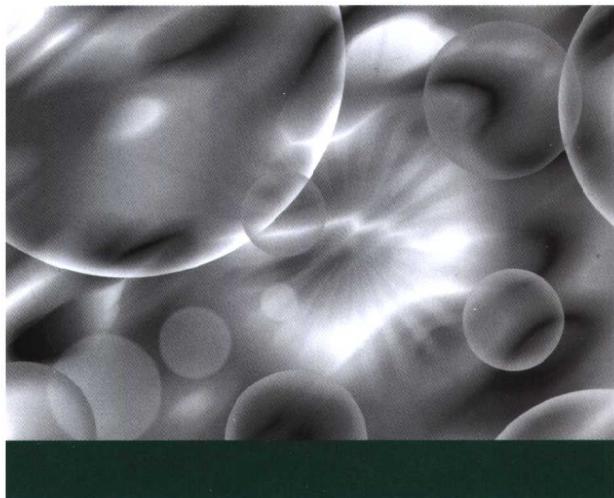


李汝雄 编著

# 绿色溶剂—— 离子液体的合成与应用



Chemical Industry Press



化学工业出版社  
工业装备与信息工程出版中心

# 绿色溶剂—— 离子液体的合成与应用

李汝雄 编著

化学工业出版社  
工业装备与信息工程出版中心  
·北京·

(京)新登字 039 号

**图书在版编目 (CIP) 数据**

绿色溶剂：离子液体的合成与应用 / 李汝雄编著。  
北京：化学工业出版社，2004.2  
ISBN 7-5025-5178-6

I. 绿… II. 李… III. 熔融盐电解质 IV. 0646.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 006012 号

---

**绿色溶剂——  
离子液体的合成与应用**

李汝雄 编著

责任编辑：辛 田

责任校对：郑 捷 靳 荣

封面设计：蒋艳君

\*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行  
工业装备与信息工程出版中心  
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话：(010) 64982530

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

\*

新华书店北京发行所经销  
北京管庄永胜印刷厂印刷  
三河市前程装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 10 1/2 字数 265 千字

2004 年 3 月第 1 版 2004 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5178-6/TQ·1921

定 价：32.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

## 前　　言

“什么！离子液体，盐水不是离子液体吗？”

“不是。里边有水分子。”

“那熔盐不是离子液体吗？”

“是。但不是我们现在所谈的离子液体。”

“那离子液体是什么？”

“是一批在室温下完全由离子组成的有机液体物质，全名叫室温离子液体。”

这是笔者与不了解离子液体者的一段对话。

自 20 世纪 80~90 年代以来，世界各国的科学家对离子液体的研究开展得越来越红火，原因是这种从前没有的液体物质有独特的性质，如没有蒸气，使用中不会因蒸发而散失到环境中，可以取代挥发性有机溶剂；如作为化学反应或分离过程的溶剂，可以循环使用，因而是绿色的溶剂。由于人类活动的加剧，对生态环境造成严重的威胁，20 世纪 90 年代发展起来的绿色化学成为化学科学发展的前沿，绿色化学的原则要求从源头上根除化学化工过程对环境的污染。离子液体符合绿色化学的原则，因而被称为绿色溶剂。

由于离子液体独特的性质，因而在许多方面可以得到应用，如在分离工程中作气体吸收剂和液体萃取剂；在化学反应中作反应介质，有时同时作为催化剂；在电化学中作为电解质（包括制作离子导电高分子电解质）；也可能用于其他方面（如溶解纤维素、作为增塑剂、作为润滑剂、用于质谱及色谱中，用于核废料的处理等）。离子液体是一种新的物质，其未知的方面还很多，

比如作为化学反应溶剂，由于它为反应提供了新的分子环境，因而可能得到与从前非常不同的结果。

已合成的离子液体已达数百种，可以通过选择阴、阳离子及其取代基而改变离子液体的性能，即可以根据需要设计离子液体。

离子液体品种繁多，发展时间不长，现在急需一本这方面的著作，本书就是为适应这一需求而编写的。全书共分8章。第1、2章介绍了离子液体的种类、制法和性质。第1章是一般的描述，第2章则对各种具体的离子液体进行描述。第3章讲述离子液体的热力学性质及在分离工程中的应用。第4、5章介绍了离子液体在化学反应中作为溶剂（有时同时作为催化剂）的应用。因为这部分内容较多，故分为两章。第4章是离子液体与另一些绿色技术结合用于化学反应，如固定化离子液体、超临界CO<sub>2</sub>、酶催化等。第5章是离子液体在各类具体的化学反应中的应用。第6章介绍了离子液体在电化学中的应用。第7章为离子液体与高分子电解质。第8章介绍了离子液体的其他应用。

本书中列出了较多的实验数据图表，是因为离子液体的性质及其应用等都是由实验得出，而目前推进离子液体走向工业应用中的问题之一正是缺乏实验数据，收入较多的实验数据一定意义上可以使本书起到手册的作用。本书是应用型的，无高深的理论，除离子液体的简写记号统一外，各章内容基本独立，读者可翻阅自己感兴趣的的部分。本书可供从事相关领域研究的科研人员、高校师生参考。

由于离子液体是一种新的物质，其应用领域又十分广泛，涉及的学科众多，近年的研究蓬勃展开，虽然笔者尽可能采用最新文献，但当读者读到本书时，又会有许多新的研究成果发表，加上笔者水平有限，书中定有许多缺陷和不足，恳请读者批评指正。

尹振晏副教授帮助编写了离子液体在色谱、质谱中的应用部

分，王建基教授、胡应喜教授提出许多有益的意见，有关院系负责人对本书的编写也给予了大力支持，在此一并感谢。

编 者

2003. 11

## 内 容 提 要

离子液体是一批在室温下完全由离子组成的有机液体物质，因其具有无蒸气压、可取代挥发性有机溶剂、可循环使用等独特性质而被用于分离工程中作气体吸收剂和液体萃取剂；在化学反应中作反应介质或作为催化剂；在电化学中作电解质等领域。离子液体符合绿色化学的原则，因而被称为绿色溶剂。离子液体的研究日益受到重视。

本书共分8章。第1、2章介绍了离子液体的种类、制法和性质；第3章详细介绍了离子液体的热力学性质及其在分离工程中的应用；第4、5章介绍了离子液体在反应中作为溶剂（有时作催化剂）与其他绿色技术结合的反应及在各类具体化学反应中的应用；第6章介绍了离子液体在电化学中的应用；第7章为离子液体与高分子电解质；第8章介绍了离子液体的其他应用。

本书无高深的理论，除离子液体的简写记号统一外，各章内容基本独立，读者可翻阅自己感兴趣的部分。本书可供从事离子液体开发、研究、应用及相关领域研究的科研人员、高校师生参考。

# 目 录

绪论 .....	1
<b>第1章 离子液体的种类、性质和合成方法的一般描述 .....</b>	<b>10</b>
1.1 离子液体的种类 .....	10
1.1.1 $\text{AlCl}_3$ 型离子液体 .....	11
1.1.2 非 $\text{AlCl}_3$ 型离子液体 .....	16
1.1.3 其他特殊离子液体 .....	16
1.1.4 咪唑化学 .....	17
1.1.5 与离子液体有关的分子和离子的结构 .....	18
1.2 离子液体的性质 .....	20
1.2.1 离子液体适合作溶剂的特性 .....	20
1.2.2 离子液体的性质 .....	21
1.3 离子液体的合成方法 .....	27
1.3.1 两步法 .....	28
1.3.2 一步法 .....	29
参考文献 .....	33
<b>第2章 各类离子液体的结构、性质和合成方法 .....</b>	<b>35</b>
2.1 各类离子液体的结构、性质和合成方法（1999年及以前的研究） .....	35
2.1.1 咪唑离子液体 $[\text{emim}]^+ \text{BF}_4^-$ 、 $[\text{emim}]^+ \text{PF}_6^-$ 、 $[\text{emim}]^+ \text{Br}^-$ (I) 的制法 .....	35
2.1.2 惰水的高电导咪唑离子液体 .....	37
2.1.3 4个 $[\text{P}_{1,1\sim 4}]^+ \text{NTf}_2^-$ 盐 .....	41
2.1.4 一些咪唑离子液体的电化学性质 .....	43
2.1.5 $[\text{C}_n\text{mim}]^+ \text{BF}_4^-$ 离子液体或液晶的相行为 .....	47
2.2 各类离子液体的结构、性质和合成方法（2000年发表	

的研究) .....	49
2.2.1 碳硼烷负离子的咪唑离子液体 .....	49
2.2.2 多元铵 $+PO_4^{3-}$ 离子液体 .....	49
2.2.3 由 N 杂环和 $HBF_4$ 用中和法制得的离子液体 .....	51
2.2.4 24 个季铵 $NTf_2$ 盐 .....	53
2.2.5 离子液体 $[emim]OTf$ 与 $[emim]NTf_2$ 及其混合物 .....	56
2.2.6 $C_n[emimX]_2$ ( $X=Br, NTf_2$ ) 10 个离子液体或盐 .....	59
2.2.7 离子液体 $[Vim]BF_4$ 、 $[emim]BF_4$ 、 $[bPy]BF_4$ .....	60
2.3 各类离子液体的结构、性质和合成方法 (2001 年发表 的研究) .....	61
2.3.1 具有催化活性的 $[bmim][Co(CO)_4]$ 离子液体 .....	61
2.3.2 8 个负离子为 $N(CN)_2$ 的低黏度离子液体 .....	62
2.3.3 56 个含醚键的咪唑离子液体或盐 ( $BF_4$ , $PF_6$ ) 的合成、 颜色、抗静电性等性质 .....	63
2.3.4 $P_{1n}BF_4$ ( $n=1\sim 4$ ) 离子液体 .....	66
2.3.5 10 个 $[RRim]PF_6$ 对称离子液体 .....	66
2.3.6 由 $[emim]$ 、 $[bPy]$ 与 $BF_4$ 、 $NTf_2$ 组成的离子 液体的性质 .....	67
2.3.7 用于萃取金属离子的取代基含 S 或 N 的咪唑 $PF_6$ 6 种 离子液体 .....	69
2.3.8 一些对称、不对称铵盐和锍盐 .....	71
2.4 各类离子液体的结构、性质和合成方法 (2002 年发表 的研究) .....	72
2.4.1 7 种 $[N-烷基-N-乙烯基-\gamma-丁内酰胺]$ 与 Br 或 $BF_4^-$ 组成 的离子液体 .....	72
2.4.2 小分子季铵与负离子 $[CF_3SO_2^-N-OCCF_3]^-$ 形成的 8 种 离子液体 .....	74
2.4.3 $[emim]F-2.3HF$ 离子液体 .....	75
2.4.4 离子液体 $[C_nmim]F-2.3HF$ ( $n=0\sim 6$ ) .....	77
2.4.5 用离子液体 $[emim]F-2.3HF$ 合成 $[emim]NbF_6$ 和 $[emim]TaF_6$ 离子液体 .....	78
2.4.6 为吸收 $CO_2$ 而设计的 $[NH_2p-bim]BF_4$ 离子液体 .....	79

2.4.7 含金的离子液体 .....	79
2.4.8 手性离子液体 .....	80
2.4.9 11个含—OH基和—O—键的咪唑离子液体及其性质 .....	81
2.4.10 用微波帮助合成离子液体（17种卤化物、3种 $\text{AlCl}_3$ 型、5种 $[\text{C}_n\text{mim}]\text{BF}_4^-$ ） .....	84
2.4.11 用胺酸中和法合成离子液体（9种）及 Zwitterionic 型盐 .....	86
2.5 各类离子液体的结构、性质和合成方法（2003年发表的部分研究） .....	88
2.5.1 3种离子液体 $[\text{C}_n\text{mim}]\text{BF}_4^- (n=2,3,4)$ 的物理性质及其有机溶液的电化学性质 .....	88
2.5.2 离子液体 $[\text{emim}]\text{InCl}_4^-$ .....	92
2.5.3 质子传导电解质——Brønsted 酸碱离子液体- $[\text{im}]^- \text{HNTf}_2$ 系统 .....	92
参考文献 .....	96
<b>第3章 离子液体的热力学性质及其在分离过程中的应用研究 .....</b>	<b>98</b>
3.1 离子液体的热力学性质 .....	99
3.1.1 3个咪唑离子液体与水的汽液、液液平衡 .....	99
3.1.2 4个咪唑及吡啶离子液体的体积膨胀系数和等温压缩系数 .....	100
3.1.3 色谱法测定烃、醇、醚等在离子液体中的无限稀释活度系数 .....	101
3.1.4 6种离子液体与 $\text{CO}_2$ 的高压相行为 .....	101
3.2 气体的吸收分离 .....	102
3.2.1 9种气体在离子液体 $[\text{bmim}]\text{PF}_6^-$ 中的溶解度和热力学性质 .....	102
3.2.2 为回收 $\text{CO}_2$ 而设计的离子液体 $[\text{NH}_2\text{p-bim}]\text{BF}_4^-$ .....	107
3.3 用超临界 $\text{CO}_2$ 从离子液体中萃取有机物 .....	108
3.3.1 20种溶质在 $[\text{bmim}]\text{PF}_6^-$ 中的溶解度以及用超临界 $\text{CO}_2$ 从中萃取这些溶质 .....	108
3.3.2 离子液体-有机物- $\text{CO}_2$ 三元系的液-液-汽三相平衡 .....	113
3.3.3 离子液体/超临界 $\text{CO}_2$ 的应用进展 .....	115

3.4 用离子液体从水溶液中萃取有机物 .....	116
3.4.1 苯及其 11 种衍生物在离子液体 [bmim]PF <sub>6</sub> /水间的分配系数 .....	117
3.4.2 用离子液体 [bmim]PF <sub>6</sub> 、[omim]PF <sub>6</sub> 从水溶液中萃取正丁醇 .....	119
3.4.3 用多元线性回归方法关联预测溶质在离子液体-水系统的分配系数 .....	119
3.5 用离子液体萃取金属离子 .....	121
3.5.1 用离子液体为萃取相、冠醚为萃取剂从水溶液中萃取 Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	121
3.5.2 为从水溶液中萃取金属离子而设计的离子液体的萃取行为 .....	122
3.5.3 用离子液体为萃取相, PAN、TAN 及卤素、拟卤素离子等为萃取剂从水溶液中萃取过渡金属离子 .....	124
3.5.4 用离子液体为萃取相、3 种冠醚为萃取剂从水溶液中萃取第 I、II 族金属离子 .....	126
3.6 离子液体在固定化液膜分离及透过蒸发中的应用 .....	128
3.6.1 离子液体在固定化液膜分离中的应用 .....	128
3.6.2 用透过蒸发法从离子液体中选择性分离溶质 .....	131
参考文献 .....	134
<b>第 4 章 应用离子液体的绿色化学反应方法 .....</b>	<b>136</b>
4.1 概述 .....	136
4.1.1 离子液体作为化学反应介质的优点 .....	136
4.1.2 以离子液体作为反应介质时反应系统的相态 .....	137
4.1.3 反应产物的分离与离子液体和催化剂的流失等问题 .....	138
4.2 固定化离子液体催化 .....	139
4.2.1 在硅胶或活性炭表面固定化离子液体催化芳烃的 Friedel-Crafts 酰化反应 .....	139
4.2.2 硅胶表面固定化离子液体催化的氢甲酰化反应 .....	140
4.2.3 高分子聚合物固定化离子液体催化加氢 .....	143
4.3 离子液体/超临界 CO <sub>2</sub> 催化反应 .....	146
4.3.1 离子液体/超临界 CO <sub>2</sub> 催化烯烃加氢和 CO <sub>2</sub> 加氢反应 .....	147

4.3.2 离子液体/超临界 CO <sub>2</sub> 催化顺式 2-甲基-2-丁烯酸 (tigic 酸) 的不对称加氢 .....	148
4.3.3 离子液体/压缩 CO <sub>2</sub> 催化苯乙烯与乙烯的加成反应 (间歇方法与连续流程) .....	150
4.3.4 离子液体/超临界 CO <sub>2</sub> 催化烯烃的氢甲酰化反应 (间歇方法与连续流程) .....	155
4.4 离子液体单相和离子液体/超临界 CO <sub>2</sub> 两相酶催化反应 .....	158
4.4.1 离子液体中外消旋 (rac)-1-苯基乙醇的酶催化反应 拆分 .....	159
4.4.2 离子液体/水混合溶剂中用固定化 Baker's 酵母 还原酶 .....	160
4.4.3 合成离子液体时净化的改进及其在酶催化 (1-苯基 乙醇和葡萄糖) 乙酰化反应中的应用 .....	161
4.4.4 在离子液体中酶催化脂肪族聚酯的合成和羟基的 乙酰化反应 .....	162
4.4.5 离子液体/超临界 CO <sub>2</sub> 酶催化酰化反应 (连续流程) .....	162
4.4.6 离子液体/超临界 CO <sub>2</sub> 酶催化酯交换反应 (间歇与 连续流程) .....	166
4.4.7 离子液体的物理性质对酶的活性和稳定性的影响 .....	167
4.5 微波加热与离子液体结合在化学反应中的应用 .....	168
4.5.1 微波加热的原理和应用于化学反应的特征 .....	169
4.5.2 微波与离子液体结合在化学反应中的应用研究 .....	170
4.6 把底物接枝到离子液体上的液相固定化法合成小分子有 机物 .....	173
参考文献 .....	175
<b>第 5 章 应用离子液体的各类化学反应 .....</b>	<b>178</b>
5.1 以离子液体为介质的各类化学反应 (加氢、聚合、裂解) .....	178
5.1.1 加氢反应 .....	178
5.1.2 二聚、齐聚、聚合、共聚反应 .....	182
5.1.3 C—C、C—O 键的裂解反应 .....	185
5.2 以离子液体为介质的各类化学反应 (烷基化、酰化、 Diels-Alder 反应) .....	186

5.2.1 烷基化反应 [包括 Friedel-Crafts (F-C) 烷基化反应] .....	186
5.2.2 Friedel-Crafts 酰化反应 .....	188
5.2.3 Diels-Alder 反应 .....	189
5.3 以离子液体为介质的各类化学反应 (烯丙基化反应、加成反应) .....	190
5.3.1 烯丙基化反应 .....	190
5.3.2 加成反应 (包括环加成反应) .....	191
5.3.3 烷烃的加成 .....	197
5.4 以离子液体为介质的各类化学反应 (生成 C—C 键的一些人名反应) .....	198
5.4.1 Heck 反应 .....	198
5.4.2 Suzuki 交叉偶合反应 .....	201
5.4.3 Wittig 反应 .....	202
5.4.4 Mannich 反应 .....	202
5.4.5 Biginelli 反应 .....	204
5.4.6 Baylis-Hillman 反应 .....	205
5.5 以离子液体为介质的各类化学反应 (氢甲酰化、醛酮缩合、环氧化反应) .....	206
5.5.1 氢甲酰化反应 .....	206
5.5.2 醛酮缩合反应 .....	209
5.5.3 烯烃的环氧化反应及环氧化物拆分 .....	211
5.6 以离子液体为介质的各类化学反应 (生成 C—O、C—S、C—N 键的反应) .....	214
5.6.1 生成 C—O、C—S 键的反应 .....	214
5.6.2 生成 C—N 键的反应 .....	216
5.7 以离子液体为介质的各类化学反应 (氧化反应、还原反应与取代反应) .....	218
5.7.1 氧化反应 .....	218
5.7.2 醛还原反应—在几种离子液体中用三丁基硼将醛还原为醇的反应 .....	220
5.7.3 取代反应 .....	221
5.8 以离子液体为介质的各类化学反应 (氟化反应、酯的合成	

反应与重排反应) .....	223
5.8.1 氟化反应 .....	223
5.8.2 合成酯的反应 .....	226
5.8.3 重排反应 .....	228
5.9 以离子液体为介质的各类化学反应（其他反应） .....	229
5.9.1 在离子液体中三乙基硼酸诱导的自由基反应 .....	229
5.9.2 在离子液体 [bmim] X 中 Ru 催化的非共轭二烯烃的 闭环反应 .....	230
5.9.3 离子液体中氟甲基化物的合成反应 .....	232
参考文献 .....	232
<b>第6章 离子液体在电化学中的应用 .....</b>	<b>238</b>
6.1 离子液体在二次电池中的应用 .....	238
6.1.1 离子液体在一般二次电池中的应用—— Al/[bPy]Cl-AlCl <sub>3</sub> /PAn 电池 .....	238
6.1.2 离子液体在 Li 离子二次电池中的应用 .....	240
6.2 离子液体在太阳电池中的应用 .....	243
6.2.1 色素增感太阳电池概述 .....	244
6.2.2 色素增感太阳电池举例 .....	246
6.3 离子液体在双电层电容器中的应用 .....	249
6.3.1 双电层电容器概述 .....	249
6.3.2 用离子液体凝胶为电解质的双电层电容器 .....	251
6.4 离子液体在金属的电沉积中的应用 .....	255
6.4.1 用离子液体 [emim]Br-ZnBr <sub>2</sub> 进行 Zn 的电沉积 .....	255
6.4.2 用离子液体 [emim]Br 进行 Zn-Mg 合金的电沉积 .....	261
6.4.3 在离子液体 [emim]BF <sub>4</sub> 中 Ag 的电化学行为 .....	263
6.4.4 用碱金属的溴（或碘）化物缓冲离子液体 [emim] Cl-nAlCl <sub>3</sub> 及其在碱金属电沉积中的应用 .....	267
6.4.5 电化学沉积金属概述 .....	269
6.5 离子液体在电有机合成中的应用 .....	270
6.5.1 离子液体中的电有机合成反应概述 .....	270
6.5.2 CO <sub>2</sub> 在离子液体中的电化学活化—温和条件下环状 碳酸酯的合成 .....	274

6.5.3 在离子液体中含有有机卤化物的无催化和 Ni 催化的电还原偶合反应 .....	275
参考文献 .....	277
<b>第 7 章 离子液体与高分子电解质 .....</b>	<b>280</b>
7.1 离子液体与高分子聚合物电解质概述 .....	280
7.2 含离子液体的离子导电高分子 .....	281
7.2.1 高分子聚合物含浸离子液体 .....	281
7.2.2 在离子液体的有机溶液中加聚合物制成凝胶电解质—含离子液体的 DNA 膜 .....	285
7.2.3 单体在离子液体中聚合 .....	289
7.3 在单体分子上引入离子液体结构聚合得离子导电高分子 .....	290
7.3.1 离子液体单体 $[Vim]BF_4$ 的聚合物 .....	290
7.3.2 离子液体单体 $[eVim]NTf_2$ 及相关悬挂聚合物 ( $NTf_2$ 亦记为 TFSI) .....	291
7.3.3 侧链上悬挂离子液体结构的聚合物 .....	293
7.3.4 在齐聚物分子两端引入离子液体结构 .....	296
参考文献 .....	296
<b>第 8 章 离子液体的其他应用 .....</b>	<b>298</b>
8.1 用离子液体溶解纤维素 .....	298
8.2 离子液体 $[bmim]PF_6$ 作为聚合物 PMMA 的增塑剂 .....	300
8.3 离子液体作为万能润滑剂 .....	303
8.4 离子液体在质谱中的应用 .....	306
8.5 离子液体作为色谱固定相及由此对离子液体的性质进行研究 .....	310
8.6 离子液体用于核废料的处理 .....	314
参考文献 .....	314

## 绪 论

### （1）生态环境保护的重要性和紧迫性

现代社会，由于人口增加和人类生产、生活活动的日益加剧，造成大气、水系、土壤全面污染，产生了严重的生态环境问题。南极臭氧洞、地球气候变暖、厄尔尼诺现象、酸雨、荒漠化加剧、物种灭绝、森林破坏、资源枯竭等都是十分紧迫的问题。

我国自从改革开放以来，经济快速发展，生态环境问题也日益严重。中国国家环境保护总局发布的 2001 年环境状况公报中提到：生态保护力度加大，但生态形势不容乐观。全国七大江、河水系均受到不同程度污染，一半以上的监测断面属于 5 类和劣 5 类水质，城市及其附近河段污染严重；滇池、太湖和巢湖富营养化问题依然突出；东海和渤海近岸海域污染较重；城市空气质量达到二级、三级、超过三级的城市各占 1/3；南方地区酸雨污染较重，酸雨控制区内 90% 以上城市出现了酸雨。2001 年近岸海域水质以 4 类和超 4 类为主，超 4 类海水东海占 52%，渤海占 38.5%，东海和渤海近岸水体污染加重。中国 90% 的可利用天然草原有不同程度地退化，全国“三化”（退化、沙化、碱化）草地面积已达 1.35 亿公顷，并且每年以 200 万公顷的速度增加，由于不合理的利用，草原生态系统遭到严重破坏，草地退化面积不断扩大。西北地区沙漠逐渐扩展，沙漠化日益严重，沙尘暴频繁发生。全国水土流失总面积 356 万平方公里。全国 400 多座大城市中有三分之二被城区外的垃圾包围着，以北京为例，北京四周占地 3 公顷以上的垃圾场有 5000 多座。垃圾围城已成为严重的环境灾害之一。

## 绿色溶剂——离子液体的合成与应用

国家海洋局公布的资料显示，2000年底渤海海域40%区域已经受到严重污染，整个海域呈现富营养化状态，渤海作为天然海水渔场的功能已经基本丧失。海湾底泥中汞和锌的含量超标100~2000多倍。珠江口海域本来有200多种海洋鱼类繁衍生长，现在品种减到50余种，且种群数量不断减少，国家一级保护动物白海豚在珠江口只剩400头左右，一些海域甚至无鱼可捕。

据了解，生态环境整体功能下降表现为：森林质量不高；草地退化；土地沙化速度加快；水土流失严重；水生态环境仍在恶化。近十几年来，我国森林覆盖率虽然逐年增加，但同期有林地单位面积蓄积量却在下降；生态功能较好的近熟林、成熟林、过熟林不足30%。目前，淮河水资源利用率为60%，辽河65%，黄河62%，海河高达90%，远远超过国际公认的30%~40%的水资源利用警界线。我国的黄河、淮河、海河三大流域目前都已处于“不堪重负”状态。华北地区因地下水超采而形成了约3万~5万平方公里的漏斗区。我国化肥的平均施用量是发达国家安全施肥上限的两倍。我国污水灌溉主要集中在中东部地区，中东部地区受重金属污染的土地占灌溉面积的20%。全国畜禽养殖污染物的产生量是工业固体废弃物的两倍多，农业面源污染成为我国的污染大户。2000年，16个省会城市蔬菜批发市场的监测表明，农药总检出率为20%~60%，总超标率为20%~45%。据统计，入侵我国的外来物种约200余种，全国大多数自然保护区都有外来物种入侵。我国野生水稻、大豆等遗传资源保护不力，70%以上的野生稻已被破坏。

环保总局官员认为，我国生态环境形势如此严峻，主要是由粗放型的经济增长方式造成的。由于经济结构不合理，传统的资源开发利用方式仍未根本转变，重开发轻保护、重建设轻管护的思想仍普遍存在，以牺牲生态环境为代价换取眼前和局部利益的现象在一些地区依然严重，经济快速增长对生态环境造成了巨大