

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 曾素香 王德原 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含有衛福部(原行政院衛生署)公告禁止使用之甲醛(Formaldehyde)、甲醇(Methanol)、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106年1至4月間, 委由各地方政府衛生局於轄區內美容沙龍護膚中心、髮廊、百貨商行、美容美髮材料行及商店等場所進行市售化粧品之抽樣, 抽得指甲油檢體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7件檢出甲醛及1件檢出鄰苯二甲酸二丁酯(DBP)超過規範(不合格率16.0%)。7件檢出甲醛之濃度介於138至3,206 ppm, 1件檢出DBP濃度為121 ppm。在外盒包裝或容器標示檢查方面, 不符規定者1件, 為未標示製造廠國別(不合格率2.0%), 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、指甲油、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

甲醛為天然存在的有機化合物, 有特殊刺激氣味的無色氣體, 對人眼、鼻等有刺激作用。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)。因其價格便宜, 在20世紀中期被用作化粧品之防腐劑, 尤其是水溶性化粧品。根據2010年Michael等科學家調查發現⁽¹⁾, 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%), 可見, 我們每天都可能直接或間接重複接觸甲醛。

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, 發現科學證據證明⁽²⁾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。鑑於其健康風險，前行政院衛生署於94年04月21日衛署藥字第0940306865號公告⁽³⁾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號公告產品中甲醛之最終總殘留限量為75 ppm⁽⁴⁾。此外，衛福部又於103年05月15日署授食字第1031600713號⁽⁵⁾令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。

甲醇為具揮發性、無色且易燃之有機化合物，若不慎經口、鼻或皮膚進入體內，可引起中毒、失明或致死⁽⁶⁾。前行政院衛生署於101年2月1日署授食字第1011600281號公告⁽⁷⁾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%。

苯為一種無色、易燃且具揮發性之化合物，常用於製造塑料、潤滑油、橡膠、染料、藥物或殺蟲劑等等工業製品，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，因其具有很好的延展性、柔軟性及黏著性，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，便於製成不同性狀的產品，如玩具、器皿或是血袋等醫療器材。另該類成分也常添加於化粧品，可使香水延長香氣散發⁽¹²⁾，使髮膠具有黏彈性以利頭髮造型，或是使用於指甲油中，改善塗飾時之覆蓋性。

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，其可能影響成人生育能力⁽¹³⁾及胎兒神經系統的發育⁽¹⁴⁾。有鑑於此，前行政院衛生署先後於94年、95年及97年⁽¹⁵⁻¹⁷⁾陸續公布禁止化粧品使用DBP、DMEP、DnPP、DiPP、BBP、DEHP及DnOP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」。

為了瞭解市面上販賣的指甲油其成分品質是否符合衛福部禁止使用甲醛、甲醇、苯、DBP、DMEP、DnPP、DiPP、BBP、DEHP及DnOP等成分之公告，食藥署106年持續加強監測市售指甲油品質，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106年1月至4月間，委由各地方政府衛生局就轄區內美容沙龍護膚中心、髮廊、百貨商行、美容美髮材料行及商店等場所抽查市售指甲油共50件(表一)。

表一、各地方政府衛生局抽驗檢體件數表

抽樣縣市	單一縣市 抽樣數	總件數
臺北市、高雄市、桃園市、新北市、臺中市、臺南市	4	24
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	2	24
臺東縣、澎湖縣	1	2
合計		共50件

(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°C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)
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, 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⁽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

為保護消費者使用化粧品之安全，食藥署106年持續函請各地方政府衛生局抽查市售指甲油共計50件，國產品27件，輸入品23件

(美國9件最多，日本7件次之)，針對甲醛、甲醇、苯及鄰苯二甲酸酯類等禁用成分予以檢驗。結果顯示，共有8件檢體違反規定(表二)。7件檢體之甲醛含量超出總殘留限量75 ppm之規定(不合格率14.0%)，均為輸入品，分別為美國、韓國及大陸進口各2件，日本進口1件，其中1件大陸製品檢出甲醛高達3206 ppm。另外，1件國產品檢出DBP 121 ppm，含量超過總殘留量(表三)；在甲醇及苯方面，50件指甲油均符合相關規定。

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⁽²²⁻²⁶⁾(表四)，其中甲醇、苯及鄰苯二甲酸酯類的不合格率有逐年下降的趨勢，惟106年度新增之甲醛檢測項目，有7件不符合規定，導致整體不合格率攀升至16.0% (圖一)，顯示指甲油中甲醛確實有持續監測之必要。在外盒包裝或容器標示檢查方面⁽²⁷⁾，有1件輸入檢體未標示製造廠國別，不符規定。有關本計畫檢測不合格之檢體，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。

甲醛、甲醇、苯及鄰苯二甲酸酯類對生物體有不同層面潛在的危害，對環境也有不同程度的影響。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污染的化合物，是現今各國重要的議題之一，為了讓消費者能安心的使用化粧品，食藥署除了持

表三、市售抽樣不合格檢體之製造國別及不合格檢驗項目分析

製造國	不合格		
	件數	項目	含量(ppm)
國產	1	DBP	121
美國	2	甲醛	227、345
日本	1	甲醛	1692
韓國	2	甲醛	202、138
大陸	2	甲醛	383、3206

表四、歷年指甲油抽樣件數、檢驗項目及結果

監測年度	抽驗件數	不合格件數			
		甲醇	苯	鄰苯二甲酸酯類	甲醛
95	103	2	- ^a	-	-
98	43	-	-	6	-
100	53	1	16	5	-
101	56	2	7	4	-
103	57	0	0	-	-
104	59	0	2	0	-
106	50	0	0	1	7

^a -表示該年度未監測項目

續加強市售化粧品產品的監測外，加強源頭管理亦是當務之急。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。

致 謝

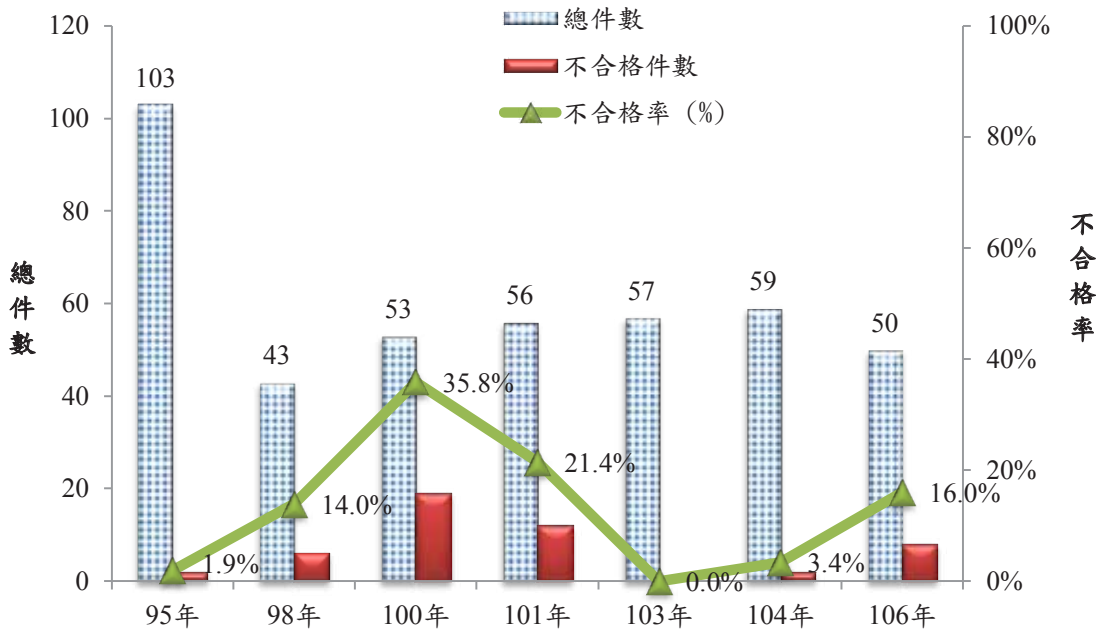
本計畫由台灣檢驗科技股份有限公司協助檢驗工作，謹此致謝。

參考文獻

1. 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.

表二、市售抽樣檢體之製造國別、件數及不合格率

來源	製造國	抽驗件數	不合格	
			件數	百分比(%)
國產		27	1	3.7
	美國	9	2	22.2
	日本	7	1	14.3
輸入	韓國	4	2	50.0
	大陸	3	2	66.7
	小計	23	7	30.4
總計		50	8	16.0



圖一、歷年指甲油抽樣件數、不合格件數及不合格率

- 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。
 - 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。
 - 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。
12. Hubinger, J.C. and Havery, D. C. 2006. Analysis of Consumer Cosmetic Products for Phthalate Esters. *Journal of Cosmetic Science*. 57: 127-137.
13. 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.
14. 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.
15. 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 (Dinooctyl 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. 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。
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. 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。
26. 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。
27. 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 Formaldehyde, Methanol, Benzene and Phthalate Esters in Marketed Nail Polishes in Taiwan

SHU-CHING CHENG, SHOU-CHIEH HUANG, SU-HSIANG TSENG,
DER-YUAN WANG AND HWEI-FANG CHENG

Division of Research and Analysis, TFDA

ABSTRACT

Ministry of Health and Welfare has prohibited the use of certain ingredients in nail polish, including formaldehyde, methanol, benzene and phthalate esters. In order to check the compliance of nail polishes on markets in Taiwan, 50 samples were randomly collected by local health bureaus from beauty salons, hair salons, department stores, cosmetic stores, and grocery stores from January to April, 2017. These samples were examined for formaldehyde, methanol, 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 chromatographer (HPLC) or Gas chromatographer/mass spectrometer (GC/MS). The results showed that 8 samples were non-compliant with the regulations (failure rate of 16.0%). Formaldehyde was detected in 7 samples with concentrations ranged from 138 to 3,206 ppm. DBP was detected in one sample with 121 ppm. In regard to labeling, one sample (failure rate of 2%) violated the regulation requirement by not indicating the product's manufacturing country. The violated products were sent to administrative authorities for penalty.

Key words: cosmetic, nail polishes, formaldehyde, methanol, benzene, phthalate esters, DBP, DMEP, DiPP, DnPP, BBP, DEHP, DnOP, HPLC, GC/MS