

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第5期

Vol.34 No.5

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

基于过氧化物的消毒技术研究进展	习海玲, 赵三平, 周文 (1645)
环境损害评估: 国际制度及对中国的启示	张红振, 曹东, 於方, 王金南, 齐霖, 贾倩, 张天柱, 骆永明 (1653)
不同国家基于健康风险的土壤环境基准比较研究与启示	徐猛, 颜增光, 贺萌萌, 张超艳, 侯红, 李发生 (1667)
蚯蚓堆肥及蝇蛆生物转化技术在有机废弃物处理应用中的研究进展	张志剑, 刘萌, 朱军 (1679)
基于生态分区的我国湖泊营养盐控制目标研究	刁晓君, 席北斗, 何连生, 邓祥征, 吴锋, 王鹏腾 (1687)
我国东北地区地表水酸化现状	徐光仪, 康荣华, 罗遥, 段雷 (1695)
西安市对渭河水质的影响分析	于婕, 李怀恩 (1700)
极端干旱水文年(2011年)夏季珠江口溶解氧的分布特征及影响因素研究	叶丰, 黄小平, 施震, 刘庆霞 (1707)
应用相平衡分配法建立湘江衡阳段沉积物重金属质量基准	韩超南, 秦延文, 郑丙辉, 张雷, 曹伟 (1715)
长江口海域底栖生态环境质量评价——AMBI 和M-AMBI 法	蔡文倩, 孟伟, 刘录三, 朱延忠, 周娟 (1725)
温州城市降雨径流中 BOD ₅ 和 COD 污染特征及其初始冲刷效应	王骏, 毕春娟, 陈振楼, 周栋 (1735)
影响悬浮颗粒物吸收系数测量的相关因素研究	余小龙, 沈芳, 张晋芳 (1745)
香溪河库湾春季 pCO ₂ 与浮游植物生物量的关系	袁希功, 黄文敏, 毕永红, 胡征宇, 赵玮, 朱孔贤 (1754)
紊流脉动强度对藻类生长及水环境的影响研究	雷雨, 龙天渝, 伞磊, 安强, 朱芳 (1761)
高铁酸钾对水中藻类及其次生臭味污染物二甲基三硫醚同步去除研究	马晓雁, 张泽华, 王红宇, 胡仕斐, 李青松 (1767)
纳米 Fe ₃ O ₄ -H ₂ O ₂ 非均相 Fenton 反应催化氧化邻苯二酚	何洁, 杨晓芳, 张伟军, 王东升 (1773)
水中茶普生的紫外光降解机制及其产物毒性研究	马杜娟, 刘国光, 吕文英, 姚锐, 周丽华, 谢成屏 (1782)
酸活化赤泥催化臭氧氧化降解水中硝基苯的效能研究	康雅凝, 李华楠, 徐冰冰, 齐飞, 赵伦 (1790)
镉污染应急处置含镉絮体稳定性实验研究	柳玉荣, 魏清伟, 杨仁斌, 许振成, 曾东 (1797)
基于光学在线监测及形态学研究的絮凝体强度分析方法	金鹏康, 冯永宁, 王宝宝, 王晓昌 (1802)
不同电子供体下三氯苯酚的还原脱氯机制研究	万金泉, 胡梦蝶, 马邕文, 黄明智 (1808)
壳聚糖季铵盐磁性颗粒的制备及其对甲基橙的吸附效果	张聪璐, 胡筱敏, 英诗颖, 王芳 (1815)
城市污水二级出水超滤膜污染与膜特性的研究	孟晓荣, 张海珍, 王磊, 王旭东, 赵亮 (1822)
倒置 A ² /O- MBR 处理城市污水的中试研究	张健君, 邹高龙, 杨淑芳, 丁星, 王莉, 毛乾庄, 杨丹 (1828)
不同电子供体的硫自养反硝化脱氮实验研究	袁莹, 周伟丽, 王晖, 何圣兵 (1835)
短程同步硝化反硝化过程的脱氮与 N ₂ O 释放特性	梁小玲, 李平, 吴锦华, 王向德 (1845)
基于固相萃取的水中多种有毒有害有机污染物富集方法优化	张明全, 李锋民, 吴乾元, 胡洪营 (1851)
多环麝香污染胁迫对蚯蚓特异性蛋白基因表达的影响	陈春, 刘潇威, 郑顺安, 周启星, 李松 (1857)
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	徐志荣, 王浙明, 许明珠, 何华飞 (1864)
苯系物光催化开环降解产物低级醛类的健康效应	赵伟荣, 廖求文, 杨亚楠, 戴九松 (1871)
四川妇女血清中多溴联苯醚的浓度水平与组成特征	邵敏, 陈永亨, 李晓宇 (1877)
咪唑类离子液体毒性的 QSAR/QSPR 研究	赵继红, 赵永升, 张宏忠, 张香平 (1882)
宁夏石嘴山河滨工业园区表层土壤重金属污染的时空特征	樊新刚, 米文宝, 马振宁, 王婷玉 (1887)
内蒙古包头白云鄂博矿区及尾矿区周围土壤稀土污染现状和分布特征	郭伟, 付瑞英, 赵仁鑫, 赵文静, 郭江源, 张君 (1895)
福建省重点城市路面尘负荷及化学组成研究	郑桢, 杨冰玉, 吴水平, 王新红, 陈晓秋 (1901)
重金属污染场地电阻率法探测数值模拟及应用研究	王玉玲, 能昌信, 王彦文, 董路 (1908)
丛枝菌根真菌对稀土尾矿中大豆生长和稀土元素吸收的影响	郭伟, 赵仁鑫, 赵文静, 付瑞英, 郭江源, 张君 (1915)
海洋细菌 N3 对几种赤潮藻的溶藻效应	史荣君, 黄洪辉, 齐占会, 胡维安, 田梓杨, 戴明 (1922)
1 株分离自煤矿废水的铁硫氧化细菌 LY01 的鉴定及其氧化特性研究	刘玉娇, 杨新萍, 王世梅, 梁银 (1930)
1 株苯并[a]芘高效降解菌的筛选与降解特性	蔡瀚, 尹华, 叶锦韶, 常晶晶, 彭辉, 张娜, 何宝燕 (1937)
2,2',4,4'-四溴联苯醚的好氧微生物降解	张姝, Giulio Franco, 李晓豹, 卢晓霞, 侯珍, 杨君君 (1945)
养猪废水培养微生物絮凝剂产生菌群 B-737 及发酵特性	裴瑞林, 信欣, 张雪乔, 周迎芹, 姚力, 羊依金 (1951)
1997~2011 年北京市空气中酸性物质与降水组分变化趋势的相关性分析	陈圆圆, 田贺忠, 杨懂艳, 邹本东, 鹿海峰, 林安国 (1958)
黄山降水酸度及电导率特征分析	石春娥, 邓学良, 吴必文, 洪杰, 张苏, 杨元建 (1964)
夏季黄山不同高度大气气溶胶水溶性离子特征分析	文彬, 银燕, 秦彦硕, 陈魁 (1973)
广州秋季灰霾污染过程大气颗粒物有机酸的污染特征	谭吉华, 赵金平, 段菁春, 马永亮, 贺克斌, 杨复沫 (1982)
福建省三大城市冬季 PM _{2.5} 中有机碳和元素碳的污染特征	陈衍婷, 陈进生, 胡恭任, 徐玲玲, 尹丽倩, 张福旺 (1988)
上海市含碳大气颗粒物的粒径分布	袁宁, 刘卫, 赵修良, 王广华, 姚剑, 曾友石, 刘遂庆 (1995)
上海市浦东城区二次气溶胶生成的估算	崔虎雄, 吴迺名, 段玉森, 伏晴艳, 张懿华, 王东方, 王茜 (2003)
沙尘暴期间上海市大气颗粒物元素地球化学特征及其物源示踪意义	钱鹏, 郑祥民, 周立旻 (2010)
厦门秋季近郊地面 CO ₂ 浓度变化特征研究	李燕丽, 穆超, 邓君俊, 赵淑惠, 杜可 (2018)
GC-MS 和 GC-ECD 同时在线观测本底大气中的 HCFC-142b	郭立峰, 姚波, 周凌晔, 李培昌, 许林 (2025)
城市居家环境空气真菌群落结构特征研究	方治国, 欧阳志云, 刘芃, 孙力, 王小勇 (2031)
城市污水处理厂挥发性芳香烃的气味指纹及定量评价研究	郭薇, 王伯光, 唐小东, 刘舒乐, 何洁, 张春林 (2038)
内河多点分散码头大气污染叠加影响特征	刘建昌, 李兴华, 徐洪磊, 程金香, 王忠岱, 肖杨 (2044)
义马煤中铅的热稳定性及转化行为研究	刘瑞卿, 王钧伟 (2051)
基于能源消费情景模拟的北京市主要大气污染物和温室气体协同减排研究	谢元博, 李巍 (2057)
《环境科学》征订启事(1652) 《环境科学》征稿简则(1789) 信息(1807, 1821, 1881, 1987) 专辑征稿通知(1863)	

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

徐志荣¹, 王浙明¹, 许明珠¹, 何华飞²

(1. 浙江省环境保护科学设计研究院, 杭州 310007; 2. 浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310014)

摘要:以浙江省4类制药工艺8家大型制药企业排放的挥发性有机物(VOCs)为基础,通过国际公认的臭氧产生潜力和健康风险评价指标对制药行业排放VOCs所产生的环境与健康危害进行了初步的评估。结果表明,制药行业排放VOCs的臭氧产生最大潜力介于16.1~79.2 mL·m⁻³之间,主要贡献物为乙酸乙酯、丙酮、甲苯、二甲苯等9种物质,其中4种为VOCs排放特征中的主要污染物。另外,VOCs产生的健康危害主要是苯、环氧乙烷、甲醛及二氯甲烷这4种致癌物造成,占非致癌风险评估值的69%以上,占致癌风险值的100%。此外,通过对排放特征、臭氧产生潜力及健康风险评价比较发现,在制定VOCs排放标准时,特别是控制因子的筛选中不能忽视VOCs所产生的环境与健康危害。

关键词:挥发性有机物; 制药行业; 最大增量活性因子; 臭氧产生潜力; 健康风险评价

中图分类号: X51; X820.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)05-1864-07

Health Risk Assessment and Ozone Formation Potentials of Volatile Organic Compounds from Pharmaceutical Industry in Zhejiang Province

XU Zhi-rong¹, WANG Zhe-ming¹, XU Ming-zhu¹, HE Hua-fei²

(1. Environmental Science Research and Design Institute of Zhejiang Province, Hangzhou 310007, China; 2. Department of Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: In the present study, the main source and characteristics of volatile organic compounds (VOCs) released from pharmaceutical industry in Zhejiang Province were analyzed quantitatively and qualitatively. Based on these results, the internationally recognized evaluation model for health risk assessment and ozone formation potentials (OFP) was adopted to preliminarily assess the environmental impact and health risk of those VOCs. The results showed that the OFP of VOCs was in the range of 16.1-79.2 mL·m⁻³, based on the maximum incremental reactivity. The principal contribution of VOCs was from nine kinds of substances including ethyl acetate, acetone, toluene and xylene, etc. Moreover, the health risk of VOCs was mainly generated from benzene, ethylene oxide, dichloromethane and formaldehyde owing to their carcinogenicity, which could account for more than 69% in the value of non-carcinogenic risk and 100% in the cancer risk. Additionally, according to the comparison of these assessments, the environmental hazards and health risk produced by VOCs could not be neglected during the development of VOCs emissions standards, especially in the screening of the control factors for the standards.

Key words: volatile organic compounds (VOCs); pharmaceutical industry; maximum incremental reactivity (MIR); ozone formation potentials (OFP); health risk assessment

挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs)是一类有机化合物的统称,目前在国际范围内没有统一的定义。一般在物理层面上将其定义为:在标准大气压下,熔点低于室温、沸点低于在50~260℃之间的易挥发性有机化合物^[1,2],是除颗粒物外第二大分布广泛、种类繁多的气体排放物。另外,部分VOCs具有毒性和致癌性(如苯、氯乙烯等^[3]),能直接对人体健康产生危害;且还能通过参与对流层光化学烟雾及二次气溶胶等污染物的形成^[4~7],间接性造成人体危害及严重的环境危害。因此,VOCs产生的环境和人体健康危害已然成为国内外学者关注的焦点。

由于我国对空气中VOCs关注较晚,目前对

VOCs的污染防治、控制标准建立等方面存在一些不足,特别是制药、农药、有色冶炼等行业未制定相应的排放标准^[3]。其中,制药行业是工业VOCs排放源的重要组成部分,可占总排放量的16%左右,且以醇类、酮类、醚类等化合物为主^[8,9]。迄今为止,对该行业的VOCs排污节点及排放产生的环境和人体健康危害尚未见有关报道。因此,本研究以浙江省制药行业为例,总结分析4类(发酵类、提取类、化学合成类、生物工程类)制药过程中主要

收稿日期: 2012-08-07; 修订日期: 2012-09-18

基金项目: 浙江省科技计划项目(2009F20013); 浙江省环境保护厅科技计划项目(2010A13)

作者简介: 徐志荣(1983~),男,博士,主要研究方向为环境标准研究和制定, E-mail: zhirong_x@gmail.com

VOCs 污染排放节点、有机溶剂使用情况;并筛选 8 家 4 类大型制药企业为监测对象,以排放 VOCs 成分及含量为基础,以臭氧产生潜力 (ozone formation potential, OFP) 和健康风险评价 (health risk assessment) 为指标,定量评估制药行业 VOCs 排放对环境及人体产生的危害,比较分析 4 类制药企业的差异性,以期为后续行业 VOCs 排放标准的制定及 VOCs 污染物的控制方面提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与分析

采样点均布置在 8 家制药企业废气处理系统总排放口,通过活性炭纤维 (ACF) 吸附管、有机溶剂吸收等方式对样品进行分类采样与分析,设定采样气体流量为 $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,采样时间为 15 min;每隔 2 h 采样一次,连续采集 4 次,在 24 h 内进行分析测定。取 4 次平均值为日平均 VOCs 排放浓度。样品采集及测定分析均委托于浙江省环境监测中心。

1.2 臭氧产生潜力分析

VOCs 参与光化学反应的程度和臭氧生成的量会因种类、浓度的不同而产生显著性的差异。其中烯烃类、芳香烃、长链烷烃等物质与羟基自由基反应速率快,容易参与光化学反应,促进臭氧的生成。目前评价 VOCs 对臭氧生成的贡献常用丙烯等效浓度 (propy-equiv concentration, PE) 及最大反应活性因子 (maximum incremental reactivity, MIR) 来表征,其中丙烯等效浓度能够直观地反映出某种 VOCs 对臭氧产生的贡献大小,而最大反应活性因子则能反映出某种 VOCs 能产生的最大臭氧浓度^[10~12]。两者的计算公式分别如下所示。

(1) 丙烯等效浓度

$$c_j^{\text{PE}} = c_j \times k_{\cdot\text{OH}}(j) / k_{\cdot\text{OH}}(\text{C}_3\text{H}_6) \quad (1)$$

$$\text{OFP}_{\text{PE}} = \sum c_j^{\text{PE}} \quad (2)$$

式中, c_j^{PE} 为某种 VOCs 丙烯等效浓度; j 为某种 VOCs; c_j 为某种 VOCs 的含碳数浓度, 10^{-6} ; $k_{\cdot\text{OH}}(j)$ 和 $k_{\cdot\text{OH}}(\text{C}_3\text{H}_6)$ 为分别表示某种 VOCs 和丙烯与 $\cdot\text{OH}$ 反应的化学反应速率常数,取值参考文献[13]; OFP_{PE} 为总 VOCs 丙烯等效浓度。

(2) 最大增量活性因子

$$c_j^{\text{MIR}} = \text{MIR} \times c_j' \times \mu_j / \mu_{\text{ozone}} \quad (3)$$

$$\text{OFP}_{\text{MIR}} = \sum c_j^{\text{MIR}} \quad (4)$$

式中, c_j^{MIR} 为某种 VOCs 能够产生的最大臭氧浓度; MIR 为某种 VOCs 的最大反应活性因子,取值参考

文献[14]; c_j' 为某种 VOCs 的体积分数, 10^{-6} ; μ_j 和 μ_{ozone} 为分别表示某种 VOCs 和臭氧的相对分子质量; OFP_{MIR} 为总 VOCs 能产生的最大臭氧浓度。

1.3 健康风险评价

VOCs 对人体产生的健康风险评价采用美国联邦政府的危险评价管理体系^[15],基于各种 VOCs 本身性质的差异性,参照国际癌症研究机构 (International Agency for Research on Cancer, IARC) 编制的分类系统将 VOCs 分为非致癌性物质与致癌性物质,并建立相应的评估风险。目前,我国研究者对 VOCs 的健康风险评价研究越发重视^[16~18]。

(1) 非致癌风险评价

非致癌风险通常以危害指数 (hazard index, HI) 表征,定义由于暴露造成的长期摄入量与参考剂量的比值。计算公式如下:

$$\text{HI}_j = \text{CDI}_j / \text{RfD}_j \times 10^{-6} \quad (5)$$

式中, CDI_j 为某种 VOCs 的长期日摄入量, $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$; $\times 10^{-6}$ 为与 RfD 相对应的假设可接受的危险度水平; RfD_j 为某种 VOCs 的参考剂量, $\text{mg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$; 取值参考美国 EPA 综合风险信息数据库 (IRIS) 数据库中推荐值^[19],详见表 2 所示。

考虑到 VOCs 主要通过呼吸途径进入人体,因此 CDI 的计算公式如下^[17,20]:

$$\text{CDI}_j = \frac{c_j \times \text{IR} \times \text{ED} \times \text{EF}}{\text{BW} \times \text{AL}} \quad (6)$$

式中, c_j 为某种 VOCs 的质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; IR 为吸入空气量, $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$; ED 为暴露时间, $\text{d} \cdot \text{a}^{-1}$; EF 为暴露频率, a; BW 为平均体重, kg; AL 为平均寿命, a。

鉴于监测区域范围内主要接触 VOCs 的人群为公司工作人员,因此老人和小孩不在考虑范围内;并作如下假设:暴露频率为 30 a;暴露时间为除去法定节假日的正常工作时间 (250 d),按 $8 \text{ h} \cdot \text{d}^{-1}$;吸入空气量为 $19 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ ^[21];平均体重为 62.7 kg ^[22];平均寿命为 70 a;人对 VOCs 的吸收率取值 0.63 ^[23]。

(2) 致癌风险评价

致癌风险评价由风险值 (Risk) 表征,通过人体长期实际暴露浓度与致癌斜率因子的乘积来表示。计算公式如下:

$$\text{Risk}_j = \text{CDI}_j \times \text{SF}_j \quad (\text{Risk} \leq 0.01) \quad (7)$$

$$\text{Risk}_j = 1 - \exp(-\text{CDI}_j \times \text{SF}_j) \quad (8)$$

$$(\text{Risk} > 0.01)$$

式中, SF_j 为某种 VOCs 致癌斜率因子, $(\text{kg} \cdot \text{d}) \cdot \text{mg}^{-1}$,取值参考 IRIS 数据库中推荐值^[19],

详见表 2 所示. 此外, IRIS 数据库中并未给出甲醛的 SF 推荐值, 本研究参考文献[24]取值为 $4.6 \times 10^{-2}(\text{kg} \cdot \text{d}) \cdot \text{mg}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 制药行业 VOCs 排放节点分析

在药剂的生产制作过程中, 往往会使用到一些

低沸点、易挥发性的有机溶剂, 这类溶剂在生产过程中因挥发而形成 VOCs 污染, 是制药行业 VOCs 排放的主要来源. 另外, 企业污水处理站也是部分 VOCs 的贡献源, 其主要由于部分未被分解而残留的有机溶剂. 通过文献总结、实地调研等方式总结出制药行业生产工艺中常见的排污节点及常用的有机溶剂, 详见表 1.

表 1 4 类制药企业的生产工艺、排污节点及溶剂使用情况¹⁾

制药类型	生产工艺和排污节点	常见有机溶剂
发酵类		丙酮、乙酸乙酯、苯、甲苯、二甲苯、甲醇、正丙醇、二氯甲烷、二甲基甲酰胺、四氢呋喃、醋酸丁酯、己烷乙戊醇等 ^[25]
提取类		丙酮、乙酸乙酯、苯、乙醇、正丙醇、异丙醇、戊酸、氯仿、三氯乙酸、乙醚、草酸等 ^[25]
化学合成类		苯、甲苯、二甲苯、甲醇、乙醇、丁醇、氯仿、苯胺、乙醚、二氯甲烷、异丙醇、乙腈、四氢呋喃、三乙胺、1,2-二氯乙烷、甲胺、乙二胺等 ^[25]
生物工程类 ²⁾		丙酮、乙醇、甲醛、二氯甲烷、乙腈、环己烷、甲醇、丙二醇、乙酸、环氧乙烷等 ^[25, 26]

1) G 指废气; W 指废水; S 指固体废物; 2) 以基因工程药物为主

表 1 显示,除了生物工程类制药企业外,其他三类制药企业生产过程中一般都涉及提取、精制的过程,这两个过程因需要使用大量的有机溶剂,是 VOCs 产生的重要来源. 另外,发酵类企业中的发酵、溶剂回收过程,化学合成类企业的合成过程,提取类企业的原料清洗、粉碎过程都是重要的 VOCs 排放节点. 生物工程类企业生产因工艺特殊性,主要 VOCs 主要源于菌种的培养、分离、收集、纯化过程及用于消毒过程使用环氧乙烷、甲醇的挥发.

2.2 制药行业 VOCs 排放特征

8 家制药企业(A~H) VOCs 的排放种类及浓度如表 2 所示. 从中可看出,8 家制药企业主要排放物有醇类(甲醇、正丙醇、乙醇、异丙醇)、苯类(苯、甲苯、二甲苯)、酯类(乙酸乙酯、乙酸丁酯)及其他类

化合物(丙酮、二氯甲烷、三乙胺、二甲基甲酰胺、乙腈、环氧乙烷、甲醛),其中 3 种 VOCs 为致癌质,1 种为可能致癌物. 制药企业总 VOCs 排放浓度介于 $41.23 \sim 291.38 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间,不同制药工艺间存在显著性的差异. 其中,以发酵类企业 VOCs 排放种类,排放浓度最高;生物工程类制药企业虽然排放 VOCs 浓度最低,但含致癌物种类、浓度最高. 另外,同类制药工艺所排放的 VOCs 浓度及种类较为相似,发酵类工艺以丙酮和乙酸乙酯为主,占总 VOCs 的 85% 以上;提取类工艺与发酵类相似,亦是以丙酮和乙酸乙酯为主,可占 92% 以上;化学合成类工艺则以异丙醇和丙酮为主,两者约占排放总量的 80% 左右;而生物工程类则以丙酮为主,占总量的 60% 以上,其次是二氯甲烷,两者合计占 75% 以上.

表 2 16 种 VOCs 检测浓度及其反应活性、致癌毒性和毒性因子¹⁾/mg·m⁻³

Table 2 Concentrations of 16 VOCs species and their reactivity, carcinogenicity and toxicity factor/mg·m ⁻³													
VOCs	IARC	MIR	<i>k</i> _{·OH} × 10 ¹²	RfD	SF	发酵类		提取类		化学合成类		生物工程类	
						A	B	C	D	E	F	G	H
甲醇		0.67	0.902	5 × 10 ⁻¹		4.55	—	—	—	3.78	—	—	—
丙酮		0.36	0.191	9 × 10 ⁻¹		183.24	160.25	85.26	68.23	38.32	29.56	31.24	25.36
苯	1 类	0.72	1.22	4 × 10 ⁻³	3.5 × 10 ⁻²	2.28	1.58	—	0.89	—	—	—	—
甲苯	3 类	4.00	5.58	8 × 10 ⁻²		3.19	2.01	—	—	4.21	3.25	—	—
二甲苯	3 类	7.74 ^a	17 ^a	2 × 10 ⁻¹		1.27	1.05	—	—	—	—	—	—
二氯甲烷	2B 类	0.041	0.145	6 × 10 ⁻³	2 × 10 ⁻³	2.16	2.03	—	—	2.36	2.13	2.03	10.56
乙酸乙酯		0.63	1.60	9 × 10 ⁻¹		91.19	70.51	51.23	48.46	—	—	—	—
三乙胺		3.84	55.7	7 × 10 ⁻³		0.33	—	—	—	0.89	1.03	—	—
DMF	3 类	—	—	3 × 10 ⁻²		1.35	—	—	—	—	—	—	—
乙酸正丁酯		0.83	4.20			1.26	—	—	—	—	—	—	—
正丙醇		2.50	5.81			0.56	1.39	—	—	—	—	—	—
乙醇		1.53	3.21			—	—	10.41	8.65	9.87	8.65	12.04	—
异丙醇	3 类	0.61	5.09			—	—	—	—	54.81	32.32	—	—
乙腈		—	—	6 × 10 ⁻²		—	—	—	—	1.76	1.36	1.07	1.02
环氧乙烷	1 类	0.039	0.076	3 × 10 ⁻²	2.4 × 10 ⁻¹	—	—	—	—	—	—	2.03	1.98
甲醛	1 类	9.46	8.47	2 × 10 ⁻¹	4.6 × 10 ⁻²	—	—	—	—	—	—	3.26	2.31
∑ VOCs						291.38	238.82	146.89	126.23	116.00	78.3	51.66	41.23

1) “—”: 未检出; IARC: 国际癌症研究中心; 1 类: 对人类致癌; 2B 类: 可能对人体致癌; 3 类: 对人体致癌性尚未归类的物质或混合物; MIR: 最大增量活性因子(以 O₃/VOCs 计算), 单位为 g·g⁻¹; *K*_{·OH}: 一个标准大气压下 300K 时·OH 的反应常数[cm³·(molecule·s)⁻¹]; RfD: 参考剂量, mg·(kg·d)⁻¹; SF: 致癌斜率因子, (kg·d)·mg⁻¹

2.3 制药行业 VOCs 臭氧产生潜力分析

图 1 为 8 家制药企业排放的 VOCs 产生 OFP 情况. 从中可见, 按丙烯等效浓度法计算得出制药行业的 OFP 介于 0.87 ~ 19.2 mL·m⁻³ 之间, 其中以化学合成类最高, 约为 16.4 mL·m⁻³; 生物工程类最低, 仅为 1.80 mL·m⁻³. 而造成化学合成类 OFP_{PE} 偏高的原因是由于 VOCs 中含有大量的异丙醇, 其对 OFP_{PE} 的贡献率高达 63% 左右. 而按 MIR 法计算得出制药行业的 OFP_{MIR} 介于 16.1 ~ 79.2 mL·m⁻³ 之间, 与总 VOCs 排放浓度呈现相类似的规律, 其中以发酵类为最高, 生物工程类为最低, 提取类与化学合成类介于中间.

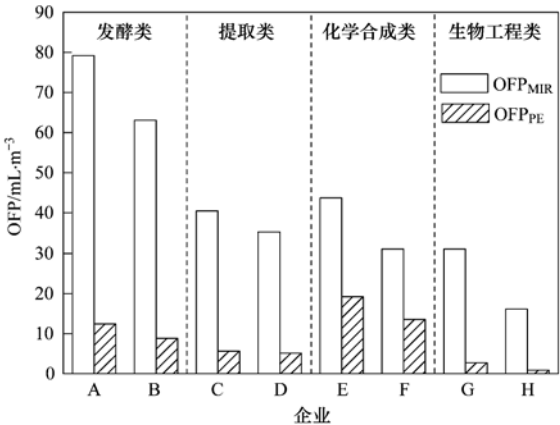


图 1 不同制药企业排放总 VOCs 产生的 OFP 情况

Fig. 1 Variation of OFP of 8 pharmaceutical companies in Zhejiang

表 3 列举了上述两种计算方法得到 OFP 贡献率排名前 3 的 VOCs 物质.

表 3 制药行业 VOCs 排放浓度、丙烯等效浓度及臭氧产生潜力排名前三的物质

Table 3 Top 3 VOCs species in pharmaceutical industry based on concentration, PE and MIR scales			
企业	浓度排名	PE 排名	MIR 排名
A	丙酮(62.89%)	乙酸乙酯(49.87%)	丙酮(42.70%)
	乙酸乙酯(31.30%)	丙酮(13.61%)	乙酸乙酯(37.18%)
	甲醇(1.56%)	二甲苯(12.25%)	甲苯(8.26%)
B	丙酮(67.1%)	乙酸乙酯(54.17%)	丙酮(46.91%)
	乙酸乙酯(29.5%)	丙酮(16.72%)	乙酸乙酯(36.12%)
	二氯甲烷(0.85%)	二甲苯(14.23%)	甲苯(6.61%)
C	丙酮(58.04%)	乙酸乙酯(61.89%)	乙酸乙酯(40.91%)
	乙酸乙酯(34.87)	乙醇(24.13%)	丙酮(38.90%)
	乙醇(7.09%)	丙酮(13.99%)	乙醇(20.19%)
D	丙酮(54.05%)	乙酸乙酯(64.21%)	乙酸乙酯(44.27%)
	乙酸乙酯(38.39)	乙醇(21.99%)	丙酮(35.61%)
	乙醇(6.85%)	丙酮(12.28%)	乙醇(19.19%)
E	异丙醇(47.25%)	异丙醇(67.90%)	异丙醇(39.23%)
	丙酮(33.03%)	三乙胺(14.32%)	甲苯(19.76%)
	乙醇(8.51%)	甲苯(8.70%)	乙醇(17.72%)
F	异丙醇(41.28%)	异丙醇(56.68%)	异丙醇(32.52%)
	丙酮(37.75%)	三乙胺(23.46%)	乙醇(21.83%)
	乙醇(11.05%)	甲苯(9.50%)	甲苯(21.44%)
G	丙酮(60.46%)	乙醇(57.54%)	甲醛(50.83%)
	乙醇(23.30%)	甲醛(31.53%)	乙醇(30.36%)
	甲醛(6.31%)	丙酮(10.57%)	丙酮(18.54%)
H	丙酮(61.51%)	甲醛(70.32%)	甲醛(69.39%)
	二氯甲烷(25.61%)	丙酮(27.00%)	丙酮(28.99%)
	甲醛(5.60%)	二氯甲烷(1.95%)	二氯甲烷(1.37%)

表 3 表明,虽然两种方法计算在排序上有些差异,但在物质种类上较为相似. 造成这两种评价方法的差异性是由于其评价原理不同,丙烯等效浓度法仅考虑了不同 VOCs 的动力学活性,而忽略了不同 VOCs 的机制活性差异;而 MIR 法不仅考虑了动力学活性和机制活性,但是易受到其本身模型的不可靠性、不确定性制约^[12]. 另外,由于 VOCs 浓度上显著差异,致使评价排序结果主要受到物质浓度影响. 考虑到不同制药工艺、企业排放的 VOCs 种类及浓度的差异性,以各企业 OFP 贡献程度为基础,大致上可判断出制药行业对 OFP 的主要贡献物,分别是乙酸乙酯、丙酮、甲苯、二甲苯、乙醇、异丙醇、三乙胺、甲醛及二氯甲烷. 此外,通过 OFP 值筛选出来的前 6 种物质中,有 3 种为 VOCs 排放特征中主要污染物,另外为甲苯、二甲苯等物质,其在臭氧产生潜力上也占有相当重要的位置.

2.4 制药行业 VOCs 的健康风险评价

图 2 为不同制药企业产生 VOCs 的非致癌风险评估值. 可看出制药行业非致癌危险指数介于 $6.80 \times 10^{-6} \sim 8.44 \times 10^{-5}$ 之间,其中以 H 企业最高,C 企业最低,该范围低于国际辐射防护委员会推荐的最大可接受水平 $5 \times 10^{-5} \text{ a}^{-1}$ (按 70 a 计算)^[27],部分企业高于瑞典环境保护局、荷兰建设和环境部推荐的最大可接受水平 $1 \times 10^{-6} \text{ a}^{-1}$ ^[28]. 考虑到采样点为总排气口,实际人体接触时的 VOCs 浓度远低于监测值,以排气口高度为 30 m 计算,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,非致癌危险指数约介于 $6 \times 10^{-11} \sim 8 \times 10^{-10}$ 之间,远远低于最大可接受水平,处于安全无害的水平.

另外,图 2 中也反映出了 12 种 VOCs (除 4 种无 RfD 值外)的统计分布情况. 8 家制药企业排放口 VOCs 的 HI 均值较低,在 8×10^{-6} 以下. HI 最大值为 7.90×10^{-5} ,出现在 H 企业,物质为二氯甲烷,可占总 HI 的 93% 以上;HI 次值为 2.56×10^{-5} ,出现在 A 企业,物质为苯,占总 HI 的 41.23%. 从对 HI 贡献率来看,上述这两种物质(苯和二氯甲烷)在对

HI 贡献中占据十分重要的地位,其平均贡献率达到 69% 以上. 而对于 VOCs 中含量较高的丙酮、乙酸乙酯、异丙醇(见 2.1 节),其贡献率相对较低,约占 25% 左右. 此外,从制药工艺角度而言,提取类行业危险指数相对较小,而生物工程类行业 HI 受排放物质种类影响较大,特别是二氯甲烷的含量.

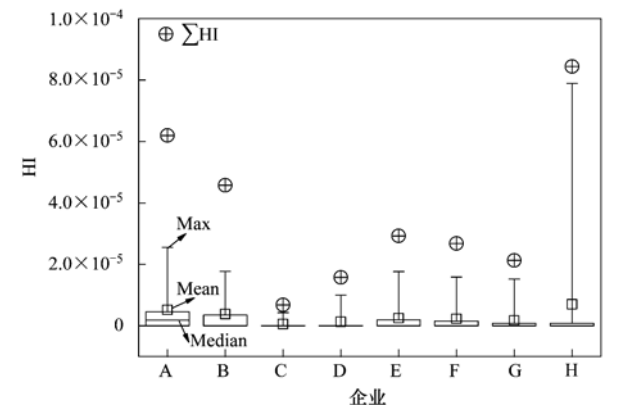


图 2 不同制药企业排放总 VOCs 产生的 HI 情况
Fig. 2 Variation of HI of 8 pharmaceutical companies in Zhejiang

表 4 列举不同企业排放 VOCs 的致癌风险值. 表明了制药行业排放的 VOCs 具有较强的致癌性,其排放口 VOCs 风险值介于 $1.91 \times 10^{-4} \sim 2.85 \times 10^{-2}$ 之间,远高于欧美的致癌风险标准值 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 之间^[16],这主要是由于采样监测点设置总排放口所造成的. 而实际空气中含量远低于该计算范围. 若以排放口高度为 30 m 计,忽略气象条件、外界因素等的影响,以浓度梯度扩散稀释估算地面致癌风险值,其值约为 $1.87 \times 10^{-9} \sim 2.54 \times 10^{-7}$ 之间,远低于欧美的致癌标准值. 此外,从致癌风险值的贡献来看,主要来源于苯、环氧乙烷及甲醛,而二氯甲烷贡献率相对较低,仅占 5% 左右. 结合 HI 指数,可以看出苯、环氧乙烷、甲醛 3 种致癌物以及二氯甲烷可能致癌物对人体健康产生严重危害,应在制药行业标准中加以严格控制.

2.5 VOCs 排放特征、环境风险和健康风险比较及其意义

在对行业 VOCs 排放标准制定中,基本上会参照特定行业 VOCs 排放特征 (VOCs 排放浓度与种

表 4 不同企业 VOCs 致癌风险值
Table 4 Health risk of VOCs in pharmaceutical industry

项目	A	B	C	D	E	F	G	H
苯	3.58×10^{-3}	2.48×10^{-3}	0	1.40×10^{-3}	0	0	0	0
二氯甲烷	1.94×10^{-4}	1.82×10^{-4}	0	0	2.12×10^{-4}	1.91×10^{-4}	1.82×10^{-4}	9.47×10^{-4}
环氧乙烷	0	0	0	0	0	0	2.16×10^{-2}	2.11×10^{-2}
甲醛	0	0	0	0	0	0	6.72×10^{-3}	4.76×10^{-3}
总和	3.77×10^{-3}	2.66×10^{-3}	0	1.40×10^{-3}	2.12×10^{-4}	1.91×10^{-4}	2.85×10^{-2}	2.68×10^{-2}

类)、VOCs 物质危害性(或毒害性)及国内外相关标准优先选取 VOCs 污染物的控制指标。如上海《生物制药行业污染物排放标准》(DB 31/373-2010)制定过程中,便参照了美国和欧盟标准,增加了 VOCs 浓度、排放速率及最低去除处理指标,减少了原 2006 版具体指标(乙酸乙酯、二氯甲烷等)的限制,即通过采用对 VOCs 总量控制达到减少污染物排放的目的^[29]。但在具体指标筛选中忽略了 VOCs 产生环境及人体健康危害。

通过上述分析,单从排放特征及危害性考虑远远是不足的。从 VOCs 排放特征方面而言,制药行业主要排放的 VOCs 为丙酮、乙酸乙酯、异丙醇、二氯甲烷等物质,在不同的制药工艺中占绝大部分,理应优先控制。考虑到其毒害性,主要是致癌物指标(苯、甲醛、环氧乙烷),这与人体健康风险评估可获得一致的结果。但是忽略了 VOCs 产生的二次环境危害,即未考虑到如苯系物等产生的光化学反应、臭氧及二次气溶胶的形成。因此,在标准制定过程中控制因子的筛选,不但要考虑到 VOCs 排放浓度及种类,而且要考虑 VOCs 产生二次环境污染及健康危害,特别是在阴霾天气高发的地区,要着重考虑 VOCs 产生二次环境污染物^[30]。这样不仅能从总量上减少 VOCs 的排放,而且降低了 VOCs 可能产生的环境污染及人体健康危害。

对于两种 OFP 的评价方法都存在一定的局限性。其中 MIR 因子法虽然应用广泛,但是一些物种 MIR 数据缺少,使其不能像丙烯等效浓度法一样具有全面性。从该角度而言,MIR 因子法在缺乏 MIR 数据时不能单独作为可靠 OFP 评价方法。而丙烯等效浓度法考虑因素过为单一,仅考虑了与·OH 反应的速率,而忽略了过氧自由基和 NO 反应的机制活性差异,因此在评估 OFP 时,可能会高估了与·OH 反应速率快的物质,低估了与·OH 反应较慢的物质。在实际评估过程中应尽量结合两种方法的优势,合理评价 VOCs 产生的 OFP。

此外,本研究仅是从理论上分析了制药行业所排放的 VOCs 能产生的臭氧浓度,而在实际产生过程中还受到大气环境因素等条件的影响,特别是形成光化学烟雾及二次气溶胶必要条件。当然,对于制药行业 VOCs 产生的健康风险评估上也只是个初步尝试。考虑到我国目前对健康风险评价研究上的薄弱,特别是在人群、暴露-剂量反应、暴露时间等方面并无明确的参照依据。因此,在参数取值方面参照了美国 EPA 的数值,这在一定程度上影响了健

康风险评价的准确性。同时,也忽略了 VOCs 产生的二次健康危害,特别是形成光化学烟雾及二次气溶胶的危害。

3 结论

(1) 四类制药工艺所排放的 VOCs 主要是以丙酮、乙酸乙酯、异丙醇及二氯甲烷为主,可占总 VOCs 排放的 80% 左右。

(2) 通过丙烯等效浓度与 MIR 计算得出制药行业 VOCs 的 OFP 值分别介于 0.87 ~ 19.2 mL·m⁻³ 和 16.1 ~ 79.2 mL·m⁻³ 之间,且通过 OFP 贡献率筛选出 6 种主要物质,分别为乙酸乙酯、丙酮、甲苯、二甲苯、乙醇、异丙醇。

(3) 制药行业排放 VOCs 产生的健康危害主要是苯、环氧乙烷、甲醛、二氯甲烷 4 种致癌物质,不管在危险指数方面还是致癌风险上,前 3 种的贡献率占绝大部分。

(4) 在制定 VOCs 相关排放标准方面特别是主控因子筛选上,不仅要考虑 VOCs 排放浓度,而且要从其对环境、健康影响方面加以考虑,以避免忽略一些重要的污染物。

参考文献:

- [1] Health Canada. Indoor air quality in office buildings: a technical guide[R]. Canada: Minister of National Health and Welfare. 1995. 39.
- [2] European series no. 23, Air quality guidelines for Europe[S].
- [3] 陈颖,李丽娜,杨常青,等. 我国 VOC 类有毒空气污染物优先控制对策探讨[J]. 环境科学, 2011, 32(12): 3469-3475.
- [4] 吕子峰,郝吉明,段菁春,等. 北京市夏季二次有机气溶胶生成潜势的估算[J]. 环境科学, 2009, 30(4): 969-975.
- [5] 吴方堃,吴跃思,安俊琳,等. 北京奥运时段 VOCs 浓度变化、臭氧产生潜势及来源分析研究[J]. 环境科学, 2010, 31(1): 10-16.
- [6] 陈长虹,苏雷燕,王红丽,等. 上海市城区 VOC 的年变化特征及其关键活性组分[J]. 环境科学学报, 2012, 32(2): 367-376.
- [7] 王红丽,陈长虹,黄成,等. 上海市城区春节和“五一”节期间大气挥发性有机物的组成特征[J]. 环境科学学报, 2010, 30(9): 1749-1757.
- [8] 席劲琰,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(11): 1558-1562.
- [9] 魏巍. 中国人为源挥发性有机化合物的排放现状及未来趋势[D]. 北京:清华大学, 2009.
- [10] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds [J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 1994, 44(7): 881-899.
- [11] Chameides W L, Fehsenfeld F, Rodgers M O, et al. Ozone

- precursor relationships in the ambient atmosphere[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1992, **97**(D5): 6037-6055.
- [12] 卢学强, 韩萌, 冉靓, 等. 天津中心城区夏季非甲烷有机化合物组成特征及其臭氧产生潜力分析[J]. *环境科学学报*, 2011, **31**(2): 373-380.
- [13] Carter W L P. Development of the SAPRC- 07 chemical mechanism and updated ozone reactivity scales[R]. California: University of California, 2010. 178-205.
- [14] Carter W L P. Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications [R]. California: University of California, 2009. A1-A26.
- [15] National Research Council. Risk assessment in the federal government: managing the process[M]. Washington: National Academy Press, 1983.
- [16] 王海林, 聂磊, 李靖, 等. 重点行业挥发性有机物排放特征与评估分析[J]. *科学通报*, 2012, **57**(19): 1739-1746.
- [17] 周裕敏, 郝郑平, 王海林. 北京城乡结合地空气中挥发性有机物健康风险评估[J]. *环境科学*, 2011, **32**(12): 3566-3570.
- [18] 郭观林, 王世杰, 施烈焰, 等. 某废弃化工场地 VOC/SVOC 污染土壤健康风险分析[J]. *环境科学*, 2010, **31**(2): 397-402.
- [19] USEPA, Integrated risk information system (IRIS) [EB/OL]. 2003. <http://www.epa.gov/iris/>.
- [20] Guo H, Lee S C, Chan L Y, *et al.* Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in different indoor environments [J]. *Environmental Research*, 2004, **94**(1): 57-66.
- [21] 王叶晴, 段小丽, 李天昕, 等. 空气污染健康风险评估中暴露参数的研究进展[J]. *环境与健康杂志*, 2012, **29**(2): 104-108.
- [22] 段小丽, 聂静, 王宗爽, 等. 健康风险评估中人体暴露参数的国内外研究概况[J]. *环境与健康杂志*, 2009, **26**(4): 370-373.
- [23] 段小丽, 黄楠, 王贝贝, 等. 国内外环境健康风险评估中的暴露参数比较[J]. *环境与健康杂志*, 2012, **29**(2): 99-104.
- [24] 冯文如, 于鸿, 郑睦锐, 等. 广州市室内环境中苯和甲醛的健康风险评估[J]. *环境卫生学杂志*, 2010, **1**(6): 7-10.
- [25] 《浙江省生物制药行业污染物排放标准》编制组. 《生物制药行业污染物排放标准》编制说明. 2012.
- [26] 《制药工业水污染物排放标准 生物工程类》编制组. 《制药工业水污染物排放标准 生物工程类》编制说明. 2007.
- [27] 胡冠九, 穆肃, 张祥志, 等. 空气中挥发性有机物污染状况及健康风险评估[J]. *环境监控与预警*, 2010, **2**(1): 5-8.
- [28] 孟宪林, 王晓红, 姜曼曼. 某煤炭资源型城市大气污染物健康风险评估[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2012, **44**(6): 41-43.
- [29] 《上海市生物制药行业污染物排放标准》编制组. 《上海市生物制药行业污染物排放标准(修订)》编制说明. 2009.
- [30] 马永亮, 谭吉华, 贺克斌, 等. 佛山灰霾期挥发性有机物的污染特征[J]. *环境科学*, 2011, **32**(12): 3550-3554.

CONTENTS

Advances in Peroxide-Based Decontaminating Technologies	XI Hai-ling, ZHAO San-ping, ZHOU Wen (1645)
Environmental Damage Assessment; International Regulations and Revelation to China	ZHANG Hong-zhen, CAO Dong, YU Fang, <i>et al.</i> (1653)
Human Health Risk-Based Environmental Criteria for Soil: A Comparative Study Between Countries and Implication for China	XU Meng, YAN Zeng-guang, HE Meng-meng, <i>et al.</i> (1667)
Organic Waste Treatment by Earthworm Vermicomposting and Larvae Bioconversion: Review and Perspective	ZHANG Zhi-jian, LIU Meng, ZHU Jun (1679)
Strategies of Nutrients Control in Lakes Based on Ecoregions of Lakes in China	DIAO Xiao-jun, XI Bei-dou, HE Lian-sheng, <i>et al.</i> (1687)
Current Status of Surface Water Acidification in Northeast China	XU Guang-yi, KANG Rong-hua, LUO Yao, <i>et al.</i> (1695)
Impact Analysis of Xi'an to the Water Quality of Weihe River	YU Jie, LI Huai-en (1700)
Distribution Characteristics of Dissolved Oxygen and Its Affecting Factors in the Pearl River Estuary During the Summer of the Extremely Drought Hydrological Year 2011	YE Feng, HUANG Xiao-ping, SHI Zhen, <i>et al.</i> (1707)
Application of Equilibrium Partitioning Approach to Establish Sediment Quality Criteria for Heavy Metals in Hengyang Section of Xiangjiang River	HAN Chao-nan, QIN Yan-wen, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (1715)
Assessing the Benthic Ecological Status in Yangtze River Estuary Using AMBI and M-AMBI	CAI Wen-qian, MENG Wei, LIU Lu-san, <i>et al.</i> (1725)
Pollution Load and the First Flush Effect of BOD ₅ and COD in Urban Runoff of Wenzhou City	WANG Jun, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (1735)
Influencing Factors in Measuring Absorption Coefficient of Suspended Particulate Matters	YU Xiao-long, SHEN Fang, ZHANG Jin-fang (1745)
Relationship Between pCO ₂ and Algal Biomass in Xiangxi Bay in Spring	YUAN Xi-gong, HUANG Wen-min, BI Yong-hong, <i>et al.</i> (1754)
Effects of Turbulent Fluctuation Intensity on the Growth of Algae and Water Environment	LEI Yu, LONG Tian-yu, SAN Lei, <i>et al.</i> (1761)
Simultaneous Removal of Algae and Its Odorous Metabolite Dimethyl Trisulfide in Water by Potassium Ferrate	MA Xiao-yan, ZHANG Ze-hua, WANG Hong-yu, <i>et al.</i> (1767)
Catalyzed Oxidation of Catechol by the Heterogeneous Fenton-like Reaction of Nano-Fe ₃ O ₄ -H ₂ O ₂ System	HE Jie, YANG Xiao-fang, ZHANG Wei-jun, <i>et al.</i> (1773)
Photodegradation of Naproxen in Aqueous Systems by UV Irradiation: Mechanism and Toxicity of Photolysis Products	MA Du-juan, LIU Guo-guang, LÜ Wen-ying, <i>et al.</i> (1782)
Catalytic Ozonation of Nitrobenzene in Water by Acidification-activated Red Mud	KANG Ya-ning, LI Hua-nan, XU Bing-bing, <i>et al.</i> (1790)
Experimental Studies on Stability of Floes from Cadmium Pollution Emergency Treatment	LIU Wang-rong, GUO Qing-wei, YANG Ren-bin, <i>et al.</i> (1797)
Evaluation of Floc Strength Based on Morphological Analysis and Optical Online Monitoring	JIN Peng-kang, FENG Yong-ning, WANG Bao-bao, <i>et al.</i> (1802)
Mechanism of Reductive Dechlorination of Trichlorophenol with Different Electron Donors	WAN Jin-quan, HU Meng-die, MA Yong-wen, <i>et al.</i> (1808)
Preparation of Magnetic Quaternary Chitosan Salt and Its Adsorption of Methyl Orange from Water	ZHANG Cong-lu, HU Xiao-min, YING Shi-ying, <i>et al.</i> (1815)
Membrane Fouling by Secondary Effluent of Urban Sewage and the Membrane Properties	MENG Xiao-rong, ZHANG Hai-zhen, WANG Lei, <i>et al.</i> (1822)
Treatment of Municipal Wastewater Using the Combined Reversed A ² /O-MBR Process	ZHANG Jian-jun, ZOU Gao-long, YANG Shu-fang, <i>et al.</i> (1828)
Study on Sulfur-based Autotrophic Denitrification with Different Electron Donors	YUAN Ying, ZHOU Wei-li, WANG Hui, <i>et al.</i> (1835)
Nitrogen Removal and N ₂ O Emission Characteristics During the Shortcut Simultaneous Nitrification and Denitrification Process	LIANG Xiao-ling, LI Ping, WU Jin-hua, <i>et al.</i> (1845)
Optimization of Solid-Phase Extraction for Enrichment of Toxic Organic Compounds in Water Samples	ZHANG Ming-quan, LI Feng-min, WU Qian-yuan, <i>et al.</i> (1851)
Polycyclic Musks Exposure Affects Gene Expression of Specific Proteins in Earthworm <i>Eisenia fetida</i>	CHEN Chun, LIU Xiao-wei, ZHENG Shun-an, <i>et al.</i> (1857)
Health Risk Assessment and Ozone Formation Potentials of Volatile Organic Compounds from Pharmaceutical Industry in Zhejiang Province	XU Zhi-rong, WANG Zhe-ming, XU Ming-zhu, <i>et al.</i> (1864)
Health Effect of Volatile Aldehyde Compounds in Photocatalytic Oxidation of Aromatics Compounds	ZHAO Wei-rong, LIAO Qiu-wen, YANG Ya-nan, <i>et al.</i> (1871)
Compositions and Distribution Characteristics of Polybrominated Diphenyl Ethers in Serum of Women from Sichuan Province	SHAO Min, CHEN Yong-heng, LI Xiao-yu (1877)
QSAR/QSPR for Predicting the Toxicity of Imidazolium Ionic Liquids	ZHAO Ji-hong, ZHAO Yong-sheng, ZHANG Hong-zhong, <i>et al.</i> (1882)
Spatial and Temporal Characteristics of Heavy Metal Concentration of Surface Soil in Hebin Industrial Park in Shizuishan Northwest China	FAN Xin-gang, MI Wen-bao, MA Zhen-ning, <i>et al.</i> (1887)
Distribution Characteristic and Current Situation of Soil Rare Earth Contamination in the Bayan Obo Mining Area and Baotou Tailing Reservoir in Inner Mongolia	GUO Wei, FU Rui-ying, ZHAO Ren-xin, <i>et al.</i> (1895)
Road Dust Loading and Chemical Composition at Major Cities in Fujian Province	ZHENG An, YANG Bing-yu, WU Shui-ping, <i>et al.</i> (1901)
Numerical Simulation and Application of Electrical Resistivity Survey in Heavy Metal Contaminated Sites	WANG Yu-ling, NAI Chang-xin, WANG Yan-wen, <i>et al.</i> (1908)
Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth and Rare Earth Elements Uptake of Soybean Grown in Rare Earth Mine Tailings	GUO Wei, ZHAO Ren-xin, ZHAO Wen-jing, <i>et al.</i> (1915)
Algicidal Activity Against Red-tide Algae by Marine Bacterial Strain N3 Isolated from a HABs Area, Southern China	SHI Rong-jun, HUANG Hong-hui, QI Zhan-hui, <i>et al.</i> (1922)
Isolation, Identification and Oxidizing Characterization of an Iron-Sulfur Oxidizing Bacterium LY01 from Acid Mine Drainage	LIU Yu-jiao, YANG Xin-ping, WANG Shi-mei, <i>et al.</i> (1930)
Isolation of an Effective Benzo[a]pyrene Degrading Strain and Its Degradation Characteristics	CAI Han, YIN Hua, YE Jin-shao, <i>et al.</i> (1937)
Aerobic Microbial Degradation of 2,2',4,4'-Tetrabrominated Diphenyl Ether	ZHANG Shu, Franco Giulio, LI Xiao-bao, <i>et al.</i> (1945)
Piggery Wastewater Cultivating Biofloculant-Producing Flora B-737 and the Fermentation Characteristics	PEI Rui-lin, XIN Xin, ZHANG Xue-qiao, <i>et al.</i> (1951)
Correlation Between Acidic Materials and Acid Deposition in Beijing During 1997-2011	CHEN Yuan-yuan, TIAN He-zhong, YANG Dong-yan, <i>et al.</i> (1958)
Characteristics of Precipitation pH and Conductivity at Mt. Huang	SHI Chun-e, DENG Xue-liang, WU Bi-wen, <i>et al.</i> (1964)
Chemical Characteristics of Water-Soluble Components of Aerosol Particles at Different Altitudes of the Mount Huang in the Summer	WEN Bin, YIN Yan, QING Yan-shuo, <i>et al.</i> (1973)
Pollution Characteristics of Organic Acids in Atmospheric Particles During Haze Periods in Autumn in Guangzhou	TAN Ji-hua, ZHAO Jing-ping, DUAN Jing-chun, <i>et al.</i> (1982)
Characterization of Organic Carbon (OC) and Elemental Carbon (EC) in PM _{2.5} During the Winter in Three Major Cities in Fujian Province, China	CHEN Yan-ting, CHEN Jin-sheng, HU Gong-ren, <i>et al.</i> (1988)
Size Distribution of Carbonaceous Particulate Matter in Atmosphere of Shanghai, China	YUAN Ning, LIU Wei, ZHAO Xiu-liang, <i>et al.</i> (1995)
Secondary Aerosol Formation Through Photochemical Reactions Estimated by Using Air Quality Monitoring Data in the Downtown of Pudong, Shanghai	CUI Hu-xiong, WU Ya-ming, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (2003)
Geochemical Characteristics and Sources of Atmospheric Particulates in Shanghai During Dust Storm Event	QIAN Peng, ZHENG Xiang-min, ZHOU Li-min (2010)
Near Surface Atmospheric CO ₂ Variations in Autumn at Suburban Xiamen, China	LI Yan-li, MU Chao, DENG Jun-jun, <i>et al.</i> (2018)
<i>In-situ</i> Measurement of Background Atmospheric HCFC-142b Using GC-MS and GC-ECD Method	GUO Li-feng, YAO Bo, ZHOU Ling-xi, <i>et al.</i> (2025)
Airborne Fungal Community Composition in Indoor Environments in Beijing	FANG Zhi-guo, OUYANG Zhi-yun, LIU Peng, <i>et al.</i> (2031)
Study on Quantification Assessment and Odor Fingerprint of Volatile Aromatic Hydrocarbons from Sewage Treatment Plant	GUO Wei, WANG Bo-guang, TANG Xiao-dong, <i>et al.</i> (2038)
Superposition Impact Character of Air Pollution from Decentralization Docks in a Freshwater Port	LIU Jian-chang, LI Xing-hua, XU Hong-lei, <i>et al.</i> (2044)
Thermal Stability and Transformation Behaviors of Pb in Yima Coal	LIU Rui-qing, WANG Jun-wei (2051)
Synergistic Emission Reduction of Chief Air Pollutants and Greenhouse Gases Based on Scenario Simulations of Energy Consumptions in Beijing	XIE Yuan-bo, LI Wei (2057)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年5月15日 34卷 第5期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 5 May 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel: 010-62941102, 010-62849343; Fax: 010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国 内 定 价: 90.00 元

国外发行代号: M 205

国 内 外 公 开 发 行