

# 荧光增白剂的毒性

沈永嘉 许煦

(华东理工大学 上海 200237)

**摘要** 增白剂的毒性一直是大家关注的问题,本文根据国外大量的文献报道,就荧光增白剂对动物及人体的急性毒性,慢性毒性,致癌性,诱变性,刺激性等方面提供给读者一系列较为完整的数据。

**关键词** 荧光增白剂 毒性 致癌性 诱变性 刺激性

**中国分类号** TQ610.4<sup>+</sup>95      **文献标识码** A      **文章编号** 1009-4725 (2002)08-0005-04

**Abstract** The toxic properties of fluorescent whitening agents are always much concerned by end-excretion,carcinogenicity ,mutagenicity,irritancy of fluorescent whitening agents,based on plenty of foreign literatures.

**Keywords** fluorescent whitening agents toxicity carcinogenicity mutagenicity irritancy

## 1 概述

荧光增白剂能吸收人肉眼看不见的近紫外光(波长 300~400nm),再发射出人肉眼可见的蓝紫色荧光(波长约 420-480nm)。荧光增白剂这种光学性能在被用来提高纺织品,纸张,塑料等制品的白度和光泽的同时也经常受到使用者的怀疑,这种物质对环境是否友好?对人和其他生物是否有害?为此,本文根据国外大量的文献报道,就荧光增白剂的毒性,提供给读者一系列较为完整的数据。通过本文的介绍,希望读者能对荧光增白剂有一个较为全面客观的认识。

荧光增白剂有许多品种,曾经使用过的商品牌号超过 3000 个。目前,世界上已生产的荧光增白剂约有 15 种基本结构类型,近 400 种不同结构的化合物。其中,与我们直接接触的是那些用于洗涤剂中的品种,这些品种大多是水溶性的。与我们间接接触的是那些用于内衣增白的品种。制作内衣的材料大多为绵纤维,用于该纤维增白的品种也是水溶性的。因此本文的论述所涉及到的荧光增白剂大多为水溶性的品种。为了叙述方便,这些品种均以代号表示。

评价一个化学品的安全性或者毒性,往往要经过各种毒性和毒理学性能测试,如:急性毒性,慢性毒性,致癌性,诱变性,刺激性,过敏性以及在动物体内的代谢。为了了解人们在使用荧光增白剂时到的人体危害程度,关键是要测量出皮肤能否吸附荧光增白剂以及能吸附多少量的荧光增白剂。为此,众多的研究者进行了大量的研究工作。实验表明,用含有荧光增白剂的洗涤剂,采用手洗的方式洗涤衣物时,皮肤会吸附荧光增白剂的化学结构有关。表 1 是刚洗完衣物后,手上吸附的荧光增白剂的量以及所接触的荧光增白剂的种类。

表1 手洗衣物后皮肤能吸附荧光增白剂各类及其数量

荧光增白剂的种类	吸附量, mg
PYZ6	0.08
CASC7	0.124
QUIN2	0.173
DSBP2	0.0672

表2 给出了人们在使用含荧光增白剂的制品时, 人体皮肤可能吸附的荧光增白剂的量。

来源		吸附量 mg/天
食品	残留在包装纸上的	0.001-0.03
	残留在其他与食品接触的容器上的	0.02
	摄入 100mg 淡水鱼	0.03
	累计相当于	0.001mg/kg 体重·天
皮肤接触	手洗衣物	0.1
	接触用荧光增白剂处理过的纺织品	0.005-0.085
	累计相当于	0.0017-0.003mg/kg 体重·天
总计相当于		0.004 mg/kg 体重·天

表2中的数据仅是静态的, 为了说明问题还需要有动态的数据, 即经过一定的时间后还有多少量的荧光增白剂仍然吸附在皮肤上。采用荧光检测仪测试的结果表明, 用含有荧光增白剂的洗涤剂, 采用手洗的方式, 皮肤上会残留荧光增白剂。若在此后的一段时间里不再用手接触含荧光增白剂的制品, 则在72h后, 原先吸附在皮肤上的荧光增白剂就会因其他的劣等洗涤而脱附。模拟实验表明: 手洗衣物时, 洗涤剂中的荧光增白剂会被皮肤吸附。当手离开洗衣盆后, 这些荧光增白剂会固着在皮肤最外层的角质层上。采用胶粘带可以将吸附在手上的大多数荧光增白剂剥离, 但仍有少量的会牢牢地留在皮肤表面。研究表明: 这是因为1:(10-100)的荧光增白剂能与皮肤以某种化学键结合的缘故<sup>[3]</sup>。在无毛鼠身上进行的同样的实验, 获得的结果与上相同。

## 2 代谢和排泄

Muecke 等人<sup>[4]</sup>研究了荧光增白剂在动物体内的代谢过程和排泄物, 采用的方法是对荧光增白剂进行放射性同位素跟踪。实验所用的荧光增白剂是 DASC1, DASC2, ASBP1, 这些均是洗涤剂常用的荧光增白剂。他们将荧光增白剂溶解于水中, 以5mg/kg体重的剂量给动物口服或者用插管喂入。动物在食用了含荧光

增白剂的饲料或水以后的 96h 内，所有的排泄物（尿液和粪便）全被收集。然后，再将这些动物宰杀，以检查各种器官中是否仍残留有荧光增白剂。在排泄物中，可检出有荧光增白剂，但在所有的器官中均未检出有放射性。这表明：荧光增白剂在动物体内不会被吸收。

### 3 对皮肤的过敏

如前所述，手洗衣物时，洗涤剂中的荧光增白剂会牢牢地留在皮肤的表层一角质层上，并与其以某种化学键结合。这样，荧光增白剂对皮肤的刺激性如何，就是一个必须要关注的问题了。在对大白兔皮肤试验中，将工业级的荧光增白剂涂抹到兔子身上，用绷带扎紧涂抹处，保持这样的接触 24 小时，然后检验这些荧光增白剂对皮肤有无刺激性。Keplinger 等人将 NTSI 配成浓度为 0.01% 的 60% 的乙二醇水溶液，然后将含绝对量 0.5g 的溶液涂敷到兔子和老鼠身上，也未发现受试皮肤呈阳性反应。改用 DASC2 和 DSBP1 进行同样的试验，结果也一样，均未发现阳性反应。

Glohuber 等人<sup>[5]</sup>对人体也进行过同样的实验。受试样品为 DAS2, DASC5, DASC8, DASC18, DASC20, NTS3.6 个志愿者组成一个受试小组，将受试样品配成 1% 的溶液，采用斑点法与皮肤接触 24h，他们中仅有 1 个人对 DASC20 的测试结果呈阳性，其余均呈阴性。Schulz 等人<sup>[12]</sup>对 DASC8, DASC20 进行了 70 个人的试验。他们将受测的荧光增白样品配成浓度为 0.5% 和 1% 的溶液，与人体的接触时间从 24h 延长到 48h，结果发现只有 1 个人在 1 个安全中呈阳性。在这群人中的随机挑选 20 人进行了为期 7 天的同样实验，结果未发现呈阳性的。Calna<sup>[13]</sup>以 DASC1, DASC3, PYX3, PYX5 为测试样品，将它们配成 2% 的石蜡溶液，对 200 人进行了斑点法实验，结果未发现呈阳性的。Weber 等人<sup>[14]</sup>用含荧光增白剂的重垢型的洗涤（内含 DASC8 或 PYZ3）洗涤婴儿用的尿布，然后进行了对照实验。一组婴儿使用含荧光增白剂的洗涤剂洗涤过的尿布，一组则同样的尿布只是洗涤时用不含荧光增白剂的洗涤剂。结果未发现这两组婴儿中有反常。Schneider 等人<sup>[15]</sup>对患有湿疹的婴儿进行的门诊研究中，发现使用或不使用含荧光增白剂的制品对婴儿的湿疹无关。

### 4 对粘膜的刺激

Glohuber 等人<sup>[5]</sup>将 DASC5 配成 1% 的溶液，滴入兔子眼睛中，结果发现兔子可以耐受，无不良反应。

### 5 对伤口治愈过程的影响

以前医院外科手术用的绷带是经洗涤后重复使用的。如果的洗涤时使用了含荧光增白剂的洗涤剂，那么这种绷带对伤口的愈合过程有无影响呢？

Baron<sup>[16-21]</sup>曾对此进行了观察，并在动物身上进行了实验。按照他的说法，这种绷带对伤口的愈合有负作用，并可增加豚鼠的死亡率。为此，他解释说，使用了这种绷带后，会延长血液的凝结时间并增加伤口

处水分，从而增加了病菌的感染几率。但是 Schulz 等人<sup>[12]</sup>观察了 32 例病例，发现伤口的愈合过程与使用或不使用含荧光增白剂的绷带无关。

## 6 过敏性的试验

就荧光增白剂的过敏性，Glashoff 等人[22]进行了大量的实验，这种实验不仅在豚鼠上而且在人身上进行。在所有实验中均未发现有呈阳性反应的。这个结果被许多研究者证实[7, 11, 23-26]。实验所用的品种是 CASC1, CASC2, CASC3, CASC6, CAS1, DSBP1, PYZ5, NTS1。它们或是直接与皮肤接触，或是被配溶液，或是与凡士林调配成软膏再与皮肤接触。受试的志愿者多达 200 人。Griffith[27]进行了更大量的实验，选用的品种有：CASC1, CASC2, CASC3, CASC6, CASC8, CASC10, CASC11, CASC12, CASC13, CASC14, CASC15, CASC30, BIS1, BIS2, DSBP1, TS2, NTS1, NTS2, PYZLA, PYZLB, PYZ3, PYZ4, COUM3, COUM4, B01, B02, B05, BI2, FWA1。在这些品种中仅发现 PYZLA, PYZLB 会引起过敏。Herzberg<sup>[28]</sup>曾经过 2000 多人进行过类似的实验，但是他未表征他所用的荧光增白剂是何种化学类型。鉴于仅在少数人身上出现有过敏性反应，他的绪言是皮肤的过敏性与湿疹与使用或接触荧光增白剂无关。

Osmundson[29-31]的实验结果也表明，PYZ1 对人有过敏性反应。基于这样的事实，PYZ1 就被市场淘汰了。进一步的研究表明，含有氯元素的荧光增白剂大多具有对人体的刺激性。为此，Osmundson 在他的研究中还总结给出了一个公式，根据此公式可定量地描述氯代荧光增白剂的氯化程度与其对人体刺激程序的关系。

## 7 光毒性

荧光增白剂所具有的光学性能（即可吸收近紫外光再发射可见光）本身就使人怀疑，是否在此过程中会有能量的转移，从而对人体器官产生危害。Arrhenius 等人<sup>[32]</sup>为此进行了研究，根据他们的研究结果，在 PYZ2 和 DASC5 的存在下，紫外光对腹腔肿瘤生长的抵制作用变得更强。Glohuber 等人<sup>[5]</sup>DASC2, CASC8 以皮下注射的方式进入到老鼠体内（剂量为 0.25mg/kg 体重），再将它们露置在阳光下未见有何毒性反应。将两组老鼠均放置在紫外光的环境中，一组的体内被以静脉注射的方式注入了 DASC8, DASC20（剂量为 250-375mg/kg 体重），未见中有中毒症状。

在另一组实验中，将 20ug DASC3 注入到无毛鼠的表皮下，然后将它置于 C 波带的紫外光环境中，未见有阳性反应。Forbes 等人<sup>[33-34]</sup>将 NTS1 和 DASC2 注入到无毛鼠身上，然后将它们置于 A 带和 B 带的紫外光环境中，也未见有任何阳性反应。将 DASC1, DASC2, DSBP1, NTS1 涂抹到老鼠身上，然后分别安置在此紫外光，可见光和红外光的环境中，均未见有任何阳性反应。类似的人体实验也表明，这些荧光增白剂对人体不具有光性。

## 8 光过敏性

Burckardt<sup>[35]</sup>最早进行这方面的研究，他发现有两种荧光增白剂对人体呈阳性反应，但他未表征该两种荧光增白剂的化学结构。Glashoff 等人<sup>[22]</sup>也进行了这方面的研究，受试人数多达 150 人，未见有呈阳性反应的，但他们同样未表征实验所用荧光增白剂的化学结构。Griffith<sup>[27]</sup>也进行了这方面的研究，他所用荧光增白剂为 PYZ4, DASC1, DASC2, DASC3。他的实验结果表明这些荧光增白剂对人体没有光过敏性。

## 9 对血液凝结的影响

由于 Baron 曾经提出，荧光增白剂对血液的凝结有影响。为此，Gloxhuber 等人<sup>[5]</sup>又详细地研究了这一现象。他们采用了非常极端的方法，一是即将 1%浓度的 DAS2, DASC8, CASC17 水溶液直接与兔子血混合；二是将 DAS2, DASC8, DASC17 水溶液采用静脉注射的方式注入老鼠体内。两种实验结果均显示荧光增白剂的存在对血液的凝结没有影响。Kimmin<sup>[22]</sup>的实验给出了同样的实验结果。这些实验事实否定了 Baron 的假定。

## 10 对雌激素的影响

从化学的角度而言，雌激素是一种二苯乙烯的衍生物。那么同样含有二苯乙烯构造的荧光增白剂对雌激素有何影响呢？有关这个问题，许多学者<sup>[12, 15]</sup>进行了研究，他们采用 Allen-Doisy 方法，受测的荧光增白剂种类也很多，结果未发现荧光增白剂对对雌激素有何影响。

## 11 致癌性

在所有的毒性试验中，致癌性试验是最受人关注的。为此，Neukomm 等人<sup>[36]</sup>就 DASC2, DASC17 对老鼠的致癌性进行了研究。他们给老鼠口服或以皮下注射的方式，在老鼠身上连续进行了 2 年的观察未发现老鼠的得癌率有增大的现象。Snyder 等人<sup>[7]</sup>将 DAS1, DASC3, DASC5, BL1, NTS1 涂抹在老鼠或其他动物身上，进行了为期 61-111 周的连续观察，未发现致有致癌效应。以 500ppm 的添加量将 PYZ5 掺入到饲料中（同时添加或不添加十二烷基苯磺酸钠）连续给老鼠喂食 80 周，未发现在这两种情况下老鼠患肿瘤的几率有何异常。采用皮下注射的方式，每次注射 10mg，在 80 周内持续注射 25，同样未见老鼠有何病变。Keplinger 等人<sup>[6]</sup>将 NTS1, DASC1, DASC2, DSBP1 添加到饲料中，最大添加量达到 1000mg，以此饲料连续喂养老鼠 2 年，未观察到老鼠有患肿瘤的迹象。为了测试荧光增白剂的光致癌性，Bingham 等人<sup>[37]</sup>研究了 COUM1, DAS1, DASC3 老鼠身上的作用。他们将荧光增白剂配成 1%的 DMSO 溶液，将其涂抹在老鼠身上后，把老鼠放置在波长为 215-270nm 的紫外光环境中，受试老鼠均患上癌。对对照实验表明，身上同样涂抹有荧光增白剂的老鼠在非紫外的环境中均没有患癌症。由于大气层的过滤作用，该波段的紫外光在实际上并不能到达地球表面。

所以研究者的结论是：造成老鼠患癌症的原因是该波段的紫外光。Forbes 等人<sup>[33]</sup>对 NTS1, DASC2 进行了研究，他们采用了与上述学者相同的方法，只是采用的淘汰不同，他们将老鼠放置在 A 带和 B 带的紫外光环境中。在他们的实验中，未发现老鼠有患癌症的。在他们的另一个实验中<sup>[34]</sup>，他们天天用含荧光增白剂的洗涤剂给老鼠洗澡，所用的荧光增白剂除了上述品种外还增加了 DASC1, DSBP1, 然后再将老鼠放置在上述环境中，同样也未发现老鼠有患癌症的。

## 12 对胚胎的影响

Lorke 等人<sup>[9]</sup>研究了 TS1 对老鼠胚胎的影响，给老鼠服用的剂量高达 1000mg/kg 体重，连续研究了四代。他们还研究了 DASC1, DASC2, DSBP1 对兔子胚胎的影响，使用的剂量是 10-30mg/kg 体重。在这两组实验中，均未发现对胎儿有负面影响。在对 TS3, DASC16 的研究中，他们给老鼠和兔子服用的剂量增加到 1000mg/kg 体重，也未发现受试动物有任何病理性的变化。Keplinger 等人<sup>[6]</sup>重复了 Lorke 等人的工作，他们用掺有 NTS1, DASC1, DASC2, DSBP1 的饲料（浓度为 1000ppm）连续喂养两窝老鼠，并持续了三代，未发现不良的反应。

## 13 诱变效应

荧光增白剂对动物组织细胞的诱变效应，采用两种方式进行研究，一是微生物试验，二是热备动物试验。

### 13.1 微生物试验

Gillberg 等人<sup>[38]</sup>研究了 DASC1, DASC9, B01, COUM2, QUIN1 对微生物（酵母）的影响。实验既在黑暗中，也在有光照的环境中进行。当荧光增白剂的浓度达到 1000ppm 且有表面活性剂（TRITON）存在时，QUIN1 在黑暗中会诱发酵母细胞的排列发生细微的变化。DASC1, DASC9, B01, QUIN1 的乙醇溶液在黑暗中诱发酵母细胞排列发生变化的程序比前者大一些。在有光照的环境中，COUM2, B01, QUIN1 的水分散液（以 TRITON 为分散剂）诱发酵母细胞排列发生变化的程度要小一些。只有 QUIN1 的乙醇溶液在光照的环境中会诱发酵母细胞的排列发生细微的变化。Leuthold<sup>[39]</sup>试图用 DASC1, DASC9, B01, PYZ3, COUM5, QUIN1 诱发酵母呼吸细胞发生畸变，同时也想在这种环境中观察酵母中细胞核分裂基因发生变化的情况。但是不论是在光照的情况下还是在黑暗中，均未发现细胞发生诱变。Kilbey 等人<sup>[40]</sup>把 B01, QUIN1 作为光增感剂加到酵母的培养液中，在光照的情况下，酵母细胞便迅速。而原先细胞排列发生变化的酵母在同样的情况下，就较耐光照。他们在另一组实验中，研究了 DASC1, DASC2, NTS1, DSBP1 对沙门氏菌的影响。同样，这些荧光增白剂被加到培养液中，浓度分别 100ppm（DASC1），200ppm（NTS1），1000ppm（DASC2, DSBP1），Lorke 等人<sup>[41]</sup>的研究结果表明，只有 DSBP1 对的生长略有影响。在进一步的研究中，他们利用荧光显微镜观察了这些荧光增白剂对

酵母和沙门氏菌的渗透性。酵母的沙门氏菌在含有荧光增白剂的培养液中，于 4℃ 存放了 3 个月，结果表明，酵母的生长情况受到了影响，原因是荧光增白剂的渗透，而沙门氏菌的生长则不受此因素干扰。

### 13.2 热血动物的试验

Lorke 等人<sup>[9]</sup>给老鼠服用了致死量的 TS1, 剂量高达 5g/kg 体重。通过解剖，未发现老鼠的器官受到畸变。接着他们分别给雄性老鼠服用 TS3, DASC1, DASC8, DASC16, PYZ3, 剂量也是 5g/kg 体重。当这些雄性老鼠与未服用荧光增白剂的雌性老鼠交尾时，在为期 8 周的交尾期 内未观察到有何异常<sup>[42]</sup>。交尾后雌性老鼠的受孕率，胚胎着床率，胎儿死亡率，等生理指数也未有异常。

Mueller 等人<sup>[43]</sup>就 NTS1, DASC1, DASC2, DABP1 中国仓鼠骨髓细胞遗传的影响进行了研究。他们将这些荧光增白剂以不同的剂量给这些仓鼠口服，间隔 2h 后再服用一次。然后在 6h 后宰杀。通过 100 例的解剖，未发现仓鼠的骨髓细胞有何异变，也无迹象表明有器官组织发生变异。

## 14 对鱼的毒性

工厂在生产荧光增白剂时或消费者在使用含荧光增白剂的洗涤剂时，都不可避免地会排放出含荧光增白剂的废水。这种水源流入江湖之后对鱼类的生存有何影响是令人十分关注的问题。Carter<sup>[24]</sup>研究了鱼在 96h 内对 DASC1 的平均耐受量，即 TL50 值，他得出的数值是 32mg/l。他还研究了 DASC1 在鱼体内的停留量。他将鱼放入 DASC1 的浓度分别为 0.5ug/l, 5ug/l 和 50ug/l 的水中，发现在这样低的浓度中，荧光增白剂不会在鱼体内停留。Keplinger 等人<sup>[11]</sup>报道了他们对鲑鱼和鲶鱼的研究结果，这两种鱼对 NTS1, DASC1, DASC2, DSBP1 的 TL50 值分别为 2000ppm, 2000ppm, 120ppm, 160ppm。这些数值是他们观察了 24-96h 后得出的。Jensen 等人<sup>[44]</sup>研究了造纸厂排出的废水（含 B01），他们发现生活在这种水源中的鱼的肝脏内含有该荧光增白剂，这表明，该荧光增白可在鱼体内停留。同时他们也发现，若将受污染的鱼放置在清洁的水中，原先停留在鱼体内的荧光增白剂会被排出去，也就是说，该荧光增白剂在鱼体内的停留不会对鱼的组织产生病变。Hamburger 等人<sup>[45]</sup>的研究表明，把鱼放置在含 TS3 的溶液中，不仅可在鱼的肝脏内，而且可在胆囊，鱼鳃和肚肠内发现荧光增白剂，但未在肌肉中发现。在清水中，原先停留在鱼体内的荧光增白剂会在 2 天内被排除出去。Feron 等人<sup>[46]</sup>在类似的研究中，利用放射性标记的 DSBP1 研究了荧光增白剂在鱼体内的积累，他们发现该荧光增白剂不会在鱼的可食部分停留。

## 参考文献

共 46 篇，具体篇目略。

[作者简介]沈永嘉，男，49 岁，教授（博导），长期从事染料，颜料和荧光增白剂的研究与开发，已发表论文 90 余篇，出版专著 4 部，申请专利 8 项，获省部级以上科技进步奖 3 次。