

〈총설〉

염료의 화학구조와 유전독성에 관한 상관관계

배진석 · 김성동^{*1}

한국염색기술연구소 DTP 센터, ^{*}건국대학교 공과대학 섬유공학과

Dye Structures and Their Genotoxicities

Jin-Seok Bae and Sung Dong Kim^{*1}

DTP Center, Korea Dyeing Technology Center, Daegu 703-834, Korea

^{*}Dept. of Textile Engineering, NITRI, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

(Received December 12, 2005/Accepted January 5, 2006)

1. 염료의 독성 및 규제

최근에 건강이나 안전 그리고 환경문제가 관심의 대상이 되고 있으며 특히 화학공업 같은 제조업이 환경에 미치는 영향은 중요하다고 할 수 있다. 따라서 본 논문에서는 여러 가지 다양한 염료의 발암성을 포함한 독성에 대해서 살펴보기로 한다.

인류는 유기염료를 수천년 동안 사용하여 왔으며 19세기 말까지는 주로 천연염료가 사용되었다. Perkin이 1856년 최초의 합성 염료인 Mauve를 발명한 이후 유기염료와 그 중간체들이 대규모로 생산되기 시작했다. 이것은 염료 제조 공장의 작업자들이 염료나 중간체와 같은 화학물질에 대량으로 노출된다는 것을 의미하기도 한다. 많은 세월이 지난에 따라 2-나프틸아민(1)이나 벤지딘(2)을 이용하여 염료를 제조하는 공장에서의 작업자들이 암의 발병율이 높다고 알려졌으며 이것은 훗날 이러한 화학물질들이 강력한 발암성 물질이라는 것이 밝혀짐으로써 설명되었다. 따라서 벤지딘, *o*-톨리딘(3), *o*-디아니시딘(4) 등을 기본구조로 하는 화학물질들 역시 발암성 물질이라는 것이 밝혀졌다. 이러한 사실이 알려 지면서 모든 관련 제조업체들은 여러 발암성 물질과 그것을 사용하는 염료의 제조를 중단하게 되었다.

¹Corresponding author. Tel.: +82-2-450-3511; Fax: +82-2-457-8895; e-mail: ssdokim@konkuk.ac.kr

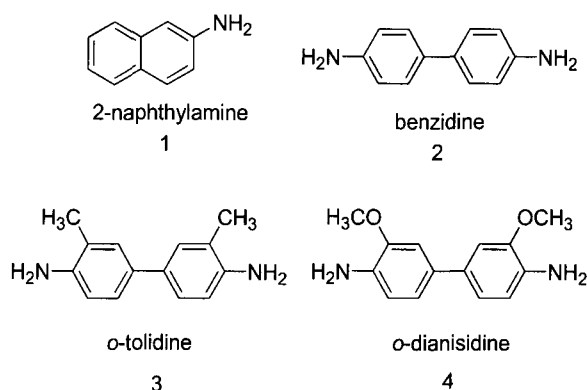


Fig. 1. Examples of carcinogenic chemicals.

세계 각국에서 2-나프틸아민이나 벤지딘 유도체가 암과 관계가 있다는 것이 밝혀지면서 향후에는 이러한 문제가 발생하지 않도록 엄격한 규제가 도입되었으며 현재는 세계적으로 여러 개의 중요한 환경관련 법과 규정이 채택되었다. 그 중에서 주요 규제법령으로서는 유럽의 European Core Inventory(ECI)과 European Inventory of Existing Commercial Substances(EIECS), 미국의 Toxic Substances Control Act(TSCA) 그리고 일본의 Ministry of Technology and Industry (MITI)가 잘 알려져 있다. 이러한 법률들은 새로운 화학약품의 등록을 위한 그들만의 정보와 테스트 방법을 가지고 있다.

TSCA는 인간의 건강과 환경에 유해한 독성물질들을 판명하고 제어하기 위하여 1976년에 제

정되었으며 이미 다른 법률로서 규제되고 있는 것은 여기서는 제외되었다. 제외된 물질로는 살충제는 FIFRA; Federal Insecticide, Fungicide and Rodenticide Act에, 담배 관련 물질, 핵 관련물질은 Atomic Energy Act에, 음식, 약품, 화장품 관련 물질은 Food and Drug Administration에서 따로 규정하고 있다.

TSCA의 주요 임무 중의 하나는 인간 건강과 환경에 영향을 끼칠 수 있는 미국 내의 모든 화학 물질에 대해 조사하여 목록을 작성하고 관리하는 것이다. 즉 미국 내에서 수입, 생산, 가공, 처리되는 모든 물질에 대하여 미국의 Environmental Protection Agency(EPA)에 보고하고 있으며 지금까지 약 50,000종이 넘는 화학물질들이 보고되었다. TSCA에서는 또한 제조회사들로 하여금 새로운 물질에 대해서 Pre-manufacture notice(PMN)을 제출하도록 하고 있다. 이 PMN에 포함되어야 할 내용으로는 화학물질의 조성, 예상 생산년도와 최대 생산량, 제조 처리 공정, 사용용도, 잠재적 예상 배출정도, 인간에의 노출도, 그리고 인체나 환경에 대한 평가 결과 등이 있다. EPA는 이러한 여러 가지 내용들을 종합 판단하여 새로운 물질이 충분한 위험이 있다고 판단되어지면 제제를 가할 수 있는 법률적 권한을 가지고 있다. 지난 10여년 동안 EPA는 새로운 물질에 대해 약 10,000종이 넘는 PMN를 보고받았는데, 매년 보고되는 물질의 약 10%가량을 염료가 차지하고 있다. 염료가 인간과 환경에 미치는 악영향을 최소화하기 위하여 국제적인 기구인 ETAD(Ecological and Toxicological Association of the Dyes and Organic Pigments Manufacturers) 1974년 설립되었다. ETAD는 유기 합성 염료와 안료에 관해서 생태학적, 독성학적인 영향에 관해서 분석 조사한다. ETAD에는 유럽, 미국, 일본, 인도 등 15개국의 43개 업체가 가입되어 있다. ETAD의 독성학적 업무의 주요 목적은 염료와 중간체에 의해서 야기되는 인간에 대한 잠재적인 위험에 대해서 판단, 평가하는 것이다.

유럽 경제공동체에서도 이와같은 규제에 관해 등록하고 있으며 Table 1과 같은 항목을 대상으로 한다. 항목 1과 2는 물질의 화학적 구조 혹은 제법, 그리고 외관에 대한 정보들이다. 요구되는 물리화학적 성질들에는 녹는점, 끓는점, 비중, 증기압, 표면장력, 용해도, 가연성 등이 있다.

Table 1. Necessary items for registration of new compounds

1. Identity of the substance
2. Information on the substance
3. Physicochemical properties of the substance
4. Toxicological studies
5. Ecotoxicological studies
6. Possibility of rendering the substance harmless

2. 염료의 화학구조와 발암성

이 장에서는 여러 가지 다양한 형태의 발암성 물질의 화학구조에 기초를 두고 발암성과의 상관관계에 대해 기술한다. 돌연변이성이나 발암성 같은 유전자에 대한 독성(genotoxic)이 있는 화학물질들은 일반적으로 화학반응에 의해 유전인자의 청사진 물질이라 할 수 있는 DNA에 해를 끼치게 된다. 따라서 어떤 화학물질이 유전자에 대해 독성을 나타내기 위해서는 다음의 두 가지 기본 조건을 충족시켜야 한다.

- a) 화학물질이 DNA와 반응하기 위해서는 세포 핵 내에 존재하는 DNA에 도달할 능력이 있어야만 한다.
- b) 화학물질이 화학반응에 의해서 DNA와 결합할 능력이 있어야만 한다.

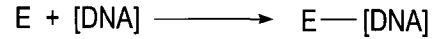
어떤 화학물질이 유전자에 대한 독성을 나타내기 위해서는 먼저 세포내에 존재하는 DNA와 접촉을 해야만 한다. 이러한 접촉을 하기 위해서는 특정화합물이 DNA를 둘러싸고 있는 세포막을 통과할 수 있는 이동능력이 있어야만 하므로 분자의 크기나 용해도 같은 물리적 성질이 결정적인 중요성을 가진다.

일반적으로 분자의 크기가 큰 것보다는 작은 것이 더 쉽게 세포막을 통과할 수 있는 능력이 있다. 약 800 Å 이상이 되면 분자가 너무 커서 세포막을 통과할 수 없으므로 유전자에 대해 독성을 나타내지 않는다. 실제로 이러한 접근 방식은 식품에 사용되는 독성이 없는 염료를 개발하는데 사용되고 있다. 또 다른 하나의 예는, 분자량이 2,000이상인 치환 프탈로시아닌 적외선 흡수제 DNA에 도달하기에는 너무 커서 유전자에 독성이 없는 것으로 나타났다.

용해도에 있어서는 두 가지의 극단적인 경우가 있다. 전혀 용해되지 않거나 또는 용해도가 너무 높은 경우, 화학물질은 일반적으로 유전자

에 독성을 나타내지 않게 된다. 안료의 경우는 원래 유기 용매나 물에 대해 녹지 않는 물질로 정의되어 있다. 대부분의 안료들은 낮은 용해도를 나타내며 입자형태로 존재하므로 세포막을 통과할 수 없으므로 대다수의 안료들은 발암성을 나타내지 않는다. 물에 대한 용해도가 큰 물질들도 또한 유전자에 대해 독성을 나타내지 않는다. 세포막은 소수성을 가지므로 친수성 물질이 이러한 소수성인 세포막을 통과할 능력이 없기 때문이다. 또한 물에 대한 용해도가 큰 물질은 일반적으로 빨리 배설되기 때문에 발암성을 나타내지 않는다. 일반적으로 술폰산(sulfonic acid)기가 도입되면 수용성과 친수성이 증가한다. 카르복시기 또는 수산기는 이온화 되었을 때 친수성을 부여하는 유용한 화학반응기들이다. 이상의 3가지의 반응기들은 수용성 잉크젯 염료에 광범위하게 사용된다.

대부분의 근본적인 발암성 화학물질들은 친전자시약(electrophile, E)이다. 많은 경우 친전자시약은 나이트레니움(nitrenium) 이온(R_2N^+)이거나 카보늄(carbonium) 이온(R_3C^+)들이다. 이러한 이온들은 DNA중에서 전자가 풍부한 탄소, 질소 또는 산소 원자와 같은 위치를 공격해서 공유결합을 형성한다.



이중에서 질소계 친전자시약의 경우, 여기에 속하는 모든 발암성 물질들은 최소한 하나의 질소원자는 가지고 있다. 여러 가지 다양한 형태의 화학물질들이 있지만 아민, 아민 전구체, 그리고 아민 유도체들이 이 계에 속한다. 다른 그룹으로는 방향족 니트로 화합물(5), 방향족 아민(6), 니트로소아민(7), 하이드록시아민(8), 하이드라진(9), 그리고 아미노안트라퀴논(10) 이나 아미노아조벤젠(11) 같은 염료를 들 수 있다. 그림에서 나타낸 모든 물질들은 대표적 발암물질인 나이트레니움 이온(12)을 생성시킨다.

2.1 방향족 아민과 방향족 니트로 화합물

방향족 아민과 방향족 니트로 화합물은 많은 염료나 안료의 중간체로 사용되며, 특히 아조염료의 중간체로서 매우 중요하다. 이 그룹 중에서 가장 강력한 발암성 물질은 화학구조내에 2개 이상의 방향족환을 가지고 있으며 1차 아미노기(-NH₂) 또는 메틸아미노기(-NHMe, -NMe₂)를 가지고 있다. 방향족 니트로 화합물의 경우 아미노기나 하이드록시아미노기 같이 환원된 물질들이 발암성을 나타낸다. 그 외 대표적인 발암성 물질로는 2-나프틸아민(1)과 벤지딘(2) 등이 있다.

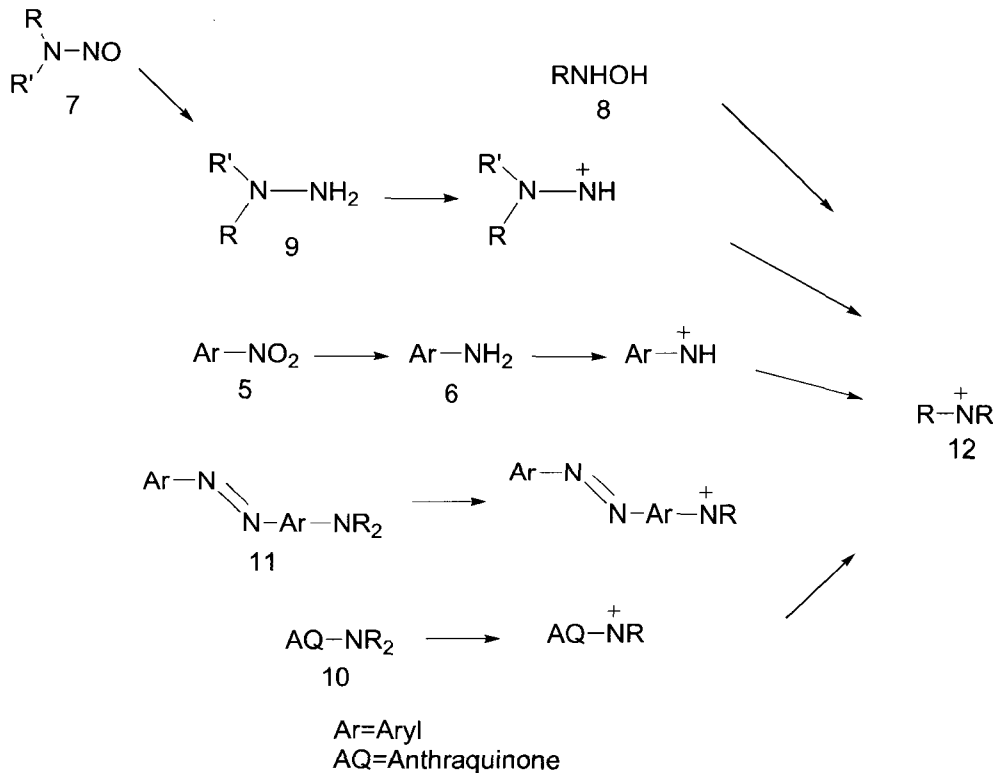


Fig. 2. Formation of carcinogenic nitrenium ion.

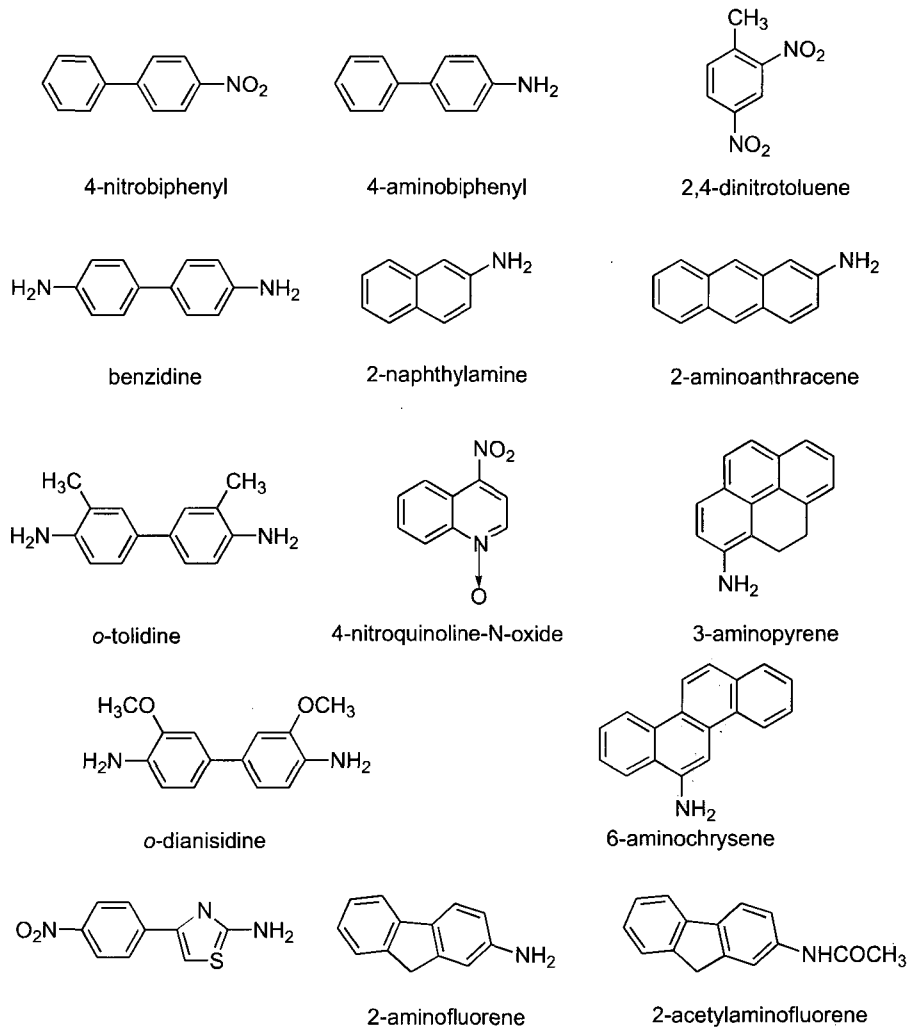


Fig. 3. carcinogenic aromatic amines and aromatic nitro compounds.

아닐린과 aniline hydrochloride의 경우는 에임즈(Ames) 테스트에서는 돌연변이성을 나타내지 않는다. 그러나 *o*-톨루이딘과 같이 방향족 아민의 *ortho* 위치에 메틸기를 도입시키면 발암성이 증가한다고 알려져 있다. 아닐린에 메틸 또는 메

톡시기를 도입한 대부분의 화합물들은 돌연변이성이나 발암성을 나타내는 반면, *m*-톨루이딘은 발암성평가에서 발암성이 거의 없거나 아주 미약한 것으로 나타났다.

한 개의 니트로기가 도입된 아닐린의 경우도 에임즈 테스트에서 거의 독성을 나타내지 않는다. 4-니트로아닐린에 관해서는 연구자에 따라 상반되는 결과를 발표하기도 하였다. 그러나 2,4-디니트로아닐린은 에임즈 테스트에서 확실한 돌연변이성을 보여주었다. 이것은 니트로기가 아미노기로 환원되고, 그 다음 arylnitrenium ion으로 변환되기 때문이다.



Fig. 4. *o*-toluidine(carcinogenic) and *m*-toluidine(non-carcinogenic).

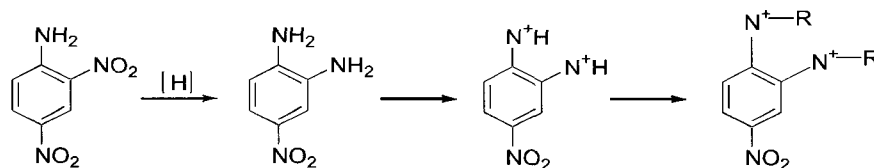
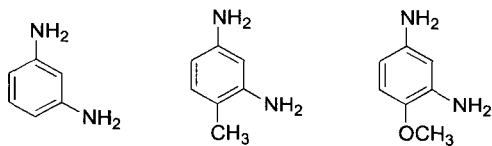


Fig. 5. Transformation mechanism of 2,4-dinitroaniline to arylnitrenium ion.

카르복시기나 술폰산기를 가지는 아닐린은 대체로 독성이 없다고 알려져 있다. 술폰산기에 의한 용해도의 증가로 인해 아닐린 유도체가 쉽게 인체에 흡수되며 너무 용해도가 좋아서 세포막이나 염색체를 통과할 능력이 없기 때문이다. 벤젠계의 1차 diamine은 아조염료의 합성에 있어서 커플러로 많이 사용된다. 이 중에서 가장 많이 사용되는 것은 *m*-phenylenediamine, 2,4-diaminotoluene, 2,4-diaminoanisole 등이다. 이 물질들은 모두 에임즈 테스트에서 돌연변이성을 나타낸다. 2,4-diaminotoluene은 *m*-phenylenediamine 보다 강한 독성을 나타낸다.



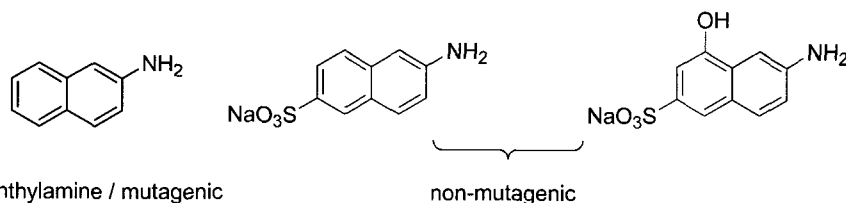
m-phenylenediamine 2,4-diaminotoluene 2,4-diaminoanisole
Fig. 6. Structures of carcinogenic couplers.

m-phenylenediamine의 독성을 낮추거나 없애기 위해서는 아미노기의 *ortho* 위치에 입체장애를 줄 수 있는 치환기를 도입시킨다. 예를 들어, 2,4-diamino-*n*-butoxybenzene이나 2,4-diamino-phenoxyethanol은 입체장애에 의해 돌연변이성을 나타내지 않는다.



2,4-diamino-*n*-butoxy benzene 2,4-diaminophenoxyethanol
Fig. 7. Structures of 2,4-diamino-*n*-butoxybenzene(non-carcinogenic) and 2,4-diaminophenoxyethanol(carcinogenic).

나프탈렌 유도체들도 아조염료의 합성에 있어 널리 쓰이는 것들 중의 하나이다. 이 중에서 발암성을 나타내는 대표적인 것이 2-나프틸아민이다. 그러나 술폰산기가 도입된 아미노나프탈렌의 유도체들은 독성을 나타내지 않는다.

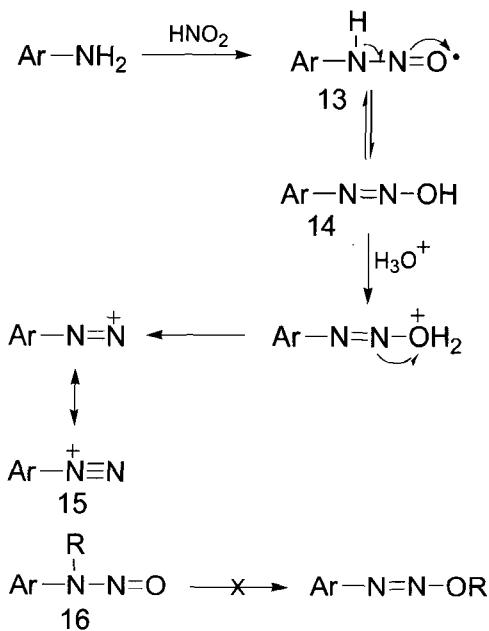


2-naphthylamine / mutagenic non-mutagenic
Fig. 8. Removal of mutagenicity by adding functional group.

2.2 Nitrosoamines

모든 아조 염료들은 방향족 1차 아민의 디아조화 후 전자가 풍부한 수산기나 아미노 화합물과의 커플링(coupling) 반응에 의해서 제조된다. 그림에 나타난 바와 같이, 디아조화 공정의 첫 번째 단계에서는 N-nitroso(13)가 형성되며 이것은 재빨리 diazohydroxide(14)가 된다.

Diazohydroxide가 양성자화 된 후 물분자가 제거되면 diazonium 화합물(15)이 생성된다. 2차 아민으로부터 생성된 nitrosoamines(16)은 이러한 재배열을 하지 못한다.



R=Alkyl or aryl

Fig. 9. Mechanism of diazotization.

거의 모든 nitrosoamines은 발암성을 나타낸다. 그 중에서 단지 몇몇의 예외만이 알려져 있는데, R과 R'가 alkyl기가 아니거나 또는 완전히 치환된 알킬인 경우가 그것이다.

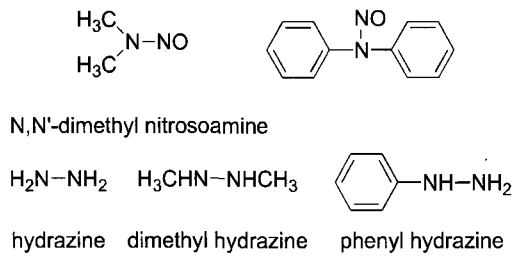


Fig. 10. Nitrosoamine derivatives.

2.3 아조염료

아조염료는 상업적으로 중요한 위치를 차지하고 있으며 앞에서 설명한 방향족 아민 및 방향족 니트로 화합물과의 관계 때문에 많이 연구되어 왔다. 아조염료는 방향족 아민 화합물로부터 제조되며 분해되어서도 아미노기로 된다. 아조염료의 발암성은 Butter yellow에서처럼 염료 그 자체에서 발생하기도 하고, 또는 아조그룹의 환원개열(reductive cleavage)에 의해 생성된 아미노기

때문에 발생하기도 한다.

Butter yellow(17)에 관해서는 광범위하게 연구가 진행되어 왔는데, 일반적인 반응 메커니즘은 Figure 11과 같다. N-hydroxylation 반응이 발암성을 나타내는 반응 결정단계로 보여진다. 화합물 18-21처럼 Butter yellow와 관계가 있는 염료들도 또한 발암성을 나타낸다. 구조내의 1차 아미노기와 메틸아미노기가 발암물질을 만들기 때문이다. 이러한 염료들의 독성을 줄이는 한 가지 방법은 염료 22에서처럼, piperidino같은 cycloalkyl 기를 도입하는 것이다.

아조벤젠(azobenzene)의 경우에도 독성이 관찰되었다. 그러나 아조벤젠의 하이드록시 유도체에 관해서는 안전하다는 것이 확인되었다. 그 예로써, C. I. Solvent Yellow 7, C. I. Solvent Orange 1, 그리고 C. I. Acid Orange 6 등은 유전자에 대해서 독성을 나타내지 않는다. 이것은 하이드록시기를 가지는 화합물이 쉽게 배설되어 염료의

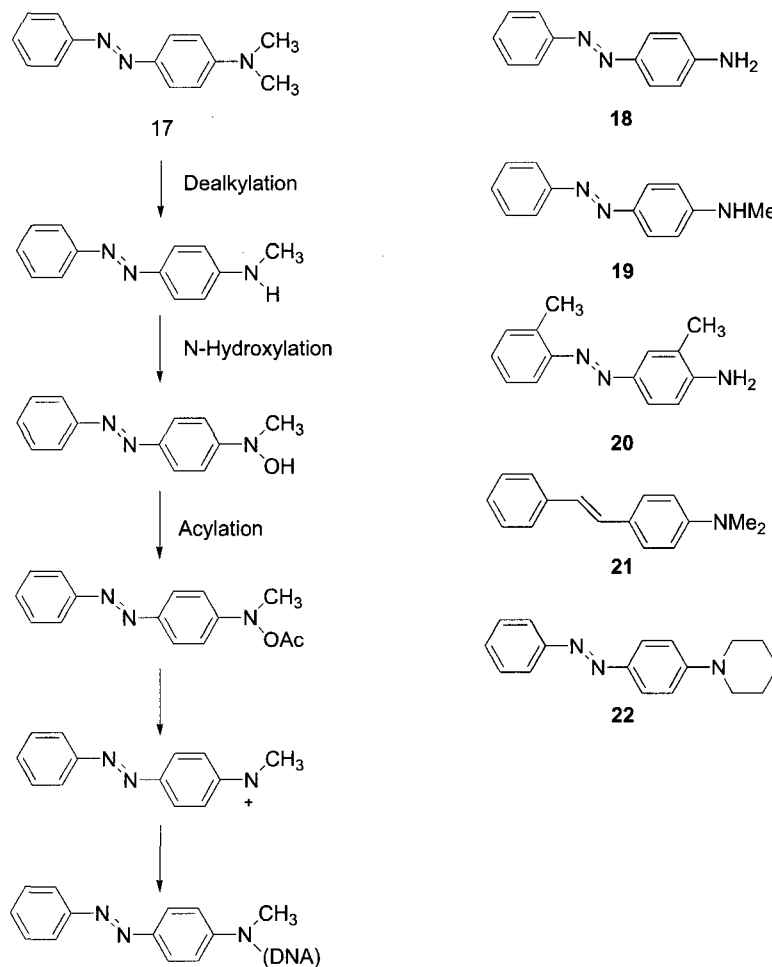


Fig. 11. Butter Yellow and its derivatives.

해독에 기여한 것으로 보인다. C. I. Acid Orange 6의 술폰산기도 독성의 제거에 기여를 한다.

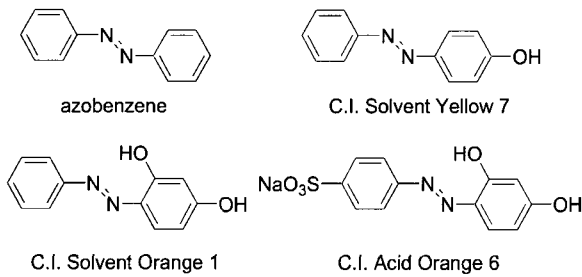


Fig. 12. Azobenzene and its derivatives having hydroxy group.

아조벤젠의 니트로 유도체들도 강력한 돌연변이성을 나타낸다. 그 예가 4-니트로아조벤젠, 3-메톡시-4-니트로아조벤젠, 그리고 염소화된 아조벤젠 등이다.

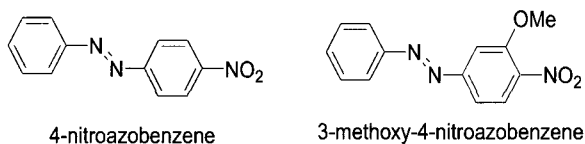


Fig. 13. Azobenzene derivatives having nitro group.

아미노아조벤젠(aminoazobenzene)은 아조벤젠 유도체들 가운데 유전독성에 관해서 가장 많이 연구되고 평가된 것 중 하나이고 많은 물질들이 독성을 나타내며 가장 대표적인 것이 4-아미노아조벤젠이다. 또한 아미노아조벤젠에 메틸기이나 메톡시기가 치환된 유도체들도 유전독성을 나타낸다. 그 예로서 *o*-aminoazotoluene이 있다.

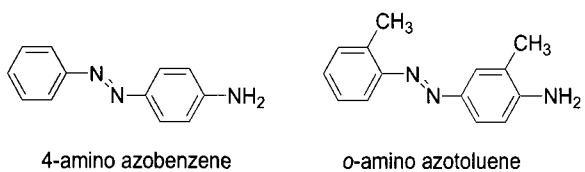
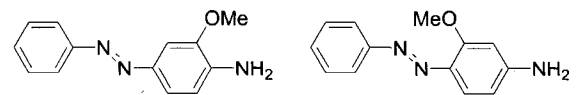


Fig. 14. Azobenzene derivatives having amine group.

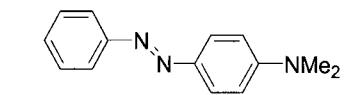
아미노아조벤젠 유도체에 있어서 메톡시기의 치환위치가 발암성에 영향을 끼친다. 예를 들어, 3-메톡시-4-아미노아조벤젠은 강력한 발암성 물질인 반면, 2-메톡시-4-아미노아조벤젠은 그렇지 않다. 이러한 결과는 메톡시기가 아미노아조벤젠의 *ortho* 위치에 치환되었을 때가 *meta* 위치에서보다 더 잘 안정화된다는 것을 나타낸다.



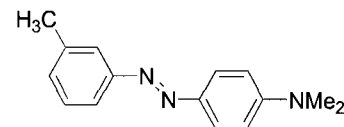
3-methoxy-4-amino azobenzene 2-methoxy-4-amino azobenzene

Fig. 15. Structures of 3-methoxy-4-amino azobenzene and 2-methoxy-4-amino azobenzene.

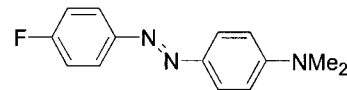
아미노아조벤젠의 아미노 유도체도 유전독성을 나타낸다. C. I. Basic Orange 2, 1,3-diamino-4-(4-sulfophenylazo)benzene, 2,4-diamino-5-(4-sulphophenylazo)toluene 등이 그 예이다. 이러한 물질들의 돌연변이성은 환원 분해되었을 때 1,2,4-트리아미노벤젠이나 2,4,5-트리아미노톨루엔이 형성되기 때문이다.



C.I. Solvent Yellow 2



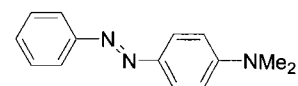
3'-methyl-4-dimethyl amino azo benzene



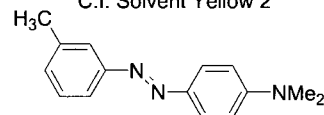
4'-fluoro-4-dimethyl amino azobenzene

Fig. 16. Derivatives of aminoazobenzene.

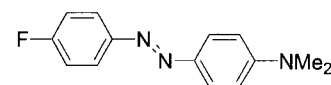
Monoazo 화합물들 가운데 발암성을 나타내는 다른 물질로는 C. I. Solvent Yellow 2가 있다. 이들의 유도체인 3'-메틸-4-디메틸아미노아조벤젠이나 4'-플루오로-4-디메틸아미노아조벤젠도 또한 발암성 물질이다.



C.I. Solvent Yellow 2



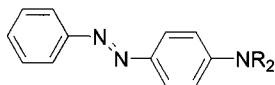
3'-methyl-4-dimethyl amino azo benzene



4'-fluoro-4-dimethyl amino azobenzene

Fig. 17. C. I. Solvent Yellow 2 and its derivatives.

N,N'-디알킬-4-아미노아조벤젠의 경우 도입된 알킬기의 크기가 커짐에 따라 유전독성이 감소하게 된다. 예를 들어, C. I. Solvent Yellow 56 (*N,N'*-diethyl-4-phenylazoaniline), *N,N'*-(di-*n*-propyl)-4-phenylazoaniline, *N,N'*-(di-*n*-butyl)-4-phenylazoaniline 등은 발암성을 나타내지 않는다. *N,N'*-디메틸-4-아미노아조벤젠의 경우에도 *N*-메틸기 대신에 비교적 입체장애가 큰 하이드록시에틸기나 벤질기를 치환시킴으로써 발암성을 없애는 효과를 얻을 수 있다. 도입된 입체장애가 큰 치환기가 아미노기의 oxidative metabolism을 방해하기 때문이다.

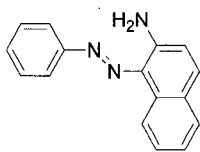


R = CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₃, CH₂CH₂CH₂CH₃

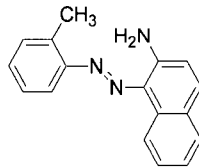
N,N'-substituted-4-amino azobenzene

Fig. 18. Structures of *N,N'*-dialkyl-4-aminoazobenzene.

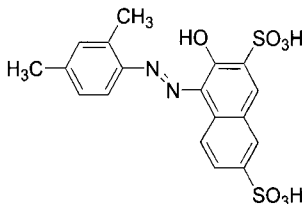
2-하이드록시나프탈렌을 기본구조로 하는 아조 염료들은 그 중간체로써 유전독성이 있는 방향족 아민들이 많이 사용되기 때문에 염료 자체도



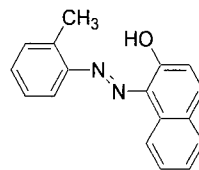
C.I. Solvent Yellow 5



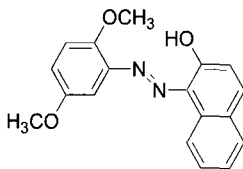
C.I. Solvent Yellow 6



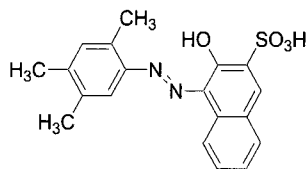
C.I. Direct Red 26



C.I. Solvent Orange 2



C.I. Solvent Red 80

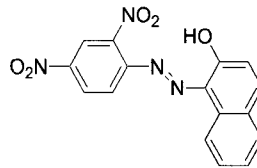


C.I. Food Red 6

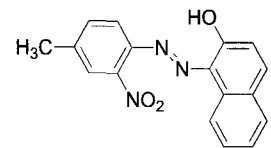
Fig. 19. Dyes based on 2-hydroxynaphthalene and 2-naphthylamine.

유전독성을 나타낸다. 이러한 형태의 염료로는 C. I. Acid Red 26, C. I. Solvent Orange 2, C. I. Food Red 5, C. I. Solvent Red 80, C. I. Food Red 6 등이 있다. 그러나 C. I. Solvent Yellow 5 나 C. I. Solvent Yellow 6 처럼 2-나프틸아민에 기초를 둔 염료들은 발암성을 나타내지 않는다.

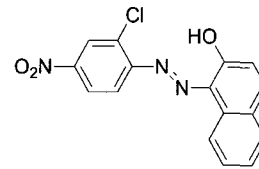
나프탈렌계 아조염료 가운데 가장 독성이 강한 것은 니트로기를 포함하는 것들이다. C. I. Pigment Orange 5, C. I. Pigment Red 3, C. I. Pigment Red 23 등이 그 예이다.



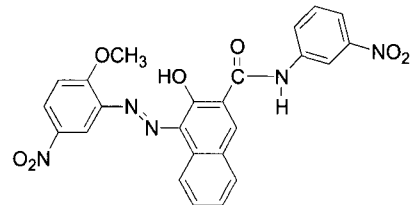
C.I. Pigment Orange 5



C.I. Pigment Red 3



C.I. Pigment Red 4



C.I. Pigment Red 23

Fig. 20. Naphthalene azo dyes having nitro group.

2.4 Polyazo 염료

아조염료의 경우에는 주로 아조기의 환원분해에 의해 발암성 아민을 만들어내기 때문에 유전독성을 나타낸다. Polyazo 염료의 경우도 마찬가지로 C. I. Direct Black 38 이 대표적이다.

이 염료내의 3개의 아조기의 환원분해에 의해서 4개의 중간체가 만들어지는데, 그중에서 대표적인 발암물질인 벤지딘과 돌연변이성 물질인 1,2,4-트리아미노벤젠이 생성된다.

이러한 형태의 수용성 polyazo 염료는 잉크젯 분야에 많이 사용되며 잉크로 사용될 경우 독성이 없다는 것이 반드시 확인되어야 한다. 이를 위한 하나의 방법으로는 사용되는 염료의 환원

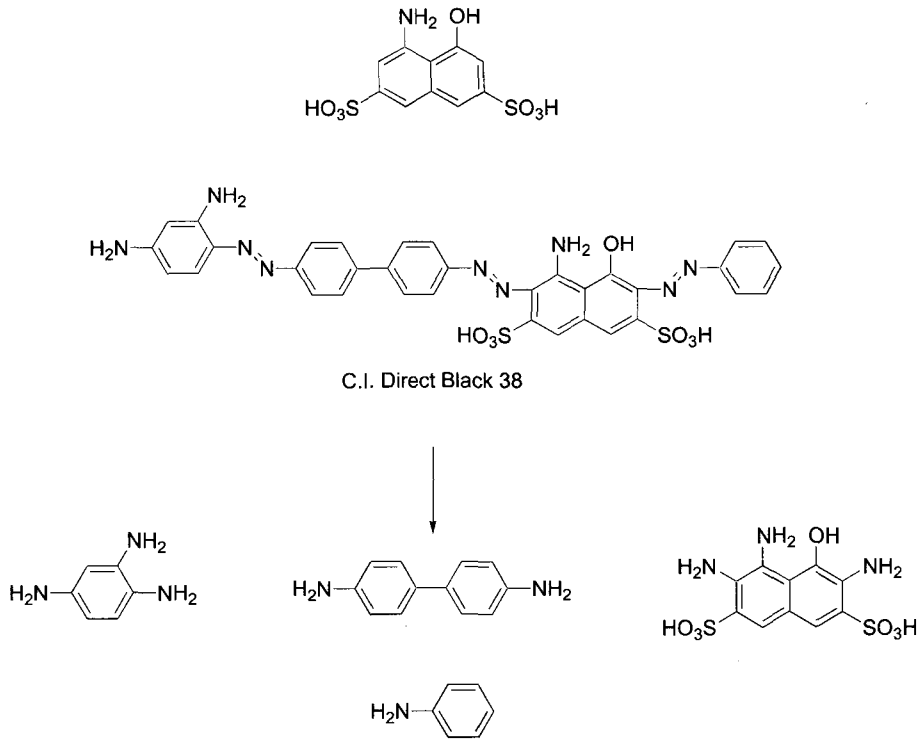


Fig. 21. Reductive cleavage of C. I. Direct Black 38.

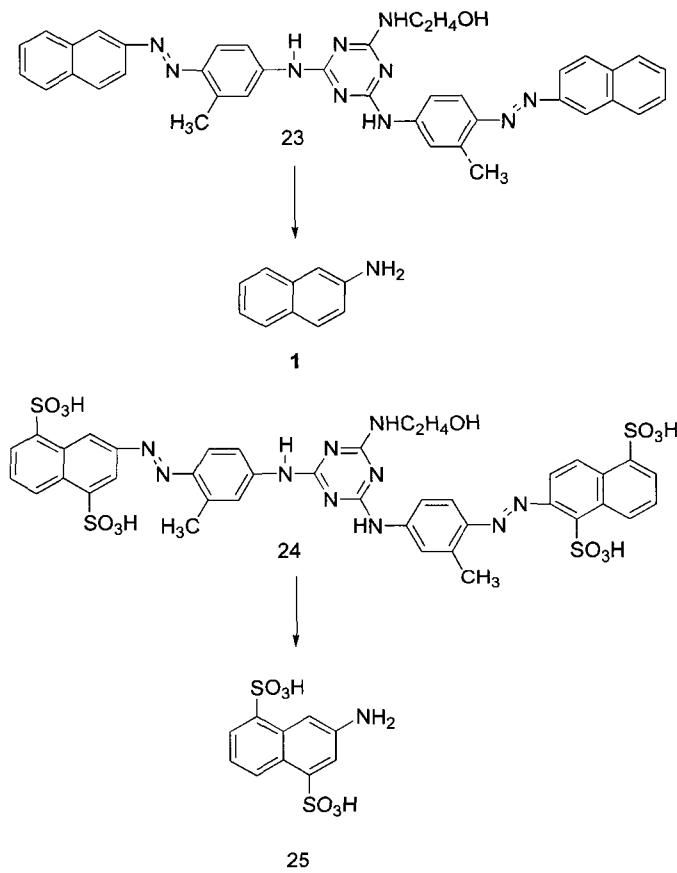


Fig. 22. Reductive cleavage of C. I. Direct Yellow 86 and its derivatives.

분해종이 수용성인지를 확인하는 것이다. 왜냐하면 수용성 화합물은 일반적으로 발암성을 나타내지 못하기 때문이다. 심지어 가장 강력한 발암성 물질도 수용성으로 만들어 주었을 때 전혀 해가 없는 물질로 변하게 된다. 잉크젯 염료인 C. I. Direct Yellow 86의 유도체(23)의 경우 분자구조 내에 수용성기인 술폰산기가 없을 때는 아조 그룹의 환원개열에 의해 강력한 발암성 물질인 2-나프틸아민(1)을 만들어 내게 되어 염료 자체가 잠재적으로 발암성 물질이 된다. 이와는 반대로 수용성기를 가지고 있는 C. I. Direct Yellow 86(24)은 발암성을 나타내지 않는다. 왜냐하면, 이 염료의 환원 물질인 2-naphthylamine disulfonic acid(25)가 결과적으로 수용성이고 해가 없기 때문이다.

2.5 벤지딘계 염료

벤지딘과 그 유도체는 섬유산업에 있어서 면 섬유의 염색을 위한 아조 직접염료의 중간체로

서 오랫동안 사용되어 왔으나 불행하게도 벤지딘은 방광이나 신장에 암을 유발한다는 것이 밝혀졌다. 벤지딘 유도체인, 3,3'-디클로로벤지딘, *o*-디아니시딘, *o*-톨리딘도 염료의 제조에 널리 사용되었으나 에임즈 테스트에서 유전독성이 있다는 것이 밝혀졌으며 이들 유도체인 4,4'-thiodianiline, 4,4'-oxydianiline, 4,4'-methylenedianiline dihydrochloride, 4,4'-methylenebis-(2-chloroaniline), 4,4'-methylenebis-(2-methylaniline) 등도 유전독성이 있음이 알려졌다.

또한, 이러한 중간체를 이용하여 합성한 많은 직접염료들 C.I. Direct Red 2, C. I. Direct Blue 15, C. I. Direct Blue 14, C. I. Direct Red 28, C. I. Direct Blue 53, C. I. Direct Blue 6, C. I. Direct Red 39, C. I. Direct Blue 8, C. I. Direct Blue 10, C. I. Direct Red 46 등도 유전독성을 나타내었다.

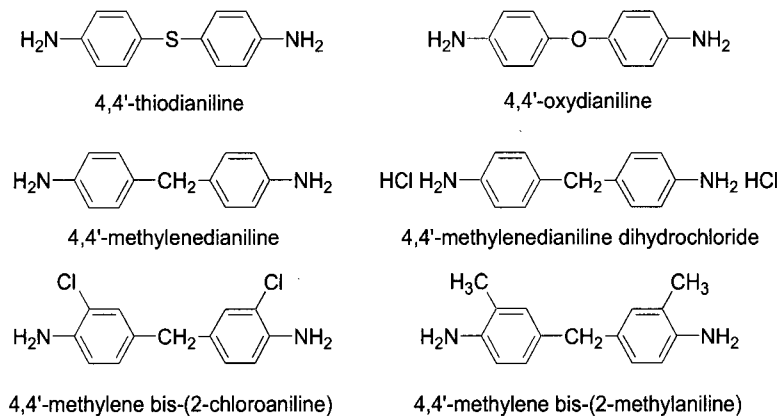
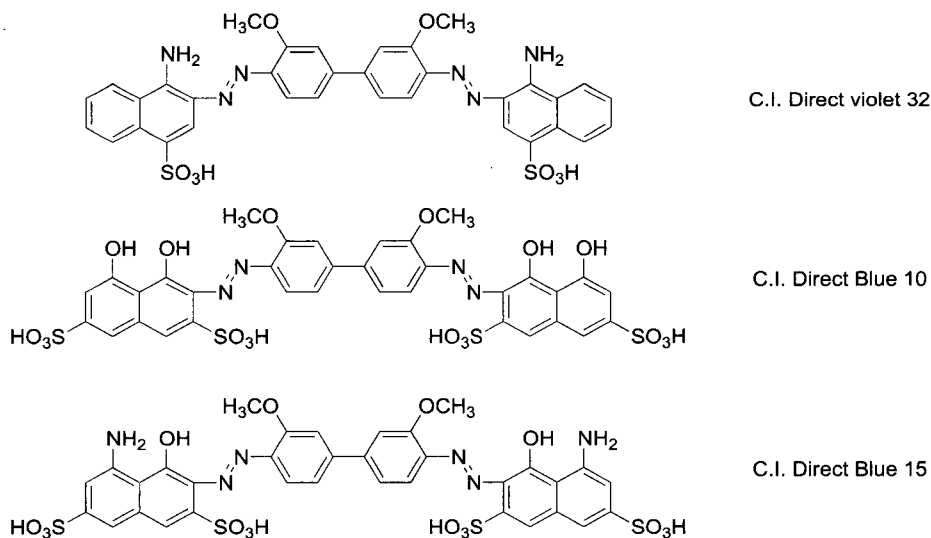
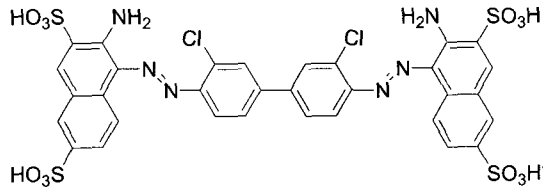
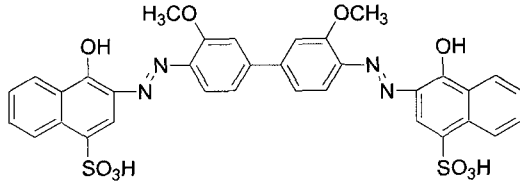


Fig. 23. Carcinogenic benzidine derivatives.

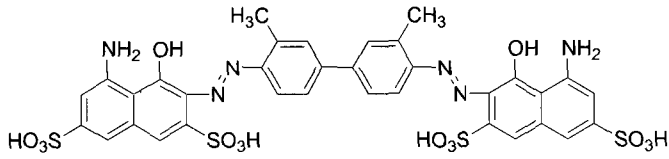




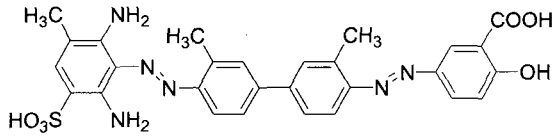
C.I. Direct Red 46



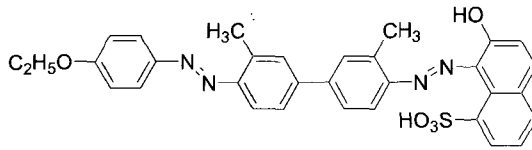
C.I. Direct Blue 8



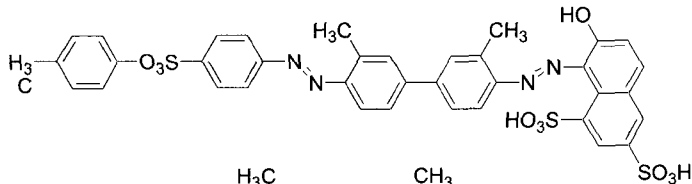
C.I. Direct Blue 14



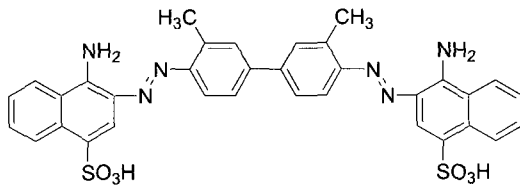
C.I. Direct Orange 6



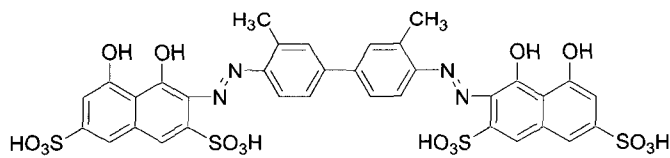
C.I. Direct Red 39



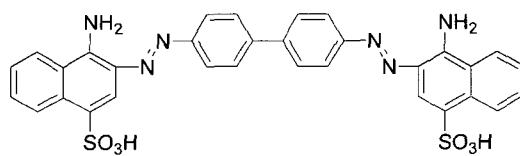
C.I. Acid Red 114



C.I. Direct Red 2



C.I. Direct Blue 25



C.I. Direct Red 28

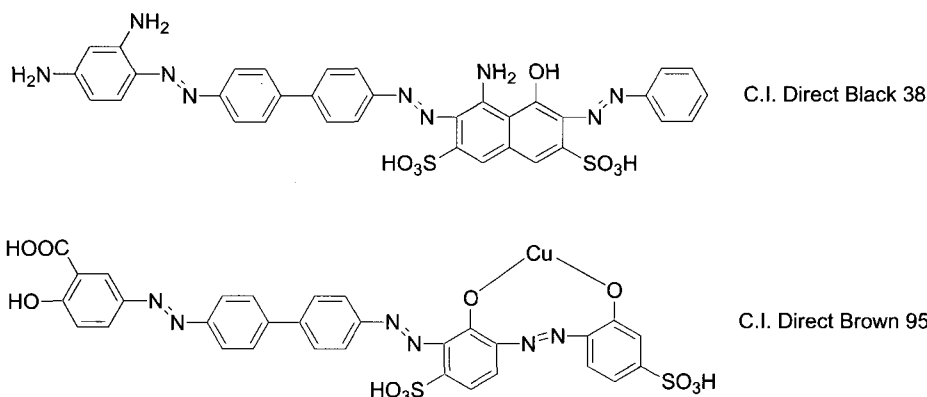


Fig. 24. Structures of carcinogenic dyes from benzidine and its derivatives.

2.6 Anthraquinone 염료

안트라퀴논 염료는 아조 염료에 비해서 비교적 많이 연구되지는 않았으나 염료의 구조와 독성간의 관계는 아조 염료와 유사한 경향을 나타낸다. 따라서 분자구조내에 하나 또는 그 이상의 1차 아미노기나 메틸아미노기를 가지는 안트라퀴논 염료들은 돌연변이성을 나타낸다. 그 하나의 예가 C. I. Disperse Violet 1(26)이다.

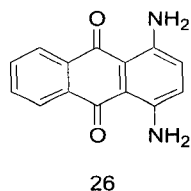


Fig. 25. Carcinogenic Anthraquinone dye, C. I. Disperse Violet 1.

참고문헌

1. IARC, *monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans; Some aromatic azo compounds*, Vol. 8, International Agency for research on cancer, Lyon, France, 1975.
2. G. Fare, Rat skin carcinogenesis by topical application of some azo dyes, *Cancer Res.*, 26, 2406(1966).
3. H. S. Freeman, D. Hinks, J. Essancy, "Genotoxicity of azo dyes: bases and implications", In: A. T. Peters, H. S. Freeman, editors. "Advances in color chemistry series, Vol. 4, physico-chemical principles of color chemistry", Blackie Academic and Professional, London, pp.254-292, 1996.
4. OSHA, "Carcinogens: occupational health and safety standards", US Federal Register 39, pp.3756-3797, 1974.
5. Fishbein, In: D. Hutzinger, editor, "The handbook of environmental chemistry", New-York, Springer-Verlag, Vol. 3, pp.1-40, 1984.
6. T. Matsushima, T. Sugimura, N. Nagao, T. Yahagi, A. Shirai, and M. Sawamura, "Factors modulating mutagenicity in microbial tests", (in: K.H. Norpoth, R.C. Garner (Eds.)), pp. 273-285, Springer, Berlin, 1980.
7. M.D. Waters, J.W. Allen, L.D. Claxton, N.E. Garrett, S.L. Huang, M.M. Moore, Y. Sharief, and G.H. Strauss, "Evaluation of genotoxic defects in human populations", (in: F.J. de Serres, R.W. Pero (Eds.)), pp. 53-87, Plenum Press, NY, 1984.
8. M.D. Waters, S. Nesnow, J.L. Huisinigh, S.S. Sandhu, and L.D. Claxton, "Application of Short-Term Bioassays in the Fractionation and Analysis of Complex Environmental Mixtures", p.588, Plenum Press, NY, 1979.
9. L.D. Claxton, V.S. Houk, and S.E. George, "Integration of complex mixture toxicity and microbiological analyses for environmental remediation research", (in: F.J. de Serres, A.D. Bloom (Eds.)), pp.87-122, CRC Press, Boca Raton, 1996.
10. A. T. Peters and H. S. Freeman, "Colour Chemistry; The Design and Synthesis of Organic Dyes and Pigments", Elsevier Applied Science, 1991.

11. D. R. Waring and G. Hallas, "*The Chemistry and Application of Dyes*", Plenum Press, 1990.
12. T. L. Vigo, "*Textile Processing and Properties; Preparation, Dyeing, Finishing and Performance*", Elsevier, 1994.
13. U. S. Environmental Protection Agency, "*Manual; Best Management Practices for Pollution Prevention in the Textile Industry*", 1996.
14. J. Shore, "*Colorants and Auxiliaries*", Society of Dyers and Colourists, 1990.