

綠色化學(Green Chemistry) — 拯救地球的未來

蔡蘊明於臺大化學系(2013/12/03)

** 藉本文向在臺灣推廣永續化學教育多年的尖兵劉廣定教授致敬*

化學是最為貼近人類生活的學問，它雖是組成物質的基礎，其運作存在於各處卻不易發現，因此人們常忘記自身的存在靠得就是化學。理想上，人類若能夠完全掌握化學，就生命而言，化學將能解決疾病與老化的問題；就生存而言，化學將能解決飲水，糧食和能源的問題。隨著科技進步帶來的舒適，人類無盡的追求更高的享受，背後支撐著的有很大一塊來自於化學，但是我們必須清楚的瞭解，目前能量的主要來源，在於將化學能轉換成爲電能。很不幸的，這導致了大量二氧化碳的排放，許多人認爲這造成地球氣候型態的改變，因此近年巨大的天災頻傳，造成大量生命財產的損失。人類追求物質的享受，需要新的物質，提供新的功能，但是我們不能忘記，那些新的物質都是靠著化學方法來合成的，多少的大自然資源被消耗？多少的廢棄物質因此流入河川，埋進土壤，排放至大氣？人類追求食物的享受，爲了速成，使用了各種藥劑和添加物，來幫助動植物的生長，和加速食物的製造與處理，在這裡化學品的運用也扮演了重要的角色，台灣人近年來對此尤其是心有戚戚焉。每每當問題發生時，化學永遠是帶罪的羔羊，其實人類的無知和欲求才是罪惡之始。上述的誤解，甚至於被台灣的一支著名廣告利用，在電視上宣稱某某工坊痛恨化學。筆者在課堂上則藉機告訴學生，如果你/妳痛恨化學，那就等同於痛恨生命，因爲生命的根基就在於化學。

綠色化學的十二原則

化學固然是無辜的，但是要解決人類製造的危機，仍需要使用化學的方法。在進入二十一世紀之前，就有一批化學家開始鼓吹綠色化學的概念，其中最著名者爲阿那斯特斯(Anastas)與華納(Warner)所提出的綠色化學十二原則，受到化學界廣泛的重視。在臺灣大學化學系的劉廣定教授，最早在臺灣推廣綠色化學的概念，認爲必須將此概念透過教育植入民心，可惜曲高和寡效果有限。爲了呼應劉廣定教授的努力，特此爲文，依照綠色化學的十二原則來看化學未來應依循的走向，希望台灣中等科學教育的工作者共同努力。劉廣定教授認爲“綠色”的用詞過於偏狹，他覺得“永續(sustainable)”較爲恰當，但是因爲“綠色”較爲直接，本文仍採用綠色化學來說明。

由於綠色化學十二原則內容有些複雜，英國諾丁漢大學(The University of Nottingham)的 Tang、Smith 和 Poliakoff 提出了 “PRODUCTIVELY” 這十二個英文字母組成的單字，來幫助我們記得這十二原則[註]，此單字中每一個字母，代表一個原則，筆者也東施效顰，提出十二個中文字來代表：

廢物低 保降能 再簡化 可監危

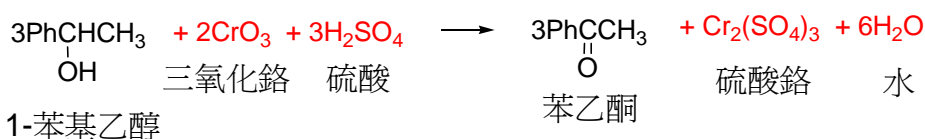
與此十二字相對應的是

防廢、物盡、低毒、保安、降輔、節能、再生、簡潔、催化、可解、監測、思危等十二個辭，以下針對這十二個原則做較詳細的說明。

防廢(P)

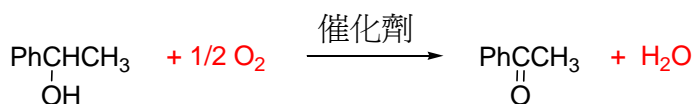
防範勝於治療，這個原則就是在設計化學製程的時候，或是有選擇的時候，要避免產生廢棄物，或採用產生最少廢棄物的方法。化學反應的產物，除了製造的標的物質之外，也常會有隨伴的副產物產生，如果副產物沒有利用價值，就成為廢棄物，也就產生後續處理廢棄物的問題。以圖 1 為例，讓我們來比較一個簡單的氧化反應：將 1-苯基乙醇氧化成為苯乙酮。方法一運用具有毒性的鉻金屬化合物為氧化劑，此法需要用當量級的試劑，也就是說，要氧化三莫耳的 1-苯基乙醇，需要用到兩莫耳的三氧化鉻，而且還需要用掉三莫耳的硫酸，除此之外產生了一莫耳的硫酸鉻，和六莫耳的水。當然水不被視為廢棄物，但是硫酸鉻是具有毒性的重金屬之鹽類化合物，不可隨意丟棄，增加了處理的費用。與方法二相比，用空氣裡的氧氣為試劑，藉著少量催化劑的幫助，亦可達到同樣的目的，但是沒有其它的廢棄物，二者的優劣非常明確。

方法一



$$\text{原子效率} = 360/860 = 42\%$$

方法二



$$\text{原子效率} = 120/138 = 87\%$$

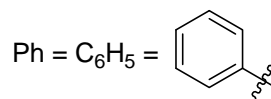


圖 1 將 1-苯基乙醇氧化成為苯乙酮的兩種方法：方法一運用兩當量具有毒性的三氧化鉻，以及三當量的硫酸為試劑，產生三分之一當量的硫酸鉻和六當量的水；方法二則是利用催化劑的幫助，以氧氣來進行氧化，除了苯乙酮只另產生水。

類似方法一這種型態的化學反應，早年製造了許多廢棄物，排放到環境中所造成的污染，導致日後需要花費大量人力物力去整治，得不償失。所幸先進國家現在很注重這個問題，制訂了許多的律法來防堵問題的出現，但是在落後或法治不彰的國家，仍然是嚴重的問題。

物盡(E)

這個原則是物盡其用之意，當我們設計反應時，應盡量朝著將所有起始物都轉變成有用的產物為目標。著名的化學家綽斯特(Trost)提出了有趣的原子經濟理論(atom economy)，從一個平衡反應式，可輕易的按下式計算出其原子效率：

$$\text{原子效率} = \frac{\text{有用產物的總質量}}{\text{所有起始物的總質量}} \times 100\%$$

以圖 1 的例子來看，方法一若由三莫耳的 1-苯基乙醇(分子量 = 122)與兩莫耳的三氧化鉻和三莫耳的硫酸反應，這三種起始物總質量為 860 克，得到的目標產物是三莫耳苯乙酮(分子量 = 120)，總質量為 360 克，代表此反應的原子效率為 42%；按照這個方法計算，方法二的原子效率為 87%。二者相比，方法二只損失 17%的總原子質量，顯然是較佳的選擇。若是能找到適當的催化劑，只是脫去 1-苯基乙醇中一當量的氫氣(H₂) (圖 2)，即可得到苯乙酮，那原子效率更可高達 98%。實際上氫氣也是有用的商品，那這種作法就成為 100%的原子效率了。

物盡其用的原則只是一種精神，提供思考的方向，另外還有溶劑的使用，和能量的消耗，材料的價格和物質的毒性等等，需要考慮，最後做整體的決定(見後面的討論)。

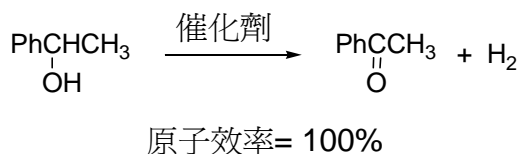


圖 2 將 1-苯基乙醇直接脫氫氣得到苯乙酮

低毒(L)

這項原則是顯而易見的，當我們選擇時，應盡量使用對人類和環境毒性最低的起始原料，產生的物質亦若是，上述圖 1 就是很好的例子。或許讀者會問，為何不以無毒為目標？但事實是，所有的化學物質過量都會產生問題，例如鹽巴(氯化鈉)吃太多，會因高血壓而亡，最近社會更發生了用鹽殺嬰事件；水喝太多，也會因為電解質流失太多而出問題；糖吃太多，易造成肥胖，而肥胖是許多疾病的危險因子，這是為何較實際的使用低毒的概念。

進一步的來看，這項原則應該擴大解釋為選用低危險性製程。我們應該將易燃性，爆炸性，以及在環境中被代謝的能力來考慮。我們不該消極的去使用，然後盡量減少接觸，和加強安全措施。真正應該從根本來做，想法減量或不用危險物質。

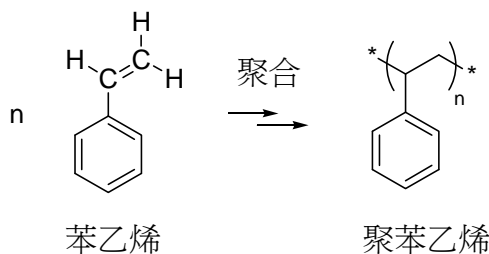


圖 3 從苯乙炔可製備聚苯乙炔

另舉一例來看實際的運用典範：聚苯乙炔(圖 3)是日常生活上很常用的聚合物，有許多的相關成品用做泡棉型態的包裝材料，其製作需要在冷卻成型時，運用發泡劑(blowing agent)混入。早期的發泡劑多使用氟氯碳化物(CFCs)等氣體，或揮發性高的有機溶劑，吹入使用。我們現在瞭解氟氯碳化物是造成地球臭氧層破洞的原凶；有機溶劑易燃而有潛在危險，且揮發出來對人體可能有害。針對這個問題，美國陶氏化學公司(Dow Chemical Company)發展了利用二氧化碳為發泡劑的方法，到了 1996 年該公司已經有七項相關專利在市面上，據估計這項科技的使用，每年成功為地球減少三百五十萬磅的氟氯碳化物或氫氟碳化物(HCFCs)。

保安(U)

簡單的說，本原則就是設計安全的化合物。化學產品的設計，應該以保持其功能而降低其毒性為原則。有關此點，現今藥物合成的研發是絕佳的例子。一個成功的藥，必須能治療疾病但卻不能具有毒性。化學結構與其功能是息息相關的，化學家具有很好的合成能力，可以透過結構的改變，來調整化合物的性

質，例如增加某化合物的水溶性或疏水性。透過結構—活性關係(SAR; structure-activity relationship)的研究來調整藥效，是現在找尋和修飾有效藥物的重要方法。過去這些年關於化合物毒性的研究，也對結構和毒性之間的關係有很多的瞭解，因此不僅僅在藥物的合成上必須嚴謹，對於功能性的化學產品，例如油漆、黏著劑、染料、塑化劑等等，也應依循此原則來設計，減少對人體和環境的危害。

降輔(V)

在一個化學反應或製程裡，常需要運用一些輔助性的物質，例如溶劑，或分離純化產物所用的化學材料，這些化學物質雖然不會出現在產物的結構之中，但是使用它們時，對於環境的影響也必須考慮，因此本原則的重要精神，就在於可能的話，盡量少用這些輔助性的材料。

上述透過圖 1 的例子，介紹了原子效率來對化學反應進行理論上的評估，但是為了看清整個實際執行過程的效率，謝爾頓(Sheldon)提出了 E-因子(E-factor)來估算：

$$E - \text{因子} = \frac{\text{副產物的公斤數}}{\text{產物的公斤數}}$$

上式中的副產物，包括了廢棄物以及溶劑的損失，產物的量是指真正得到的值。E-因子愈大，代表效率愈差。如果廢棄物以及溶劑能盡量回收再利用，E-因子就可降低。一個負責任的化學工廠，應該很清楚的知道它的化學製程所具有的 E-因子，而且應以達到 E-因子為零的理想目標來調整。從表 1 提供的各化學產業概況，可以看到雖然石油精煉產業的 E-因子很低，但是由於其巨大的規模，廢棄物淨值仍然是極為龐大的，若能減少千分之一，就等同於製藥業一年所產生的，因此是更需要努力的。

表 1 一些化學產業的 E-因子

產業	年產量(噸)	E-因子	廢棄物淨值(噸)
石油精煉	10^6-10^8	約 0.1	10^6
大宗化學原料	10^4-10^6	小於 1-5	10^5
精密化學品	10^2-10^4	5-50	10^4
藥物	$10-10^3$	25-100	10^3

在降輔的精神下，溶劑的使用是最值得下手改進的部分。理想上最好是不用溶劑，然而這並不容易。反應的所有試劑不見得一定互溶形成均勻相；而非均勻相的反應，因為發生在介面，反應速率不易掌握，複製率降低。即使是均勻相，若不使用溶劑，黏稠度常偏高，不易攪拌。針對這幾個問題，溶劑可讓反應在均勻相進行，且降低黏稠度以促進攪拌。對於放熱的反應，若不使用溶劑，熱量不易散失，易導致溫度不易控制，這尤其在大量的製備時特別危險；溶劑則可扮演吸收熱能的角色，而且反應溫度不會超過溶劑的沸點，易於控制溫度。不同溶劑，極性不同，適當的溶劑可增進反應速率。即便溶劑無法廢去，減量絕對是應該考慮的，而且要選擇對人體和環境無害的。

溶劑的第一選擇就是用水，然而眾多的有機化合物對水的溶解度很低，這使得化學家經常需要使用揮發性的有機溶劑。溶劑的揮發性，是爲了方便去除，但容易逸散到大氣中造成污染。因此近幾十年來，如何取代揮發性的有機溶劑，而改用對環境影響小或低揮發但可回收的溶劑，成爲重要的研究方向。在此簡單的介紹兩種作法，一個是超臨界的二氧化碳，另一個是離子液體。

我們都知道液體加熱超過沸點就成為氣體，在沸點時是液相與氣相兩相可共存的狀態，而二者的介面有很明確的區隔。但是當壓力高過某一數值時，液體受熱會找不到沸點，此壓力稱為臨界壓力。另外在固定的溫度時，外界壓力升高時，氣相會在某一壓力突然變成液相。但是當溫度超過某一數值時，壓力再怎麼升高，都找不到氣體突然變成液體的那一點，這個溫度被稱為臨界溫度。當物質處在超過臨界壓力和溫度時的狀態，被稱為超臨界流體。超臨界流體的特質是其溶解能力類似液體，但是滲透性又趨近於氣體。許多常見物質的臨界壓力和溫度偏高，但是二氧化碳很獨特，它的臨界點發生在 72.8 atm 和 31 °C，不需要昂貴的儀器即可產生超臨界二氧化碳。超臨界二氧化碳的極性低，溶解能力近似於有機溶劑，而且可以透過壓力的改變調控溶解度，去除不但容易，又因為來自於環境，回到環境不會造成污染。其最著名的使用，就是咖啡因的萃取，工業界仍須多加利用它的特質。

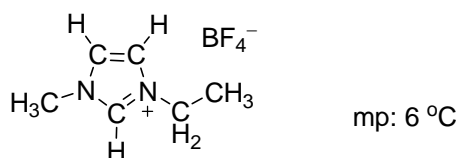


圖 4 所示之[emim]BF₄是一個離子化合物，但是熔點低，在室溫為液體

另一個值得注意的就是離子液體(圖 4)，通常離子類的化合物都是固體，但是有一類型的離子化合物卻具有很低的熔點，有的甚至於在常溫也是液體，它們在結構上通常具有一個結構巨大的有機陽離子，對於很多的有機化合物，具有很好的溶解度。離子液體的特點是揮發性低，不會逸散到環境中，也容易回收再使用；但要將有機產物取出，仍須用有機溶劑萃取，此外其毒性仍待仔細的研究。

節能(T)

化學反應的能量需求，應做仔細評估和設計，理想的反應條件是能在常溫及常壓下執行。由於催化劑可以讓反應在較低的溫度下進行，是節能最佳的選擇。近年來發現有些反應可以利用微波或超音波來加速，也是一個節能可以走的方向。我們不能忽略，能量的浪費就是資源的浪費，也會增加對環境的污染。

再生(R)

物料的來源需要從可再生的方向來努力，目前有機化合物的合成，追溯其起始物，大部分來自石油裂煉的產物，石油這樣的資源是在短期內無法再生的，這對地球資源的浪費是很可怕的。理想的作法是從動植物的來源取得原料，現在有許多化學家投入這個領域，開發新的而且更有效的方法。但這領域面臨了人類對糧食需求的壓力，培育植物對土地面積的需求，以及再製過程中能量的耗費等等的問題，這些困難需要新的技術來克服。

植物天生的知道如何將二氧化碳轉變成為有機化合物，化學家需要向植物學習，研發更有效的方法，把二氧化碳變成再生的物料，作為碳的來源，同時還可達到減少溫室效應的效果。

我們也需要開發好的方法，將廢棄的化學產品回收，轉換成有用的資源，而非直接燒掉變成二氧化碳。例如有科學家正在開發方法，將垃圾中的有機物轉換成一氧化碳和氫氣，這正是所謂的合成煤氣(syngas)，既可當成能源轉換成電能，亦可透過合成方法，將之轉換成高碳數的油料；此外無機金屬的部分，可另外回收再利用。

簡潔(O)

有機化合物的合成，倚賴官能基的轉換。爲了提升某官能基的活性，常需要將之轉成另一個活性較高的官能基，完成任務後再恢復原樣。有些時候這樣做，是爲了降低某官能基的活性，避免它參與不必要的反應，有機化學家稱之爲保護，在之後的某個階段，還需要去掉保護回復原狀。這些轉換都需要額外的試劑、操作、和能量的消耗，我們應對此仔細評估和研究，發展新的合成方法，減少不必要的步驟。

催化(C)

催化劑可降低反應活化能，使得反應速率加快，因此能在較溫和的條件下進行化學反應。它不會變成產物結構的一部份，只扮演幫助的角色，當一個產物分子生成後，它就功成身退，重新開始另一輪的催化；因爲這個循環的特質，所以不需要用很多。在工業上，理想的催化劑用量希望少於 0.01 當量，意思就是說一莫耳的反應物，只需要用 0.01 莫耳的催化劑，好的催化劑甚至於只要用 0.001 當量就可以。

前述的說明，已經多次的提到催化劑的好處，總括來說，它具有減廢、提高效率、和節能等好處，因此我們應該儘可能的使用催化的方法。更進一步的，我們應該研發更多可回收再使用的催化劑，例如使用固體的酸或鹼，不但透過過濾或離心即可回收，亦省去反應完畢中和酸鹼然後產生很多鹽類廢棄物的問題。此外固體的物質，運送和使用也很方便安全。

近幾十年，生物催化劑的使用和研發受到重視。透過演化，大自然在生物的體系內創造了許許多多非常有效率的催化劑，我們常稱這些生物催化劑爲“酶”。它們的高效率，使得重要的生命化學，可以在常壓和常溫迅速的進行。它們各自扮演不同的功能，例如有的進行酯的水解或合成(酯酶)；有的進行還原(還原酶)；有的可以進行醯胺的水解或合成(醯胺酶)。我們可以直接透過細胞，或是分離純化出酶，來幫助化學家進行反應。大家熟知的，就是利用酵母菌來分解糖得到酒精。

拜基因工程近幾十年的快速發展所賜，化學家已經能夠修改某些基因，讓細胞從二氧化碳合成出某些小分子的有機化合物，做爲燃料，或者做爲合成更複雜化合物的原料。可預見的未來，我們不需要透過石油來取得有機化合物的原料。合成的有機物質，透過代謝或燃燒，最後轉成二氧化碳，再從二氧化碳透過細胞或生物催化劑製造原料或燃料，完美的生成一個永續的再生循環，這正是人類應該向大自然學習的功課。

可解(D)

爲了完成上述永續的再生循環，我們所創造的有機化合物，必須能在自然環境中分解成無害的化合物而不累積。眾所周知的就是聚乙烯這類的塑膠，因爲無法分解，一旦棄置就造成很大的環境壓力。長此以往，地球將成爲很多人看過的那部電影“瓦力”裡面描繪的樣子。因此化學家有責任，在一開始設計的時候就以能分解爲原則。再一度的，在大自然裡面存在的許多結構單元，是我們設計的範本，因爲大自然裡有一套方法，針對這些結構來代謝。

對於這個原則而言，一個最著名的例子就是有關清潔劑的發展。由於肥皂易與硬水中的鎂、鈣等金屬離子生成不溶於水的固體，因此發展了 TPBS (tetrapropylene benzene sulfonate) (圖 5) 做爲清潔劑，因爲磺酸鹽在水中的溶解度很好，解決了上述產生固體污垢的問題。然而在污水處理廠的分解槽中，TPBS 只

能達到 50% 的分解，而其產生的泡沫過多，甚至逸出槽端，使得槽端工作步道濕滑，而有員工滑落窒息而亡，流到河川中造成的泡沫亦影響生物的生存。當時測試河水，其中的 TPBS 可高達每公升 2 毫克，甚至於自來水龍頭流出的水也會產生泡沫。

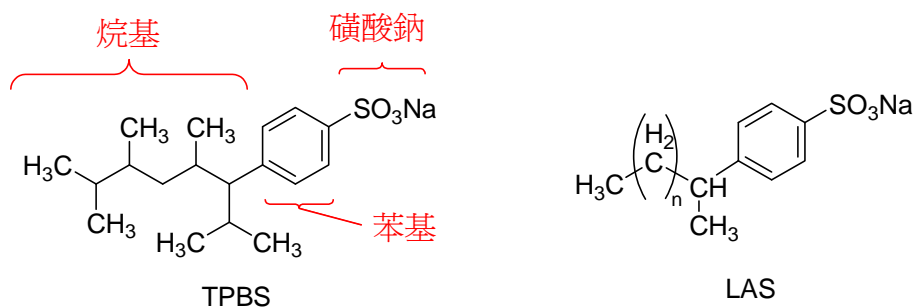


圖 5 兩種清潔劑 TPBS 與 LAS 的結構，前者的烷基分岔過多，不易代謝，後者則無此問題

TPBS 不易代謝是由於苯環上的烷基分岔過多造成，生命體系製造的油脂類化合物，結構上攜帶的都是直鏈型的脂肪酸，有天然的酶可將之分解，但是分岔過多的烷基與生物體系存在的結構差異大，就不易分解了。瞭解了這個原因後就發展出了 LAS (linear alkyl benzene sulfonate)，其結構中的烷基是線型的，容易代謝，也就解決了問題。美國在 1960 年代，TPBS 就被 LAS 完全取代了。

現在對生物體系的瞭解已經超越 60 年代太多，以化學家擁有的能力，應採取預防重於治療的態度，從設計面開始才是最好的永續之道。

監測(I)

基於「你無法控制無法測量的物質」的概念，化學家需要發展分析的方法，及時以及當場的監測毒性物質產生狀況，這樣才能配合操作，立即調整反應條件，消除毒性物的出現。及時監測也讓我們能夠精準的知道反應試劑消耗的狀況，避免材料的浪費；也可以掌握反應結束的時間，避免反應時間過長，造成副產物的增加以及能量的浪費。

思危(Y)

化學安全的考量必須是全面性的，而不是僅聚焦在防止污染，和對環境的影響。整個化學製程的試劑，牽涉的毒性、爆炸性、和易燃性，都應該從設計面來處理。例如整個製程若會產生具有毒性的過渡物質時，就應考慮在反應爐中當即產生當即轉換的作法，以避免危險化學物質的處理和大量的存放。

我們應該聽過太多工廠的事故，不但造成生命財產的損失，環境的破壞，事故造成民眾對化學的反感，是更難修補的。

結語

化學的運作是與生命的存續息息相關的，也是地球的命脈所繫，我們應該尊重它，瞭解它，而不是畏懼它，糟蹋它。我們的目光不應侷限在目前，而需思考未來，但是未來是建築在目前的作為上，未來的地球究竟是享受我們帶給它的幸福，還是詛咒我們為它帶來的苦果，決定權是在現今的我們。要民眾對化

學重視而不抗拒，有賴於化學家保有一顆關懷永續的心，建立大眾對化學的信心。綠色化學需要新的觀念，新的作法，和新的工作者加入，讓我們為拯救地球的未來而努力。

註

Tang、Smith 和 Poliakoff 提出的 "PRODUCTIVELY" 這十二個英文字母對應的英文原意如下：

- P: Prevent wastes (對應於防廢)
- R: Renewable materials (對應於再生)
- O: Omit derivatization steps (對應於簡潔)
- D: Degradable chemical products (對應於可解)
- U: Use safe synthetic methods (對應於保安)
- C: Catalytic reagents (對應於催化)
- T: Temperature, Pressure ambient (對應於節能)
- I: In-Process Monitoring (對應於監測)
- V: Very few auxiliary substances (對應於降輔)
- E: E-factor, maximize feed in product (對應於物盡)
- L: Low toxicity of chemical products (對應於低毒)
- Y: Yes, it's safe (對應於思危)

參考資料

1. Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford, 2000.
2. Lancaster, M. *Green Chemistry: An Introductory Text*; RSC, 2002.
3. Matlack, A. S. *Introduction To Green Chemistry*, 2nd Ed.; CRC, 2010.
4. Ahluwalia, V. K. *Green Chemistry*, 2nd Ed.; CRC, 2012.
5. Xie, H.; Gathergood, N., Eds. *The Role of Green Chemistry In Biomass Processing And Conversion*; Wiley, 2013.
6. DeVito, S. C.; Garrett, R. L., Eds. *Designing Safer Chemicals*; ACS, 1996.
7. Sheldon, R. A.; Arends, I; Hanefeld, U. *Green Chemistry and Catalysis*; Wiley-VCH, 2007.
8. Cann, M. C.; Connelly, M. C. *Real-World Cases in Green Chemistry*; ACS, 2000.

附記

本文的目的，在企圖為高中化學以及科普教育推薦一個極端重要的觀念。我希望高中老師讀過了之後，能在化學教育中植入這個想法，讓它有萌芽的機會；高中學生讀過之後，能瞭解化學這些年來重要的走向，或許能夠心動而加入化學家的行列；大學裡和化學相關科系的學生讀過之後，能常保此十二原則於心；普通民眾讀過後，能理解化學的重要性，支持永續化學的作法。化學不應是麻煩的製造者，而是幸福的來源。我的前輩老師，國立臺灣大學化學系的劉廣定教授，多年來致力於國內永續化學觀念的推廣，曾多次叮囑筆者，應想辦法將這個概念融入教學，筆者一直未能做到，含愧至今，因此本文實有彌補缺憾之意。