文章编号 1000-5269(2020)03-0105-06 DOI:10.15958/j.cnki.gdxbzrb.2020.03.18

贵州省典型中药制药企业 VOCs 排放特征与健康风险评估

冉雨润,李金娟*,何 振,苟银寅,欧阳雨川,李 晨
(贵州大学 资源与环境工程学院,贵州 贵阳 550025)

摘 要: 中药材原料在醇提、发酵、醇沉等环节气体间的相互反应生成的挥发性有机气体(VOCs)对环境和人体健康产生影响。本研究采用 SUMMA 罐采样-二级冷阱浓缩-GC/MS 方法,研究了贵州省典型中药制药企业在提取、浓缩阶段 VOCs 的排放特征,对比分析了西药企业产排 VOCs 污染水平,并进行了健康风险评估。结果表明:中药、西药制药企业分别检测出 64 和 106 种挥发性有机气体,总挥发性有机气体(TVOCs)浓度为 56.45~1 361.66 μg/m^3;中药制药企业主要物质为二氯化碳、环己烷、1,2-二氯乙烷,以烷烃、含氧有机物和恶臭类物质为主,占比 76.42%,西药制药企业主要物质有二氯甲烷、丙酮、甲苯,异戊烷,烷烃和苯系物占比达到 83.72%;中、西制药企业致癌风险值均介于 1×10^{-6}~1×10^{-4}之间,具有潜在致癌风险,与西药企业相比,中药企业非致癌风险指数较小;中药制药产排 VOCs 的 OFP 在 2.93~33.54 μg/m^{3}之间,芳香烃(甲苯)是中药制药产生的 VOCs 中对臭氧生成贡献最大的关键活性组分。

关键词: 中药制药企业;挥发性有机物(VOCs);排放特征;健康风险评估;臭氧生产潜势
中图分类号: X511 **文献标识码:** A

目前,我国城市大气颗粒物污染控制效果显著,然而在很多城市,尤其是夏季,O_3取代 $PM_{2.5}$成为首要污染物。而 VOCs 是形成 $PM_{2.5}$和 O_3的关键前体物[1],以 VOCs 为首的一次污染物,其化学反应过程主导着城市地区光化学烟雾的形成,对城市地区灰霾和光化学烟雾等复合型大气污染的形成有着至关重要的影响[2]。氯乙烯、环氧乙烷、二氯甲烷等部分 VOCs 还被证实为致癌物质,危害人类身体健康[3-5]。随着制药行业的发展,周边空气污染投诉事件频发,居民身体健康受到威胁。贵州是我国四大地道药材产区之一,中药产业已被贵州省列为重点扶持产业。中药制药过程可分为药材预处理、中间体(浸膏)生产、成型工艺三步,常用工艺包括:醇沉、醇提、浸提、蒸馏、萃取等,中药废气在这些环节中可相互反应[6-7],中药制药产生的废水 COD 普遍较高,含可挥发性物质,部分 VOCs 从污水中溢出,形成挥发性有机废气[6, 8, 9]。

目前我国对于中药制药行业 VOCs 排放特征的文献鲜有报道,因此本文研究了贵州省典型中药制药企业在提取、浓缩阶段 VOCs 的排放特征,计算了臭氧生成潜势,并对其进行了健康风险评价,因此研究结果对于了解中药制药行业 VOCs 的排放特征及对人体健康的影响具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 研究区域与样品采集

研究区域位于贵州省清镇市医药工业园区,该区域属于副亚热带湿润温和气候区,累计年均气温为 14.1 ℃,年平均风速为 2.7 m/s,常年主导风向为东北风,年平均相对湿度为 81%。区域内有 6 家制药工业企业,本次研究选取其中一家典型中药制药企业为研究对象,其主要产品是作为贵州特产和贵州三宝之一的杜仲为原料的颗粒药品,年产量达 20 万 kg/a。同时监测其中一家西药企业生产车间的挥发性有机气体排放情况,来对比中药企业的

收稿日期: 2019-12-31
基金项目: 国家自然科学基金项目资助(41265008)
作者简介: 冉雨润(1995-),女,在读硕士,研究方向:大气污染与控制,Email:1277159820@qq.com.
* **通讯作者:** 李金娟,Email:summy_lee@163.com.

VOCs 排放水平。两家制药企业均建有符合 GMP 规范要求的片剂、胶囊剂、颗粒剂、小容量注射剂、酊剂生产线,并完整配套了生产、检验和辅助设施和设备,上榜贵州百强企业名单,从产品、规模、生产工艺均具有贵州省制药企业典型性。分析制药企业工艺流程和排污节点,将采样点布设于中药企业的厂界环境和废液口上方以及西药企业车间,各采样点位见表 1。样品均采用 2 L SUMMA 罐配合限流阀进行 3 h 连续采集,同时记录采样现场的风向、风速、温度、湿度等气象条件。本研究介绍了贵州省典型中药制药企业杜仲颗粒药品的主要生产工艺流程,进行排污节点分析,并以此确定 4 个无组织排放采样点,在西药制药企业车间和相对清洁的省控点(对照点)分别设置 1 个采样点,采样点的布设见表 1。用 SUMMA 罐配合限流阀进行采样,样品采集符合 DB11/T 1484—2017《固定污染源废气挥发性有机物监测技术规范》要求。

表 1 采样点分布表

Tab.1 Sampling point distribution table

编号	制药类型	主要工艺	采样点
点位 1	中药制药企业	提取工艺	厂界
点位 2	中药制药企业	提取工艺	废液口
点位 3	中药制药企业	浓缩工艺	厂界
点位 4	中药制药企业	浓缩工艺	废液口
点位 5	西药制药企业	溶剂回收	制药车间
点位 6	—	—	对照点

1.2 样品预处理与测试方法

分析检测系统为双气路设计,主要包括三部分结构:超低温制冷装置、预浓缩系统、配有 MS 和 FID 双检测器的气相色谱系统(ENTECH,美国)。VOCs 样品通过自动进样器(Entech7016)进入 TH300B 的气路分流装置,分两路进入预浓缩系统中。气路 I 和气路 II 的样品首先经过除水管,去除样品中的水蒸气,避免其对分析检测的影响,气路 I 在除水之前还需要再经过除 CO_2 管,去除样品中的 CO_2 避免干扰对丙烷等物质的分析;然后经过捕集阱,利用超低温系统(-160 ℃)捕集 VOCs 组分,加热解析后进入气相色谱分析系统,气路 I 通过 PLOT(Al_2O_3/KCl)柱进行分离,利用 FID 进行检测,其检测的组分主要是 C_2—C_5 的碳氢化合物;气路 II 通过 DB624 柱进行分离,利用 MS 进行检测,其检测组分主要是 C_5—C_{10} 的碳氢化合物、卤代烃和含氧有机物。试验样品的检测在南京天朗环境检测有限公司完成。

1.3 健康风险评价方法

本研究采用美国环境保护署(US.EPA)的健康风险评价方法对监测数据进行评估。致癌风险评价由风险指数 R 表征,主要计算通过呼吸进入到人体的挥发性有机物引起的致癌风险。非致癌风险是指由于暴露于危险环境中导致的长期摄入量与参考剂量的比值,用非致癌风险指数(hazard index, H_i)表征[10]。计算方法如下[11-14]:

$$H_i = C_i/R_f \tag{1}$$

$$R_f = C_i \times F_i \tag{2}$$

$$C_i = (c_i \times I \times T_d \times F_d \times D)/(T_a \times W) \tag{3}$$

式中:F_i 为污染物致癌斜率因子,kg·d/mg;R_f 为某种 VOCs 的参考浓度,mg/m^3,取值参考美国 EPA 综合风险信息系统(IRIS)数据库中推荐值[15];C_i 为污染物暴露量,mg/(kg·d);c_i 为某种污染物浓度,mg/m^3;I 为人的呼吸速率,取 0.66 m^3/h;暴露时间 T_d 取每天工作 8 h;暴露频率 F_d 除去每年法定节假日,以 251 d/a 计算;暴露持续时间 D 以 23 岁参加工作,男性 60 岁退休,共计 37 a;W 为人的体重,取 65 kg;平均生存时间 T_a 取 77×365 d。

2 结果与讨论

2.1 VOCs 组分与分布特征

在中药提取工艺中厂界环境、废液口上方分别监测到 60、50 种挥发性有机气体,TVOCs 浓度分别为 56.45 μg/m^3、119.23 μg/m^3。厂界环境中以丙酮、氯甲烷、乙烷为主,占比 56.7%;废液口上方以丙酮、二硫化碳、甲苯、苯乙烯为主,占比 46.7%。中药浓缩工艺中厂界环境、废液口上方分别监测到 49、62 种气体,TVOCs 浓度分别为 72.13 μg/m^3、130.99 μg/m^3。厂界环境中以丙酮、甲苯、二氯甲烷、氯甲烷为主,浓度占比 61.7%;废液口上方主要污染物为环己烷、丙酮、甲苯、二硫化碳,占比 50.5%。中药企业使用的中药材原料和提取剂不同,导致排放 VOCs 种类有所不同[19]。中药提取、浓缩工艺所排放废水属于无机、有机混合型废水,是中药制药工艺中排放的废水量最大,对环境的污染程度最高的环节,废液中挥发性有机气体的成分

不稳定,因此在中药企业厂界和废液口测出 VOCs 种类有所不同。厂界环境还受气象条件等因素影响,有利于 VOCs 的扩散[17]。点位 5 为西药制药车间,TVOCs 浓度高达 1 361.66 μg/m^3,远高于中药制药厂和对照点浓度值,主要物质为苯系物,烷烃及卤代烷烃,丙酮和酯类等。其中苯系物主要为甲苯,含量超过 98%,苯系物浓度为中药制药企业废液口的 36 倍,这与该种化学合成药的原辅料使用密切相关,甲苯使用量达 6 280 L/a,为使用量第二高原料试剂。

图 1 中显示, 中药制药企业废液排放口上方恶臭气体、苯系物浓度明显高于厂界环境浓度,对照点浓度且废液口 TVOCs 浓度明显高于厂界环境,恶臭气体主要为二硫化碳和氯乙烯两种物质。中药制药废水主要源自于洗药药材废水、提取废水、浓缩废水,具有较好挥发性和溶解性的有机物在这些废水与大气环境中反复穿梭。邹森林等的研究发现,中药制药废水中两种主要化合物是芳香类化合物和亚硝胺类化合物[8],中药制药企业厂界环境中的异丙醇有机物中几乎全部来源于废液口上方蒸发作用。

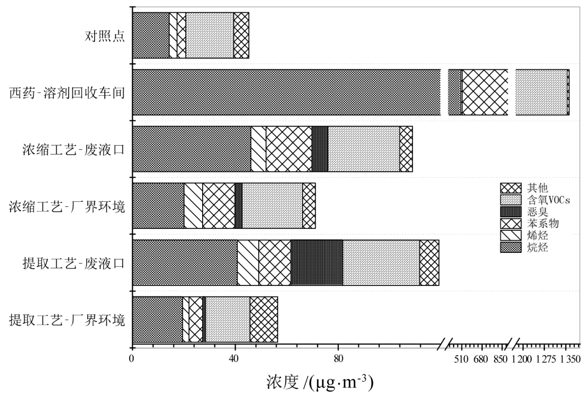

图 1　各监测点位 VOCs 种类分布图

Fig.1　Distribution map of VOCs at each monitoring point

表 2　不同制药类型 VOCs 污染水平

Tab.2　VOCs pollution levels in different pharmaceutical types

制药类型	药物种类	TVOCs/(μg·m^{-3})	特征污染物	来源
中药制药	杜仲颗粒	56.45~130.99	二氯化碳、环己烷、1,2-二氯乙烷	本研究
生物工程	青霉素	4 132.55~291 140.89	乙酸丁酯、正丁醇、丙醇	文献[17-19]
化学合成	阿洛西林酸	639.79~9 360.12	甲苯、二氯甲烷异丙醇、丙酮	文献[14, 20-21]

如表 2 所示,通过对比不同制药类型,可以发现相比于化学合成药和生物制药,中药生产所排放的 TVOCs 浓度最低,污染水平在 56.45~130.99 μg/m^3 之间,特征污染物有:二氯化碳、环己烷、1,2-二氯乙烷。目前国内对于中药类废气的产排研究非常少,亟需加强对不同药物种类产排 VOCs 的成分和浓度研究,以推动出台相关标准对中药制药行业实施涵盖各种环境要素的污染控制。

2.2　健康风险评估

取表 3 化合物的毒理特性,对中药企业厂界、废液口和西药企业 VOCs 进行健康风险评估。

中药企业厂界 VOCs 致癌风险指数为4.387×10^{-6}~6.506×10^{-6};而废液口 VOCs 致癌风险指数高于厂界,为 1.335×10^{-5}~1.589×10^{-5},1,2-二氯乙烷为主要贡献物质,1,2-二氯乙烷在废液口上方浓度明显高于厂界,中药废水 COD 含量普遍高,比厂界环境更有利于1,2-二氯乙烷富集,且存在有其他VOCs相互反应生成1,2-二氯乙烷的情况。西

表 3　化合物的毒理特性

Tab.3　Toxicological properties of compounds

化合物	致癌分类	F_i	R_f
丙酮	D	–	9.0×10^{-3}
二硫化碳	–	–	1.0×10^{-2}
二氯甲烷	B	2.0×10^{-2}	6.0×10^{-3}
正己烷	–	2.0×10^{-2}	6.0×10^{-2}
四氯化碳	B	1.30×10^{-2}	7.0×10^{-4}
苯	A	2.90×10^{-2}	4.0×10^{-3}
1,2-二氯乙烷	C	9.10×10^{-2}	–
甲苯	D	–	8.0×10^{-2}
间/对二甲苯	D	–	1.0×10^{-1}
异丙基苯	–	3.50×10^{-4}	–
1,2,4-三甲基苯	–	–	6.0×10^{-2}
1,3-丁二烯	A	2.90×10^{-1}	2.0×10^{-3}
苯乙烯	A	5.70×10^{-4}	2.0×10^{-2}

注:–为没有查到相关数据;A 表示对人类致癌;B 表示有可能致癌;C 表示对人体致癌性未归类;D 表示可能没有致癌性[12, 18]。

药企业 VOCs 致癌风险指数为 6.736×10^{-5}。致癌风险大小表现为西药>中药厂界>中药废液口,三者风险指数均介于 $10^{-6}\sim10^{-4}$ 之间,均超过了 1×10^{-6} 这一可接受范围,具有潜在致癌风险。美国环境保护署认定非致癌风险指数超过 1 则具有非致癌性风险。中药企业非致癌风险指数均小于 1,在人体健康可接受范围。西药制药企业非致癌风险指数指数为1.165,超过了评价标准值,二氯甲烷非致癌风险指数占比高达 53%,应在排气过程中严格控制。

2.3 臭氧生成潜势计算

VOCs 对大气环境的影响与其化学活性密切相关,其化学活性的强弱可以通过臭氧生成潜势 OFP 来进行评价[21-22],本研究主要采用 OFP 计算方法来说明行业排放对臭氧的贡献。其计算公式如下:

$$O_i = M_i \times C_i \text{。} \tag{4}$$

式中:O_i 为臭氧生成潜势 OFP 贡献率,%;C_i 为检测到的某种污染物的浓度,μg/m^3;M_i 为某 VOCs 化合物在臭氧最大增量反应中的臭氧生成系数,本文中的臭氧生成系数参考国内外公认 Carter

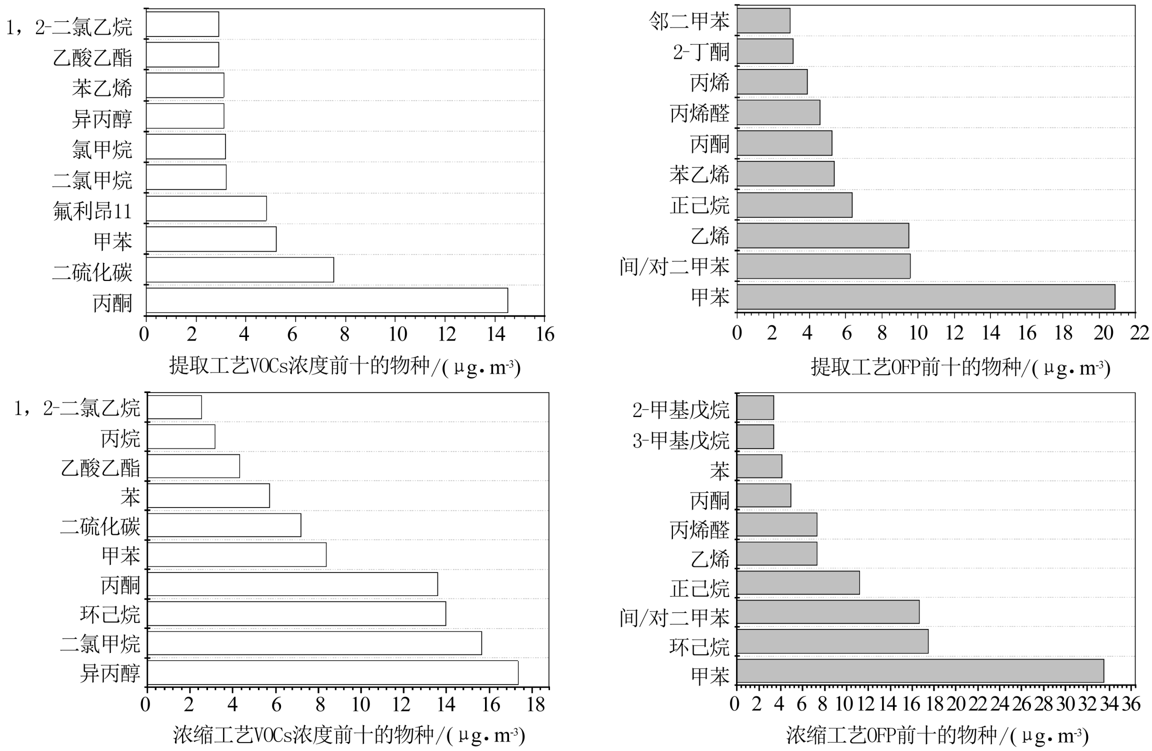

图 2 中药提取、浓缩工艺主要 VOCs 浓度和 OFP 优势物种浓度

Fig.2 Concentrations of main VOCs and OFP dominant species in extraction and concentration of traditional Chinese medicine

计算结果表明:制药行业产排 VOCs 中,甲苯对 OFP 贡献最大的,除甲苯外,丙酮、正己烷、间二甲苯这三种物质均出现在这三种工艺的 OFP 前十物种中。中药制药产排 VOCs 的 OFP 在 2.93~33.54 μg/m^{3}之间,从提取工艺到浓缩工艺,浓度变化最大的物质为异丙醇,增涨了 5.5 倍,但异丙醇的 OFP 贡献率却非常低。作为对流层近地面的主要前体物,不同 VOCs 物种对光化学反应活性的贡献是不同的。低反应活性的 VOCs 物种即使其在大气环境中浓度很高,也未必对生成产生重要影响;相反,高反应活性的 VOCs 物种即使其浓度很低,但可能对生成具有重要的贡献[18,22]。

由图 3 知,中药浓缩工艺中芳香烃的质量浓度分数占总 VOCs 的 13.7%,对 OFP 的贡献率在 41%以上;烯烃的质量浓度分数占总 VOCs 的 4.5%,对 OFP 的贡献率在 15%以上;含氧有机物的质量浓度分数占总 VOCs 的 28.9%,对 OFP 贡献仅占3.4%;对比最大增量反应活性(MIR)的系数就可以发现,烯烃和芳香烃类物种的化学反应活性比含氧 VOCs、OVOCs 和烷烃等的化学反应活性要强。计算结果表明:中药企业排放的 VOCs 中,芳香烃物种对OFP贡献最大,其贡献率为41.9%,其次是烷

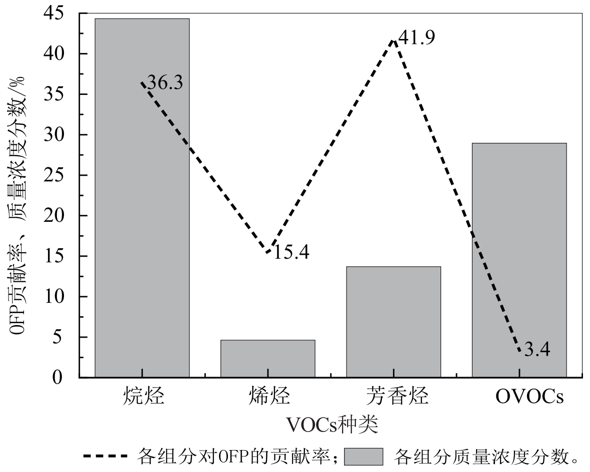

图 3　VOCs 中各组分的质量浓度分数及对 OFP 的贡献率

Fig.3　Mass concentration percentage of each component in VOCs and its contribution to OFP

烃类物种,其贡献率为 36.3%。据此推断,中药生产产生的 VOCs 中对臭氧生成贡献最大的关键活性组分是芳香烃。

3　结论

(1)VOCs 浓度大小特征表现为中药企业废液口>中药企业厂界>对照点,提取工艺>浓缩工艺,中药制药 TVOCs 浓度介于 56.45~119.23 $\mu g/m^3$ 之间。

(2)中药制药产生的恶臭类物质主要为二硫化碳和苯乙烯,恶臭物质厂界值较低,主要富集在废液口位置。

(3)中药制药致癌风险指数低于西药制药,但均介于 1×10^{-6} ~ 1×10^{-4} 之间,具有潜在致癌风险,其中 1,3-丁二烯和苯乙烯为致癌性物质,在制定中药制药行业 VOCs 排放标准中应该加以严格控制。

(4)中药制药产排 VOCs 的 OFP 在 2.93~33.54 $\mu g/m^3$之间,芳香烃(甲苯)是中药制药产生的 VOCs 中对臭氧生成贡献最大的关键活性组分。

参考文献:

[1]SHI Y, SASAI T, YAMAGVEHI Y. Spatio-temporal evaluation of carbon emissions from biomass burning in Southeast Asia during the period 2001—2010[J]. Ecological Modelling, 272(36):98-115.

[2]周阳, 姚立英, 张丽娜, 等. 基于大气化学机制的天津市重点行业 VOCs 化学物种谱研究[J]. 中国环境科学, 2018, 38(7): 2451-2460.

[3]BOLTIC Z, RUZIC N, JOVANOVIC M, et al. Cleaner production aspects of tablet coating process in pharmaceutical industry: problem of VOCs emission[J]. Journal of Cleaner Production, 2013, 44(1):123-132.

[4]周江, 练川, 李星和, 等. 我国挥发性有机物(VOCs)排放清单研究进展[J]. 绿色科技, 2018, 21(16): 7-15.

[5]谢鹏, 刘晓云, 刘兆荣, 等. 珠江三角洲地区大气污染对人群健康的影响[J]. 中国环境科学, 2010, 41(7): 135-141.

[6]姜惠琼, 叶沛. 中药提取项目中水防治措施及可行性探讨[J]. 资源节约与环保, 2017, 22(8): 139-140.

[7]段金廒, 宿树兰, 郭盛, 等. 中药资源化学研究与资源循环利用途径及目标任务[J]. 中国中药杂志, 2015, 12(17): 91-97.

[8]邹森林. 中药废水深度处理与综合利用分析[J]. 环境与发展, 2017, 29(08): 70-71.

[9]孙秀前. 典型制药废水中难降解有机物分析及处理工艺评价[D]. 重庆:重庆大学, 2017.

[10]方晶晶, 章骅, 吕凡, 等. 生活垃圾收运过程中恶臭暴露的健康风险评估[J]. 中国环境科学, 2015, 87(3): 906-916.

[11]练川, 周江, 陈思琳, 等. 贵阳市某工业园区环境空气中 VOCs 的污染特征与健康风险评价[J]. 环境工程, 2018, 36(7): 161-164.

[12]段小丽. 暴露参数的研究方法及其在环境健康风险评价中应用[J]. 新疆农业科学, 2012, 49(2): 332-346.

[13]孟洁, 翟增秀, 荆博宇, 等. 工业园区恶臭污染源排放特征和健康风险评估[J]. 环境科学, 2019, 32(9): 1-16.

[14]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.

[15]胡国丽. 我国制药行业 VOCs 与恶臭气体排放控制的研究[D]. 石家庄:河北科技大学, 2013.

[16]陈少雄. 国内外生物制药行业大气污染物排放控制标准进展[J]. 中国医药工业杂志, 2018, 49(6): 847-852.

[17]吴菲, 吴俊锋, 李健, 等. 江苏省生物制药行业污染物排放标准的探讨[J]. 环境科技, 2016, 29(3): 66-70.

[18]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.

[19]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.

[20]张新民, 赵文娟, 孟凡. 基于 OFP 的大气挥发性有机物污染源分级控制解析[J]. 环境保护, 2017, 45(13): 22-25.

[21]姚青, 韩素芹, 张裕芬, 等. 天津夏季郊区 VOCs 对臭氧生成的影响[J]. 环境科学, 2019,34 (2): 1-13.

[22]苏榕, 陆克定, 余家燕, 等. 基于观测模型的重庆大气臭氧污染成因与来源解析[J]. 地球科学, 2018, 48(1): 102-120.

(责任编辑:于慧梅)

Emission Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs in Typical Pharmaceutical Enterprises in Guizhou Province

RAN Yurun, LI Jinjuan*, HE Zhen, GOU Yinyin, OUYANG Yuchuan, LI Chen

(College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: VOCs produced from organic solvents and reactions between the gases of alcohol extraction and fermentation of raw medicinal materials in pharmaceutical industries do serious damage to environment and human health. In this study, SUMMA tank sampling-secondary cold trap concentration-GC/MS method was employed to analyze the characteristics of VOCs from typical medicine pharmaceutical companies in Guizhou Province, and the health assessment was conducted. The results show that 64 and 106 volatile organic gases were detected in the Chinese medicine pharmaceutical company and the western medicine pharmaceutical company, with the average concentration of TVOCs are 56.45~1 361.66 μg/m^3. Main VOCs emitted from Chinese medicine company were carbon dichloride, cyclohexane, 1,2-dichloroethane, mainly dominated by alkane, oxygenated organic matter and malodorous substances, accounting for 76.42%. Otherwise, the main pollutants from western pharmaceutical companie were dichloromethane, acetone, toluene and isopentane, alkanes and benzenes accounting for 83.72%. The risk of cancer values of VOCs in Chinese and Western pharmaceutical companies ranged between 1×10^{-6} ~ 1×10^{-4}, indicating potential cancer risks. Compared with western medicine companies, the non-carcinogenic risk value of Chinese medicine companies is smaller. The OFP of VOCs emitted by Chinese medicine pharmaceutical enterprise is between 2.93~33.54 μg/m^3. Aromatic hydrocarbons (toluene) are the key active components that contribute most to ozone generation in VOCs produced by Chinese medicine pharmaceutical enterprise.

Key words: pharmaceutical industry; volatile organic compounds (VOCs); emission characteristics; health risk assessment; ozone tormation potential