

市售香水及髮膠中甲醛、甲醇、苯及鄰苯二甲酸酯類成分之品質監測

鄭淑晶 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

為瞭解市售化粧品，如香水及髮膠，是否含有衛福部(原行政院衛生署)公告禁止使用之甲醛(Formaldehyde)、甲醇(Methyl alcohol)、苯(Benzene)、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107年1至4月間，委請各地方政府衛生局於轄區內髮廊、百貨商行、美容美髮材料行及商店等場所進行市售香水及髮膠等產品之抽樣，共抽得檢體50件，分別以高效液相層析儀(High performance liquid chromatographer, HPLC)或氣相層析質譜儀(Gas chromatographer/mass spectrometer, GC/MS)檢測。結果顯示，有3件髮膠類產品檢驗結果不符相關管理規定(不合格率6.0%)，2件檢出甲醛濃度分別為178及382 ppm，1件檢出甲醇濃度為0.4%。在外盒包裝或容器標示檢查方面，不符規定者6件，大部分為包裝上同時標示兩個品名(不合格率12.0%)，不符規定檢體均已函送地方衛生機關予以行政處理。

關鍵詞：化粧品、香水、髮膠、甲醛、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、高效液相層析儀、氣相層析質譜儀

前 言

香水除了可以取悅人類嗅覺，令使用者和旁人賞心悅目以及提升個人品味的獨特性外，更為時髦裝扮，添加畫龍點睛之效，著實替使用者增添一件無形的霓裳。依文獻顯示⁽¹⁾，香水雖非造成接觸性皮膚炎最常見的化粧品，但因此導致之接觸性皮膚炎，仍占有5.2%的比

例。香水除直接塗抹於皮膚外，部分以噴灑方式使用，空氣中香水微粒，易由呼吸道進入體內。另外，髮膠使用方式除有直接塗抹外，部分會製成噴霧罐，以噴灑方式使用，同樣有吸入的疑慮，因此，香水和髮膠產品品質的良窳不容忽視。

香水和髮膠均屬液狀產品，部分廠商添加少量乙醇以抑制細菌、黴菌生長，並加速產品

揮發，保持體表乾爽。乙醇是化粧品常用的溶劑，然乙醇製造時，同時會產生微量的甲醇，因此製造化粧品時，可能不慎將甲醇一併混入產品中。甲醇為無色且具揮發性之易燃有機物，若不慎經口、鼻或皮膚進入體內，可引起中毒、失明或致死⁽²⁾。因此，前行政院衛生署於101年2月1日署授食字第1011600281號公告⁽³⁾「甲醇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%」。

甲醛有殺菌和防腐的功能，常被作消毒劑和生物標本的保存，如福馬林(Formalin)，甲醛為具特殊刺激氣味的無色氣體，普遍存在的天然有機化合物，對人眼、鼻等有刺激作用。根據2010年Michael等科學家調查發現⁽⁴⁾，由314名過敏源受測人員自行提供的5,437件產品中，含甲醛之產品有750件，其中，化粧品有583件(78%)占最多數，其次分別為家用產品120件(16%)及工業產品29件(3.9%)，顯示消費者每天都可能直接或間接重複接觸甲醛而不自知。

世界衛生組織(World Health Organization, WHO)國際癌症研究中心(International Agency for Research on Cancer, IARC)將甲醛歸類為第1類人類致癌物，科學證據顯示⁽⁵⁾「甲醛會導致人類罹患鼻咽癌，部分證據顯示可能會造成鼻竇癌，甚至可能引起白血病。有鑑於其具危害健康之風險，前行政院衛生署於94年04月21日衛署藥字第0940306865號公告⁽⁶⁾「甲醛為化粧品禁止使用成分，並於102年06月27日署授食字第1021604026號公告⁽⁷⁾產品中甲醛之最終總殘留限量為75 ppm。雖然現今業者不會刻意添加甲醛來防腐，但部分甲醛供體防腐劑，如：Benzylhemiformal等，會以釋放甲醛來達防腐功效，因此，衛福部於103年05月15日署授食字第1031600713號令⁽⁸⁾公告化粧品中

如有甲醛供體成分，則產品中游離甲醛(Free formaldehyde)之殘留限量為1000 ppm。

苯為無色、具揮發性之易燃性化合物，常用於製造塑料、潤滑油、橡膠、染料、藥物或殺蟲劑等工業製品，其主要暴露途徑是經呼吸道吸入，吸入高濃度苯，可能影響神經系統導致嗜睡、眩暈、頭痛、神經錯亂、震顫或昏迷⁽⁹⁾，長期低濃度暴露，可能降低血球再生能力，引起再生不良性貧血(Aplastic anaemia)⁽¹⁰⁾。IARC將苯歸類為第1類人類致癌物⁽¹¹⁾，前行政院衛生署亦於94年11月02日衛署藥字第0940338432號公告⁽¹²⁾「苯不得添加於化粧品中」。

鄰苯二甲酸酯類(Phthalic acid esters, PAEs)泛指鄰苯二甲酸酯化的衍生物，例如：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，因可增加產品之延展、可塑、黏著及定香性，若適量添加於塗料、油墨或聚氯乙烯等材質中，可改善原材質特性，方便製成不同性狀的產品，如玩具、器皿或是血袋、尿袋及輸注管套組等醫療器材。另該類成分若添加於具有香氣的化粧品中，也能延緩香氣發散速度⁽¹³⁾。若添加於髮膠類產品，則使髮膠更具黏彈性，以利頭髮造型，若使用於指甲油中，可改善塗佈時之覆蓋性。

部分鄰苯二甲酸酯類分子結構與生物體內的荷爾蒙類似，據文獻顯示⁽¹⁴⁾，不孕夫婦體內塑化劑代謝物濃度明顯比對照組夫妻的代謝物高。此外，塑化劑可能會影響胎兒神經系統的發育，孕婦產前鄰苯二甲酸酯類暴露較高者，

可能與男孩的男性化遊戲減少有關連性⁽¹⁵⁾。因此，前行政院衛生署先後於94年、95年及97年⁽¹⁶⁻¹⁸⁾公布禁止化粧品使用DBP等7種鄰苯二甲酸酯類，並於97年公告⁽¹⁹⁾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」。

甲醛、甲醇、苯及鄰苯二甲酸酯類等化粧品禁用成分，確實對生物體有不同程度的危害，對環境也有不良的影響，為了瞭解市面上販售的香水及髮膠產品品質，是否符合前行政院衛生署及衛生福利部公告之規範，食藥署107年持續執行市售香水及髮膠品質監測，以保障消費者權益和衛生安全。

材料與方法

一、材料

(一)檢體來源

本調查檢體係委請各地方政府衛生局於107年1月至4月期間，於轄管之髮廊、百貨商行、美容美髮材料行及商店等場所抽驗，分別為市售香水16件及髮膠34件，共計50件(表一)。

(二)標準品、試藥及器具

1. 甲醇、苯、DBP、DMEP、DnPP、

DiPP、BBP、DEHP、DnOP及甲苯- d_8 (toluene - d_8)對照用標準品(Dr. Ehrenstorfer GmbH, Germany)，甲醛對照標準溶液(濃度為1000 $\mu\text{g/mL}$) (AccuStandard, USA)

2. 乙醯丙酮(Acetyl acetone)分析試藥(Sigma-Aldrich, Germany)
3. 甲醇及乙腈為液相層析等級(J.T. Baker, USA)
4. 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮(1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, DMI)分析試藥(ChemService, USA)
5. 冰醋酸(Glacial acetic acid)及醋酸銨(Ammonium acetate)分析試藥(Merck, Germany)
6. 容量瓶(5、10及20 mL)、離心管(10 mL 透明玻璃圓錐形)及頂空進樣分析瓶(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(7890A GC, 5977B MSD, G1888 Injector, Agilent, USA) (測定甲醇及苯)
 - (1)頂空進樣器：具振搖加熱器，溫度可達90℃以上
 - (2)層析管：DB-624，內膜厚度1.4 μm ，0.25 mm (內徑) \times 60 m
2. 氣相層析質譜儀(7890A GC, 5977B MSD, 7683Serial Injector, Agilent, USA) (測定鄰苯二甲酸酯類)
 - (1)層析管：HP-5 ms，內膜厚度0.25 μm ，0.25 mm (內徑) \times 30 m (HP-5 ms, Agilent, USA)
3. 高效液相層析儀(Waters 2695 Separations Module Waters Corp., USA) 連接Waters 996 Photodiode Array Detector (Waters Corp., USA) (測定甲醛)
4. 超音波振盪器(Trans Sonic Digital, USA)

表一、各地方政府衛生局抽驗檢體件數表

抽樣縣市	各縣市 抽樣數	件數
臺北市、新北市、桃園市、臺中市	4	16
高雄市、臺南市	3	6
基隆市、宜蘭縣、新竹市、苗栗縣、南投縣、新竹縣、彰化縣、雲林縣、嘉義市、嘉義縣、屏東縣、花蓮縣、臺東縣、澎湖縣	2	28
合計		50

ELMA, Germany)

5. 渦漩振盪機(Vortex-gene 2, Scientific Industries, USA)

6. 五位數電子天平(BP 210 D, Sartorius, Germany)

7. 高速離心機(Kubota, KN-70, Japan)

二、實驗方法

(一) 甲醛之檢測：依據食藥署網站公開之建議方法⁽²⁰⁾，加熱衍生化後，以高效液相層析儀分析。

(二) 甲醇及苯之檢測：依據食藥署網站公開之建議方法⁽²¹⁾，於頂空進樣器(Headspace sampler)振搖加熱後，以氣相層析質譜儀分析。

(三) 鄰苯二甲酸酯類之檢測：依據食藥署網站公開之建議方法⁽²²⁾，檢體以甲醇萃取定量，高速離心後，取上清液，以氣相層析

質譜儀分析。

結果與討論

為持續加強監測上市化粧品之安全，食藥署107年函請各地方政府衛生局抽查市售香水分類16件及髮膠類34件，共抽驗50件，包含國產品12件(表二)，輸入品38件(日本最多10件，中國9件)。結果顯示，有3件髮膠類產品違反化粧品相關規定，均為國產品，其中2件檢出甲醛超出甲醛殘留限量75 ppm，1件為造型髮膠檢出甲醛178 ppm，1件為髮油檢出甲醛382 ppm，另1件定型液則檢出甲醇0.4%，超出甲醇殘留限量0.2%之規定。以整體50件檢體而言，不合格率為6.0%，以抽得之34件髮膠類產品而言，不合格率為8.8%。在苯及鄰苯二甲酸酯類等禁用成分，則50件檢體檢驗結果均符合相關規定。在外盒包裝或容器標示檢查方面⁽²³⁾，有6件不符規定，均為輸入品，5件香水由中國輸入，1件髮膠為日本輸入(表三)。

近年食藥署(包含前藥檢局及食藥局)分別對香水、髮膠、指甲油及去光水等具揮發性化粧品中禁用成分予以監測⁽²⁴⁻²⁵⁾。98至107年期間共執行5年，就香水及髮膠兩產品類別來分析(表四)，以香水分類產品之甲醇檢測項目而言，100年檢出2件超出總殘留限量0.2%，不合格率10%。就香水分類產品之鄰苯二甲酸酯類檢測項目而言，98、100及101年分別檢出7、1及3件產品之總殘留量超過100 ppm，其不合格率分別為15.9、5.0及15.0%，102年及107年兩年香水之全部檢測項目均合格，因此，持續執行

表二、抽樣檢體之製造國別、檢體類別、抽驗件數及不合格件數

來源	國別	香水		髮膠	
		抽驗件數	不合格件數	抽驗件數	不合格件數
國產	臺灣	1	0	11	3
輸入	日本	0	0	10	0
	大陸	6	0	3	0
	越南	0	0	4	0
	西班牙	3	0	0	0
	美國	1	0	1	0
	德國	0	0	2	0
	法國	2	0	0	0
	韓國	1	0	1	0
	英國	1	0	0	0
	印尼	0	0	1	0
	菲律賓	1	0	0	0
	澳大利亞	0	0	1	0
總計		16	0	34	3

表三、標示不符檢體國別、類別、件數及說明

國別	類別	件數	標示不符說明
中國	香水	4	外盒有標示兩個品名
		1	外盒未標示進口商及地址
日本	髮膠	1	缺製造商地址
總計		6	

香水品質監測計畫，確實有嚇阻不良產品上市之作用。

髮膠類分別於102年及107年執行監測計畫，就其甲醇檢測項目而言，兩年分別各有1件不合格，不合格率分別為5.0%及2.9%，就其鄰苯二甲酸酯類檢測項目而言，僅102年檢出1件超出總殘留量100 ppm，不合格率為5.0%。另外，107年新增甲醛檢測項目，就髮膠類而言，檢出2件甲醛超出總殘留限量75 ppm，不合格率5.9%。雖然香水類不合格率有逐年下降的趨勢，惟107年監測計畫之髮膠類仍3件不符合規定，導致髮膠類產品不合格率仍有8.8%，顯示髮膠類化粧品確有持續監測之必要。

本計畫顯示，國內化粧品製造廠仍須加強管理其化粧品原料及生產流程，製造優良產品須從落實源頭管理做起，但如何徹底執行，仍考驗廠商的自我管控能力。本計畫檢測不合格之檢體，均已函知原送單位，由轄管衛生局函請廠商限時下架回收並移檢調單位處辦。消費者在購買化粧品時，宜多留意選擇包裝及標示完整之產品，切勿購買來源不明或標示不清之產品，以保自身安全。

誌 謝

本計畫由台灣檢驗科技股份有限公司協助檢驗工作，謹此致謝。

參考文獻

1. Taru G., Soumya A., Ram C. and *et al.* 2018. Patch Testing in Patients with Suspected Cosmetic Dermatitis: A retrospective study. *Journal of Cosmetic Dermatology*. 17: 95-100.
2. 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. *Journal of AOAC International*. 94 (2): 655-659.
3. 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。
4. Lundov M. D., Johansen J. D., Carlsen B. C. and *et al.* 2010. Formaldehyde Exposure and Patterns of Concomitant Contact Allergy to Formaldehyde and Formaldehyde-Releasers. *Contact Dermatitis*. 63: 31-36.
5. International Agency for Research on Cancer. 2006. Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. No. 88. International Agency for Research on Cancer, France
6. 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號公告增列公告。
7. 行政院衛生署。2013。化粧品中游離甲醛(Free formaldehyde)之殘留限量規定。102.06.27署授食字第1021604026號公告。
8. 衛生福利部。2014。化粧品中防腐劑成分使用及限量規定基準表。103.05.15部授食字第1031600713號令修正。
9. International Programme on Chemical Safety. 2004. Benzene. International Chemical Safety Card 0015, World Health Organization, Geneva. [<http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0015.htm>].
10. International Programme on Chemical Safety. 1993. Benzene. Environmental Health Criteria 150. World Health Organization, Geneva. [<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc150.htm>].
11. WHO. 2010. Preventing disease through healthy environments-Exposure to benzene: A

- major public health concern. [<http://www.who.int/ipcs/features/benzene.pdf>].
12. 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。
 13. Hubinger, J.C. and Havery, D. C. 2006. Analysis of Consumer Cosmetic Products for Phthalate Esters. *Journal of Cosmetic Science*. 57: 127-137.
 14. Tranfo G., Caporossi L., E. Paci and *et al.* 2012. Urinary Phthalate Monoesters Concentration in Couples with Infertility Problems. *Toxicology letters*. 213 (1): 15-20.
 15. Swan S. H., Liu F., Hines M. and *et al.* 2010. Prenatal Phthalate Exposure and Reduced Masculine Play in Boys. *International Journal of Andrology*. 33 (2): 259-269.
 16. 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。
 17. 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。
 18. 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。
 19. 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。
 20. 食品藥物管理署。2012。建議檢驗方法。化粧品中甲醛之鑑別及含量測定 (二)。[<http://www.fda.gov.tw/TC/siteList.aspx?sid=1574>]。
 21. 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。[<http://www.fda.gov.tw/TC/siteList.aspx?sid=1574>]。
 22. 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。[<http://www.fda.gov.tw/TC/siteList.aspx?sid=1574>]。
 23. 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。
 24. 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。
 25. 鄭淑晶、張瓊文、黃守潔、陳玉盆等。2014。香水、噴髮膠及去光水等化粧品中甲醇及鄰苯二甲酸酯類等成分之品質監測。食品藥物研究年報，5: 271-276。

Survey on Formaldehyde, Methyl alcohol, Benzene and Phthalate Esters in Marketed Perfume and Hair Gel in Taiwan

SHU-CHING CHENG, SHOU-CHIEH HUANG, YA-MIN KAO,
SU-HSIANG TSENG AND DER-YUAN WANG

Division of Research and Analysis, TFDA

ABSTRACT

Ministry of Health and Welfare has prohibited the use of certain ingredients in cosmetics such as perfume and hair gel, including formaldehyde, methyl alcohol, benzene and phthalate esters. In order to survey the compliance of perfume and hair gel on the market in Taiwan, 50 samples were randomly collected by local health bureaus from hair salons, department stores, cosmetic stores and grocery stores from January to April 2018. These samples were examined for formaldehyde, methyl alcohol, benzene and seven phthalate esters, including dibutyl phthalate, bis (2-methoxyethyl) phthalate, diisopentyl phthalate, di-n-pentyl phthalate, benzyl butyl phthalate, di (2-ethylhexyl) phthalate and di-n-octyl phthalate, by high-performance liquid chromatography (HPLC) or gas chromatograph/mass spectrometry (GC/MS). The results showed that three samples were non-compliant with the regulations (failure rate, 6.0%). Formaldehyde was detected in two samples with the concentrations of 178 and 382 ppm. Methyl alcohol was detected in one sample with the concentration of 0.4%. In regard to the labeling, six samples violated the regulation requirement, mostly by showing two different names of product in the container simultaneously. All the violated products were sent to administrative authorities for penalty.

Key words: cosmetic, perfume, hair gel, formaldehyde, methyl alcohol, benzene, phthalate esters, dibutyl phthalate, bis(2-methoxyethyl) phthalate, diisopentyl phthalate, di-n-pentyl phthalate, benzyl butyl phthalate, di(2-ethylhexyl) phthalate, di-n-octyl phthalate, HPLC, GC/MS