

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

黃守潔¹ 陳玉盆¹ 黃明權² 鄒玫君³

¹研究檢驗組 ²醫療器材及化粧品組 ³藥品及新興生技藥品組

摘 要

為瞭解市面上民眾所使用的香水及指甲油化粧品中是否有違法摻加行政院衛生署公告不得使用之鄰苯二甲酸二丁酯 (dibutyl phthalate, DBP)、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) 及鄰苯二甲酸二辛酯 (di-n-octyl phthalate, DNOP) 等成分，於98年1月至10月間委由各縣市衛生局於百貨行、公司行號、美容美髮材料行、藥粧店、藥局、便利商店及美容中心等處抽驗檢體87件，以氣相層析質譜法予以檢驗。結果顯示：鄰苯二甲酸酯類成分總殘留量超出100 ppm，不符規定者有13件(佔14.9%)。另外盒包裝或容器標示檢查方面，不符規定者有國產品13件、輸入品12件及未標示國別者4件，合計29件，佔33.3%。標示不符合規定項目以外包裝未標示「用法」最多，有13件(佔14.9%)，本調查結果將提供行政管理參考。

關鍵詞：化粧品、香水、指甲油、鄰苯二甲酸酯類、鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸丁酯苯甲酯、鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、鄰苯二甲酸二辛酯、氣相層析質譜

前 言

鄰苯二甲酸酯類為一種工業上常用之塑化劑，可改善材質的彈性及延展性，被廣泛使用於聚氯乙烯、塗料、油墨之生產加工⁽¹⁾。鄰苯二甲酸酯類塑化劑使用在化粧品中，主要是可增加指甲油的延展性，或當作香水的溶劑以使香氣更持久⁽²⁾。據研究顯示：某些鄰苯二甲酸酯類分子結構類似動物體內的荷爾蒙，會經由食入、吸入或是皮膚吸收等方式進入體內，該等物質長期累積於體內會干擾生物體的內分泌作用，影響生殖、神經系統，造成畸胎、癌症等問題⁽³⁻⁴⁾，因此受到各國的重視，日本環境廳所公告的67種疑似環境荷爾蒙物質中就包括了8種鄰苯二甲酸酯類成分⁽⁵⁾，美國也將6種鄰苯二甲酸酯類等成分訂為優先列管物質⁽⁶⁾，而歐盟對於3歲以下幼童有機會接觸

口腔的玩具所含6種鄰苯二甲酸酯類成分之殘留限量為0.1%⁽⁷⁾，我國經濟部標準檢驗局亦於96年11月22日公告6種塑化劑於兒童玩具中之總殘留限量，不得檢出超過0.1%⁽⁸⁾。在化粧品管理方面，歐盟化粧品指令禁用DBP、BBP及DEHP等鄰苯二甲酸酯類成分⁽⁹⁾，另歐盟消費性商品科學委員會(Scientific Committee on Consumer Products, SCCP)認為化粧品中DBP、BBP及DEHP等3種塑化劑，殘留總量低於100 ppm時對消費者健康不至於造成危害⁽¹⁰⁾。行政院衛生署於94、95及97年相繼公告化粧品中禁止使用DBP、BBP、DEHP及DNOP等鄰苯二甲酸酯類成分⁽¹¹⁻¹³⁾，並於97年公告該等成分之限量規定：「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

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

之總殘留量，不得超過100 ppm⁽¹⁴⁾」。

香水及指甲油均是消費者常使用的化粧品之一，本局曾於97年檢驗行政院衛生署函請台北市政府衛生局抽驗市售香水及指甲油檢體共10件，經檢驗檢出鄰苯二甲酸酯類成分者共有5件，分別檢出DBP、DEHP者各2件，檢出BBP者1件，其中4件超出公告總殘留量100 ppm (佔40%)。有鑑於鄰苯二甲酸酯類具有潛在的健康危害，基於保障消費者使用化粧品之衛生安全，並配合藥政管理政策，98年度進行市售香水及指甲油中鄰苯二甲酸酯類成分之調查。

材料與方法

一、材料

(一)檢體來源

本調查之檢體係於98年1月至10月間，委由各縣市衛生局就轄區內百貨行、公司行號、美容美髮材料行、藥粧店、藥局、便利商店及美容中心等處抽驗市售產品，抽得香水44件，指甲油43件，共計87件；高雄市抽驗10件最多，台北市9件居次，其他縣市抽驗件數詳如表一。其中國產品30件，輸入品53件，未標示國別者4件，輸入品以日本15件最多，法國12件居次，詳如表二。檢體抽自百貨行39件最多，公司行號21件居次，詳如表三。

(二)試藥及器具

表一、98年度各縣市衛生局抽驗化粧品香水、指甲油檢體件數分配

| 抽樣縣市 | 件數 |
|---|----|
| 高雄市 | 10 |
| 台北市 | 9 |
| 台北縣 | 8 |
| 嘉義縣 | 6 |
| 桃園縣、台中市、高雄縣 | 各4 |
| 基隆市、新竹市、新竹縣、苗栗縣、台中縣、南投縣、彰化縣、嘉義市、台南市、台南縣 | 各3 |
| 澎湖縣、宜蘭縣、雲林縣、屏東縣、台東縣、花蓮縣 | 各2 |
| 合計 | 87 |

表二、98年度市售化粧品香水、指甲油檢體國別分析

| 來源 | 生產國 | 件數 |
|-----|------|----|
| 國產品 | 中華民國 | 30 |
| 輸入品 | 日本 | 15 |
| | 法國 | 12 |
| | 韓國 | 7 |
| | 中國 | 5 |
| | 美國 | 4 |
| | 義大利 | 3 |
| | 杜拜 | 2 |
| | 西班牙 | 1 |
| | 英國 | 1 |
| | 泰國 | 1 |
| | 瑞士 | 1 |
| | 德國 | 1 |
| | 小計 | 53 |
| 未標示 | | 4 |
| 總計 | | 87 |

表三、98年度各縣市衛生局送驗化粧品香水、指甲油抽樣地點分佈

| 抽樣地點 | 檢體件數 |
|---------|------|
| 百貨行 | 39 |
| 公司行號 | 21 |
| 美容美髮材料行 | 10 |
| 藥粧店 | 8 |
| 藥局 | 4 |
| 便利商店 | 4 |
| 美容中心 | 1 |
| 合計 | 87 |

1. dibutyl phthalate (DBP)、benzyl butyl phthalate (BBP)、di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) 及 di-n-octyl phthalate (DNOP) 對照用標準品均購自AccuStandard。

2. 甲醇採HPLC級。

3. 塑膠針筒、濾膜 (孔徑0.45 μm, Nylon材質)、容量瓶。

(三)儀器設備

1. 氣相層析質譜儀：Agilent 6890 with 5975

mass selction detector。

2. 超音波萃取裝置：Misonix Sonicator-3000。
3. Vortex震盪機：SHIN KWANG Vortex mixer TS-IT。
4. 四位數天平：Adventurer ARPW60。
5. 離心機：Eppendorf Centrifuge 5804R。

二、實驗方法：

(一)標準溶液之配製及標準曲線之製作：

精確量取DBP、BBP、DEHP及DNOP (1000 µg/mL) 各100 µL，以甲醇定容至1 mL，供作混合標準溶液。再依下表稀釋成系列濃度，製作標準曲線。

| 編號 | Stock取樣量 (100 µg/mL) (µL) | Solvent volume added (uL) | Total Volume (uL) | 最終濃度 (ug/mL) |
|----|---------------------------------|------------------------------|-------------------------|-----------------|
| 1 | 10 | 990 | 1000 | 1 |
| 2 | 100 | 900 | 1000 | 10 |
| 3 | 200 | 800 | 1000 | 20 |
| 4 | 300 | 700 | 1000 | 30 |
| 5 | 500 | 500 | 1000 | 50 |
| 6 | 1000 | 0 | 1000 | 100 |

(二)檢液之配製：

將樣品混合均勻，以滴管量取樣品約1 g，精確稱定，加甲醇3 mL，於Vortex震盪機均勻混合，再加入甲醇定容至5 mL，以10000 rpm 離心5分鐘，取上清液以濾膜過濾後，濾液供作檢液。

(三)分析條件：

1. 毛細管柱：DB-5 MS，30 m，ID：0.25mm，Film thickness：0.25 µm
2. 儀器操作條件：
 - 載流氣體：氮氣，流速：1.0 mL/min
 - 層析管溫度：初溫：100°C，2 min，溫度上升速率：20°C/min，終溫：300°C
 - 注入器溫度：280°C
 - 注入體積：1 uL
 - 注入模式：split (10:1)
 - 掃描範圍：m/z 50~350

MS source temp.：230°C

MS QUAD temp.：150°C

Transfer line temp.：280°C

Solvent Delay：2.5 min

3. 鑑別試驗及含量測定：

精確量取檢液及混合標準溶液各1 µL，分別注入氣相層析質譜儀中，就檢液與混合標準溶液所得波峰之滯留時間及定性、定量離子的相對離子強度^註鑑別之，並依下列計算式求得檢體中鄰苯二甲酸酯類成分之含量 (ppm)。

$$\text{檢體中鄰苯二甲酸酯類成分之含量 (ppm)} = \frac{C \times V}{M}$$

C：由標準曲線求得檢液中鄰苯二甲酸酯類成分之濃度 (ppm)

V：檢體最後定容之體積 (mL)

M：取樣分析檢體之重量 (g)

註：相對離子強度由定性離子與定量離子之波峰面積相除而得。各特性離子的相對強度必須與標準品質譜的相對強度差異在30%以內，始判定陽性。

DBP、BBP、DEHP、DNOP之定性、定量離子

| 化合物 | 滯留時間 (min) | 特性離子 (m/z) | | |
|------|---------------|---------------|----------------|----------------|
| | | 定量離子 (m/z) | 定性離子1 (m/z) | 定性離子2 (m/z) |
| DBP | 8.449 | 149 | 223 | 205 |
| BBP | 10.366 | 149 | 91 | 206 |
| DEHP | 10.968 | 149 | 167 | 279 |
| DNOP | 11.734 | 149 | 167 | 279 |

結果與討論

由於鄰苯二甲酸酯類成分，常廣泛使用作為塑化劑，添加於塑膠類製品及化粧品中，其潛在對環境及健康的危害也逐漸受到重視。Koo等人⁽²⁾曾針對市售化粧品之鄰苯二甲酸酯類成分進行調查，發現21件指甲油中有19件檢出DBP (檢出率90.5%)，平均檢出量為1671.1 ppm，檢出DEHP者則有2件；42件香水中有11件檢出DBP，檢出

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

表四、98年度市售化粧品香水、指甲油檢驗結果

| 國別 | 抽驗件數 | 檢驗不符規定 | |
|-----|------|--------|------|
| | | 件數 | % |
| 國產 | 30 | 11 | 36.7 |
| 輸入 | 53 | 2 | 3.7 |
| 未標示 | 4 | 0 | 0 |
| 合計 | 87 | 13 | 14.9 |

BBP、DEHP者則各2件。謝俊明等人⁽¹⁵⁾探討美容業人員鄰苯二甲酸酯類成分曝露之評估，發現市售45件指甲油DBP之檢出率達53%。本局曾於97年度檢驗市售香水及指甲油檢體10件，即有4件鄰苯二甲酸酯類成分總殘留量超出100 ppm，可見化粧品違法攙加鄰苯二甲酸酯類成分之議題不可不重視。行政院衛生署於97年12月25日公告化粧品中鄰苯二甲酸酯類成分之總殘留量100 ppm，基於保障消費者使用化粧品之衛生安全，本計畫擬針對市售化粧品香水及指甲油中常被檢出的DBP、BBP、DEHP及DNOP等4種鄰苯二甲酸酯類成分進行監測。

本調查結果顯示，鄰苯二甲酸酯類成分總殘留量超出100 ppm，不符規定者有13件，佔14.9% (如表四所示)，其中香水檢體7件，檢出成分以DEHP居多，其次為BBP，指甲油檢體6件均檢出DBP，其中1件檢出量高達49748.3 ppm (如表五所示)。13件檢體中除1件來自法國，1件來自韓國外，其餘11件均為國產，不合格率佔國產抽驗件數36.7%，顯示國內製造廠違法攙加鄰苯二甲酸酯類成分之情形仍嚴重，有待加強對於業者的宣導，以導正其觀念，使該產品之品質能符合規

表五、98年度市售化粧品香水、指甲油檢體檢驗不符規定及其來源分佈

| 檢體類別 | 鄰苯二甲酸酯類成分總殘留量 (ppm) | 國別 | 抽樣地點 |
|------|---------------------|----|---------|
| 香水 | BBP+DEHP (317.1) | 國產 | 公司行號 |
| 香水 | DEHP (889.9) | 國產 | 公司行號 |
| 香水 | DEHP (280.0) | 國產 | 公司行號 |
| 香水 | DEHP (729.4) | 國產 | 百貨行 |
| 香水 | DEHP (541.0) | 國產 | 百貨行 |
| 香水 | DBP+DEHP (1691.9) | 韓國 | 百貨行 |
| 香水 | BBP (185.0) | 法國 | 美容美髮材料行 |
| 指甲油 | DBP (111.4) | 國產 | 百貨行 |
| 指甲油 | DBP (981.7) | 國產 | 百貨行 |
| 指甲油 | DBP (2280.0) | 國產 | 百貨行 |
| 指甲油 | DBP (586.6) | 國產 | 百貨行 |
| 指甲油 | DBP (49748.3) | 國產 | 藥局 |
| 指甲油 | DBP (197.8) | 國產 | 美容美髮材料行 |

定，以保護消費者之健康安全。

另依據化粧品衛生管理條例第六條⁽¹⁶⁾及行政院衛生署95.12.25衛署藥字第0950346818號公告⁽¹⁷⁾進行化粧品外盒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、批號或出廠日期及全成分等標示項目。本次調查檢體標示不符合規定者有29件(佔33.3%)，其中，國產品13件，輸入品12件，未標示國別者4件；標示不符之項目以未標示「用法」13件(佔14.9%)最多，未標示「用途」或全成分之英文或中文名稱各12件(佔13.8%)次之，詳見表六。化粧品除品質外，其標示不符合現象仍多，應加強製造廠及代

表六、98年度市售化粧品香水、指甲油檢體標示不符規定項目分析

| 標示不符項目 | 國產 (%) | 輸入 (%) | 未標示國別 (%) | 合計 (%) |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 製造廠名稱、廠址 (含國別) | 3 (10.0) | 0 (0) | 4 (100.0) | 7 (8.0) |
| 用途 | 7 (23.3) | 5 (9.4) | 0 (0) | 12 (13.8) |
| 用法 | 5 (16.7) | 5 (9.4) | 3 (75.0) | 13 (14.9) |
| 出廠日期或批號 | 0 (0) | 1 (1.9) | 0 (0) | 1 (1.1) |
| 全成分標示 | 7 (23.3) | 4 (7.5) | 1 (25.0) | 12 (13.8) |
| 合計* (%) | 13 (43.3) | 12 (22.6) | 4 (100.0) | 29 (33.3) |

*由於部分檢體標示不符規定項目不只一種，因此會有重複計數結果

理商之宣導，先作標示之把關，以期符合化粧品衛生管理之要求。

本計畫執行結果，品質或標示不符規定之化粧品均已由地方衛生局依法查處。為避免肌膚在使用化粧品時受到不當之傷害，建議消費者在選購化粧品時，最好到正常通路購買有品牌之產品，且應注意產品標示，不宜購買標示不明、誇大不實之產品，以確保使用安全及保障自身的權益。

參考文獻

1. 郁仁貽。1988。實用聚合物化學及塑膠之成形與應用。徐氏基金會。台北。
2. Koo, H. J. and Lee, B. M. 2004. Estimated exposure to phthalates in cosmetics and risk assessment. *Journal of Toxicology Environmental Health Part A* 67: 1901-1914.
3. Choi, S. M., Yoo, S. D. and Lee, B. M. 2004. Toxicological characteristics of endocrine disrupting chemicals: developmental toxicity, carcinogenicity and mutagenicity. *Journal of Toxicology Environmental Health B Crit. Rev.* 7: 1-32.
4. Harris, C. A., Henttu, P., Parker, M. G. and Sumpter, J. P. 1997. The estrogenic activity of phthalate esters in vitro. *Environmental Health Perspective* 105: 802-811.
5. Strategic Programs on Environmental Endocrine Disruptors 98, Ministry of the Environment, Tokyo, 1998.
6. Perwak, J., Goyer M. 1981. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water Regulations and Standards, Washington, DC, EPA-440/4-81-020. NTIS no. PB85-211936.
7. Official Journal of the European Union. 2005. Amending for the 22nd time Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (phthalates in toys and childcare articles). EU Directive 2005/84/EC.
8. 經濟部標準檢驗局。2007。應施檢驗商品「玩具」可塑劑檢測。96.11.22經標二字第09620010750號令。
9. The Council of the European Communities. 2005. List of substances which must not form part of the composition of cosmetic products. EU Cosmetics Directive 76/768/EEC Annex II. p.16-23.
10. Scientific Committee on Consumer Products. 2007. Opinion on phthalates in cosmetic products. The SCCP adopted this opinion at its 11th plenary meeting of 21 March 2007.
11. 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。
12. 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。
13. 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 (Dinonyl phthalate) 成分。97.10.28衛署藥字第0970333053號公告。
14. 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。
15. 謝俊明、林維炤。2008。美容業人員鄰苯二甲酸酯類曝露研究評估。行政院勞工委員會勞工安全衛生研究所。研究報告：IOSH97-A311。
16. 行政院衛生署。2002。化粧品衛生管理條例。
17. 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。

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

Survey on Phthalate Esters of Marketed Cosmetics Perfume and Nail Polishes in Taiwan Area

SHOU-CHIEH HUANG¹, YU-PEN CHEN¹, MING-CHUAN HUANG²
AND MEIR-CHYUN TZOU³

¹Division of Research and Analysis ²Division of Medical Devices and Cosmetics

³Division of Drugs and New Biotechnology Products

ABSTRACT

In order to investigate the quality of marketed cosmetics perfume and nail polish, 87 samples were randomly collected from cosmetics stores, drug stores or pharmacies by local health bureaus in Taiwan area from January to October, 2009. These samples were analyzed for four kinds of phthalate esters, including DBP, BBP, DEHP and DNOP by gas chromatography-mass spectrometry. The result showed that the level of phthalate esters in 13 samples was higher than the announced level of 100 ppm by Department of Health. In addition, 29 samples (33.3%) violated the labeling regulation requirements.

Key words: cosmetic, perfume, nail polishes, phthalate esters, dibutyl phthalate, benzyl butyl phthalate, di-(2-ethylhexyl) phthalate, di-n-octyl phthalate, GC/MS