

绿色化学

——十年发展回顾

胡利红 覃章兰 朱传方*

(华中师范大学化学系 武汉 430079)

摘 要 绿色化学作为一种新兴的策略方针引人瞩目。本文简述了发展绿色化学的意义、绿色化学的定义、范畴及原则,并重点介绍了绿色化学近 10 年来在国内外的发展情况。

关键词 绿色化学 污染 绿色化学的 12 条原则 发展

Green Chemistry——A Review of Ten Years Developments

Hu Lihong, Zhu Chuanfang, Qin Zhanglan

(Department of Chemistry Central China Normal University Wuhan 430079)

Abstract Green Chemistry as a novel tactics policy is conspicuous. This article describes briefly the significance of developing green chemistry and the definition and principles of green chemistry. It is to be a focus of introducing the progress of green chemistry inland and abroad during the recent ten years.

Key words Green chemistry, Pollution, Twelve principles of green chemistry, Recent progress

1 绿色化学简介

绿色化学是防止污染的渗透在化学、化工各学科中的一种新兴策略方针^[1~3],它的提出是人类对生态环境关注的必然产物。传统化学虽然为人类提供了数不尽的物质产品,然而却未能有效利用资源,人类对物质产品的盲目单一追求,急功近利,片面追求高额利润,对自然界采取掠夺式的开发,无节制地消耗物质,忽视了生态环境的平衡,在生产中产生的大量有害物造成了严重的环境污染。随着环境污染的日益严重和公众对环境问题的日益关心,人们开始对化学工业提出质疑,对化学科学产生怀疑,因此化学为了进一步发展,必须实现“粗放型”化学向“集约型”化学的转变,也就是必须由传统化学转向绿色化学。绿色化学是进入成熟期的使人类和环境协调发展的更高层次的化学,它将成为本世纪化学发展的主流。

绿色化学是美国环保局于 10 年前提出的一个新术语,并定义为:在化学品设计、制造和使用时所采用的一系列新原理,以便减少或消除有毒物质的使用或产生^[4](Paul Anastas)。绿色化学是用来设计对环境更友好的化学产品和过程的。绿色化学又称环境无害化学,以此为基础发展起来的技术称为环境友好技术和洁净技术^[5]。它包括化学过程的所有方面和各种反应类型,要求尽可能做到减少对人类健康和环境造成的负面影响。它鼓励工业界及化学界的化学工作者在化学合成或生产工艺中去研究新的技术和方法,探索新的反应条件,尽量减少和消除使用有

胡利红 女, 24 岁, 硕士生, 现从事有机合成研究。 *联系人 E-mail:Liushx@ccnu.edu.cn

2001-09-13 收稿, 2002-03-20 修回

毒物质,致力于反应物、溶剂、催化剂和产品等的绿色化,尽可能实现零排放。

1998 年,Anastas 和 Warner 在《绿色化学:理论和实践》一书中提出了绿色化学的 12 条原则,依据这些原则可以评价和开发一条化学合成路线、一个生产流程、一个化合物是否符合绿色化学的指导方针和标准。

(1) 预防——预防废弃物的产生要比处理和净化已生成的废弃物好得多。

(2) 讲原子经济——设计的合成程序应能最大限度地使反应过程中所用的物料进到终极产物中。

(3) 减少有危害性的合成反应——无论如何要使用可行的方法,使得设计合成程序只选用或产出对人体和环境毒性很小的或最好无毒的物质。

(4) 设计合成安全的化学产品——设计化学反应的生成物不仅具有所需的性能,还应具有最小的毒性。

(5) 使用安全的溶剂和辅料——尽量不用辅助剂(如溶剂、分散剂等),当不得已使用时,应尽可能选择无害的。

(6) 设计中能量的使用要讲效率——尽可能降低化学过程所需能量,还应考虑对环境的影响和经济效益。合成反应尽可能在大气环境的温度和压强下进行。

(7) 使用可再生的原料——只要技术上和经济上是可行的,原料应能回收再利用。

(8) 尽量减少派生物——应该尽可能避免或减少多余的衍生物,因为进行这些步骤需添加一些反应物的同时也会产生废弃物。

(9) 催化作用——催化剂(尽可能是具有选择性的)比符合化学计量数的试剂更占优势。

(10) 要设计降解——按设计生产的生成物,当其有效作用完成后,可以分解为无害的降解产物,在环境中不继续存在。

(11) 防止污染进程能实时分析——需要不断发展分析方法,在实时分析、进程中监测,特别是对形成危害物质的控制上。

(12) 特别是从化学反应的安全防止事故发生——在化学过程中,反应物的选择应着眼于使包括释放、爆炸、着火等化学事故的可能性降至最低。

绿色化学主要是关于环境的化学。从以上的 12 条原则可以看出,绿色化学涉及化学反应的全过程,它不仅要求从末端控制污染,而且要求一体化预防污染,它第一次着眼于防止污染物的形成,聚焦于最终使污染物处理成为不必要,从而从源头上控制了污染。在 21 世纪,化学如果不绿色化,化学工业就不能现代化,化学产品就不能有国际市场。加速开展绿色化学的科学研究,迎接 21 世纪的挑战,已成为世界各国科学家的共识。

绿色化学作为一门新兴的前沿科学,其发展历史并不长。绿色化学由美国于 1991 年首次提出,迄今发展 10 年来,取得了不少重要的成果。特别是近几年来,绿色化学成为化学学科最引人瞩目的焦点^[6]。

2 绿色化学在国外的发展

2.1 初期阶段(1990~1994 年)

1990 年,美国环保局颁布污染防治法令^[7],它源于“废物最小化”这一思想,其基本内涵

是对产品及其生产过程采用预防污染的策略来减少污染物的产生^[8],体现了绿色化学的思想,是绿色化学的雏形。该法令强调防止污染物的形成,而不是对已污染的环境进行防治,它的颁布确立和推动了绿色化学在美国的兴起和迅速发展。同年,联合国环境署在全球推动了“清洁生产”,世界各国都要从末端污染控制战略逐渐转向一体化污染预防战略,减少对环境污染。1991 年,绿色化学由美国化学会首次提出,并成为美国环保局的中心口号^[9],从而确立了绿色化学的重要地位。同时美国环保局污染预防和毒物办公室启动“为防止污染改变合成路线”的奖励基金。至此,由工厂、科研机构、政府部门等自愿组合的多种合作关系的绿色化学组织诞生。1992 年,美国环保局对六项化学合成方法的改进进行了奖励。这些合成方法从不同的角度考虑了要减少对人类健康和环境污染造成的不良影响,对环保事业作出了一定的贡献。随后美国环保局污染预防和毒物办公室和自然科学基金会签署了共同资助绿色化学研究的合约。1994 年,美国环保局研究和发展办公室又与自然科学基金会成立了新科学成果研究小组该研究小组每年召开题为“可持续环境工艺”的专题研讨会。美国工业界的工程师和商业领导开始研究如何在以后的化学发展中领导世界,分析在巨变的商业界影响工业竞争的因素,并为今后的发展进行了展望。白宫科技政策办公室也提出了同样的问题,为使工业更好促进美国经济的发展,化学发展的前景如何,据此提出了科技 2020 展望,为以后发展描绘了蓝图。

2.2 发展阶段(1995~1998 年)

1995 年 3 月 16 日美国总统克林顿设立了“总统绿色化学挑战奖”^[10]。下设奖项有:(1)改变合成路线奖;(2)改变溶剂/反应条件奖;(3)设计更安全化学品奖;(4)小企业奖;(5)学术奖。此奖项旨在推动社会各界合作进行化学污染和工业生态学研究,鼓励支持重大的创造性的科学技术突破,从根本上减少乃至杜绝化学污染源,通过美国环保局与化学化工界的合作实现新的环境目标。环保局和国家自然科学基金会设立专项基金,资助有重要实用前景的绿色化学课题。1995~1998 年期间,对 82 项研究成果进行了奖励,总奖金为 2400 万美金。美国环保局污染防治和毒物办公室制定了“为环境而设计”和“绿色化学”的研究计划,日本制定了以环境无害制造技术等绿色化学为内容的“新阳光计划”。1996 年,联合国环境规划署对绿色化学进行了新的定义:用化学技术和方法去减少或消灭那些对人类健康或环境有害的原料、产物、副产物、溶剂和试剂的生产和应用,从而更加确切地规定了绿色化学的范畴。从 1996 年开始,每年在美国华盛顿科学院对绿色化学方面做出了重大贡献的化学家和企业颁奖,迄今为止现已颁布了五届。如 1996 年改变合成路线奖授给了孟山都公司的 Francyk 等提出的二乙醇胺催化氢化合成法。该公司开发并应用了一条新的亚氨基双乙酸二钠(DSIDA)生产路线。DSIDA 是生产广谱无选择性除草剂 Roundup 的关键中间体,传统工艺采用氨、甲醛、氢氰酸等为原料用 Strecker 反应合成,此反应存在严重缺陷:HCN 为剧毒物质,不稳定的中间体产生放热反应有导致反应失控的潜在危险,每 7kg 产品就产生 1kg 有毒废弃物。孟山都公司经多年研究,采用铜催化剂催化二乙醇胺脱氢,生产过程中实现零排放,同时降低起始原料的毒性,而且反应本身是吸热反应,不存在失控的危险,此反应从多个方面贯彻了绿色化学的宗旨,是一项优秀的绿色化学成果。又例如斯坦福大学的 Trost 教授和密西根州立大学的 Dranth 和 Frost 两位教授分别获得了 1998 年的学术奖。Trost 教授提出了一套讨论化学过程的新标准,包含选择性和原子经济性两个方面,是一个重大的理论突破。Dranth 和 Frost 教授采用生物催化过程和再生性

的原料来合成己二酸和邻苯二酚，他们使用经遗传学上巧妙处理的微生物作为合成催化剂，采用无毒害的葡萄糖作为起始原料，水作主要反应溶剂，反应条件温和，不产生有毒中间体和对环境有破坏的副产物，消除了以前合成法对环境的危害，体现了绿色化学的宗旨。以上成功的范例昭示我们：只要积极开发，绿色化学一定能够不断向广、深发展，对最终实现化学污染预防，保护环境这个目标，发挥巨大功效。

1996 年 7 月 21~26 日，在新英国大学举办了第一届题为“环境友好的有机合成反应”的 Gordon 研究会议，次年在牛津大学又召开了同样主题的第二界 Gordon 研究会议。1997 年美国国家科学院举办了第一届绿色化学与工程会议，展示了有关绿色化学的重大研究成果，包括生物催化、超临界流体中的反应、流程和反应器设计及“2020 年技术展望”等 64 篇论文^[1]。次年又召开了主题为“绿色化学：全球性展望”的第二届绿色化学与工程会议。此次会议由美国化学学会主办，高度赞扬了在对环境友好的合成和过程开发中所取得的重大成果，同时提出了绿色化学在国际上引起的广泛兴趣。1997 年由美国国家实验室、大学和企业联合成立了绿色化学学院，美国化学学会成立了“绿色化学研究所”。1998 年 8 月举办的第三次 Gordon 研究会议决定今后将联合世界各国每年召开一次，并出版了绿色化学论文集。同年，绿色化学的国际性活动也举办了不少。1998 年 2 月召开了经济发展和合作——治理危险顾问小组会议，会上美国环保局提出了四项革新性活动，其中一项即是绿色化学。要求与会的国家尽量减少损失而达到防止污染的重大突破，顾问小组表示全力支持。意大利、日本、墨西哥、美国、德国等国的与会者积极支持。1998 年 8 月在意大利召开了第二次会议，提出了近期亟待解决的有关问题。同年 11 月份召开了第四次会议，与会者对可持续发展表示浓厚兴趣，对绿色化学前景进行了展望。参加会议的有来自 10 个国家的 40 多名代表。为了推动绿色化学更好地发展，有效利用资源，致力于绿色化学的研究和教育，来自工商界、科研所、国家实验室、政府机构的代表成立绿色化学所，研究环境友好的化学过程和推广绿色化学的教育。

2.3 高潮阶段（1999 年~）

绿色化学发展到 1999 年，达到了世界性发展的阶段。首先诞生了世界上第一本英文国际杂志——《Green Chemistry》，同时还在 Internet 上建立了绿色化学网站。例如美国化学会的绿色化学网址<http://www.acs.org/education/greenchem/>、英国皇家化学会 Green Chemistry 杂志网址是<http://chemistry.rsc.org/is/journals/current/green/greenpub.htm>等。绿色化学的 Gordon 研究会在英国牛津多次召开，在欧洲掀起了绿色化学的浪潮。英国出版了第一本绿色化学专著《Theory and Application of Green Chemistry》。1999 年 6 月 29 日~7 月 1 日，美国的第三届绿色化学和工程会议举办，主题是“向工业进军”，讨论在现代工业如何有效利用资源，应用绿色化学科研成果等问题。8 月美国化学会召开国际性专题会议“如何利用再生资源”研究从可再生资源中再生化学物质的途径。同年的 6 月 28 日在英国伦敦举办“生态设计及维持发展”会议，与会 70 多名代表讨论了生物化学设计的有关问题，7 月 12~13 日召开“可持续产品设计”会议。其间美国、日本也召开了不少会议来研究绿色化学的不同问题。值得一提的是澳大利亚皇家化学研究所（RACI）于 1999 年也设立绿色化学挑战奖，此奖项旨在推动绿色化学在澳洲的发展，奖励为防止环境污染而研制的各种易推广的化学革新及改进，表彰为绿色化学教育的推广作出重大贡献的单位和个人。其重点是：（1）更新合成路线，提倡使用生物催化、光化学过程，仿

生合成及无毒原料等; (2) 更新反应条件, 以降低对人类健康和环境的危害, 鼓励使用无毒或低毒的溶剂, 提高反应选择性, 减少废弃物的产生与排放; (3) 设计更安全的化学产品。下设三个奖项: 科研技术奖、小型企业奖及绿色化学教育奖^[10]。现已颁发两届, 1999 年的得主是健康科学与工业有机研究所的 Chris Strauss 教授, 2000 年授予给 Kennedy 教授。

2000 年, 美国化学会出版了第一本绿色化学教材书, 旨在推动绿色化学教育的发展。1 月, 在 Monash 大学成立澳大利亚研究协会专门研究中心, 该中心由 Monash 大学和联邦政府共同赞助, 是为了形成国际公认的绿色化学研究中心。“可持续产品设计”第五届会议在德国举行。美国化学会在 2000 年召开了几次国际性会议。6 月 18~21 日举行绿色化学研讨会, 是美国化学会新英国区的第一次会议。8 月 20~24 日召开“清洁溶剂”专题研究会, 也举办了第 219 届美国化学会国际会议。而首届英国绿色化学奖在 2000 年度成功完成颁奖仪式, 此奖项由英国皇家化学会(RSC)、Salter 公司、Jerwood 基地、工商部、环境部联合赞助, 意在鼓励更多的人投身于绿色化学研究工作, 推广工业界的最新发展成果。每年将有三项奖项产生, Jerwood Salter's 环境奖, 用来奖励年龄低于 40 岁的科研人员, 特别是那些和工业界有合作的工作人员, 奖金为 10000 英镑, 由 Salters 公司和 Jerwood 基地共同赞助。工业奖及小型企业奖将会获得奖品和证书。2000 年度, 授予 Imperial 大学的 Chris Braddock “Jerwood Salter's 环境奖”, Dystar 英国有限公司和工业共聚物生产公司分别获得首届工业奖和小型企业奖^[11]。

2001 年英国皇家学会召开“绿色化学——可持续产品和过程”会议, 由英国皇家学会主办, 绿色化学网站、化工研究所及欧洲化学联盟协力于 3 月 3~6 日在 Wals Swansea 大学举行。此次会议涵盖了化学和化学工程的重要前沿包括绿色化学、清洁工艺、污染最小化, 减少危险物及反应等很多内容。1 月 10~13 日在印度 Delhi 大学化学系主办了绿色化学国际研讨会, 提出了当前化学家所面临的挑战, 展示了绿色化学的最新成果, 参加会议的代表分别来自美国、法国、日本、丹麦、瑞典、中国台湾等。2001 年 6 月 26~28 日第五届绿色化学和工程会议在美国召开。定期在美国、欧洲及亚洲举行的有关绿色化学主题的会议不断增多, 反映了科学界以及公众对绿色化学日益增进的关注。绿色化学组织和绿色化学网络在美国意大利及英国的创立也表明了绿色化学已成为一个世界科技发展的热点^[4]。

绿色化学在近几年受到了世界各国的高度重视, 绿色化学与技术已经成为各国政府关注的重要问题和任务之一。政府直接参予, 产、学、研密切合作已成为国际上绿色化学研究和开发的显著特点。有关绿色化学的国际学术会议与日俱增, 体现了全球性合作的趋势。

3 绿色化学在中国的发展

绿色化学的提出在中国有 5 年多的历史。其实早在 1992 年, 在联合国和世界银行的帮助下, 我国已逐步开始清洁工艺的理论研究和实际应用, 目前已取得一定成效^[12]。但在紧接的几年里, 绿色化学在国内并没有受到应有的重视。直至 1995 年, 绿色化学问题才受到重视并提到议程上来。首先中国科学院化学所确定了《绿色化学与技术》的院士咨询课题, 并建议国家科技部组织调研, 将绿色化学与技术研究工作列入“九五”基础研究规划^[13]。1996 年召开了“工业生产中绿色化学与技术”专题研讨会, 就工业生产中的污染防治问题进行了交流讨论。1997 年, 国家自然科学基金委员会与中国石油化工集团公司联合资助了“九五”重大基础研究项目“环境

友好石油化工催化化学与化学反应工程”。中国科技大学绿色科技与开发中心就绿色化学举行了专题讨论会,并出版了“当前绿色化学科技中的一些重大问题”论文集。香山会议以绿色化学为主题召开了第 72 次学术讨论会,以“可持续发展问题对科学的挑战——绿色化学”为主要议题,分析了绿色化学在可持续发展问题中的重要地位。1998 年,在中国科技大学举办了第一届国际绿色化学研讨会。出席的有来自中国、美国、英国、俄罗斯的专家学者 80 余人。中国科学院院士朱清时和闵思泽、美国环保局绿色化学组负责人 Paul Bullin 博士、美国加州理工学院 Seinfeld 教授分别作了大会邀请报告,美国化学会会长发来贺电。四川联合大学成立了绿色化学与技术研究中心,目前皮革系正在试用超临界二氧化碳作皮革处理已取得一定的成果。

1999 年,国家自然科学基金委员会设立了“用金属有机化学研究绿色化学中的基本问题”重点项目。5 月,在成都举办了第二届绿色化学高级研讨会,《绿色化学与技术》专著即将出版。12 月 21~23 日,在北京九华山庄举行了第 16 次九华科学论坛,根据国家自然科学基金委员会优先资助领域战略研究工作的部署,“有所为,有所不为”的方针和“基础性、前瞻性、战略性”的遴选原则,对绿色化学的基本科学问题进行了充分的研讨和论证。在充分研讨的基础上,结合我国国情和国际研究前景,提出了三个基本科学问题作为近期的切入点。2000 年 5 月,第三届国际绿色化学高级研讨会在广州举行并出版了绿色化学论文集。2001 年 3 月 31 日第四届国际绿色化学高级研讨会在山东大学举办。

绿色化学在中国虽然起步较晚,但在近几年受到了充分的重视,中国科学院院士朱清时是绿色化学的积极倡导者之一^[14],他在生物物质转化方面有一定的研究,他积极呼吁我国应尽早部署在该领域上开展前瞻性基本研究和应用基础研究,力争形成一定的优势,促进绿色化学在国内的发展。

参考文献

- [1] Sheldon P A. Chemtech., 1994, 24(3):38.
- [2] Anatas P T, Farris C A. Benign by Design-Alternative Synthetic Design for Pollution Control. ACS Symposium Series #577., Washington D C, 1994.
- [3] Devito S C. In Designing Safter Chemicals Green Chemistry for Pollution Prevention. ACS Symposium Series #640, Wasntionton D C, 1996.
- [4] Clark J H. Mike Lancaster. Ziran Zazhi, 1999, 22(1):1~6.
- [5] 朱清时. 大学化学, 1997, 12(6):7~10.
- [6] Anatas P T, Willianson T C. Green Chemistry for the Environment. ACS Symposium Series #626, Washington D. C, 1996:1~15.
- [7] The Pollution Prevention Act of 1990, codified as 42 v.s.c.13101~13109.
- [8] 赵丽萍, 王麟生. 化学教育, 2000, (7):29~32.
- [9] 朱文祥. 化学教育, 2001, (1):1~4.
- [10] 薛慰灵. 化学教育, 1997, (9):1~5.
- [11] 《环境化学学科新动向调研》小组. 环境化学, 2000, 18(1):8~9.
- [12] 冯 锋. 环境化学, 2000, 19(1):89~91.
- [13] 梁文平, 唐 晋. 化学进展, 2000, 2(2):228~230.
- [14] 朱清时. 化学进展, 2000, 12(4):411~414.