

制药行业 VOCs 排放特征及控制对策研究

——以浙江为例

何华飞¹,王浙明^{2*},许明珠²,何志桥¹,宋爽¹ (1.浙江工业大学生物与环境工程学院,浙江 杭州 310014; 2.浙江省环境保护科学设计研究院,浙江 杭州 310007)

摘要: 以浙江省为例,对制药行业 VOCs 的主要来源和特点进行了分析.采用气相色谱法,对该地区制药行业释放的 VOCs 作了定性和定量分析,识别出 16 种 VOCs,分别为甲醇、丙酮、苯、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、乙酸乙酯、三乙胺、二甲基甲酰胺、醋酸丁酯、正丙醇、乙醇、异丙醇、乙腈、环氧乙烷、甲醛.通过源成分谱图,确定出不同制药类型的主要 VOCs 污染物.结果表明,发酵类为丙酮(65%)、乙酸乙酯(30.41%),提取类为丙酮(56.05%)、乙酸乙酯(36.64%)、乙醇(6.97%),化学合成类为异丙醇(44.27%)、丙酮(35.39%)、乙醇(9.78%)、甲苯(3.89%),生物工程类为丙酮(60.99%)、二氯甲烷(14.77%)、乙醇(12%)、甲醛(11.91%).并对上述主要 VOCs 进行了优先控制排序.最后,结合该行业 VOCs 的排放特点,提出了制药行业 VOCs 有效可行的防治对策.

关键词: 制药行业; 挥发性有机物; 特点; 控制对策

中图分类号: X511 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2012)12-2271-07

Studies on the emission characteristics and countermeasures of VOCs from pharmaceutical industry—Based on Zhejiang Province. HE Hua-fei¹, WANG Zhe-ming^{2*}, XU Ming-zhu², HE Zhi-qiao¹, SONG Shuang¹ (1.Department of Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2.Zhejiang Province Academy of Environmental Science, Hangzhou 310007, China). *China Environmental Science*, 2012,32(12): 2271~2277

Abstract: Based on Zhejiang province, the main source and characteristics of volatile organic compounds (VOCs) released from pharmaceutical industry was analyzed quantitatively and qualitatively in this paper, using Gas Chromatography (GC). Sixteen components including methanol, acetone, benzene respectively, toluene, xylene, dichloromethane, ethyl acetate, three ethylamine, DMF, butyl acetate, propyl alcohol, isopropanol, ethanol, acetonitrile, ethylene oxide and formaldehyde was identified. The type of pollutant was correlated to the type of pharmaceutical process, such as fermentation, extraction, bioengineering and chemical synthesis. Results indicated that the main VOCs from various pharmaceutical process are as follows: acetone (65%) and ethyl acetate (30.41%) for fermentation; acetone (56.05%), ethyl acetate (36.64%) and ethanol (6.97%) for extraction. Isopropyl alcohol (44.27%), acetone (35.39%), ethanol (9.78%) and toluene (3.89%) for chemical synthesis. Acetone (60.99%), methylene chloride (14.77%), ethanol (12%) formaldehyde (11.91%) and for bioengineering. And the above main VOCs were sorted by their control priority. Finally, by referencing characteristics in pharmaceutical industry, effective methods to control the emission of VOCs are put forward.

Key words: pharmaceutical industry; volatile organic compounds; characteristics; countermeasures

制药行业是我国国民经济的重要组成部分.据《中国药学年鉴》2010 版统计,2009~2010 年,我国医药行业累计实现工业总产值 9946.45 亿元.制药行业给我国创造了巨大的经济效益.但同时,该行业也属高污染、高环境风险行业,尤其是在企业生产过程中产生的挥发性有机物.其对人体健康和自然环境都会产生严重危害.根据世界卫生组织 1989 年的定义,VOCs 是指在常温下,沸点在 50~260℃之间的有机物.其种类繁多,按

化学结构可分为芳香烃、脂肪烃、卤代烃、醇、醛、酮、羧酸、酯、醚和四氢呋喃等.多数 VOCs 有毒、有恶臭气味,部分有致癌性^[1],特别是苯、甲苯及甲醛会对人造成很大危害^[2];其次,一些 VOCs 也有易燃易爆性,对生产企业存在安全隐

收稿日期: 2012-04-16

基金项目: 浙江省科技计划项目(2009F20013); 浙江省环保厅科技计划项目(2010A13)

* 责任作者,高级工程师, wzhem@sohu.com

患;VOCs 中的卤代烃还可破坏臭氧层。

因此,VOCs 污染越来越受到关注.2011 年国务院发布的《国家环境保护“十二五”规划》,已将 VOCs 列为“十二五”期间大气污染重点控制对象.同时,迄今为止国内对行业 VOCs 排放特征的深入研究还不多^[3-6].对制药行业 VOCs 的来源、特征及防治对策进行深入探讨对今后制定大气环境质量保障方案具有重要的参考价值.

1 制药行业 VOCs 来源及排放特点分析

1.1 制药行业 VOCs 来源

在生产过程中,制药企业会使用到一些溶点低、挥发性好的有机溶剂.此类溶剂很可能会随着生产过程挥发出来而导致 VOCs 污染.此环节是该行业 VOCs 的主要来源.制药行业 VOCs 的排放可分为以下几类:发酵类制药企业,产生的 VOCs

包括提取、转化和精制过程中产生的有机溶剂废气、菌渣干燥废气等.提取类制药企业,提取过程和溶剂回收过程中会有溶剂挥发;对动物提取时,原料清洗及粉碎过程会排放出恶臭气体.生物工程类制药企业 VOCs 来源主要包含车间有机溶剂的挥发和用于消毒的环氧乙烷、甲醛和用于层析的乙腈等.制剂类药物,一般产生的废气为粉尘,VOCs 的产生量很少.化学合成类,产生 VOCs 的主要环节是脱氢、氯化、精制过程,具体组分主要来源于原辅料里面有机溶剂的挥发.中药类,VOCs 主要来源于某些提取工段因煎煮而产生的锅炉烟气和制药过程中使用的部分挥发性有机物的泄漏.此外,在企业的污水处理站也会产生 VOCs,主要源于部分未被分解而挥发出来的溶媒废气.通过实地调研、文献调研,总结出制药行业主要使用的有机溶剂见表 1.

表 1 制药行业使用的主要有机溶剂

Table 1 Primary organic solvents used in pharmaceutical industry

溶剂名称	分子式	使用企业类型	沸点(°C)	挥发性	溶剂名称	分子式	使用企业类型	沸点(°C)	挥发性
丙酮	C ₃ H ₆ O	a-d	56.5	极易挥发	乙醚	C ₄ H ₁₀ O	c	34.6	极易挥发
乙酸乙酯	CH ₃ COOC ₂ H ₅	a,b	77	易挥发	二氯甲烷	CH ₂ Cl ₂	a-d	39.8	极易挥发
苯	C ₆ H ₆	a-c	80.1	易挥发	异丙醇	C ₃ H ₈ O	c	82.4	易挥发
甲苯	C ₆ H ₅ CH ₃	a,c	110.6	易挥发	乙腈	C ₂ H ₃ N	c,d	81.1	易挥发
二甲苯	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	a,c	138.35-144.42	易挥发	DMF	C ₃ H ₇ NO	a	149-156	易挥发
甲醇	CH ₃ OH	a,c	64.8	易挥发	环己烷	C ₆ H ₁₂	d	80.7	易挥发
乙醇	CH ₃ CH ₂ OH	b-d	78.4	易挥发	甲醛	CH ₂ O	d	-19.5	易挥发
正丙醇	C ₃ H ₇ OH	a,b	97.19	易挥发	四氢呋喃	C ₄ H ₈ O	a,c	65.4	极易挥发
丁醇	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	c	117.5	易挥发	醋酸丁酯	CH ₃ COO(CH ₂) ₃ CH ₃	a	126	易挥发
氯仿	CHCl ₃	c	61.3	易挥发	三乙胺	(C ₂ H ₅) ₃ N	c	89.5	易挥发
苯胺	C ₆ H ₇ N	c	184.4	易挥发	二甲基亚砜	C ₂ H ₆ OS	a,c	189	易挥发

注: a:发酵类企业;b:提取类企业;c:化学合成企业;d:生物工程类企业

1.2 制药行业 VOCs 排放特点

制药行业 VOCs 排放一般具有以下特点:多组分,以混合物的形式排放.常含有酸性气体、普通有机物和恶臭气体,包涵 VOCs 的各种类型;由于生产工艺操作条件不同,导致排放的废气物理参数(温度、湿度等)有较大差异;废气排放点一般较分散,一个企业往往有几个到几十个排放点,还有一些无组织排放点源;该行业排放的 VOCs 一般都含苯、乙酸乙酯、二氯甲烷等这样的具有易

燃易爆性的物质,对生产环境有一定的危险性.针对以上特点,一般需将企业释放的废气作预处理之后,再采用组合技术进一步集中处理.此外,由于废气排放口的分散性,对这些废气的收集也是一个难点.

2 制药行业 VOCs 排放调查

2.1 样品采集及分析方法

根据浙江省制药行业特点,综合考虑企业

生产规模、原辅料、产品种类、污染防治技术等因素,查选取浙江省原料药基地的 8 家大型制药企业进行采样分析.由于制剂类生产过程中产生 VOCs 量非常少,浙江省制药基地基本没有

中药类制药企业,故本次研究对象包括发酵、提取、化学合成、生物工程等制药类型.每种制药类型选取两家作为监测对象.监测对象有关信息见表 2.

表 2 VOCs 源样品采集清单

Table 2 Description of the sampling sources

企业编号	制药类型	主要产品	废气处理工艺
A 公司	发酵	抗寄生虫抗生素、抗肿瘤抗生素	发酵罐废气:废气→旋风分离器→一级吸收(吸收剂为碱液和 NaClO)→二级吸收(吸收剂为水)→排放;污水站废气:废气→碱液两级喷淋吸收→NaClO 喷淋吸收→排放
B 公司	发酵	乌灵菌粉、发酵虫草菌粉	废气→碱液喷淋(NaOH)→排放
C 公司	提取	壳聚糖、D-氨基葡萄糖盐酸盐	废气→水吸收塔→碱液吸收塔(pH10~12)→15m 排气筒高空排放
D 公司	提取	泰妙菌素、辅酶 A、甘露醇、丝氨酸	乙酸乙酯采用二级冷凝回收;其他工艺废气:一级冷凝+(二级冷吸收+活性炭吸附)
E 公司	化学合成	丁胺卡那霉素、奥美拉唑、阿洛西林酸、氟氯西林	污水站废气:碱液喷淋→水喷淋;丁胺卡那霉素:二级冷凝+二级水吸收(吸收氨气、乙腈);奥美拉唑工艺废气:冷凝回收→活性炭吸附;其他工艺废气:NaClO 喷淋→水喷淋(吸收丙酮)
F 公司	化学合成	麦草畏、呋喃硫胺、盐酸环丙沙星、甲砒霉素系列产品	污水池废气:二级喷淋处理→活性炭吸附处理 有机溶剂废气:浸泡冷凝废气采用二级冷凝处理;合成、精制、烘干废气采用冷凝→活性炭吸附→排气筒排放
G 公司	生物工程	人用狂犬病疫苗、冻干人用狂犬病疫苗	乙醇废气:二级冷凝回收.少量不凝尾气经车间顶部排放口排放;其他工艺废气:填料塔二级吸收(酸+水)
H 公司	生物工程	出血热疫苗、流感疫苗、乙脑疫苗、脑膜炎疫苗	采用高效过滤器(HEPA)进行微孔膜过滤处理,另外,对有毒车间排气单独处理,在微孔膜过滤的同时用紫外线进行灭菌处理

采样点均为企业工艺废气处理系统总排出口.于各采样点,使用活性炭纤维(ACF)吸附管进行采样,采样流量为 1L/min.每次持续采样 15min.每隔 2h 采一次样(10:00~16:00),采集 4 次,共 32 个样品.所有样品均在采集后 24h 内进行分析.样品分析采用气相色谱(GC-2010,日本岛津)—配备氢火焰离子化检测器,色谱柱为 Rtx-1 毛细管柱(30m×0.25mm×0.25μm),载气为高纯 N₂,流速为 1.2mL/min.初始柱温:40℃,保持 3min.以 10℃/min 升温到 90℃停留 2min.而后以 15℃/min 升温到 200℃.停留 8min.标准气体:TO-15,美国 Spectra Gases,含 64 种化合物.

2.2 VOCs 排放浓度特征分析

运用峰面积归一化法,共检测出 16 种 VOCs 及其含量.分别为甲醇、丙酮、苯、甲苯、二甲

苯、二氯甲烷、乙酸乙酯、三乙胺、二甲基甲酰胺、醋酸丁酯、正丙醇、乙醇、异丙醇、乙腈、环氧乙烷、甲醛.各组分 VOCs 为 4 次分析所得平均值,总浓度为各组分浓度之和.具体监测结果见表 3.所有类型制药企业均释放大量 VOCs,总浓度为 41.23~291.14mg/m³.按制药类型来看,发酵类制药企业所产生的 VOCs 浓度最高,组分最复杂.生物工程类制药企业所产生的 VOCs 浓度最低,但其组分大都属于有毒有害空气污染物,故此类低浓度 VOCs 也不容忽视.按组成成分来看,各种类型制药企业所产生的 VOCs 种类均包含于企业所用有机溶剂.同种类型制药企业产生的 VOCs 组成基本相同.不同类型制药企业所产生 VOCs 组分大体相同,但又有自身特点.

表3 制药企业 VOCs 监测结果 (mg/m³)
Table 3 Monitoring results of VOCs of pharmaceutical plants (mg/m³)

序号	VOCs	A 公司	B 公司	C 公司	D 公司	E 公司	F 公司	G 公司	H 公司
1	甲醇	4.55	n.d.	n.d.	n.d.	3.78	n.d.	n.d.	n.d.
2	丙酮	183	160	85	68	38	30	31	25
3	苯	2.28	1.58	n.d.	0.89	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
4	甲苯	3.19	2.01	n.d.	n.d.	4.21	3.25	n.d.	n.d.
5	二甲苯	1.27	1.05	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
6	二氯甲烷	2.16	2.03	n.d.	n.d.	2.36	2.13	2.03	10.56
7	乙酸乙酯	91.19	70.51	51.23	48.46	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
8	三乙胺	0.33	n.d.	n.d.	n.d.	0.89	1.03	n.d.	n.d.
9	DMF	1.35	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
10	醋酸丁酯	1.26	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
11	正丙醇	0.56	1.39	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
12	乙醇	n.d.	n.d.	10.41	8.65	9.87	8.65	12.04	n.d.
13	异丙醇	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	54.81	32.32	n.d.	n.d.
14	乙腈	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.76	1.36	1.07	1.02
15	环氧乙烷	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2.03	1.98
16	甲醛	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.26	2.31
VOCs 总浓度		291.14	238.57	146.89	126.23	116.00	78.3	51.66	41.23

注: n.d. 为未检出

2.3 VOCs 成分谱特征分析

由图 1 可见,在发酵类制药的废气成分谱中,丙酮和乙酸乙酯所占比例最高,分别为 65%、30.41%。究其原因,丙酮、乙酸乙酯用于离子交换过程,在浓缩工段会挥发出来造成污染。此外还有少量甲苯(0.97%)、苯(0.81%)、二氯甲烷(0.8%)、甲醇(0.78%)等。对提取类制药企业,其释放的 VOCs 主要为丙酮、乙酸乙酯、乙醇及少量的苯。组成比例分别为 56.05%、36.64%、6.97%、0.36%。化学合成类制药企业,源成分谱以异丙醇、丙酮、乙醇所占比例最高,分别占 44.27%、35.39%、9.78%。此外还包括甲苯(3.89%)、二氯甲烷(2.38%)、甲醇(1.63%)、乙腈(1.63%)、三乙胺(1.05%)等。这些 VOCs 产生于提取、精制工段用到的相应有机溶剂,其排放节点也是在提取、精制、干燥工段。生物工程类制药企业废气中 VOCs 则以丙酮、乙醇、二氯甲烷、甲醛为主。组成比例分别为 60.99%、14.77%、12%、11.91%。其他少量组分包括环氧乙烷(4.36%)、乙腈(2.27%)等。其具体来源包含车间有机溶剂的挥发、用于消毒的环氧乙烷和甲醛、用于层析的乙腈。

2.4 制药行业主要 VOCs 优先控制排序

2.4.1 VOCs 健康风险评价模型 参照胡冠九等^[7]采用的由美国科学院定义的 VOCs 评价模型,对各制药类型释放的 VOCs 作风险评价,从而确定出制药行业产生 VOCs 的优先控制顺序。其具体模型分为:

化学致癌物健康危害风险模型:

$$R_{ig}^c = [1 - \exp(-D_{ig}Q_{ig})]/70 \quad (1)$$

非化学致癌物健康危害风险模型:

$$R_{ig}^n = (D_{ig} \times 10^{-6} / \text{RfD}_{ig}) / 70 \quad (2)$$

式中: R_{ig}^c 为化学致癌物 i 经食入途径带来健康危害的平均个人致癌年风险, a^{-1} ; D_{ig} 为化学致癌物 i 经食入途径的单位体重日均暴露剂量, $\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$; Q_{ig} 为化学致癌物 i 经食入途径的致癌强度系数, $\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$; 70 为人平均寿命, a ; R_{ig}^n 为非化学致癌物 i 经食入途径所带来健康危害的个人平均年风险, a^{-1} ; RfD_{ig} 为非化学致癌物 i 经食入途径的参考剂量, $\text{mg}/(\text{kg}\cdot\text{d})$ 。

模型中,

$$D_{ig}^{\text{吸入}} = 0.63 \cdot C_i \cdot \text{IR} \cdot \text{ET}_{\text{吸入}} \cdot \text{ED} / (\text{BW} \cdot \text{LT}) \quad (3)$$

式中: 0.63 为人对空气中 VOC 吸收系数^[8]; C_i 为某 VOCs 的质量浓度, mg/m^3 ; IR 为呼吸速率,

$\text{m}^3/\text{h}^{[9]}$; ET 吸入为日均吸入暴露时间, h/d , 根据实际暴露时间, 取 $2\text{h}/\text{d}$; ED 为终生暴露天数, d , $ED = \text{年平均暴露天数} \times \text{平均寿命}$, 根据实际情况, 取年平均暴露天数为 $200\text{d}/\text{a}$, 平均寿命参照文献 [8]; BW 为平均体重^[10]; LT 为预期寿命, 以平均寿命

计, $d^{[11]}$. 化学物质的致癌性根据国际癌症研究机构(IARC)编制的分类系统来判定. 化学致癌物致癌强度系数(Q_{ig})和非化学致癌物致健康风险的参考剂量(RfD_{ig})参照美国 EPA 公布的有毒物质暴露途径参考剂量值.

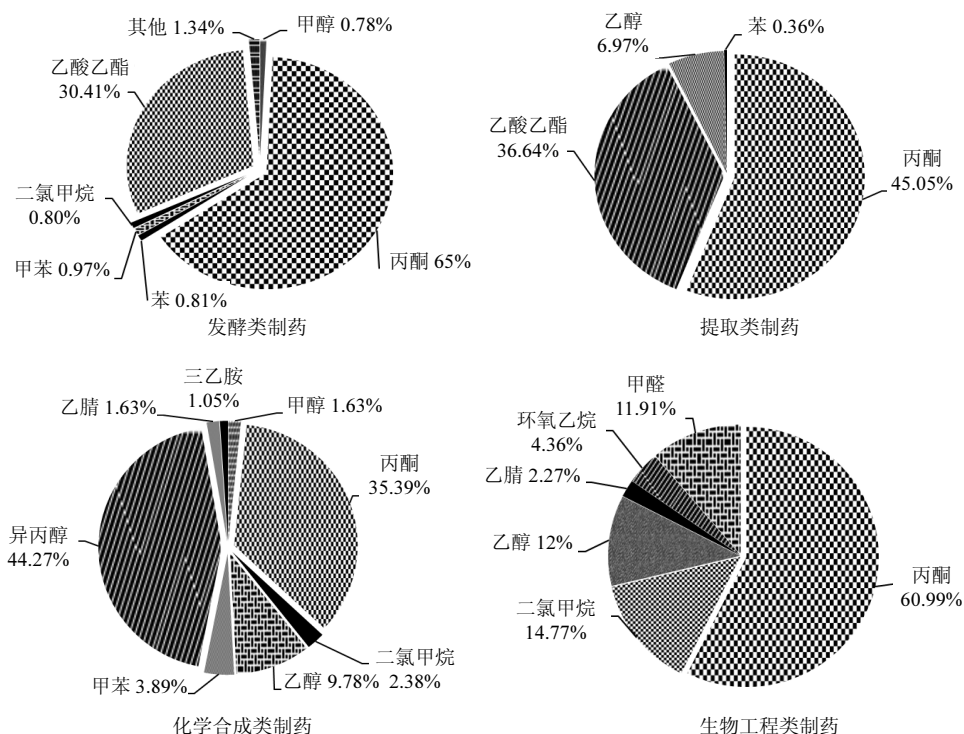


图1 VOCs 源成分

Fig.1 VOCs source profiles of four categories of pharmaceutical industry

2.4.2 制药行业主要 VOCs 优先控制排序 经计算, 4 种制药类型释放的 VOCs 风险值为 $5.4 \times 10^{-7} \sim 3.2 \times 10^{-5}/\text{a}$, 接近国际辐射防护委员会(ICRP)推荐的最大可接受值($5.0 \times 10^{-5}/\text{a}$), 故应对此类污染物引起足够的重视. 按制药类型分, 本次调查的 4 种制药类型的主要 VOCs 的风险值大小排序为: 发酵类, 丙酮 > 乙酸乙酯 > 甲苯 > 苯 > 二甲甲烷 > 甲醇; 提取类, 丙酮 > 乙酸乙酯 > 苯 > 乙醇; 化学合成类, 异丙醇 > 丙酮 > 甲苯 > 二甲甲烷 > 三乙胺 > 乙腈 > 乙醇. 生物工程类, 丙酮 > 甲醛 > 二甲甲烷 > 环氧乙烷 > 乙腈 > 乙醇. 以上风险值的排序可以作为制定制药行业 VOCs 控制清单制定时的参考依据.

3 制药行业 VOCs 控制对策建议

制药行业释放的 VOCs 组分复杂、浓度高, 对人体健康会产生严重危害. 为有效控制该行业 VOCs 排放, 根据制药行业 VOCs 排放特点, 总结出该行业 VOCs 排放控制具体模式, 见图 2.

3.1 加强源头控制, 提高清洁生产水平

制药企业释放的有机废气成分复杂、浓度较高. 使得企业治污难度大、成本高. 清洁生产考虑产品的整个生产过程^[12]. 运用该思想不仅可降低治理难度, 而且还能创造一定的经济效益. 由于制药企业释放的 VOCs 都包含于所使用的有机溶剂中, 所以该行业 VOCs 的有效控制应从所使用

的有机溶剂出发进行源头制.具体措施包括有毒有害溶剂替换、系统设计、革新生产工艺等.

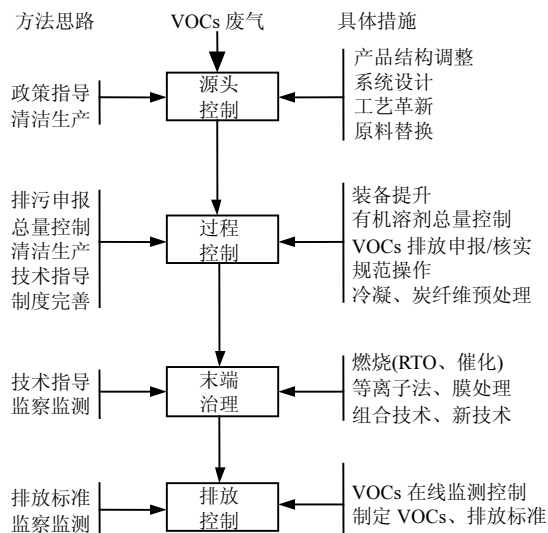


Fig.2 Control pattern of VOCs in pharmaceutical industry

3.2 实施 VOCs 全程控制、总量控制

制药企业 VOCs 的排放不仅局限于工艺尾气,生产过程中也会由于设备泄漏、不规范操作等造成 VOCs 污染.另外,由于工艺条件不同,废气排出时物理参数(温度、湿度等)也会不同.企业在对废气综合治理之前,如果不对其作预处理,不但会增加后续处理成本,也会加大处理难度,影响去除效率.制药企业应从以下几方面对 VOCs 排放进行控制:(1)提升生产装备,避免或尽量减少生产泄漏.(2)严格要求生产人员规范操作.(3)建立 VOCs 数据库,实施总量控制.数据库应包括企业主要产品、有机溶剂种类、使用数量、有机溶剂去向、VOCs 排放数据量、VOCs 废气治理措施、治理设施运行情况等.(4)对废气综合治理前,作好冷凝回收、碳纤维吸附回收、喷淋等工作.

3.3 提升末端治理技术

制药企业释放的 VOCs 种类繁多、性质和物理参数各异.在处理时,应综合考虑技术、经济因素,选择适宜的治理技术.VOCs 末端治理技术很多^[13-17],按处理方式可分为销毁技术和焚烧技术.迄今,国内外已有较多针对有机废气治理的研

究^[18-22].在实际工程中,一般根据废气浓度采用组合净化技术(1)针对高浓度废气,冷凝回收+吸附技术、吸附浓缩+燃烧技术、吸附浓缩+冷凝回收技术.(2)中高浓度废气,一般采用活性炭纤维吸附+吸附浓缩技术.(3)低浓度废气,有等离子体+水吸净化技术和等离子体+光催化复合净化技术.

3.4 健全行业 VOCs 排放控制标准体系

一些发达国家、地区(美国、欧盟、日本等)已具备较完善的 VOCs 排放标准体系^[23-28].我国对 VOCs 的控制相对这些地区还落后较多,现今对制药行业 VOCs 的控制主要还是援用《大气污染综合排放标准》(GB16297-1996)^[29].此标准涉及的 VOCs 只包括苯、甲苯、二甲苯、酚类和甲醛等几种物质.现行标准尚不能满足该行业 VOCs 排放控制的需要.因此,参考发达国家地区先进经验,制定出经济、技术可行的行业 VOCs 排放标准控制体系的工作任务迫在眉睫.

4 结论

4.1 对 8 家制药企业释放的废气进行化学分析,识别出 16 种 VOCs,分别为甲醇、丙酮、苯、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、乙酸乙酯、三乙胺、二甲基甲酰胺、醋酸丁酯、正丙醇、乙醇、异丙醇、乙腈、环氧乙烷、甲醛.

4.2 通过源成分谱图,确定出不同制药类型的主要 VOCs 污染物.发酵类为丙酮(65%)、乙酸乙酯(30.41%),提取类为丙酮(56.05%)、乙酸乙酯(36.64%)、乙醇(6.97%),化学合成类为异丙醇(44.27%)、丙酮(35.39%)、乙醇(9.78%)、甲苯(3.89%),生物工程类为丙酮(60.99%)、二氯甲烷(14.77%)、乙醇(12%)、甲醛(11.91%).

4.3 对识别出的 VOCs 进行健康风险评价,确定制药行业释放的主要 VOCs 污染物优先控制排序.发酵类依次为:丙酮,乙酸乙酯;提取类:丙酮,乙酸乙酯,苯,乙醇;化学合成类:异丙醇,丙酮,甲苯,乙醇.生物工程类:丙酮,甲醛,二氯甲烷.

参考文献:

- [1] 李 静,田 晶,厉 巍,等.浅谈 VOCs 污染控制 [J]. 科技向导, 2011,26:46.

- [2] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. *Atmospheric Environment*, 2000,34:2063-2101.
- [3] 韩博, 吴建会, 王凤炜, 等. 天津滨海新区工业源 VOCs 及恶臭物质排放特征 [J]. *中国环境科学*, 2011,31(11):1776-1781.
- [4] 席劲瑛, 武俊良, 胡洪营, 等. 工业 VOCs 排放源废气排放特征调查与分析 [J]. *中国环境科学*, 2010,30(10):1558-1562.
- [5] 刘金凤, 赵静, 李焜焜, 等. 我国人为源挥发性有机物排放清单的建立 [J]. *中国环境科学*, 2008,28(6):496-500.
- [6] 何秋生, 王新明, 赵利容, 等. 炼焦过程中挥发性有机物成分谱特征初步研究 [J]. *中国环境监测*, 2005,21(1):61-65.
- [7] 胡冠九, 穆肃, 张祥志, 等. 空气中挥发性有机污染状况及健康风险评价 [J]. *环境监控与预警*, 2010,1(2):5-8.
- [8] 马进军, 朱宏亮, 赵三平, 等. 某再生水景观瀑布的挥发性有机物健康风险评价 [J]. *环境与健康杂志*, 2008,25(7):604-608.
- [9] 王宗爽, 武婷, 段小丽, 等. 环境健康风险评价中我国居民呼吸速率暴露参数研究 [J]. *环境科学研究*, 2009,22(10):1171-1175.
- [10] Bao S F, Zhao L, Li Z, et al. Investigation of diet of residents in the city of Beijing [J]. *Chinese Food Nutri.*, 2007,2:7-11.
- [11] 北京市卫生局《北京卫生年鉴》编辑委员会. 2000 年北京市卫生年鉴 [M]. 北京:北京科学技术出版社, 2000:343.
- [12] 钱易, 唐孝炎. 环境保护与可持续发展 [M]. 北京:高等教育出版社, 2000:131-162.
- [13] 黄丁毅. 制药企业执行环保新标准的对策 [J]. *食品药品监管*, 2008,24(17):4-5.
- [14] 张旭东. 工业有机废气污染治理技术及其进展探讨 [J]. *环境研究与监测*, 2005,18(1): 24-26.
- [15] 王宝庆, 马广大, 陈剑宁. 挥发性有机废气净化技术研究进展 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2003,4(5):47-51.
- [16] 陈平, 陈俊. 挥发性有机化合物的污染控制 [J]. *石油化工环境保护*, 2006,29(3):20-23.
- [17] 吕唤春, 潘洪明, 陈英旭. 低浓度挥发性有机废气的处理进展 [J]. *化工环保*, 2001,21(6):324-327.
- [18] 国家城市环境污染控制中心技术研究中心, 北京市环境保护科学研究所. 三废处理工程技术手册(废气卷) [M]. 北京:化学工业出版社, 2000:158-160.
- [19] Marks J R, Rhoads T. Planning saves time and money when installing VOC controls [J]. *Chemical Processing*, 1991,5:42.
- [20] Rubén López-Fonseca, José I Gutiérrez-Ortiz, Miguel A Gutiérrez-Ortiz, et al. Catalytic oxidation of aliphatic chlorinated volatile organic compounds over Pt/H-BE-TA zeolite catalyst under dry and humid conditions [J]. *Catalysis Today*, 2005, 107-108:200-207.
- [21] López-Fonseca R, Gutiérrez-Ortiz J I, Gonzrláz-Velasco J R. Catalytic combustion of chlorinated hydrocarbons over H-BETA and PdO/H-BETA zeolite catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004, 1271(1/2):39-46.
- [22] Centeno M A, Paulis M, Montes J A, et al. Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/titanium oxynitride catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005,61:177-183.
- [23] 40 CFR Part 63 National emission standards for hazardous air pollutants [S].
- [24] 40 CFR Part 63 Subpart H. National emission standards for organic hazardous air pollutants for equipment leaks [S].
- [25] Directive 2004/42/CE, Limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain paints and varnishes and vehicle refinishing products and amending Directive 1999/13/EC [S].
- [26] Directive 96/61/EC Concerning integrated pollution prevention and control [S].
- [27] European Commission. Integrated pollution prevention and control (IPPC) reference document on best available techniques in the large volume organic chemical industry [R]. Seville: European IPPC Bureau (EIPPCB), 2003:100-103.
- [28] 日本环境省.VOC の排出規制制度(関係法令等)[EB/OL].<http://www.env.go.jp/air/osenv/voc/seido.html>.
- [29] GB16297-1996 大气污染物综合排放标准 [S].

作者简介: 何华飞(1985-),男,四川达州人,浙江工业大学生物与环境工程学院硕士研究生,主要从事环境标准与政策方面的研究.发表论文 1 篇.