

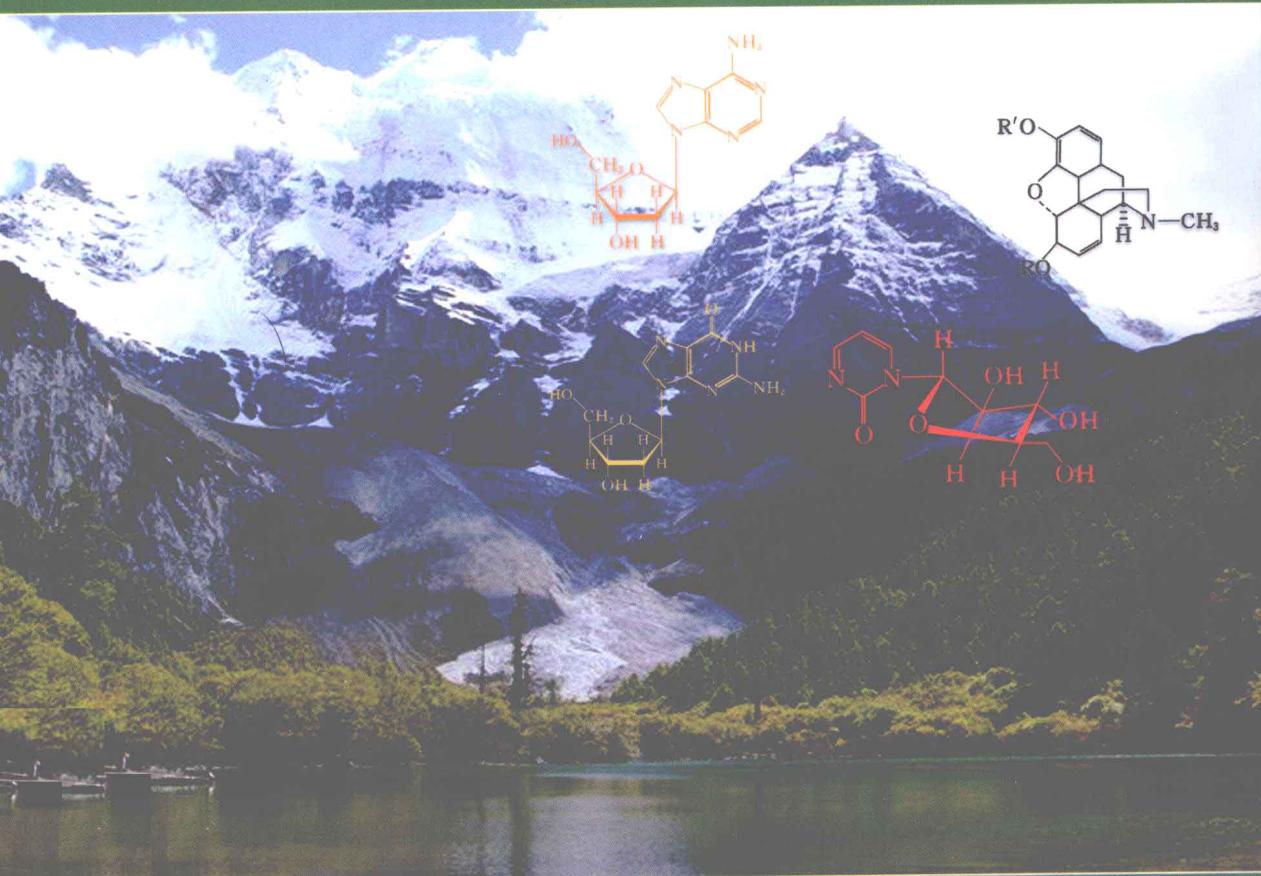


普通高等教育“十一五”国家级规划教材
全国普通高等院校工科化学规划精品教材

绿色化学

Green Chemistry

● 主编 贡长生 张 龙



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

绿 色 化 学

主 编:贡长生 张 龙
副主编:姜 恒 李再峰 代 斌
参 编:徐 军 李忠铭 杨建新

华中科技大学出版社
中国·武汉

图书在版编目(CIP)数据

绿色化学/贡长生 张 龙 主编. —武汉:华中科技大学出版社,2008年6月
ISBN 978-7-5609-4408-1

I. 绿… II. ①贡… ②张… III. 化学工业-无污染技术-高等学校-教材
IV. X78

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 044392 号

绿色化学

贡长生 张 龙 主编

责任编辑:胡 芬

封面设计:刘 卉

责任校对:张 梁

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)87557437

录 排:星明图文制作有限责任公司

印 刷:华中科技大学印刷厂

开本:710mm×1000mm 1/16 印张:20.75 字数:388 000

版次:2008 年 6 月第 1 版 印次:2008 年 6 月第 1 次印刷 定价:32.00 元

ISBN 978-7-5609-4408-1/X · 14

(本书若有印装质量问题,请向出版社发行部调换)

全国普通高等院校工科化学规划精品教材

编 委 会

主任

- 吴元欣 武汉工程大学校长,化学工程与工艺专业教学指导分委员会委员
孙兆林 辽宁石油化工大学校长,化学类专业教学指导分委员会委员
郑旭煦 重庆工商大学副校长,制药工程专业教学指导分委员会委员

副主任

- 程功臻 武汉大学教授,化学类专业教学指导分委员会委员
代 斌 石河子大学教授,化学类专业教学指导分委员会委员
刁国旺 扬州大学教授,化学基础课程教学指导分委员会委员
樊 君 西北大学教授,制药工程专业教学指导分委员会委员
马万勇 山东轻工业学院教授,化学基础课程教学指导分委员会委员
杨亚江 华中科技大学教授,化学工程与工艺专业教学指导分委员会委员
张 琦 武汉工程大学教授,制药工程专业教学指导分委员会委员

编 委(按姓氏拼音排序)

- | | | | |
|-----|---------|-----|----------|
| 蔡定建 | 江西理工大学 | 聂长明 | 南华大学 |
| 车振明 | 西华大学 | 庞素娟 | 海南大学 |
| 丁一刚 | 武汉工程大学 | 邱凤仙 | 江苏大学 |
| 傅 敏 | 重庆工商大学 | 宋欣荣 | 湖南工程学院 |
| 贡长生 | 武汉工程大学 | 王金华 | 湖北工业大学 |
| 郭书好 | 暨南大学 | 许培援 | 郑州轻工业学院 |
| 胡立新 | 湖北工业大学 | 姚国胜 | 常州工学院 |
| 李炳奇 | 石河子大学 | 易 兵 | 湖南工程学院 |
| 李东风 | 长春工业大学 | 尹建军 | 兰州理工大学 |
| 李 华 | 郑州大学 | 张光华 | 陕西科技大学 |
| 李宪臻 | 大连轻工业学院 | 张金生 | 辽宁石油化工大学 |
| 李再峰 | 青岛科技大学 | 张 龙 | 长春工业大学 |
| 李忠铭 | 江汉大学 | 郑燕升 | 广西工学院 |
| 林树坤 | 福州大学 | 钟国清 | 西南科技大学 |
| 刘 彬 | 黄石理工学院 | 周梅村 | 昆明理工大学 |
| 刘志国 | 武汉工业学院 | 周仕学 | 山东科技大学 |

内 容 提 要

绿色化学是 20 世纪 90 年代出现的具有重大社会需求和明确科学目标的新兴交叉学科，是当今国际化学化工科学的研究的前沿和发展的重要领域。本书以绿色化学原理为主线，系统地介绍了具有先进性、实用性和前瞻性的绿色化学技术及其在现代化学工业中的应用，全面地论述了实践绿色化学原理、发展循环经济和构建生态工业园的若干重大关联问题，充分体现了绿色化学的内涵和外延，展示了绿色化学化工的辉煌前景。本书共分 11 章，内容包括绿色化学的兴起和发展、绿色化学原理、绿色无机合成、绿色有机合成、高分子材料的绿色合成技术、精细化工的绿色化、化学工艺过程的绿色化、能源工业的绿色化、过程强化技术集成、绿色化学化工过程的评估，以及循环经济和生态工业园等。

本书可作为化学化工类专业及相关专业大学本科生教材，也可作为研究生选修教材。同时，还可以供从事科学研究与开发、化工生产和企业管理的科技人员参考。

前　　言

绿色化学是当今国际化学学科研究的前沿,它吸收了当代化学、化工、物理、生物、材料、环境和信息等学科的最新理论成果和技术,是具有重大社会需求和明确科学目标的新兴交叉学科。

近10年来,绿色化学和技术已成为各国政府、学术界及企业界关注的热点。政府的直接参与、产学研的密切结合、国际学术交流与合作促进了绿色化学的蓬勃发展。随着绿色化学研究的日益深入,国内外的一些高校纷纷开设了“绿色化学”课程,宣传和普及绿色化学教育。《绿色化学》一书是根据教育部“十一五”教材规划发展的要求编写的,其目的是配合高等教育改革和发展的需要,提高学生的综合素质,拓展其专业知识视野,帮助其优化自身知识结构,认识绿色化学在人类社会发展进程中所起的重大作用,从而促进我国绿色化学化工的深入发展。

本书共分11章。第1章简要叙述绿色化学产生和发展的时代背景及绿色化学的内涵和特点。第2章论述绿色化学的12条基本原则。第3章和第4章分别介绍在无机合成和有机合成中应用的具有先进性、实用性、前瞻性的绿色化学化工技术。第5章介绍高分子材料合成的绿色化技术。第6章重点介绍制药工业、农药工业和工业助剂等的绿色合成化学。第7章以典型产品的绿色工艺为例,介绍化学工艺过程的绿色化和绿色工程概念。第8章论述洁净煤燃烧技术和生物质能源等的研究与开发利用,以及可再生能源与可持续发展的关系。第9章叙述过程强化技术集成在绿色化学化工中的应用。第10章根据绿色化学评估的基本准则,重点论述化学化工过程“绿色化”的评价指标及其应用。第11章介绍循环经济和生态工业园。总之,全书以绿色化学原理为主线,突出理论创新、知识创新和技术创新。同时,突破一般绿色化学教材体系的框框,在教材中编写了过程强化技术集成、绿色化学化工过程的评估及循环经济和生态工业园等内容,充分体现绿色化学的内涵和外延,展示绿色化学化工的辉煌发展前景。因此,本书既适应国情,又跟踪时代,既注重创新和发展,又体现理论联系实际的要求,具有较强的前瞻性和实用性。

本书由贡长生、张龙担任主编,由姜恒、李再峰、代斌担任副主编。本书编写工作的分工如下:第1、10章由贡长生(武汉工程大学),第2章由徐军(郑州大学),第3、4章由张龙(长春工业大学),第5章由李再峰(青岛科技大学),第6章由杨建新(海南大学),第7章由李忠铭(江汉大学),第8、11章由代斌(石河子大学),第9章由姜恒(辽宁石油化工大学)编写。全书由贡长生、张龙统一修改定稿。

在编写过程中,得到了武汉工程大学、长春工业大学、石河子大学、辽宁石油化

工大学、青岛科技大学、郑州大学、江汉大学、海南大学等单位的大力支持,还得到华中科技大学出版社的热情帮助,特致以诚挚的谢意!

由于绿色化学是一个新兴、多学科交叉的研究领域,涉及的学科知识面广,加之编著者水平有限,书中疏漏或不妥之处在所难免,敬请广大读者批评指正。同时,对书中所引用文献资料的中外作者表示衷心的感谢!

编著者

2008年1月18日

目 录

第1章 绪论	(1)
1.1 绿色化学的兴起与发展	(1)
1.1.1 生态环境的危机呼唤绿色化学	(1)
1.1.2 环境保护的宣传和法规推动绿色化学	(1)
1.1.3 化学工业的发展催发绿色化学	(2)
1.1.4 可持续发展促进绿色化学	(3)
1.1.5 绿色化学和技术成为各国政府和学术界关注的热点	(4)
1.2 绿色化学的研究内容和特点	(6)
1.2.1 绿色化学的含义	(6)
1.2.2 绿色化学的研究内容	(6)
1.2.3 绿色化学的特点	(6)
1.3 绿色化学在国内外的发展概况	(7)
1.3.1 绿色化学在国外的发展概况	(7)
1.3.2 我国十分重视绿色化学的研究工作	(13)
1.4 绿色化学是我国化学工业可持续发展的必由之路	(14)
1.4.1 绿色化学所引发的产业革命	(14)
1.4.2 绿色化学是我国化学工业可持续发展的优选模式	(16)
1.4.3 发展对策	(17)
复习思考题	(19)
参考文献	(19)
第2章 绿色化学原理	(22)
2.1 防止污染优于污染治理	(23)
2.1.1 末端治理与污染防治	(23)
2.1.2 污防治的措施	(24)
2.2 原子经济性	(25)
2.2.1 原子经济性的概念	(25)
2.2.2 反应的原子经济性	(25)
2.3 绿色化学合成	(27)
2.3.1 无毒、无害原料	(27)
2.3.2 改变合成路径	(27)
2.3.3 绿色化学合成	(29)

2.4 设计安全化学品	(29)
2.4.1 安全化学品的含义	(29)
2.4.2 设计安全化学品的一般原则	(30)
2.4.3 设计安全化学品的方法	(31)
2.5 采用安全的溶剂和助剂	(32)
2.5.1 常规有机溶剂的环境危害	(32)
2.5.2 水	(32)
2.5.3 二氧化碳	(33)
2.5.4 离子液体	(33)
2.5.5 固定化溶剂	(34)
2.5.6 无溶剂系统	(34)
2.6 合理使用和节省能源	(34)
2.6.1 化学工业中的能源使用	(34)
2.6.2 新的能源利用技术	(35)
2.6.3 优化反应条件	(35)
2.7 利用可再生资源合成化学品	(36)
2.7.1 可再生资源与不可再生资源	(36)
2.7.2 利用可再生资源合成化学品	(36)
2.8 减少不必要的衍生化步骤	(37)
2.8.1 保护基团	(37)
2.8.2 暂时改性	(37)
2.8.3 加入官能团提高反应选择性	(38)
2.9 采用高选择性的催化剂	(38)
2.9.1 催化作用优于化学计量关系	(38)
2.9.2 环境友好催化剂	(39)
2.9.3 环境友好催化过程	(40)
2.10 设计可降解化学品	(40)
2.10.1 化学品废弃物的危害性	(40)
2.10.2 化学品设计应考虑降解功能	(41)
2.11 预防污染的现场实时分析	(42)
2.12 防止生产事故的安全工艺	(42)
复习思考题	(43)
参考文献	(44)
第3章 无机合成反应的绿色化技术	(45)
3.1 水热合成法	(45)

3.1.1 概述	(45)
3.1.2 水热合成法的原理	(45)
3.1.3 水热合成法的应用实例	(46)
3.2 溶胶-凝胶法	(46)
3.2.1 概述	(46)
3.2.2 溶胶-凝胶法的原理	(47)
3.2.3 溶胶-凝胶法的应用实例	(47)
3.3 局部化学反应法	(48)
3.3.1 脱水反应	(48)
3.3.2 嵌入反应	(49)
3.3.3 离子交换反应	(49)
3.3.4 同晶置换反应	(50)
3.3.5 分解反应	(51)
3.3.6 氧化还原反应	(51)
3.4 低热固相反应	(52)
3.4.1 概述	(52)
3.4.2 低热固相反应的反应机理及化学反应规律	(52)
3.4.3 低热固相反应的应用	(54)
3.5 流变相反应	(55)
3.5.1 概述	(55)
3.5.2 流变相反应的原理	(55)
3.5.3 流变相反应的应用	(56)
3.6 先驱物法	(56)
3.6.1 概述	(56)
3.6.2 先驱物法的应用	(57)
3.7 助熔剂法	(58)
3.8 化学气相沉积法	(58)
3.8.1 概述	(58)
3.8.2 化学气相沉积法的原理	(59)
3.8.3 气相沉积法的应用	(60)
3.9 聚合物模板法	(61)
3.9.1 概述	(61)
3.9.2 聚合物模板法的原理	(61)
3.9.3 聚合物模板法应用实例	(62)
复习思考题	(63)

参考文献	(63)
第4章 绿色有机合成	(66)
4.1 高效化学催化的有机合成	(66)
4.1.1 固体酸催化的有机合成	(66)
4.1.2 固体碱催化的有机合成	(83)
4.1.3 离子液体催化剂	(87)
4.2 生物催化的有机合成	(91)
4.2.1 概述	(91)
4.2.2 酶催化的基本原理	(92)
4.2.3 生物催化剂的主要种类	(95)
4.2.4 生物催化反应的典型工艺	(95)
4.3 氟两相系统的有机合成	(96)
4.3.1 氟两相系统的反应原理	(96)
4.3.2 氟两相系统的主要应用实例	(97)
4.4 相转移催化的有机合成	(99)
4.4.1 概述	(99)
4.4.2 相转移催化反应原理	(99)
4.4.3 相转移催化反应的应用	(100)
4.5 组合化学合成	(101)
4.5.1 概述	(101)
4.5.2 组合化学合成原理	(102)
4.5.3 组合化学的应用	(103)
4.6 有机电化学合成	(105)
4.6.1 概述	(105)
4.6.2 有机电化学合成原理	(105)
4.6.3 电化学合成的典型工艺	(106)
复习思考题	(109)
参考文献	(109)
第5章 高分子材料的绿色合成化学	(111)
5.1 以水为分散介质的聚合技术	(111)
5.1.1 以水为介质聚合的特点	(112)
5.1.2 水相聚合系统的组成及其作用	(113)
5.1.3 水相聚合反应原理	(115)
5.2 离子液体中的聚合技术	(117)
5.2.1 自由基聚合	(118)

5.2.2 离子聚合	(118)
5.2.3 缩聚和加聚	(119)
5.2.4 配位聚合	(119)
5.2.5 电化学聚合	(119)
5.3 超临界流体中的聚合技术	(120)
5.3.1 超临界二氧化碳中的聚合反应	(120)
5.3.2 超临界介质中聚合物的解聚反应	(121)
5.4 低残存 VOC 的水性聚氨酯合成技术	(122)
5.4.1 水性聚氨酯的分类	(122)
5.4.2 水性聚氨酯的原料	(123)
5.4.3 水性聚氨酯树脂的制备	(124)
5.4.4 水性聚氨酯的性能	(128)
5.4.5 水性聚氨酯的应用	(128)
5.5 辐射交联技术	(129)
5.5.1 辐射交联与裂解的基本原理	(130)
5.5.2 辐射聚合的主要特点	(131)
5.5.3 辐射交联对聚合物性能的影响	(132)
5.5.4 辐射交联技术的工业化应用	(133)
5.5.5 辐射交联技术在生物医用材料方面的应用	(133)
5.6 等离子体聚合技术	(134)
5.6.1 等离子体的种类及特点	(135)
5.6.2 等离子体聚合机理	(135)
5.6.3 等离子体聚合的应用	(136)
5.7 酶催化聚合技术	(138)
5.7.1 酶催化开环聚合	(139)
5.7.2 酶催化缩聚反应	(140)
复习思考题	(142)
参考文献	(142)
第6章 精细化工的绿色化	(145)
6.1 制药工业的绿色化	(145)
6.1.1 概述	(145)
6.1.2 绿色化学制药	(146)
6.1.3 绿色生物制药	(149)
6.1.4 绿色天然药物	(152)
6.2 农药工业的绿色化	(153)

6.2.1 绿色农药的含义及分类	(153)
6.2.2 绿色生物农药	(153)
6.2.3 绿色化学农药	(158)
6.2.4 绿色农药制剂	(160)
6.3 表面活性剂的绿色化	(162)
6.3.1 磷酸酯类表面活性剂	(162)
6.3.2 天然可再生资源表面活性剂	(164)
6.3.3 生物表面活性剂	(165)
6.4 阻燃剂的绿色化	(166)
6.4.1 无机阻燃剂	(167)
6.4.2 磷-氮系阻燃剂	(167)
6.4.3 磷酸酯类阻燃剂	(168)
6.4.4 复配型磷系阻燃剂	(169)
6.5 电子化学品的绿色化	(169)
6.5.1 辐射线抗蚀剂	(170)
6.5.2 聚酰亚胺封装材料	(171)
6.5.3 聚碳酸酯材料	(171)
6.5.4 环氧模塑料	(172)
6.5.5 聚苯胺材料	(174)
6.5.6 超净高纯化学试剂	(174)
复习思考题	(176)
参考文献	(176)
第7章 化学工艺的绿色化	(178)
7.1 概述	(178)
7.2 典型产品的绿色化学工艺	(182)
7.2.1 过氧化氢的绿色合成工艺	(182)
7.2.2 1,3-丙二醇绿色工艺的开发	(185)
7.2.3 己二酸的绿色合成工艺	(191)
7.2.4 聚天冬氨酸的绿色合成工艺	(193)
7.2.5 聚乳酸的绿色合成工艺	(195)
7.3 绿色工程	(197)
复习思考题	(198)
参考文献	(198)
第8章 能源工业的绿色化	(199)
8.1 化石燃料清洁利用技术	(199)

8.1.1 能源消耗对环境的影响	(199)
8.1.2 煤的洁净燃烧与高效利用技术	(200)
8.2 生物质能的研究与开发	(208)
8.2.1 生物质能利用现状	(209)
8.2.2 生物质能利用技术	(210)
8.2.3 生物质能发电	(213)
8.2.4 生物柴油	(217)
8.2.5 燃料乙醇	(222)
8.2.6 生物质制氢	(228)
8.3 清洁能源的开发利用	(232)
8.3.1 太阳能	(232)
8.3.2 风能	(234)
8.3.3 地热	(235)
8.3.4 海洋能	(236)
8.4 可再生能源与可持续发展	(239)
8.4.1 可再生能源	(239)
8.4.2 可持续发展	(239)
复习思考题	(242)
参考文献	(242)
第9章 绿色化学中的过程强化技术集成	(244)
9.1 概述	(244)
9.2 化工过程强化技术集成	(245)
9.2.1 多功能反应技术	(245)
9.2.2 膜催化反应器	(252)
9.2.3 分离技术的集成	(253)
9.2.4 利用其他形式的能量的强化技术	(254)
9.3 化工过程强化的新设备	(258)
9.3.1 静态混合反应器	(258)
9.3.2 微型反应器	(260)
9.3.3 旋转盘反应器	(261)
9.3.4 超重力反应/分离器	(262)
9.3.5 整体式反应器	(264)
9.3.6 振荡流反应器	(265)
复习思考题	(266)
参考文献	(267)

第 10 章 绿色化学化工过程的评估	(268)
10.1 绿色化学评估的基本准则	(268)
10.1.1 绿色化学的 12 条原则	(268)
10.1.2 绿色化学的 12 条附加原则	(268)
10.1.3 绿色化学工程技术的 12 条原则	(268)
10.2 生命周期评估	(269)
10.2.1 生命周期评估的含义	(269)
10.2.2 生命周期评估的步骤	(271)
10.2.3 生命周期评估的用途	(272)
10.3 绿色化学化工过程的评估量度	(272)
10.3.1 化学反应过程的绿色化	(272)
10.3.2 化学化工过程绿色化的评价指标	(274)
10.3.3 绿色化学化工过程的评估实施	(280)
复习思考题	(286)
参考文献	(287)
第 11 章 循循环经济与生态工业园	(289)
11.1 生态工业的理论基础	(290)
11.1.1 生态工业的概念与特点	(290)
11.1.2 传统工业的两重性	(290)
11.1.3 工业生态经济系统	(291)
11.1.4 生态工业的理论依据	(291)
11.2 循循环经济	(292)
11.2.1 循循环经济的产生背景	(292)
11.2.2 循循环经济的基本原则	(295)
11.2.3 循循环经济的典型实例	(296)
11.2.4 循循环经济的实施办法	(300)
11.3 生态工业园	(303)
11.3.1 国内外发展概况	(303)
11.3.2 生态工业园的规划原则及内容	(305)
11.3.3 生态工业园的构建	(307)
11.3.4 生态工业园示范项目	(308)
11.4 发展循环经济,建设和谐节约型社会	(312)
复习思考题	(315)
参考文献	(315)

第1章 絮 论

绿色化学是 20 世纪 90 年代出现的具有明确的社会需求和科学目标的新交叉学科,已成为当今国际化学科学的研究前沿,是 21 世纪化学化工发展的重要方向之一。

绿色化学的核心就是要利用化学原理和新化工技术,以“原子经济性”为基本原则,从源头上减少或消除污染,最大限度地从资源合理利用、生态平衡和环境保护等方面满足人类可持续发展的需求,实现人和自然的协调与和谐。因此,绿色化学及其应用技术已成为各国政府、学术界及企业界关注的热点。

1.1 绿色化学的兴起与发展

1.1.1 生态环境的危机呼唤绿色化学

随着世界人口的急剧增加、各国工业化进程的加快、资源和能源的大量消耗与日渐枯竭、工农业污染物和生活废弃物等的大量排放,人类生存的生态环境迅速恶化,主要表现为大气被污染、酸雨成灾、全球气候变暖、臭氧层被破坏、淡水资源紧张和被污染、海洋被污染、土地资源退化和沙漠化、森林锐减、生物多样性减少、固体废弃物造成污染等。

目前,人类赖以生存的自然环境遭到破坏,人与自然的矛盾激化。绿色象征着生命,象征着人与自然的和谐,绿色化学是人类生存和社会可持续发展的必然选择!

1.1.2 环境保护的宣传和法规推动绿色化学

人类只有一个地球。“保护我们的家园,加强污染治理,保护生态环境”已成为世界各国人民的共同心声和关注的大事,环保法规的颁布推动了绿色化学的兴起和发展。

1962 年美国女科学家 Carson R 所著的《寂静的春天》(《Silent Spring》)出版,书中详细地叙述了 DDT 和其他杀虫剂对各种鸟类所产生的影响。DDT 等杀虫剂通过食物链使秃头鹰的数量急剧减少,同时也危及其他鸟类,使原来叶绿花红、百鸟歌唱的春天变得“一片寂静”。此外,这些杀虫剂通过皮肤、消化道进入人体,使人中毒;同时,在地球大气循环的作用下,被带到世界各地,甚至在北极的海豹和南极的企鹅体内也发现了 DDT。这强烈地唤醒了人类对生态环境保护的关注,这本

书被誉为警世之作。

1972年,联合国召开了人类环境会议,发表了《人类环境宣言》。

1987年,联合国环境与发展委员会公布了《我们共同的未来》的长篇报告书。

1990年,美国国会通过《污染预防法》,提出从源头上防止污染的产生。

1991年,美国化学会(ACS)和美国环保署(EPA)启动了绿色化学计划,其目的是促进研究、开发对人类健康和生态环境危害较小的新的或改进的化学产品和工艺流程。

1992年6月,在巴西里约热内卢举行了举世瞩目的联合国环境与发展大会,102个国家的元首或政府首脑出席了会议,共同签署了《关于环境与发展的里约热内卢宣言》、《21世纪议程》等5个文件。这是20世纪末人类对地球、对未来的美好而庄严的承诺!

1994年,我国政府发表了《中国21世纪议程》白皮书,制定了“科教兴国”和“可持续发展”战略,郑重声明走经济与社会协调发展的道路,将推行清洁生产作为优先实施的重点领域。

1.1.3 化学工业的发展催化绿色化学

化学作为一门创造性的学科,从诞生至今已取得了辉煌的成就。化学工业给人类提供了极为丰富的化工产品,迄今为止人类合成了600多万种化合物,工业生产的化学品已经超过5万种,目前全世界化工产品年产值已超过15 000亿美元。我国生产的化学品近4万种,2001年石油和化工产品总产值达10 990亿元,占全国工业总产值的9.8%。这些化工产品为人类创造了巨大的物质财富,极大地丰富了人类的物质生活,促进了社会的文明与进步。因此,化学工业在国民经济中占有极为重要的地位,成为国民经济的基础工业和支柱产业。但是也应该看到,大量化学品的生产和使用造成了有害物质对生态环境的污染,当代全球生态环境问题的严峻挑战都直接或间接与化学物质污染有关。表1-1列举了20世纪30年代以来世界范围内的八大公害事件。

表 1-1 20世纪世界八大公害事件

事 件	污 染 物	发生时间、地点	致害原因和症状	公害成因
马斯河谷烟雾	二氧化硫 烟尘	1930年12月 比利时马斯河谷	$\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow$ 胸疼、咳嗽、流泪、咽痛、呼吸困难等	工厂多,工业 污染物积聚, 加之遇雾天
多诺拉烟雾		1948年10月 美国多诺拉	$\text{SO}_2 + \text{烟尘} \rightarrow \text{硫酸} \rightarrow$ 眼 痛、咳嗽、胸闷、咽喉痛、呕吐	
伦敦烟雾		1952年12月 英国伦敦		