

【综述】

文章编号:1001-5914(2005)03-0229-03

染料对人体健康和生态环境的危害

周琪,赵由才

摘要:环保型染料已成为世界纺织品市场对染料的基本要求,其中不得使用可分解为有毒或引起过敏的物质。该文介绍了偶氮染料、蒽醌染料和三芳基甲烷染料和色素的毒性及潜在危害性。一些偶氮染料、蒽醌染料和三芳基甲烷染料具有致癌性,某些偶氮染料、蒽醌染料对皮肤有刺激性。某些非致癌的三芳基甲烷染料对眼睛有很大损伤,并对水环境有不利影响。

关键词:偶氮染料;蒽醌;三芳基甲烷;健康效应;致癌性

中图分类号:R136.3

文献标识码:A

Health Impacts of Typical Dyes and Pigments ZHOU Qi, ZHAO You-cai. *The State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China*

Abstract: Potential toxicities of three classes of dyes and pigments were introduced in this review. Some azo/benzidine dyes, anthraquinone dyes and triarylmethane dyes have carcinogenicity, some azo/benzidine dyes and anthraquinone dyes may cause skin irritation, some noncarcinogenic triarylmethane dyes have risk of serious damage to eyes and may exert long term adverse effects on the aquatic environment.

Key words: Benzidine; Anthraquinone; Triarylmethane; Health impact; Carcinogenicity

环保型染料已成为世界纺织品市场上对染料的一个基本要求。目前,国际上有十几种“绿色”生态纺织品标准。我国是染料生产大国,常年生产的染料有 11 大类 500 多个品种,年生产能力约 3×10^4 t,占世界染料总产量的 30%以上。按照我国“生态纺织品”的技术标准要求,环保型纺织品不得使用可分解为有毒芳香胺染料的偶氮染料、可致癌染料和可能引起过敏的染料^[1]。

染料致癌性是指某些染料对人体或动物体引起肿瘤或癌变的性能。染料产生致癌性的原因有多种:一种是在某种条件下会裂解产生具有致癌作用的化学物质,例如某些偶氮染料在还原条件下会分解生成致癌芳香胺等;另一种是染料本身直接与人体、动物体接触引起癌变,这就是所说的致癌性染料。目前,属于第一种产生致癌性的染料比较多,而属于另一种的致癌性染料较少^[1]。

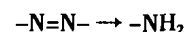
1991 年 6 月,美国环境基金委员会和环保署通过 EDF v. Browner, Civ. No. 89-0598(DDC)法令,环保署按此法令的规定检查 3 种类型的染料和色素:以对二氨基联苯为基础的偶氮染料(benzidine),蒽醌类(anthraquinone)和三芳基甲烷(triarylmethane)^[2]类染料。在偶氮染料和色素中列出了含氨基、单偶氮、双偶氮、三偶氮、多偶氮、偶氮和对二氨基联苯;蒽醌类列出了蒽醌和二萘嵌苯;三芳基甲烷类列出了三芳基甲烷、三苯甲烷和吡唑啉酮^[3]。根据不同国家的试验结果,目前市场上共有 11 种致癌性染料,其结构类型分偶氮型、蒽醌型和三芳基甲烷型等,而以偶氮型结构居多^[1]。以下具体介绍这 3 种染料的致癌性及其他毒性。

1 以对二氨基联苯为基础的偶氮染料的毒性

1.1 作用机制

以对二氨基联苯为基础的偶氮染料,分子结构中含有可致癌的偶氮键($-N=N-$),这类染料与人体或动物体接触,会逐渐渗

入,通过人体新陈代谢中产生的还原性物质的作用,偶氮双键会被还原断裂,变成氨基产生芳香胺^[4]。



这类化合物的代表者是二甲基氨基偶氮苯[即奶油黄(butter yellow),可将人工奶油染成黄色的染料],将其掺入饲料中长期喂养大鼠,可引起肝癌。芳香胺(aromatic amines)如乙萘胺、联苯胺是合成染料的基本原料,偶氮染料的还原分解会产生芳香胺。芳香胺类化合物在动物体内常在远隔部位诱发癌瘤(肝、膀胱、乳腺或结肠等部位),某些芳香胺会导致人体产生膀胱癌,例如四氨基联苯,经历肝的代谢,依靠两类酶的激活,生成 N-羟基-乙酰氨基苄戊硫酸酯(或酯酯),然后被转运到膀胱。在传输过程中,这些活性粒子与血红蛋白接触,并和血红蛋白起反应,形成鸟嘌呤 C8 上的加合物,主要是半胱氨酸的硫化物。这种加合物可修改 DNA 双链,使其变性或框移突变^[5-9]。

另外,一些偶氮型染料和其代谢产物对氨基芳香化合物会使人体皮肤过敏,过敏性主要是由于染料活性基与皮肤蛋白质中的氨基或硫醇基发生共价结合^[10]。

1.2 毒性数据^[9,10]

对二氨基联苯是偶氮染料的基本组成物质,美国环保署于 1987 年(最后修订日期为 2002 年 3 月 12 日)公布了对二氨基联苯各种致毒剂量,具体如下:

1.2.1 慢性毒性 慢性口服剂量参考值(reference dose for chronic oral exposure, RfD):在饮用水中的含量为 20 mg/L 时[染毒剂量为 2.7 mg/(kg·d)],会引起脑部细胞液泡化,改变雌性小鼠的肝脏细胞。对氨基联苯的 RfD 为 3×10^{-3} mg/(kg·d)。

用含有 0~160 mg/L 对二氨基联苯的二氯化物的饮用水喂养鼠类 33 个月,发现死亡主要由肿瘤引起。当剂量 ≥ 3.8 mg/(kg·d)时,雌性鼠的肝脏细胞改变率随剂量增加而增加。雌性鼠的胆管增生出现在剂量 ≥ 8.2 mg/(kg·d),雄性鼠为 ≥ 30.4 mg/(kg·d)。造成骨髓细胞巨核化的剂量,雌性鼠为 ≥ 11.5 mg/(kg·d),雄性鼠为 ≥ 22.8 mg/(kg·d)。当剂量增加到 30.4 mg/(kg·d)时,雄性鼠出现膀胱上皮增生;当采用的染

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20177014);国家高技术研究发展计划(863 计划)基金资助项目(2002AA649070);教育部博士点基金资助项目

作者单位:同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室(上海 200092)

作者简介:周琪(1980-),女,硕士,从事矿化垃圾处理及染料废水研究。

毒剂量 $\geq 15.2 \text{ mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 时,雌性鼠出现卵巢萎缩。喂食剂量 $\geq 3.8 \text{ mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 时,雌性鼠脑部出现空泡;喂食剂量 $\geq 5.7 \text{ mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 时,雄性鼠出现脑部空泡。并且雄性鼠在喂食剂量 $> 22.8 \text{ mg}/(\text{kg} \cdot \text{d})$ 时,脾脏出现血铁质。

1.2.2 致癌效应 充分的分子流行病学研究和病例研究表明,人类职业性接触对二氨基联苯会诱发膀胱肿瘤或膀胱癌变,引起死亡。其最长的潜伏期为 16 a(患者同时接触对二氨基联苯的替代品和其他化合物,也存在单独接触对二氨基联苯造成膀胱癌致死的事例)。1973 年, Zavon 等对 11 个案例中 25 个患膀胱癌的工人的观察显示,他们在浓度为 $0.005 \sim 17.6 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的对二氨基联苯环境中平均暴露时间为 11.46 a。尿液中的平均总累积剂量为 $130 \text{ mg}/\text{kg}$ 。在另一起 13 例膀胱肿瘤中,11 人患膀胱癌,2 人患良性肿瘤,平均接触时间为 13.61 a,平均接触年龄为终止时 57 岁。有 12 人在接触平均时间 8.91 a、平均接触年龄为终止时 56 岁的情况下,未生膀胱肿瘤。另外,接触乙萘胺也会导致大量膀胱癌。1950 年, Spitz 等实验证明,动物在不同途径下接触对二氨基联苯,会在身体的不同部位产生不同类型的肿瘤。1981 年 Ashby 和 Kilbey 以及 Parodi 等实验证明,对二氨基联苯可损坏 DNA。1981 年 Kada, 1983 年 Waters 等以及 1984 年 Oberly 等实验证明,对二氨基联苯能诱导沙门伤寒杆菌(*S.typhimurium*)突变,外生代谢系统,但对酵母菌不起作用。1981 年 Katz 等以及 1983 年 Parodi 实验证明,对二氨基联苯能诱发姐妹染色单体交换,在原生动物体内形成具有遗传功能的微核。1978 年 Ashby 等以及 1980 年 Pienta 在突变的老鼠肝脏 BHK21 Cl-13 细胞匀浆中和叙利亚大颊鼠的胚胎细胞中发现对二氨基联苯的存在。

美国环保署还制定了对二氨基联苯在饮用水中的浓度标准和吸入致癌危险剂量。饮用水中的浓度标准为低于 $6.7 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{L}$,危险标准(表示可能致癌的概率,美国环保署对危险标准的估计采用外推法,并考虑时间因素和其他危险性)为 $1/30\,000$ 。吸入的致癌危险剂量为低于 $6.7 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{m}^3$,危险标准为 $1/3\,000$ 。

2 蒽醌类染料的毒性

蒽醌类染料分子中均具有蒽醌结构,在一些蒽醌结构的分散染料中,常含有 1 个或多个伯胺(如 CI 分散紫 1),它能插入 DNA 螺旋线的相邻基本对之间,从而破坏之,因此具有癌诱变性^[4]。另外,一部分蒽醌染料对人体皮肤具有过敏性,这是由于蒽醌型染料结构中的取代基增强了蒽醌环上羰基氧阴离子基的负电性,通过蛋白质的酪氨酸或色氨酸上一个亲核游离基的攻击形成强的碳氧键^[5]。蒽醌类染料的研究数据较少,以下仅为蒽醌的毒性概述。

2.1 蒽醌的毒物学性质^[11]

2.1.1 哺乳动物的毒物学 对鼠类和兔类的实验表明,蒽醌可能对人类和一部分哺乳动物(例如鼠、兔,但对猪无刺激)的皮肤和眼睛具有刺激性。它还可能对呼吸道和肠道产生刺激,但毒物学方面的证据还不确凿。蒽醌是低毒性物质,美国环保署未将其列入 WPS 标准(工作人员保护标准)。

2.1.2 诱变性和慢性毒性 沙门伤寒杆菌和埃希大肠杆菌微粒体倒置突变变化的数据和对适当的哺乳动物的诱变性研究证明,蒽醌不是一种诱变剂。它不会导致突变种细胞的明显增加,对细胞无毒性作用;也不会导致嗜多染红细胞微核率的增加,在任何剂量上对骨髓无毒性;它不会明显地增加染色体畸变、多倍体和核内复制。另外,蒽醌也不会引起细胞有丝分裂指数的减少。

2.1.3 对内分泌的影响 目前尚无证据表明蒽醌会对内分泌造成影响。

2.2 蒽醌对生态的影响

蒽醌对新鲜水中的鱼类无毒,对水生无脊椎动物和鹌有轻微毒性。蒽醌对鹌有微弱毒性,半数致死量 LD_{50} 为大于 $3\,000 \text{ mg}/\text{kg}$;对大鳍鳞鲃太阳鱼和虹鳟鱼无毒,大鳍鳞鲃太阳鱼的吸入半数致死量 LC_{50} 为大于 $190 \text{ fg}/\text{L}$,虹鳟鱼的吸入半数致死量 LC_{50} 为大于 $150 \text{ fg}/\text{L}$;对新鲜水中的水蚤无毒,水蚤的吸入半数致死量 LC_{50} 为大于 $240 \text{ fg}/\text{L}$ 。

3 三芳基甲烷类染料的毒性

少数三芳基甲烷染料也会致癌,还有一些对眼睛有很大的刺激,对水生生物具有很大的毒性,在水环境中会造成长期的不利影响。

3.1 碱性红 9 的毒性^[12]

11 种致癌性染料中,碱性红 9 是三芳基甲烷染料,它用于纺织、皮革、纸张和生物学上的染色。

3.1.1 碱性红 9 的致癌性 美国国家毒物学计划(NTP)对碱性红 9 的毒性进行了长期测试,用它喂养雌雄各 50 只 F344/N 大鼠和 B6C3F₁ 小鼠 103 周,雄性大鼠喂养浓度为 $1\,000$ 和 $2\,000 \text{ mg}/\text{L}$,雌性大鼠和小鼠喂养浓度为 500 和 $1\,000 \text{ mg}/\text{L}$ 。大鼠在喂养 1 a 后,两性体重都明显减轻,甲状腺与体重的比率是正常大鼠的 1.7 倍。在 52 周后,两性血清甲状腺素明显低于正常值。2 a 的喂养后,高剂量喂养的大鼠、低剂量喂养的雄性小鼠和两种剂量喂养的雌性小鼠的成活率明显下降。高剂量喂养的雄性大鼠中,发生鳞状上皮细胞癌、毛发上皮瘤和皮肤脂肪腺瘤的概率大大增高,而甲状腺的小囊细胞瘤和小囊细胞腺瘤的发生率更高。同时,在高剂量喂养的雌性大鼠中,甲状腺的小囊细胞瘤或小囊细胞腺瘤的发生率也高于正常值。大鼠的皮下纤维瘤发生率普遍提高,高剂量喂养的大鼠 Zymbal 腺瘤的发生率升高。在小鼠和高剂量喂养的大鼠中,肝细胞癌发生率升高。雌性小鼠的嗜铬细胞瘤或恶性嗜铬细胞瘤的发生率升高。另外,还在雌性大鼠身上发现了乳腺癌,在雌性小鼠身上发现了恶性淋巴瘤。

3.1.2 碱性红 9 的诱变性 碱性红对沙门伤寒杆菌的 TA98 和 TA100 菌株具有诱变性,对 TA1535 和 TA1537 菌株无诱变性。它对某些小鼠的淋巴细胞具有诱变性,可导致一些大鼠的肝脏细胞姐妹染色单体交换,另一些大鼠肝脏细胞的 DNA 错时合成,而对一些鼠类不具有诱变性。

3.2 碱性蓝 7 的毒性^[13]

BASF 公司依据欧共体的 91-155 号令,对三芳基甲烷染料碱性蓝 7 进行了检测。

3.2.1 碱性蓝 7 的毒性 碱性蓝 7 对小鼠的半致死量 LD_{50} 为 $100 \text{ mg}/\text{kg}$ 。对小鼠的急性吸入毒性试验证明,长时间吸入碱性蓝 7 会致命。对兔类的实验表明,碱性蓝 7 对皮肤无刺激性,对眼部黏膜有严重的损害。

3.2.2 碱性蓝 7 的生态影响 碱性蓝 7 对细菌的毒性:10%吸入致死浓度为 $2 \text{ mg}/\text{L}$ (Robra 测试),半致死浓度为 $14 \text{ mg}/\text{L}$ (Robra 测试)。碱性蓝 7 对鱼的毒性:吸入半致死量(96 h)为大于 $0.022 \text{ mg}/\text{L}$,小于 $0.046 \text{ mg}/\text{L}$ 。吸入零致死量(48 h)为 $0.02 \text{ mg}/\text{L}$ 。

4 小结

一些偶氮染料在与人体和动物体接触时,会裂解产生芳香

【综述】

文章编号:1001-5914(2005)03-0231-03

太阳能-二氧化钛光催化在水处理中的应用

闫惠珍,樊荣涛

摘要:该文概述了太阳能-二氧化钛(TiO_2)光催化水处理技术在生活饮用水净化、消毒和废水处理方面的研究与应用动态。该技术的优点是, TiO_2 光催化剂在近紫外线区吸光系数大、光催化作用持久、化学性质稳定、对人和环境无害; TiO_2 在光催化过程中生成的氧化剂具有很强的氧化能力,可使水中大部分微生物灭活和有机污染物分解。该技术由于无须消耗电能,在农村和偏远地区具有很大的实用价值。

关键词:水;消毒;太阳能;二氧化钛;光催化

中图分类号:R123.6

文献标识码:A

Application of Solar Energy-Titanium Dioxide Photo Catalytic Technology in Water Treatment YAN Hui-zhen, FAN Rong-tao. *Institute For Environmental Health and Related Product Safety, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing 100021, China*

Abstract: The recent developments in purification and disinfect of drinking water as well as wastewater treatment adopting solar energy—titanium dioxide (TiO_2) catalytic technology are introduced in general in the present review. The advantages of this technology are titanium dioxide catalytic agent with strong sunlight absorption in near ultraviolet ray range, lasting catalytic reaction, chemical stable and innocent for human and environment. The oxidizer produced during ray catalytic has strong oxide action that can kill most microorganisms and decompose most organic pollutants. This technology has widespread practical value in the remote areas and rural areas because it does not consume electric energy

Key words: Water; Disinfection; Solar energy; Titanium dioxide; Photo catalyze

根据世界卫生组织(WHO)公布,患传染病和寄生虫病死亡的人数占死亡人数的比例在发达国家仅为1%,在发展中国家则高达43%^[1]。在发展中国家患传染病和寄生虫病死亡率高的原因,可能与饮用水不卫生和供水不足有关。

WHO于1993-1998年间出版4卷有关饮用水指导标准,列出微生物、化学物质和放射性物质的基准值。传统的水处理方法能够有效地净化、消毒饮水,使饮水水质符合饮水卫生标准,

但是也存在一些问题,如资源和能源消耗比较多;又如氧化剂和消毒剂过量以及水处理过程中伴生的副产品,如各国广泛使用的饮水氯化消毒方法,可能生成三卤甲烷、卤乙酸等消毒副产物,对人体健康有潜在危险。人们试图寻找新的水处理方法替代目前的氯化消毒等方法。

近年来,二氧化钛(TiO_2)光催化法用于饮水消毒,去除水中有机污染物的研究十分引人关注。 TiO_2 光催化水处理方法具有一些突出优点:(1)产生光催化作用的要素—— TiO_2 催化剂,它在近紫外线区吸光系数大,光活性高,光催化作用持久,而且化学性质稳定,硬度高,耐磨耗性好,对人体和环境无害,资源丰

作者单位:中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所(北京100021)

作者简介:闫惠珍(1956-),女,副主任技师,从事涉水产品检验研究。

胺,有致癌作用并具有诱变性。一些偶氮染料还会导致皮肤过敏。蒽醌本身属低毒性物质,某些蒽醌染料致癌是因为分子结构中的伯胺具有癌诱变性,导致皮肤过敏是蒽醌染料分子结构中的取代基所致。一些三芳基甲烷染料如碱性红9具有致癌作用,对部分鼠类和菌株具诱变性。一些非致癌染料如碱性蓝7对眼部有刺激作用,对水生生物有很大毒性。

参考文献:

- [1] 章杰. 有关环保型染料的几个热点问题[J]. 上海化工, 2000, 25(12):4-8.
- [2] U.S. EPA, Solid Waste and Emergency Response. Environmental fact sheet-hazardous waste listing determination for two dye and pigment wastes[R]. EPA530-F-99-037, 1999.
- [3] U.S. EPA, Office of Solid Waste. Background document for identification and listing of the deferred dye and pigment wastes[R]. 1999.
- [4] 钱崇源. 致癌染料——芳香胺的致癌机理[J]. 染整技术, 1996, 18(2):30-32.
- [5] Paul L. Molecular dosimetry of aromatic amines in human populations[J]. Environ Health Perspect, 1994, 102:17-21.
- [6] Robert J. Species differences in metabolism of heterocyclic aromatic amines, human exposure, and biomonitoring[J]. Environ Health Perspect, 1994, 102:47-51.
- [7] Elizabeth A, Sweeney J, Chipman K, et al. Evidence for direct-acting oxidative genotoxicity by reduction products of azo dyes[J]. Environ Health Perspect, 1994, 102:119-122.
- [8] Charles M. Modification of plasmid and bacteriophage DNA by aromatic amines: effects on survival, template activity, and mutagenicity[J]. Environ Health Perspect, 1994, 102:217-220.
- [9] U.S. EPA, Integrated Risk Information System. Benzidine[R]. CASRN 92-87-5.
- [10] U.S. EPA, Center for Environmental Analysis Research Triangle Institute. Development of risk-based listing concentrations for hazardous constituents contained in spent filter aids and triaryl methane (TAM) wastewater treatment sludges—background document[R]. EPA 68-W-98-0085. 1999.
- [11] U.S. EPA. Anthraquinone (122701) fact sheet: biopesticide active ingredient fact sheets[R]. 1998.
- [12] Selkirk JK, Soward SM. Compendium of abstracts from long-term cancer studies reported by the national toxicology program of the national institute of environmental health sciences from 1976 to 1982 (includes up-to-date addendum)[J]. Environ Health Perspect, 1993, Supplements, 101:295-394.
- [13] BASF. Safety data sheet (according to 91/155/EEC)—product: BASONYL BLUE 636[R]. 2001.

(收稿日期:2003-11-05 修回日期:2004-10-28)

(本文编辑:韩威)