

章杰
编著

禁用染料 和 环保型染料

化学工业出版社

中心

禁用染料和环保型染料

章 杰 编著

化学工业出版社
精细化工出版中心
·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

禁用染料和环保型染料/章杰编著. —北京: 化学工业出版社,
2001.2

ISBN 7-5025-3082-7

I. 禁… II. 章… III. 无污染工艺-染料 IV. TQ61

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 77127 号

禁用染料和环保型染料

章 杰 编著

责任编辑: 白 洁

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社 出版发行
精细化工出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982511

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市昌平振南印刷厂印刷
三河市宇新装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 8½ 字数 235 千字

2001 年 2 月第 1 版 2001 年 2 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-3082-7/X·61

定 价: 24.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 请与本社发行部退换
京工商广临字第 98220 号

前 言

1994年7月15日德国政府颁布了禁用在特定条件下能分解释放出20种致癌芳香胺的偶氮染料的法律（即德国日用品法第二次修正案），欧共体在其指令67/1548附录C2级中不仅重申这个禁令，而且增加了2种致癌芳香胺，此举在世界各国产生了强烈的反响。但由于法令本身的不完善，禁用染料法令的生效日期一而再、再而三地往后推，法令也重新修正了三次。1996年4月1日该法令正式生效后，各国的反应更加强烈。禁用染料的范围随着各国环境和生态保护要求的不断提高进一步拓宽，在国际染料和纺织品市场上禁用部分染料和对环境、生态与人体有害的化学物质已成为一种必然的趋势，有力地推动了现代染料工业的发展。作为最主要发展方向之一的环保型染料得到了各国染料制造者和应用者的高度重视，各种新型环保型染料和绿色合成技术像雨后春笋般地进入市场，不仅取代了禁用染料，而且为绿色纺织品提供了可靠的保证。本书力求充分体现染料行业进入新世纪的创新精神以及绿色产品的积极开拓，它们是当代高新技术的结晶。

本书由第一篇“禁用染料”和第二篇“环保型染料”组成。通过第一篇中对德国政府颁布禁用染料法令的背景、涵义、影响、检测和新动向等五章的研究和分析，比较系统地论述了第二篇环保型染料的涵义、新开发的各种类型环保型染料、绿色合成技术的现状和趋势以及染料的毒理学与生态学等，相信对染料工业、纺织工业、外贸部门、科研院所和大专院校相关人员的研究、开发、生产、贸易和教学等工作具有重要的参考作用和实用价值。

本书在编写过程中得到了上海市经委、上海市科委、中国染料工业协会、上海染料农药工业行业协会和上海染料有限公司的支持和帮助，书中第一篇的部分章节和全书的部分表格与图形由

张晓琴高级工程师参与编写和制作，在此一并表示衷心感谢。另外，由于本人水平有限，编写时间仓促，不妥之处在所难免，敬希读者批评指正。

作者

2000年10月

内 容 提 要

本书从禁用染料和环保型染料两个角度进行介绍。在第一篇“禁用染料”中，通过对德国政府颁布禁用染料法令的背景、涵义、影响、检测和新内容等的研究和分析，比较系统地论述了禁用染料的现状、种类、影响因素等；在第二篇“环保型染料”中，比较系统地介绍了国内外开发各种新型环保型染料和绿色合成技术的现状和趋势，指出环保型染料是现代工业发展的主要方向之一。书后附有“禁用染料和环保型染料（代用）一览表”及“染色纺织品上禁用偶氮染料检验方法”等附录。

本书可供染料工业、纺织工业、外贸部门、科研院所和大专院校等的有关人员参考。

目 录

第一篇 禁用染料

第一章 背景	1
第二章 涵义	4
第三章 影响	19
第一节 世界各国的反应	19
第二节 对我国染料工业的影响	21
第四章 检测	45
第五章 新内容	52
第一节 染料中含有致癌芳香胺的非结构性因素	52
第二节 过敏性染料	65
第三节 致癌性染料	72
第四节 急性毒性染料	75
第五节 环境激素	79
第六节 可萃取重金属	100
第七节 有机颜料致癌性问题	102
第八节 AOX 问题	105
第九节 在 Eco-Text Standard 100 中所涉及的问题	106
第十节 其他污染物质	112

第二篇 环保型染料

第一章 涵义	117
第二章 环保型直接染料和环保型酸性染料	118
第一节 新型二氨基化合物制成的环保型染料	118
第二节 新型直接耐晒染料	131
第三节 新型直接交链染料	135
第四节 新型酸性染料	137

第三章	环保型活性染料	141
第四章	环保型硫化染料	156
第五章	环保型还原染料	158
第六章	环保型分散染料	160
第七章	环保型阳离子染料	169
第八章	环保型涂料印花浆	170
第九章	绿色合成工艺	171
第十章	染料的毒理学与生态学	178
附录一	染色纺织品上禁用偶氮染料检验方法(试行)	186
附录二	商品染料中禁用偶氮染料的检测方法(试行)	193
附录三	禁用染料和环保型染料(代用)一览表	198
附录四	德国化学工业协会在 1999 年新增的禁用偶氮染料	246
附录五	我国生产或曾生产的未列入 118 只禁用染料中的禁用偶氮染料(单一结构)	254
参考文献		260

第一篇 禁用染料

第一章 背景

关于芳香胺的致癌问题首先由德国在 1895 年提出，就是说德国在 1860 年前后开始建立煤焦油化工和大量使用芳香胺生产合成染料后的 35 年发现了芳香胺的致癌毒性，至今已超过 100 年。实际上德国卫生部门在 1905 年从染料品红、金胺和萘胺中真正确认芳香胺的致癌作用，以后各国在发展煤焦油染料化工中都先后发现芳香胺致癌的病例，时间大多在开始染料生产后的 15~20 年，并随着染料化工的进一步发展病例逐年增加，特别是膀胱癌。到 20 世纪 60 年代中期，据不完全统计，各国发现的职业性芳香胺膀胱肿瘤已超过 3000 例，而且发生职业性膀胱癌的职业也从染料行业扩大到橡胶、电缆和所有使用这些致癌芳香胺的人员中，表 1-1-1 显示了一些国家职业性芳香胺膀胱肿瘤的发生年份及累计例数。

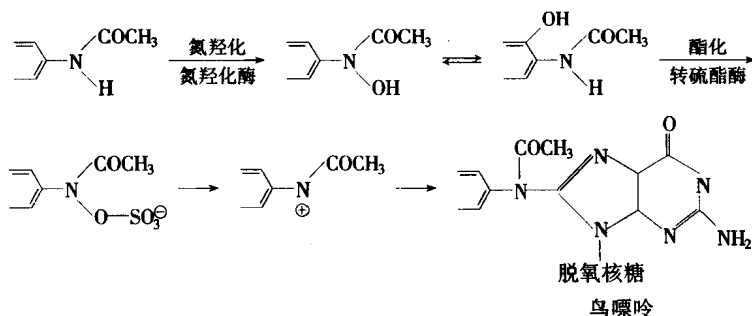
表 1-1-1 一些国家职业性芳香胺膀胱肿瘤的发生年份及累计例数

国家名称	染料化工开始年份	首次报告芳香胺膀胱癌年份	至 20 世纪 60 年代中期累计例数
德 国	1860 年左右	1895 年	525
瑞 士	1860 年以后	1905 年	239
英 国	1860 年以后	1918 年	687
前苏联	—	1926 年	208
奥地利	—	1926 年	2
美 国	1917 年	1934 年	642
意大利	1919 年	1936 年	78
日 本	1925 年	1940 年	40
法 国	1920 年	1946 年	105
波 兰	—	1957 年	7
捷 克	—	1951 年	9
印 度	—	1962 年	—

1968 年国际上专门召开会议对芳香胺致癌进行病原分析，并于 1969 年在日本东京召开的第十六届国际职业卫生会议上展开讨论，一致认为联苯胺和乙萘胺对人体的致癌作用最为严重。其实德国的 MAK 委员会（MAK 意为最大的工作场所浓度）自 1958 年以来每年发布一份 MAK 表，他们考虑到芳香胺并非都有致癌性，致癌芳香胺的作用强度也不一致，因此在其第三部分把致癌物质作了分类，合成偶氮染料用的不少芳香胺都被列入了 MAK III A1 和 MAK III A2 中。MAK 委员会指出用这些致癌芳香胺制成的偶氮染料受人体中肠菌和某些酶的作用易发生生物还原，重新断裂释放出致癌芳香胺，产生致癌活性，因此 MAK 委员会在 70 年代初对如何处理这类物质提出了建议，以防止操作人员暴露在工作场所受到伤害，再加上当时瑞士 Ciba 公司在从事染料生产的职工中发现了不少血癌患者，这样许多国家先后作出停止生产和使用联苯胺及乙萘胺的决定，德国染料行业在 1971 年停止了联苯胺类染料的生产，随之各国开展了代用研究的工作，如采用毒性较低的联苯胺衍生物来取代联苯胺，开发不用联苯胺制造联苯胺染料的技术，加强自动化与密封遥控等，这就是世界上第一次较大规模地开展禁止使用联苯胺和乙萘胺来合成染料并进行研究代用的活动。此后随着化工实践的增加和研究的深入又发现了许多致癌芳香胺，1973 年 5 月美国职业安全与健康管理机构宣布了对 14 种致癌化学品的临时紧急措施，要求达到零度接触水平，联苯胺及其盐和 3,3'-双氯联苯胺及其盐均被列入清单之中；1974 年 1 月美国环境保护机构又公布了 9 类有毒物质的排放标准。当时我国化工部也明文规定禁止生产和使用联苯胺、乙萘胺及其合成的偶氮染料，并把某些联苯胺衍生物列为疑致癌化学品。1974 年欧洲成立了染料制造工业的生态学与毒理学协会即 ETAD，有组织地研究染料和有机颜料的毒理学与生态学，把所有数据汇编在材料安全数据表即 MSDS 中。1979 年前后德国 Bayer 公司和 Hoechst 公司相继停止有关染料的生产，德国的大多数染整厂基于健康及安全法规严格限定的考虑也从 70 年代起不再使用能还原裂解释放出致癌芳香胺的染料。尽管这些致癌偶氮染料的生产和使用在德国急剧下降，但因为德国服装需求量的 80% 依靠

进口，德国市场上用此类染料染色和印花的服装仍占相当的比例，其中不少来自于亚洲；同时 ETAD 通过对 4400 多只染料和有机颜料进行急性毒性、反复接触毒性、刺激性、过敏性、诱变性、致癌性、水中的毒性与生物降解性等试验也发现部分染料在某种条件下会分解释放出致癌物质，大约有 50~60 种芳香胺，其中 20 种特别突出。1988 年 MAK 委员会强调指出某些偶氮染料在还原条件下能分解释放出致癌芳香胺，于是在 1990 年德国以非官方形式禁用了若干怀疑致癌的染料品种，1992 年德国纺织界部分人员进一步呼吁禁用致癌染料，在此基础上德国政府考虑到这些有害的染料存在着从纺织品上转移到消费者的皮肤上甚至吸入的可能，特别对喜欢咬嚼衣物的幼童来说更容易通过唾液吸入有害物质，因此有必要用法律来排除可能的危险，于是在 1992 年 4 月在关于对日用品法律的第一条款中写上了有关禁用染料的内容，并于 1994 年 7 月 15 日再就有关条款进行更详细的补充公布，这就是通常所说的禁用部分偶氮染料的法律。

这些致癌芳香胺究竟是怎样使人体致癌的呢？用动物进行实验发现芳香胺本身不会直接致癌，需要经过机体活化，而且致癌的目标部位不是直接接触的地方或器官，致癌物的转移是经过尿行而不是血行。随着分子生物学和化学致癌理论的发展，人们认识到芳香胺在机体中的活化主要经过氮羟化和酯化两步，活化的芳香胺与核酸中的碱基作用，使原来正常的碱基配对变成错误配对，从而使人体细胞的脱氧核糖核酸(DNA)发生结构与功能的改变，产生肿瘤细胞，经过若干年发展成为肿瘤，可以苄乙酰胺为代表看出芳香胺致癌作用的原理：



第二章 涵 义

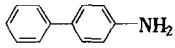
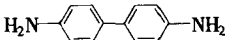
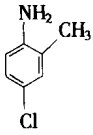
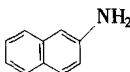
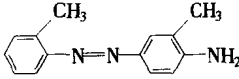
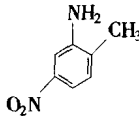
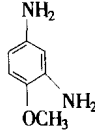
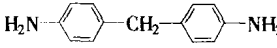
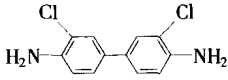
已经述及，德国政府在 1992 年颁布了日用品法，法令中涉及禁用部分染料，但不明确，于是在 1994 年 7 月 15 日公布了该法令第二次修正案，此修正案第一次明确地禁止在纺织服装和鞋上使用某些偶氮染料，这些染料的偶氮键在特定条件下会断裂释放出 MAKⅢ A1 和 MAKⅢ A2 中列举的 20 种致癌芳香胺（表 1-2-1）。法令中不仅禁止德国国内在纺织服装及鞋上使用这些染料，而且也不允许进口用这些染料着色的纺织服装和鞋，并明确规定从 1995 年 1 月 1 日起执行；另外从 1995 年 7 月 1 日起在德国市场上不准销售含有这些染料的纺织服装和鞋等。法令公布后，欧共体在其指令 67/1548 附录 C2 级中不仅重申了这个禁令，还增加了两种致癌芳香胺即对氨基偶氮苯和邻氨基苯甲醚。由于法令缺乏明确的监管及执行制度，产品范围界限也不明确，又缺少标准检测方法等，因此德国政府不得已在 1994 年 12 月 16 日发布了第三次修正案，把禁用部分染料法令推迟到 1995 年 7 月 1 日起执行，后来因为与上述同样的原因，又在 1995 年 7 月 14 日颁布了第四次修正案，把法令生效日期再次推迟到 1996 年 4 月 1 日。法令正式生效后通过一个阶段的实践又暴露出一些问题，如对用于制造涂料印花浆的有机颜料的看法不统一等，因此 1996 年 7 月 23 日德国卫生部又发布了第五次修正案，该修正案对德国日用品法的实施日期再次作了明确的规定（但对有机颜料的问题尚未完全解决），主要内容如下：

①自 1996 年 4 月 1 日起凡含有会分解释放出致癌芳香胺的染料及消费品（包括服装和其他纺织品）将不得在德国生产和进口；

②自 1996 年 10 月 1 日起凡含有会分解释放出致癌芳香胺的染料及消费品（包括服装和其他纺织品）将禁止在德国出售；

③自 2000 年 1 月 1 日起凡含有被禁物质并已经使用过的消费品

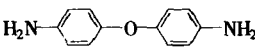
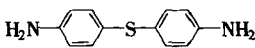
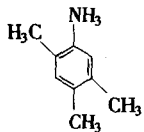
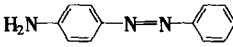
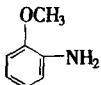
表 1-2-1 德国政府禁用染料法令中涉及的 20 种致癌芳香胺
及欧共体增加的 2 种致癌芳香胺

序号	化学名称	按 MAK 表/TAGS 614 的毒 性类别	结 构 式	CA 登录号	商品 名
1	4-Aminodiphenyl 4-氨基联苯	III A1		94-67-1	
2	Benzidine 联苯胺	III A1		92-87-5	
3	4-Chloro- <i>o</i> -toluidine 4-氯-2-甲基苯胺	III A1		95-69-2	红色基 TR
4	2-Naphthylamine 2-萘胺	III A1		91-59-8	
5	<i>o</i> -Aminoazotoluene 4-氨基-3,2'-二甲基 偶氮苯	III A2		97-56-3	邻氨基 偶氮 甲苯
6	2-Amino-4-nitrotolue- ne 2-氨基-4-硝基甲苯	III A2		99-55-8	大红色 基 G
7	2,4-Diaminoanisole 2,4-二氨基苯甲醚	III A2		815-05-4	
8	4,4'-Diaminodiphe- nyl methane 4,4-二氨基二苯甲烷	III A2		101-77-9	
9	Dichlorobenzidine 3,3'-二氯联苯胺	III A2		91-91-1	

续表

序号	化学名称	按 MAK 表/TAGS 614 的毒 性类别	结 构 式	CA 登录号	商品 名
10	3,3'-Dimethoxybenzidine 3,3'-二甲氧基联苯胺	III A2		119-93-7	联大茴 香胺
11	3,3'-Dimethylbenzidine 3,3'-二甲基联苯胺	III A2		119-90-4	联甲 苯胺
12	3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷	III A2		838-88-0	
13	p-Cresidine 2-甲氧基-5-甲基苯胺	III A2		120-71-8	对-克 里西丁
14	4,4'-Methylene-bis-(2-chloroaniline) 3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷	III A2		101-14-4	
15	o-Toluidine 邻甲苯胺	III A2		95-53-4	
16	2,4-Toluyenediamine 2,4-二氨基甲苯	III A2		95-80-5	
17	p-Chloroaniline 对氯苯胺	III A2		106-47-8	

续表

序号	化学名称	按 MAK 表/TACS 614 的毒性类别	结构式	CA 登录号	商品名
18	4,4'-Oxydianiline 4,4'-二氨基二苯醚	Ⅲ A2		101-80-4	
19	4,4'-Thiodianiline 4,4'-二氨基二苯硫醚	Ⅲ A2		139-65-1	
20	2,4,5-Trimethylaniline 2,4,5-三甲基苯胺	Ⅲ A2		137-17-7	
21	4-Aminoazobenzene 4-氨基偶氮苯	K2 ^①		60-09-3	对氨基偶氮苯
22	o-Anisidine 邻氨基苯甲醚	K2 ^①		90-04-0	

①按 EG/Gef. STVO 的毒性类别, 相当于 MAK Ⅲ A2。

(包括服装和其他纺织品) 和防护用品将禁止在德国出售;

④自 2000 年 1 月 1 日起凡于生产过程中因使用再生纤维而含有被禁物质的消费品(包括服装和其他纺织品)将禁止在德国出售;

⑤自 1998 年 4 月 1 日起凡于生产过程中因使用某些颜料而含有被禁物质的消费品(包括服装和其他纺织品)将不得在德国生产和进口;

⑥自 1998 年 4 月 1 日起因使用某些颜料而含有被禁物质的消费品(包括服装和其他纺织品)将禁止在德国出售;

⑦自 1998 年 4 月 1 日起禁止使用在法定分析条件下偶氮键断裂且释放出致癌芳香胺的偶氮染料。

德国政府在 1992 年颁布的日用品法以及它的第二次、第三次、第四次、第五次修正案构成了德国政府禁用染料法令的全部内容, 按

德国 Bayer 公司 1994 年的分析在德国市场上涉及的禁用染料有 118 只, 依其应用类别分包括直接染料 77 只、酸性染料 26 只、分散染料 6 只、冰染色基 5 只、碱性染料 3 只和氧化色基 1 只; 依其色谱分包括黄色染料 6 只、橙色染料 8 只、红色染料 38 只、紫色染料 6 只、蓝色染料 22 只、绿色染料 5 只、棕色染料 17 只、黑色染料 10 只和其他染料 6 只; 该公司在 1996 年通过对国际市场上流通的染料和“染料索引”中登录的染料的调查把禁用的染料增加到 132 只, 依其色谱分包括黄色染料 10 只、橙色染料 9 只、红色染料 44 只、紫色染料 7 只、蓝色染料 21 只、绿色染料 5 只、棕色染料 19 只、黑色染料 11 只和其他染料 6 只, 其中直接染料有 81 只。在 1999 年 SDC resource file 中登载着德国 VCI (德国化学工业协会) 根据内部研究和 1994 年第三版“染料索引”所收集的可还原裂解出 22 种致癌芳香胺的偶氮染料有 141 只, 其中直接染料 81 只、酸性染料 28 只、分散染料 8 只、碱性染料 7 只、冰染色基 5 只、氧化色基 1 只、媒染染料 2 只和溶剂染料 9 只, 它们与德国 Bayer 公司在 1994 年提出的 118 只禁用染料相比除去 2 只非偶氮结构的染料外有 113 只染料结构是相同的, 另外又新增了表 1-2-2 的 28 只偶氮染料。若将此与 1994 年 Bayer 公司提出的禁用染料合并, 则共有禁用染料 146 只, 其中直接染料 84 只、酸性染料 29 只、分散染料 9 只、碱性染料 7 只、冰染色基 5 只、氧化色基 1 只、媒染染料 2 只和溶剂染料 9 只。

表 1-2-2 1999 年德国 VCI 新增的禁用偶氮染料

序号	染料索引号	所含致癌芳香胺	染料索引结构号
1	C.I. 酸性红 104	邻甲苯胺	
2	C.I. 酸性红 119:1	对氯苯胺	
3	C.I. 酸性黑 232	联苯胺	
4	C.I. 直接紫 4	联苯胺	
5	C.I. 直接紫 13	3,3'-二甲氧基联苯胺	24080
6	C.I. 直接蓝 21	3,3'-二甲基联苯胺	23710
7	C.I. 直接蓝 306	3,3'-二甲氧基联苯胺	
8	C.I. 直接棕 74	联苯胺	
9	C.I. 直接棕 223	3,3'-二甲基联苯胺	
10	直接棕	联苯胺	21060

续表

序号	染料索引号	所含致癌芳香胺	染料索引结构号
11	C.I. 分散黄 218	对氯苯胺	
12	C.I. 分散橙 60	3,3'-二氯联苯胺	
13	C.I. 分散红 221	对氯苯胺	
14	C.I. 碱性黄 82	对氨基偶氮苯	
15	C.I. 碱性黄 103	4,4'-二氨基二苯甲烷	
16	C.I. 碱性红 76	邻氨基苯甲醚	
17	C.I. 碱性红 114	邻氨基苯甲醚	
18	C.I. 媒染黄 16	4,4'-二氨基二苯硫醚	25100
19	C.I. 媒染红 57	联苯胺	22310
20	C.I. 溶剂黄 72	对氨基偶氮苯	
21	C.I. 溶剂红 1	邻氨基苯甲醚	12150
22	C.I. 溶剂红 19	对氨基偶氮苯	26050
23	C.I. 溶剂红 23	对氨基偶氮苯	26100
24	C.I. 溶剂红 24	邻甲苯胺、邻氨基偶氮甲苯	26105
25	C.I. 溶剂红 26	邻甲苯胺	26120
26	C.I. 溶剂红 68	对氨基偶氮苯	
27	C.I. 溶剂红 164	邻甲苯胺	
28	C.I. 溶剂红 215	邻甲苯胺	

1996年8月1日开始生效的 Dutch 规则是一个含偶氮类物质的商品法则，其内容与德国日用品法第五次修正案基本相同，所区别的是：①商品法则仅涉及偶氮染料，而偶氮颜料不受影响；②用禁用偶氮染料染色的服装、鞋与床上用品以及用禁用偶氮染料染色的再生纱制造的二手纺织品的禁止时间有所不同。

仔细分析德国政府的禁用染料法令和欧共体的指令，可以看出它们包含了八层涵义。

一、指出染料中不能含有 22 种游离的致癌芳香胺

用 22 种致癌芳香胺作原料合成的染料除了部分偶氮型酸性染料和直接染料外还有其他类别的染料如冰染色酚、硫化染料和活性染料等，可列举于下：

色酚 AS-E

