

Vihreän kemian kaksitoista periaatetta

Helsingin yliopisto

Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta

Kemian laitos

Kemian opettajankoulutusyksikkö

Kandidaatintutkielma

Tekijä: Rajka Kavonius

30.10.2013

Ohjaajat:

Maija Aksela

Timo Repo

Sisällys

Johdanto	2
1. Vihreän liikkeen synty	3
2. Vihreä kemia	4
2.1. Vihreän kemian kaksitoista periaatetta	4
3. Jätteiden vähentäminen	6
4. Atomien taloudellisuus	7
5. Vähemmän vaarallisia synteesejä	9
6. Molekyylisen suunnittelu	9
7. Liuottimet	10
8. Energia	11
9. Uusiutuvat luonnonvarat	12
10. Johdannaisten käyttö	13
11. Katalyyssi	14
12. Luonnollinen hajoaminen	14
13. Analyysi	17
14. Onnettomuuksien ehkäisy	17
15. Vihreä kemia nyt	18
16. Vihreän kemian tulevaisuus	19
17. Yhteenveto	20

Johdanto

Kemian teollisuus on nostanut elämämme laatua tarjoamalla meille useita mukavuuksia. Ilman kemian tutkimusta ja teollisuutta meiltä puuttuisi esimerkiksi useat materiaalit ja lääkkeet, joita käytämme jokapäiväisessä elämässämme. Kuitenkaan kemian saavutukset eivät ole tulleet ilmaiseksi. Luonnonvaroja käytetään varomattomasti, kemian teollisuutemme luo suuria määriä jätteitä ja kemian saavutusten lisänä olemme joutuneet kohtaamaan ympäristö- ja terveysongelmia.

Tästä johtuen kestävyys on yksi aikamme suurista haasteista. Nykytutkimuksen ja -teollisuuden pitää kyetä vastaamaan tämän hetken ympäristöhaasteisiin ja järkevänä vaihtoehtona perinteiselle kemialle on esitetty ajatus vihreästä kemiasta. Vihreä kemia vastaa kestävyiden haasteisiin suunnittelemalla perinteisesti kemiassa käytetyt menetelmät niin, etteivät ne tuota haittaa ihmiselle tai ympäristölle. Tavoitteena on minimoida jätteistä ja kemikaaleista aiheutuva haitat kuitenkin vähentämättä niistä saatavia hyötyjä.

Vihreä kemia on uusi näkökulma, joka ottaa kemian tuotteiden tekemisessä huomioon niiden vaikutuksen ihmiselle ja luonnolle. Se on tiedeperustainen lähestymistapa, joka ei pyri säätelemään vaan pyrkii muuttamaan kemian perusteellisesti niin, että se on ympäristölle ja ihmiselle turvallista ja kestävä.

Vihreä kemia painottaa suunnittelun tärkeyttä¹. Ennen toimintaa on järjestelmällisesti ja systemaattisesti mietittävä, mitä halutaan tehdä ja tavoitella. Vihreä kemia vaatii huolellista synteisien ja molekyylien suunnittelua, jotta ei-halutut seuraukset voidaan minimoida.

Tämän kandidaatintutkielman tarkoitus on esitellä vihreää kemiaa ja sen kehittymistä. Ensimmäisessä kappaleessa kerrotaan, miten vihreä kemia sai alkunsa. Tämän jälkeen esitellään vihreän kemian kaksitoista periaatetta ja käydään läpi vihreää kemiaa läpi näiden periaatteiden kautta esimerkkien avulla. Lopuksi pohditaan, mikä on vihreän kemian tilanne tällä hetkellä ja mitkä ovat alan haasteet tulevaisuudessa.

1. Vihreän liikkeen synty

Ennen toista maailmansotaa ei ollut juuri mitään säädöksiä siitä, miten kemikaaleja voi tuottaa, käyttää ja hävittää. Oli tavallista, että teollisuus päästi jätteensä suoraan ilmaan, vesistöön tai maaperään. 50- ja 60-luvulla heräsi huoli siitä, millaisia vaikutuksia kemikaaleilla saattaa olla ihmisen terveydelle ja ympäristölle. Vuonna 1962 Rachel Carson julkaisi kirjan *Silent Spring* (Äänetön kevät), jossa hän kuvasi DDT:n käytön vaikutusta lintuihin. Kirja herätti yleisön miettimään, millaisia vaikutuksia kemikaaleilla voi olla ympäristöön ja ihmisiin. Tämä johti Yhdysvalloissa lannoitteiden tuottamisen säännölliseen valvomiseen.²

60-, 70- ja 80-luvuilla ympäristöasioiden käsittely yleensä toisti samanlaista kaavaa. Kansa protestoi ympäristöongelman ilmetessä, jonka jälkeen vallassa olevat säätivät lakeja ja säädöksiä. Ympäristöongelmat johtivat siis uusien ja tarkempien lakien syntymiseen. Ympäristöongelmia ja niiden syitä ei kuitenkaan tänä aikana tunnettu kovin hyvin ja kaikki säädetyt lait eivät olleet onnistuneita. Esimerkiksi luultiin, että pelkkä liuosten pitoisuuksien laimentaminen riittäisi ympäristöongelmien ratkaisuksi.²

Kun kemikaaleista johtuvia ympäristöongelmia alettiin ymmärtää paremmin, ympäristönsuojelulait keskittyivät säätelemään, millaisia määriä aineita saa päästää luontoon. Tämä tarkoittaa, että säädökset antavat määräyksiä ja ohjeita käytetyistä pitoisuuksista sekä siitä, kuinka paljon vesistöissä tiettyjen aineiden pitoisuus saa olla. Tässä säännöstelytaktiikassa on heikkoutensa, kuten se, ettei se ota huomioon millaisia yhteisvaikutuksia eri aineilla saattaa olla vesistöissä. Pitoisuusmääräysten jälkeen alettiin myös vaatia, että jätteitä käsitellään ennen kuin ne päästetään ympäristöön.²

Tämän kontrollointia käyttävän lähestymistavan seurauksena vuonna 1990 Yhdysvaltain hallitus hyväksyi saastuttamisen vähentämistä koskevan lain (*Pollution Prevention Act*). Tämän lain ajatuksena on, että ensisijainen saastuttamisen vähentämisen keino on päästöjen ja jätteiden ehkäisy.²

Vihreä kemia syntyi osittain näiden vaiheiden seurauksena ja se on eräs keino ehkäistä saasteiden joutumista luontoon. Etu muihin keinoihin verrattuna on täysin erilainen ajatusmalli saasteongelmien ratkaisemiseen. Vihreän kemian ajatuksena on muuttaa kemian prosesseja ja tuotteita siten, että ne ovat vähemmän haitallisia ihmisille ja ympäristölle. Tämä myös antaa kemisteille enemmän mahdollisuuksia vaikuttaa ja toisaalta myös vastuuta siitä, miten he suunnittelevat kemiallisia prosesseja.²

2. Vihreä kemia

Vihreä kemia pyrkii löytämään uusia tapoja tuottaa materiaalit jokapäiväiseen elämään ja kehittämään uusia materiaaleja niin, etteivät ympäristö ja ihmiset ole uhattuina. Tämän ajatuksen on tarkoitus kulkea kemiallisen tuotteen elinkaaren kaikissa vaiheissa tuotteen suunnittelusta sen uudelleenkäsittelyyn. Myös kaikessa tutkimuksessa sekä materiaalien ja kemikaalien valmistuksessa tarvittava energia pyritään tuottamaan, säilyttämään ja siirtämään turvallisesti.^{1,3,4}

Vihreä kemia tavoittelee talouden, yhteiskunnan sekä ympäristön kestävyyttä. Nämä kolme osa-aluetta antavat omat vaatimuksensa, jotta vihreä kemia on kannattavaa toimintaa ja voi laajentaa sovelluskohteitaan.^{1,3,4}

2.1. Vihreän kemian kaksitoista periaatetta

Paul Anastas ja John Warner esittelivät vihreän kemian kaksitoista periaatetta vuonna 1998. Periaatteet on kehitelty tarjoamaan viitekehys kestävän suunnittelun tueksi ja niiden tarkoituksena on ohjata uusien kemiallisten prosessien suunnittelua vaikuttaen kemikaalin elinkaaren joka vaiheeseen. Näiden suunnittelukriteerien ja periaatteiden on tarkoitus toimia yhtenäisenä systeeminä eikä olla lista yksittäisiä ohjeita.¹

1. Ennaltaehkäisy

On parempi ehkäistä jätteen synty ennalta kuin käsitellä tai siivota jätettä.¹

2. Atomien taloudellisuus

Synteesit tulee suunnitella niin, että kaikki raaka-aineet käytetään mahdollisimman tehokkaasti.¹

3. Vähemmän vaarallisia synteesejä

Synteesit tulee suunnitella mahdollisuuksien mukaan siten, että ne käyttävät ja tuottavat mahdollisimman vähän tai ei ollenkaan myrkyllisiä aineita.¹

4. Turvallisten kemikaalien suunnittelu

Kemikaalit tulee suunnitella palvelemaan käyttötarkoitustaan, mutta myös mahdollisimman vähän myrkyllisiksi.¹

5. Turvallisten liuottimien ja muiden aineiden käyttö

Synteesissä pitää käyttää mahdollisimman vähän reaktioon ei-osallistuvia aineita, ja kun niitä käytetään, niiden tulisi olla mahdollisimman harmittomia.¹

6. Energiatehokas suunnittelu

Kemiallista prosessia suunniteltaessa on otettava huomioon kuinka paljon se vaatii energiaa toteutuakseen. Esimerkiksi synteesit tulisi pyrkiä suorittamaan normaalipaineessa ja -lämpötilassa.¹

7. Uusiutuvien luonnonvarojen käyttö

Käytettävien materiaalien tulisi olla peräisin uusiutuvista lähteistä.¹

8. Johdannaisten käytön vähentäminen

Turhia kemiallisia johdannaisia pitää välttää, sillä ne tyypillisesti vaativat reagensseja ja tuottavat jätettä.¹

9. Katalyysi

Katalyytit ovat parempia kuin stoikiometriset reagenssit.¹

10. Hajoavien aineiden suunnittelu

Kemialliset tuotteet pitäisi suunnitella niin, että ne hajoavat käyttönsä loputtua turvallisiksi aineiksi eivätkä jää ympäristöön.¹

11. Saasteiden ehkäisemisen reaaliaikainen analysointi

Analyttisiä metodeja pitää kehittää niin, että ne mahdollistavat reaaliaikaisen prosessin valvonnan ja kontrolloinnin ennen haitallisten yhdisteiden syntymistä.¹

12. Turvallista kemiaa onnettomuuksien vähentämiseksi

Kemiallisissa prosesseissa pitää valita yhdisteet niin, että mahdollisten onnettomuuksien syntyminen on mahdollisimman pieni.¹

3. Jätteiden vähentäminen

Jätteellä tarkoitetaan tässä yhteydessä haluttua lopputuotetta lukuun ottamatta kaikkea sitä, mikä reaktiossa syntyy. Kemian teollisuudessa jäte on yleensä reaktiossa tai reaktion jälkeisessä neutraloinnissa muodostuneita epäorgaanisia suoloja tai käytettyjen reagenssien johdannaisia.⁵

Jätteen vähentäminen on ympäristölle edullista, mutta se on myös taloudellisesti hyödyllistä, sillä poisheitetyt reagenssit ovat hukkaan heitettyä materiaalia, jota ei ole käytetty hyödyksi. Kierrätyskään ei ole yhtä taloudellista kuin jätteen vähentäminen, sillä kierrättäessä materiaalista joudutaan maksamaan raaka-aineen käsittelyvaiheen lisäksi toisen kerran jätettä käsiteltäessä. Monet vihreän kemian menestyneistä keksinnöistä liittyvätkin jätteen vähentämiseen.³

Perinteisesti kemistit ovat käyttäneet saantoa reaktion menestyksen mittarina. Pelkkä saannon huomioiminen jättää reaktion menestymisen arvioinnista pois kaikki muut aineet, kuten reagenssit ja liuottimet, joita reaktiossa käytetään.³

E-tekijä kehitettiin arvioimaan kemikaalien tuottamisprosessien ympäristövaikutuksia. Se oli ensimmäisenä käytössä kemian teollisuudessa syntyvän jätteen määrän määrittämisessä. E-tekijä oli ensimmäinen laskuri, joka otti huomioon myös liuottimet ja muut apuaineet.^{6,7}

E-tekijä lasketaan jakamalla syntyneen jätteen massa tuotteen massalla.^{6,7} Vesi on ainoa aine, jota ei lasketa E-tekijässä mukaan, sillä sen huomioiminen voisi joissain tapauksissa nostaa arvoa ja tekisi vertailun hankalaksi. Veteen liuenneet aineet kuitenkin otetaan huomioon.⁷ E-tekijän laskukaava on esitetty kuvassa 1.

*kuva 1. E-tekijän kaava*⁶

$$E - \text{tekijä} = \frac{\text{syntyneen jätteen massa}}{\text{halutun tuotteen massa}}$$

Mitä korkeampi E-tekijä, sitä enemmän jätettä reaktiossa tai prosessissa syntyy, mikä tarkoittaa suurempia ympäristöhaittoja. Ideaalissa tapauksessa E-tekijä olisi nolla, eli yhtään jätettä ei syntyisi.⁷

Tyypillisesti suuria määriä kemikaaleja tuottavilla tehdasprosesseilla on pienempi E-tekijä kuin mahdollisimman puhtaisiin lopputuotteisiin tähtäävillä lääke- ja hienokemian synteeseillä. Tämä johtuu siitä, että hienokemiassa käytetään yleensä monivaiheisia synteesejä, sekä siitä, että se hyödyntää stoikiometrisia reagensseja useammin kuin katalyyttisiä tapoja. Stoikiometrisillä menetelmillä tarkoitetaan kemiassa tyypillisesti käytettyjä tapoja, joissa esimerkiksi stoikiometrisesti pelkistetään metalleilla ja niiden hydridejä ja hapetuksessa käytetään permanganaattia. Nämä on usein korvattavissa vihreämmillä tavoilla, joissa käytetään katalyyttiä hyväksi.⁵

4. Atomien taloudellisuus

Jotta jätteen määrä saataisiin mahdollisimman pieneksi, vihreä kemia on nostanut tarkastelun kohteeksi raaka-aineiden tehokkaan käytön. Tästä lähtöisin on kehittynyt käsite atomien taloudellisuus. Käsitteen esitti Barry Trost vuonna 1990. Tarkoituksena on laskea, kuinka monta lähtöaineen atomia siirtyy haluttuun tuotteeseen.^{3,6,8} Atomien taloudellisuuden laskukaava on esitetty kuvassa 2.

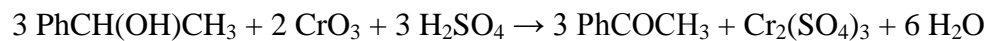
kuva 2. Atomien taloudellisuuden kaava ⁶

$$\text{Atomien taloudellisuus (\%)} = \frac{\text{halutun tuotteen moolimassa}}{\sum(\text{reagoivien aineiden moolimassa})} * 100$$

Tämä on nopea tapa arvioida kemiallista prosessia. Atomien taloudellisuutta laskiessa jää kuitenkin huomioimatta lähtöaineita lukuun ottamatta muut reaktiossa käytettävät aineet.⁶ Lisäksi kaava olettaa, että saanto on stoikiometrisesti 100 %, mikä ei useissa tapauksissa tapahdu.⁷

Kuten E-tekijän yhteydessä mainittiin, katalyytin käyttö verrattuna stoikiometriseen tapaan vähentää yleensä jätettä. Tämä johtuu siitä, että katalyytin käyttö hyödyntää lähtöaineet tehokkaammin, mikä näkyy sekä E-tekijän että atomien käytön taloudellisuutta laskiessa. Esimerkiksi sekundäärisen alkoholin hapettaminen ketoniksi voidaan tehdä stoikiometrisesti kromi(VI)oksidilla (CrO₃) tai hapen ja katalyytin avulla.⁷

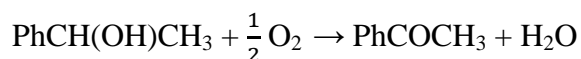
Stoikiometrisesti:



$$\text{Atomien taloudellisuus} = 360/860 = 42 \%$$

$$\text{E-tekijä} = \sim 1,5 \quad ^7$$

Katalyytin avulla:



$$\text{Atomien taloudellisuus} = 120/138 = 87 \%$$

$$\text{E-tekijä} = \sim 0,1 \quad ^7$$

Katalyyttisen tavan tehokkuus stoikiometriseen verrattuna näkyy sekä e-tekijässä että atomien taloudellisuudessa.

5. Vähemmän vaarallisia synteesejä

Pelkkä tuotteen tarkastelu ei riitä kemiallisessa prosessissa. Vaikka lopullinen tuote olisi turvallinen, synteessin teossa usein käytetään haitallisia aineita. Vihreän kemian aatteeseen kuuluu synteessien suunnittelu niin, että niissä käytetään mahdollisimman vähän haitallisia kemikaaleja.⁹

Esimerkiksi edellisessä kappaleessa esitetty hapettaminen tapahtui stoikiometrisessä versiossa kromi(VI)oksidilla, joka on luokiteltu voimakkaasti karsinogeeniseksi, myrkylliseksi ja ympäristölle vaaralliseksi. Kromi(VI)oksidia käyttäessä on huomioitava erityisesti, että se on erittäin myrkyllistä vesieliöille.¹⁰ Näin ollen katalyyttinen menetelmä on vihreämpi myös turvallisuuden kannalta. Vaikka happikaasu sisältää onnettomuusriskin, koska sitä säilytetään korkeassa paineessa ja kaasumaisessa muodossa, sekä se kiihdyttää muiden aineiden palamista, se ei kuitenkaan ole suoraan vahingollinen ihmiselle tai ympäristölle.¹¹

6. Molekyylisen suunnittelu

Tieto kemikaalien haitoista ympäristölle ja ihmiselle lisääntyy jatkuvasti, mutta siitä huolimatta on vaikea tietää molekyylejä suunnitellessa, mitkä ovat turvallisia. Kemistien on otettava aktiivisempi rooli prosessien ja kemikaalien suunnittelussa turvallisemmiksi, ja vihreän kemian periaatteet toteutuvat.³

Olisi toivottavaa, että ennen kuin kemikaalia aletaan valmistaa, se tutkittaisiin mahdollisen haitallisten ominaisuuksien varalta. Molekyylejä suunnitellessa haitallisuutta tutkiessa käytetään usein tietokoneohjelmia. Tietokoneohjelmien hyvä puoli on, että ne antavat mahdollisuuden testaukseen vaikka testaaminen olisi muuten hankalaa, kallista tai veisi paljon aikaa. Tällä hetkellä menetelmissä on puutteita, mutta niitä kehitetään ja levitetään paremmin saataville.¹²

Tärkeä edistysaskel turvallisten kemikaalien valmistamisessa on REACH-asetus (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of CHemicals), joka tuli voimaan 1.6.2007. Se on Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus N:o 1907/2006 ja sen päätavoite on ihmisten ja ympäristön suojeleminen kemikaalien mahdollisilta haitoilta. Tavoitteet toteutetaan aineiden rekisteröinnillä, arvioinnilla, vaarallisimpien aineiden lupamenettelyllä sekä kemikaalien rajoituksilla. REACH velvoittaa myös teollisuutta arvioimaan ja hoitamaan kemikaalien aiheuttamia riskejä ja antamaan kuluttajille asianmukaista turvallisuustietoa.^{13, 14}

Molekyylien rakenteen ja vaarallisuuden välistä suhdetta on tutkittava vielä lisää, sillä turvallisten molekyylien suunnittelussa on ongelmana se, että etukäteen on vaikea tietää, mikä aine on turvallinen ja mikä vaarallinen. Lisäksi suunniteltujen molekyylien hajoamistuotteiden on oltava turvallisia.¹⁵

7. Liuottimet

Liuottimia käytetään kemian teollisuudessa suuria määriä, joten ne vaikuttavat suuresti kemiallisen prosessin ympäristöystävällisyyteen. Liuottimet vaikuttavat myös turvallisuuteen ja terveyskysymyksiin.¹⁶ Monet perinteisesti käytetyt liuottimet erityisesti orgaanisissa kemiassa ovat myrkyllisiä, helposti syttyviä ja syövyttäviä³. Liuotinten käytössä ongelmallista on myös se, että reaktion tapahduttua tuotteen eristäminen liuottimesta vaatii yleensä paljon energiaa.¹⁷

Vihreän kemian kannalta paras vaihtoehto on liuotimen poisjättäminen aina kun se on mahdollista. Esimerkiksi lämmittäminen mikroaaltojen avulla mahdollistaa reaktion tapahtumisen ilman liuotinta.¹⁸

Kun liuotinta tarvitaan, vesi on turvallinen vaihtoehto. Veden ominaisuudet liuottimena on tunnettu pitkään, mutta vedessä tapahtuvat reaktiot ovat yhä oleellinen tutkimuskohde, joka saattaa avata uusia mahdollisuuksia. Vesi itsessään ei ole

haitallista, mutta se ei silti ole täysin ongelmaton liuotin, sillä vettä käyttäessä on esimerkiksi otettava huomioon veden puhdistus käytön jälkeen.¹⁹

Superkriittisen hiilidioksidin käyttö liuottimena on myös herättänyt kiinnostusta vihreän kemian alalla.²⁰ Hiilidioksidi sopii vihreän kemian liuottimeksi koska se ei ole syttyvää eikä myrkyllistä ja eikä se reagoi helposti toisten aineiden kanssa.²¹ Hiilidioksidin muuttuminen superkriittiseksi tapahtuu kohtalaisen alhaisessa paineessa (74 bar) ja lämpötilassa (31 C), joten sen käytössä ei tarvita suuria määriä energiaa.²² Superkriittisen hiilidioksidin käyttö on jo siirtynyt laboratorimittakaavasta teollisuuskoon mittoihin.²⁰ Beckman artikkelissaan esittää, että superkriittisellä hiilidioksidilla on useita mahdollisia käyttökohteita ja hän ehdottaa useita alueita, joissa superkriittisen hiilidioksidin käyttöä voitaisiin tutkia.²¹

Ioniset nesteet ovat suoloja, joiden sulamispiste on alhaisempi kuin veden kiehumispiste. Useimmiten ne koostuvat orgaanisesta kationista ja epäorgaanisesta anionista. Ioniset nesteet sopivat hyvin vihreän kemian liuottimeksi, koska niiden sulamis- ja kiehumispisteen väli, eli lämpötilaväli jossa ne esiintyvät nesteinä, on suuri. Tästä johtuen ne ovat kemiallisilta ominaisuuksiltaan stabiileja, mikä sopii vihreän kemian käyttötarpeisiin.²³ Ionisten liuosten hyviin puoliin kuuluu myös se, että niiden polaarisuutta ja hydrofiilisyyttä voidaan muokata valitsemalla tilanteeseen sopiva kationi ja anioni.²² Tämä voi mahdollistaa sen, että ionisia nesteitä käytettäessä voidaan räätälöidä liuottimelle haluttuja ominaisuuksia reaktion mukaan. Ionisten nesteiden käytön ongelma on, että niiden vaikutuksia veden ekosysteemille ei tunneta ja on ilmennyt, että jotkin niistä ovat myrkyllisiä.²⁴

8. Energia

Kemianteollisuus käyttää 17 % koko teollisuuden energiasta Suomessa ja se oli vuonna 2011 metsäteollisuuden jälkeen suurin energiankäyttäjä teollisuuden alalla. Vuonna 2011 Suomen teollisuudesta kemianteollisuudessa energiankäyttö kasvoi eniten.²⁵

Energiankäytön vähentäminen on kiinnostavaa sekä sen vuoksi, että on se on ympäristöystävällistä, mutta myös sen takia, että se on taloudellisesti kannattavaa.⁴ Monissa kemiallisissa prosesseissa olisi mahdollista vähentää energian kulutusta. Lähellä huoneenlämpötilaa ja tavallisessa ilmanpaineessa tapahtuvat prosessit vievät vähemmän energiaa kuin sellaiset, jotka tarvitsevat lämpöä tai painetta.⁶

Energian käyttö pitäisi ottaa huomioon jo suunnittelu- ja kehittäelyvaiheessa. Jos prosessin tarvitsemaa energiamäärää pyritään vähentämään vasta sen jälkeen, kun prosessi on jo luotu, ei moniin energiankäyttöön vaikuttaviin tekijöihin voida enää vaikuttaa.⁶

Perinteisten lämmitysmenetelmien rinnalle on kehittynyt uusia vaihtoehtoisia menetelmiä. Esimerkiksi mikroaaltojen ja ultraäänen käyttäminen vievät vähemmän energiaa kuin tavallinen lämmittäminen. Niiden avulla on myös mahdollista löytää uusia prosesseja ja reaktioiden etenemisreittejä.^{18, 26}

Energian käyttöön liittyy olennaisesti myös kysymys kasvihuonekaasupäästöjen vähentämisestä. Päästöjen kuriin saamisen lisäksi on käytettävä energianlähteitä, jotka eivät tuota kasvihuonekaasuja. Vaihtoehtona on myös estää hiilidioksidin pääsy ilmakehään esimerkiksi keräämällä ja varastoimalla se. Vedyn käyttäminen energian saamiseen on myös herättänyt kiinnostusta ja tutkimusta.²⁷

9. Uusiutuvat luonnonvarat

Kemikaaleja tehdessä käytetään usein raaka-aineina öljyä. Öljy ei riitä Maapallolla, lähinnä sen takia, että sitä käytetään polttoaineena. Taloudellisesti öljyn käyttö ei ole kannattavaa, sillä öljyvarojen vähentyessä sen hinta nousee. On siis löydettävä muita vaihtoehtoja ja jotta uudet ratkaisut ovat kestäviä, pitää käytettyjen luonnonvarojen tulisi olla uusiutuvia.^{4, 28}

Öljyn tilalle on esitetty vaihtoehdoksi bioperäisten raaka-aineiden käyttöä. Suuri osa bioperäisistä raaka-aineista on uusiutuvia ja kestäviä luonnonvaroja, mutta näkökulmat uusiutuvien luonnonvarojen käytöstä painottavat myös jätteen kierrättämistä. Siirtyminen öljystä uusiutuviin luonnonvaroihin olisi merkittävä askel kohti kestäväää teollista yhteiskuntaa. Lisäksi se auttaisi hallitsemaan kasvihuonekaasupäästöjä.²⁸

Öljy sisältää yksinkertaisia hiilivetyjä, kuten alkaaneja ja aromaattisia hiilivetyjä. Bioperäisistä raaka-aineista monet koostuvat monimutkaisista hiilivedyistä, kuten selluloosasta ja hemiselluloosasta, jotka ovat muodostuneet erilaista sokereista, sekä ligniinistä, joka on polymeeri.^{6, 29}

Tämän vuoksi öljyn ja bioperäisten raaka-aineiden käsittely käyttöä varten ei ole samanlaista. Öljyn yksinkertaiset hiilivedyt pyritään muokkaamaan monimutkaisemmiksi, jotta sitä voidaan käyttää. Kasvipäisen biomassan muuttamiseksi tarpeelliseksi kemikaaleiksi on kehitetty useita erilaisia menetelmiä, yhtenä mahdollisuutena pidetään biojalostamoita.^{6, 29}

Biojalostamoita pidetään tärkeänä tekijänä kestävyiden saavuttamisessa. Biojalostamossa biomassaa muutetaan nestemäisiksi polttoaineeksi ja muiksi tarpeelliseksi kemikaaleiksi. Kuten öljyjalostamossa, biojalostamossa tapahtuu useita eri prosesseja, joiden tuotteena on erilaisia tarpeellisia kemikaaleja.^{28, 30}

10. Johdannaisten käyttö

Jos orgaanisessa yhdisteessä on useampia funktionaalisia ryhmiä, jotka saattavat reagoida, voidaan niiden ei-haluttu reagoiminen estää suojaryhmällä. Suojaryhmä valitaan sen mukaan, mikä funktionaalinen ryhmä suojataan ja miltä reaktiolta funktionaalista ryhmää suojataan. Suojaryhmä kiinnitetään funktionaaliseen ryhmään reaktion aluksi ja se poistetaan reaktion tapahduttua.³¹

Suojaryhmien kehittäminen oli 1900-luvun alussa synteettisen orgaanisen kemian alalla merkittävä läpimurto. Vaikka suojaryhmät ovat sen jälkeen olleet tärkeä osa orgaanisen kemian synteesejä, on reaktiota suunniteltaessa otettava huomioon, että suojaryhmien käyttö tuo synteeseihin lisää vaiheita. On ympäristöystävällisempää välttää suojaryhmien käyttöä.⁹

11. Katalyyysi

Katalyytin käyttö on kannattavaa, kunhan se ei ole haitallinen⁹. Stoikiometrisistä reaktioista katalyyttiin siirtyminen vähentää jätettä ja energiaa, sekä usein parantaa reaktion selektiivisyyttä. Vihreän kemian periaatteet toimivat yhtenäisenä sarjana ohjeita, joten periaatteet vaikuttavat usein toisiinsa ja myös katalyytin käyttö vaikuttaa positiivisesti myös muihin periaatteisiin. Esimerkiksi katalyytin käyttö orgaanisissa synteeseissä vähentää jätettä, mikä näkyy reaktion e-faktoria tai atomien taloudellisuutta laskiessa.^{5, 32}

Viime vuosikymmenien aikana katalyyttien tutkimus on edistynyt ja niitä käytetään yhä enemmän. Katalyytit kuitenkin suunnitellaan tiettyä tarkoitusta varten ja olisikin tarve tutkia mahdollisuutta, että yksi katalyytti toimisi useissa reaktioissa. Mahdollisesti yksi katalyytti voisi toimia läpi reaktiosarjan. Jos tämä saataisiin toimimaan, suunnittelussa voitaisiin tavoitella monimutkaisempia molekyyliä tehokkaammalla materiaalien ja energian käytöllä.¹

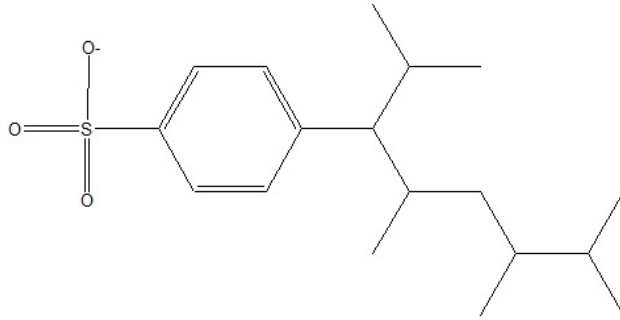
12. Luonnollinen hajoaminen

Kemikaalien ei tulisi elinkaarensa päättyessä kuormittaa luontoa, vaan jos niitä ei käytetä uudelleen, niiden pitää hajota ympäristölle vaarattomiksi aineiksi. Turvallisia, ympäristöystävällisiä kemikaaleja on haluttu kehittää jo pitkään. Erityisesti kuluttajille suunnatuista, paljon käytetyistä kemikaaleista toivotaan sellaisia, että ne voi kaataa viemäriin ilman ympäristöhaittoja.^{9, 33}

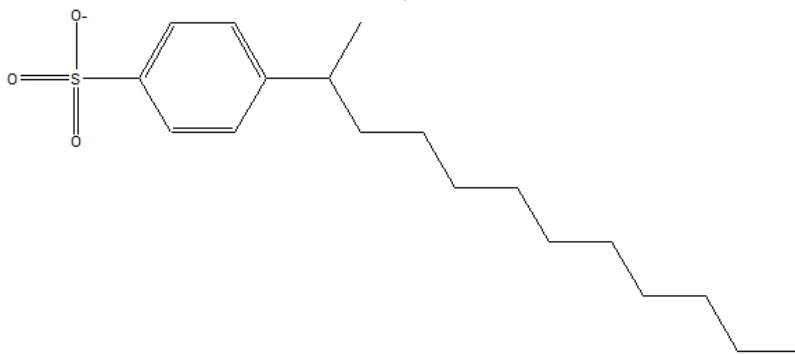
Luonnossa on tyypillistä, että jonkin prosessin jäte on toisen prosessin raaka-aine. Teollisuuden ongelma on, että se on perinteisesti pyrkinyt luomaan kestäviä materiaaleja. Tämä on johtanut tuotteisiin, jotka eivät hajoa. Materiaalit tulisikin suunnitella niin, että ne kestävät oman elinkaarensa loppuun, mutta eivät sen jälkeen jäisi kuormittamaan ympäristöä.^{9, 33}

Luonnollisesti hajoavia aineita suunnitellessa pitää välttää mm. halogeeneja, kvaternäärisiä hiiliä ja nitroryhmiä. Biohajoamista edistäviä ryhmiä ovat luonnossa yleisesti esiintyvät funktionaaliset ryhmät, kuten esimerkiksi esterit, amidit, asetaalit ja hydroksyyliiryhmiä. Kemikaaleja suunnitellessa on kuitenkin otettava huomioon, että nämä ovat vain yleisiä sääntöjä ja turvallisia kemikaaleja suunnitellessa kemikaalit on testattava ja tutkittava.^{33, 34}

Tuotteiden hajoamattomuuteen liittyvät ongelmat ovat olleet nähtävissä jo pitkään. Tetrapropyyleeni alkyylibentseeni sulfonaattia (TPBS) käytettiin 50-luvulla pyykinpesuaineissa, mutta se ei ole biohajoava. TPBS:n rakenne esitetään kuvassa x. Se aiheutti vesistöissä mm. vaahtoamista, ja kotitalouksien hanoista tuleva vesikin vaahtosi sen johdosta. Yleisön ja Yhdysvaltojen hallituksen painostuksesta teollisuus löysi luonnossa hajoavan vaihtoehdon, lineaarisen alkyylibentseenisulfonaatin (LAS). LAS:n rakenne on esitetty kuvassa x. Kuluttajat vaihtoivat TPBS:stä LAS:iin, vaikka TPBS:n valmistaminen oli halvempaa. LAS:n rakenne muistuttaa TPBS:ää, mutta sen sisältämä hiiliketju ei ole yhtä haaroittunut.³³



Kuva x. Tetrapropyleeni alkylibentseeni sulfonaatti (TPBS)



Kuva x. Lineaarinen alkylibentseenisulfonaatti (LAS)

Toinen esimerkki tuotteista, joiden ympäristössä hajoamista on kehitetty, ovat palosammuttimet. Yleensä palosammuttimet sisältävät mm. halogeenikaasuja ja AFFF-vaahtoja (aqueous film-forming foam). Halogeenikaasujen käytössä ongelma on, että ne tuhoavat otsonikerrosta. AFFF-vaahtoja käytettäessä taas muodostuu fluorivetyhappoa ja fluorivetyjä, jotka eivät ole pelkästään myrkyllisiä, vaan myös ympäristössä hajoamattomia. AFFF-vaahdot saastuttavat usein pohjaveden ja haittaavat vedenpuhdistusta. Sammutintyössä käytettävät kemikaalit ovat aiheuttaneet pitkäaikaisia ympäristö- ja terveysongelmia.³⁵

Vuonna 1998 PYROCOOL Technologies sai Green Chemistry Challenge Awardin kehittämistään palosammuttimista, joissa käytettävät materiaalit ovat luonnossa hajoavia. Nämä sammuttimet sisältävät pieniä määriä veteen sekoitettuja ionittomia, anionisia ja amfoteerisia pinta-aktiivisia aineita, jotka ovat kaikki hajoavat luonnossa. Teknologian hyöty on, että aineita tarvitsee käyttää vain pieniä määriä.³⁵

13. Analyysi

Analytiikka on tärkeä osa synteettistä kemiaa ja auttaa ymmärtämään sitä. Analyyttisiä menetelmiä tarvitaan synteisien tarkkailuun, liuotinten määrän vähentämiseen ja sivutuotteiden syntymisen seuraamiseen. Tämä vaatii analyysimenetelmiä, jotka mahdollistavat tarkkailun reaaliajassa. Lisäksi vihreä kemia asettaa vaatimuksia analytiikassa käytettäville aineille ja menetelmille. Reaktioita reaaliajassa seuraavia analyttisiä menetelmiä tarvitaan erityisesti suuren teollisuuden tarpeisiin.^{3,9}

Esimerkiksi nanotieteen vihreämmäksi saamiseen kaivataan edellä mainittuja analyysilaitteita, joilla voidaan seurata synteisin etenemistä reaaliajassa. Vihreän nanotieteen parissa on myös tarve kehittää muita analyysimenetelmiä. Toistaiseksi nanotieteessä on käytetty enemmän rakenteenmäärittäykseen liittyviä analyysimenetelmiä, mutta jotta alaa saadaan muutettua vihreämmäksi, tarvitaan mm. puhtauden määrittäykseen sopivia menetelmiä.³⁶

Prosessien analytiikassa on viime aikoina onnistuttu siirtymään tarkempaan instrumentiikkaan, joka mahdollistaa pienemmät näytemäärät sekä liuottimien ja jätteen vähentämisen. Entistä herkemmit monitorit mahdollistavat kemiallisten prosessien seuraamisen samaan aikaan kun ne tapahtuvat. Tällöin ongelmat voidaan havaita ajoissa ja niihin voidaan puuttua nopeasti. Tämän ansiosta on mahdollista säästää energiaa, estää sivutuotteiden muodostumista ja vähentää syntyvää jätettä. Lisäksi on kehitetty teknologioita, jotka mahdollistavat, ettei näytteenottoa välttämättä tarvita vaan aine analysoidaan reaaliajassa esimerkiksi kentällä.^{9, 36, 37}

14. Onnettomuuksien ehkäisy

Yksi kuuluisimmista kemikaalien altistuminen tapahtui Love Canalilla Yhdysvalloissa New Yorkin osavaltiossa. Aluetta alettiin 1940-luvulla käyttää kaatopaikkana ja sinne vietiin myös vaarallisia kemikaaleja. 60-luvulla alueen asukkaat valittivat räjähtelyistä

ja kaasuista, ja lähikoulun ilmoitti maan vajoamisesta pihalla sekä oppilaiden fosforijätteiden aiheuttamista palovammoista. Tarkastuksissa kävi ilmi, että kaatopaikalta valui jätettä viemäriin ja kellareihin. Alueelta löytyi mm. huomattavia määriä tolueenia ja bentseeniä, ja talojen kellarien sisäilmasta löytyi useita ihmiselle vaarallisia orgaanisia aineita kaasuina. Alueelle julistettiin hätätila. Love Canalin tapaus osoittaa, kuinka tärkeää jätteiden oikeanlainen käsittely on ja että jätteiden sijoituspaikka on valittava ja valmisteltava oikein.³⁸

Onnettomuuksia voidaan vähentää käyttämällä katalyyttejä, vaihtamalla vaaralliset liuottimet turvallisiin, käyttämällä vähemmän energiaa kuluttavia reaktioita, suunnittelemalla turvallisia kemikaaleja ja vähentämällä syntyvää jätettä. Nämä kaikki esimerkit ovat vihreän kemian ajatuksen mukaisia.^{3,39}

15. Vihreä kemia nyt

Vihreän kemian periaatteet ovat herättäneet huomiota ja ne on otettu huomioon useissa opetusmateriaaleissa, tutkimusohjelmissa ja tehdasprosesseissa. Vihreä kemia ei ole enää vain akateemista tutkimusta vaan sen sovelluksia on myös teollisuudessa. Koska vihreä kemia ajatuksena ei koske pelkästään tutkijoita, se on saanut jalansijaa myös teollisuudessa, opetuksessa ja julkisuudessa.⁴⁰

Yhdysvalloissa maan hallitus on auttanut vihreän kemian nousua mm. perustamalla Vihreän kemian ohjelman (Green Chemistry Program) vuonna 1991. Teollisuus on kiinnostunut vihreästä kemiasta, sillä esimerkiksi jätteen käsittely on kallista. Useille yrityksille on tullut edulliseksi siirtyä pois raaka-aineiden ja energian tuhlaamisesta. Vihreää kemiaa on auttanut myös se, että kemian alan lehdistö on ollut kiinnostunut vihreästä kemiasta ja tuonut sitä esille.⁴⁰

16. Vihreän kemian tulevaisuus

Vihreän kemian alalla on säilytettävä laaja ja korkeatasoinen tutkimus, jotta se menestyy. Kun vihreä kemia onnistuu kasvattamaan teollista tehokkuutta, se lisää alan hyväksyttävyyttä ja mielenkiintoa.⁴⁰

Vihreän kemian kaksitoista periaatetta olisi saatava yhtenäisenä systeeminä suunnittelun kulmakiveksi kemiassa. Periaatteita ei ole tarkoitettu yksittäisiksi tavoitteiksi vaan ne yhdessä toimivat kestävänn suunnittelun lähtökohtana. Vain ottamalla ne kaikki yhdessä haltuun on mahdollista tavoitella kestävyyttä ja tehdä laajempi muutos, eivätkä periaatteet jää vain ohjeiksi, joiden avulla on mahdollista hieman parantaa tilannetta.¹

Jotta vihreä kemia saadaan levittymään laajemmin, on tärkeää, että se huomioidaan opetuksessa ja oppimateriaaleissa. Erityisesti kemian alan opiskelijoita, jotka ovat tulevia kemistejä, tulee opettaa vihreästä kemiasta. Haasteena on vihreän kemian sisällyttäminen opetussisältöön, joka on usein jo valmiiksi täysi.^{40, 41}

Kemiassa on keskitytty hallitsemaan kovalenttisiä sidoksia ja niiden rikkominen ja luominen tunnetaan jo verrattain hyvin. Tulevaisuudessa tulee todennäköisesti olemaan tärkeää osata hallita myös ei-kovalenttisiä ja heikkoja sidoksia. Tästä olisi paljon hyötyä, sillä se auttaisi vähentämään energiantarvetta ja jätettä ja nostamaan reaktioiden tehokkuutta. Heikkojen sidosten tunteminen samalla tavoin kuin vahvojen on auttaa kestävänn kemian saavuttamisessa.¹

Yritysten, yliopistojen ja päättäjien on tehtävä yhteistyötä, jotta uusia sovelluksia saadaan aikaiseksi sekä tutkimuksen parissa että teollisuudesta ihmisten käyttöön. Näin vihreä kemia saadaan levittymään laajemmalle ja on mahdollista saavuttaa kestävä yhteiskunta.⁴¹

Kestävyttä tavoitellessa on katsottava laajempia kokonaisuuksia ja systeemejä. Vaikka pienempien kokonaisuuksien hallitseminen on mahdollistanut nykyisen elämäntyylin, sillä on kuitenkin ollut huomattavia negatiivisia sivuvaikutuksia ympäristölle ja ihmiselle. Laajempia systeemejä tarkastellen on mahdollista tavoittaa uusia innovaatioita ilman ei-haluttuja sivuvaikutuksia.¹

Kemistit ovat olleet mukana mahdollistamassa tutkimusta, jonka ansiosta taloudellinen ja yhteiskunnallinen kasvu on ollut mahdollista. Vihreä kemia pyrkii säilyttämään saavutetut mukavuudet ja hyödyt niin, että ihmisten ja ympäristön tulevaisuus ei ole uhattuna. Vihreä kemia on osoittanut, että turvallisen kemian on mahdollista olla myös tuottavaa ja kannattavaa.¹

17. Yhteenveto

Vihreä kemia ei ole uusi kemian osa-alue, vaan se on uusi filosofia, jonka kautta tulisi kemian toimintaa suorittaa, jotta saavutetaan kestävä yhteiskunta. Vihreä kemia tarjoaa ratkaisumalleja nykypäivän haasteisiin, ja huomioi tärkeitä ongelmia nykyisessä elämäntyyliämme. Kestävyden saavuttaminen vaatii suuria uudistuksia, esimerkiksi meidän on lopetettava kuluttamasta luonnonvaroja nopeammin kuin ne uusiutuvat. Pelkkä säätely ei riitä vaan on löydettävä uusia, puhtaampia keinoja tuottaa ne tuotteet, jotka elämiseemme tarvitsemme, jotta emme vaaranna ihmisten ja ympäristön tulevaisuutta.

Tarvitsemme lisätutkimusta laajasti ja eri aloilta saavuttaaksemme kestävästä yhteiskunnan. Tieteellinen tutkimus etenee hitaasti ja vihreän kemian sovelluksien syntymiselle on annettava aikansa, mikä on hankalaa sillä esimerkiksi öljyn vähenemiseen ja energiaan liittyviin ongelmiin on kyettävä vastaamaan lähivuosisikymmeninä. Jos kestävyttä ei saavuteta, voi elämäntyyliämme olla peruuttamattomia ja vakavia seurauksia, esimerkiksi ilmastonmuutoksen muodossa.

Tiede toimii yhdessä yhteiskunnan ja talouden kanssa. Myös yhteiskunnan ja talouden on otettava osaa kestävästä yhteiskunnasta luomisessa ja kannettava oma vastuunsa. Nykyinen tapa harjoittaa kemian toimintaa ei ole tehokasta yhteiskunnalle eikä taloudelle, esimerkiksi raaka-aineiden tuhlaaminen ja jätteiden tuottaminen eivät ole kenellekään hyödyllisiä. Ympäristön säilyminen puhtaana ja ihmiselle harmiton kemia on eduksi kaikille näille kolmelle osa-alueelle.

Vihreä kemia sisältää tärkeitä näkökulmia ja periaatteita, joiden avulla kestävyys voidaan saavuttaa. Kestävyysnäkökulma on otettava huomioon kokonaisvaltaisesti yhteiskunnassa. Ihmisille on tarjottava tarpeellinen ympäristötietous, jotta he ymmärtävät, miksi kestävyys on tärkeä kestävä kehityksen tärkeyden kannalta. Näin saamme tarpeeksi taitavia tieteilijöitä tekemään aiheesta tutkimusta sekä valistuneita kansalaisia tekemään päätöksiä.

Lähteet

1. P. Anastas ja N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 301-312.
2. P. T. Anastas ja J. C. Warner, *Green chemistry : theory and practice*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
3. E. S. Beach, Z. Cui ja P. T. Anastas, *Energy and Environmental Science*, 2009, **2**, 1038-1049.
4. J. H. Clark, *Green Chem.*, 2006, **8**, 17-21.
5. R. A. Sheldon, *Pure and applied chemistry*, 2000, **72**, 1233-1246.
6. M. J. Mulvihill, E. S. Beach, J. B. Zimmerman ja P. T. Anastas, *Annual Review of Environment and Resources*, 2011, **36**, 271-293.
7. R. A. Sheldon, *Green Chem.*, 2007, **9**, 1273-128.
8. B. Trost, *Science*, 1991, **254**, 1471-1477.

9. J. C. Warner, A. S. Cannon ja K. M. Dye, *Environ. Impact Assess. Rev.*, 2004, **24**, 775-799.
10. IS-VET, *Käyttöturvallisuustiedote, kalium(VI)oksidi*, pdf, 1998.
<<http://www.isvet.fi/PDF/59379%20%5BFIN%5D.PDF>>, 19.10.2013.
11. IPCS, *Hapen kemikaalikortti*, www-sivustossa *Kansainväliset kemikaalikortit*, Työterveyslaitos, 1999. <<http://kappa.ttl.fi/kemikaalikortit/khtml/nfin0138.htm>>, 19.10.2013.
12. E. Benfenati, R. Benigni, D. Demarini, C. Helma, D. Kirkland, T. Martin, P. Mazzatorta, G. Ouedraogo-Arras, A. Richard ja B. Schilter, *Journal of Environmental Science and Health Part C*, 2009, **27**, 57-90.
13. Turvallisuus- ja kemikaalivirasto, *REACH-asetus*, Tukes, 2012.
<<http://www.tukes.fi/fi/Toimialat/Kemikaalit-biosidit-ja-kasvinsuojeluaineet/Teollisuus--ja-kuluttajakemikaalit/REACH---asetus/>>, 29.7.2013.
14. European Commission, *REACH - Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*, www- sivustossa Enterprise and Industry, 2013.
<http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/reach/index_en.htm>, 29.7.2013.
15. I. T. Horváth ja P. T. Anastas, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2169-2173.
16. C. Capello, *Green Chem.*, 2007, **9**, 927-934.
17. C. Li ja B. M. Trost, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008, **105**, 13197-13202.
18. V. Polshettiwar, *Accounts of Chemical Research*, 2008, **41**, 629-639; 639.
19. M. Simon ja C. Li, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 1415-1427.
20. P. Licence, J. Ke, M. Sokolova, S. K. Ross ja M. Poliakoff, *Green Chem.*, 2003, **5**, 99-104.
21. E. J. Beckman, *The Journal of Supercritical Fluids*, 2004, **28**, 121-191.

22. R. A. Sheldon, *Green Chem.*, 2005, **7**, 267-278.
23. J. S. Wilkes, *Green Chem.*, 2002, **4**, 73-80.
24. D. J. Couling, R. J. Bernot, K. M. Docherty, J. K. Dixon ja E. J. Maginn, *Green Chem.*, 2006, **8**, 82-90.
25. Suomen virallinen tilasto (SVT), *Teollisuuden energiankäyttö [verkkójulkaisu]*, Tilastokeskus, 2012. <http://tilastokeskus.fi/til/tene/2011/tene_2011_2012-11-16_tie_001_fi.html>, 5.8.2013.
26. P. Cintas ja J. Luche, *Green Chem.*, 1999, **1**, 115-125.
27. M. I. Hoffert, K. Caldeira, G. Benford, D. R. Criswell, C. Green, H. Herzog, A. K. Jain, H. S. Kheshgi, K. S. Lackner, J. S. Lewis, H. D. Lightfoot, W. Manheimer, J. C. Mankins, M. E. Mauel, L. J. Perkins, M. E. Schlesinger, T. Volk ja T. M. L. Wigley, *Science*, 2002, **298**, 981-987.
28. A. J. Ragauskas, *Science*, 2006, **311**, 484-489.
29. A. Corma, S. Iborra ja A. Velty, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2411-2502.
30. J. Regalbuto, *Comput. Chem. Eng.*, 2010, **34**, 1393-1396.
31. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren ja P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, New York, 2001, s. 632.
32. P. T. Anastas, L. B. Bartlett, M. M. Kirchhoff ja T. C. Williamson, *Catalysis Today*, 2000, **55**, 11-22.
33. R. S. Boethling, E. Sommer ja D. DiFiore, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2207-2227.
34. P. Rieger, H. Meier, M. Gerle, U. Vogt, T. Groth ja H. Knackmuss, *J. Biotechnol.*, 2002, **94**, 101-123.

35. United States Environmental Protection Agency, *1998 Small Business Award*, www-sivustossa Green Chemistry, EPA, 2013. <<http://www2.epa.gov/green-chemistry/1998-small-business-award>>, 10.10.2013.
36. J. A. Dahl, B. L. S. Maddux ja J. E. Hutchison, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2228-2269.
37. L. H. Keith, L. U. Gron ja J. L. Young, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2695-2708.
38. A. S. Phillips, Yung-Tse Hung ja P. A. Bosela, *J. Perform. Constr. Facil.*, 2007, **21**, 313-319.
39. I. T. Horváth ja P. T. Anastas, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2169-2173.
40. D. L. Hjeresen, P. Anastas, S. Ware ja M. Kirchhoff, *Environmental Science and Technology*, 2001, **35**, 114A-119A.
41. M. Poliakoff, J. M. Fitzpatrick, T. R. Farren ja P. T. Anastas, *Science*, 2002, **297**, 807-810.