

市售指甲油中甲醛、甲醇、苯及鄰苯二甲酸酯類 成分之品質監測

鄭淑晶 黃守潔 王博譽 曾素香 王德原

食品藥物管理署研究檢驗組

摘要

為瞭解市售指甲油中，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108年1至4月間，委請各地方政府衛生局於轄區內藥粧店、大賣場、公司、百貨商行及商店等場所進行市售指甲油之抽樣，共抽得檢體50件，分別以高效液相層析儀(High performance liquid chromatography, HPLC)及氣相層析質譜儀(Gas chromatography/mass spectrometry, GC/MS)檢測。結果顯示，有1件產品檢出甲醛236 ppm不符相關管理規定(不合格率2%)。在外盒包裝或容器標示檢查方面，不符規定者4件(不合格率8%)，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：指甲油、甲醛、甲醇、苯、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

愛美是人的天性，擁有色彩繽紛的指甲，為凸顯個人品味獨特性的方法之一。為了讓指甲油塗抹後能快速乾燥，產品中多使用具有揮發性之有機溶劑，產品施於指甲的同時，有機溶劑也發散在使用者的周遭空氣中，有鑑於此，食藥署陸續公布化粧品之禁用成分，防止有毒物質由直接接觸皮膚或以間接吸入方式對

人體產生的危害，因此，持續監測市售指甲油中禁用成分有其必要性。

乙醇是指甲油常用的溶劑之一，於生產製造時，可能會產生微量的甲醇，因此，當化粧品中添加乙醇成分時，恐不慎將微量甲醇一併帶入產品中。且甲醇為無色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⁽¹⁾。因此，前行政院衛生署於101年02月01日署授食字第1011600281號

公告⁽²⁾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%。

甲醛具有殺菌和防腐的功能，常用作消毒劑和生物標本的保存上，俗稱福馬林(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⁽³⁾，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，又以化粧品佔583件(78%)為最多數，其次分別為家用製品120件(16%)及工業產品29件(3.9%)，因此消費者可能直接或間接重複接觸甲醛而全然不知。

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⁽⁴⁾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⁽⁵⁾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⁽⁶⁾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⁽⁷⁾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⁽⁸⁾，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)⁽⁹⁾。IARC將苯歸類為第1類人類致癌物⁽¹⁰⁾，前行政院衛生署亦於94年11月02日衛署藥字第0940338432號公告⁽¹¹⁾「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、可塑及黏著性，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。此類成分如添加於具有香氣的產品，能延緩香氣發散速度⁽¹²⁾；若添加於膠類產品，則使更具黏彈性；若使用於指甲油，可增加產品延展性，改善塗佈於指甲時之覆蓋均勻度，以修飾其光澤度。

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⁽¹³⁾，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⁽¹⁴⁾。因此，前行政院衛生署先後於94年、95年及97年⁽¹⁵⁻¹⁷⁾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⁽¹⁸⁾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指甲油品質是否符合行政院衛生署及衛生福利部公告之規範，食藥署108年持續執行市售指甲油品質監測，以確保產品之衛生安全並保障消費者權益。

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108年1月至4月期間，於轄管之藥粧店、大賣場、公司、百貨商行及商店等場所抽驗市售指甲油，共計50件(表一)。

(二)標準品及試藥

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 $\mu\text{g}/\text{mL}$) (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)及醋酸鉍(Ammonium acetate)分析試藥(Merck, Germany)

(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°C以上(PAL COMBI-xt, CTC Analytics AG, Switzerland)
 - (2)層析管(DB-624，內膜厚度1.4 μm ，0.25 mm (內徑) \times 60 m, USA)
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)層析管(HP-5 ms, 內膜厚度0.25 μm ，0.25 mm (內徑) \times 30 m, 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, ELMA, Germany)
5. 渦漩振盪機(Vortex-gene 2, Scientific Industries, USA)
6. 高速離心機(Kubota, KN-70, Japan)

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

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⁽¹⁹⁾，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⁽²⁰⁾，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⁽²¹⁾，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指甲油的使用安全，食藥署108年函請各地方政府衛生局抽查市售產品50件，包含國產產品26件(表二)，輸入品24件，法國和韓國進口均6件，為數最多。結果顯示，僅有1件韓國進口產品違反化粧品相關規定，檢出禁用成分甲醛236 ppm，超出甲醛殘留限量75 ppm，其餘49件產品品質均符合相關規範，不合格率為2%，依化粧品之標籤仿單包裝之標示規定⁽²²⁾，不符規定者共4件(不合格率8%)，分別為國產3件及1件由盧森堡生產製造進口產品。

歷年食藥署(包含前藥檢局及食藥局)對指甲油中禁用成分予以監測⁽²³⁻²⁶⁾。98至108年期間分別執行5年指甲油品質監測(表三)，98年抽驗43件產品，結果有6件檢出鄰苯二甲酸酯類成分，總殘留量超出100 ppm，不合格率為14%。101年抽驗56件產品，結果有2件檢出甲

醇，總殘留量超過0.2%，4件檢出鄰苯二甲酸酯類成分超出總殘留量，7件檢出苯，其中1件同時檢出鄰苯二甲酸酯類成分超出總殘留量，不合格產品共計12件，不合格率為21%。104年抽驗59件產品，結果有2件檢出苯，不合格率為3%。106年抽驗50件產品，結果有7件檢出甲醛，1件檢出鄰苯二甲酸酯類超出總殘留量，不合格率為16%。

近年監測指甲油品質結果顯示，不合格率除104年有降至10%以下，其餘101、104及106年不合格率均維持在10%以上，由此可見指甲油仍為化粧品中風險較大產品，實有持續監測之必要。108年抽樣市售指甲油，其不合格率降至2%，顯示品質監測確實有嚇阻不良產品上市之作用。

本計畫50件指甲油中，有34件檢出甲醛，除1件檢出236 ppm不符合規範外，其他33件產品檢出甲醛含量介於5 - 10 ppm者有22件，介於10 - 50 ppm者有9件，2件檢出量則介於50 - 75 ppm，其檢出率為68%。指甲油成分基質複雜，常見組成有皮膜形成劑、增塑劑、溶劑及著色劑等，可能會有微量殘留，另查上述檢出甲醛產品中，7件產品成分標示有imidazolidinyl urea，3件產品成分標示有DMDM hydantoin，此兩防腐劑成分藉由釋出

表二、抽樣檢體之製造國別、抽驗件數及不合格件數

來源	國別	指甲油		
		抽驗件數	不合格件數	
國產	臺灣	26	0	
	日本	4	0	
	大陸	2	0	
	輸入	美國	4	0
		法國	6	0
		韓國	6	1
		盧森堡	2	0
	總計	50	1	

表三、歷年抽樣件數、檢驗項目、不合格件數及不合格率

年度	件數	不合格件數				不合格率 (%)
		甲醇	苯	甲醛	鄰苯二甲酸酯類	
98	43	- ^a	- ^a	- ^a	6	14
101	56	2	7 ^b	- ^a	4	21
104	59	0	2	- ^a	0	3
106	50	0	0	7	1	16
108	50	0	0	1	0	2

a. 表示該年度未監測此檢驗項目

b. 表示其中1件同時檢出鄰苯二甲酸酯類成分，總殘留量超出100 ppm

游離甲醛來達到防腐作用，也可能為產品檢出甲醛的原因之一，惟7件產品尚符合公告殘留限量規範。

本計畫檢測不合格之產品，除將不合格產品資訊放置於食藥署網站外，亦均已函知原送單位，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

- 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.
- 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。
- 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.
- 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.
- 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。
- 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。
- 衛生福利部。2014。修正「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。
- 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>].
- International Programme on Chemical Safety. 1993. Benzene. Environmental Health Criteria 150. World Health Organization, Geneva. [<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>].
- 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。
- Hubinger, J.C. and Havery, D. C. 2006. Analysis of Consumer Cosmetic Products for Phthalate Esters. *Journal of Cosmetic Science*. 57: 127-137.
- Tranfo G., Caporossi L., Paci E., and *et al.* 2012. Urinary Phthalate Monoesters Concentration in Couples with Infertility Problems. *Toxicology letters*. 213 (1): 15-20.
- 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.
- 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。
16. 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。
 17. 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 (Dinocetyl phthalate) 成分。97.10.28衛署藥字第0970333053號公告。
 18. 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。
 19. 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>]。
 20. 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>]。
 21. 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>]。
 22. 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。
 23. 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。
 24. 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。
 25. 鄭淑晶、張瓊文、黃守潔、陳玉盆等。2016。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。食品藥物研究年報，7: 216-221。
 26. 鄭淑晶、黃守潔、曾素香、王德原等。2018。市售指甲油中甲醛、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，9: 259-265。

Survey on Formaldehyde, Methyl alcohol, Benzene and Phthalate Esters in Marketed Nail Polishes in Taiwan

SHU-CHING CHENG, SHOU-CHIEH HUANG, PO-YU WANG,
SU-HSIANG TSENG AND DER-YUAN WANG

Division of Research and Analysis, TFDA

ABSTRACT

Taiwan Ministry of Health and Welfare prohibits the use of formaldehyde, methyl alcohol, benzene and phthalate esters in cosmetics such as nail polish. In order to verify the compliance in the markets, fifty samples were randomly collected by local health bureaus from drug and cosmetic stores, hypermarkets, companies, department stores and grocery stores from January to April 2019. 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) and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). The results showed that one sample did not comply with the regulations (failure rate, 2%) as formaldehyde was detected at a concentration of 236 ppm. In regard to labeling, four samples violated the regulation requirement (failure rate, 8%). All the violated cases were sent to administrative authorities for sanctions.

Key words: cosmetic, nail polishes, formaldehyde, methyl alcohol, benzene, 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