

第一章 绪 论

化学作为一门“核心、实用、创造性”的科学，从其诞生至今，已经取得了巨大的成就。化学的原理和方法以及化学反应方面的研究目前仍在主导其他学科；它在开发天然资源以满足人类的生活需要方面作出了巨大的贡献。基于化学的产业，利用天然资源制取大量的化肥、农药、农膜、塑料、钢铁、水泥等产品和材料，并生产大量的合成纤维和橡胶等以弥补农业、林业的不足；能源的开发利用，新材料的开发利用，医药卫生等均离不开化学。可以说，人类的衣、食、住、行、用以及保持健康等无一可以离开化学，化学在这些领域中直接或间接地发挥着不可替代的作用^[1~3]。但是，随着人类社会的发展，我们发现，整个人类社会正面临着严峻的挑战^[4~6]。

第一节 环境问题

人类在向大自然不断索取以满足自身需要的同时，也造成了严重的环境污染^[6~12]。

一、全球气候变暖

全球气候变暖是大气中温室气体浓度升高引起的。这些温室气体又是人类在寻找食物、生活用品及供热取暖等满足基本生活要求的过程中，以及工业生产活动过程中排放到大气中的。尤其是工业革命以来，由于人类学会了转变和使用各种不同的能源，使得这种排放不断加剧。温室气体主要有二氧化碳、氮氧化物、卤代烃类等。据估计，如果按照现在各国二氧化碳排放量增加的速度继续排放，21世纪中叶地球表面的平均温度将升高 $1.4\sim 1.5^{\circ}\text{C}$ ，两极冰雪将会加速融化，海平面将上升 $0.25\sim 0.65\text{m}$ 。由于海平面的上升，势必使风暴潮灾害加剧、洪涝威胁增大，导致海水倒流内侵、海岸内缩，这不仅会增大排污的难度，而且使现有的江海堤防工程不能满足需要，因而减灾能力不断降低。大洋中的一些岛屿、大陆沿海的低洼地就会被海水淹没。同时，气候变化还会对农业、林业、水资源、生态环境和人类的生活、健康等，造成广泛、长远而深刻的影响。

二、核冬天的威胁

目前，在北极地区已经观察到烟尘和其他气溶胶的大透镜作用。从核爆炸时发生对大气影响的不确定程度来看，大气中烟尘对地球的影响可能会更大。1815年，坦博拉火山爆发时，曾向空气中喷射了近 $1000\times 10^8\text{m}^3$ 的烟尘，并且飘浮了近2年的时间，当时在欧洲确实也出现了寒冷的夏天。1982年，有人提出了有限的核战争所产生的烟尘会导致地球冷却的假设，这个概念被称为“核冬天”。计算机模拟研究表明，若有 $50\times 10^8\text{t}$ 当量的核弹头在交锋时爆炸，则在其后的20d内，天空将会比阴霾密布还要黑暗些；在爆炸后的100d内，北半球的温度将处于冰点以下。即使是有限的局部核战争，

预计也会引起大量的烟尘产生，并喷射到大气中，使得地球冷却，农作物在冬天会被冻死。关于气溶胶在大气中的停留时间以及烟尘对辐射平衡的影响目前还不清楚。

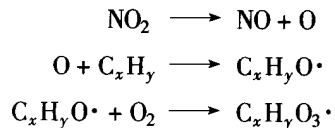
三、臭氧层破坏

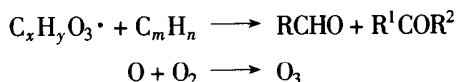
距地球表面 15~50km 的大气平流层集中了地球表面上 90% 的臭氧气体，尽管其浓度很低（从未超过 10×10^{-6} ），但它却吸收了太阳光中对生物生长有害的、波长在 295~320nm 的紫外线，在太阳与地球之间形成了一道天然的屏障；正是有了这道屏障，地球上的人类与其他生物才得以正常生存与繁衍。然而，由于工业的发展和人类生活方式、生活条件的改变，人类大量使用空调制冷剂、泡沫灭火剂、气雾剂、发胶、蓬松剂等化学性质稳定的氟氯烃、溴氟氯烃等化合物，这类化合物虽然在地表面时性质稳定，不易燃烧，易于贮存，对人和其他生物也没有毒性，但当它们上升到平流层中后，在强烈的紫外线作用下，会由光激发而生成氯原子自由基等化学性质十分活泼的物种，这些物种会与大气平流层中的臭氧发生化学反应，使臭氧分解从而降低其在平流层中的浓度，使臭氧层遭到破坏。另一方面，汽车尾气、火力发电厂的烟气等中所含的 NO_x 类化合物进入平流层后，会加速臭氧的分解反应，从而破坏臭氧层。由于人类向大气中排放的能破坏的物质增加很快，因而臭氧层的破坏已日趋严重。目前在南极上空已形成了近万平方公里的“臭氧空洞”。

臭氧层遭到破坏后，太阳光中的紫外线长驱直入，使地球上人体的免疫力下降，皮肤癌患者和白内障患者增多。据不完全统计，仅美国的皮肤癌患者目前就达 50 万人之多，且每年死亡 5000 人；澳大利亚因距南极较近，人口仅 1700 万的该国每年死于皮肤癌的人数就与美国相当，达 5000 人。如果臭氧层的臭氧再消耗 10%，美国的皮肤癌患者将增加到 150 万。此外，由于太阳光照射到地球上的紫外线的增加，植物中豆类、瓜类、芥菜、西红柿等农作物的产量和品质都会下降，从而对人类的生活带来极大的影响。

四、光化学烟雾和大气污染

大气圈从古到今一直被作为排放大量废弃物质的大容器。大量的碳氢化合物、碳氧化物、硫氧化物、氮氧化物、粉尘类物质等不停地排向大气圈，直接污染大气并危及人类的生命。同时，这些物质达到对流层后，在太阳光的紫外线照射下会发生一系列化学反应，大气对流层变成了一个大的光化学反应容器。光化学烟雾主要就是氮氧化物与烃类物质在紫外线照射下，经过一系列复杂反应后形成的一种大气污染现象。光化学烟雾的组成十分复杂，其中不仅含有从污染源直接排放的一次污染物，而且包含有更重要的二次污染物，诸如臭氧（注意：臭氧在臭氧层是对人类起保护作用的，但在地表附近就成了污染物）醛类和过氧乙酰硝酸酯（ $\text{CH}_3\text{COONO}_2$ 简称 PAN）等。光化学烟雾中通常含有高浓度的氧化剂，故又称为氧化性烟雾。氮氧化物是引发光化学烟雾的主要元凶：





在光化学烟雾中，过氧酰基类化合物具有举足轻重的作用，比如过氧乙酰硝酸酯、过氧化苯甲酰硝酸酯(C₆H₅C—O—O—NO₂ 简称 PBN)、过氧化乙酰、乙基过氧化氢等等，它们对于人和植物都有直接的危害。

另外，大气中还有由于刮风扬起的土壤、花粉，火山爆发产生的粉尘，工业粉碎、喷雾引起的粉尘，燃烧过程中产生的废气和灰尘、煤灰，汽车卷起的粉尘，汽车尾气中的粉尘类物质等。这些粉尘中，有对人类危害巨大的含铅、镉、镍等元素的无机粉尘，也有芳香族类、有机醛类、酶类等有机物质。

五、酸雨

酸雨是空气中的酸性气体随雨而下形成的。这些酸性气体主要来自于交通运输、发电、家庭生活等燃烧化石燃料的过程，主要有 SO_x、NO_x 等。人类活动排向大气的 SO₂ 及其氧化产物 SO₃，在下雨时可能转化为亚硫酸、硫酸或亚硫酸盐、硫酸盐，NO_x 则可能转化为硝酸、硝酸盐，再加上工业上排放的氯化氢等酸性物质构成了酸雨的主要成分。90% 以上的酸雨是由人类排放的 SO_x 和 NO_x 生成的。

酸雨对环境对生物体的危害是明显的，受酸雨污染后，湖水、河水将呈酸性（其 pH 值可降至 5.0 以下），水生生物将受到很大的威胁，甚至大量死亡。酸雨洒在植物上，植物叶子表皮将直接受到破坏，使植物生长受到妨碍甚至死亡。酸雨落到土壤中，钾、钙、磷等一类碱性营养物质将被冲走，导致土壤肥力下降，影响作物生长。酸雨还严重腐蚀建筑物、车辆、电线和市政设施等，加快设施的老化，缩短使用寿命甚至造成严重事故。

六、生物多样性锐减

生物多样性是指地球上所有生物——植物、动物和微生物及其他物质构成的综合体。它包括遗传的多样性、物种多样性和生态系统多样性三个组成部分。生物多样性是人类社会赖以生存和发展的基础。保护生物多样性、保护生物资源的可持续利用是一项全球性的任务，也是全球性环保计划的重要组成部分。然而，在过去的 2 亿年中，自然界每 27 年就有 1 种植物从地球上消失，每个世纪就有 90 多种脊椎动物灭绝。随着人类活动圈对生物影响的加剧，物种的灭绝速度不断加快，很多物种还未来得及命名就已灭绝，大量的基因丧失，不同类型的生态系统面积锐减。物种和生态系统正以人类历史上前所未有的速度消失。如果不立即采取有效措施，人类将面临着能否以其固有的方式继续生活下去的挑战。

七、森林的破坏

森林是地球生命之肺，除涵养水源、防止水土流失、调节气候等作用外，还可以吸收二氧化碳，放出氧气。10000m² 阔叶林 1d 可以吸收 1t 二氧化碳、放出 0.73t 氧气，可供 1000 人呼吸 1d。一个没有空气污染的城市，人均只要有 10m² 的森林绿地，就可以吸

收其呼出的全部二氧化碳。森林不仅有生态价值，而且还有很重要的经济价值。

然而，目前世界的森林正以每 $700 \times 10^8 \text{m}^2$ 的速度递减，热带雨林以每分钟 $50 \times 10^4 \text{m}^2$ 的速度减少。如果不严加控制，继续乱砍乱伐，40 年以后，世界人口要增加一倍，而人均享有的森林面积却会大幅度降低，我们将面临无足够的氧气供呼吸用的困境。

八、荒漠化

荒漠化主要指由于气候变化和人类经济活动在内的各种因素影响所造成的干旱、半干旱和干燥、亚湿润地区的土地退化。即由于土地使用不当和多种外力作用，致使干旱、半干旱及具有干旱季节的湿润亚湿润地区的旱作农地、灌溉农地、草地、林地的生物生长可能性或可能产生的经济效益呈复合性下降或丧失的现象。荒漠化包括土地退化、水蚀、风蚀、水土流失和盐碱化。荒漠化除造成气候变化等环境效应外，其直接结果就是使地球可利用的土地减少，面对日益增多的人口，人类的生存发展将面临更大的压力。因此，荒漠化是目前人类急待解决的一大突出的环境问题。

第二节 资源问题^[4,13,14]

一、能源问题

人类日常生活中的炊事、照明及供热均离不开能源，人类运输业离不开能源，工业生产离不开能源。能源是发展国民经济、维持人们生活水平的基石。工业革命的发生，正是由于人类学会了转变并控制各种不同的能源，由化学能、热能到机械能或电能，并经由各种机械的发明，使它能从事比人类或动物的体力劳动强度更大、更精确也更可靠的工作。这不仅大大地发展了人类社会的生产力，也大幅度地改善了人类的物质文化生活。一个国家的经济增长与其能源消费的增长密切相关。人类过度地依赖地球上上千万年慢慢积累演化而来的石油、煤、天然气等矿物质燃料。过去工业革命靠煤支持了 60 年，从 1948 年起，石油的消耗量赶了上来，在 20 世纪内，世界人口增长了 3 倍，但能源消耗却增大了 30 倍，这里还没有考虑绝大多数发展中国家人均能源消费大大低于发达国家这一因素。按照目前世界石油消耗量的增长速度估计，全世界石油储量在 20 ~ 50 年之后就会消耗 80%。据最近的报道，全球的石油尚可开采 39 年，煤可开采 221 年，天然气还可开采 60 年，就算尚有许多石油、煤和天然气尚未被探出，即使上述年限翻一番，即石油尚可开采 80 年、煤 400 年、天然气 120 年，这也是一个极其有限的时间。那么，人类的子孙后代用什么作燃料？同时，如前所述，大量使用化石燃料还会造成环境污染。为了人类的延续，目前应该怎么办？

二、其他资源问题

人类的生存和发展除需要能源外，还需要其他各种资源，如土地资源、矿产资源和生物资源等。土地是人类赖以生存的基础，在发展中国家，土地资源为大约 60% 的人口提供生计。然而由于在人口激剧增加的同时，可耕地却在不断地减少，人均可耕地在这两个因素

的作用下正以较大的速度减少。矿产资源的过渡开发和不合理使用对工业的发展造成严重影响，同时还造成了严重的环境污染。土地资源、矿产资源均是不可再生的资源，终将面临枯竭的到来。生物资源在人类的寿命范围内属于可再生资源，但是，在生物资源的使用上有一个使用（消耗）速度与再生速度的相对大小问题。如果消耗速度大于再生速度，生物资源也会枯竭。资源枯竭后，人类靠什么生存？从何谈发展？

第三节 健康问题^[15,16]

人类一出现就不停地与疾病和衰老作斗争，其采用的方式有三。其一，求助于某种超自然的力量，求神仙保佑，求上帝赶走、收伏病魔，求上帝赐给长寿……尽管这一方法毫无科学依据，但限于人们的认识水平，至今在一些地区仍十分盛行。其二，进行物理锻炼和心理修炼，增强战胜疾病的能力和延缓衰老的能力，这也是目前极为盛行的方法。其三，服用药物。神农尝百草就是为了寻求治疗疾病的药物，炼丹术士也是寻求延缓衰老的不死之药（从现代化学的角度看，炼丹术士炼得的铅、汞正好是加速死亡的有毒物质）现代医学也主要靠药物来治疗疾病，但是人类目前在这方面正面临着严峻的挑战。

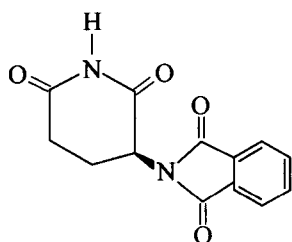
尽管目前医学、医药业已经取得了很大的进步，但人类仍面临各种不治之症的威胁。例如癌症、艾滋病、埃博拉等，目前仍无有效药物可以治疗，迫切需要有新的可治疗这类疾病的药物，使这些不治之症成为可治之症。

面对衰老，人类仍然是束手无策，迫切需要发明延缓衰老、使人长生的新药。

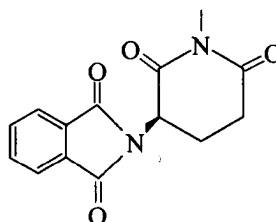
现有治疗某些疾病的药物，虽然有一定的疗效，但不少药物均有一定的副作用，迫切需要对其加以改进，或研究开发新的药物，以提高疗效减少副作用。

人体对药物有抗性，一些在一定时期对某些疾病有疗效的药物使用一段时间后就会在人体内产生抗性，不再具有疗效，因此也需要研究新的药物来替代这些因人体抗性而失效的药物。

例如，现有的有疗效的药物通常都是含有手性原子的化合物，含有 1 个中心手性原子的化合物分子有 2 个光学异构体，含有 2 个中心手性原子的化合物分子有 4 个光学异构体，……含有 n 个中心手性原子的化合物分子具有 2^n 个光学异构体，而这些光学异构体中通常只有 1 种光学异构体对疾病有疗效，其余的 $2^n - 1$ 种异构体非但没有疗效，可能还有副作用甚至很高的毒性。比如，萨利多胺（Thalidomide）其 R -异构体是一种有效的镇静剂，而其 S -异构体则是一种极强的畸胎剂。

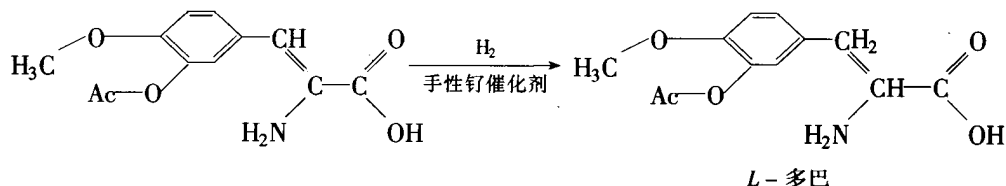


R -异构体 镇静剂



S -异构体 畸胎剂

而传统的药物合成方法只能得到等比例的混合物（外消旋体），但这些光学异构体的拆分又十分的困难，而且拆分不仅使得药物成本大为增加，同时也浪费了资源。因此，为了增大疗效、减少副作用，要求在药物合成中能采用先进的绿色化学合成方法，定向合成光学异构体，这样不仅增大了社会效益，同时也节约了资源。治疗帕金森氏症的 *L*-多巴的合成成为我们提供了一个很好的成功例子。传统方法合成当然是得到外消旋体，但近年来采用不对称催化合成的方法，已使该反应得到我们需要的正确手性结构，*L*-多巴的收率达 96%。



第四节 可持续发展问题^[17~20]

发展问题一直是世界各国普遍关注的焦点问题。80年代初期，由联合国授权成立的世界环境与发展委员会提出了可持续发展的理论。1992年，联合国召开的环境与发展大会以此作为指导方针，制定了关于可持续发展的《21世纪议程》受到了人们的广泛重视，也得到了世界各国的普遍认同。不论是发达国家还是发展中国家，都不约而同地把可持续发展战略作为国家宏观经济发展战略的一种选择，并深刻地认识到：“我们需要一个新的发展途径，一个能持续人类进步的途径，我们寻求的不仅仅是在几个地方、在几年内的发展，而是在整个地球遥远将来的发展”。这标志着人类的发展观出现了重大的转折。

可持续发展观是在传统发展观的基础上发展起来的。传统的发展观基本上是一种“工业实现观”，它以工业增长作为衡量发展的唯一标志，把一个国家的工业化和由此产生的工业文明作为是现代化实现的标志。

在现实生活中，传统的发展观表现为对国民生产总值（Gross National Product, 简称GNP）对高速增长目标的热烈追求。这种观点认为，GNP高的国家就是经济强国，人均GNP多的国家就是经济成功或经济繁荣的国家，GNP增长迅速的国家就是经济上取得很大进步的国家。因此，追求GNP的增长就成了国家经济发展的目标和动力。但是，这种片面追求GNP增长的发展战略所带来的一个严重后果是：环境急剧恶化，资源日趋短缺，人民的实际福利水平下降，发展最终将难于持续，最终将陷入困境。

问题的症结在于，这种经济增长没有建立在生态基础之上，没有确保那些支持长期增长的资源和环境基础受到保护和发展，有的甚至以牺牲环境为代价来求得发展，其结果是导致生态系统的失衡或崩溃，最终使经济发展因失去健全的生态基础而难以维持。

在现在的GNP指标中，既没有反映自然资源和环境质量这两种财富的实际价值，也没有揭示出一个国家经济发展所付出的资源和环境代价。相反，环境越是污染，资源消耗得越快，GNP的增长也就愈迅速。例如，污染所引发的疾病增大了人们在医疗上的支出，污染造成的腐蚀加快了耐用品的更新，治理污染花费了大量的资金，这些都积累

在 GNP 之内，促进了 GNP 的增长。因此，传统的发展观实际上是一种产值增长观，它所表现的经济繁荣带有很大的虚假性。在这种发展观支配下的经济繁荣，必然带来上述诸多困难。

由于人们对上述困境认识的不断深入，迫使人们检讨传统的经济发展观，寻求探索新的发展模式，由此发展出了可持续发展观。可持续发展观强调经济与环境的协调发展，追求人与自然的和谐。其核心思想是：健康的经济发展应建立在生态持续能力、社会公正和人民积极参与自身发展决策的基础之上。它所追求的目标是：既要使人类的各种要求得到满足，个人得到充分的发展，又要保护生态环境，不对后代的生存和发展构成危害。它特别关注各种经济活动的生态合理性，强调对环境有利的经济活动应予以鼓励，对环境不利的经济活动应予以摒弃。在发展指标上，不单纯用 GNP 作为衡量发展的唯一指标，而是用社会、经济、文化、环境、生活等多项指标来衡量发展。这种发展观较好地局部利益与全局利益、眼前利益与长远利益有机地统一起来，使经济能够沿着健康的轨道发展。可以说，可持续发展是人类世纪之交一种十分明智的选择。

可持续发展的思想包含有如下几个层次的含义：

首先，可持续发展思想强调的是发展，把消除贫困当作是可持续发展的一项不可缺少的条件。贫困是导致生态恶化的根源，生态恶化又加剧了贫困，只有发展才能为解决生态危机提供必需的物质基础，也才能最终摆脱贫困。

其次，可持续发展思想把环境保护作为发展过程的一个重要组成部分，作为衡量发展质量、发展水平和发展程度的客观标准之一。因为现代化发展已越来越依靠环境与资源基础的支撑，而随着环境的恶化和资源的耗竭，这种支撑已越来越薄弱和有限了。因此，越是在经济高速发展的情况下，越要加强环境和资源的保护，以获得长期持久的支撑能力。这是可持续发展区别于传统发展的一个重要标志。

第三，可持续发展思想强调代际之间的机会均等，指出，当代人享有的正当的环境权力，即在发展中合理利用资源和具有清洁、安全、舒适环境的权力，后代人也应该同样享有。这一代人不能滥用自己的环境权力，不能一味片面地追求自己的发展和消费而剥夺了后代人应享有的发展与消费的机会。这一代人要把环境的权力和义务有机地结合起来，在维护自身环境权力的同时，也要维护后代人生存与发展的权力。

第四，可持续发展战略呼吁人们改变传统的生产方式和消费方式，要求人们在生产时要尽量少投入、多产出，在消费时要尽量多利用、少排放。因此，必须纠正过去那种靠高消耗、高投入、高污染和高消费来带动和刺激经济高速增长的发展模式，而转变为依靠科学进步和提高劳动者素质来促进经济增长的新模式。因为只有大力推动先进生产技术的研制、应用和普及，才能使单位产量的能耗、物耗大幅度地下降，才能不断地开拓新的能源和开发新的材料，也才能实现少投入、多产出的生产方式，进而减少经济发展对资源和能源的过分依赖，减轻对环境的压力。

第五，可持续发展思想要求人们必须彻底改变传统的对待自然界的态度，建立起新的道德和价值标准。不能再把自然界看作是人类可以随意盘剥和利用的对象，而应看作是人类生命和价值的源泉。人类必须学会尊重自然、师法自然、保护自然，把自己看作是自然的一员，与之和谐相处。

面对上述挑战，化学怎么办？

传统的化学及由此形成的化学工业不可避免地是传统发展观的产物。往往只注重原料和产品的价格差，它只注重产生多少效益，不同程度地存在“原料低价、资源无价”的价格扭曲现象，造成了不同程度的污染。因此，化学界也在不停地思想这些问题。早在 1974 年，唐有祺先生在《化学动力学和反应器原理》一书中就概括了的化学反应“直接性”的思想^[21]，“这就是说，要尽量减少反应步骤，从原料到产品要尽可能做到直达，在生产过程中尽可能不采用那些对产品的化学组成来说没有必要的物料，并尽量采用来源不受限制的空气、水以及石油资源能大量提供的烯烃、芳烃等原料。……”。1989 年在美国檀香山举行的环太平洋地区化学工作者研究和开发研讨会上^[22]，人们就反复使用“新化学、新化学时代”等词汇来描述已经演变了的化学工业领域。他们把能对未来社会、技术以及市场的新挑战作出相应反应的化学体系称为新化学。渥太华未来观察国际顾问西蒙兹说，我们可以把 20 世纪称为物理的世纪，而 21 世纪的基本问题是分子和生物分子，因此，21 世纪将很可能是化学的世纪；但化学工业必须成功地采用新工艺去生产新的化学制品，从而与由旧的工艺生产又以旧的工艺使用化学品产生的污染、废弃物以及公害等彻底决裂，才能实现化学的新世纪。西蒙兹还提出了分子产率的概念。在 90 年代整个化学界都在致力于发展新的化学，在这个过程中形成了一种趋势，即追求化学的完美，不仅考虑目标分子的性质或某一反应试剂的效率，而且考虑这些物质对人类对环境的影响，以期减少对人类健康和环境的危害，充分利用资源，求得可持续发展。在这个过程中，人们使用了环境无害化学（Environmentally Benign Chemistry）、环境友好化学（Environmentally Friendly Chemistry）、清洁化学（Clean Chemistry）、原子经济和无害设计化学（Atom Economy and Benign by Design Chemistry）等来描述迎接人类未来挑战的化学。1995 年，美国化学会组织召开了相关学术会议，会议文集以“绿色化学”为书名正式出版^[23]，由此进一步在全球范围内推动了绿色化学的研究和开发应用。

绿色化学是化学学科发展的必然选择，是适应人类的需求而逐步形成的，是化学发展的高级阶级。

参 考 文 献

- 1 布里斯罗 R 著. 化学的今天和明天. 华彤文 宋心琦 张德和 吴国庆译. 北京: 科学出版社, 1998
- 2 唐有祺. 展望今后化学之发展. 化学通报, 1998, 7: 6~9
- 3 冯守华, 谭持恒编译. 化学的黄金时代. 化学通报, 1998, 7: 9~14
- 4 李远哲. 面对 21 世纪的挑战. 化学通报, 1998, 7: 2~6
- 5 毛文永. 环境战略的新发展. 环境科学, 1994, 15(4): 1~4
- 6 解振华. 我国环境保护面临的形势和挑战. 环境科学动态, 1995, 2: 1~8
- 7 俞兴福 叶明吕 郑志坚编著. 环境化学导论. 上海, 复旦大学出版社, 1997
- 8 徐峻. 气候变化的新认识. 世界环境, 2000, 1: 22~25
- 9 田广生. 中国气候变化影响研究概况. 环境科学研究, 2000, 13(1): 36~39
- 10 吕学都. 我国气候变化研究的主要进展. 中国人口·资源与环境, 2000, 10(2): 35~38
- 11 Scholes Mary, Andreae Meinrat O. Biogenic and Pyrogenic Emissions from Africa and Their Impact on the Global Atmosphere. 张国梁译. Ambio(中文版), 2000, 29(1): 23~29

- 12 江桂斌.环境化学的回顾与展望.化学通报,1999,11:14~15
- 13 钟晓红译 楚云校.世界能源概况.世界环境,1993,2:32~33;1993,3:20~21
- 14 王秉忱.世界新能源的发展概况——联合国新能源和可再生能源会议介绍.新能源,1982,4(3):1~30
- 15 美国国家研究委员会,化学科学与技术部,催化科学技术新方向专家组著.催化展望.熊国兴 陈德安译.北京,北京大学出版社,1993
- 16 美国化学科学机会调查委员会,美国化学科学与技术部,美国物理科学、数学和资源委员会著.化学中的机会.曹家桢译.中国科学院化学部,中国化学会,中国科学院情报中心,1986
- 17 曲格平.关于可持续发展的若干思考.世界环境,1995,4:3~6
- 18 冯之浚.可持续发展与技术创新.中国人口·资源与环境,2000,10(2):5~10
- 19 徐玉商 侯世昌.可持续的,可持续性与可持续发展.中国人口·资源与环境,2000,10(1):4~7
- 20 原新 唐家龙.四种竞争与环境可持续性.中国人口·资源与环境,2000,10(1):8~11
- 21 唐有祺.化学动力学和反应器原理.北京,科学出版社,1974:1
- 22 Kriege James 著.择音编译.新化学时代的来临.未来与发展,1991,2:53~55
- 23 Anastas P T, Williamson T C. Green Chemisty, Designing Chemistry for the Environment, ACS Symposium Series 626. Washington: , D. C: American Chemical Society, 1996

第二章 绿色化学

第一节 什么是绿色化学

一、绿色化学的内涵

绿色化学是当今国际化学科学研究的前沿。它吸收了当代物理、生物、材料、信息等学科的最新理论和技术，是具有明确的科学目标和明确的社会需求的新兴交叉学科。

传统的环境保护方法是治理污染，或曰污染的末端治理，也就是研究已有污染物对环境的污染情况，研究治理这些已经产生了的污染物的原理和方法，是一种治标的方法。

绿色化学的目标是：化学过程不产生污染，即将污染消除于其产生之前。实现这一目标后就不需要治理污染，因其根本就不产生污染，是一种从源头上治理污染的方法，是一种治本的方法。

绿色化学致力于研究经济技术上可行的、对环境不产生污染的、对人类无害的化学品的设计、制造和使用；研究经济技术上可行的、对环境不产生污染的、对人类无害的化学过程的设计和应用。简言之，绿色化学就是把化学知识、化学技术和化学方法应用于所有的化学品和化学过程，以减少直到消除对人类健康和对环境有害的反应原料的使用、反应过程的利用、反应产物的生产和使用、反应溶剂的使用，尽可能不生成副产物，更加充分地利用资源，以适应可持续发展的需要^[2-4]。或者说，绿色化学就是利用化学原理和方法来减少或消除对人类健康、社区安全、生态环境有害的反应原料、催化剂、溶剂和试剂、产物、副产物的新兴学科，是一门从源头上、从根本上减少或消除污染的化学。

绿色化学的基本思想可应用于化学化工的所有领域，既可对一个总过程进行全面的绿色化学设计，也可以对一系列过程中的某些单元操作进行绿色化学设计、对化学品进行绿色化学设计。比如，对化学合成、催化剂、反应条件、分离分析和监测等也可分别进行绿色化学设计。

二、绿色化学是可实现的理想

绿色化学的目标就是追求完美。但必须明白，向完美每跨进一步都得克服不小的困难，正是逐步一个一个地克服掉一系列困难之后，方可达到这一目标。在绿色化学中，合成效率十分重要，因为合成效率的高低不仅体现了合成方法的先进与否，同时也体现了该过程在经济上可行与否。

由于物质及人类活动本身有其内在的运动规律，因此，任何物质和人类活动对人类本身及环境均会有或多或少的影响。那是不是意味着“没有什么物质是对人类、对环境友

好的，我们追求的完美无缺的绿色化学仅仅是一种理想状态而无法实现的”呢？目前绿色化学领域取得的进展已经对此作出了否定的回答。这方面取得的成果不仅解决了传统方法造成的对环境、对人类健康的危害，同时在经济技术指标、原料有效利用、过程效益等方面均取得了良好效果，因此已成为市场驱动和利益驱动的技术。诚然，要绝对区分哪一物质、哪一过程对环境更加友好是十分困难的，很难构筑一张物质过程对人类、对环境危害的定量表。对过程而言，在一个反应中改变一种物质，通常就会改变产品的整个生产过程，因此极难对不同过程对人和环境的影响进行定量的度量。但是，利用目前已经拥有的、大量的关于个别化学物质和化学过程对人类健康和对环境影响程度的数据，还是能对许多物质和许多过程作出明确的判断。某些毒性比其他分子小得多的分子，具有与那些毒性分子相同或相似的实用功能；不少合成过程与其他过程相比，具有明显的优点。相对地讲，我们是知道哪些物质与其他物质相比对人类、对环境更加有害；哪些过程与其他过程相比对人类、对环境更加有害。根据这些知识，在一定场合、一定特定合成或某一特定过程中，可以采用对我们最有利的物质和方法。

三、绿色化学与环境保护的差异

毫无疑问，最近几十年来，化学、化工、环境保护界在如何减少许多化学品在生产和使用过程中的危险性方面做了很多十分有益的工作。发展了很多有创造性的处理化学废物的方法；发展了许多减轻化学废物堆放场所危险性的方法以及弥补化学废物造成危害的方法；发展了许多分析检测空气污染、水污染和土壤污染的方法和处理污染的技术；发展了许多控制污染物暴露的方法和技术。这些对改善人类生存环境、提高人类社会生活质量，无疑是十分有益的和必须的，但这些并不能称为是绿色化学。绿色化学是利用化学来预防污染，不让污染产生，而不是处理已有的污染物。

四、进一步认识绿色化学

从科学观点看，绿色化学是化学基础内容的更新，从环境友好、经济可行的绿色化学产品的设计出发，发展对环境友好、符合原子经济性的起始原料化学，提高化学反应的产率和选择性，或从新的起始原料出发，发展原子经济性的、高选择性的新反应来完成绿色目标产物的合成。

从经济观点看，绿色化学为我们提供合理利用资源和能源、降低生产成本、符合经济可持续发展的原理和方法。

从环境观点看，绿色化学提供从源头上消除污染的原理和方法，把现有化学和化工生产的技术路线从“先污染后治理”改变为“不产生污染从源头上根除污染”。

第二节 为什么要大力发展绿色化学

一、大力发展绿色化学是人类社会可持续发展的必然要求

一个世纪以来，为适应人类社会和工业生产的需要，化学取得了十分辉煌的进步，

创造了巨大的业绩。但由于受传统发展观的影响，化学工业向环境排放了大量的污染物，一些化学品被不加节制地滥用，给整个生态环境造成了非常严重的影响。当代全球十大环境问题中至少有 7 项与化学工业和化工产品的化学物质污染有关。据美国国家环保署的统计，在所有释放有毒有害物质的工业中，与化学工业相关的产业处于第一位，该行业排放的有毒有害物质是处于第二位的冶金工业的 4 倍，而且该调查仅涉及 70000 多个商用化学品中的 365 个^[1,5,6]。许多物质排放到环境后，能在环境中残留和积累，对环境造成破坏。另外，化工生产中的偶然事故也会对人类和环境造成突发性的影响。比如，1983 年印度 Seveso 农药厂异氰酸甲酯的泄漏造成 2000 人死亡，30 万人中毒等。

但是，目前人类社会发展到今天已无法离开造成当前物质文明的化学产品和化学工业而退回到上世纪或者更远古的时代，去过那种田园生活。尽管我们处在可怕的白色污染的包围之中，但却完全无法想像没有今天的高分子聚合物产品，我们的日常生活还能否正常进行，尤其是在都市中，这种情况更为突出。发达国家已经或正在将一些有毒有害的化学品生产转移到发展中国家和地区，我国有的地方也把这种生产由城市转移到农村或由沿海转移到内地。这样做的结果无异于搬起石头砸自己的脚，毁了整个地球。

因此，我们既要为开创更加美好的生活而发展化学和化学工业，又不能让化学品生产过程和化学品破坏我们的环境。这就要求我们大力发展既能支撑经济发展，又能满足环境的要求，以保证可持续发展的新的化学——绿色化学。因此，大力发展绿色化学是人类社会可持续发展的必然要求。

二、发展绿色化学是科学技术和经济发展的需要

在整个工业体系中，化学工业占有很大的比例。在历史上，英国兴旺的基础是以制碱法为核心的化学工业的大发展。德国依靠以煤化工和炼钢业为主的化学工业技术革命，使世界科学技术中心由英国转移到了德国。而美国则重复着德国的历史。二战后，依靠以石油化工技术为代表的技术创新取得了化学工业的领先地位，使世界科学技术中心由德国转移到了美国。化学工业是美国最大的工业部门之一，10 年前（1990 年）的销售额就达 2920 亿美元，雇员达 110 万人，是美国少数几个产生贸易顺差的工业部门之一，在所有工业贸易中居第二位^[1,7]。

很明显，世界各大化学工业公司现在一方面受到生产化学品成本的压力，另一方面也受到国家法律的、法规的、公众的关于减少环境污染或处理污染物的强大社会压力。它们一方面要想方设法降低成本，提高效益，另一方面又要因为治理污染物而增大成本。

因此，要发展化学工业从而发展经济，就必须寻求新的原理和方法，发展新的技术，以降低化学品生产的显性成本和隐性成本。而绿色化学正好具有这个潜力。另外，对于一些行业，要治理其产生污染所需要的费用可能比它本身产生的效益还大很多，如果没有新的原理、新的技术，这些行业就只有破产关门。因此，必须大力发展绿色化学。

第三节 化学反应的原子经济性

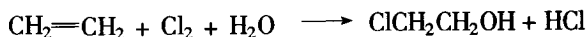
一、原子利用率

在合成反应中，要减少废物排放的关键是提高目标产物的选择性和原子利用率^[8]。即化学反应中，到底有多少反应物的原子转变到了目标产物中。原子利用率可用下式定义：

$$\begin{aligned}\text{原子利用率} &= \frac{\text{目标产物的量}}{\text{按化学计量式所得所有产物的量之和}} \times 100\% \\ &= \frac{\text{目标产物的量}}{\text{各反应物的量之和}} \times 100\%\end{aligned}$$

用原子利用率可以衡量在一个化学反应中，生产一定量目标产物到底会生成多少废物。

例如，由乙烯制备环氧乙烷，采用经典的氯乙醇法时，假定每一步反应的产率、选择性均为 100%，这条合成路线的原子利用率也只能达到 25%。



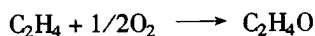
总包反应为：



摩尔质量 / (g/mol)	28	71	74	44	111	18
目标产物量 / g				44		
废物量 / g					111	+ 18 = 129

$$\text{原子利用率} = \frac{44}{44 + 111 + 18} \times 100\% = \frac{44}{28 + 71 + 74} \times 100\% = 25\%$$

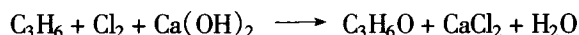
即生产 1kg 环氧乙烷（目标产物）就会产生约 3kg 副产物（即废物）氯化钙和水，同时，还存在使用有毒有害氯气作原料，对设备有严格要求，产品的分离提纯等问题。为了克服这些缺点，人们采用了一个新的催化氧化方法，新方法以银为催化剂，用氧气直接氧化乙烯一步合成环氧乙烷，反应的原子利用率达到了 100%。



摩尔质量 / (g/mol)	28	16	44
目标产物量 / g			44
废物量 / g			0

$$\text{原子利用率} = \frac{44}{28 + 16} \times 100\% = \frac{44}{44} \times 100\% = 100\%$$

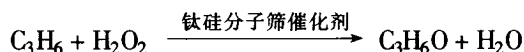
又如环氧丙烷的生产，传统方法也是氯丙醇法，在各步转化率、选择性均为 100% 的情况下，其原子利用率仅可达 31%。



摩尔质量/(g/mol)	42	71	74	58	111	18
目标产物量 / g				58		
废物量 / g					111	+ 18 = 129

$$\text{原子利用率} = \frac{58}{58 + 111 + 18} \times 100\% = \frac{58}{42 + 71 + 74} \times 100\% = 31\%$$

同时也还存在使用有毒有害的氯气作原料，对设备有严格要求，产物的分离提纯等问题。近年来发展了钛硅分子筛催化氧化法：

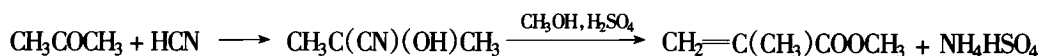


摩尔质量/(g/mol)	42	34	58	18
目标产物量 / g			58	
废物量 / g				18

$$\text{原子利用率} = \frac{58}{58 + 18} \times 100\% = \frac{58}{42 + 34} \times 100\% = 76\%$$

新的催化法克服了有毒有害原料氯气的使用，氧化剂过氧化氢对设备的要求远不及氯气的要求严格，尽管原子利用率仅为 76%，但该反应唯一的副产物是水，它对环境是友好的。因此，该方法的环境友好程度明显高于传统方法。

再如，甲基丙烯酸甲酯的合成，传统方法是利用制取苯酚的副产物丙酮和制取丙烯腈的副产物氢氰酸经两步反应制取。这虽然是一个废物充分利用的典型例子，但其原料原子利用率仅为 46%，每生产 1kg 目标产物相应要生成 1.15kg 废物硫酸氢铵，同时还涉及到剧毒物质氢氰酸的使用。



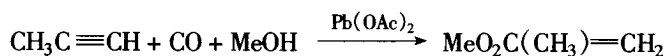
总包反应为：



摩尔质量/(g/mol)	58	27	32	98	100	115
目标产物量 / g					100	
废物量 / g						115

$$\text{原子利用率} = \frac{100}{100 + 115} \times 100\% = \frac{100}{58 + 27 + 32 + 98} \times 100\% = 46\%$$

而 20 世纪 90 年代开发的乙酸钨 [Pb(OAc)₂] 一步催化法，其原子利用率达 100% 化学产率达 99%，选择性达 99%，该方法利用的是石脑油裂解的副产物丙炔^[9]。



摩尔质量/(g/mol)	40	28	32	100
目标产物量 / g				100
废物量 / g				0

$$\text{原子利用率} = \frac{100}{100} \times 100\% = \frac{100}{40 + 28 + 32} \times 100\% = 100\%$$

由上可见，一旦要利用的化学反应计量式被确定下来，则其最大原子利用率也就确定了。比如，只要采用氯乙醇法生产环氧乙烷，不管怎样改进工艺，其最大原子利用率仅能达到 25%；如果中间步骤中反应的选择性、反应物的转化率达不到 100%，则该过程的原子利用率只能小于 25%，而达不到 25%。但是，如果选用银催化剂催化氧化方法，只要该步的转化率和选择性达到 100%，则该反应的原子利用率就可达到 100%。

原子利用率达到 100% 的反应有两个最大的特点：

- (1) 最大限度地利用了反应原料，最大限度地节约了资源；
- (2) 最大限度地减少了废物排放（因达到了零废物排放），因而最大限度地减少了环境污染，或者说从源头上消除了由化学反应副产物引起的污染。

二、化学反应的原子经济性

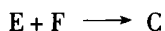
美国著名化学家 Barry M Trost，从 1991 年起就致力于化学反应原子经济性的研究^[10~12]。原子经济性 (Atom Economy) 是指反应物中的原子有多少进入了产物，一个理想的原子经济性的反应，就是反应物中的所有原子都进入了目标产物的反应，也就是原子利用率为 100% 的反应。这就要求目标产物就是反应物原子的结合。在传统有机合成中，不饱和键的简单加成反应、成环加成反应等属于原子经济反应，无机化学中的元素与元素作用生成化合物的反应也属于原子经济反应。

因此，要把生成目标产物的反应变为原子经济反应，就要如此设计反应过程，即，使合成反应中所用原料加成化合后就直接为目标产物使反应的原子利用率达到 100%。

如若 C 为需要的目标产物，传统合成方法为：

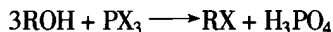


这一方法必然有废物 D 产生，这是该反应规定的，不可避免地会造成副产物污染和资源浪费。这就要求重新设计的反应，使反应变成为：



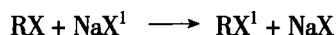
这样，原料 E、F 中的所有原子都进入了目标产物 C 中，反应的原子利用率达到了 100%，无副产物生成，不会造成副产物污染。

例如，假定卤代烷烃为目标产物，如采用醇与卤化磷反应制备，即



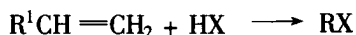
则每有 3mol 目标产物生成，就会产生 1mol 副产物磷酸，形成资源浪费和副产物污染。

如采用卤代烷烃和卤化物进行卤素交换的方法，即



则每有 1mol 目标产物生成就会有 1mol 副产物盐生成，造成资源浪费和副产物污染。

但如果采用烯烃与卤化氢加成的方法，即



则反应物中的所有原子均进入了目标产物卤代烷烃中，反应的原子利用率达到了 100%，没有副产物生成，既节约了资源又消除了副产物污染。

三、尽量提高反应物转化率和目标产物选择性

要使化学反应尽可能最大限度地利用资源、减少环境污染，仅仅采用原子经济反应还不能完全达到目的。原子经济反应是最大限度利用资源、最大限度减少污染的必要条件，但不是充分条件。可能有一些化学反应，从计量式看，它是原子经济的，但若反应平衡转化率很低，而反应物与产物分离又有困难，反应物难于循环使用，则这些未使用完的反应物就会被当作废物排放到环境中，造成环境污染及资源的浪费。也有一些反应，反应本身是原子经济的，但两反应物还能同时发生其他平行反应，生成不需要的副产物，这也会造成资源浪费和环境污染。因此，我们选择的反应还必须是高选择性的。

原子经济的反应、高的反应物转化率、高的目标产物选择性，是实现资源合理利用、避免污染缺一不可的。

第四节 原子经济性与环境效益

根据绿色化学的观点，制造各种化学品时，必须同时考虑对环境造成的影响。荷兰有机化学家 Roger A Sheldon^[8,9]提出了环境因子的概念，用以衡量生产过程对环境的影响程度。环境因子（ E 因子）定义为：

$$E = \frac{\text{废物质量}}{\text{目标产物质量}}$$

在这里，相对于每一种化工产品而言，目标产物以外的任何物质都是废物。环境因子越大，则过程产生的废物就越多，造成的资源浪费和环境污染也愈大。

对于原子利用率为 100% 的原子经济性反应，由于在目标产物之外无其他副产物，因此，其环境因子为零。

据统计，现行化工及相关生产部门中，石油化工业的环境因子约为 0.1，是各行业中较小的，制药工业和精细化工业的环境因子较大，如表 2-1 所示。

表 2-1 不同化工及相关生产部门的环境因子

工业部门	生产量/t	环境因子	工业部门	生产量/t	环境因子
煤油	$10^6 \sim 10^8$	~ 0.1	精细化工	$10^2 \sim 10^4$	5 ~ 50
基本化工	$10^4 \sim 10^6$	< 1 ~ 5	制药	$10 \sim 10^3$	25 ~ 100

在这些废物中，主要是在纯化产品时中和反应所产生的无机盐。往往是步骤越多，废物就越多。从表 3-1 可以看出，精细化工（如染料业）和制药工业等废物较多，这主要是这些行业生产过程中涉及了较多的原子利用率低的反应，且步骤又较多。因此，如何减少合成步骤，提高反应的原子经济性，开发无盐生产工艺是目前化学化工界面临的重要任务之一。

环境因子仅仅体现了废物与目标产物的相对比例，废物排放到环境中后，其对环境的影响和污染程度还与相应废物的性质以及废物在环境中的毒性行为有关。要更为精确地评价一种合成方法、一个过程对环境的好坏，必须同时考虑废物排放量和废物的环境行为为本质的综合表现。这一综合表现可用环境商（ EQ ）来描述：

$$EQ = E \times Q$$

式中： E 为环境因子； Q 为根据废物在环境中的行为给出的废物对环境的不友好程度。例如，可将无害的氯化钠的 Q 值定义为1，则可根据重金属离子毒性的大小，推算出其 Q 值为100~1000。尽管有时对不同地区、不同部门、不同生产领域而言，同一物质的环境商值可能不相同，但 EQ 值仍然是化学化工工作者衡量和选择环境友好生产过程的重要因素，如再加上溶剂等反应条件、反应物性质、能耗大小等各种因素，则对合理选择化学反应和化学过程更有意义。

第五节 绿色化学的任务

一、设计安全有效的目标分子

从源头上消除污染，首先必须保证所需要的物质分子——目标分子是完全有效的。因此，绿色化学的一大关键任务就是设计安全有效的目标分子或设计比被代替的其他分子更安全有效的目标分子。

设计安全化学品的概念并非近年才提出的，早在1983年，就在美国首都华盛顿召开过有关专题学术讨论^[13]。设计安全化学品就是“利用分子结构与性能的关系 Structure - Activity Relationships, SAR) 和分子控制方法，获得最佳的所需功能的分子，且分子的毒性最低”。最理想的情况就是，分子具有最佳的使用功能且一点毒也没有，这里所指的毒性当然包括对人类、其他所有动物、水生生物及植物和其他环境因素的毒性。然而，有时需要在分子功效和毒性之间寻求某种平衡。设计安全有效化学品包括如下两个方面的内容：

(1) 新的安全有效化学品的的设计。人类社会和科学技术的发展需要具有某种功能的新颖分子，这就需要我们根据分子结构与功能的关系，进行分子设计，设计出新的安全有效的目标分子。

(2) 对已有的有效但不安全的分子进行重新设计，使这类分子保留其已有的功效、消除掉其不安全的性质，得到改进过的安全有效的分子。

迄今，已拥有超过1800万个化合物，且每年还要增加约60万个。传统方法是首先合成一个化合物，再试验其性质，若不满足需要则另行合成。这样，工作量十分庞大，花费很多，对资源和环境都会造成不利影响。目前，由于计算机和计算技术的发展，对分子结构与性能关系研究的不断深入，分子设计和分子模拟研究已引起了人们的广泛关注，实验台 + 通风橱 + 计算机三位一体的新的化学实验室已经普及^[5]，安全有效化学品的的设计将会得到更大更快的发展。

二、寻找安全有效的反应原料

(一) 用无毒无害原料取代有毒有害原料

在目前利用的化学反应和化工生产中，常常使用一些有毒有害的原料，比如氢氰酸(HCN)、丙烯腈、光气、甲醛等。这些物质有的可能直接危及人类的生命，严重污染环