

# 荧光增白剂的毒理学性质

Professor Dr. Franz Klaschka

Freien University Berlin, Germany

步平 译 张贵民 校

(汽巴精化(中国)有限公司化学品部, 北京市, 100016)

## 简介

三十多年以来, 微量的荧光增白剂(约 0、1%)被添加在织物洗涤剂中用于减少织物的泛黄色调并改善织物外观。荧光增白剂是这样一种物质, 它可以转化一部分不可见的紫外光为短波的可见光(主要是蓝光), 由此提高织物的明亮度并抵消未经处理的白色织物和纤维素纤维的黄灰色调<sup>[10]</sup>。同时荧光增白剂可美化被洗织物外观, 提高织物的洗涤效果。而且荧光增白剂还可以节约能源并避免使用大量强烈的漂白剂, 从而减少由此引起的对环境的污染。

即使在刚刚开始使用荧光增白剂时, 有关其安全性的讨论已有很多, 其中以 H. Baron 先生的关于荧光增白剂对人体健康危害的文章较为突出<sup>[1~9]</sup>。讨论的主要内容包括荧光增白剂与皮肤直接接触存在的潜在不相容性, 尤其是特殊的致敏反应, 可能引起的过敏及光过敏反应, 以及其它潜在的危害, 诸如延迟血液凝聚, 抑制伤口愈合和致突变性, 即基因毒性和致癌性。这些担忧直至今天仍被反复重申, 并不是缘于事实而是基于最初的假想或未被证实的描述, 实际上均可被事实所驳斥。

对荧光增白剂安全性的错误认识是由于不公正地将 4, 4-二氨基二苯乙烯 2 双取代磺酸盐与苯乙烯母体联系起来。同样, 本身根本无害的香豆素与用做杀鼠药的香豆素衍生物也毫无关系。

今天的消费者已经能够意识到并理解平衡的健康关系, 而且他们亦应对媒介夸大的宣传提出质疑。因此我们现在有必要就有关洗涤剂中应用的荧光增白剂的毒理性问题最新的研究报告作个概括, 不只是为了结束这早已过时的讨论, 公正的讲, 也是重新开始探讨这一论题

## 致敏性

1957 年在 Burckhardt 的研究中提到<sup>[11]</sup>, 有两例由于皮肤直接接触洗涤剂出现过敏性光照皮肤病的报告, 该文章认为这可能是洗涤剂中荧光增白剂引起的。在同一年, Schulz 和 Wulf 发表了有关四种荧光增白剂对皮肤相容性的临床及实验研究的结果<sup>[29]</sup>。这一研究包含了 70 例实验, 其中 50 例患有皮肤湿疹。另外 30 例实验中, 20 例为健康皮肤, 10 例为湿疹患者, 对其进行光照斑贴实验, 均未出现明显的光动力学影响(参见 Burckhardt 的论著, 11, 29), 即使在荧光增白剂的用量提高到一般用量的十倍的情况下。两例轻微的反应明显地是由于这些皮肤病患者原已较高的光敏感性。Schneider 和 Mirus<sup>[28]</sup>由他们进行的动物实验也得到了一致结果, 作者们得出的结论是洗涤剂中应用的荧光增白剂不会引起皮肤湿疹

<sup>[28, 29]</sup>。在1969年到1972年间, Osmundsen 发表了多篇有关荧光增白剂引起皮肤湿疹及其它皮肤反应的研究报告<sup>[26]</sup>, 但都是主要针对当时洗涤剂中常用的吡啶啉类荧光增白剂, 而不是现在这种二胺基二苯乙烯双取代磺酸盐型荧光增白剂。这种荧光增白剂在洗涤剂产品中被广泛采用达30多年。尽管皮肤对洗涤剂及织物的暴露程度较高, 仍未有皮肤过敏的问题出现。尽管如此, Osmundsen 的研究结果却自1972年沿用至今<sup>[26]</sup>, 并且将皮肤反应问题归因于所有类型的荧光增白剂, 而无视荧光增白剂化学结构的区别。

对4,4-二胺基二苯乙烯双取代磺酸盐类荧光增白剂对湿疹患者皮肤的致敏作用和毒理应用试验研究证实, 此类荧光增白剂在斑贴试验中几乎没有出现接触性过敏或其它皮肤问题<sup>[17]</sup>。即使那些在此类荧光增白剂生产厂中的工作人员, 与荧光增白剂接触最多的人群, 也未出现任何敏化或过敏反应。

长期的实验研究表明, 已应用于洗涤剂中30年之久的荧光增白剂对皮肤的致敏作用从未被证实, 这于相关的动物致敏研究结果相一致, 由此证明, 荧光增白剂可以被归类为无过敏反应及毒理安全的物质。

## 对伤口愈合的抑制作用

Baron 在其1955年到1965年间发表的一系列有关伤口愈合的文章中<sup>[1~5, 7, 9]</sup>谈到, 含有荧光增白剂的衣物在直接与伤口接触后会减缓伤口的愈合速度<sup>[4, 5]</sup>, 并且抑制血液的凝固<sup>[5, 6]</sup>。然而一些著名的学者如 Schulz, Wulf<sup>[29]</sup>和 Glashoff<sup>[14]</sup>都认为还不能证实含荧光增白剂的衣物对伤口愈合有延缓作用。鉴于他们的研究及 Gloxhuber<sup>[6]</sup>进行的实验表明即使是用含有荧光增白剂的纺织材料直接接触伤口也不会对伤口愈合产生不良影响且不会对人体皮肤造成病理性变化。而且, Baron 也未能提供任何实验结果以答复其它学者们的质疑。

近30年来, 还没有任何临床或试验性研究结果证实 Baron 的观点<sup>[2~4, 7]</sup>荧光增白剂会对伤口愈合有不良影响。无论这一话题在任何地方被提及, 只能是被过时的病理生理学所支持。

有关这一话题的讨论仍然存在的另一个原因是: 对生产服装来讲, 只有那些满足实际用途的材料是被容许的, 而用来改善织物性能的荧光增白剂及其它产品则不再使用。因此必须强调的一点是, 这一事实只是由于仅仅为了满足织物最基本的性能要求<sup>[12]</sup>而无需添加荧光增白剂, 并不是基于其毒理安全性的考虑。

## 抑制血液凝固

荧光增白剂对血液的凝固作用是由 Baron<sup>[3~5]</sup>在试管中的试验得出的直至今天并没有什么实际意义, 然而对这一观点的评价研究正在进行。由接触洗涤剂和/或纺织材料中痕量的荧光增白剂是否会抑制血液凝固, 或对皮肤引起一般的或病理性的反应-接触部位或体内-及由此构成的对健康的危害, 本应提出来进行探讨。尽管正在进行对 Baron 观点的检验研究, 但 Gloxhuber<sup>[15, 16]</sup>对活动物进行的血流试验却未发现可以证明荧光增白剂对血液凝固有抑制作用的现象。

因此, 任何假设的结果不能说明应用于洗涤剂和纺织材料中的荧光增白剂接触健康或伤口皮肤会造

成对伤口愈合及血液凝固的抑制作用。荧光增白剂在这方面是完全无害的。

## 致癌性

在一些文章中反复提出的有关荧光增白剂有潜在致癌性的猜测是毫无科学依据的或者说是无视 20 多年来毒理学的研究成果。这些猜测主要是因为其错误地将洗涤剂或纺织品中应用的荧光增白剂的化学结构与不水溶的致癌的二苯乙烯混同起来<sup>[27, 33]</sup>。然而相反的是,通过引入磺化基团使其变成水溶性的荧光增白剂,其理化性质与二苯乙烯是完全不同的。通过对不同的二胺基二苯乙烯双取代磺酸盐类荧光增白剂进行的大量的慢性毒性研究表明,此类荧光增白剂对人体无致癌、光致癌或其它不良作用<sup>[13, 16, 18, 22, 25, 30]</sup>。

家庭主妇由于手洗织物接触荧光增白剂可能存在的危害性并未在实验研究中发现。在手洗过程中,痕量的荧光增白剂确实会接触到皮肤表面,而且可能会被表皮的角质层所吸收。由此是否会引起皮肤癌和被恶化,今天在对主要类型的荧光增白剂进行了大量的实验研究之后可以明确地回答:“不会”<sup>[15, 16, 22, 25, 30]</sup>。而且有关短时接触含荧光增白剂的纺织品可能会加重乳腺癌患者的症状的担忧也是毫无道理的<sup>[31]</sup>。

必须强调的是,尽管荧光增白剂是苯乙烯衍生物,但它们是磺化的。这就对其生态学及毒理学性质造成了根本的变化,有时基本消除或减低了毒性。其中间和进一步的代谢也不会产生二乙基己烯雌酚类的致癌代谢物。因此对荧光增白剂可能致癌的担忧是完全可以排除的。致突变性因为很多被认为有致癌性的化学物质在对其进行潜在致癌性试验之前都要测试其基因毒性及致突变性。不同的研究机构对洗涤剂中主要应用的荧光增白剂进行的实验研究均未发现任何诱变性问题<sup>[19~21, 23, 24]</sup>。这些发现在 1983 年又被德国环境部的公告所证实<sup>[32]</sup>

## 总结

一直在讨论的问题是,已广泛应用于洗涤剂、纺织品及造纸工业 30 多年的荧光增白剂在一般使用过程中是否存在致敏性、毒性、刺激性、致癌性、致突变性或其它危害健康的影响,以及这些危害如果存在,程度如何。因为以往的猜测没有被证实,而且近期的临床和试验研究也未发现荧光增白剂存在任何潜在危害性,所以早期基于假设或推测而认为荧光增白剂会引起对人体健康造成危害的报道早已是不合时宜的了。

## 参考文献

- 1 Baron, H. . Sind Wundtextilien Heilmittel? Arzneimittel-Forschung 5, 726~ 735(1955)
- 2 Baron, H. . Untersuchungen über Wundtextil-Verkehlung. Arzneimittel-Forschung 5, 237 ~ 241(1955)
- 3 Baron, H. . Der Einfluss des physikalisch und chemisch bedingten Milieus auf die Wundheilung. Arzneimittel Forschung 5, 127~ 137(1955)

- 4 Baron, H. . die Bedeutung der optischen Aufheller für die Wundheilung. Berufsdermatosen 4, 29~40(1956)
- 5 Baron, H. . Zur Wundtoxikologie der optischen Aufheller. Arch.Hygiene u. Bakt. 141, 132~ 145(1957)
- 6 Baron, H. . Textilien als medizinisches Problem. Mell. Text. Ber.39, 331~ 333(1958)
- 7 Baron, H. . Zur Problematik des Wundheilungsstörungen (II). Z. F. Therapie 1, 276~ 283(1963)
- 8 Baron, H. . Zur Problematik des Ersten Verbandes. Fortschr. med 82, 613~ 616(1964)
- 9 Baron, H. . Zur Problematik thermophysikalischer Effekte für Wunde und Haut durch differente Bedeckungsverfahren. Arzneimittel Forschung 15, 255~ 266(1965)
- 10 Brockes, A. . Mechanism of whitening and quenching. In: Fluorescent whitening agents. p. 19~24. Guest Edit. R. Anliker, G. Müller. Edit. F. Coulston, Albany, N. J. , F. Korte, Munich. Thieme Verlag, Stuttgart, 1975
- 11 Burckhardt, W. . Photoallergische Ekzeme durch Blankophore (R)(optische Aufheller). Hautarzt 8, 486~ 488(1957)
- 12 DIN 6163023, 61640(1968)  
DAB 7, S. 965~ 969, 970/1, 987~ 993(1963)
- 13 Forbes, D. , Furber. Photocarcinogenesis: Lack of enhancement by fluorescent whitening agents. In: Fluorescent whitening agents. Edit. F. Coulston, Albany, N. J. , F. Korte, Munich, Suppl I, Vol. Thieme Verlag Stuttgart, 1975
- 14 Glashoff, E. , W. Stegmann, E. Schröder. Die biologischen Wirkungen der optischen Aufheller in Waschmitteln und Seifen. Fette, Seifen, Anstrichmittel 65, 42~ 46(1963)
- 15 Gloxhuber, C. , E. Hecht, G. Kimmerle. Toxikologische Untersuchungen mit Aufhellern (Blankophor (R) -Typen Arch.f. Tox. 19, 302~ 312(1962)
- 16 Gloxhuber, Ch. H. Bleaching. Toxicologic properties of fluorescent whitening agents. Clinical Toxicology 13, 196~ 197(1978)
- 17 Griffith, I F. . Arch. Dermat. 107, 728~ 733(1973)
- 18 Kepingler, M. L. , F. L. Lymann, J. C. Calandra. Chronic toxicity and carcinogenicity studies with FWAs. In: Fluorescent whitening agents, p. 212~ 222. Edit. F. Coulston, Albany, N. J. , F. Korte, Munich, Thieme Verlag, Stuttgart, 1975. Suppl Vol
- 19 Kilbey, B. J. , G. Zetterberg. Mutagenicity assays on fluorescent whitening agents using microorganisms. In: Fluorescent whitening agents, p. 264 ~ 277. Suppl Vol Stuttgart, 1976 Thieme Verlag
- 20 Kilbey, B. J. . A review of genetic studies with fluorescent whitening agents using bacteria, fungi and mammals. Mut. Res. 39, 177~ 188(1977)
- 21 Lorke, D. , L. Machemer. Testing mutagenic properties with the dominant lethal test on the male mouse. In: Fluorescent whitening agents, p. 239~ 246. Edit. F. Coulston, Albany, N. J. , F. Korte, Munich. Suppl I Vol I. Thieme Verlag, Stuttgart, (1976)
- 22 Lymann, F. L. , J. Chulze, C. R. Ganz, P. S. Stensby, M. L. Kepingler, I C. Calandra. Long term toxicity

of four fluorescent whitening agents. *Fd. Cosmet. Toxicol.* 13, 521~ 527(1975)

23 McGregor, D. B. , L. Ainsworth. Lack of mutagenic activity in salmonella typhimurium of four optical brighteners. *Mut. Res.* 40, 169~ 172(1976)

24 Müller, D. H. Fritz, M. Langauer. Nucleus anomaly test and chromosomal analysis of bone marrow cells of the Chinese Hamster and dominant lethal test in male mice after treatment with fluorescent whitening agents. In: *Fluorescent whitening agents*, p. 247~ 263. Edit. F. Coulston, Albany, N. J. , F. Korte, Munich. Suppl. Vol. 1. Thieme Verlag, Stuttgart, 1976

25 Neukomm , S. , M. DeTrey. Etude de certains azures optiques du point de vue de leur pouvoir cancérogène et cocancérogène. *Med. Exp. Appl.* 4, 298 (1961)

26 Osmundsen, P. E. . Contact dermatitis from an optical whitener in washing powders. *Cutis* 10, 59~ 66(1972)

27 Rose, W. D. . *Krebsgifte, Erkennen und Vermeiden*. Mosaik Verlag, Oldenburg 1987

28 Schneider, W. , R. Mirus: *Arch. f. Dermat.* 199, 401 (1954/55), zit. n. Schulz, K. H. u. K. Wulf

29 Schulz, K-H, K. Wulf: Klinische und experimentelle Untersuchungen zur Frage der Verträglichkeit optischer Aufheller für die Haut. *Arzneimittelforschung* 7, 402~ 404 (1957)

30 Snyder, F. H. , D. L. Podyke, H. L. Rubenkonig. Toxicologic studies in brighteners. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 5, 176(1963)

31 Steinhoff, D. , Kein Einfluss des Weisstöners Blankophor (R) MBBHD in der Naturwissenschaften 63, 300(1976)

32 Umweltbundesamt Vill 5/25.10.83. Human- und toxi-kologische Bewertung von Bleichmitteln Weisstönern in Waschmitteln

33 World Health Organization IARC, Vol. 21 (1979)

注：本文发表在 1994 年：“德国皮肤病学”

杂志上译文收稿日期：1998—10—07