ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第7期

Vol.39 No.7

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

中国期刊方阵 双奖期刊 中华人民共和国新闻出版总署

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第 39 卷　第 7 期
2018 年 7 月 15 日

目　次

近 20 年来中国典型区域 $PM_{2.5}$ 时空演变过程 …… 罗毅,邓琼飞,杨昆,杨扬,商春雪,喻臻钰 (3003)
西安市 $PM_{2.5}$ 健康损害价值评估 …… 魏国茹,史兴民 (3014)
河北香河亚微米气溶胶组分特性、来源及其演变规律分析 …… 江琪,王飞,孙业乐 (3022)
南京北郊秋季 $PM_{2.5}$ 碳质组分污染特征及来源分析 …… 徐足飞, 曹芳, 高嵩, 鲍孟盈, 石一凡, 章炎麟, 刘晓妍, 范美益, 张雯淇, 卞航, 刘寿东 (3033)
临安夏季霾和清洁天气 $PM_{2.5}$ 化学组成特征比较 … 梁林林, 孙俊英, 张养梅, 刘畅, 徐婉筠, 张根, 刘旭艳, 马千里 (3042)
盘锦市秋冬季节 $PM_{2.5}$ 中碳组分特征及来源解析 …… 张蕾, 姬亚芹, 张军, 王士宝, 李越洋, 赵静琦, 张伟 (3051)
南京冬季气溶胶光学特性及黑碳光吸收增强效应 …… 黄聪聪, 马嫣, 郑军 (3057)
夏季青岛大气粗细粒子中微量元素的浓度、溶解度及干沉降通量 …… 李鹏志, 李茜, 石金辉, 高会旺, 姚小红 (3067)
太原市夏季降水中溶解态重金属特征及来源 …… 叶艾玲,程明超,张璐,何秋生,郭利利,王新明 (3075)
杭州地区大气 CO_2 体积分数变化特征及影响因素 …… 浦静姣,徐宏辉,姜瑜君,杜荣光,齐冰 (3082)
典型工业源 VOCs 治理现状及排放组成特征 …… 景盛翱,王红丽,朱海林,杨强,卢滨,夏阳,余传冠,陶士康,李莉,楼晟荣,黄成,唐伟,井宝莉 (3090)
地级市域工业 VOCs 排放源产排特性及其控制技术应用现状：以秦皇岛市为例 …… 胡旭睿,虎啸宇,王灿 (3096)
青霉素发酵尾气 VOCs 污染特征及健康风险评价 …… 郭斌,么瑞静,张硕,马磊,康汇,王姗姗 (3102)
轻型汽油车尾气 OC 和 EC 排放因子实测研究 …… 黄成,胡磬遥,鲁君 (3110)
南京市大气降尘重金属污染水平及风险评价 …… 田春晖, 杨若杼, 古丽扎尔·依力哈木, 钱新, 王金花, 李慧明 (3118)
西安城区路面细颗粒灰尘重金属污染水平及来源分析 …… 石栋奇,卢新卫 (3126)
三峡库区主要河流秋季 pCO_2 及其影响因素 …… 罗佳宸,毛璐,李思悦 (3134)
泾河支流地表水地下水的水化学特征及其控制因素 …… 寇永朝,华琨,李洲,李志 (3142)
生物滞留对城市地表径流磷的去除途径 …… 李立青,刘雨情,杨佳敏,王娟 (3150)
淀山湖浮游植物功能群演替特征及其与环境因子的关系 …… 杨丽,张玮,尚光霞,张军毅,王丽卿,魏华 (3158)
抚仙湖硅藻群落的时空变化特征及其与水环境的关系 …… 李蕊,陈光杰,康文刚,陈丽,王教元,陈小林,刘园园,冯钟,张涛 (3168)
蓝藻水华及其降解对沉积物-水微界面的影响 …… 王永平,谢瑞,晁建颖,姬昌辉,于剑 (3179)
生物炭对人工湿地植物根系形态特征及净化能力的影响 …… 徐德福, 潘潜澄,李映雪,陈晓艺,王佳俊,周磊 (3187)
Mn-Co/蜂窝陶瓷催化剂制备及催化臭氧化对苯二酚效能 …… 张兰河,高伟围,陈子成,张海丰,王旭明 (3194)
Fe/Cu 双金属活化过一硫酸盐降解四环素的机制 …… 李晶,鲍建国,杜江坤,冷一非,孔淑琼 (3203)
铌酸盐改性钛酸纳米片对水中Cd(Ⅱ)的吸附行为及机制 …… 康丽,刘文,刘晓娜,刘宏芳,李一菲 (3212)
铁锰原位氧化产物吸附微量磷的实验 …… 蔡言安, 毕学军, 张嘉凝, 董杨, 刘文哲 (3222)
制备方法对铁钛复合氧化物磷吸附性能的影响：共沉淀法与机械物理混合法 …… 仲艳,王建燕,陈静,张高生 (3230)
电导率对厌氧产酸、正渗透与微生物燃料电池耦合工艺运行性能的影响 … 陆宇琴, 刘金梦, 王新华, 李秀芬, 李晔 (3240)
不同磷浓度下生物除磷颗粒系统的 COD 需求 …… 李冬,曹美忠,郭跃洲,梅宁,李帅,张杰 (3247)
基质浓度对 ABR 反应器 SAD 协同脱氮除碳效能影响 …… 张敏,姜滢,汪瑶琪,韦佳敏,陈重军,沈耀良 (3254)
采用含硫铁化学污泥作为反硝化电子供体进行焦化废水中总氮深度去除 …… 付炳炳,潘建新,马景德,王丰,吴海珍,韦朝海 (3262)
间歇曝气下短程硝化耦合污泥微膨胀稳定性 …… 高春娣,孙大阳,安冉,赵楠,焦二龙,祝海兵 (3271)
基于高通量测序的 SBR 反应器丝状膨胀污泥菌群分析 …… 洪颖,姚俊芹,马斌,徐双,张彦江 (3279)
纳米零价铁(NZVI)对厌氧产甲烷活性、污泥特性和微生物群落结构的影响 …… 苏润华,丁丽丽,任洪强 (3286)
气水比对后置固相反硝化滤池工艺脱氮及微生物群落影响 …… 张千,吉芳英,付旭芳,陈晴空 (3297)
活性污泥胞外多聚物提取方法的比较 …… 孙秀玥,唐珠,杨新萍 (3306)
耐冷嗜碱蒙氏假单胞菌 H97 的鉴定及其好氧反硝化特性 …… 蔡茜,何腾霞,冶青,李振轮 (3314)
PFOS 前体物质(PreFOSs)降解菌的分离鉴定及其降解特性 …… 赵淑艳,周涛,王博慧,梁田坤,柳丽芬 (3321)
采油井场土壤微生物群落结构分布 …… 蔡萍萍,宁卓,何泽,张敏,石建省 (3329)
铜尾矿坝不同恢复年限土壤理化性质和酶活性的特征 …… 王瑞宏,贾彤,曹苗文,柴宝峰 (3339)
广西某赤泥堆场周边土壤重金属污染风险 …… 郭颖,李玉冰,薛生国,廖嘉欣,王琼丽,吴川 (3349)
邻苯二甲酸酯在重庆市城市土壤中的污染分布特征及来源分析 …… 杨志豪,何明靖,杨婷,卢俊峰,魏世强 (3358)
成都平原区水稻土有机碳剖面分布特征及影响因素 …… 李珊,李启权,王昌全,张浩,肖怡,唐嘉玲,代天飞,李一丁 (3365)
塔里木盆地北缘绿洲不同连作年限棉田土壤有机碳、无机碳含量与环境因子的相关性 …… 赵晶晶,贡璐,安申群,李杨梅,陈新 (3373)
塔里木盆地北缘绿洲 4 种土地利用方式土壤有机碳组分分布特征及其与土壤环境因子的关系 …… 安申群,贡璐,李杨梅,陈新,孙力 (3382)
高原喀斯特土壤有机碳短期稳定的温度作用机制 …… 唐国勇,张春华,刘方炎,马艳 (3391)
施硼对水稻幼苗吸收和分泌砷的影响 …… 朱毅,孙国新,陈正,胡莹,郑瑞伦 (3400)
不同改良剂对铅镉污染农田水稻重金属积累和产量影响的比较分析 …… 胡雪芳,田志清,梁亮,陈俊德,张志民,朱祥民,王士奎 (3409)
南京大气臭氧浓度的季节变化及其对主要作物影响的评估 …… 赵辉,郑有飞,魏莉,关清 (3418)
三峡库区涪陵和忠县两地居民发汞含量水平及影响因素分析 …… 程楠, 谢青, 樊宇飞, 王永敏, 张成, 王定勇 (3426)
人粪便好氧堆肥过程中典型抗生素的消减特性 …… 时红蕾,王晓昌,李倩 (3434)
COD/SO_4^{2-} 对青霉素菌渣厌氧消化影响 …… 强虹,李玉友,裴梦富 (3443)
果蔬类垃圾主发酵堆肥产物储放和利用的恶臭释放特征 …… 何品晶,蒋宁羚,徐贤,韦顺艳,邵立明,吕凡 (3452)
兽用抗生素磺胺二甲嘧啶对稻田 NH_3 挥发的影响 …… 庞炳坤,张敬沙,吴杰,李志琳,蒋静艳 (3460)
《环境科学》征订启事(3141)　《环境科学》征稿简则(3202)　信息(3229, 3433, 3451)

青霉素发酵尾气 VOCs 污染特征及健康风险评价

郭斌[1,2], 么瑞静[1,2], 张硕[1,2], 马磊[3], 康汇[1,2], 王姗姗[1,2]

(1. 河北科技大学环境科学与工程学院, 石家庄 050018; 2. 河北省大气污染防治技术研究推广中心, 石家庄 050018; 3. 河北省环境监测中心, 石家庄 050037)

摘要: 青霉素是制药行业中应用最广、历史最长的抗生素. 青霉素属于生物发酵类药物,在其生产过程中会产生大量发酵尾气,其中所含有的挥发性有机物(VOCs)对环境造成了严重影响. 本文从现状调研、现状监测和健康风险评估这 3 个方面研究了发酵尾气的污染特性,结果表明, 在青霉素发酵尾气中共检测到 23 种 VOCs,其中主要包括: 乙酸乙烯酯、三氟三氯乙烷、二氯四氟乙烷、二氯甲烷等; 在升温阶段、保压阶段、降温阶段和发酵阶段这 4 个阶段中氯代烃类所占比例最大(24.63% ~78.83%),其次是酯类(11.16% ~52.40%),这两类物质总量和占总挥发性有机物(VOCs)含量的 90% 以上; 应用健康风险评估的模型对检测出的 VOCs 做污染水平分析,发酵尾气的非致癌风险值为 4.98×10^{-5} a^{-1},通过浓度梯度扩散法估算风险值远低于国际辐射防护委员会推荐的最大可接受水平(5×10^{-5} a^{-1}),不会对暴露人群造成非致癌危害,但发酵尾气中的 VOCs 对人群存在致癌影响,其中对人体造成健康危害的主要是 1,3-丁二烯、二氯甲烷、氯甲烷、四氯化碳、苯、1,1-二氯乙烷.

关键词: 发酵尾气; 挥发性有机物(VOCs); 污染特征分析; 健康风险评价

中图分类号: X511 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2018)07-3102-08 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201611107

Pollution Condition and Health Risk Assessment of VOCs in Fermentation Exhaust from Penicillin Production

GUO Bin[1,2], YAO Rui-jing[1,2], ZHANG Shuo[1,2], MA Lei[3], KANG Hui[1,2], WANG Shan-shan[1,2]

(1. School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2. Hebei Research & Development Center for Air Pollution Prevention and Control, Shijiazhuang 050018, China; 3. Hebei Environmental Monitoring Center, Shijiazhuang 050037, China)

Abstract: Penicillin is the most widely used and longest-lived antibiotic in the pharmaceutical industry. It belongs to the bio-fermentation chass of drugs, with a large amount of fermentation exhaust containing volatile organic compounds (VOCs) generated during the process of penicillin production, which have a serious impact on the environment. In this study, the pollution characteristics of the fermented exhaust are studied by using investigation and testing the souces of the pollution and via a health risk assessment model. The main results show that 23 kinds of VOCs were detected in the penicillin fermentation exhaust. The main pollutants included vinyl acetate trifluorotrichloroethane, dichlorotetrafluoroethane, and methylene chloride. In the heating stage, holding stage, cooling stage, and fermentation stage, the proportion of chlorinated hydrocarbons was the highest, followed by esters, and the total amount of these two kinds of substances accounted for more than 90% of total volatile organic compounds (TVOCs). Using the model of health risk assessment, the noncarcinogenic risk value of the total fermented exhaust was 4.98×10^{-5}, which estimating the risk value by concentration gradient expansion is much lower than the maximum acceptable level (5×10^{-5} a^{-1}) recommended by the International Commission on Radiation Protection (ICRP), which will not cause certain non-carcinogenic risk to the exposed population. VOCs in fermentation exhaust also have carcinogenic effects on human beings. The main health hazards to humans are 1, 3-butadiene, dichloromethane, methyl chloride, carbon tetrachloride, benzene, and 1,1-dichloroethane.

Key words: fermentation exhaust; volatile organic compounds(VOCs); pollution characteristics; health risk assessment

随着我国工业化和城市化的发展,大气污染问题也越来越严重[1]. 继 SO_2、NO_x、氟利昂污染发生后,挥发性有机物(VOCs)污染也受到广泛关注[2]. VOCs 来源广泛、种类繁多,对环境及人体具有严重危害[3~5]. 有研究表明, VOCs 与大气中 NO_x 经紫外光照射会发生一系列复杂反应,生成氧化性很强的物质,如 O_3、醛类、PAN、HNO_2 等,导致了光化学污染及灰霾天气发生[6~8]; 而且,部分 VOCs 表现出较强的毒性、刺激性、致癌性以及带有特殊气味[9, 10],使人体出现不适反应,给人们的身体带来严重影响[11].

制药行业是河北省的支柱产业之一,其在国民经济中占有十分重要的地位. 河北省石家庄市以国家生物医药产业基地为依托,将生物医药产业确立

收稿日期: 2016-11-14; **修订日期**: 2018-01-04
基金项目: 国家科技支撑计划项目(2014BAC23B04-03)
作者简介: 郭斌(1960 ~),男,博士,教授,主要研究方向为大气污染控制、废物处理与资源化、清洁生产与环境友好材料领域,E-mail: gbin69@163.com

为第一主导产业，主要生产青霉素、头孢类抗生素等原料药[12]．由于制药行业在生产上使用的有机溶剂种类多、数量大、工艺复杂，使得 VOCs 大量排放，造成了一定的影响[13]．我国对制药行业 VOCs 气体及恶臭污染的研究是近几年才开始的，虽然取得了一定的效果，但完整的 VOCs 污染排放标准体系还在摸索建立中[14, 15]．“十三五”规划纲要中发布了重点区域、重点行业排放的 VOCs 总量需要下降 10% 以上的目标，制药行业作为河北省的重点行业，治理 VOCs 污染已迫在眉睫．VOCs 治理前提是认清其污染排放特性，因此对于青霉素发酵尾气 VOCs 的污染特征的研究势在必行．

石家庄市素有“华北药都”之称，生物医药产业实力雄厚，因此本研究对河北省石家庄市某制药企业青霉素发酵车间内的尾气进行现场检测、样品分析，并对发酵尾气进行污染特性分析以及健康风险评价，以期为工业治理提供理论依据和技术支持．

1　材料与方法

1.1　样品采集区域

青霉菌发酵以玉米浆为原材料，辅助填加氨水、硫酸铵、苯乙酸、糖类、油类等物质补充碳源氮源，以保证发酵过程所需营养．在生产上采用的是种子罐和发酵罐分别发酵的传统二级发酵工艺，接种前先进行高温灭菌，再进行发酵，这两个过程都伴随着大量的有机废气产生．高温灭菌阶段排气量大，但时间短；发酵阶段的发酵时间长，尾气排放总量大．因此本研究将高温灭菌阶段分为升温、保压、降温这 3 个不同阶段进行瞬时采样，采样点设在发酵罐的排气导管处，见图 1，该处为尾气排放源，对青霉素灭菌阶段发酵尾气 VOCs 的整体平均水平具有代表性；而发酵阶段时间较长，选择在排放中期进行采样，保证样品的稳定性，采样点是室外 15 m 高的排放口，见图 2．

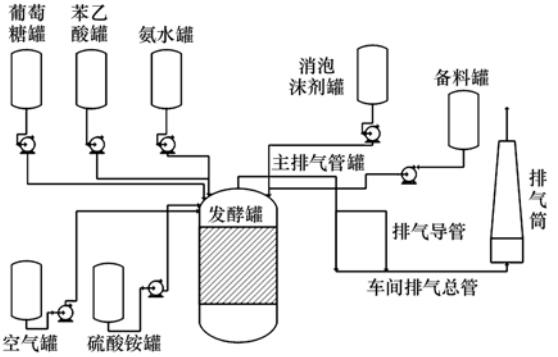

图 1　实验装置示意

Fig. 1　Experimental setup diagram

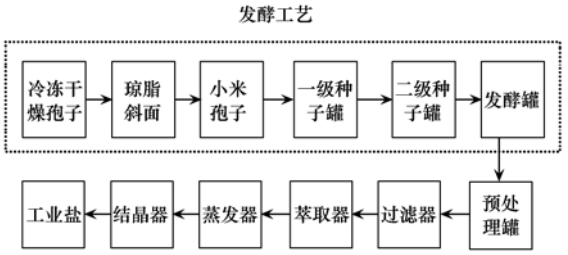

图 2　青霉素生产工艺流程

Fig. 2　Penicillin production process

1.2　采样条件与试剂

1.2.1　采样条件

在采样点处，通过特氟龙采样袋、苏玛罐等方式对样品进行分类采样与分析，设定采样流量为 600 mL·min^{-1}采集 5 min，通过采集的样品平行样取平均值为本次 VOCs 排放浓度．同时记录当天发酵罐的温度、pH、压力等条件．表 1 给出了采样条件．样品采集和测定分析委托河北省环境监测中心．

表 1　采样条件记录

Table 1　Sampling conditions record

采样阶段		采样条件	采样口位置
发酵阶段		正常发酵 180 h，采样时间为 100 h 左右，常温	发酵 15 m 高排气筒口
高温灭菌阶段	升温过程	温度是 110.6 ~ 115℃，罐压 0.071 ~ 0.090 MPa，pH 值为 5.93 ~ 6.42；加热时间 40 min 左右	发酵罐排气导管
	保压过程	温度是 122℃，罐压 0.107 ~ 0.125 MPa，pH 值为 5.68 ~ 6.50；保压时间为 20 min 左右	
	降温过程	温度是 85 ~ 95.6℃，罐压 0.120 ~ 0.135 MPa，pH 值为 5.71 ~ 6.23；排气重点控制温度	

1.2.2　实验药品

高纯氦气（≥ 99.99%）、高纯氮气（≥ 99.99%）、高纯空气（≥99.99%）、液氮；TO14（39 种）标准气体及 TO15（25 种）补足气体，含 64 种化合物；组分为一溴一氯甲烷、1，2-二溴氟苯、氯苯-d5 的内标标准气体和 4-溴氟苯标准气体，美国．

1.3　样品分析方法

1.3.1　样品预处理冷阱浓缩仪分析条件

样品预处理采用冷阱浓缩技术：取样体积为 400 mL．

一级冷阱捕集温度 −150℃，解析温度 10℃，阀温 100℃，烘烤温度 150℃，烘烤时间 15 min．

二级冷肼捕集温度 -15℃,捕集时间 5 min. 解析温度 180℃,解析时间 4 min,烘烤温度 190℃,烘烤时间 15 min.

三级冷肼捕集温度 -150℃,解析时间 3 min,烘烤温度 200℃,烘烤时间 5 min,传输线温度为 120℃.

1.3.2 气相色谱分析条件

程序升温:首先在 35℃,保持 5 min;再以 5 ℃·min^{-1}速度升温至 150℃,保持 7 min;然后以 10 ℃·min^{-1}速度升温至 240℃,保持 1 min. 进样口温度 120℃,溶剂延迟 6 min,载气流速 1.0 mL·min^{-1}.

1.3.3 质谱分析条件

接口温度 220℃,离子源温度 230℃,选择离子全扫描;扫描范围是 35 ~ 350 u. 对质谱仪进行调谐后,将配制好的标气样品和采集的样品与自动进样器连接,按照上述分析条件进行校准曲线的绘制,利用外标法对目标化合物进行定量分析.

采用外标法对样品进行定性和定量分析,为了保证所得实验结果的准确性和精密性,需要对监测方法做空白对照实验,并且对实验室空白、样品加标、样品平行样分析等外界影响因素进行严格的质量控制.

2 结果与讨论

2.1 青霉素发酵尾气浓度特征分析

2.1.1 发酵尾气组成浓度分析

运用峰面积归一化法进行 VOCs 的分析,各组分浓度为 6 次分析所得平均值,总浓度为各组分浓度之和.

青霉素发酵尾气主要 VOCs 组分及浓度现状监测的平均结果如表 2 所示,共检测出 23 种 VOCs,各阶段共同监测到的 VOCs 分别是:苯、四氯化碳、1,3-丁二烯、乙酸乙烯酯、氯甲烷、二氯甲烷、甲苯、乙苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、苯乙烯、三氟三氯乙烷等 13 种污染物. VOCs 的浓度范围为:201.97 ~ 5 416.43 mg·m^{-3},其中升温阶段 VOCs 含量最高(5 416.43 mg·m^{-3}),其次是降温阶段(1 099.64 mg·m^{-3}),发酵阶段 VOCs 含量最低(201.97 mg·m^{-3})且所含 VOCs 种类最少. 这是因为在灭菌阶段处于高温环境,有利于有机溶剂的挥发,所以升温阶段 VOCs 的组成成分复杂以及物质含量较高. 由监测数据表明,部分物质如乙醇、1,3-丁二烯、乙酸乙烯酯、正己烷、二氟四氯乙烷、三氟三氯乙烷等在升温及降温阶段浓度较高,而保

表 2 青霉素发酵尾气各阶段 VOCs 的质量浓度[1)]

Table 2 Concentration of VOCs in the tail gas of each stage of penicillin fermentation

编号	VOCs 物质	监测点位浓度/mg·m^{-3}			
		升温阶段	保压阶段	降温阶段	发酵阶段
1	苯	1.20	0.77	0.73	0.41
2	四氯化碳	0.73	0.30	0.30	0.45
3	环己烷	22.67	4.65	0.45	N. D.
5	乙醇	32.64	7.51	17.39	N. D.
6	1,3-丁二烯	4.76	3.61	18.02	1.67
7	乙酸乙烯酯	1 266.48	322.20	122.68	51.45
8	二硫化碳	140.47	25.19	1.45	N. D.
9	正己烷	0.02	37.08	60.07	N. D.
10	四氢呋喃/2-丁酮[2)]	35.77	60.99	N. D.	N. D.
11	二氯四氟乙烷	544.45	51.30	526.20	N. D.
12	氯甲烷	27.77	11.65	18.70	0.24
13	1,2,4-三甲苯	0.06	N. D.	N. D.	0.02
14	苯乙烯	0.29	0.13	0.17	0.34
15	邻二甲苯	0.85	0.25	0.59	0.69
16	对二甲苯	0.86	0.25	0.59	0.70
17	间二甲苯	0.29	0.13	0.17	0.28
18	乙苯	0.24	0.15	0.26	0.17
19	甲苯	1.14	0.55	0.68	0.53
20	氯仿	1.25	N. D.	0.17	0.14
21	二氯甲烷	17.42	5.32	5.02	6.94
22	三氟三氯乙烷	1 622.74	6.45	316.46	137.96
23	1,1-二氯乙烯	1 363.87	76.45	N. D.	N. D.
	VOCs 总和	5 416.43	614.93	1 099.64	201.97

1) N. D. 表示未检出,下同;2) 由于对四氢呋喃和 2-丁酮在本研究所用色谱柱上无法分离,故将四氢呋喃和 2-丁酮列在一起

压阶段含量低，由于伴随原辅材料的生物发酵过程的产生，物质间存在复杂的相互转化反应，从而导致监测出来的物质种类及含量有较大差异性，但具体原因需要后期进一步地深入研究.

根据我国《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)以及河北省地方标准《青霉素类制药挥发性有机物和恶臭特征污染物排放标准》中涉及的青霉素发酵尾气 VOCs 排放限值为 60 $mg \cdot m^{-3}$，而本次监测数据中发酵尾气含量是 201.97 $mg \cdot m^{-3}$，超出排放限值大约 2.37 倍，如果不采取治理措施，会对当地大气环境造成了严重影响.

2.1.2　VOCs 主要成分谱分析

图 3 表示各阶段不同官能团类别的污染物浓度分布，可以看出主要 VOCs 种类是：氯代烃类、酯类、脂肪烃类以及酮类等污染物. 其中氯代烃类所占比例最大，所占比例范围为 24.63% ~78.83%，主要污染物分别是三氟三氯乙烷、二氯四氟乙烷、二氯甲烷、氯甲烷等；其次为酯类(乙酸乙烯酯)，所占比例范围为 11.16% ~52.40%，但在保压阶段酯类所占比例最高为 52.4%；芳香烃类所占比例最大仅为 1.55%. 根据监测数据可知，在发酵类青霉素的高温灭菌和发酵废气成分中，浓度最大值高于 100 $mg \cdot m^{-3}$ 的物质为乙酸乙烯酯、三氟三氯乙烷、二氯四氟乙烷、1,1-二氯乙烯；乙酸乙烯酯是各个监测阶段的共有污染物，所占比例为 23.38% ~52.40%；此外，还有少量的正己烷、二氯甲烷、1,3-丁二烯、氯甲烷等物质. 这几种污染物主要来自发酵液中溶剂的挥发. 因此，根据各阶段所产生的主要污染物确定了 12 种典型 VOCs，分别是乙酸乙烯酯、三氟三氯乙烷、二氯四氟乙烷、1,1-二氯乙烯、二硫化碳、四氢呋喃/2-丁酮、正己烷、二氯甲烷、1,3-丁二烯、氯甲烷、对二甲苯、邻二甲苯. 其中，有 5 种污染物为是氯代烃类物质，这为青霉素发酵尾气的治理提供了数据支持，可针对氯代烃类及酯类设计出相应处理措施.

2.2　健康风险评估

目前，国际公认所用的健康风险评估方法是在 1983 年美国出版的《联邦政府的风险评价：管理程序》四步法[16]. 即危害性鉴定、剂量-效应评估、暴露量评价、风险特征分析[17~19]. 根据物质的致癌性，将评估风险分为致癌风险和非致癌风险.

一般情况下暴露途径主要有口、呼吸及皮肤直接接触，而环境中 VOCs 主要通过人体呼吸系统将污染物引入身体内部器官[1]. 因此按以下公

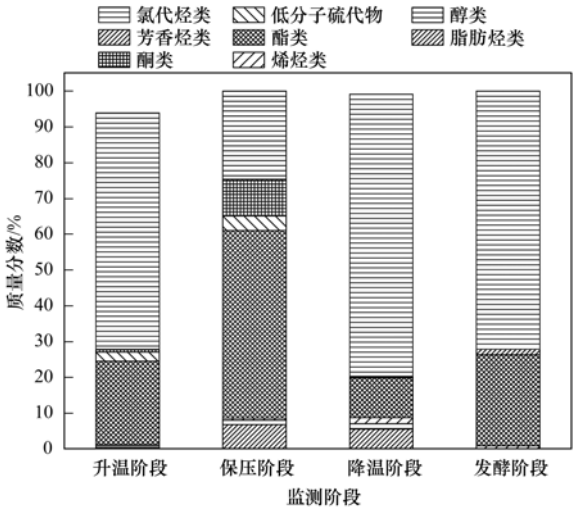

图 3　青霉素发酵尾气中不同类别 VOCs 贡献率在不同阶段变化比较

Fig. 3　Comparison of contribution rates of different VOCs in the tail gas of penicillin fermentation at different stages

式[20,21]计算某 VOCs 终生日均暴露剂量 CDI_j：

$$CDI_j = 0.63c_j \times IR \times ET \times EF \times ED/(BW \times AL \times 365) \quad (1)$$

式中，0.63 为人对空气中 VOCs 吸收系数；c_j 为某 VOCs 的质量浓度，$mg \cdot m^{-3}$；IR 为吸入空气量，$m^3 \cdot h^{-1}$；ET 为暴露时间，$h \cdot d^{-1}$；EF 为暴露频率，$d \cdot a^{-1}$；ED 为持续暴露时间，a；BW 为平均体重，kg；AL 为平均寿命，a.

非致癌风险通常以危害指数(hazard index，HI)进行描述，通过计算由于暴露造成的长期摄入量与参考剂量的比值，得到 HI 值[20,21].

非致癌风险计算公式如下：

$$HI_j = (CDI_j \times 10^{-6})/RfD_j \quad (2)$$

式中，RfD_j 为某种 VOCs 的参考剂量，$mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$，借鉴了美国 EPA 综合风险信息系统(IRIS)数据库中的推荐值[22]；10^{-6} 为与 RfD_j 相对应的假设可接受的危险度水平.

致癌风险评价是通过风险值(Risk)描述，根据人体长期实际暴露浓度与致癌斜率因子的乘积来计算风险值的大小，确定对人体致癌危害[23].

$$Risk_j = CDI_j \times SF_j \quad (Risk < 0.01) \quad (3)$$

$$Risk_j = 1 - \exp(-CDI_j \times SF_j) \quad (Risk > 0.01) \quad (4)$$

式中，SF_j 为某种 VOCs 致癌因子，$kg \cdot d \cdot mg^{-1}$. 借鉴了美国 EPA 综合风险信息系统(IRIS)数据库中的推荐值；CDI_j 为某种 VOCs 的长期日摄入量，$mg \cdot (kg \cdot d)^{-1}$.

2.2.1 发酵尾气 VOCs 的危害性鉴定

危害性鉴定分为致癌性风险评估和非致癌性风险评估,危害性属于定性评估,可以通过调查病例等分析某种有毒组分和一些特定疾病之间的关系.

根据国际肿瘤研究所(IARC)对居民易致癌物质进行归类,对监测出的 VOCs 进行危害性鉴定.主要 VOCs 的理化性质及毒性因子见表 3.

表 3 VOCs 化合物的毒性因子及理化性质[1)]

Table 3 Toxicity factors and the physical and chemical properties of the pollution factors of VOCs compounds

VOCs	IARC 类别	SF	RfD_j	分子式	相对分子质量	气味特征	沸点/℃	饱和蒸气压/kPa	水溶性	毒性
苯	G1	0.055	0.004	C_6H_6	78.11	强烈的芳香气味	80.1	13.3(26.1℃)	不溶于水	低毒
四氯化碳	G2B	0.13	0.000 7	CCl_4	153.82	具有氯仿的微甜气味	76.72	11.94(20℃)	微溶于水	中毒
1,3-丁二烯	G1	3.40	0.002	C_4H_6	54	无色无臭	-4.5	245(21℃)	不溶于水	高毒
乙酸乙烯酯	—	—	—	$C_4H_6O_2$	86	具有甜的醚味	71.8	—	微溶于水	低毒
二硫化碳	—	—	0.1	CS_2	76	令人不愉快的烂萝卜味	46.5	53.32(28℃)	不溶于水	低毒
正己烷	—	—	0.06	C_6H_{14}	86	有微弱的特殊气味	68.74	13.3(15.8℃)	微溶于水	低毒
二氯四氟乙烷	—	—	—	$C_2Cl_2F_4$	170.9	无色、无味气体	3.8	—	不溶于水	低毒
氯甲烷	G3	0.013	—	CH_3Cl	50.49	有醚样的微甜气味	-24.2	—	微溶于水	高毒
1,2,4-三甲苯	—	—	—	C_9H_{12}	120.19	特殊气味	168	0.59(37.7℃)	不溶于水	微毒
苯乙烯	G2B	—	0.2	C_8H_8	104.14	特殊香味	145.2	0.7(20℃)	不溶于水	低毒
邻二甲苯	G3	—	0.2	C_8H_{10}	106	有类似甲苯的臭味	144	1.33(28℃)	不溶于水	低毒
对二甲苯	—	—	0.2	C_8H_{10}	106	有芳香气味	138.4	1.16(25℃)	不溶于水	低毒
间二甲苯	G3	—	0.2	C_8H_{10}	106	有强烈芳香气味	139	2.33(37.7℃)	不溶于水	低毒
乙苯	G3	0.011	0.1	C_8H_{10}	106	有芳香气味	136.2	1.33(25.9℃)	不溶于水	低毒
甲苯	G3	—	0.08	C_7H_8	92.14	特殊芳香气味	110.6	4.89(30℃)	极微溶于水	低毒
氯仿	G2B	0.031	0.1	$CHCl_3$	119.38	特殊气味	61.3	13.33(10.4℃)	不溶于水	中毒
二氯甲烷	G2B	0.002	0.006	CH_2Cl_2	84	有类似醚的刺激性气味	39.8	30.55(10℃)	微溶于水	中毒
三氟三氯乙烷	—	—	—	$C_2Cl_3F_3$	187.4	无色无味	47.6	96.527(46℃)	几乎不溶于水	低毒
1,1-二氯乙烯	G3	—	0.05	$C_2H_2Cl_2$	96	带有不愉快气味	31.6	65.98(20℃)	不溶于水	低毒

1)RfD 为某种 VOCs 的参考剂量,$mg\cdot(kg\cdot d)^{-1}$; HI 为非致癌风险的危害指数; 各化合物的 RfD 和 SF 借鉴于美国风险评估信息系统(RAIS); "—"表示没有查到相关数据; 国际癌症研究机构(IARC)将化合物的危害鉴定分为 5 大类: G1,确认人类致癌物; G2A,可能人类致癌物; G2B,可疑人类致癌物; G3,对人体致癌性尚未归类的物质或混合物; G4,对人体可能不具有致癌性的物质

结果发现: 所检测出的 VOCs 均具有毒性,其中高毒物质有 2 种,分别是 1,3-丁二烯和氯甲烷,中毒物质 3 种,分别是二氯甲烷、氯仿、四氯化碳,其余物质具有低毒性; 大部分污染物带有气味,个别还有刺激性不愉快的气味,如二氯甲烷, 1,1-二氯乙烯等; 还有一些污染物是带有臭味. 例如: 邻二甲苯等,会对人体神经及感官系统造成伤害,造成了发酵尾气恶臭异味扰民的恶劣影响.

2.2.2 非致癌风险评价

本研究监测区域内主要人群为公司工作人员,故 VOCs 的长期日摄入量 CDI_j 的计算公式中各参数取值如下: 暴露时间为 8 $h\cdot d^{-1}$,暴露频率按除去法定节假日的正常工作时间为 250 d,持续暴露时间 30 a[24],吸入空气量取 19 $m^3\cdot d^{-1}$,平均体重取 62.7 kg; 平均寿命取 74.83 a[12].

表 3 中是部分化合物的毒性因子参数,还有一部分有机物的数据不全,因此本研究只进行 14 种化合物的非致癌风险评价和 7 种化合物的致癌风险评价. 计算得到的长期摄入量和非致癌风险值及致癌风险值分别见表 4 和表 5.

各监测阶段的污染物非致癌风险值在 $5.82\times10^{-9}\sim4.77\times10^{-4}$ 之间,总 VOCs 的非致癌风险值为 9.68×10^{-4},升温阶段、保压阶段、降温阶段及发酵阶段的非致癌风险值分别是 6.17×10^{-4}、1.00×10^{-4}、2.01×10^{-4}、4.98×10^{-5}. 升温阶段的非致癌危害指数最高,贡献率最大的物质为 1,1-二氯乙烯,占总 HI 值得 77.31%. 其次为降温阶段, HI 值为 2.01×10^{-4},贡献率最大的物质是 1,3-丁二烯,占总 HI 值得 78.50%. 由于高浓度污染物(三氟三氯乙烷、乙酸乙烯酯等)没有致癌风险参考值,故没有计算其非致癌风险. 非致癌危害指数较高的污染物分别是 1,1-二氯乙烯、1,3-丁二烯、二氯甲烷.

考虑到高温灭菌阶段采样点靠近排放源、温度

高，而且排放时间短，排放总量小，故非致癌风险值仅作为了解该阶段的参考值，主要考虑发酵阶段对人体造成的非致癌危害. 由于采样点为排气导管及排放口，实际人体接触时的 VOCs 浓度远低于监测值，不考虑气象条件、外界因素等影响，仅以浓度梯度扩散的方式估算[3]，以排气口高度为 15 m 计算，非致癌风险指数远低于国际辐射防护委员会推荐的最大可接受水平($5\times10^{-5}\ a^{-1}$)；表明非致癌风险值低于最大可接受水平值，则代表不会对人体造成非致癌危害.

表 4　制药行业典型 VOCs 的长期摄入量和非致癌风险值

Table 4　Long-term intake and noncarcinogenic risk values for typical VOCs in the pharmaceutical industry

VOCs	非致癌风险(HI)			
	升温阶段	保压阶段	降温阶段	发酵阶段
苯	5.24×10^{-6}	3.36×10^{-6}	3.19×10^{-6}	1.79×10^{-6}
四氯化碳	1.82×10^{-5}	7.49×10^{-6}	7.49×10^{-6}	1.12×10^{-6}
1,3-丁二烯	4.16×10^{-5}	3.15×10^{-5}	1.57×10^{-4}	1.46×10^{-5}
二硫化碳	2.45×10^{-5}	4.40×10^{-6}	2.53×10^{-7}	N. D.
正己烷	5.82×10^{-9}	1.08×10^{-5}	1.75×10^{-5}	N. D.
苯乙烯	2.53×10^{-8}	1.14×10^{-8}	1.48×10^{-8}	2.97×10^{-8}
邻二甲苯	7.42×10^{-8}	2.18×10^{-8}	5.15×10^{-8}	6.03×10^{-8}
对二甲苯	7.51×10^{-8}	2.18×10^{-8}	5.15×10^{-8}	6.11×10^{-8}
间二甲苯	2.53×10^{-8}	1.14×10^{-8}	1.48×10^{-8}	2.45×10^{-8}
乙苯	2.62×10^{-8}	4.54×10^{-8}	2.97×10^{-8}	2.62×10^{-7}
甲苯	1.20×10^{-7}	1.48×10^{-7}	1.16×10^{-7}	1.50×10^{-6}
氯仿	2.18×10^{-7}	N. D.	2.97×10^{-8}	2.45×10^{-8}
二氯甲烷	5.07×10^{-5}	1.55×10^{-5}	1.46×10^{-5}	2.02×10^{-5}
1,1-二氯乙烯	4.77×10^{-4}	2.67×10^{-5}	N. D.	N. D.
$\sum$HI	6.17×10^{-4}	1.00×10^{-4}	2.01×10^{-4}	4.98×10^{-5}

2.2.3　致癌风险评价

对发酵尾气中 7 种 VOCs 进行了致癌风险评价，1,3-丁二烯、苯是一级致癌物质；G2B 类污染物 3 种，分别是四氯化碳、氯仿和二氯甲烷；G3 类污染物 2 种(氯甲烷和乙苯). 参照 EPA 的评价标准，10^{-6}是有无致癌风险的分界线，而 10^{-4}是高致癌风险的限值，则需要采取保护措施. 若风险值小于 10^{-6}，说明对人体不具有致癌风险，当风险值处于 $10^{-6}\sim10^{-4}$范围内，表示风险值已对人体有了致癌影响，但在可接受范围之内.

表 5 列举了不同阶段排放 VOCs 的致癌风险值，结果发现排放口的 VOCs 致癌风险值是 0.206～0.921，高于欧美的致癌风险标准值，但由于采样在排放导管和排放口处，监测数据偏高，实际空气中的 VOCs 浓度远低于监测值，表明 VOCs 的致癌性较弱. 从致癌风险值的贡献率来看，1,3-丁二烯是所有阶段的主要致癌污染物，占总 HI 的 97% 以上，其次是二氯甲烷、氯甲烷、四氯化碳、苯等，乙苯的贡献值最低，满足致癌风险标准值，结合 HI 指数知 1,3-丁二烯、苯 2 种致癌物和二氯甲烷、氯仿、四氯化碳 3 种可能致癌物对人体健康造成严重危害，应对以上主要 VOCs 污染物进行优先针对性的严格控制.

表 5　主要 VOCs 终生暴露致癌风险值

Table 5　Major VOCs lifetime risk of carcinogenic exposure

VOCs	致癌风险			
	升温阶段	保压阶段	降温阶段	发酵阶段
苯	1.15×10^{-3}	7.40×10^{-4}	7.01×10^{-4}	3.94×10^{-4}
四氯化碳	1.66×10^{-3}	6.81×10^{-4}	6.81×10^{-4}	1.02×10^{-3}
1,3-丁二烯	4.78×10^{-1}	3.90×10^{-1}	9.15×10^{-1}	2.04×10^{-1}
氯甲烷	6.31×10^{-3}	2.65×10^{-3}	4.25×10^{-3}	5.45×10^{-5}
乙苯	4.61×10^{-5}	2.88×10^{-5}	5.00×10^{-5}	3.27×10^{-5}
氯仿	6.77×10^{-4}	N，D	9.21×10^{-5}	7.58×10^{-5}
二氯甲烷	6.10×10^{-4}	1.86×10^{-4}	1.75×10^{-4}	2.42×10^{-4}
合计	4.89×10^{-1}	3.94×10^{-1}	9.21×10^{-1}	2.06×10^{-1}

3 结论

(1)青霉素发酵尾气中 VOCs 共检测到 23 种物质,主要污染物包括:乙酸乙烯酯、三氟三氯乙烷、二氯四氟乙烷、1,1-二氯乙烯. 四个阶段中氯代烃类所占比例最大,其次是酯类,这为青霉素发酵尾气的治理提供了数据支持,可针对氯代烃类及酯类设计出相应处理措施.

(2)运用健康风险评估的模型对发酵尾气 VOCs 进行污染水平分析,发酵阶段排放总量大,对人体健康有较大影响,但其非致癌风险指数远低于国际辐射防护委员会推荐的最大可接受水平为 $5\times10^{-5}\ a^{-1}$;表明非致癌风险值低于最大可接受水平值,不会对人体造成非致癌危害;发酵尾气(VOCs)对人群存在致癌影响,其致癌风险值大小因产生阶段不同,排序有所差异.

(3)健康风险评价结果显示,青霉素发酵过程产生的发酵尾气(VOCs)中对人体造成健康危害的主要是 1,3-丁二烯、二氯甲烷、氯甲烷、四氯化碳、苯、1,1-二氯乙烷. 针对发酵过程 VOCs 污染现状,建议生产企业加强旁通导管处废气的治理.

致谢:感谢挥发性有机物与恶臭污染防治国家地方联合工程研究中心对本研究的资助!

参考文献:

[1] 李雷, 李红, 王学中, 等. 广州市中心城区环境空气中挥发性有机物的污染特征与健康风险评价[J]. 环境科学, 2013, **34**(12): 4558-4564.
Li L, Li H, Wang X Z, *et al*. Pollution characteristics and health risk assessment of atmospheric VOCs in the downtown area of Guangzhou, China[J]. Environmental Science, 2013, **34**(12): 4558-4564.

[2] 郭斌, 宋玉, 律国黎, 等. 制药企业密集区空气中 VOCs 污染特性及健康风险评价[J]. 环境化学, 2014, **33**(8): 1354-1360.
Guo B, Song Y, Lyu G L, *et al*. Pollution analysis and health risk assessment of volatile organic compounds from dense pharmaceutical production areas[J]. Environmental Chemistry, 2014, **33**(8): 1354-1360.

[3] 徐志荣, 王浙明, 许明珠, 等. 浙江省制药行业典型挥发性有机物臭氧产生潜力分析及健康风险评价[J]. 环境科学, 2013, **34**(5): 1864-1870.
Xu Z R, Wang Z M, Xu M Z, *et al*. Health risk assessment and ozone formation potentials of volatile organic compounds from pharmaceutical industry in Zhejiang Province[J]. Environmental Science, 2013, **34**(5): 1864-1870.

[4] 郝园. 医药化工行业 VOCs 及恶臭污染特性的研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2014.
Hao Y. Study on the pharmaceutical and chemical industry VOCs and odor pollution characteristics[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science & Technology, 2014.

[5] 周静博, 李亚卿, 洪纲, 等. 石家庄市制药行业 VOCs 排放特征分析及健康风险评价[J]. 生态毒理学报, 2015, **10**(4): 177-186.

[6] Dechapanya W, Eusebi A, Kimura Y, *et al*. Secondary organic aerosol formation from aromatic precursors. 1. Mechanisms for individual hydrocarbons[J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(16): 3662-3670.

[7] Cocker Ⅲ D R, Mader B T, Kalberer M, *et al*. The effect of water on gas-particle partitioning of secondary organic aerosol: II. *m*-xylene and 1, 3, 5-trimethylbenzene photooxidation systems[J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(35): 6073-6085.

[8] 邹宇, 邓雪娇, 王伯光, 等. 广州番禺大气成分站挥发性有机物的污染特征[J]. 中国环境科学, 2013, **33**(5): 808-813.
Zou Y, Deng X J, Wang B G, *et al*. Pollution characteristics of volatile organic compounds in Panyu composition station[J]. China Environmental Science, 2013, **33**(5): 808-813.

[9] Smith M T, Zhang L P, McHale C M, *et al*. Benzene, the exposome and future investigations of leukemia etiology[J]. Chemico-Biological Interactions, 2011, **192**(1-2): 155-159.

[10] Khan H A. Benzene's toxicity: a consolidated short review of human and animal studies[J]. Human & Experimental Toxicology, 2007, **26**(9): 677-685.

[11] 常青, 罗毅, 姜建彪, 等. 石家庄市冬春季环境空气中挥发性有机物的污染特征[J]. 河北科技大学学报, 2015, **36**(3): 330-336.
Chang Q, Luo Y, Jiang J B, *et al*. Pollution characteristic of VOCs of ambient air in winter and spring in Shijiazhuang City[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2015, **36**(3): 330-336.

[12] 律国黎. 制药行业挥发性有机物(VOCs)污染特性研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2013.
Lv G L. Studies on the pollution characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from pharmaceutical industry[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science & Technology, 2013.

[13] 王洪华, 邢书彬, 周保华, 等. 河北省制药行业污染防治现状及对策[J]. 河北工业科技, 2010, **27**(5): 355-360.
Wang H H, Xing S B, Zhou B H, *et al*. Current situation of pharmaceutical industry pollution control and its countermeasures in Hebei[J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2010, **27**(5): 355-360.

[14] 胡国丽. 我国制药行业 VOCs 与恶臭气体排放控制的研究[D]. 天津: 南开大学, 2013.
Hu G L. Research of Emission and control technology of VOCs and odorous gas from pharmacy industry in China[D]. Tianjin: Nankai University, 2013.

[15] 张涛. 石家庄制药行业 VOCs 及恶臭排放特征及其数据库的建立研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2014.
Zhang T. Study on the emission characteristics of VOCs and odor pollutants from the pharmaceutical industry and the establishment of the database in Shijiazhuang[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science & Technology, 2014.

[16] 谭冰, 王铁宇, 庞博, 等. 农药企业场地空气中挥发性有机物污染特征及健康风险[J]. 环境科学, 2013, **34**(12): 4577-4584.
Tan B, Wang T Y, Pang B, *et al*. Pollution characteristics and health risk assessment of atmospheric volatile organic compounds

(VOCs) in pesticide factory[J]. Environmental Science, 2013, **34**(12): 4577-4584.

[17] 南淑清, 张霖琳, 张丹, 等. 郑州市环境空气中 VOCs 的污染特征及健康风险评价[J]. 生态环境学报, 2014, **23**(9): 1438-1444.
Nan S Q, Zhang L L, Zhang D, *et al*. Pollution condition and health risk assessment of VOCs in ambient air in Zhengzhou[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2014, **23**(9): 1438-1444.

[18] 刘丹, 解强, 张鑫, 等. 北京冬季雾霾频发期 VOCs 源解析及健康风险评价[J]. 环境科学, 2016, **37**(10): 3693-3701.
Liu D, Xie Q, Zhang X, *et al*. Source apportionment and health risk assessment of VOCs during the haze period in the winter in Beijing[J]. Environmental Science, 2016, **37**(10): 3693-3701.

[19] 徐志荣, 姚轶, 蔡卫丹, 等. 浙江省制鞋行业挥发性有机物污染特征及其排放系数[J]. 环境科学, 2016, **37**(10): 3702-3707.
Xu Z R, Yao Y, Cai W D, *et al*. Pollution characteristics and emission coefficient of volatile organic compounds from shoe-making industry in Zhejiang province [J]. Environmental Science, 2016, **37**(10): 3702-3707.

[20] 段小丽, 黄楠, 王贝贝, 等. 国内外环境健康风险评价中的暴露参数比较[J]. 环境与健康杂志, 2012, **29**(2): 99-104.
Duan X L, Huang N, Wang B B, *et al*. Development of exposure factors research methods in environmental health risk assessment [J]. Journal of Environment and Health, 2012, **29**(2): 99-104.

[21] 陈锡超, 罗茜, 宋翰文, 等. 北京官厅水库特征污染物筛查及其健康风险评价[J]. 生态毒理学报, 2013, **8**(6): 981-992.
Chen X C, Luo Q, Song H W, *et al*. Screening of priority contaminants and health risk assessment in Beijing Guanting reservoir[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2013, **8**(6): 981-992.

[22] USEPA. Integrated risk information system[EB/OL]. http://www.Epa.gov/iris/, 2003.

[23] 李嫣, 王浙明, 宋爽, 等. 化学合成类制药行业工艺废气 VOCs 排放特征与危害评估分析[J]. 环境科学, 2014, **35**(10): 3663-3668.
Li Y, Wang Z M, Song S, *et al*. Emission characteristics and hazard assessment analysis of volatile organic compounds from chemical synthesis pharmaceutical industry[J]. Environmental Science, 2014, **35**(10): 3663-3668.

[24] 王叶晴, 段小丽, 李天昕, 等. 空气污染健康风险评价中暴露参数的研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2012, **29**(2): 104-108.
Wang Y Q, Duan X L, Li T X, *et al*. Inhalation exposure factors in health risk assessment [J]. Journal of Environment and Health, 2012, **29**(2): 104-108.

HUANJING KEXUE Vol. 39 No. 7
Environmental Science (monthly) Jul. 15, 2018

CONTENTS

Spatial-Temporal Change Evolution of $PM_{2.5}$ in Typical Regions of China in Recent 20 Years ····· LUO Yi, DENG Qiong-fei, YANG Kun, *et al.* (3003)
Evaluation the Extent of Health Damage Caused by $PM_{2.5}$ Particulate in Xi'an City ····· WEI Guo-ru, SHI Xing-min (3014)
Analysis of Chemical Composition, Source and Evolution of Submicron Particles in Xianghe, Hebei Province ····· JIANG Qi, WANG Fei, SUN Ye-le (3022)
Characteristics and Source Analysis of Carbonaceous Components of $PM_{2.5}$ During Autumn in the Northern Suburb of Nanjing ····· XU Zu-fei, CAO Fang, GAO Song, *et al.* (3033)
Comparison of Chemical Components Characteristics of $PM_{2.5}$ Between Haze and Clean Periods During Summertime in Lin'an ····· LIANG Lin-lin, SUN Jun-ying, ZHANG Yang-mei, *et al.* (3042)
Characteristics and Sources of Carbon Components in $PM_{2.5}$ During Autumn and Winter in Panjin City ····· ZHANG Lei, JI Ya-qin, ZHANG Jun, *et al.* (3051)
Aerosol Optical Properties and Light Absorption Enhancement of EC During Wintertime in Nanjing ····· HUANG Cong-cong, MA Yan, ZHENG Jun (3057)
Concentration, Solubility, and Dry Deposition Flux of Trace Elements in Fine and Coarse Particles in Qingdao During Summer ····· LI Peng-zhi, LI Qian, SHI Jin-hui, *et al.* (3067)
Characteristics and Sources of Dissolved Heavy Metals in Summer Precipitation of Taiyuan City, China ····· YE Ai-ling, CHENG Ming-chao, ZHANG Lu, *et al.* (3075)
Characteristics of and Factors Affecting Atmospheric CO_2 Concentration in Hangzhou ····· PU Jing-jiao, XU Hong-hui, JIANG Yu-jun, *et al.* (3082)
Treatment Status and Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds from Typical Industrial Sources ····· JING Sheng-ao, WANG Hong-li, ZHU Hai-lin, *et al.* (3090)
Characteristics of Industrial VOCs Emission Sources and Control Technology Application in a Prefecture-level City Region-Based on Qinhuangdao City ····· HU Xu-rui, HU Xiao-yu, WANG Can (3096)
Pollution Condition and Health Risk Assessment of VOCs in Fermentation Exhaust from Penicillin Production ····· GUO Bin, YAO Rui-jing, ZHANG Shuo, *et al.* (3102)
Measurements of OC and EC Emission Factors for Light-duty Gasoline Vehicles ····· HUANG Cheng, HU Qing-yao, LU Jun (3110)
Pollution Levels and Risk Assessment of Heavy Metals from Atmospheric Deposition in Nanjing ····· TIAN Chun-hui, YANG Ruo-zhu, Gulizhaer Yilihamu, *et al.* (3118)
Contamination Levels and Source Analysis of Heavy Metals in the Finer Particles of Urban Road Dust from Xi'an, China ····· SHI Dong-qi, LU Xin-wei (3126)
pCO_2 in the Main Rivers of the Three Gorges Reservoir and Its Influencing Factors ····· LUO Jia-chen, MAO Rong, LI Si-yue (3134)
Major Ionic Features and Their Possible Controls in the Surface Water and Groundwater of the Jinghe River ····· KOU Yong-chao, KUA Kun, LI Zhou, *et al.* (3142)
Urban Runoff Phosphorus Removal Pathways in Bioretention Systems ····· LI Li-qing, LIU Yu-qing, YANG Jia-min, *et al.* (3150)
Succession Characteristics of Phytoplankton Functional Groups and Their Relationships with Environmental Factors in Dianshan Lake, Shanghai ····· YANG Li, ZHANG Wei, SHANG Guang-xia, *et al.* (3158)
Spatio-temporal Variations of Diatom Community and Their Relationship with Water Environment in Fuxian Lake ····· LI Rui, CHEN Guang-jie, KANG Wen-gang, *et al.* (3168)
Effects of Algal Blooms and Their Degradation on the Sediment-water Micro-interface ····· WANG Yong-ping, XIE Rui, CHAO Jian-ying, *et al.* (3179)
Effect of Biochar on Root Morphological Characteristics of Wetland Plants and Purification Capacity of Constructed Wetland ····· XU De-fu, PAN Qian-cheng, LI Ying-xue, *et al.* (3187)
Preparation of Mn-Co/Ceramic Honeycomb Catalyst and Its Performance on Catalytic Ozonation of Hydroquinone ····· ZHANG Lan-he, GAO Wei-wei, CHEN Zi-cheng, *et al.* (3194)
Degradation Mechanism of Tetracycline Using Fe/Cu Oxides as Heterogeneous Activators of Peroxymonosulfate ····· LI Jing, BAO Jian-guo, DU Jiang-kun, *et al.* (3203)
Behavior and Mechanisms of Cd(Ⅱ) Adsorption from Water by Niobate-Modified Titanate Nanosheets ····· KANG Li, LIU Wen, LIU Xiao-na, *et al.* (3212)
Trace Amounts of Phosphorus Removal Based on the in-suit Oxidation Products of Iron or Manganese in a Biofilter ····· CAI Yan-an, BI Xue-jun, ZHANG Jia-ning, *et al.* (3222)
Effect of Preparation Methods on Phosphate Adsorption by Iron-Titanium Binary Oxide: Coprecipitation and Physical Mixing ····· ZHONG Yan, WANG Jiang-yan, CHEN Jing, *et al.* (3230)
Effects of Conductivity on Performance of a Combined System of Anaerobic Acidification, Forward Osmosis, and a Microbial Fuel Cell ····· LU Yu-qin, LIU Jin-meng, WANG Xin-hua, *et al.* (3240)
COD Requirement for Biological Phosphorus Removal Granule System Under Different Phosphorus Concentrations ····· LI Dong, CAO Mei-zhong, GUO Yue-zhou, *et al.* (3247)
Effect of Substrate Concentration on SAD Collaborative Nitrogen and Carbon Removal Efficiency in an ABR Reactor ····· ZHANG Min, JIANG Ying, WANG Yao-qi, *et al.* (3254)
Evaluation of Advanced Nitrogen Removal from Coking Wastewater Using Sulfide Iron-containing Sludge as a Denitrification Electron Donor ····· FU Bing-bing, PAN Jian-xin, MA Jing-de, *et al.* (3262)
Stability of Nitritation Combined with Limited Filamentous Bulking Under Intermittent Aeration ····· GAO Chun-di, SUN Da-yang, AN Ran, *et al.* (3271)
Filamentous Sludge Microbial Community of a SBR Reactor Based on High-throughput Sequencing ····· HONG Ying, YAO Jun-qin, MA Bin, *et al.* (3279)
Impact of Nano Zero-Valent Iron (NZVI) on Methanogenic Activity, Physiological Traits, and Microbial Community Structure in Anaerobic Digestion ····· SU Run-hua, DING Li-li, REN Hong-qiang (3286)
Effects of Gas/Water Ratio on the Characteristics of Nitrogen Removal and the Microbial Community in Post Solid-Phase Denitrification Biofilter Process ····· ZHANG Qian, JI Fang-ying, FU Xu-fang, *et al.* (3297)
Comparison of Extraction Methods of Extracellular Polymeric Substances from Activated Sludge ····· SUN Xiu-yue, TANG Zhu, YANG Xin-ping (3306)
Identification and Characterization of a Hypothermic Alkaliphilic Aerobic Denitrifying Bacterium *Pseudomonas monteilii* Strain H97 ····· CAI Xi, HE Teng-xia, YE Qing, *et al.* (3314)
Isolation, Identification, and Biodegradation Behaviors of a Perfluorooctane Sulfonic Acid Precursor (PreFOSs) Degrading Bacterium from Contaminated Soil ····· ZHAO Shu-yan, ZHOU Tao, WANG Bo-hui, *et al.* (3321)
Microbial Community Distributions in Soils of an Oil Exploitation Site ····· CAI Ping-ping, NING Zhuo, HE Ze, *et al.* (3329)
Characteristics of Soil Physicochemical Properties and Enzyme Activities over Different Reclaimed Years in a Copper Tailings Dam ····· WANG Rui-hong, JIA Tong, CAO Miao-wen, *et al.* (3339)
Risk Analysis of Heavy Metal Contamination in Farmland Soil Around a Bauxite Residue Disposal Area in Guangxi ····· GUO Ying, LI Yu-bing, XUE Sheng-guo, *et al.* (3349)
Occurrence and Distribution of Phthalate Esters in Urban Soils of Chongqing City ····· YANG Zhi-hao, HE Ming-jing, YANG Ting, *et al.* (3358)
Profile Distribution of Paddy Soil Organic Carbon and Its Influencing Factors in Chengdu Plain ····· LI Shan, LI Qi-quan, WANG Chang-quan, *et al.* (3365)
Correlation Between Soil Organic and Inorganic Carbon and Environmental Factors in Cotton Fields in Different Continuous Cropping Years in the Oasis of the Northern Tarim Basin ····· ZHAO Jing-jing, GONG Lu, AN Shen-qun, *et al.* (3373)
Soil Organic Carbon Components and Their Correlation with Soil Physicochemical Factors in Four Different Land Use Types of the Northern Tarim Basin ····· AN Shen-qun, GONG Lu, LI Yang-mei, *et al.* (3382)
Short-term Mechanism of Warming-induced Stability for Organic Carbon in the Karst Plateau Soil ····· TANG Guo-yong, ZHANG Chun-hua, LIU Fang-yan, *et al.* (3391)
Effects of Boron Treatment on Arsenic Uptake and Efflux in Rice Seedlings ····· ZHU Yi, SUN Guo-xin, CHEN Zheng, *et al.* (3400)
Comparative Analysis of Different Soil Amendment Treatments on Rice Heavy Metal Accumulation and Yield Effect in Pb and Cd Contaminated Farmland ····· HU Xue-fang, TIAN Zhi-qing, LIANG liang, *et al.* (3409)
Seasonal Variation in Surface Ozone and Its Effect on the Winter Wheat and Rice in Nanjing, China ····· ZHAO Hui, ZHENG You-fei, WEI Li, *et al.* (3418)
Hair Mercury Concentrations in Residents of Fuling and Zhongxian in the Three Gorges Reservoir Region and Their Influence Factors ····· CHENG Nan, XIE Qing, FAN Yu-fei, *et al.* (3426)
Removal of Typical Antibiotics During Aerobic Composting of Human Feces ····· SHI Hong-lei, WANG Xiao-chang, LI Qian (3434)
Effect of COD/SO_4^{2-} Ratio on Anaerobic Digestion of Penicillin Bacterial Residues ····· QIANG Hong, LI Yu-you, PEI Meng-fu (3443)
Characteristics of Odor Emissions from Fresh Compost During Storage and Application ····· HE Pin-jing, JIANG Ning-ling, XU Xian, *et al.* (3452)
Effects of the Veterinary Antibiotic Sulfamethazine on Ammonia Volatilization from a Paddy Field Treated with Conventional Synthetic Fertilizer and Manure ····· PANG Bing-kun, ZHANG Jing-sha, WU Jie, *et al.* (3460)