量(µg)

M：取樣分析檢體之重量(g)

結果與討論

1,4-Dioxane可與水互溶，廣泛使用於工業，而消費者可能因使用含乙氧基類乳化劑之化粧品而增加曝露之風險，由於其潛在對環境及健康的危害也逐漸受到重視。Italia等人(1991年)⁽³⁾曾針對市售洗髮精之1,4-Dioxane成分進行調查，發現13件產品中有12件檢出，檢出量介於6-144 ppm，Scalia等人(1992年)⁽⁹⁾則針對市售25種化粧品，包括洗髮精、沐浴乳、面霜乳液等進行1,4-Dioxane含量調查，檢出率56%，檢出量介於3.4-108.4 ppm。Song等人(1996年)⁽¹⁰⁾發現市售20件化粧品1,4-Dioxane之檢出率達65%，檢出量介於0.54-4.12 ppm。2009年美國安全化粧品運動組織公布市售48種在美國熱賣的兒童衛浴產品檢出微量1,4-Dioxane，檢出率66.7%，檢出量介於0.27-35 ppm，可見化粧品中殘留1,4-Dioxane成分之議題不可不重視。行政院衛生署於98年6月29日公告化

表四、100年度市售清潔類化粧品檢體標示不符規定項目分析

標示不符項目	國產(%)	輸入(%)	未標示國別(%)	合計件(%)
製造廠名稱、廠址(含國別)	4 (8.5)	1 (3.0)	1 (100.0)	6 (7.4)
進口商名稱及地址	0	0	0	0
內容物淨重或容量	0	0	1 (100.0)	1 (1.2)
用途	0	0	0	0
用法	0	1 (3.0)	0	1 (1.2)
出廠日期或批號	1 (2.1)	0	1 (100.0)	2 (2.5)
全成分標示	0	0	0	0
合計*件數(%)	4 (8.5)	2 (6.1)	1 (100.0)	7 (8.6)

*由於部分檢體標示不符規定項目不只一種，因此會有重複計數結果

粧品中1,4-Dioxane成分之殘留量100 ppm，基於保障消費者使用化粧品之衛生安全，本計畫針對市售清潔類化粧品1,4-Dioxane成分進行監測。

調查結果，81件檢體1,4-Dioxane成分檢出率14.8%，檢出量介於0.6-4.7 ppm，相較相關文獻之調查結果，不論是檢出率及檢出量均明顯降低，顯示業者重視製程的管控，致使產品之品質均能符合規定，以保護消費者之健康安全。

另依據化粧品衛生管理條例第六條⁽¹¹⁾及行政院衛生署95.12.25衛署藥字第0950346818號公告⁽¹²⁾進行化粧品外盒包裝或容器標示檢查，檢視產品名稱、製造廠名稱及廠址(含國別)、進口商名稱及地址、內容物淨重或容量、用途、用法、批號或出廠日期及全成分等標示項目。檢體標示不符合規定者有7件(佔8.6%)，其中，國產品4件、輸入品2件及未標示國別者1件；標示不符合規定項目以外包裝未標示「製造廠名稱及廠址(含國別)」最多，有6件(佔7.4%)，未標示「出廠日期或批號」者2件(佔2.5%)次之(表四)。調查結果除品質均符合外，其標示不符合現象較歷年改善，對於不符合之製造廠及代理商應加強宣導，先作標示之把關，以期符合化粧品衛生管理之要求。

本計畫執行結果，標示不符合規定之化粧品均已由地方衛生局依法查處。為避免肌膚在使用化粧品時受到不當之傷害，建議消費者在選購化粧品時，最好到正常通路購買有品牌之產品，且應注意產品標示，不宜購買標示不明、誇大不實之產品，以確保使用安全及保障自身的權益。

參考文獻

1. United States Environmental Protection Agency. 2009. Emerging contaminant-1,4-dioxane. EPA 505-F-09-006. 1-4.
2. Fuh, C. B., Lai, M., Tsai, H. Y. and Chang, C. M. 2005. Impurity analysis of 1,4-dioxane in nonionic surfactants and cosmetics using headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1071(1-2): 141-145.
3. Italia, M. P. and Nunes, M. A. 1991. Gas chromatographic determination of 1,4-dioxane at the parts-per-million level in consumer shampoo products. *J. Soc. Cosmet. Chem.* 42: 97-104.
4. United States Environmental Protection Agency. 2010. Toxicological review of 1,4-dioxane. EPA/635/R-09/005-F. [<http://www.epa.gov/iris>].
5. 行政院衛生署。2005。增列化粧品中禁止使用成分。94.04.21衛署藥字第0940306865號公告。
6. 行政院衛生署。2009。化粧品中含1,4-二氧六環(1,4-Dioxane)之殘留限量規定。98.06.29衛署藥字第0980316581號公告。
7. Black, R. E., Hurley, F. J. and Havery, D. C. 2001. Occurrence of 1,4-dioxane in cosmetic raw materials and finished cosmetic products. *J. AOAC Int.* 84(3): 666-670.
8. Campaign for Safe Cosmetics (2009). No More Toxic Tub: Getting Contaminants Out of Children's Bath & Personal Care Products. [http://safecosmetics.org/downloads/NoMoreToxicTub_Mar09Report.pdf].
9. Scalia, S., Testoni, F., Frisina, G. and Guarneri, M. 1992. Assay of 1,4-dioxane in cosmetic products by solid-phase extraction and GC-MS. *J. Soc. Cosmet. Chem.* 43: 207-213.
10. Song, D., Zhang, S., Zhang, W. and Kohlhof, K. 1996. Rapid quantitative determination of 1,4-dioxane in cosmetics by gas chromatography/mass spectrometry. *J. Soc. Cosmet. Chem.* 47: 177-184.
11. 行政院衛生署。2002。化粧品衛生管理條例。91.06.14總統華總一義字第09100119210號令。
12. 行政院衛生署。2006。化粧品之標籤仿單包裝之標示規定。95.12.25衛署藥字第0950346818號公告。

Survey on 1,4-Dioxane of Marketed Cosmetics Cleansers in Taiwan Area

SHOU-CHIEH HUANG, SHU-HWA HUANG, CHIH-PING HUNG,
YU-PEN CHEN AND DANIEL YANG-CHIH SHIH

Division of Research and Analysis, FDA

ABSTRACT

In order to investigate the quality of marketed cosmetics cleansers, 81 samples were randomly collected from cosmetics stores, drug stores or pharmacies by local health bureaus in Taiwan area from January to May, 2011. These samples were analyzed for 1,4-Dioxane by gas chromatography-mass spectrometry. The result showed that all contained lower than the announced level of 100 ppm set by Department of Health. In addition, 7 samples (8.6%) violated the labeling regulation requirements.

Key words: cosmetic, cleansers, 1,4-Dioxane, GC/MS