

生物发酵制药 VOCs 与臭味治理技术研究与发展

王东升^{1 2 3}, 朱新梦^{1 2}, 杨晓芳², 焦茹媛², 赵珊^{1 2 4}, 宋荣娜³, 吕明晗³, 杨敏^{1 2}

(1. 中国科学院大学, 北京 100049; 2. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 3. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 武汉 430074; 4. 北京城市排水集团有限责任公司科技研发中心, 北京 100124)

摘要: 挥发性有机物(VOCs)和异味是生物发酵制药行业排放的主要污染物质,对人体健康和生态环境有潜在危害。目前,针对生物发酵制药行业VOCs和异味污染特征及防控技术的基础研究较少,有关制药企业VOCs和异味污染在监管和治理方面均缺乏充分的理论指导,甚至导致个别药企因环保措施治理不到位而只得搬迁的情况。本文以生物发酵制药行业作为研究对象,总结了不同生产流程、污水处理站和菌渣处理阶段VOCs和异味的污染特征,并在此基础上系统概述了应用于VOCs和异味末端治理技术的发展现状。因此,为更好地解决生物发酵制药行业VOCs和异味污染问题,未来应重点在以下4个方面开展工作:①优化生产工艺,实现污染物的源头削减;②开展针对发酵制药行业VOCs和异味的污染特征研究,建立快速、有效追溯VOCs和异味污染来源的方法;③针对VOCs和异味的污染特征,筛选高效和经济的治理技术;④推进生物发酵制药行业VOCs和异味排放标准和技术规程的制定和实施。

关键词: 生物发酵制药; 挥发性有机物(VOCs); 异味; 污染特性; 防控技术

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)04-1990-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.201807107

VOCs and Odors Control and Development in Pharmaceutical Fermentation Industry

WANG Dong-sheng^{1 2 3}, ZHU Xin-meng^{1 2}, YANG Xiao-fang², JIAO Ru-yuan², ZHAO Shan^{1 2 4}, SONG Rong-na³, LÜ Ming-han³, YANG Min^{1 2}

(1. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 2. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Centre for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. Faculty of Material and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 4. Research and Development Center, Beijing Drainage Group Co., Ltd., Beijing 100124, China)

Abstract: Volatile organic compounds (VOCs) and odors, which pose potential hazards to human health and the ecosystem, are two of the most important pollutants emitted from the pharmaceutical fermentation industry. Currently, basic research on the characteristics of the pollution and effective prevention technology for VOCs and odors emitted from the pharmaceutical fermentation industry are limited. Specifically, the pharmaceutical fermentation industry lacks adequate theoretical guidance on the supervision and control of VOCs and odors, and some companies even face relocations. Using the pharmaceutical fermentation industry as the study object, the pollution characteristics of VOCs and odors emitted from different production workshops, sewage treatment stations, and the disposal of pharmaceutical residues were assessed. Based on the studies above, the progress of research into representative control technologies were also reviewed systematically. For VOCs and odors control in the pharmaceutical fermentation industry, four suggestions for future research were proposed: ① The production processes should be optimized, and the discharge of pollution should be reduced throughout the entire processes; ② Basic research should be carried out on the pollution characteristics of the VOCs and odors emitted from the pharmaceutical fermentation industry, and a rapid and effective method to trace the sources of VOCs and odors should be established; ③ A comprehensive evaluation of control technologies should be conducted, taking cost and efficiency into account; ④ Emission standards and technical orders for VOCs and odors in the pharmaceutical fermentation industry should be formulated and implemented immediately.

Key words: pharmaceutical fermentation industry; volatile organic compounds (VOCs); odor; pollution characteristics; prevention and control technology

生物发酵制药行业是我国国民经济的重要组成部分,主要产品为抗生素和维生素及其衍生物等。目前,我国抗感染类产品中80%为生物发酵类抗生素,同时我国还是世界上最大的维生素类药品的生产国与出口国^[1]。生物发酵制药行业快速发展的同时,其生产过程中产生的挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)和异味带来的人体健康风险和生态环境污染也日益受到关注^[2,3]。

VOCs是指有光化学反应活性的有机化合物^[4],而异味是指一切刺激嗅觉器官并引起人们不愉快及损害生活环境的气体物质^[5,6]。因此,从污染物成分上看,VOCs与异味污染存在交叉重叠,

收稿日期: 2018-07-16; 修订日期: 2018-10-22

作者简介: 王东升(1970~),男,博士,研究员,主要研究方向为环境水质学、天然水体和人工水处理系统中的化学和分离过程, E-mail: wgds@cees.ac.cn

即大部分 VOCs 有异味,而异味物质还包括 H_2S 和 NH_3 等无机物^[7]. 有研究表明, VOCs 与异味污染物一般具有较强的刺激性和毒性,部分表现出致畸、致癌和致突变作用,在大气光化学反应作用下可生成 O_3 和二次有机气溶胶(SOA)等污染物,引起光化学烟雾和灰霾等环境问题,导致区域大气复合污染^[8-10]. 由于存在多种生化反应和纯化学合成反应过程,生物发酵制药在不同产品、不同阶段、不同工况下排放废气的种类和浓度变化较大. 有研究指出,生物发酵制药是制药行业中 VOCs 和异味排放种类最多、浓度最大的一类^[3,11]. 然而,国内外有关污染物污染特征和治理技术的基础研究均明显不足,使得 VOCs 和异味排放问题成为很多发酵制药企业久治不愈的环保难题,甚至造成企业面临不得不搬迁甚至关停的情况.

“十三五”规划纲要中要求重点区域、重点行业排放的挥发性有机物总量下降 10% 以上. 发酵类原料药生产作为制药行业污染防治的重点,“十三五”规划纲要的出台标志着对其排放 VOCs 和异味等大气污染物的防治工作提升到了一个新的水平,但由于在治理手段方面仍有许多技术瓶颈,亟需进行更深入地基础研究和技术研发以推动有关领域的发展. 因此,本文将针对生物发酵制药行业 VOCs 和异味污染问题,在总结分析污染特征的已有认识基础上,归纳适用于生物发酵制药行业的废气末端治理技术,强调应形成“源头-过程-末端-管理”系统的 VOCs 及异味治理技术思路,以期为生物发酵制药企业制定 VOCs 和异味污染控制政策,改善环境空气质量提供思路和参考.

1 VOCs 和异味的污染特征

生物发酵制药是指通过微生物发酵的方法生产抗生素和其他的活性成分^[12],不同产品的生产工艺大体相似,一般可以分为发酵和提取两个阶段,其中发酵阶段包括高温灭菌和发酵呼吸两种工况,提取阶段包括固液分离、提炼纯化、精制和干燥等步骤^[13,14]. 因此,生物发酵制药的主要 VOCs 和异味污染源为发酵尾气、提取废气、污水处理站废气以及菌渣等固废废气. 限于发酵制药现有的工艺水平,原料与产量的比值高达 200/1,其中相当一部分原料以 VOCs 和异味物质的形式排放消耗^[12,15]. 有研究表明,发酵制药废气排放总量的 95% 以上(质量分数)来自于含有机溶剂的提取废气^[16],而发酵尾气的异味和污水处理站的臭味则是造成企业因废气污染受到民众投诉的主要原因^[17].

1.1 发酵阶段 VOCs 和异味的污染特征

发酵过程中,原料中的蛋白质、氨基酸在微生物的作用下发生脱羧和脱氨产生异臭味,其臭气浓度一般在 5 000 ~ 7 500 之间^[18]. 此外,发酵菌种代谢产物也可能具有特殊气味. 发酵尾气中多种气味混合后,导致尾气的异味特征非常复杂,形成特殊的“发酵味”. 不同发酵制药产品的发酵尾气味味有显著不同,例如,硫氰酸红霉素的发酵尾气有明显的霉味和苦涩味,维生素 C 的发酵尾气带有酸味,而维生素 B 的发酵尾气则有明显的甜味等^[19].

据报道,青霉素发酵尾气中 VOCs 种类和浓度在升温、保压、降温和发酵(呼吸)这 4 个阶段中有较大差异,总体来看,氯代烃类所占比例最大(24.6% ~ 78.8%),其次是酯类(11.2% ~ 52.4%),这两类物质占 TVOCs 的质量分数在 90% 以上;其中升温阶段 VOCs 浓度最高(5 416.4 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$),其次是降温阶段(1 099.6 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$),发酵阶段 VOCs 含量最低(202.0 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$),均超过地方有关标准(DB13/2208-2015)^[20]2 ~ 90 倍. 这是由于灭菌阶段处于高温环境,有利于有机溶剂的挥发. 此外,在升温和降温阶段的尾气中均检测到高浓度的乙醇、1,3-丁二烯、乙酸乙烯酯、正己烷、二氟四氯乙烷和三氟三氯乙烷,而这些污染物在保压阶段的含量较低,但这些污染物的来源、成因和异味贡献仍不十分明确^[21]. 天津某生物发酵制药企业发酵塔排放尾气中主要的污染物为烷烃和含氧有机物,其中戊烷、丙酮和乙醇占总质量浓度的 50.6%,乙醇的质量浓度占比高达 22.1%,发酵塔排气口的臭气浓度超过 6 000^[17]. 表 1 总结了青霉素、泰乐菌素和硫氰酸红霉素发酵废气中的特征污染物及其理化性质.

1.2 提取阶段 VOCs 和异味的污染特征

提取指发酵液的预处理、固液分离,以及后续的产品精制纯化等过程. 提取废气的少部分来自于装置排放的有组织工艺废气,可能是连续的,也可能是间歇的;大部分来自于非密闭式工艺过程中的无组织、间歇式的排放,这部分废气通过蒸发、吹扫和喷溅等方式逸散到大气中. 提取废气是制药企业主要的 VOCs 污染源,具有物质浓度高、收集难度大等特征.

据报道,青霉素结晶工序、干燥工序和结晶车间可监测到至少 62 种 VOCs,其中结晶工序产生的污染物种类最多(55 种),TVOCs 浓度范围为 29.6 ~ 446.7 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$,干燥工序和结晶车间排气口处 TVOC 浓度相对较低,分别为 8.5 ~ 14.3 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 3.0 ~ 11.6 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ^[24]. 乙酸丁酯、正丁醇和丙酮作

表 1 生物发酵原料药生产过程中发酵废气的特征污染物及其理化性质
Table 1 Characteristic contaminants and their physicochemical properties in fermentation tail gas emitted from the pharmaceutical fermentation industry

药物种类	特征污染物	沸点/°C	嗅阈值/mg·m ⁻³	气味特征	文献
青霉素	乙酸乙烯酯	71.8	35.2 ^[22]	甜的醚味	[21]
	二氯甲烷	39.8	555.8 ^[22]	类似醚的刺激性气味	
泰乐菌素	含氧有机物(醇类和醛类)	—	1.0 × 10 ⁻³ ~ 80 ^[22, 23]	特殊气味 ¹⁾	本研究团队研究成果 (数据尚未发表)
硫氰酸红霉素	含氧有机物(醇类)	—	1.0 × 10 ⁻² ~ 80 ^[22, 23]	苦霉味	

1) 常见的几种醛类物质的气味特征分别为丙醛水果香味、正丁醛花香、异丁醛焦糊味和正戊醛脂肪臭,乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇均为酒精味

为青霉素提取阶段的原料,在各工序排放尾气中均能检测到,且各监测点污染物浓度波动范围较大,种类复杂,这是由于所有的化学反应不可能完全进行.此外,VOCs在气相降解过程中与·OH、SO₂、氮氧化物等均会发生反应,进而产生二次污染物.Jenkin等^[25]提出的MCM(master chemical mechanism)模型表明,乙酸丁酯和正丁醇在气相降解过程中涉及100多种物质,这也进一步解释了青霉素提取过程中VOCs和异味物质种类繁多的原因.

乙酸丁酯、正丙醇和丙酮等有机溶剂是青霉素、红霉素和四环素等抗生素提取过程常用的溶

媒,通过调研分析,这些药企周边环境空气检出率最高、检出浓度最大的污染物基本上是提取阶段使用的酯类、醇类和酮类等有机溶剂.虽然这些含氧有机物的嗅阈值与硫化物、醛类和有机酸类物质相比较,但当浓度较高时仍对人体有较大刺激性.例如,乙酸丁酯为水果香味、嗅阈值为0.076 mg·m⁻³,正丙醇为酒精味、嗅阈值为0.23 mg·m⁻³,丙酮为辛辣甜味、嗅阈值为99.8 mg·m⁻³,而醛类和有机酸类的嗅阈值一般在0.05 mg·m⁻³以下^[22, 23].表2总结了青霉素、泰乐菌素、硫氰酸红霉素、维生素C和维生素B₁₂提取废气的特征污染物及其理化性质.

表 2 生物发酵原料药生产过程中提取废气的特征污染物及其理化性质

Table 2 Characteristic contaminants and their physicochemical properties in extraction tail gas emitted from the pharmaceutical fermentation industry

药物种类	特征污染物	沸点/°C	嗅阈值/mg·m ⁻³	气味特征	文献
青霉素/泰乐菌素	乙酸丁酯 ¹⁾	126.5	7.6 × 10 ⁻² ^[22]	愉快果香气味	[26]
	正丁醇	117.6	0.2 ^[23]	酒精味	[26]
	丙酮	56.5	99.8 ^[22]	辛辣甜味	[26]
硫氰酸红霉素	乙酸丁酯	126.5	7.6 × 10 ⁻² ^[22]	愉快果香气味	根据生产工艺
	丙酮	56.5	99.8 ^[22]	辛辣甜味	
维生素 C	甲醇	64.7	43.3 ^[22]	酒精味	[26]
	乙醇	78.0	1.0 ^[22]	酒精味	[26]
	丙酮	56.5	99.8 ^[22]	辛辣甜味	[3]
维生素 B ₁₂	丙酮	56.5	99.8 ^[22]	辛辣甜味	[27]

1) 有些青霉素生产企业使用乙酸乙酯代替乙酸丁酯进行酸化萃取和碱化萃取,所以乙酸乙酯也是青霉素提取过程中排放的特征污染物^[27]

1.3 污水处理站和菌渣处理阶段 VOCs 和异味的污染特征

污水处理站产生的废气以无组织排放为主,VOCs和异味物质种类较多,异臭味污染较为严重.其中污水处理设施产生的VOCs和异味主要来自于生化处理(尤其是厌氧)过程中有机物分解产生的硫化氢、氨、有机硫化物和有机酸等,以及废水中有机溶剂等污染物的挥发释放^[15, 18].另外,污泥浓缩、脱水等处理系统也会有异味产生.

污水处理站产生的废气与废水处理工艺和运行工况密切相关,各处理单元产生的VOCs和异味在种类和浓度上存在极大差异.据报道^[26],某维生素

C生产企业的污水处理站采用预处理+UASB/IC+SBR工艺,其污水处理能力为2.2万m³·d⁻¹,各处理单元环境空气中共检测到32种VOCs,其中沉砂池检测到的污染物种类最多,为25种,SBR池仅检测到19种;TVOCs浓度范围为1.0~32.1 mg·m⁻³,主要的污染物是氯代烃类和酮类,分别占监测总量的6.4%~55.8%和10.4%~58.1%,其中沉砂池是整个废水处理系统VOCs源强最大的单元.作者分析:这是由于污水中含有大量菌丝体、蛋白质、残留的营养物质以及生物合成的代谢产物,造成沉砂池有机物浓度较高,沉砂池为半密闭状态,剧烈的曝气作用使大量的VOCs和异味逸

散,此外,表面挥发作用也能够加剧沉砂池 VOCs 和异味的排放。

菌渣是发酵制药产生的主要固废,主要成分是微生物菌丝体,代谢产物以及未利用完的有机物、无机盐等。据统计,每生产 1 t 发酵类抗生素原料药将产生 8 ~ 10 t 的新鲜菌渣(含水率约为 70%)^[28],我国每年的发酵类抗生素制药菌渣产量在 160 ~ 210 万 t 左右^[29]。在高温和长期贮存条件下,废渣会进行发酵,产生臭味。例如,新鲜青霉素菌渣的初始状态为灰黄色、无味,二次发酵后,固体会自溶变稀,发出恶臭味,并产生大量的 NH₃^[12,30]。因此,菌渣的存放和处置是发酵制药企业在异味治理和精细化管理上需要进一步改进完善的内容之一。

2 VOCs 和异味的末端治理技术

现有的 VOCs 处理技术可应用于生物发酵制药废气的末端治理,包括吸收、吸附、冷凝和膜分离等回收技术以及高温燃烧、化学氧化、光催化、等离子和生物技术等消除技术。有关技术的概念、原理和适用性已有较多论述^[31~37],简要归纳于表 3 中,不再在此赘述。值得指出的是,在应用末端处理技术时需要考虑废气的污染特征,进行有针对性的选择和设计,尤其是发酵制药废气的 VOCs 和异味物质成分复杂,而且不同成分的物理和化学性质相差较大,单一的某种技术难以实现污染物的有效净化,因此,多种技术的联合运用已经成为目前发酵制药行业 VOCs 和异味治理的重要发展方向之一^[38]。

表 3 主要的 VOCs 和异味治理技术¹⁾

Table 3 Major technologies for VOCs and odor removal

治理技术	原理	去除率/%	适用范围	优点	缺点
吸收技术	通过废气和吸收液接触将 VOCs 和异味去除	>90	适用于中高浓度废气	工艺流程简单,占地面积小	有后续的废水处理问题并且维护费用高
吸附技术	利用固体吸附剂从气相或液相中去除污染物,主要分为吸附段和脱附段	90~99	适用于中低浓度的有机废气	设备简单,去除效率高和易于自动化控制	能耗偏高,存在安全隐患和吸附材料需要定期更换
冷凝技术	通过降低系统温度或提高系统压力,使处于蒸汽状态的污染物冷凝从而分离出来	50~85	适用于浓度大于 1%、单一组分的有机废气	简单易行,回收纯度高	设备投资高,运行成本高
膜分离技术	利用人工合成膜的选择透过性对 VOCs 和异味进行分离	44~99	适用于中高浓度、小流量废气	净化效率高,无二次污染	对膜材料依赖性强,成本较高和通量小
燃烧技术	VOCs 和异味在一定氧化剂和温度条件下发生燃烧反应,最终生成 CO ₂ 和 H ₂ O	>95	适用于中高浓度、小流量可燃废气	净化率达 95% 以上,能够减少 NO _x 的生成	能源消耗高、安全管理要求高和设备易腐蚀
化学氧化技术	利用 O ₃ 、H ₂ O ₂ 和 NaClO 等氧化剂与废气发生反应,最终废气被氧化成无机、无害组分	30~95	适用于处理较低浓度废气	工艺简单,技术成熟和占地面积小	以 O ₃ 为例,氧化作用易不完全,能耗高和易产生二次污染
光氧化技术	在紫外光或可见光的照射下,VOCs 和异味发生氧化反应,最终变为 CO ₂ 和 H ₂ O	30~91	适用于处理较低浓度废气	能耗低,反应条件温和,人工光源易得和二次污染少	占地面积大,气候影响大,工况变化对废气处理影响较大
等离子净化技术	高能电子和其他活性粒子破坏 C=O、C-H 和 C-C 等化学键,使 VOCs 和异味氧化成 CO ₂ 和 H ₂ O	>90	适于处理有气味、低浓度、大风量的气体	能够将废气在低温条件下去除,能耗低和处理效率高	净化效率不稳定,对预处理要求相对较高,有少量 NO _x 产生
生物技术	利用微生物的代谢作用将 VOCs 和异味转化为 CO ₂ 和 H ₂ O	>85	适用于低浓度,风量和浓度较稳定的废气	投资成本低,二次污染小和处理效率高	设备庞大,并对处理废气具有选择性

1) 浓度区分: 高浓度 >5 000 mg·m⁻³, 低浓度 <3 000 mg·m⁻³

2.1 发酵阶段 VOCs 和异味的末端治理技术

根据发酵尾气的污染特征,一般没有必要进行物质回收,因此发酵尾气的末端治理以污染物的消除为主。由于抗生素发酵尾气可能带出抗生素活性物质以及气量较大,目前还未有利用生物法处理的报道和成功的工程案例。主流的末端治理技术包括化学氧化、吸收吸附、光催化氧化和高温氧化等,

其中化学氧化又包括利用臭氧、液相氧化剂等的常温氧化和催化氧化。

据报道,西安利君制药采用“臭氧-UV-喷淋”组合工艺对红霉素发酵尾气进行处理,即旋风分离后的发酵尾气首先通入臭氧进行一级氧化,之后进行紫外光光氧化,最后经氧化喷淋和吸收喷淋后排放。利用手持式检测器对处理前后的污染情况进行

分析, VOCs 和 CH₄ 的净化效率分别为 79.7% 和 73.8%, 出口 H₂S 的浓度低于仪器检出限, 并且发酵生产车间周围已没有“苦涩味”, 发酵尾气达到了无气味排放的要求^[19]. 然而, 本研究团队的研究结果表明(数据尚未发表), 在多种发酵尾气中通入臭氧的氧化除臭效果并不理想, 主要是由于反应时间不足、臭氧氧化能力有限, 并且臭氧如在后续喷淋吸收过程中不能很好去除, 还可能造成二次污染, 增加废气的臭气浓度^[39, 40]. 因此, 在将臭氧应用于发酵尾气治理的过程中, 必须组合其他工艺对处理后的尾气进行妥善处理.

继光氧化和等离子技术之后, “吸附浓缩 + 燃烧”组合工艺正逐渐成为 VOCs 和异味治理的主流措施. 某青霉素生产企业的发酵尾气首先采用沸石转轮吸附浓缩技术, 其中改性 Cu/NaY 型沸石分子筛作为吸附材料, 单台分子筛的处理气量为 3 万 m³·h⁻¹, 总处理规模为 12 万 m³·h⁻¹, 脱附后的浓缩废气采用催化氧化技术进行处理. 从 VOCs 去除的角度来看, 吸附浓缩技术可以有效降低废气中的 VOCs 浓度, 排气口 TVOCs 浓度从 8.0 mg·m⁻³ 降至 0.5 mg·m⁻³. 值得注意的是, 废气中检出的 24 种污染物的去除率和浓缩倍数有较大差异, 浓度较高的丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯和 2-丁酮等有较好的净化效果, 而萘和氯苯等有机物的净化和浓缩倍数都不理想. 由于沸石分子筛为无机水合硅铝酸盐成分, 对于含硫废气的处理效果并不好, 若用于含硫废气的除臭仍需组合其他工艺. 此外, 由于发酵尾气的相对湿度通常高于 60% ~ 80%, 在进行吸附浓缩处理前需要采用过滤和除湿等前处理步骤^[21].

2.2 提取阶段 VOCs 和异味的末端治理技术

对于高浓度、组分简单的提取废气, 一般首先采用回收技术进行处理. 冷凝技术作为简单有效的回收方法之一, 应用较多. 例如, 丙酮、甲醇和乙醇等有机溶媒废气在 9、-5 和 -15℃ 冷凝温度下的减排效果随着冷凝温度降低, 处理效果越好, 三者 in -15℃ 下的回收率均能达到 90% 以上^[41]. 但该研究同时发现, 即使废气冷却到 -15℃, 尾气中残留的有机溶媒含量仍无法达到文献 [42] 中的排放要求. 因此, 低温冷凝技术一般作为高浓度、组分简单提取废气的前处理工序, 废气的进一步处理还应配套吸附等后续工艺. 例如, 针对青霉素和土霉素生产企业在提取阶段产生的乙酸乙酯和正丁醇, 采用的组合工艺为“二级冷凝 + 活性炭吸附”^[3].

当提取废气组分较复杂或回收成本过高、不具有回收价值时, 可直接使用吸收法、化学氧化法和燃烧法等技术去除污染物. 有研究表明, 单纯双氧

水、芬顿试剂、次氯酸钠溶液对丙酮气体的最大去除率可达 85% 以上, 辅助 15W 的 UV 光照后能够促进·OH 的产生, 3 种氧化剂对丙酮的去除率均提高 5% 以上. 并且丙酮经过双氧水氧化后, 尾气中除未反应完的丙酮外, 仅有乙酸生成, 而芬顿试剂氧化后的中间产物为乙酸和乙二酸, 次氯酸钠溶液氧化后的中间产物为三氯甲烷^[43, 44].

2.3 污水处理站和菌渣处理阶段 VOCs 和异味的末端治理技术

制药废水处理过程中, 水解酸化、厌氧消化等环节产生的含有甲烷的中、高浓度废气常采用化学氧化、燃烧的方法进行处理, 好氧和沉淀等环节产生的低浓度废气主要是除臭的问题. 喷淋吸收是污水处理站处理废气最常用并且较为经济的处理方法之一, 常与光氧化、等离子氧化和活性炭吸附等工艺组合, 有比较好地除臭效果. 含 NH₃ 废气一般采用水吸收和酸吸收两种方法进行治理, 常温常压下水喷淋对 NH₃ 的吸收效率可达到 70% 以上^[12].

某生物发酵制药企业针对水解酸化池和絮凝沉淀池等单元产生的高浓度废气建立了中试试验, 采用的处理工艺为“二级碱吸收 + 次氯酸钠氧化”, 其中氧化喷淋塔中有效氯浓度为 0.2%. 对处理前后气体的监测结果表明, H₂S 和 NH₃ 的处理效率分别为 83.3% 和 86.3%, 臭气浓度也从进气口 8 000 降低为出气口的 3 000^[45]. 值得注意的是, 工业级次氯酸钠具有较大刺激性气味, 作为喷淋的最后一级使用时极有可能造成气体出口的二次污染, 因此应当后置水吸收或有其他有效处理工艺.

近年来, 生物技术因投资少、性能可靠和二次污染小等特点被广泛用于市政恶臭的处理, 在制药行业 VOCs 和异味治理上的应用也越来越广泛. 生物技术包括生物滴滤法、生物过滤法和生物洗涤法, 其中, 生物洗涤法一般只适合处理水溶性较好的气体, 如醇类和酮类, 对于大部分水溶性较差的 VOCs 和异味的处理更多采用生物滴滤法和生物过滤法. 生物滴滤法和生物过滤法在填料类型、喷淋方式的区分以及优缺点列于表 4 中^[32, 46, 47]. 在某青霉素生产企业的污水处理站中, 苯乙酸与 H₂S 一起形成难闻的臭气, 厂区的多数工人对这种混合废气过敏, 除此之外, 这种废气还会腐蚀混凝土和金属构筑物. 当采用填充有 ZX03 型填料的生物滴滤塔处理时, 在不同进气浓度比例下, H₂S 的去除率均能够保持在 95% 以上. 此外, 在生物滴滤塔后安装一个活性炭吸附装置能够确保高浓度负荷情况下苯乙酸的有效去除, 并且此方法对生物滴滤塔压力损失小, 可长期稳定运行^[48]. Balasubramanian 等^[49]

在生物滴滤塔对单纯甲醇、乙醇、丙酮、甲苯以及四者混合气体去除效率的研究中表明,入口容积负荷(ILR)、空床停留时间和物质本身的性质均是影响去除效率的重要因素。此外,不同污染物间的竞争关系能够造成混合气体处理效率的降低,当处理混合气体时,ILR_{max} 仅为 240 g·(m³·h)⁻¹,4 种污

染物质分别进行处理时,ILR_{max} 能够达到 380 g·(m³·h)⁻¹。生物过滤法处理某制药厂污水处理站好氧池产生的较低浓度异味气体的中试试验表明,以脱硫芽孢杆菌为主的复合菌群对 H₂S 及 NH₃ 的处理效果均较稳定,处理效率分别可达 98.1% 和 95.1%^[45]。

表 4 两种常用生物反应器的比较

Table 4 Comparison of two typical bioreactors

生物反应器	填料类型	喷淋方式	优点	缺点
生物滴滤塔 (BTF)	惰性材料,如树脂、陶瓷和硅藻土等	连续喷淋	微生物降解参数易控制,操作简单,降解效率高	生物膜增长过快,填料需接种
生物过滤塔 (BF)	泥煤、土壤、堆肥和木头碎片都是常用的床层填料	间接喷淋	填料简单易得,可降解污染物种类较宽	填料易发生堵塞、寿命短,降解参数不易控制

菌渣和污泥等固体废弃物普遍采用堆肥、焚烧、填埋等处置方式^[50,51]。发酵制药菌渣中含有大量的有机物,普遍具有高蛋白、高能量的特点,若经合理处置去除残留效价,可制作成有机肥料和饲料。例如,山东某阿维菌素制药企业将菌渣制成饲料蛋白和肥料,每吨售卖价格为 500 元,不仅使资源得到了再利用,也取得了可观的经济效益和社会效益^[52]。菌渣制肥通常需要采用高温干燥和造粒工艺,在这些过程中存在 VOCs 和异味释放的问题。银川某发酵制药企业的复合肥生产线采用“二级喷淋+生物洗涤+电除雾+光氧化+低温等离子体氧化”组合工艺处理制肥废气,废气量约为 7 万 m³·h⁻¹,虽然可以实现排口达标排放,但厂界臭气浓度仍时有超标。河南省某制药企业的抗生素菌渣干燥塔产生的废气采用“水膜除尘+碱液喷淋”处理工艺,可以实现排口烟尘、SO₂、NO_x、H₂S 和 NH₃ 等指标达标排放,处理气量近 15 万 m³·h⁻¹。

3 结论与展望

总的来说,发酵制药行业产品种类繁多,生产工序复杂,原材料投入量大,许多原料和中间产物以 VOCs 和异味的形式排放到环境中。目前,抗生素原料药的生产主要集中在我国,因此,抗生素发酵尾气污染特征及治理技术方面并没有先进的国外经验可以借鉴,而我国对发酵制药过程中排放的 VOCs 和异味污染特征的基础研究相对薄弱,有效治理技术的研究也相对落后,如果不能很好解决就会存在“建(搬)到哪里,污染到哪里”的问题。针对现有 VOCs 和异味治理上的普遍问题,构建高效的污染防控技术体系需要“科学-技术-管理”三步,通过实现“源头削减、过程控制、末端处理、科学监管”的完整技术体系方法,才能进一步推进有关污染治理工作的成效。生物发酵制药及其他行业的

VOCs 及异味污染防治工作,未来应着重在以下 4 个方面进行更深入的研究。

3.1 优化生产工艺,源头削减污染排放是 VOCs 和异味污染治理的重要内容和首要任务。

发酵制药行业 VOCs 和异味污染的产生和排放与生产工艺密不可分。生产企业做好做实环保,其实就是要做好自身的产业结构升级与调整,优先从生产工艺水平上下功夫,才能在污染治理上达到事半功倍的效果。发酵制药生产过程中,从物料储存、调和、投料到各种化学或生化反应过程中,以及废水、固废的集输、储存、处理和采样等,都不可避免地产生 VOCs 及异味废气。因此,今后的废气治理应纠正过去“重末端、轻源头”的认识错误。应做到以下两点:首先,从源头上减轻污染,例如减少高毒性、高 VOCs 含量的原辅材料使用,研发筛选更清洁的菌种、提高产率;其次,减少生产过程中 VOCs 和异味的泄露,除了推广使用无泄漏、低泄漏设备,还可以借鉴石化行业中应用较多的泄漏检测与修复技术(LDAR),该项技术不仅能够降低企业物料损失,有效减少因泄漏造成的 VOCs 和异味排放,还可以提高工艺安全性和可靠性^[53]。

3.2 解析识别关键 VOCs 和异味污染因子,是确定治理技术方案的核心科学问题。

深入开展针对生物发酵制药行业 VOCs 和异味污染特征的基础性研究,综合考虑污染物的感官效应和健康风险,建立更科学、可靠、快速的污染物识别分析方法,形成针对特定产品和生产工艺的 VOCs 及异味关键污染物及污染特征识别的技术方法。在此基础上,形成发酵制药行业关键污染物清单,同时形成发酵制药企业的污染源动态清单,从而建立快速、有效追溯 VOCs 和异味污染事故来源的方法^[54]。

3.3 针对污染特征筛选高效合理和经济可行的技术是 VOCs 和异味污染治理的关键手段。

生物发酵制药行业生产工序复杂,生产工艺操作条件的不同会导致废气物理参数(温度、湿度)有较大差异,使得 VOCs 和异味排放随工况变化波动。此外,废气排放点一般较分散,一个企业往往有几个到十几个排放点,还有很多无组织排放点,使得废气的厂界达标(尤其是臭气浓度指标)排放具有一定难度。提高密闭收集效率不仅可以有效降低无组织逸散量和末端处理风量,更可以提高 VOCs 和异味物质的回收利用率。此外,进一步开发针对废气污染特征的新型处理工艺和新材料具有其必要性和市场价值。

3.4 先进完善的排放标准与技术规程是 VOCs 与异味污染治理长效保持的保障。

我国现行的《恶臭污染物排放标准》^[5]自 1993 年制定实施以来,随着我国经济的发展以及民众环保意识的提高,已越来越不能满足环保监管工作的需求。于 2017 年发布的《制药工业大气污染物排放标准》(征求意见稿)^[55]将 VOCs 和异味作为重点控制对象,给出了苯、甲醛和二氯甲烷等 16 种特征污染物的浓度和排放量限值,对臭气浓度指标也提出了更高要求。此外,文献^[56]加严了 8 种恶臭污染物的排放限值和周界浓度限值。各地方也已陆续公布或正在制定适合当地情况的地方排放标准,通过标准提升倒逼环保技术的发展^[57]。实际上,科学、完整的生物发酵制药行业的 VOCs 和异味排放标准,在主导因子筛选上不仅要考虑污染物排放限值,还要考虑其对环境、健康方面的影响,从而避免忽略一些重要的污染物。例如,某发酵制药企业排放尾气中丙酮(183.2 mg·m⁻³)、乙酸乙酯(91.2 mg·m⁻³)和甲醇(4.6 mg·m⁻³)浓度最高,而评价 VOCs 对臭氧生成贡献的丙烯等效浓度中乙酸乙酯(49.9%)最大,其次为丙酮(13.6%)和二甲苯(12.3%),而在 VOCs 的健康风险评价中,苯和二氯甲烷的致癌风险值最大^[11]。但由于分析检测方法的不完善或是各地实际情况所限,多项指标可能还不能实施,实际工作中仍以非甲烷总烃和臭气浓度作为 VOCs 和异味污染的监管指标。

此外,由于不同企业间在产品、工艺、管理水平上的差异,废气污染排放特点可能存在相当大的差异,为常规监管和制定合理的治理技术方案带来一定难度。因此,企业或工业园区作为污染主体,应制定更切合自身情况的排放标准和污染防治技术规程,提高生产工艺水平的同时在管理水平上同步提高,推动生产与环保的良性循环,促进产业结构

升级、帮助企业渡过阵痛期,才能实现企业的长远和健康发展。

参考文献:

- [1] 王一岭,张利文,米敬. 内蒙古自治区发酵制药类项目发展现状及污染防治问题探讨[J]. 内蒙古师大学报(自然科学汉文版),2014,43(3): 370-373.
Wang Y L, Zhang L W, Mi J. The study of development status and pollution prevention of pharmaceutical industry of inner Mongolia [J]. Journal of Inner Mongolia Normal University (Natural Science Edition), 2014, 43(3): 370-373.
- [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, Lü 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] 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.
Zhou J B, Li Y Q, Hong G, et al. Characteristics and health risk assessment of VOCs emitted from pharmaceutical industry of Shijiazhuang City [J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2015, 10(4): 177-186.
- [4] 江梅,邹兰,李晓倩,等. 我国挥发性有机物定义和控制指标的探讨[J]. 环境科学,2015,36(9): 3522-3532.
Jiang M, Zou L, Li X Q, et al. Definition and control indicators of volatile organic compounds in China [J]. Environmental Science, 2015, 36(9): 3522-3532.
- [5] GB 14554-1993, 恶臭污染物排放标准[S].
- [6] 汪睿. 兼顾异味污染因子的环境空气质量综合评价方法研究[D]. 南京: 南京大学,2016.
Wang R. Study on comprehensive evaluation method of ambient air quality in consideration of odor pollutants [D]. Nanjing: Nanjing University, 2016.
- [7] 韩博,吴建会,王凤炜,等. 典型工业恶臭源恶臭排放特征研究[J]. 中国环境科学,2013,33(3): 416-422.
Han B, Wu J H, Wang F W, et al. Characterization of industrial odor sources [J]. China Environmental Science, 2013, 33(3): 416-422.
- [8] Geng F, Tie X, Guenther A, et al. Effect of isoprene emissions from major forests on ozone formation in the city of Shanghai, China [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, 11(20): 10449-10459.
- [9] Hatfield M L, Hartz K E H. Secondary organic aerosol from biogenic volatile organic compound mixtures [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(13): 2211-2219.
- [10] 隋潇. 山东地区大气碳气溶胶、新粒子生成观测及液相界面反应的模拟研究[D]. 济南: 山东大学,2017.
Sui X. Observation of carbonaceous aerosol, new particle formation in Shandong Province and laboratory simulation on aqueous-surface-oxidation reaction [D]. Jinan: Shandong University, 2017.
- [11] 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.

- [12] 黄洁慧,任晓鸣,吴俊峰,等. 江苏省生物制药行业大气污染物排放现状分析[J]. 污染防治技术, 2016, **29**(6): 32-37, 40.
Huang J H, Ren X M, Wu J F, *et al.* Analysis on the current situation of air pollutant emission in bio pharmaceutical industry in Jiangsu Province[J]. Pollution Control Technology, 2016, **29**(6): 32-37, 40.
- [13] Pirt S J. Microbial physiology in the penicillin fermentation[J]. Trends in Biotechnology, 1987, **5**(3): 69-72.
- [14] Wang P, Zhang Z W, Jiao Y J, *et al.* Improved propionic acid and 5, 6-dimethylbenzimidazole control strategy for vitamin B₁₂ fermentation by *Propionibacterium freudenreichii* [J]. Journal of Biotechnology, 2015, **193**: 123-129.
- [15] 杜昭. 制药废水处理车间恶臭及沼气净化技术研究[D]. 天津: 天津大学, 2014.
Du Z. Pharmaceutical wastewater treatment workshop stench and biogas purification technology research [D]. Tianjin: Tianjin University, 2014.
- [16] 冯元群,康颖,吴斌,等. 医药化工行业溶剂废气治理存在的问题及防治对策[J]. 环境污染与防治, 2010, **32**(4): 93-95, 100.
- [17] 翟增秀,张君,闫凤越,等. 生物制药企业恶臭污染物的排放特征[J]. 城市环境与城市生态, 2013, **26**(3): 19-21, 25.
Zhai Z X, Zhang J, Yan F Y, *et al.* Emission characteristics of odor pollutants from a bio-pharmaceutics enterprise [J]. Urban Environment & Urban Ecology, 2013, **26**(3): 19-21, 25.
- [18] 许明珠,王浙明,赵多,等. 浙江发酵制药大气污染物排放标准制订研究[J]. 环境科学与技术, 2013, **36**(4): 195-199.
Xu M Z, Wang Z M, Zhao D, *et al.* Air pollutant emission standards formulation based on Zhejiang pharmaceutical fermentation industry [J]. Environmental Science & Technology, 2013, **36**(4): 195-199.
- [19] 樊晓宇. 红霉素发酵尾气苦涩气味的消除方法[J]. 化工与医药工程, 2013, **34**(4): 32-34.
Fan X Y. Method of removing bitter odor from tail gas resulted from erythromycin fermentation [J]. Pharmaceutical & Engineering Design, 2013, **34**(4): 32-34.
- [20] DB13/2208-2015, 青霉素类制药挥发性有机物和恶臭特征污染物排放标准[S].
- [21] 么瑞静. 青霉素发酵尾气 VOCs 治理技术研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2016.
Me R J. VOCs treatment technology of fermentation exhaust from penicillin production [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2016.
- [22] Nagata Y. Measurement of odor threshold by triangle odor bag method [M]. Tokyo: Japan Ministry of the Environment, Government of Japan 2003.
- [23] 王亘,翟增秀,耿静,等. 40 种典型恶臭物质嗅阈值测定[J]. 安全与环境学报, 2015, **15**(6): 348-351.
Wang G, Zhai Z X, Geng J, *et al.* Testing and determination of the olfactory thresholds of the 40 kinds of typical malodorous substances [J]. Journal of Safety and Environment, 2015, **15**(6): 348-351.
- [24] 宋玉. 青霉素生产过程中挥发性有机物和恶臭排放标准研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2014.
Song Y. Study on emission standard of volatile organic compounds and malodorous gases from penicillin industry [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2014.
- [25] Jenkin M E, Saunders S M, Pilling M J. The tropospheric degradation of volatile organic compounds: a protocol for mechanism development [J]. Atmospheric Environment, 1997, **31**(1): 81-104.
- [26] 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.
Lü G L. Studies on the pollution characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from pharmaceutical industry [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2013.
- [27] 冯媛. 典型制药行业挥发性有机物(VOCs)监测方法研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2013.
Feng Y. Study on the monitoring method of volatile organic compounds (VOCs) from typical pharmaceutical industry [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2013.
- [28] 张蒙蒙,赵风清. 青霉素废菌渣微波水解制备复合氨基酸及应用[J]. 化工进展, 2017, **36**(6): 2275-2281.
Zhang M M, Zhao F Q. Preparation and application of mixed amino acids from waste penicillin mycelium by microwave hydrolysis [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, **36**(6): 2275-2281.
- [29] 王悦,孟昭虹,刘惠玲,等. 青霉素菌渣肥对土壤环境及萝卜品质的影响[J]. 环境科学研究, 2017, **30**(5): 737-743.
Wang Y, Meng Z H, Liu H L, *et al.* Effects of penicillin mycelial fertilizers on soil environment and quality of radishes [J]. Research of Environmental Sciences, 2017, **30**(5): 737-743.
- [30] 王冰. 青霉素菌渣制取饲料酵母与酵母膏的工艺研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
Wang B. Research on production of feed yeast and yeast extract with penicillin mycelium [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [31] Wang H L, Nie L, Li J, *et al.* Characterization and assessment of volatile organic compounds (VOCs) emissions from typical industries [J]. Chinese Science Bulletin, 2013, **58**(7): 724-730.
- [32] 李长英,陈明功,盛楠,等. 挥发性有机物处理技术的特点与发展[J]. 化工进展, 2016, **35**(3): 917-925.
Li C Y, Chen M G, Sheng N, *et al.* The characteristics and development of volatile organic compounds treatment technology [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, **35**(3): 917-925.
- [33] 王海林,张国宁,聂磊,等. 我国工业 VOCs 减排控制与管理对策研究[J]. 环境科学, 2011, **32**(12): 3462-3468.
Wang H L, Zhang G N, Nie L, *et al.* Study on control and management for industrial volatile organic compounds (VOCs) in China [J]. Environmental Science, 2011, **32**(12): 3462-3468.
- [34] Chen K Y, Zhu L Z, Yang K. Tricrystalline TiO₂ with enhanced photocatalytic activity and durability for removing volatile organic compounds from indoor air [J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, **32**: 189-195.
- [35] Kim C S, Shin J W, An S H, *et al.* Photodegradation of volatile organic compounds using zirconium-doped TiO₂/SiO₂ visible light photocatalysts [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **204-206**: 40-47.
- [36] 何觉聪,黄倩茹,叶宏宏,等. O₃/H₂O₂ 氧化苯乙烯气体性能及机制[J]. 环境科学, 2013, **34**(10): 3772-3776.
He J C, Huang Q R, Ye Q H, *et al.* Mechanism and performance of styrene oxidation by O₃/H₂O₂ [J]. Environmental Science, 2013, **34**(10): 3772-3776.
- [37] Huang H B, Xu Y, Feng Q Y, *et al.* Low temperature catalytic

- oxidation of volatile organic compounds: a review [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, **5**(5): 2649-2669.
- [38] Wu C Y, Chou M S, Lin J H. Oxidative scrubbing of DMS-containing waste gases by hypochlorite solution [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2014, **45**(2): 596-602.
- [39] 陆建海, 朱虹, 顾震宇. 催化臭氧氧化有机废气处理技术研究进展 [J]. *工业催化*, 2014, **22**(9): 654-659.
Lu J H, Zhu H, Gu Z Y. Progress in catalytic oxidation treatment technology of organic waste gas by ozone [J]. *Industrial Catalysis*, 2014, **22**(9): 654-659.
- [40] Heisig C, Zhang W M, Oyama S T. Decomposition of ozone using carbon-supported metal oxide catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, **14**(1-2): 117-129.
- [41] 王绍宇, 杜家杰. 有机废气处理工艺的探讨及处理效果的评价 [J]. *化工与医药工程*, 2015, **36**(3): 53-58.
Wang S Y, Du J J. Discussion of organic waste gas treatment and evaluation of treating effect [J]. *Chemical and Pharmaceutical Engineering*, 2015, **36**(3): 53-58.
- [42] GB 16297-1996, 大气污染物综合排放标准 [S].
- [43] 赵文霞, 康汇, 任爱玲, 等. UV/H₂O₂ 协同净化丙酮气体的性能及机理 [J]. *环境工程学报*, 2017, **11**(5): 2865-2870.
Zhao W X, Kang H, Ren A L, *et al.* Properties and mechanism of synergistic purification acetone gas by UV/H₂O₂ [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, **11**(5): 2865-2870.
- [44] 康汇. 吸收-化学氧化协同净化丙酮气体的性能及应用研究 [D]. 石家庄: 河北科技大学, 2016.
Kang H. Performance and application research of acetone gas removed by absorption combined with chemical oxidation [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2015.
- [45] 刘翠棉. 某制药污水处理站异味治理升级改造与治理技术研究 [D]. 石家庄: 河北科技大学, 2015.
Liu C M. Technology research on the improvement and treatment of odor treatment in a pharmaceutical sewage treatment station [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2015.
- [46] Lebrero R, Gondim A C, Pérez R, *et al.* Comparative assessment of a biofilter, a biotrickling filter and a hollow fiber membrane bioreactor for odor treatment in wastewater treatment plants [J]. *Water Research*, 2014, **49**: 339-350.
- [47] Cheng Y, He H J, Yang C P, *et al.* Challenges and solutions for biofiltration of hydrophobic volatile organic compounds [J]. *Biotechnology Advances*, 2016, **34**(6): 1091-1102.
- [48] 王宇坤. 基于生命周期评价的工业废水处理厂环境影响负荷研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
Wang Y K. Environmental impact from industrial wastewater treatment plant based on life cycle assessment [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009.
- [49] Balasubramanian P, Philip L, Bhallamudi S M. Biotrickling filtration of VOC emissions from pharmaceutical industries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, **209**: 102-112.
- [50] Yang L, Zhang S H, Chen Z Q, *et al.* Maturity and security assessment of pilot-scale aerobic co-composting of penicillin fermentation dregs (PFDs) with sewage sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2016, **204**: 185-191.
- [51] 中国环境年鉴编辑委员会. 中国环境年鉴 [M]. 北京: 中国环境年鉴社, 2017.
- [52] 张荣荣. 阿维菌素清洁生产审核技术方法研究 [D]. 济南: 山东大学, 2010.
Zhang R R. Study on cleaner production audit technology and method of avermectin [D]. Jinan: Shandong University, 2010.
- [53] 四川省制药工业挥发性有机物控制技术指南 [EB/OL]. http://www.schj.gov.cn/xxgk/gsgg/qtgs/201806/t20180608_289695.html, 2018-06-07.
- [54] Dumanoglu Y, Kara M, Altioek H, *et al.* Spatial and seasonal variation and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in a heavily industrialized region [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, **98**: 168-178.
- [55] 制药工业大气污染物排放标准(征求意见稿) [EB/OL]. http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201705/t20170531_415077.htm.
- [56] 恶臭污染物排放(征求意见稿) [EB/OL]. http://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk06/201812/t20181207_680842.html.
- [57] 程晓娟, 刘芯雨, 杨文, 等. 天津临港某仓储公司 VOCs 排放特征及臭氧生成潜势 [J]. *环境科学研究*, 2017, **30**(1): 137-143.
Cheng X J, Liu X Y, Yang W, *et al.* Emission characteristics and ozone formation potential of VOCs from a warehousing company in Lingang, Tianjin [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2017, **30**(1): 137-143.