

市售彩粧化粧品色素及重金屬之調查

王聖瑋 黃守潔 高雅敏 曾素香 王德原

食品藥物管理署研究檢驗組

摘要

為調查市售彩粧化粧品是否有違法添加我國「法定化粧品色素品目表」中公告禁用Acid yellow 36 (CI 13065)等14項色素及重金屬汞、鉛、砷、鎘之含量，食藥署於107年1月至4月間委由各縣市衛生局於藥粧店、百貨行、大賣場、化粧品專櫃及美容美髮材料行等販售處所抽驗100件產品，其中國產品21件，輸入品79件，分別以高效液相層析串聯質譜儀檢驗禁用色素，並以感應耦合電漿質譜儀檢驗鉛、砷、鎘及汞等4項重金屬。結果顯示均未檢出Acid yellow 36 (CI 13065)等14項禁用色素；另重金屬汞、砷、鎘皆符合我國化粧品殘留限量規定，2件檢體檢出鉛含量為12.6及15.5 ppm，超出殘留限量10 ppm。

關鍵詞：化粧品、色素、重金屬、汞、鎘、鉛、砷、高效液相層析串聯質譜儀(LC-MS/MS)、感應耦合電漿質譜儀(ICP-MS)

前言

彩粧化粧品種類繁多，包括蜜粉、粉底、腮紅等，其用途廣泛，可用於美化及均勻膚色、修飾容貌，使輪廓看起來更立體，深受女性消費者喜愛。業者為滿足消費者挑剔的眼光，不斷推出色彩繽紛新穎的產品，相對色素的使用也更加多元。為規範可使用於化粧品之色素，我國於104年7月15日以部授食字第1041605508號公告修正「法定化粧品色素品目表」，除限定法定化粧品色素可使用之化粧品種類範圍，並明確公告CI 11380等色素禁止使用於化粧品中⁽¹⁾；另外色素可能來自天然或化工原料，於製造過程中，可能因原料來源或製程中無法避免造成重金屬殘留，可能影響產品使用安全，且近年時有輿論報導，成為民眾非常關心的消費議題，為保護化粧品使用安

全，前行政院衛生署已分別於72年⁽²⁾及94年⁽³⁾公告汞(Hg)、鎘(Cd)、鉛(Pb)、砷(As)及其化合物係屬「化粧品中禁止使用成分」，並陸續公告倘於製造過程中，技術上無法排除，致含殘留微量重金屬時，其最終製品之重金屬殘留限量：汞含量應在1 ppm以下⁽⁴⁾，鎘含量應在5 ppm以下⁽⁵⁾、鉛含量應在10 ppm以下、砷含量應在3 ppm以下⁽⁶⁾。本計畫為監測市售化粧品中是否有違法攙加禁止使用之色素，及重金屬殘留量是否符合化粧品衛生標準之規定。

材料與方法

一、材料

(一)檢體來源及種類

本調查之檢體係於107年1月中至4月間，

委由各縣市衛生局就轄區內藥局/藥房/藥粧店、百貨行、量販店/大賣場、美容美髮材料行、便利商店等處抽驗市售產品，抽樣件數100件，因彩粧產品有1件多色或多區域情形，實際檢驗檢體數為106件；以臺北市及新北市抽驗件數最多，其他縣市抽驗件數詳如表一。檢體抽自藥局/藥房/藥粧店39件最多，百貨行35件居次，詳如表二。國產品21件，輸入品79件，以韓國23件最多，日本21件居次，詳如表三。產品類別則以覆敷用化粧品類49件最多，如粉底、粉餅、蜜粉等；唇用化粧品類27件次之，如唇膏、唇蜜、唇釉等，詳如表四。

表一、各縣市衛生局抽樣件數及實測檢體數明細

抽樣縣市	抽樣件數	縣市數	實測檢體數
臺北市、新北市	8	2	16
桃園市、高雄市、臺中市、臺南市	7	4	28
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、臺東縣、澎湖縣	4	14	62
合計	100	20	106

表二、各縣市衛生局抽樣地點分布

抽樣地點	國產	輸入	檢體件數
藥局/藥房/藥粧店	2	37	39
百貨行	12	23	35
量販店/大賣場	0	8	8
化粧品專櫃	1	7	8
美容美髮材料行	4	0	4
便利商店	1	2	3
直銷商	0	2	2
傳統市場/攤販	1	0	1
合計	21	79	100

(二)試藥與器具

1. 色素

(1) Solvent Yellow 5、Solvent Yellow 6 (TLC Pharmaceutical Standards, Canada)、Acid Yellow 36、Acid Red 26、Ponceau 3R、Acid Green 5 (Fluka, USA)、Pigment Red 22、Solvent Blue 63 (BOC Sciences, USA)、Solvent Orange 2、Acid Green 3、Acid Red 94 (TCI, JAPAN)、

表三、檢體生產國、件數與檢驗不符合規定比例

來源	生產國	件數	許可證	不合格
國產品	中華民國	21	4	0
輸入品	韓國	23	7	1
	日本	21	11	0
	中國	18	3	0
	美國	7	0	1
	波蘭	2	0	0
	德國	1	0	0
	加拿大	1	0	0
	泰國	1	0	0
	盧森堡	1	0	0
	法國	1	0	0
	義大利	1	0	0
製造國別雙重標示		2	0	0
總計		100	25	2

表四、抽樣檢體類別統計

檢體類型	國產	輸入	件數
覆敷用化粧品類 (粉底、粉餅、蜜粉等)	8	41	49
唇用化粧品類 (唇膏、唇蜜、唇釉等)	3	24	27
眼部化粧品類 (眉筆、睫毛膠、眼影等)	8	11	19
化粧水/油/面霜乳液類 (防曬乳)	2	3	5
合計	21	79	100

- Acid Orange 20、Solvent Orange 7、Solvent Red 24 (Aldrich, USA)等14項化粧品禁止使用色素對照用標準品。
- (2) 甲醇、二氯甲烷及乙腈均採用液相層析級；醋酸銨及醋酸均採用試藥特級。
- (3) 容量瓶(20 mL)；塑膠離心管(50 mL)；濾膜(孔徑 0.22 μm ，Nylon 材質)。
2. 重金屬
- (1) 汞(Hg)、鎘(Cd)、砷(As)、鉛(Pb)、銻(Rh)及金(Au)等ICP分析級重金屬標準品(Accutrace™ Reference Standard, AccuStandard, USA)。
- (2) 超純級硝酸、氫氟酸、鹽酸及過氧化氫採微量分析級。
- (3) 容量瓶(50 mL及100 mL)；PP材質離心管(50 mL)；濾紙(Advantec 2號)；高壓消化瓶(HP-500)組及超高壓消化瓶(Easy-prep)組(CEM, USA)。
- (三) 儀器設備

1. 色素

- (1) 高效液相層析串聯質譜儀(液相層析儀：ACQUITY™ UPLC I-Class；串聯質譜儀：Xevo TQ-S micro, Waters, USA)
- (2) 超音波振盪器(DC400H, Delta, Taiwan)
- (3) Vortex震盪器(TS-IT, Shin Kwang, Taiwan)
- (4) 高速離心機(Model 4000, Kubota, Japan)
- (5) 四位數電子天平(ML204, Mettler, USA)

2. 重金屬

- (1) 感應耦合電漿質譜儀 (Agilent 7500CE, Agilent Technologies, USA)
- (2) 微波消化儀(CEM Mars 6、CEM Mars X press, USA)

- (3) 四位數電子天平(ML204, Mettler, USA)

二、實驗方法

(一) 本研究有關Acid Yellow 36、Solvent Yellow 5、Solvent Yellow 6、Acid Red 26、Acid Orange 20、Ponceau 3R、Solvent Orange 2、Pigment Red 22、Solvent Orange 7、Solvent Red 24、Acid Red 94、Acid Green 3、Acid Green 5及Solvent Blue 63等14項色素，以高效液相層析串聯質譜儀測定。

- 標準溶液之配製：精確稱取14項色素對照標準品10 mg，置於20 mL容量瓶中，以甲醇/二氯甲烷(1:1, v/v)溶解並定容，作為標準原液。臨用時，取適量標準原液，以甲醇/二氯甲烷(1:1, v/v)分別稀釋至表五之濃度範圍，供作標準溶液。
- 檢液之調製：將檢體混勻，取約1 g，精確稱定，置於20 mL容量瓶中，加入10 mL甲醇/二氯甲烷(1:1, v/v)溶解，以

表五、14項色素之標準溶液濃度範圍

色素名稱	濃度範圍 ($\mu\text{g/mL}$)
Solvent Yellow 5(CI 11380)	0.025 - 0.25
Solvent Yellow 6(CI 11390)	
Solvent Blue 63(CI 61520)	
Solvent Orange 2(CI 12100)	0.05 - 0.5
Solvent Orange 7(CI 12140)	
Pigment Red 22(CI 12315)	
Acid Yellow 36(CI 13065)	0.25 - 2.5
Acid Red 26(CI 16150)	
Acid Orange 20(CI 14600)	
Ponceau 3R(CI 16155)	
Solvent Red 24(CI 26105)	
Acid Green 3(CI 42085)	
Acid Green 5(CI 42095)	

表六、以高效液相層析串聯質譜儀分析14項色素之移動相梯度表

時間 (min)	流速 (mL/min)	移動相A (%)	移動相B (%)
0.0 → 4.5	0.3	90 → 50	10 → 50
4.5 → 6.0	0.3	50 → 12	50 → 88
6.0 → 8.5	0.3	12 → 12	88 → 88
8.5 → 9.0	0.3	12 → 0	88 → 100
9.0 → 11.0	0.3	0 → 0	100 → 100
11.0 → 11.5	0.3	0 → 90	100 → 10
11.5 → 15.0	0.3	90 → 90	10 → 10

超音波震盪30分鐘，冷卻後以甲醇/二氯甲烷(1:1, v/v)定容，經0.22 μm 濾膜過濾，供作檢液。

3. 分析條件

(1)液相層析儀分析條件

A. 層析管柱：Acquity UPLC BEH-C18 2.1 mm \times 100 mm, 1.7 μm

B. 移動相：

(a)溶液A：取醋酸銨0.77 g，加去離子水溶解使成1000 mL，以醋酸調整pH至4.6，經濾膜過濾，取濾液供作移動相溶液A

(b)溶液B：取甲醇與乙腈以1：1 (v/v)比例混勻，經濾膜過濾，取濾液供作移動相溶液B

(c)移動相梯度如表六

C. 層析管柱溫度：40 $^{\circ}\text{C}$

D. 樣品溫度：15 $^{\circ}\text{C}$

E. 移動相流速：0.3 mL/min

F. 注入量：5 μL

(2)質譜條件

A. 離子化模式：電灑離子化(ESI)，偵測正/負離子

B. 毛細管電壓：2.1 kV

C. 溶媒揮散流速：800 L / hr

D. 溶媒揮散溫度：500 $^{\circ}\text{C}$

E. 偵測模式：多重反應偵測模式 (Multiple Reaction Monitoring, MRM)，分析參數如表七

4. 鑑別試驗

精確量取檢液及標準溶液各5 μL ，以高效液相層析串聯質譜依前述條件進行分析，就檢液與標準溶液所得波峰之滯留時間及多重反應偵測相對離子強度(表八)⁽⁷⁾鑑別之。

(二)本研究有關汞(Hg)、鎘(Cd)、鉛(Pb)、砷(As)等4項重金屬元素，以感應耦合電漿質譜儀測定。

1. 標準溶液及檢液之配製

(1)1% HNO₃溶液

取超純級硝酸15 mL，加去離子水使成1000 mL。

(2)內部標準溶液

精確量取銻內部標準品(1000 $\mu\text{g/mL}$) 1 mL，以1%硝酸定容至100 mL，作為內部標準溶液(10 ppm)。

(3)金標準品溶液

精確量取金標準品(10 $\mu\text{g/mL}$) 2 mL，以1%硝酸定容至100 mL，作為金標準品溶液(0.2 $\mu\text{g/mL}$)。

(4)標準溶液之配製

A. 精確量取汞標準品(10 $\mu\text{g/mL}$) 2 mL，置於100 mL容量瓶中，以1%硝酸溶液定容，移入儲存瓶中，作為標準原液；臨用時精確量取適量標準原液，加入內部標準溶液及金標準品溶液混合，以1%硝酸溶液稀釋至0.1-10 ng/mL (含內部標準品濃度10 ng/mL)，供作汞標準溶液。

B. 精確量取鎘、鉛及砷標準品(10 $\mu\text{g/mL}$) 2 mL，置於100 mL容量瓶中，以1%硝酸溶液定容，移入儲存瓶中，作為標準原液；臨用時

表七、以高效液相層析串聯質譜儀分析14項色素之質譜分析參數

色素名稱	離子化模式	前驅離子 (m/z)	產物離子 (m/z)	進樣銼電壓 (V)	碰撞能量(eV)
Acid Red 94 (CI 45440)	ESI ⁻	970.6	672.8 ^a 517.9	40	32 58
Acid yellow 36 (CI 13065)	ESI ⁻	352.2	80.0 156.0 ^a	48	58 34
Solvent yellow 5 (CI 11380)	ESI ⁺	248.2	93.1 ^a 232.0	36	20 14
Solvent yellow 6 (CI 11390)	ESI ⁺	262.2	107.1 ^a 246.2	34	26 14
Acid Red 26 (CI 16150)	ESI ⁺	438.0	121.0 ^a 106.5	47	15 42
Acid Orange 20 (CI 14600)	ESI ⁻	327.0	171.0 ^a 247.2	18	33 20
Ponceau 3R (CI16155)	ESI ⁺	451.0	135.0 ^a 120.0	45	20 32
Solvent Orange 2 (CI12100)	ESI ⁺	263.3	107.0 ^a 156.0	20	22 22
Pigment Red 22 (CI 12315)	ESI ⁺	427.5	128.0 ^a 335.0	30	40 24
Solvent Orange 7 (CI 12140)	ESI ⁺	277.5	121.5 156.0 ^a	20	15 15
Solvent Red 24 (CI 26105)	ESI ⁺	382.0	91.0 225.0 ^a	25	10 10
Acid Green 3 (CI 42085)	ESI ⁺	669.3	297.3 ^a 483.3	76	70 52
Solvent Blue 63 (CI 61520)	ESI ⁺	343.2	80.0 328.3 ^a	44	44 24
Acid Green 5 (CI 42095)	ESI ⁻	373.2	170.0 ^a 497.5	10	30 25

^a定量離子對

表八、質譜分析之相對離子強度最大容許範圍

相對離子強度 (% of base peak)	容許範圍 (%)
> 50	± 20
> 20-50	± 25
> 10-20	± 30
≤ 10	± 50

精確量取適量標準原液，加入內部標準溶液混合，以1%硝酸溶液稀釋至0.1-50 ng/mL (含內部標準品濃度10 ng/mL)，供作鎘、鉛及砷之標準溶液。

(5)檢液

稱取檢體約0.25 g，精確稱定，置於

表九、歷年市售彩粧類化粧品重金屬調查結果比較表

年度	總件數	不合格 件數 (%)	檢出量 ^(a) (ppm)		
			均未 檢出	有檢出 (符合規定)	有檢出 (不符合規定)
72	13	2 (15.4)	-	-	2件 Pb: 50-100 ppm
84	100	1 (1.0)	60	39件 Pb: 0.6-4.7 ppm Cd: 0.1-3.2ppm	1件(眼線筆) Pb: 216.1 ppm
94	191	1 (0.5)	2	188件 Pb: 180件<0.050 - 4.151 ppm As: 186件<0.006 - 7.669 ppm Cd: 44件<0.015 - 2.015 ppm	1件(眼影膏) Pb: 5218 ppm
100	99	1 (1.0)	25	73件 Pb: 65件(47件<1 ppm , 17件1-5 ppm , 1件17.1 ppm) As: 55件<0.5 ppm Cd: 15件(14件<0.2 ppm , 1件13.7 ppm)	1件(腮紅) Pb: 48.7 ppm
107	100	2 (2.0)	24	74件 Pb: 60件(47件<1 ppm , 13件1-5 ppm) As: 65件(64件<0.5 ppm , 1件1.1 ppm) Cd: 12件(11件<0.02 ppm , 1件0.18 ppm) Hg: 2件(0.04及0.07 ppm)	2件(蜜粉及眉筆) Pb: 12.6及15.5 ppm

註：74.07.23衛署藥字第539747號公告中規定化粧品類中鉛、鎘含量均應在20 ppm以下，砷含量應在10 ppm以下⁽⁸⁾；已分別於103及107年修正為鉛10 ppm、砷 3 ppm及鎘5 ppm以下

微波消化瓶中，加入0.05mL內部標準溶液、金標準品溶液及10mL超純級硝酸，並視不同樣品種類及基質特性，參考USEPA 3052，添加適量氫氟酸或鹽酸或過氧化氫，進行微波消化，消化完成冷卻至室溫後，以去離子水定容至50 mL，經濾膜過濾，供作檢液。另取一空白微波消化瓶，加入0.05mL內部標準溶液、金標準品溶液及10mL超純級硝酸，以同檢液步驟操作，供作空白檢液。

2. 含量測定

取檢液、空白檢液及標準溶液，以適當速率分別注入感應耦合電漿質譜儀中，參照以下測定條件進行分析，就檢液及標準溶液中待測重金屬元素與銨信號強度比值比較之，並依下列計算式求出檢

體中各重金屬之含量(ppm)。
檢體中各重金屬之含量(ppm)
C：由標準曲線求得檢液中各重金屬之濃度(ng/mL)
C₀：由標準曲線求得空白檢液中各重金屬之濃度(ng/mL)。
V：檢液最後定容之體積(mL)
M：取樣分析檢體之重量(g)
測定元素質量數：砷(75)、鎘(111)、汞(201)、鉛(207)、銻(103) (內部標準品)

結果與討論

本次抽樣共100件市售彩粧類化粧品，其中覆敷用化粧品類(粉底、粉餅、蜜粉等)計49件；唇用化粧品類(唇膏、唇蜜、唇釉等)計27件、眼部用化粧品類(眉筆、睫毛膠、眼影等)

計19件，其餘類有5件。因部分產品有分格或不同區域，致實際檢測檢體達106個。結果有2件檢出鉛值超過殘留限量10 ppm (分別為12.6及15.5 ppm)，不符化粧品衛生標準規定，均已函請地方衛生局進行後續處辦。其餘74件雖有分別檢出鉛、砷、鎘、汞，惟均符合目前殘留限量規定。有60件檢出鉛，檢出量介於0.14 - 15.5 ppm (平均值為1.15 ppm)，其中檢出量介於0.1-0.5 ppm共38件，介於0.5-1 ppm共9件，介於1-5 ppm共13件。有65件檢出砷，檢出量介於0.02-1.1 ppm (平均值為0.11 ppm)，其中43件檢出值小於0.1 ppm，21件介於0.10-0.32 ppm，僅1件超過1 ppm。有12件檢出鎘，檢出量介於0.03-0.18 ppm，除1件檢出值為0.18 ppm外，餘11件檢出值均低於0.07 ppm。有2件檢出汞，檢出值分別為0.04 及0.07 ppm，上述亦均符合規定。

歷年曾於72、84、94年度及100年度針對市售彩粧類化粧品進行重金屬含量調查，檢驗結果分析(表九)，歷次調查多數產品均符合規定，僅有少數為不符規定產品，且均為鉛含量不符規定，更進一步發現其檢出值亦有明顯降低趨勢。

本計畫為分析化粧品禁用色素透過高效液相層析串聯質譜儀搭配多重反應偵測模式，以出峰時間及相對離子強度兩種方式進行鑑別，結果全數檢體均未檢出14項化粧品禁用色素，推測原因可能為目前可使用於化粧品之色素種類多元，業者無需為承擔違法風險使用明文禁止使用之色素。本研究結果發現市售彩粧化粧品

品仍有重金屬逾殘留限量情形，未來仍將持續定期抽樣監測，以促使業者提升產品品質，以確保民眾使用安全。

參考文獻

1. 衛生福利部。2015。法定化粧品色素品目表。104.07.15部授食字第1041605508號公告修正。
2. 行政院衛生署。1983。增列化粧品中禁止使用成分。72.11.03衛署藥字第416785號公告。
3. 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。
4. 行政院衛生署。2008。化粧品中含不純物重金屬汞(水銀)之殘留限量規定。97.01.23衛署藥字第0970302603號公告。
5. 衛生福利部。2018。化粧品中含不純物重金屬鎘之殘留限量規定。107.03.28衛授食字第 1071601133號公告。
6. 衛生福利部。2014。化粧品中含不純物重金屬鉛、砷之殘留限量規定。103.01.08部授食字第1021650418號公告。
7. Official Journal of the European Communities. 2002. Commission Decision 2002/657/EC. Implementing Council Directive 96/23/EC Concerning the Performance of Analytical Methods and the Interpretation of Results.

Survey on Banned Dyes and the Contents of Arsenic, Cadmium, Mercury and Lead in Cosmetic Products in Taiwan

SHENG-WEI WANG, SHOU-CHIEH HUANG, YA-MIN KAO,
SU-HSIANG TSENG AND DER-YUAN WANG

Division of Research & Analysis, TFDA

ABSTRACT

In order to investigate illegally added banned dyes and the contents of heavy metals (arsenic, cadmium, mercury and lead) in cosmetic products, local health bureaus randomly collected 100 products (106 samples) from drug stores, pharmacies, department stores, hypermarket and cosmetic stores in Taiwan. These samples were analyzed for 14 banned dyes listed in the cosmetic regulations set by the Taiwan Ministry of Health and Welfare by liquid chromatograph/tandem mass spectrometer (LC-MS/MS) and the content of heavy metals were analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The results showed none of 14 banned dyes were detected in all samples, which complied with the regulations, whereas lead (12.6 and 15.5 ppm) was detected in 2 samples, which is not in compliance with the limit of 10 ppm.

Key words: cosmetics, banned dyes, heavy metals, arsenic, cadmium, mercury, lead,
LC-MS/MS, ICP-MS