

市售指甲油中甲醇、苯及鄰苯二甲酸酯類等 禁用成分之品質監測

鄭淑晶 張瓊文 黃守潔 陳玉盆 周秀冠 陳惠芳

食品藥物管理署研究檢驗組

摘 要

為瞭解市售指甲油中是否有違法摻加衛福部(原行政院衛生署)公告禁止使用之甲醇、苯、鄰苯二甲酸二丁酯(Dibutyl phthalate, DBP)、鄰苯二甲酸二(2-甲氧基乙基)酯(Bis (2-methoxyethyl) phthalate, DMEP)、鄰苯二甲酸二正戊酯(Di-n-pentyl phthalate, DnPP)、鄰苯二甲酸二異戊酯(Diisopentyl phthalate, DiPP)、鄰苯二甲酸丁酯苯甲酯(Benzyl butyl phthalate, BBP)、鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(Di (2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)及鄰苯二甲酸二正辛酯(Di-n-octyl phthalate, DnOP)等成分，食藥署於104年1月至5月間委由地方政府衛生局於百貨行、藥粧店及零售店等處抽驗檢體59件。結果顯示：2件檢體不合格(3.4%)，不合格項目皆為檢出苯。在外盒包裝或容器標示檢查方面，不符規定者1件，為未標示製造廠廠址，為輸入品(1.7%)，本次調查結果將提供行政管理參考。

關鍵詞：化粧品、指甲油、甲醇、苯、鄰苯二甲酸酯類、鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸二(2-甲氧基乙基)酯、鄰苯二甲酸二正戊酯、鄰苯二甲酸二異戊酯、鄰苯二甲酸丁酯苯甲酯、鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、鄰苯二甲酸二正辛酯、氣相層析質譜儀

前 言

鄰苯二甲酸酯類(Phthalic acid esters, PAEs)泛指鄰苯二甲酸酯化的衍生物(Dibutyl phthalate, Bis (2-methoxyethyl) phthalate, Diisopentyl phthalate, Di-n-pentyl phthalate, Benzyl butyl phthalate, Di (2-ethylhexyl) phthalate, Di-n-octyl phthalate)，因其具有不錯的柔軟性、延展性及黏著性，適量添加於塗料、油墨或聚氯乙烯等材質中，可以改善原本材料特性，便於製成不同形貌的產品，例如：塑膠玩具、日常使用器皿，或是添加於醫療器

材中，增加柔軟度和可塑性，因此，它的另一個稱號為「塑化劑」。由於其良好的延展和黏著特性，也常添加於化粧品，可使香水延長香氣散發⁽¹⁾，使髮膠具有黏彈性以利頭髮造型，或是方便指甲油塗佈時之均勻覆蓋。

部分鄰苯二甲酸酯類分子結構與生物體內的荷爾蒙類似，若經口、鼻腔或皮膚傷口進入體內後，主要代謝為鄰苯二甲酸單酯(phthalate monoesters)後排除體外。然而，據文獻顯示⁽²⁾，不孕症夫婦尿液中Diethyl phthalate及Dibutyl phthalate的代謝產物monoethyl phthalate (MEP)及mono-n-butyl phthalate

(MnBP)均明顯高於正常夫婦。Swan 等人⁽³⁾指出，懷孕中期婦女尿中鄰苯二甲酸酯類代謝物濃度與男孩之男性化遊戲行為趨勢有相關性，推論鄰苯二甲酸酯類可能影響胎兒神經系統的發育。根據相關文獻內容⁽⁴⁾，針對台灣地區不同性別及年齡層民眾尿液，檢測11種鄰苯二甲酸酯類代謝物的濃度，結果顯示，成年女性(18 - 65歲)尿中鄰苯二甲酸酯類代謝物濃度明顯高於男性，未成年人尿中代謝物濃度又比成年人高，根據受試者問卷調查，此結果可能與個人的生活型態有關，例如：年長女性較常將剩餘飯菜用保鮮膜、塑膠袋或塑膠容器盛裝後，用於微波爐加熱後食用。另一風險可能來自化粧品(如香水、指甲油)或與個人衛生用品的使用有關。

有鑑於此，衛福部(原行政院衛生署)先後於94年⁽⁵⁾、95年⁽⁶⁾及97年⁽⁷⁾陸續公布禁止化粧品中使用鄰苯二甲酸二丁酯(Dibutyl phthalate, DBP)、鄰苯二甲酸二(2-甲氧基乙基)酯(Bis(2-methoxyethyl) phthalate, DMEP)、鄰苯二甲酸二正戊酯(Di-n-pentyl phthalate, DnPP)、鄰苯二甲酸二異戊酯(Diisopentyl phthalate, DiPP)、鄰苯二甲酸丁酯苯甲酯(Benzyl butyl phthalate, BBP)、鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(Di(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP)及鄰苯二甲酸二正辛酯(Di-n-octyl phthalate, DnOP)等七種鄰苯二甲酸酯類，並於97年公告⁽⁸⁾其限量規定：「如化粧品於製造過程中，技術上無法避免，致含自然殘留之鄰苯二甲酸酯類成分時，則其最終製品中所含鄰苯二甲酸酯類成分之總殘留量，不得超過100 ppm」。

甲醇為具高揮發性、無色且易燃之有機化合物，若不慎經口或皮膚進入體內，可引起中毒、失明或致死⁽⁹⁾。依據衛福部101.02.01日公告⁽¹⁰⁾，甲醇經口或皮膚攝入人體，均可引起中毒、失明或致死等現象，危害人體健康，為維護國民健康，不得添加於化粧品中，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，致含自然殘留微量之甲醇時，則其最終製品中所含甲醇(methyl alcohol)之總殘留限量為0.2%。

苯(Benzene)為一種無色、易燃具高揮發性之化合物，大部分的苯暴露源自人為因素，苯可用於製造其化學物品，例如：塑料、潤滑油、橡膠、染料、藥物或殺蟲劑等，也存在香菸的煙霧裡，甚至存在於未經妥善處理的廢水中，由於苯具有高揮發特性，主要的暴露途徑是經由呼吸道吸入，苯與急性骨髓性白血病(acute myeloid leukemia)有關聯性，急性職業性吸入高濃度苯，可影響神經系統導致嗜睡、眩暈、頭痛、神經錯亂、震顫或昏迷⁽¹¹⁾，長期低濃度暴露於苯，可能降低血球再生能力，引起再生不良性貧血(aplastic anaemia)⁽¹²⁾，若不慎吸入或攝入高濃度苯甚至可以致命。因此，國際衛生組織(World Health Organization, WHO)國際癌症研究機構(International Agency for Research on Cancer, IARC)將苯歸類為第1類-對人體有致癌性物質⁽¹³⁾，衛福部亦於94年11月02日公告⁽⁵⁾「苯不得添加於化粧品中」。

市面上販賣的指甲油顏色繽紛、種類繁多，為現代女性青睞的化粧品項之一，為了瞭解其品質是否符合衛福部禁止使用甲醇、苯、DBP、DMEP、DiPP、DnPP、BBP、DEHP及DnOP等成分之公告，104年度持續監測市售指甲油，以維護消費者權益和安全。

材料與方法

一、材料

(一)檢體來源

本次調查之檢體係於104年1月至5月間，委由地方政府衛生局就轄區內百貨行、藥粧店及化粧品零售店等處抽查市售指甲油共59件；以高雄市抽驗8件最多，其他縣市抽樣件數見表一。檢體抽樣來源以百貨

表一、地方政府衛生局抽驗檢體件數表

抽樣縣市	件數
高雄市	8
桃園市	7
新北市、臺北市、臺中市、臺南市(各4件)	16
新竹縣、屏東縣(各3件)	9
基隆市、新竹市、苗栗縣、南投縣、彰化縣、雲林縣、嘉義縣、嘉義市、宜蘭縣、花蓮縣(各2件)	20
臺東縣、澎湖縣(各1件)	2
合計	59

表二、市售抽樣檢體地點及不合格分析表

抽樣地點	檢體件數	不合格	
		件數	(%)
百貨行	36	2	5.6
藥粧店	16	0	0.0
化粧品零售	6	0	0.0
美甲店	1	0	0.0
合計	59	2	3.4

表三、市售抽樣檢體之產地國別及不合格率分析表

來源	生產國	抽驗件數	不合格	
			件數	(%)
國產	臺灣	30	1	3.4
輸入	美國	11	0	0.0
	法國	5	0	0.0
	中國	5	1	0.0
	日本	4	0	0.0
	西班牙	3	0	0.0
	德國	1	0	0.0
	小計	29	1	3.4
總計		59	2	3.4

行36件最多，藥粧店16件次之(表二)；製造國別如表三，國產品為30件，輸入品29件，以美國製品11件最多。

(二)標準品、試藥及器具

1. 甲醇、苯、DBP、DMEP、DiPP、DnPP、BBP、DEHP、DnOP及甲苯-d₈ (toluene-d₈)均採用Sigma-Aldrich 公司之對照用標準品
2. 甲醇及乙腈均購自J.T. Baker之液相層析等級
3. 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, DMI)購自ChemService
4. 容量瓶：5 mL、10 mL、20 mL
5. 玻璃離心管：10 mL
6. 頂空進樣分析瓶(20 mL，玻璃製，附鐵氟龍材質墊片螺旋式密封蓋)

(三)儀器設備

1. 氣相層析質譜儀(GC/MS-6890/5973, Agilent, USA)
 - (1)離子源：電子撞擊游離法(electron impact ionization)
 - (2)偵測器(質譜儀)：5973 Mass Selection Detector
 - (3)自動樣品注射器
 - A.GERSTEL MPS2 multiPurpose Sampler (GC4) (檢驗甲醇及苯)
 - B. Agilent 7685 Series (檢驗鄰苯二甲酸酯類)
 - (4)層析管柱
 - A.DB-624，內膜厚度1.4 μm，0.25 mm (內徑) × 60 m (檢驗甲醇及苯)
 - B. HP-5ms, 內膜厚度0.25 μm，0.25 mm (內徑) × 30 m (檢驗鄰苯二甲酸酯類)
2. 超音波震盪器(Trans Sonic Digitals, ELMA, Germany)
3. 渦漩震盪機(Vortex-gene 2, Scientific Industries, USA)
4. 五位數電子天平(BP 210 D, Sartorius, Germany)
5. 高速離心機(KN-70, Kubota, Japan)

二、實驗方法

- (一)本計畫市售指甲油檢體中甲醇及苯之檢測，參考食藥署網站公開之建議方法⁽¹⁴⁾，以頂空進樣器(headspace sampler) 振搖加熱後，自動樣品注射器取樣後注入氣相層析質譜儀(gas chromatographer/mass spectrometer, GC/MS)分析。
- (二)本計畫市售指甲油檢體中鄰苯二甲酸酯類成分之檢測，參考食藥署網站公開之建議方法⁽¹⁵⁾，檢體以甲醇萃取定量，高速離心後，取上清液，以自動樣品注射器注入氣相層析質譜儀(gas chromatographer/mass spectrometer, GC/MS)分析。

結果與討論

基於保護消費者使用指甲油之安全，食藥署104年度持續函請地方政府衛生局配合至轄區內抽查該類化粧品，共計抽樣59件，其中國產品30件，輸入品29件，分別針對甲醇、苯及鄰苯二甲酸酯類等禁用成分予以檢驗。結果2件檢體檢出公告禁用成分苯(表四)，其中1件檢出苯65.6 ppm，由大陸輸入，另1件則為國產品，檢出苯62.6 ppm；在鄰苯二甲酸酯類方面，59件檢體均符合公告總殘留量不得超過100 ppm之規定；在甲醇方面，59件香水均符合公告總殘留限量0.2%之規定。另依據化粧品衛生管理條例第六條及行政院衛生署95年12月25日衛署藥字第0950346818號公告⁽¹⁶⁾進行外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、全成分及保存期限等標示項目，結果1件輸入品未標示製造廠廠址(1.7%)。

歷年來食藥署(包含前藥檢局及食藥局)陸續針對指甲油中不同成分予以分析(表五)，95年抽驗103件檢體⁽¹⁷⁾，結果有2件甲醇不合格(1.9%)。98年抽驗43件檢體⁽¹⁸⁾，結果有6件鄰苯二甲酸酯類不合格(14.0%)。100年抽驗53件檢體，結果有19件不合格(35.8%)，分別為16件檢出苯，其中同時檢出鄰苯二甲酸酯類不符規定者3件，另有2件檢出鄰苯二甲酸酯類，1件檢出甲醇與規定不符。101年抽驗56件檢體⁽¹⁹⁾，結果有12件不合格(21.4%)，分別為7件苯不合格，其中1件同時檢出鄰苯二甲酸酯類不符規定，另有3件檢出鄰苯二甲酸酯類，2件檢出甲醇不合格。103年抽驗57件檢體⁽²⁰⁾，結果檢驗甲醇及苯均合格，雖然104年59件檢體檢測甲醇、苯及鄰苯二甲酸酯類，仍有2件苯不符合規定。但整體而言，指甲油中甲醇、苯及鄰苯二甲酸酯類的不合格率，有逐年下降的趨勢(表五)。

甲醇、苯及鄰苯二甲酸酯類對生物體或多或少有不同層面的危害，對環境也有不同程度的影響，例如：鄰苯二甲酸酯類為環境荷爾蒙，長久影響生物體內分泌系統。工業上如何降低這類成分的使用量，或是開發其他綠色素材以取代這類具有潛在性危害的化合物，是當今人類重要的課題之一，為了讓消費者能快樂放心的使用化粧品，食藥署除了持續加強市售化粧品產品的監測外，加強工廠源頭管理更是當務之急。消費者在購買化粧品時，應選擇包裝及標示完整之產品，勿購買來源不明及標示不清之產品，希望政府與民眾能共同打造一個健康安全之化粧品使用環境。

四、104年度市售指甲油檢體檢驗不符規定情形及其來源分布

檢驗不符項目	檢出值	國別	抽樣地點
苯	65.6 ppm	中國	百貨行
苯	62.6 ppm	國產	百貨行

表五、歷年市售指甲油檢體抽樣數及不合格率

年度	抽樣件數	不合格件數	不合格率(%)	甲醇	鄰苯二甲酸酯類	苯
95	103	2	1.9	2	- ^a	-
98	43	6	14.0	-	6	-
100	53	19	35.8	1	5	16
101	56	12	21.4	2	4	7
103	57	0	0.0	0	-	0
104	59	2	3.4	0	0	2

a. -表示當年度未檢測項目

參考文獻

- Hubinger, J.C. and Havery, D. C. 2006. Analysis of consumer cosmetic products for phthalate esters. *J. Cosmet. Sci.* 57: 127-137.
- G. Tranfo, L. Caporossi, E. Paci and *et al.* 2012. Urinary phthalate monoesters concentration in couples with infertility problems. *Toxicology letters*. 213(1): 15-20. Epub 2011/12/27.
- S.H. Swan, F. Liu, M. Hines and *et al.* 2010. Prenatal phthalate exposure and reduced masculine play in boys. *International journal of andrology*. 33(2): 259-269.
- Huang, P. C., Tsai, C. H., Liang, W. Y. and *et al.* 2015. Age and Gender Differences in Urinary Levels of Eleven Phthalate Metabolites in General Taiwanese Population after a DEHP Episode. *PLoS ONE* 10(7): e0133782.
- 行政院衛生署。2005。增列化粧品中禁止使用成分。94.11.02衛署藥字第0940338432號公告。
- 行政院衛生署。2006。增列化粧品中禁止使用成分。95.05.11衛署藥字第0950315863號公告。
- 行政院衛生署。2008。增列化粧品中禁止使用鄰苯二甲酸二辛酯 (Dinooctyl phthalate) 成分。97.10.28衛署藥字第0970333053號公告。
- 行政院衛生署。2008。化粧品中所含鄰苯二甲酸酯類成分之總殘留量，不得超過100 ppm。97.12.25衛署藥字第0970333062號公告。
- Xionghai Y., Dehua G., Xiaojun D. and *et al.* 2011. Determination of Methanol in Cosmetics by Headspace and Multidimensional Gas Chromatography with Mass Spectrometric Detection. *J. of AOAC International*. 94(2): 655-659.
- 行政院衛生署。2012。化粧品最終製品中所含甲醇(methyl alcohol)成分之管理規定。101.02.01署授食字第1011600281號公告。
- International Programme on Chemical Safety. *Benzene*. International Chemical Safety Card 0015, World Health Organization, Geneva, 2004. [<http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0015.htm>].
- International Programme on Chemical Safety. *Benzene*. Environmental Health Criteria 150. World Health Organization, Geneva, 1993. [<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc150.htm>].
- WHO. 2010. Preventing disease through healthy environments-Exposure to benzene: A major public health concern. [<http://www.who.int/ipcs/features/benzene.pdf>].

14. 食品藥物管理署。2014。建議檢驗方法。化粧品中甲醇、乙腈、二氯甲烷、三氯甲烷、苯、1,4-二氧六環及甲苯之鑑別及含量測定。食品藥物管理署官網[<http://www.fda.gov.tw>]業務專區\建議檢驗方法。
15. 食品藥物管理署。2012。建議檢驗方法。化粧品中禁用鄰苯二甲酸酯類之鑑別及含量測定。食品藥物管理署官網[<http://www.fda.gov.tw>]業務專區\建議檢驗方法。
16. 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。
17. 連美華、黃琴曉、黃明權、鄒玫君。2007。指甲油中甲醇及氯仿含量之調查。藥物食品檢驗局調查研究年報，25: 32-35。
18. 黃守潔、陳玉盆、黃明權、鄒玫君。2010。市售化粧品香水及指甲油中鄰苯二甲酸酯類等成分之品質監測。食品藥物研究年報，1: 140-145。
19. 賴國誌、張瓊文、黃守潔、陳玉盆等。2013。市售指甲油中甲醇、苯及鄰苯二甲酸酯類成分之品質監測。食品藥物研究年報，4: 293-300。
20. 賴國誌、鄭偉倫、黃守潔、陳玉盆等。2015。市售指甲彩繪、含精油成分及唇膏等化粧品之品質監測。食品藥物研究年報，6: 256-263。

Survey on Methanol, Benzene and Phthalate Esters in Marketed Nail Polishes in Taiwan

SHU-CHING CHENG, CHIUNG-WEN CHANG, SHOU-CHIEH HUANG,
HSIU-KUAN CHOU AND HWEI-FANG CHENG

Division of Research and Analysis, TFDA

ABSTRACT

In order to investigate the quality of nail polishes in the markets, 59 samples were randomly collected by local health bureaus from department stores, drug and cosmetic stores and grocery stores in Taiwan from January to May, 2015. The samples were analyzed for prohibited ingredients, including methanol, benzene and seven kinds of phthalate esters - DBP, DMEP, DiPP, DnPP, BBP, DEHP and DnOP, by gas chromatography-mass spectrometry. The results showed that benzene was detected in two of the samples (3.4%). One samples (1.7%) violated the regulatory requirement for labeling by not indicating the manufacturer's address.

Key words: cosmetics, benzene, methanol, nail polishes, DBP, DMEP, DiPP, DnPP, BBP, DEHP, DnOP, GC/MS