

第一章 绪论

1.1 引言

化学对人类作出了巨大贡献。人类生活的各个方面，从衣、食、住、行的生活必需品到汽车、电视、洗衣机等奢侈品，无不同化学有关。高科技的发展更是离不开化学的有力支持。可以说化学改变了人类的生活方式，提高了人类的健康与生活水平。但化学的这些巨大贡献伴随着一定的代价，那就是制造、使用与处理这些合成化学物质对人类健康及生活环境造成的负面影响。美国 TRI^[1](Toxics Release Inventory) 1994 年的统计结果表明，化学工业为最大的有害物质释放工业，超过排在前 10 名的其他 9 个工业行业的总和。可见化学工业在环境污染中的特殊地位，这就对化学工业与化学研究者提出了挑战，同时也带来了巨大的研究与发展机遇。

化学物质对环境的影响只有在近期才得到广泛的重视。在二次世界大战以前及其随后的一段时期里，很少有人谈到化学物质的制造、使用及处理方式对环境的影响。只有到了 20 世纪 50 年代末 60 年代初期，人们才开始关心化学物质如何对人类健康与环境造成危害这一问题，认识到化学物质的使用可能导致意想不到的副作用。因此，有害化学物质的处理及环境保护受到了重视，并成为主要的研究方向之一。

人们对于化学物质危害性的认识是逐渐深入的，所采取的预防与治理方法与措施也是逐渐发展的。大致经历以下几个阶段^[2]。

(1) 利用稀释来解决污染问题 在人类对化学物质的危害性及环境保护的重要性的认识还很肤浅的时候，人们没有制定任何法规与标准来控制化学物质向环境中释放和大量暴露于人类，而是将其直接排放到水、大气及土壤里作为最后的处理方法。当时，人们认为只要将化学物质在某一特殊溶剂中降低到一定浓度即足以减轻其主要的影晌。这一逻辑现在看来是不合理的，但在当时对慢性毒性、生物积累等知识不太了解的情况下，这一做法还是得到了广泛的支持，成为当时人们处理有害物质的主要方法。

(2) 通过命令与管理规则来进行废物处理与抑制 随着对毒性作用点及环境影响的进一步了解，人们制定了一些环境保护方面的条例来严格控制有害物质向任何一个可接受体系的排放数量，规定出一些标准及某一化学物质的最大安全浓度。这种做法的一个主要缺陷为，通常没有考虑其他物质的存在对所控制物质的叠加影响。如果某一受控物质在水中本来处于安全浓度，但由于第二种物质的存在而使其产生有害影响，那么人们就不能受到足够的保护。这种缺陷广泛地存在于当前的环保规则中，并且是通过命令与管理规则来控制有害物质浓度方法所无法克服的问题。

随着环境知识的积累及环境保护法规的日益完善，人们认识到，为了减少废物对人类健康与环境的影响，应在废物排放之前进行处理或在排放之后进行抑制。通过一些处理技

术将废物转变成毒性小的物质，以减少化学有害物质的影响。

(3) 防止污染 1990 年，美国国会通过了“污染防治条例”(Pollution Prevention Act)。该条例制定了国家环境政策，并指出最佳的环境保护方法是在源头防止污染的产生。通过一系列的方法与技术，污染是可以防止的，从而避免了进一步处理的必要。

目前已开发出许多污染控制的办法。如通过工程控制使废物的产生最少、通过在线适时控制技术降低不必要的溶剂挥发等，均大大降低了废物的产生，提高了资源的利用率，从而减少了对人类健康与环境的负面影响。

(4) 绿色化学 本书要介绍的绿色化学是防止环境污染的一种特殊方法。其研究目标为，寻找一个基本的方法来改变某一产品或过程的内在本质，以降低其对人类健康及环境的影响。因此，绿色化学是开发从源头解决污染的一门科学，对环境保护及社会的可持续发展具有重要的意义。本书以后的章节将详述绿色化学的概念、原理、方法、应用及主要研究动向等。

1.2 绿色化学概论

1.2.1 绿色化学的定义

绿色化学 (Green Chemistry)，又称为环境无害化学 (Environmental Benign Chemistry)，是利用化学来防止污染的一门科学。其研究目的为，通过利用一系列的原理与方法来降低或除去化学产品设计、制造与应用中有害物质的使用与

产生，使所设计的化学产品或过程更加环境友好。绿色化学包括所有可以降低对人类健康与环境产生负面影响的化学方法、技术与过程。

传统上，化学家在开发化学物质合成方法时主要考虑效率。因为效率不仅反应一个合成方法的质量，也是实际应用及经济方面的首要考虑因素。因此，经济考虑在开发与设计合成方法中曾起主要的作用。另外，合成化学家由于处于一个化工过程的始端，在开发与设计如何合成所需化学产品的方法时，往往忽略处于过程末端的废物处理问题。所以，许多已存在的化工过程，虽然具有满意的经济效益，却对人类健康及环境造成了极大的负面影响，有的甚至到了必须被关闭的程度。因此，化学工作者对环境污染负有很大的责任。同时，人们也认识到，处于上游的合成化学家对处于末端的污染问题可以起主要的作用。

历史上，一个化工过程的费用主要是原料和设备的费用。因为当时人们对废物几乎不加处理就排放到环境中。随着环境污染的日益严重，废物处理已成为化工过程必须考虑与处理的问题之一。因此，目前一个化工过程的费用已不仅仅是原料加设备的费用，还应包括后续的废物处理费用，而后者往往可以使整个过程的费用大为增加。因此，绿色化学不仅可以直接减轻化工过程对人类健康与环境的负面影响，还有利于降低化工过程的整体成本，是推动化工过程可持续发展的途径。

1.2.2 绿色化学的目标

绿色化学的研究目标是利用可持续的方法来降低维持人

类生活水平及科技进步所需化学产品与过程所使用与产生的有害物质。

危险性 (risk) 是危害性 (hazard) 与暴露性 (exposure) 的函数, 可以简单地表示为两者的乘积:

$$\text{危险性} = \text{危害性} \times \text{暴露性}$$

传统上, 人们通过环保条例与规则来控制有害物质的暴露性以降低危险性。如制定标准来控制某一化学物质在水中的安全浓度, 为操作人员采取保护措施等。目前已开发出许多方法与技术来控制有害化学物质对人类及环境的暴露。但暴露控制不仅耗费了大量的资金, 而且有失败的可能性。对人类健康与环境具有较大的潜在危险, 因此不是一个理想的危害防止与处理方法。

与以上传统方法不同的是, 绿色化学通过降低有害物质内在的危害性来减小危险性。因此, 不仅可以避免暴露控制的需要, 还可以预防由于意外事故而造成的环境污染, 是从源头防止环境污染的科学方法。

1.2.3 绿色化学的优点

绿色化学是解决世界环境基本问题之一的污染问题的一种方法。与传统的污染处理不同, 绿色化学通过改变化学产品或过程的内在本质, 来减少或消除有害物质的使用与产生。这种方法是非常科学的, 因为物质的化学结构同其毒性具有内在的联系。由于这个联系, 绿色化学家可以设计或重新设计化学物质的分子结构, 使其具备所需的特性又避免或减少有毒基团的使用与产生。同时, 绿色化学追求高选择性化学反应, 极少副产品, 甚至达到原子经济性 (atom econo-

my)、实现零排放 (zero emission)。因此,绿色化学不仅可以防止环境污染,亦可提高资源与能源的利用率,提高化工过程的经济效益,是使化工过程可持续发展的技术基础。

1.3 绿色化学的网上资源

绿色化学是始于 20 世纪 90 年代初的新兴交叉学科,已成为 21 世纪的主要研究方向之一。虽然在美国等发达国家已有较多的研究,但对于多数科研人员来讲,仍是较陌生的研究领域。本节将简要介绍一些与绿色化学相关的研究、教育、企业等方面的一些有用资料。

因特网 (Internet) 是近年来计算机与通讯方面的最重要的进展之一。其最初的目的是为学术及军事机构在计算机之间传递数据而开发,但世界互联网的出现,使因特网成为人们交流与获得最新信息的主要手段。目前因特网的使用者不断增加,而因特网上资源的数量与质量也在不断提高。

通过因特网人们不仅可以获得文字、图形,而且可以获得声音与图像。因特网的用户不仅可以下载文件,还可以阅读各种在线出版物,使用各种在线数据库。因此,因特网在现代社会及人类生活中发挥着极其重要的作用,也是科研人员获得最新信息的有力工具。

目前因特网上已存在较多的同绿色化学相关的一些科研机构、企业、学术出版物等的网址。作者进行了收集与整理,详细情况示于附录中。感兴趣的读者可以通过这些网上资源获得国内外绿色化学方面的研究动向、最新进展、教育、出版物等方面的资料。值得说明的是,因特网的网址经

常发生变化，有些网址或许已经改变，也有新的网页不断出现，请读者注意。

1.4 准备知识

绿色化学是一门多学科交叉的综合性学科，为了使不同专业的读者能更易于阅读本书，现将所涉及的化学、生物、环境等学科的一些基本的定义、名词与概念加以简单介绍。

(1) 加成反应 (addition reaction) 不饱和分子与其他分子在反应中相互加合生成新分子的反应，反应中同时发生不饱和分子中 π 键的断裂和与加合原子或基团间新的 σ 键的生成。依据进攻试剂的性质或 π 键断裂及 σ 键形成的方式，加成反应一般分为亲电加成、亲核加成、催化加氢和环加成等类型。

(2) 重排反应 (rearrangement reaction) 重排反应是构成分子的原子通过改变相互的位置、连接、键的形式等产生一个新分子的反应。重排反应可利用热、光及化学诱导等方法来影响与控制。

(3) 取代反应 (substitution reaction) 有机化合物分子中的原子或基团被其他原子或基团所取代的反应。取代反应依键的断裂方式和取代基团的性质不同而分为三种基本类型：亲核取代、亲电取代和游离基取代。

(4) 消除反应 (elimination reaction) 指在有机化合物分子中除去两个原子或基团以生成不饱和化合物的反应，又称消去反应。消除反应有以下几种方式：

① β -消除 (又称 1,2-消除)。在相邻两个原子上消除两

个原子或基团，并在此两碳原子之间生成双键或叁键，这是最常见的消除反应。

② α -消除（又称 1,1-消除）。在同一原子上消除两个原子或基团，得到只有六个电子的高度活泼的碳烯-卡宾。

③ γ -消除（又称 1,3-消除）。相隔一个原子的两个原子上消除两个原子或基团，其产物一般为三元环。

(5) 周环反应(pericyclic reaction) 指反应中无离子或自由基等中间体产生，键断裂与形成是通过单一协同和环过渡态同时发生的反应。周环反应主要包括以下四种类型：电环化反应；环加成反应； σ -迁移重排反应；螯移变反应等。

(6) 氧化／还原反应(oxidation/reduction reaction) 在无机反应中，反应物发生电子得失（或氧化值发生变化）的反应称为氧化／还原反应。有机化学中则把有机物得到氧或失去氢的反应称为氧化反应，把失去氧或得到氢的反应称为还原反应。氧化剂在氧化反应中总是进攻有机分子中电子云密度较大的位置并供给氧或夺走氢。

(7) 酰化反应(acylation reaction) 将酰基引入有机分子中的反应称为酰化反应。例如，Friedel-Crafts 酰化反应是指在 Lewis 酸催化下酰氯或酸酐等与芳烃发生亲电取代反应。此类反应一般得一取代物，由于产物易于转化为其他化合物而在有机合成中得到广泛应用。

(8) 甲基化(methylation) 某些金属和类金属的无机化合物在某些环境条件下可转化为它们的甲基化合物，称为甲基化。甲基化分为生物甲基化和非生物甲基化两种途径，主要是生物甲基化。甲基化可使污染毒性增强。

(9) 衍生物(derivative) 一种化合物分子中的氢原子或原子团被其他原子或原子团取代后生成的化合物分子称为母体的衍生物。

(10) 催化作用与催化剂(catalysis/catalyst) 催化是靠用量较少且本身不消耗的一种叫做催化剂的外加物质来增大化学反应速度的现象。催化剂提供了把反应物和产物联结起来的一系列基元步骤, 没有催化剂时是不发生这些过程的。这样使反应按新的途径进行从而增大反应速度。催化剂参与反应, 经过一个化学循环后再生出来。

(11) 技术圈(technological sphere) 技术圈表示由人类社会建造的有一定的社会结构和物质文明的世界, 包括地球上使用技术手段的一切领域或地球表层由技术引起全部变化的总和, 如工业系统、农业系统、交通系统、通讯系统、城市和乡村居住系统等等。

(12) 生物圈(biosphere)

①地球上生活物质及其生命活动产物所集中的范围。它在地面以上达到大致 23km 的高度, 在地面以下延伸到 12km 的深处。它包括平流层的下层、整个对流层以及沉积岩圈和水圈, 这是广义的生物圈。

②狭义的生物圈指在地球上存在着大量生命部分的狭窄带, 是有机界的发展及其进化、人类生活的最基本环境。

(13) 可更新资源(renewable resource) 有限资源中的一类。它在理论上讲是可以持续利用的, 即用了一次以后, 可以更新后再被利用, 如水、土壤、动物、植物、微生物等。它们或者能再生, 或者通过自然或人工循环过程而被补充或

更新。

(14) 不可更新资源(nonrenewable resource) 人类开发利用后,在现阶段不可能再生的自然资源。不可更新资源是与可更新资源相对的概念。主要指经过漫长的地质年代形成的矿产资源,包括金属矿产和非金属矿产。

(15) 可再生能源(renewable energy) 人类利用后能够再一次在自然界产生或出现的能源。多为自然能源,如太阳能、水能、风能、地热能、海洋能等;另外,生物质经燃烧利用后虽消失,但只要其生存的环境适宜或因有人的栽培即可继续萌发、繁衍,并供人类永续利用,故生物质是有条件的再生能源。

(16) 不可再生能源(nonrenewable energy) 又称非再生能源。人类利用后不能再生的能源,如煤炭、石油、天然气、油页岩、核能燃料等。此类能源多为矿产资源,会随着人类的开采、利用而逐步耗减,直到消失。

(17) 温室效应(greenhouse effect) 大气中某些痕量气体含量增加,引起地球平均气温上升的现象。这类痕量气体称之为温室气体,现在发现的主要有 CO_2 、 CH_4 、 O_3 、 N_2O 、CFCs 等。

(18) 臭氧层(ozone layer) 平流层中臭氧集中的层次,极大值在 20~25km 高度上。臭氧层能吸收绝大部分太阳紫外辐射,使平流层加热并阻挡强紫外辐射到达地面,对地面生物有保护作用。

(19) 臭氧层耗竭(ozone layer depletion) 即臭氧层破坏。臭氧浓度较高的大气层约在 10~50km 范围内,在 25km 处浓

度最大，形成了平均厚度为 3mm 的臭氧层，它能吸收太阳紫外辐射，给地球提供了防护紫外线的屏蔽，并将能量储存在上层大气，起了调节气候的作用。臭氧层的破坏会使过量的紫外辐射到达地面，造成健康危害，使平流层温度发生变化，导致地球气候异常，影响植物生长、生态的平衡等后果。

(20) 光合作用(photosynthesis) 绿色植物及某些细菌的叶绿素吸收光能、同 CO_2 和水等简单无机物，合成复杂有机物并放出氧的过程。光合作用产生的有机物主要是碳水化合物。

(21) 生态系统(ecosystem) 特定地段中的全部生物(即生物群落)和物理环境相互作用的任何统一的整体。在生态系统内，能量的流动导致形成一定的营养结构、生物多样性和物质循环(即生物和非生物之间的交换)。从营养关系看，有自养成分和异养成分的区分，前者是生产者，主要为绿色植物；后者是消费者，包括草食者、肉食者和分解者。

(22) 生物积累(bioaccumulation) 生物有机体在生长发育过程中直接从环境介质或从所消耗的食物中摄取并蓄积化学物质的现象。

(23) 生物降解(biodegradation) 有机物质通过生物代谢作用而得到分解的现象。

第二章 绿色化学的原理

绿色化学作为一门新的学科，尚有不成熟的地方。但经过近 10 年的研究与探索，该领域的先驱研究者已总结出了绿色化学的一些理论与原则，为绿色化学的今后研究工作指明了方向。

下面概括性地给出了绿色化学的 12 个原理，在随后的几节里将详细地加以介绍。

① 污染防止优于污染形成后处理。

② 设计合成方法时应最大限度地使所使用的所有材料均转化至最终产品中。

③ 设计合成方法时应最大限度地使用或产生无毒或毒性小的物质。

④ 设计化学产品时应尽量保持其功效而降低其毒性。

⑤ 尽量不用辅助剂，需要使用时应采用无毒物质。

⑥ 能量使用应最小，并应考虑其对环境和经济的影响，合成方法应在常温、常压下操作。

⑦ 最大限度地使用可更新原料。

⑧ 尽量避免不必要的衍生步骤。

⑨ 催化试剂优于化学计量试剂。

⑩ 化学品应设计成使用后容易降解为无害物质。

⑪ 分析方法应能真正实现在线监测，在有害物质形成前

加以控制。

⑫化工过程物质的选择与使用应使化学事故的隐患最小。

2.1 污染防止优于污染形成后处理

通常在谈到某一化学产品的成本时，人们往往想到的是原料与设备的费用，但在近 20 年来，化学物质的处理与消除费用变得十分重要。一般来说，一个化学物质的毒性越大，其处理的费用也越大。在美国，许多大的化学公司在环境卫生与安全方面的支出，同其用在研究与开发方面的支出几乎相等。由此可见，废物处理与处置的费用在化学工业中所占的重大比例。目前，废物处理方面的费用还在继续增加。避免与降低这些费用的唯一办法是，利用绿色化学的技术来防止或减少废物的使用与产生，从而避免或减少由于废物的工程控制，操作人员保护等所造成的支出。

直到近期，化学工业及其他化学品的制造与加工者都曾避开考虑有害物质产生的防止问题。它们的理由是，虽然某些物质和废物是有害的，但化学家知道如何处理与消除这些物质。这种想法是很不合逻辑的。正如不能因为医生能治疗感冒，人们就不必要考虑防止一样。更为重要的是，污染治理要比污染防止所消耗的费用大得多。因为废物一经形成，就需要相应的分离、处理等程序。而这些废物一旦对人类健康及环境产生污染，所造成的损失将是难以估量的。因此，环境保护同其他事情一样，预防永远优于污染后再治理。

2.2 最大限度地利用资源

对于一个化学反应，若所使用的所有材料均转化至最终目标产物中，则该反应就没有废物或副产物排放。这种反应的效率最高、最节约能源与资源，同时也避免了废物或副产物的分离与处理等过程，是化学反应的理想目标。

在评价一个合成过程的效率方面，长期以来人们一直使用产率。但该方法存在较大的缺陷，即产率没有考虑最终产品以外的其他产品的使用与产生。往往会出现这样的情况，一个合成路线的产率为 100%，但却生成了比所需产品更多的废物。这是因为产率的计算是基于单位摩尔原料所生产的产品物质的量的数。如果 1mol 原料生产了 1mol 产品，则该合成方法的产率为 100%，似乎是一个完美的合成方法。但该合成过程却可以产生 1mol 或更多的废物。因此，用产率来评价一个合成过程的效率与效益是不完全的。为了克服这个缺点，Trost 于 1991 年提出了“原子经济”（Atom Economy）的概念^[3]。原子经济考察一个合成过程中所有反应物转化成最终产物的情况。若所有的反应物均全部转化至产物中，则这个合成过程是 100% 的原子经济性反应。显而易见，原子经济的概念是评价合成过程效率与效益的科学方法。

不同的化学反应类型具有不同的原子经济潜力，下面简要介绍一些常用反应的原子经济性。

(1) 重整反应 重整，正如其定义一样，是将原子重新组合以形成新的分子。因此，所有的反应物均转化至产物

中，是 100% 的原子经济反应。

(2) 加成反应 由于加成反应是将反应物的原子加到某一基团上，因此是原子经济性反应。

(3) 取代反应 取代反应是用某一基团取代离开的基团。因此，被取代的基团不出现在产物中而成为废物。所以，取代反应不是原子经济性反应，其效益取决于所用的试剂及基团。

(4) 消除反应 消除反应是通过消去基团的原子来产生最终产品。所使用的任何未转化至产品的试剂与被消去的原子都成为废物。因此，消除反应是原子经济性较差的合成方法。

2.3 最大限度地使用或产生无毒或毒性小的物质

合成方法的设计在一个化工生产过程中占有极其重要的地位，其决定了该过程的后续分离、废物处理等工序。绿色化学的基本目标为，在化学设计的各个方面将危害性降至最小。与通过限制、制定规则等进行环境保护方法不同的是，绿色化学将化学作为解决污染的一个方法，而不是产生污染的问题。通过化学与化学技术自身的改进以实现污染防治。

在进行化学设计时必须考虑危害性。只有两个方法可以降低任何形式危害的危险性。其一为降低暴露性，其二为降低内在危害性。降低暴露性有多种方法，如保护性衣服、工程控制、防毒面具等。那些认为化学设计中不需考虑危害性的人们认为，他们的化学家懂得如何处理有害物质，因而他

们应该使用所选择的物质而不必顾虑其危害性。显然，这是一个不合逻辑并不负责的观点。通过降低暴露性来减小危险性的方法具有很大的缺陷：其一为所有的废物处理均需要较大的费用；其二为暴露控制会有失败的情况。因此，降低暴露性是一个治标的方法，无法从根本上消除危害与危险。相反，危害性是一个化学物质的固有性质，不会变化。因此，在化学设计中应充分考虑危害性，采用各种方法与手段将其降至最小。这不仅从根本上消除或减小危险，而且可以大大降低费用，是最佳的污染防止方法。

2.4 设计化学产品时应尽量保持其功效而降低其毒性

绿色化学在这方面的研究通常简称为“设计更安全的化学品”(Designing Safer Chemicals)。任何物质的分子结构同其特性均有内在的联系。当这种联系的知识被掌握时，化学家可以在很大程度上从化学品的分子结构预测其特性。当然，在化学领域也开发了许多测定与估算化学品性质的工具。所研究的产品多种多样，如染料、涂料、粘合剂、药品等，而且几乎涉及了各种性质，如颜色、拉伸强度、交联性、抗癌活性等。同时，化学家、毒性专家及药物专家们也开发了利用化学结构知识确定分子毒性的工具。基于以上的研究基础与知识，化学家们能够设计更安全的化学品。

设计更安全化学品的目标为使所设计的化学品具有最大的所需性质与功能和最小的毒性与危险性。这种设计的关键是如何在所需性能与危害性之间进行平衡。由于化学毒性机

理、分子结构表征与控制方面的巨大进步，更安全化学品的设计已成为可能。

测定化学品是否具有所设计的功能与性质是件很容易的事情，但在确定分子如何产生毒性方面却不总是一件容易的工作。在过去的几十年里，人们进行了大量的努力来研究物质对人体及在环境中的作用机理，这些机理能够详细地表明化学物质在体内和环境中产生毒性作用的具体反应。若掌握了该机理，化学家就可以通过改进结构来避免这些反应的发生，从而降低其毒性。

设计更安全化学品有几种方法与途径。第一种方法，如果已知某一反应是毒性产生的必要条件，则可以通过改变结构使这个反应不发生，从而避免或降低该化学品的危害性。当然，任何结构的改变必须确保分子的作用与性质不变。

第二种方法适用于毒性机理不明确的情况。在这种情况下，化学结构（如某种功能团的存在）同毒性间的关系一般仍然可以找到。这时可以通过避免、降低或除去同毒性有关的功能团来降低毒性。

第三种途径是降低生物利用率（Bioavailability）的方法。该方法的理论基础是，如果一种物质是有毒的，但当它不能到达使毒性发生作用的目标器官时，其毒性作用就无法发生，则该物质被转变成无害物质。由于化学家已长期从事改变分子的物理与化学性质的研究，他们可以容易地控制分子使其难以或不能被吸收。通过降低吸收和生物利用率，毒性可以得到消弱。因此，只要降低分子生物利用率的改性不影响该分子的功能与用途，则该方法是十分有效的。