

附件 3

国家环境保护标准制修订项目

项目统一编号：2013-6

《制药工业大气污染物排放标准 (征求意见稿)》编制说明

标准编制组

二〇一七年五月

目 录

1	项目背景.....	29
1.1	任务来源.....	29
1.2	工作过程.....	29
2	标准制定必要性分析.....	29
2.1	国家及环保主管部门的相关要求.....	29
2.2	国家相关产业政策及行业发展规划中的环保要求.....	30
2.3	行业发展带来的主要环境问题.....	30
2.4	行业清洁生产工艺和污染防治技术的最新进展.....	31
2.5	现行环保标准存在的主要问题.....	31
3	制药工业概况、行业产排污情况和污染物控制技术分析.....	32
3.1	国内外制药工业概况.....	32
3.2	行业产排污情况及污染控制技术分析.....	37
3.3	行业排污现状.....	44
3.4	污染防治技术分析.....	47
4	国内外相关标准限值调研.....	51
4.1	国内相关标准.....	51
4.2	国外相关标准.....	53
5	标准制定的基本原则和技术路线.....	57
5.1	标准制定的原则.....	57
5.2	标准制定的技术路线.....	57
6	标准主要技术内容.....	58
6.1	标准适用范围.....	58

6.2	标准结构框架.....	58
6.3	污染控制标准值形式.....	58
6.4	污染物项目与限值.....	59
6.5	大气污染控制设备要求.....	75
6.6	生物安全要求.....	75
6.7	污染物监测要求.....	75
7	本标准与国内外相关标准比较.....	75
7.1	本标准与国外相关标准比较.....	75
7.2	本标准与国内相关标准比较.....	78
8	实施本标准的环境效益及经济技术分析.....	81
8.1	实施本标准的环境效益.....	81
8.2	实施本标准的经济技术分析.....	81
9	标准实施建议.....	83
9.1	充分发挥企业的能动性.....	83
9.2	强化第三方环境服务机构的作用.....	84
9.3	配套相应的实施规范和最佳可行技术.....	84

1 项目背景

1.1 任务来源

(1) 2013年2月6日,环境保护部下发文件《关于开展2013年度国家环境保护标准项目实施工作的通知》(环办函〔2013〕154号),下达了《制药工业大气污染物排放标准》(以下简称本标准)的制定任务,项目统一编号:2013-6。

(2) 标准项目承担单位:中国环境科学研究院、同济大学、中国化学制药工业协会、河北省环境科学研究院和台州市环境科学设计研究院。

1.2 工作过程

(1) 《制药工业大气污染物排放标准》编制任务下达后,项目承担单位组织相关研究骨干成立了《制药工业大气污染物排放标准》编制组,立即开展本标准制定工作。

(2) 2014年3月5日,《制药工业大气污染物排放标准》通过环境保护部科技标准司组织召开开题论证会。

(3) 2014年6月~2016年12月,编制组对我国典型制药企业进行重点调研,根据污染物对环境 and 人体健康的影响、污染防治技术,筛选并确定污染物控制项目、控制指标以及排放限值,进一步修改完成《制药工业大气污染物排放标准(征求意见稿)》及其编制说明。

(4) 2016年12月,《制药工业大气污染物排放标准(征求意见稿)》通过环境保护部大气司组织召开技术审查会。

2 标准制定必要性分析

2.1 国家及环保主管部门的相关要求

2.1.1 国家对制药行业环保的最新要求

制药工业排放的大气污染物以挥发性有机物(VOCs)为主,是全国人为VOCs的主要排放源之一,因此在目前大气污染问题十分突出的现实条件下,需要制定相对严格的排放标准,削减VOCs等细颗粒物前体物的排放,促进空气质量的好转。制定制药行业大气污染物排放标准符合《关于推进大气污染联防联控工作改善区域空气质量的指导意见》和《大气污染防治行动计划》等相关政策要求。

2.1.2 “十二五”规划中有关本行业的要求

《重点区域大气污染防治“十二五”规划》要求加强VOCs和有毒废气控制,推进精细化工行业有机废气污染治理,加强有机废气回收利用,开展VOCs和有毒废气监测,完善重点行业污染物排放标准”。

制药工业作为有机精细化工的一个分支,是VOCs排放的主要行业之一,因此本标准的制定是完成规划目标的需要。

2.2 国家相关产业政策及行业发展规划中的环保要求

2.2.1 行业发展规划

《医药工业“十二五”发展规划》将推进医药工业绿色发展作为一项重要任务。要求提高清洁生产和污染治理水平，以发酵类大宗原料药污染防治为重点，鼓励企业开发应用生物转化、高产低耗菌种，高效提取纯化等清洁生产技术，加快高毒害、高污染原材料的替代，从源头控制污染。开发生产过程副产物循环利用和发酵菌渣无害化处理及综合利用技术，提高废水、废气、废渣等污染物治理水平。

2.2.2 行业产业政策

(1) 产业结构调整

2010年10月9日，工信部、卫生部、国家食药监局等三部门联合印发了《关于加快医药行业结构调整的指导意见》，意见指出，我国医药行业的结构调整主要目标为：提高产业集中度；实施产业升级，延伸产业链，加强科技创新；调整布局，形成“长三角”、“珠三角”和“环渤海”三个综合性医药生产基地。中西部地区发挥资源优势，积极承接产业转移，但是要严防化学原料药生产向环境承载能力弱的地区转移和低水平产能的扩张。

(2) 行业环保要求

2012年环保部发布了《制药工业污染防治技术政策》，鼓励制药工业规模化、集约化发展，提高产业集中度，减少制药企业数量。鼓励中小企业向“专、精、特、新”的方向发展。要防止化学原料药生产向环境承载能力弱的地区转移；限制大宗低附加值、难以完成污染治理目标的原料药生产项目，防止低水平产能的扩张，提升原料药深加工水平，开发下游产品，延伸产品链，鼓励发展新型高端制剂产品。

2013年9月13日，环保部发布了《环境空气细颗粒物污染综合防治技术政策》，明确将制药工业列入排放细颗粒物（PM_{2.5}）和前体污染物排放量较大的行业，并作为“工业污染源治理的重点”。政策要求应制定严格、完善的国家和地方工业污染物排放标准，明确各行业排放控制要求。在环境污染严重、污染物排放量大的地区，应制定实施严格的国家和地方排放标准。

2.3 行业发展带来的主要环境问题

2.3.1 行业排污情况

制药行业属于精细化工行业，其特点为生产品种多，生产工序长，使用原料种类多、数量大，原材料利用率低。因此也导致了制药行业生产过程产生的“三废”量大，废物成分复杂，污染危害严重。

VOCs是制药工业中最主要的大气污染物之一，制药工艺中往往需要采用有机溶剂对药品进行分离和提取，这些有机溶剂大部分都为VOCs，其对环境的危害主要有以下三点：

(1) VOCs普遍具有光化学活性，是形成PM_{2.5}和臭氧的重要前体物质，不少VOCs还能增强温室效应，有些还具有累积性和持久性等特点。随着经济的发展，VOCs的排放总量正逐年增加，导致光化学烟雾、城市灰霾等复合大气污染问题日益严重。

(2) 制药工业排放的某些 VOCs (如甲醛、苯、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷等) 对人体具有较大的危害, 有些物质是已经确定的致癌物质, 有些物质对人体有不可逆的慢性毒性, 甚至遗传毒性, 长期接触会严重影响人体健康。

(3) 很大一部分 VOCs 具有异味, 会严重影响人们的生活质量。近年来不断增多的恶臭污染投诉中, 制药企业占有相当的比例。

除 VOCs 类污染物之外, 制药工业排放的大气污染物还涉及氯化氢、氨、氰化物等有毒有害的无机污染物。

2.3.2 相关污染事故、环境诉讼情况

有关制药企业的大气污染投诉主要涉及恶臭污染问题, 早在 2009 年, 多位政协委员就某制药企业的恶臭气体联名提案, 反应恶臭超标问题。2013 年环保部组织对 13 个省的医药制造企业进行污染排查整治, 共发现 18 家企业存在违法排放等问题, 其中涉及一批制药行业内的知名企业。根据环保部公布的“12369”环保投诉热线受理统计, 仅 2014 年 4~9 月的半年间, 制药企业被投诉案件就达 27 件之多, 其中涉及恶臭问题被投诉的有 24 件。

综上所述, 制药企业的大气污染问题, 特别是恶臭污染问题, 是目前公众最为关心的制药行业环境污染问题之一。

2.4 行业清洁生产工艺和污染防治技术的最新进展

目前制药行业的清洁生产技术主要涉及原料替代、生产工艺设备改进及溶剂回收利用等方面内容。

原料使用方面主要是采用无毒无害或低毒低害的原料替代高毒和难以去除的高毒原料, 以减少废物的产生量或降低废物的毒性; 使用无毒或低毒溶剂, 避免在生产过程中使用对人体有致癌性或可能引起神经中毒、畸变等不可逆毒性, 以及对环境造成危害的溶剂。

生产工艺设备改进方面主要是使用无污染或低污染的高效先进药品生产工艺, 如开发使用新的产品提取、回收工艺, 例如: 液膜法提取青霉素, 渗透汽化膜法, 无机陶瓷组合膜分离技术, 纳滤分离浓缩技术, 移动式连续离子交换色谱分离技术, 双水相萃取法提取青霉素, 酶促、无溶剂技术, 酶裂解法生产 7-ACA, 高效动态轴向压缩工业色谱技术。

在溶剂挥发控制和回收方面主要可选用以下措施: 如密闭设备生产, 降低有机溶剂的挥发量; 对于真空泵尾气增加回收处理设施; 真空泵废水送精馏塔回收有机溶剂; 精馏塔回收不凝气增加回收设施等。

2.5 现行环保标准存在的主要问题

目前, 我国制药工业大气污染物排放执行《大气污染物综合排放标准》(以下简称大气综排标准) 和《恶臭污染物排放标准》(以下简称恶臭排放标准) 的有关规定。由于大气综排标准不是针对某一具体行业而制定的, 因此存在以下两个问题:

第一, 大气综排标准中的控制指标是面向所有排污单位的, 没有考虑制药行业的生产工艺特点及污染治理的实际状况, 行业针对性不强。对于制药行业排放的有毒有害特征污染物控制指标较少, 而且标准限值的使用时间过长, 考虑到目前的技术进步, 应适当加严;

第二，大气综排标准和恶臭排放标准限于当时的认识水平，主要采取末端控制的技术思路，未针对制药工艺污染物的源头控制、产生过程、收集处理等相关技术细节进行具体规定，而制药行业的 VOCs 排放很大一部分是以无组织形式排出的，若不对生产的全过程进行控制，就难以完成削减排放、改善环境的目标。

因此，应尽快制定制药工业大气污染物排放标准，扩充有毒有害特征污染物指标，同时规范制药企业生产全过程的污染控制细节，以有效控制制药行业的大气污染物排放。

3 制药工业概况、行业产排污情况和污染物控制技术分析

3.1 国内外制药工业概况

3.1.1 我国制药工业概况

3.1.1.1 行业规模

我国制药工业是新中国成立以后发展起来的，经过 60 多年的发展，已基本形成较为完善的制药工业体系，成为我国国民经济的重要组成部分。进入 21 世纪以来，制药工业一直保持较快发展速度，产品种类日益增多，技术水平逐步提高，生产规模不断扩大，如图 3.1。目前我国医药工业企业共计 5000 余家，医药工业总产值达 2 万亿元，规模上已跻身世界前列。

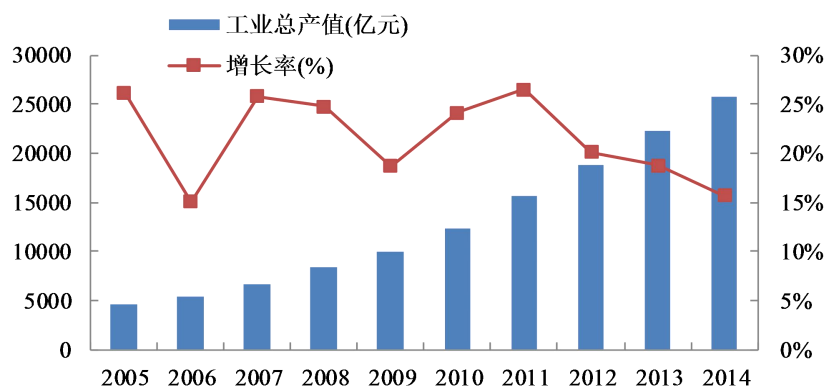


图 3.1 2005 年~2014 年我国制药工业总产值及增长率

2014 年我国制药工业销售产值构成和企业数分布见图 3.2 和图 3.3。目前我国能生产的化学原料药品种约 1600 多种，化学制剂品种约 4000 种，2014 年总计生产原料药 115.68 万吨，化学药品原药制造和化学药品制剂 2 个子领域合计完成我国医药工业总产值的 53.17%以上，是我国医药工业最主要组成部分。

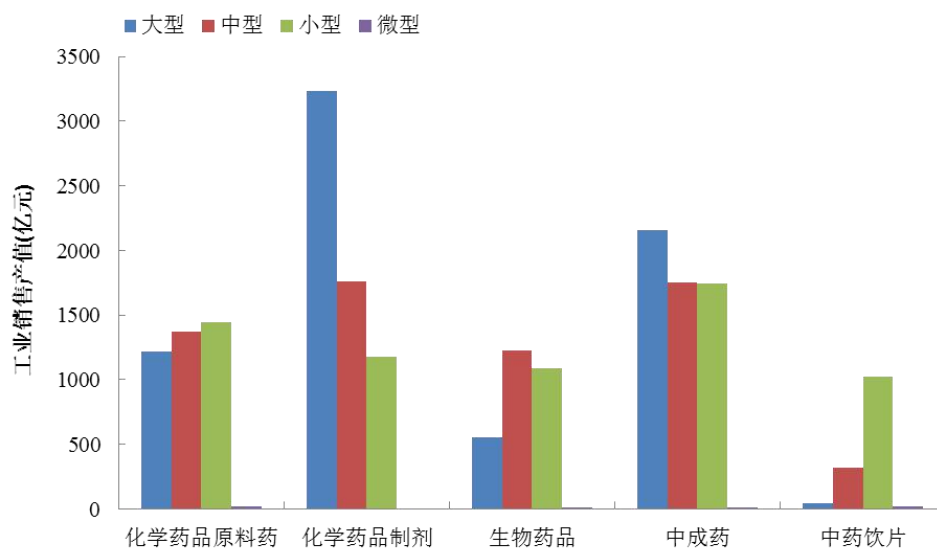


图 3.2 2014 年我国制药工业主要产品的工业销售产值

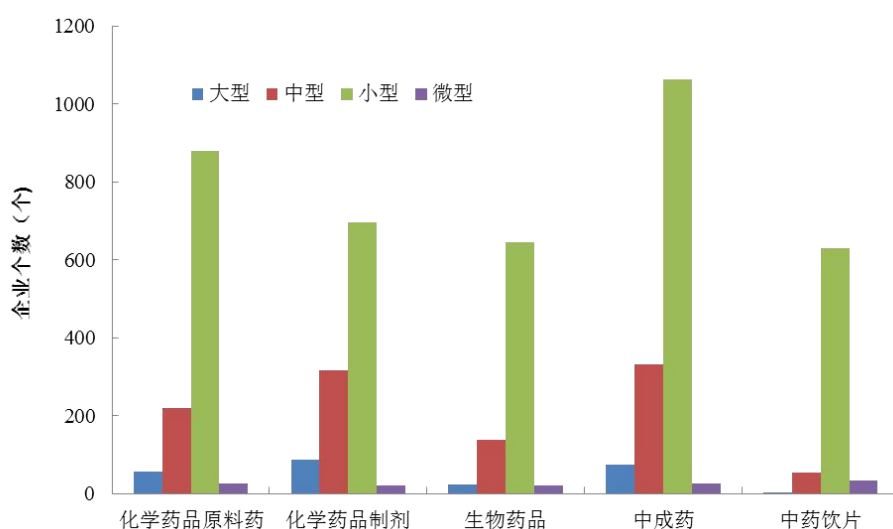


图 3.3 2014 年我国制药工业主要产品的企业数量

3.1.1.2 企业分布

我国化学药品原药生产企业（包括发酵类、提取类和化学合成类）主要分布在山东、江苏、浙江、河南、河北、湖北等省；化学药品制剂生产企业主要分布在江苏、山东、广东、北京等省市；而中成药生产企业主要分布在吉林、四川、山东等中药资源丰富的省区。分布情况见图 3.4。

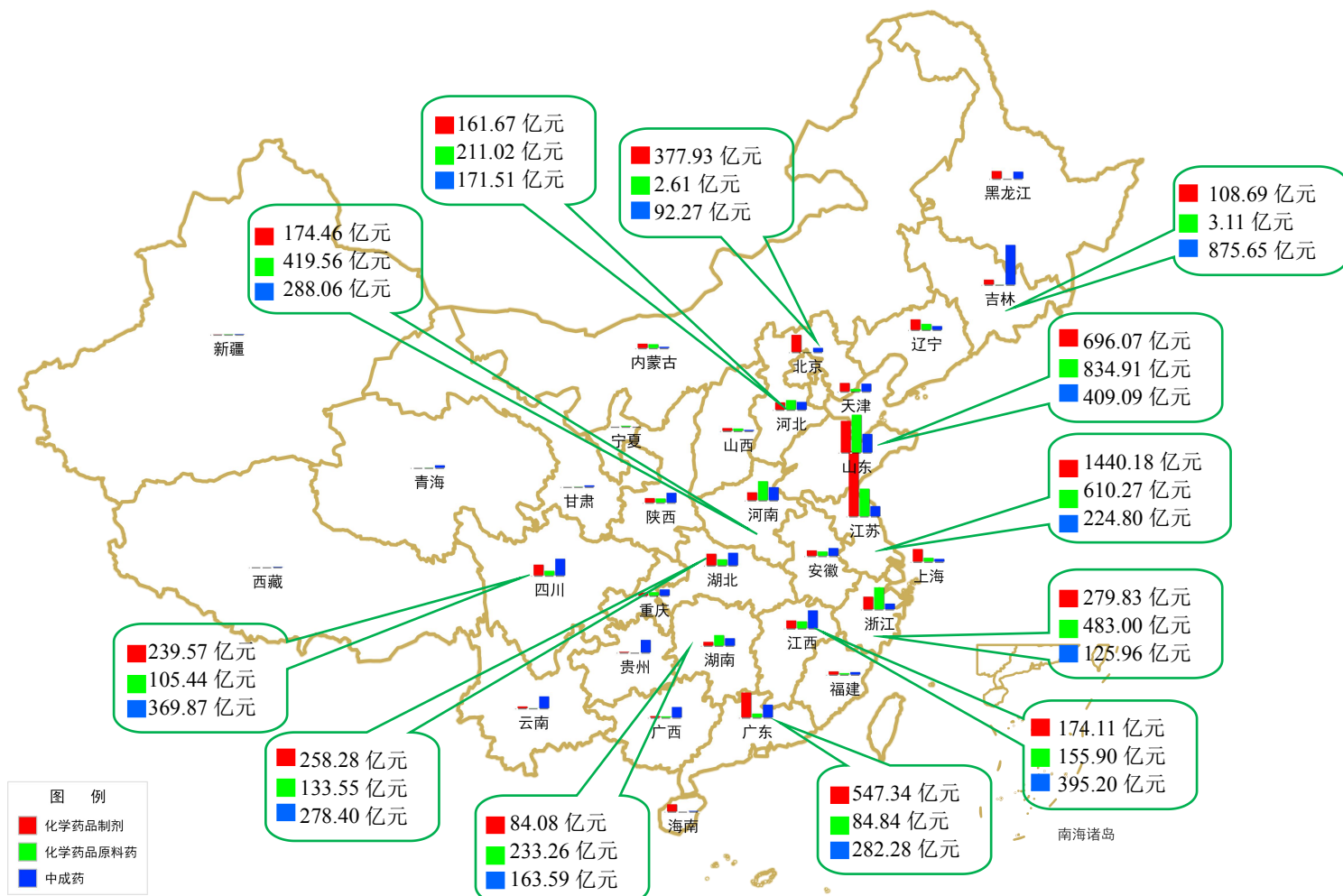


图 3.4 2014 年我国制药工业企业总产值地区分布图

3.1.1.3 主要产品

2014 年我国化学原料药总产量 115.68 万吨，其中产量前 10 位（小类）的产量合计为 50.22 万吨，占 24 大类化学原料药总产量的 69.78%，前 11~20 位（小类）的产量合计 7.40 万吨，占 24 大类化学原料药总产量的 10.29%，产量前 20 位的产量合计占 24 大类化学原料药总产量的 80.07%。

我国化学原料药代表性主要品类及产量见表 3.1。

表 3.1 2014 年化学原料药前 20 大产品产量统计

序号	药物类别	代表性品种	产量 (t)
1	维生素 C 类	维生素 C、维生素 C 钠、维生素 C 钙	137261.5
2	滋补营养药	木糖醇、牛磺酸、葡萄糖酸钙、维生素 C 磷酸酯、果糖	111779.8
3	维生素 E 类	维生素 E、维生素 E 粉	79543.0
4	解热镇痛药	对乙酰氨基酚、阿司匹林、氨基比林、安乃近	60156.8
5	青霉素类	阿莫西林、氨苄西林、青霉素钾、青霉素钠、普鲁卡因青霉素、青霉素 V 钾	44372.0
6	头孢菌素类	头孢曲松钠、头孢拉定、头孢氨苄、头孢呋辛钠、头孢哌酮钠、头孢唑林钠	15365.9
7	维生素 B 类	维生素 B ₁ 类、维生素 B ₆ 、维生素 B ₂ 类	14734.5
8	四环类，氯霉素	土霉素、盐酸土霉素、盐酸多西环素、氯霉素	14093.3
9	中枢神经兴奋药	咖啡因	13602.3
10	大环内酯和林可酰胺类	硫氰酸红霉素、盐酸林可霉素、吉他霉素、阿奇霉素	11290.5
11	脱水剂	甘露醇	10529.0
12	消炎止痛药	布洛芬	10211.7
13	抗凝血药	肝素钠、依诺肝素钠	7920.4
14	抗酸治溃疡药类	碳酸氢钠、重质碳酸镁	7618.1
15	维生素 A 类	维生素 A	7261.7
16	抗阿米巴药及抗滴虫药	甲硝唑	6641.1
17	氨基糖苷类	硫酸新霉素、硫酸链霉素、硫酸阿米卡星、硫酸庆大霉素	6206.1
18	磺胺类及增效剂	甲氧苄啶、磺胺甲噁唑	6164.9
19	喹诺酮类	盐酸环丙沙星、盐酸左氧氟沙星、左氧氟沙星、诺氟沙星	5772.9
20	抗病毒药	盐酸金刚烷胺、阿昔洛韦	5696.7

尽管我国原料药品种多达千种，但大多数品种产量很小，年产量超过 5000 吨的品种不足 30 种，因此以上这些大品种在原料药的生产中占很大的比重。由于制药工业的大气污染物主要是在生产原料药的过程中产生的，因此以上大品种生产过程的污染控制是本标准在制定过程中需要重点关注的问题之一。

3.1.1.4 主要生产工艺分类

按制药生产工艺可分为发酵类、提取类、化学合成类、制剂类、生物工程类和中药类。

(1) 发酵类

发酵类制药指通过微生物发酵的方法产生抗生素或其他活性成分，然后经过分离、纯化、精制等工序生产出药物的过程。发酵类药品主要包括：抗生素、维生素、氨基酸和其他类。我国抗生素类药物品种齐全，主要优势品种有青霉素、链霉素、四环素、氯霉素、土霉素等产品。我国还是世界上最大的维生素类产品的生产国与出口国，我国维生素 C、维生素 E、维生素 B₂、维生素 D₃ 等产品的生产技术及市场占有率均处于世界领先水平。

(2) 化学合成类

化学合成类制药指采用一系列化学反应生产药物活性成分的过程。其主要品种有合成抗菌药（如喹诺酮类、磺胺类等）、麻醉药、镇静催眠药（如巴比妥类、苯并氮杂卓类、氨基甲酸酯类等）、抗癫痫药等 16 个种类近千个品种。

(3) 提取类

提取类制药指运用物理、化学以及生物化学的方法，将生物体中起重要作用的各种基本物质（如氨基酸、多肽及蛋白质、酶、核酸、糖、脂等）经过提取、分离、纯化等手段制造药物的过程。我国天然药物资源丰富，从天然产物中寻找创新药物，适合现阶段国情。我国植物提取物产业已形成一定的规模，但在规模、影响力上还有所不足。

(4) 生物工程类

生物工程类制药指利用微生物、寄生虫、动物毒素、生物组织等，采用现代生物技术方法（主要是基因工程技术等）生产多肽和蛋白质类药物、疫苗等药品的过程，包括基因工程药物、基因工程疫苗、克隆工程制备药物等。我国生物制药产业主要以基因工程药物为主体，产业规模小，市场份额偏低，区域发展不平衡，低端药物产能过剩，高端药物产能不足，与发达国家相比还有较大的差距；但近年来我国生物制药产业增长速度快，上行空间较大，产业集聚初具规模。

(5) 中药类

中药制药指以药用植物和药用动物为主要原料，根据国家药典，生产中药饮片和中成药各种剂型产品的过程。我国的传统中药已逐步走上科学化、规范化的道路，能生产包括滴丸、气雾剂、注射剂在内的现代中药剂型 40 多种，品种 9000 余种。在中药材、中药饮片和中成药三大支柱产业中，中成药的发展势头比较好，成为我国国民经济中优势明显、发展迅速、市场前景广阔的朝阳产业。

(6) 制剂类

制剂类制药是指用药物活性成分和辅料通过混合、加工和配制，形成各种剂型药物的过程。制剂药物按剂型可分为固体制剂类，注射剂类和其他制剂类等。我国制剂企业的数量比例不足 16%，但是其工业总产值、实现利税均占制药工业的 30% 以上，是制药工业中集中度最高的子行业。但与国外相比，我国制剂品种仍偏少，附加值低，制剂技术相对落后。

3.1.2 国际医药行业概况

全球医药市场呈现美、欧、日三足鼎立的格局。2011 年全球药品市场规模

总计达 9555 亿美元，欧、美、日市场规模合计 7237 亿美元，占全球药品市场的 75.7%。

美国的医药产业极为发达，在全球市场中优势明显，其医药产品大约 37% 供给世界其他国家。美国的制药生产企业虽然只有 1000 多家，但 2012 年全球制药 50 强企业中，美国有 18 家，销售额达 2357.32 亿美元；在前 10 名中美国企业占 5 席。

欧洲是医药产业比较发达的地区，拥有诺华、葛兰素史克、默克、罗氏、拜尔、安万特、阿斯利康等著名跨国制药公司，在全球医药产业中有举足轻重的地位。就整个欧洲医药产业而言，最有特色的当属德国的植物药产业。

日本制药以研发带动产业升级，完善医药产业链，以资本运作为纽带进军市场。日本制药企业约为 1500 家左右，行业集中度高，利润高。日本制药研发投入比例高，其占销售收入比例达 17%~20%，远超过欧美发达国家的投入水平。2009 年，日本药品市场规模占世界药品市场的 11.1%。

印度的医药产业主要以仿制药为主，并发展迅速，2012~2014 年印度制药业平均增长速度在 14% 左右，印度生产了全球 20% 的仿制药，是世界第三大仿制药生产大国。目前印度境内拥有 FDA 认证的药厂共有 119 家，可向美国出口约 900 种获得 FDA 批准的药物和制药原料。

3.2 行业产排污情况及污染控制技术分析

3.2.1 主要原辅料及使用的挥发性物质

制药工业大气污染物主要来源于化学原料药的生产过程，而其前 20 大品种化学原料药产量占 24 大类化学原料药总产量的 80% 以上，因此查明前 20 大品种所涉及到的挥发性物质对确定制药工业涉及到的主要大气污染物有重要作用。根据现场和文献调研，编制组整理了我国主要化学原料药大品种涉及到的挥发性物质，如表 3.2。

表 3.2 主要化学原料药大品种使用的原辅料

序号	药物或中间体	典型品种	使用到的原辅料
1	维生素 C 类	维生素 C、维生素 C 钠、维生素 C 钙、维生素 C 颗粒、维生素 C 磷酸酯	溶剂：甲醇、乙醇、丙酮、三氯氧磷、乙二醇(冷媒) 酸碱：盐酸、浓硫酸
2	维生素 E 类	维生素 E、维生素 E 粉	原料或中间产物：甲基丁炔醇、芳樟醇、香叶基丙酮、橙花叔醇 溶剂：丙酮、甲醇、苯、甲苯 酸：硫酸
3	解热镇痛类	对乙酰氨基酚、阿司匹林、安乃近、氨基比林	原料或中间产物：双乙烯酮、乙酰基乙酰胺、苯酚、硝基苯 溶剂：乙醇、乙酸、乙酸乙酯、乙酸酐、甲酸、甲醇、甲苯、苯胺、甲酸甲酯、三乙胺、硫酸二甲酯、酚类、硝基苯类、氯苯类、三氯氧磷(催化剂) 酸碱：氨、硫酸

序号	药物或中间体	典型品种	使用到的原辅料
4	青霉素类、6APA	阿莫西林、氨苄西林、青霉素 G 盐、青霉素钾、普鲁卡因青霉素、青霉素 V 钾青霉素 G 钠	原料或中间产物：苯乙酸、特戊酰氯 溶剂：乙酸丁酯、丁醇、二氯甲烷、三乙胺、甲苯、甲醛(消毒) 酸碱：硫酸、氨、盐酸
5	头孢菌素类、7ACA	头孢曲松钠、头孢噻肟钠、头孢拉定、头孢氨苄、头孢呋辛钠、头孢哌酮钠、头孢唑林钠	原料或中间产物：特戊酰氯 溶剂：二氯甲烷、N,N-二甲基甲酰胺、乙酸、丙酮、乙酸乙酯、甲醇、三乙胺、乙酸丁酯、异丙醇、三氯甲烷、甲苯、环己烷、乙二醇、甲酸、四氢呋喃、酚类 酸碱：盐酸
6	四环类，氯霉素	土霉素、盐酸土霉素、多西环素、盐酸四环素、氯霉素	原料或中间产物：乙苯(原料)、二氯乙酸甲酯(中间产物) 溶剂：乙醇、甲醛、异丙醇、甲醇、二甲苯、三氯乙烯、氯苯类、乙醚(酰化剂) 酸碱：草酸或草酸与无机酸(对发酵液进行酸化处理)、氨水、硝酸、硫酸 其他：溴(溴化剂)、溴化氢(副产物)
7	氨基酸及蛋白质类	L-半胱氨酸、苯丙氨酸、亮氨酸、精氨酸、谷氨酰胺、胱氨酸、L-缬氨酸、盐酸赖氨酸、缬氨酸、甘氨酸、异亮氨酸、甲硫氨酸(蛋氨酸)	酸碱：盐酸、氨、硫酸
8	电解质平衡调节药	氯化钾、氯化钠	—
9	中枢神经兴奋	咖啡因	原料或中间产物：氯乙酸(原料)、氰化钠(辅料) 溶剂：乙醚(酰化剂)、甲酸、硫酸二甲酯、1,2-二氯乙烷、三氯乙烯
10	抗酸治溃疡	碳酸氢钠、替丁类	溶剂：甲苯、甲醛、二氯乙烷、硝基甲烷、乙腈
11	维生素 B 类	维生素 B ₁ 类、维生素 B ₂ 类、维生素 B ₆ 、烟酰胺、β-氨基丙酸、3-甲基吡啶	原料或中间产物：邻氯苯胺、盐酸乙脒(中间体) 溶剂：甲醇、甲酸甲酯(甲酰化剂)、二硫化碳、丁醇、乙腈、丙烯腈、丙烯醛、苯胺类 酸：盐酸
12	脱水剂类	甘露醇、山梨醇	溶剂：乙醇 酸：硫酸
13	其他消毒防腐	乙醇	—
14	消炎止痛药	布洛芬	原料或中间产物：异丁苯(原料)、4-异丁基苯乙酮(中间体) 溶剂：乙酰氯(乙酰化剂)
15	大环内酯和林可酰胺	阿奇霉素、红霉素、吉他霉素、盐酸林可霉素	溶剂：二氯甲烷

序号	药物或中间体	典型品种	使用到的原辅料
16	喹诺酮类	盐酸环丙沙星、诺氟沙星、盐酸左氧氟沙星、氧氟沙星、普卢利沙星	溶剂：乙醇、丙酮、N,N-二甲基乙酰胺、乙酸、三乙胺、二噁烷、四氯化碳、乙酸、二甲基亚砷、溴乙烷(乙基化剂)、乙酐(乙酰化剂)
17	维生素 A 类	维生素 A、维生素 A 粉	原料或中间产物： β -紫罗兰酮(原料)、 α -氯代乙酸甲酯(辅料) 溶剂：甲醇、喹啉、乙酰氯、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、乙腈 其他：溴化氢
18	抗阿米巴虫及滴虫	甲硝唑	溶剂：乙醛、环氧乙烷、乙腈、三氯甲烷、乙二胺
19	滋补营养药	木糖醇、牛磺酸、葡萄糖酸钙	溶剂：甲酸、乙酸、环氧乙烷
20	制剂辅助药	磷酸氢钙、聚乙二醇	溶剂：乙二醇、环氧乙烷
21	肝胆辅助用药	肌醇、肌苷、葡醛内酯	溶剂：乙酸
22	抗高血压及降血脂抗动脉硬化药	沙坦类、洛伐他汀	溶剂：甲苯、环己烷、甲醇、乙腈、二氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷
23	驱肠虫药	氯硝柳胺	溶剂：二甲苯、四氯化碳、氯苯
24	磺胺类及增效剂	甲氧苄啶	溶剂：甲醇、丙烯腈、四氯化碳、氯苯类、N,N-二甲基甲酰胺、硫酸二甲酯
25	生物药品	卡介菌多糖核酸	溶剂：酚类

3.2.2 行业主要生产工艺、产排污节点及污染特征

3.2.2.1 发酵类制药生产工艺及产污节点

发酵类药物的生产一般都需要经过菌种筛选、种子培养、微生物发酵、发酵液预处理和固液分离、提炼纯化、精制、干燥、包装等步骤。发酵产物提取分为从滤液中提取和菌体中提取两种不同工艺过程，提取的方法主要有溶剂萃取法、直接沉淀法和离子交换吸附法。最常用的是溶剂萃取法。

典型的生产工艺流程及产污节点如图 3.5：

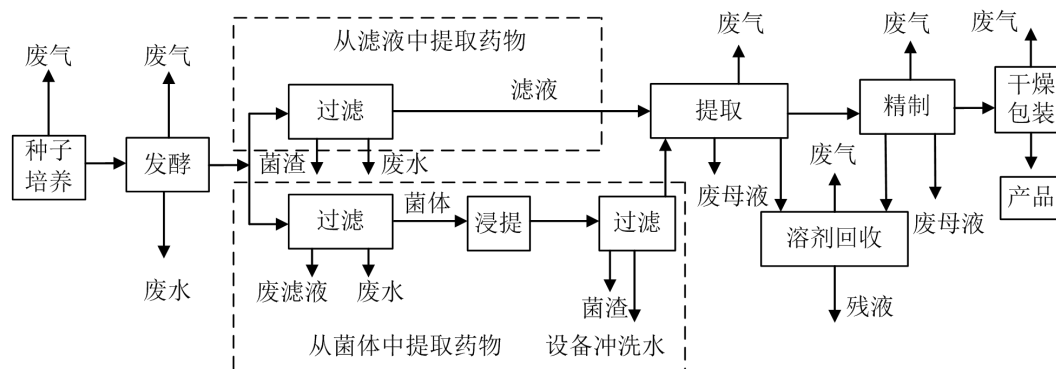


图 3.5 发酵类制药工艺流程及产污节点

发酵类药物生产过程产生的废气主要包括发酵尾气、含溶媒废气、含尘废气、酸碱废气及废水处理装置产生的恶臭气体。发酵尾气(包括发酵罐消毒灭菌排气)的主要成分为空气和二氧化碳,同时含有少量培养基物质以及发酵后期细菌开始产生抗生素时菌丝的气味。

分离提取精制等生产工序产生的有机溶媒废气(如甲苯、乙醇、甲醛、丙酮等),是主要的有机废气污染源。

3.2.2.2 化学合成类制药生产工艺及产污节点

化学合成类制药的生产工艺主要包括反应和药品纯化两个阶段。反应阶段包括合成、药物结构改造、脱保护基等过程,具体的化学反应类型包括酰化反应、裂解反应、硝基化反应和取代反应等。化学合成类制药的纯化过程包括分离、提取、精制和成型等。分离主要包括沉降、离心、过滤和膜分离技术;提取主要包括沉淀、吸附、萃取、超滤技术;精制包括离子交换、结晶、色谱分离和膜分离等技术;产品定型步骤主要包括浓缩、干燥、无菌过滤和成型等技术。其工艺流程及产污节点见图 3.6。

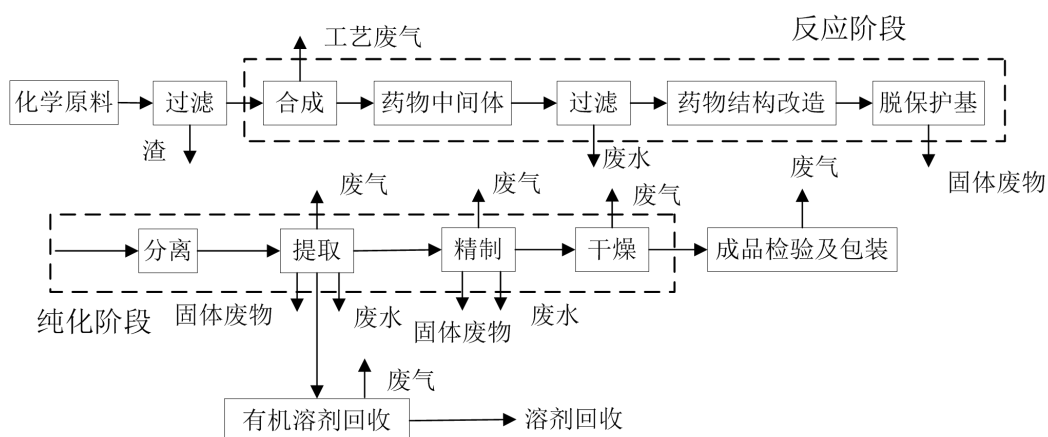


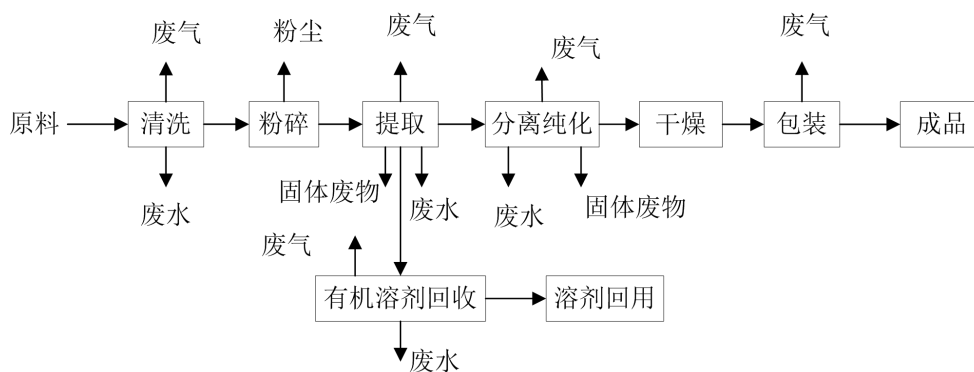
图 3.6 化学合成药物生产工艺流程及产污节点

化学合成类制药企业主要废气污染源包括:蒸馏、蒸发浓缩工段产生的有机不凝气;合成反应、分离提取过程产生的有机溶剂废气;使用盐酸、氨水调节 pH 值产生的酸碱废气;粉碎、干燥排放的粉尘;污水处理厂产生的恶臭气体。

化学合成工序主要大气污染物包括颗粒物、氯化氢和氨等无机物,以及化学合成使用的有机原料和有机溶剂,如苯、甲苯、氯苯、氯仿、丙酮、苯胺、二甲基亚砜、乙醇、甲醇、甲醛等。

3.2.2.3 提取类制药生产工艺及产污节点

提取类制药工艺大体可分为六个阶段:原料的选择和预处理、原料的粉碎、提取、分离纯化、干燥及包装、成品。其生产工艺及污染物排放节点见图 3.7。



注：提取过程可为：酸解、碱解、盐解、酶解及有机溶剂提取等；精制过程可为：盐析法、有机溶剂分级沉淀法、等电点沉淀法、膜分离法、层析法、凝胶过滤法、离子交换法、结晶等几种工艺的组合

图 3.7 提取类制药产污节点

提取类生产过程中的大气污染物主要来自清洗、粉碎、干燥和包装时产生的粉尘；在提取工段中常用的溶剂包括水、稀盐、稀碱、稀酸、有机溶剂（如乙醇、丙酮、三氯甲烷、三氯乙酸、乙酸乙酯、草酸、乙酸等），在提取、沉淀、结晶过程中均会涉及到有机溶剂的挥发，在酸解、碱解、等电点沉淀、pH 调解等过程中还会涉及到酸碱废气的挥发。

3.2.2.4 生物工程制药生产工艺及产污节点

生物工程类制药的生产涉及 DNA 重组技术的产业化和应用，不同的基因工程药物的生产工艺又有所不同。

生物工程类药物的一般工艺流程及排污节点见图 3.8 所示。

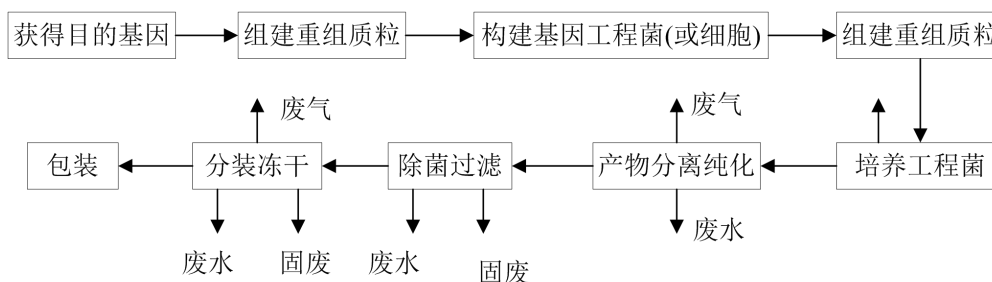


图 3.8 生物工程类制药工艺流程及产污节点

生物工程类生产工艺废气主要来自溶剂的使用，包括甲苯、乙醇、丙醇、丙酮、甲醛和乙腈等，主要产污点为瓶子洗涤、溶剂提取、多肽合成仪等的排风以及实验室的排气、制剂过程中的药尘等。发酵过程中也会产生少量细胞呼吸气，主要成分是 CO_2 和 N_2 。

3.2.2.5 中药类制药生产工艺及产污节点

中药分为中药材、中药饮片和中成药。

中药饮片的生产通常称为中药炮制，生产过程排放的废气主要是切制产生的药物粉尘和炮制产生的药烟。

中成药生产采用的主要工艺有清理与洗涤、浸泡、煮炼或熬制、漂洗等。中药材进行炮制（前处理）后，经提取、浓缩，最后根据产品的类型制成片剂、丸剂、胶囊、膏剂、糖浆剂等，其主要工序如图 3.9。



图 3.9 中成药生产工艺流程

中成药生产废气主要为药材粉碎等工序产生的药物粉尘以及制药过程中使用的部分 VOCs 的挥发，如乙醇等。

3.2.2.6 制剂类生产工艺及产污节点

(1) 固体制剂

固体制剂类药品按照剂型分为片剂、胶囊剂、颗粒剂等。片剂的生产工艺流程见图 3.10。其生产主要产生粉尘污染。

(2) 注射剂类

注射剂主要有溶液型注射剂和无菌粉末注射剂。溶液型注射剂所用的溶剂主要有注射用水、注射用油，以及乙醇、甘油等其他注射用剂。其中，水相注射剂应用最广泛、生产量最大。无菌粉末注射剂分为无菌分装粉针剂和冻干粉针剂。

注射剂类生产过程中废气污染源主要为无菌分装粉针剂生产过程中粉针分装工序产生的粉尘。

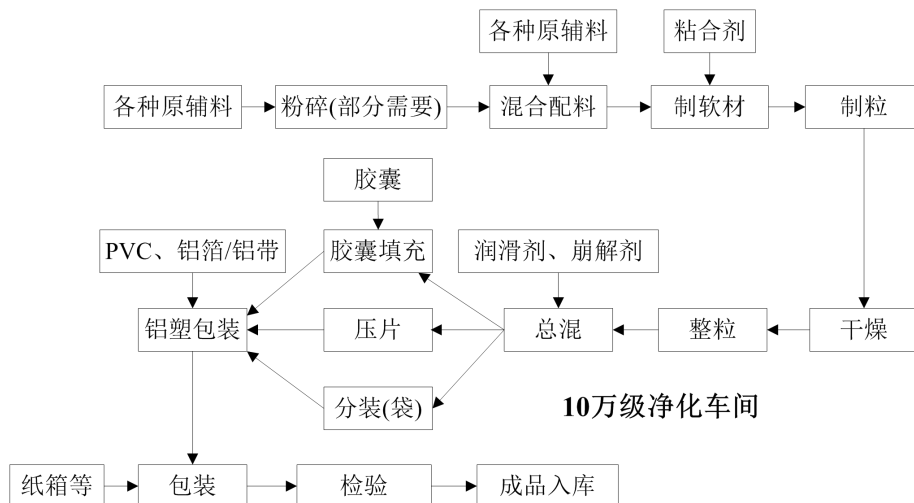


图 3.10 制剂类生产工艺流程图示意图

3.2.2.7 制药工业主要污染物及其环境影响分析

制药工业生产过程除了可能产生颗粒物、二氧化硫、氮氧化物等常规污染物

外,还可能产生种类繁多的特征污染物。为了尽量全面覆盖我国制药工业的主要污染物,本标准一方面参考国内外相关控制标准和要求(详见4.1和4.2),另一方面结合我国产量较大的化学原料药的生产工艺(详见3.2),从中筛选出我国制药工业特征污染物。

(1) 颗粒物

颗粒物是重要大气污染物,尤其是PM_{2.5}近年来造成了严重的空气污染问题。制药企业的颗粒物主要源于物料的干燥、粉碎、筛分、总混、包装等过程。制药工业产生的颗粒物成分复杂,可能会对人体或环境带来较大的潜在危害,如β-内酰胺类抗生素、避孕药、激素类药、抗肿瘤药等药尘,因此对其排放应严格要求。

(2) 二氧化硫

二氧化硫(SO₂):常规大气污染物之一,在某些使用硫酸或亚硫酸的制药工艺废气中也可能出现。二氧化硫可引起严重大气污染,对人体健康亦可造成危害,对眼及呼吸道粘膜有强烈的刺激作用,大量吸入可引起肺水肿、喉水肿、声带痉挛而致窒息。

(3) 氮氧化物

氮氧化物(NO_x)种类很多,主要是NO和NO₂,是常规大气污染物之一,在某些使用硝酸或亚硝酸的制药工艺废气中也可能出现。氮氧化物可引起严重大气污染,对人体健康亦可造成危害,NO₂主要损害深部呼吸道,NO可与血红蛋白结合引起高铁血红蛋白血症。

(4) 特征无机污染物

氰化氢:氰化氢为无机剧毒物,具有苦杏仁味的气体,极易扩散,易溶于水而生产氢氰酸。氰化氢可抑制呼吸酶,造成细胞内窒息,短时间内吸入高浓度氰化氢气体,可立即呼吸停止而死亡。部分制药过程中,需要使用氰化氢,故需对其进行严格控制。

氯气:黄绿色气体,具有强烈的刺激性气味和腐蚀性,大量吸入导致咳嗽、呼吸困难并刺激眼睛,严重时可窒息致死。直接接触液态氯可导致灼伤皮肤及眼睛。氯气广泛应用于制药行业制取氯代有机化合物,故需对其从严要求。

氨:无色气体,具有刺激性气味和腐蚀性,极易溶于水。制药企业生产过程中常用到浓氨水、液氨等物质。此外,氨也是大气中唯一的碱性气体,可与大气中的SO₂、NO_x反应生成二次颗粒物(主要为PM_{2.5}),因而需要对其进行控制。

氯化氢:常温下为无色液体,具有强烈的刺激性气味和腐蚀性。制药过程中,氯化氢主要用作酸化剂、pH调节剂、辅助浸出剂。由于生物制药行业企业中氯化氢使用量比较大,需对其从严要求。

(5) 特征 VOCs

VOCs对环境气候和人体健康具有重要的影响作用,VOCs可通过呼吸道和皮肤进入人体,造成人体器官暂时性和永久性病变,部分物质甚至可以直接致癌。此外VOCs还是大气中生成二次污染物的重要前体物质,可生成臭氧、光化学烟雾等二次污染物。

本次标准制定中根据物质的致癌性、毒性(PC-TWA)、最大反应活性(MIR)以及在制药行业应用的广泛性综合筛选出需要重点控制的特征VOCs(详见6.4),其中三氯乙烯、苯、甲醛为强致癌物质,光气、丙烯醛、硫酸二甲酯为高毒性物

质，甲苯、二甲苯、甲醛、二甲基亚砷、四氢呋喃为光化学活性物质，此外甲醇和二氯甲烷等在制药工业中应用量大面广，也是典型的特征有机污染物。

3.3 行业排污现状

3.3.1 资料和数据来源

编制组通过发放大气污染物排放调查表，重点调查制药企业近年来产品产量、有机溶剂种类及消耗量、废气排放量数据，并对内蒙古、黑龙江、河北、山东、江苏、湖北、上海、浙江、广东等地的制药企业进行了现场调研，为了取得真实的排放数据，编制组还对部分调研企业进行了现场实测。截至目前编制组已获取了 72 家企业的污染排放资料。

3.3.2 行业排污水平分析

根据 72 家调研企业提供的制药废气排放情况的资料，对有组织废气污染物排放情况进行了汇总，详见表 3.3。

这 72 家企业的监测数据都是在污染物治理设施运行条件相对较好的状况下取得的。从监测数据可以看出，虽然企业进行了不少特征 VOCs 的监测，但是监测项目仍主要集中在非甲烷总烃、甲醇、甲苯等已经有相关排放标准控制的监测项目，对于二氯乙烷、二氯甲烷、三氯甲烷和四氢呋喃等特征污染物只有少数企业进行了监测。

表 3.3 调研的制药企业有组织废气排放情况汇总表

污染物	实测样本数	排放浓度(mg/m ³)				排放速率(kg/h)		
		最小值	最大值	算数平均值	几何平均值	最小值	最大值	平均值
颗粒物	36	0.17	82.4	17.96	8.816	0.00075	0.231	0.0538
氯化氢	21	0.05	63.8	6.14	2.891	0.000168	0.0808	0.0169
氨	13	0.1	5.19	1.17	0.624	0.0006	0.0224	0.0135
硫酸雾	3	0.0983	16.8	6.25	5.026	0.00221	0.00544	0.00383
苯	8	0.002	201	14.69	0.816	0.02	0.02	0.185
甲醇	26	0.004	518	87.25	10.084	0.0006	1.28	0.1933
甲醛	2	0.238	0.66	0.46	0.457	0.00116	0.00304	0.00186
二氯甲烷	17	0.006	182	56.65	6.484	0.00006	0.692	0.083
三氯甲烷	6	0.198	400	70.58	8.320	—	—	—
二氯乙烷	1	—	—	0.149	—	0.00188	0.00192	0.0019
乙腈	9	0.13	1.87	2.45	0.707	0.00028	0.0144	0.00528
非甲烷总烃	32	0.16	1240	58.19	20.905	0.000135	0.797	0.159
臭气浓度 ^a	19	10	7328	1015.88	711.677	—	—	—
Cl ₂	1	—	—	0.01	—	0.00141	0.0526	0.02884
DMF	7	0.007	0.72	0.134	0.063	0.000159	0.00396	0.0017
H ₂ S	7	0.003	2.109	0.2260	0.029	0.00008	0.0179	0.004678
HBr	2	0.475	3.87	1.23	0.780	—	—	0.00091
THF	12	0.023	263	38.13	15.386	0.0374	0.122	0.056
VOC	1	—	—	8.2	—	—	—	0.0006
苯乙烯	2	—	—	0.07	0.070	—	—	—
吡啶	2	—	—	0.20	0.198	0.00194	0.00199	0.001965
丙腈	1	—	—	32.5	—	—	—	—
丙酮	15	0.003	979	71.95	15.974	0.00006	0.079	0.0282

污染物	实测样本数	排放浓度(mg/m ³)				排放速率(kg/h)		
		最小值	最大值	算数平均值	几何平均值	最小值	最大值	平均值
丁醇	2	—	—	11.45	10.886	—	—	—
二噁英	3	0.0015	0.302	0.096	0.027	—	—	—
二甲苯	7	0.007	26.5	4.27	0.192	0.0019	0.00122	0.00156
二乙胺	1	—	—	0.14	—	—	—	0.03
环己烷	6	0.237	146.6	19.81	5.299	0.0142	0.396	0.115
甲苯	20	0.0015	25.5	13.70	2.625	0.0000075	0.0811	0.020991
甲酸	2	0.305	313	78.48	6.893	0.00063	0.00153	0.00108
甲烷	3	1.2	6.39	2.30	2.184	—	—	—
氯乙烯	1	0.00102	0.00424	0.00263	—	—	—	—
三乙胺	1	—	—	0.151	—	—	—	—
五氯化磷	1	4.3	33.33	13.35	—	—	—	—
乙苯	1	—	—	0.07	—	—	—	—
乙醇	13	1.06	813	105.13	26.478	0.00219	0.463	0.1346
乙酸	5	0.302	1.83	0.96	0.682	0.0908	0.12	0.1054
乙酸丁酯	2	—	—	18.5	1.677	—	—	—
乙酸乙酯	20	0.002	244.5	46.64	12.902	0.00077	1.08	0.3039
异丙醇	10	0.149	217	29.58	8.734	0.00073	0.0475	0.019
正丁醇	2	0.091	9.15	0.72	0.349	—	—	—
正己烷	2	0.231	15	3.86	0.915	—	—	—

注：a 臭气浓度无量纲

3.3.3 行业排放因子

不同的药品产品不同，生产工艺不同，所用的溶剂不同，造成 VOCs 的排放因子也存在很大的差异。在本次标准编制过程中，编制组对原料药生产中的几种大宗原料药的排放因子进行了调研和测算，结果如下：

维生素 C：27.60 kg/t 产品	维生素 E：4.52 kg/t 产品
咖啡因：372.00 kg/t 产品	青霉素：595.12 kg/t 产品
头孢类：21.54 kg/t 产品	

以上大宗化学原料药的 VOCs 排放因子在 27~600 kg/t 产品之间。

由于排放因子的实测较为困难，加之收集到企业具体数据较少，其他化学原料药的排放因子尚未计算。

3.4 污染防治技术分析

制药行业涉及大气污染排放的生产工艺种类多，排放节点多，无组织排放占比大，因此其大气污染控制技术不仅仅包括末端治理技术，还必须包括清洁生产技术。

3.4.1 行业清洁生产技术

从清洁生产的角度，通过原料替代，原料储运、投加方式的改进及先进的反应、分离工艺设备的采用，工艺过程中过滤、离心分离、萃取及干燥等排气的高效物料回收等措施，可有效减少包括颗粒物、酸碱及 VOCs 等向大气的排放。

制药工业排气的有效收集也是大气污染控制中非常重要的环节。气体的收集方式和捕集率对有效控制大气污染排放及末端治理工程的技术经济性影响很大。制药企业应针对生产过程中废气污染源和废气组分性质的差异，进行分类、分质的收集并处理及尽可能回收物料以实现达标排放。

气体收集应包括对 VOCs 贮运过程产生的废气、反应釜的工艺废气、固液分离过程的废气、干燥过程的废气、废水处理站废气、固废堆场废气的收集。

3.4.2 行业污染末端处理技术

目前制药企业的末端治理主要以氧化分解法为主的蓄热式热力氧化、蓄热式催化氧化、低温等离子、光催化氧化等，以及吸附、吸收、冷凝、膜分离等物化方法和生物洗涤器、生物过滤池、生物滴滤塔等的生物法。

目前我国制药企业的大气污染控制工作总体处于起步阶段，相关基础比较薄弱，根据调研了解，我国制药企业的废气治理情况大致如下：

(1) 颗粒物的治理技术

颗粒物包括制药生产过程中粉碎、筛分、过滤、总混、干燥及包装等工艺产生的颗粒物以及后续废气焚烧处理可能产生的颗粒物。此类颗粒物常见的治理方法为旋风除尘器（干法）、袋式除尘器（过滤）、水膜除尘器（湿法）和水喷淋除尘（湿法）等。其中，旋风除尘一般可捕集 5~15 μm 以上的颗粒物，除尘效率可达 80% 以上；但对于微粒小于 5 μm 的去除效率不高，一般用于初级的粗除尘过程。袋式除尘可去除粒径 0.1 μm 以上的粒尘，除尘率高，除尘效率达 99%，在制药生产废气除尘过程应用也较普通，可用于后续的精除尘过程。湿式除尘可有效地去除粒径为 0.1~20 μm 的液态或固态颗粒，同时也能脱除部分气态污染物，

但需注意设备、管道腐蚀及处理后污水、污泥问题。

(2) 无机污染物的治理技术

对于制药企业排放的废气，常见的无机污染物有氯化氢、二氧化硫、氮氧化物、氯气和氨气等。这一类废气的主要处理方法有吸收法、吸附法等，其中最常用的是吸收法。如通过碱液吸收酸性废气，酸液吸收碱性废气，或者直接用水吸收。另外，也有部分企业的无机废气通过吸收后再接入废气集中处理系统。表 3.4 列举了各种 HCl 废气治理方法概况。

表 3.4 各种氯化氢废气治理方法概况

方法	简介	适用范围	效率
吸附法	用 SDG-I 型吸附剂	中低浓度，大、中、小气量	93%~99%
吸收法	用吸收塔处理 HCl，用水进行吸收	低浓度，各种气量	>95%
冷凝法	以石墨冷凝器进行处理，回收 HCl	高浓度废气	>90%
降膜法	以水为吸收剂，用降膜式吸收器	高浓度废气	>99%

(3) 发酵尾气

发酵尾气是指发酵过程产生的 CO₂、水蒸气和部分发酵代谢产物。制药企业一般采用旋风分离器和喷淋吸收塔治理技术。

某企业将青霉素发酵废气经过旋风分离器后，再通过冷水喷淋装置，能消除异味，并通过 25m 高的排气筒排放。

(4) 有机废气治理技术

对于有机废气的处理技术大致可以分为回收技术和销毁技术两类，如图 3.11。回收技术是通过物理的方法，改变温度、压力或采用选择性吸附剂和选择性渗透膜等方式来富集分离有机污染物的方法。销毁技术是通过化学或生化反应，用热、光、催化剂或微生物等将有机化合物转变为二氧化碳和水等无毒无害无机小分子化合物的方法，主要包括高温焚烧、催化燃烧、生物氧化、低温等离子破坏和光催化技术等。常见有机废气治理技术适用范围如表 3.5。

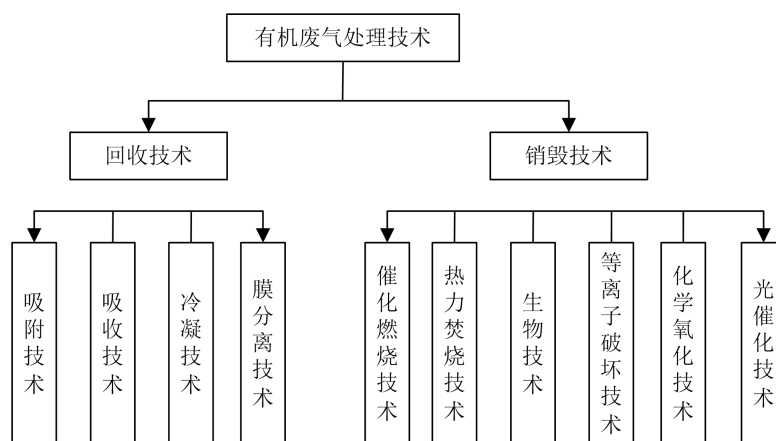


图 3.11 常见的有机废气处理技术

表 3.5 常见的 VOCs 治理技术适用条件

处理方法	浓度 (mg/Nm ³)	排气量 (Nm ³ /h)	温度 (°C)
吸附回收技术	100~1.5×10 ⁴	<6×10 ⁴	<45
预热式蓄热式催化燃烧技术	3000~1/4 LEL	<4×10 ⁴	<500
蓄热式蓄热式催化燃烧技术	1000~1/4 LEL	<4×10 ⁴	<500
预热式热力焚烧技术	3000~1/4 LEL	<4×10 ⁴	>700
蓄热式热力焚烧技术	1000~1/4 LEL	<4×10 ⁴	>700
吸附浓缩技术	<1500	10 ⁴ ~1.2×10 ⁵	<45
生物处理技术	<1000	<1.2×10 ⁵	<45
冷凝回收技术	10 ⁴ ~10 ⁵	<10 ⁴	<150
等离子体技术	<500	<3×10 ⁴	<80

注：LEL 为 Lower Explosion Limited，爆炸下限。

①吸附技术

吸附法是利用各种固体吸附剂（如活性炭、活性炭纤维、分子筛等）对排放废气中的污染物进行吸附净化的方法。吸附法设备简单、适用范围广、净化效率高，是一种传统的废气治理技术。与此同时，吸附法也存在处理设备庞大，流程复杂，吸附饱和后需要解析再生等问题。

吸附设备主要有固定床、移动床、流化床等，目前我国主要采用的是固定床吸附技术，吸附剂通常为颗粒活性炭和活性炭纤维。一般吸附处理技术应用在 VOCs 浓度介于 500 mg/m³~10000mg/m³ 之间，而实际 VOCs 浓度小于 4000 mg/m³ 时，VOCs 回收难度加大，处理成本增高。

吸附浓缩-蓄热式催化燃烧技术是将吸附和催化燃烧相结合的一种集成技术，它可将大风量、低浓度的有机废气经过吸附/脱附过程转换成小风量、高浓度的有机废气，然后在经过催化燃烧净化。该方法特别适用于大风量、低浓度或者浓度不稳定的废气治理，通常适用于浓度范围低于 1500 mg/m³。

②焚烧和蓄热式催化燃烧技术

在有机废气治理中，热力焚烧只是在一些特殊情况下被采用，特别是针对高浓度有机废气且不考虑废气回收利用；但是当废气中含有能够引起催化剂中毒的化合物时（如含硫、卤素有机物等），不宜采用催化燃烧。

当废气中有机物浓度较低时，采用直接燃烧的方法能耗较大。为了提高热利用效率，降低设备的运行费用，近年来发展了蓄热式热力焚烧技术。蓄热系统是使用具有高热容量的陶瓷蓄热体，采用直接热交换的方式将燃烧尾气中的热量蓄积在蓄热体中，高温蓄热体直接加热待处理废气，换热效率可达到 90%以上，远高于传统间接换热器的换热效率。

借鉴蓄热式热力焚烧，通过蓄热式催化燃烧技术可大大降低设备能耗，可应用于较低浓度 VOCs（一般在 500 mg/m³~3000 mg/m³ 之间）的净化，较传统热力焚烧或催化燃烧适用浓度（2000 mg/m³~10000 mg/m³）有大幅降低。

另外，在有机废气燃烧过程中特别要注意二次污染，含氯有机废气在焚烧处理过程中容易产生二噁英的二次污染问题。另外，不完全燃烧过程中也会产生一些有毒有害物质。

③生物技术

废气生物净化技术具有处理成本低，无二次污染的特点，尤其适用于低浓度、

大气量且易生物降解的气体。其本质是利用附着在反应器内填料上的微生物，在新陈代谢过程中将废气中污染物转化为简单的无机物和微生物细胞质的过程。VOCs 则被分解为二氧化碳、水等无机物。在制药废气处理中多用于污水处理站的废气处理。一般认为生物处理应用于 VOCs 浓度介于 $500 \text{ mg/m}^3 \sim 2000 \text{ mg/m}^3$ 之间的有机废气，实际适用浓度偏低。另外，生物处理技术对 VOCs 物质具有一定的选择性，一般不适用于难降解的卤代烃和烷烃处理。

④ 冷凝技术

冷凝技术是利用物质饱和蒸气压的变化，降低系统温度或提高系统压力，使处理蒸汽状态的污染物从废气中冷凝分离出来的方法。冷凝法适用于高浓度有机溶剂蒸汽的净化（VOCs 浓度大于 10000 mg/m^3 ），经过冷凝后尾气仍然有一定浓度的有机物，一般仍需进行二次处理才能达标排放。另外，冷凝法对 VOCs 的物质也有一定的要求，其不适用于处理低沸点的有机物，如烷烃、烯烃等，多用于卤代烃、醚、酸的处理。此外，在一些特殊的情况下需要深度冷凝，如回收二氯甲烷采用液氮制冷剂，高效回收二氯甲烷。

⑤ 吸收技术

吸收法是采用低挥发或不挥发液体为吸收剂，利用废气中各组分在吸收剂中溶解度或化学反应特性的差异，使废气中有害组分被吸收剂吸收，从而达到净化的目的。在有机废气处理中，利用废气的有机化合物能与大部分油类物质互溶的特点，常用高沸点、低蒸气压的油类等有机溶剂作为吸收剂。

吸收过程按其机理分为物理吸收和化学吸收。有机废气的吸收通常为物理吸收，根据有机物相似相溶的原理，采用沸点较高、蒸汽压较低的柴油、煤油作为溶剂，使有机废气从气相转移到液相中，然后对吸收液进行解吸处理，回收其中有机化合物，同时使溶剂得以再生。对于一些水溶性较好的化合物，也可用水作为吸收剂，吸收液进行精馏以回收有机溶剂。一般情况下吸收技术用于处理 VOCs 浓度低于 500 mg/m^3 的低浓度有机废气。

⑥ 等离子体技术

等离子体是通过外加电场作用下，瞬间产生大量携能粒子，轰击废气中的污染物分子，使其转变为简单小分子物质。相比其他处理技术，低温等离子具有以下优势：处理装置阻力小，系统的动力消耗非常低；装置简单，反应器为模块式结构，容易安装；不需要预热时间，可即时开启与关闭；所占空间较小。

等离子体一般适用于较低浓度的 VOCs 废气处理（浓度低于 500 mg/m^3 ）。在制药企业废气治理中，低温等离子体常联合催化技术，以提高污染物净化效率。

⑦ 光催化技术

光催化氧化技术主要利用光催化剂（如二氧化钛）的光催化性，氧化吸附在催化剂表面的 VOCs。利用特定波长的光（通常为紫外光）照射光催化剂，激发出“电子-空穴”对，与水氧化发生反应，产生具有极强氧化能力的自由基活性物质，将吸附在催化剂表面上的有机物氧化为低分子的无毒无害物质。目前光催化氧化技术主要用于制药行业污水处理等浓度较低的恶臭废气净化处理。

⑧ 膜分离技术

膜分离是利用天然或人工合成的膜材料分离污染物的过程，其基本的工艺如图 3.12 所示。有机废气首先进行压缩冷凝，冷凝下来的有机物进行回收，余下的进入膜分离单元后分为两股，一股返回压缩机重新进行处理，一股处理后排放。

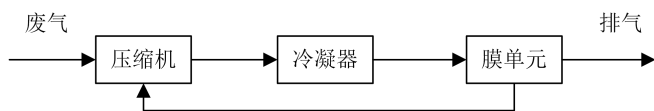


图 3.12 膜分离技术流程图示意图

在有机废气处理技术的选择中，VOCs 的进口浓度可以作为技术初步筛选的一个重要依据。对于高浓度有回收价值气体，可考虑采用先冷凝回收利用（有机气体沸点越高越适宜），冷凝处理后的废气再进行末端处理，对于一些中高浓度的有机废气，若无回收价值，也可采用催化燃烧、热力焚烧等技术进行处理；对于低浓度有机废气，可采用生物处理或等离子体技术进行处理。当然，除了浓度之外，还需考虑气体流量、成分、温度、湿度、颗粒物含量等因素来筛选和设计处理工艺。

多数情况下，采用一种技术治理有机废气往往难以达到净化的要求，而且也不经济，对此可采用两种或多种工艺联合、多级处理的技术，典型的组合技术有等离子+生物滴滤组合、低温等离子+高级氧化组合、氧化燃烧+喷淋组合等。

（5）无组织废气

目前大多数现代大型制药生产设备均为密闭设备，操作过程为密闭式操作，产品、有机溶剂从生产设备到储存区均为密闭的管道输送，而传统的小型制药生产装置往往未采用密闭设备，溶剂、物料也没有采用管道运输，人工投料、放料、取样的生产装置还相当普遍。因此，制药生产过程中废气的无组织排放主要来源于设备、管道的跑冒滴漏，非密封设备的挥发，以及物料装卸等造成的物料无组织挥发。

如前所述，通过清洁生产途径，可大大减少 VOCs 的储运、加料环节的无组织排放。通过 LDAR 可进一步有效控制生产过程中设备泄漏的无组织排放。通过离心、干燥设备的改进及冷凝回收工艺和设备的调整，可大大减少气体污染物的发生负荷。以上过程的实施，有利于生产企业减少单位产品物耗，从而提高经济效益。

对于其他无组织排放，首先应考虑加强设备密封，减少无组织排放源强，其次应采取围挡、遮蔽和局部通风等手段，变无组织排放为有组织排放，并利用处理装置净化后再排放。

4 国内外相关标准限值调研

4.1 国内相关标准

目前我国制药工业企业的大气污染物排放执行《大气污染物综合排放标准》（GB16297-1996）和《恶臭污染物排放标准》（GB14554-93）的有关规定。由于这两项标准的制定时间较早，制药工业企业的生产工艺技术、污染物治理技术和环境管理水平都发生了较大的变化，这两项排放标准已经不能适应我国制药行业污染物排放管理的实际需要。

近年来，为了适应制药工业污染物排放管理的需要，上海、浙江、河北、天津等地针对制药或包括制药在内的化工行业制定了地方污染物排放标准，主要

有：上海市《生物制药行业污染物排放标准》（DB31/373-2010）（以下简称上海生物地标）、浙江省《生物制药工业污染物排放标准》（DB33/923-2014）（以下简称浙江生物地标）、浙江省《化学合成类制药工业大气污染物排放标准》（DB33-2015-2016）（以下简称浙江化合地标）、河北省《青霉素类制药挥发性有机物和恶臭特征污染物排放标准》（DB13/2208-2015）（以下简称河北青霉素地标）、天津市地方标准《工业企业挥发性有机物排放控制标准（DB12/ 524-2014）》（以下简称天津 VOCs 地标）、河北省《工业企业挥发性有机物排放控制标准》（DB13/2322-2016）（以下简称河北工业地标），以上标准的控制污染物项目和排放限值详见表 4.1。

表 4.1 国内有关制药标准对污染物最高允许排放浓度限值比较

单位：(mg/m³)

污染物项目	上海生物地标	浙江生物地标	浙江化合地标		河北青霉素地标	河北工业地标	天津 VOCs 地标
			排放限值	特别限值			
颗粒物	20	10	15	10	—	—	—
氯化氢	30	10	10	5	—	—	—
氨	—	—	10	5	—	—	—
苯	10	10	1.0	1.0	—	—	—
甲苯	32	32	—	—	—	—	—
二甲苯	50	50	—	—	—	—	—
苯系物	—	—	30	20	—	—	—
氯苯类	50	50	—	—	—	—	—
苯酚	80	80	—	—	—	—	—
酚类化合物	—	80	—	—	—	—	—
甲醇	100	80	20	10	—	20	—
甲醛	20	20	1.0	1.0	—	—	—
二氯甲烷	—	20	40	20	—	—	—
三氯甲烷	—	—	20	20	—	—	—
乙酸乙酯	—	—	40	20	—	—	—
乙酸丁酯	—	—	—	—	200	—	—
正丁醇	—	—	—	—	100	—	—
丙酮	—	—	40	20	60	60	—
乙腈	—	—	20	—	—	—	—
非甲烷总烃	80	80	—	60	—	60	—
VOCs（或 TVOC）	—	—	150	100	—	—	40
臭气浓度	—	800 (500)	800	500	2000	—	—
其他物质	A 类	—	—	2.0	2.0	—	—
	B 类	—	—	20	20	—	—
二噁英类	—	—	—	0.1	—	—	—

说明：A 类：苯、苯基氯、丙烯酰胺、1,3-丁二烯、氯乙烯、三氯乙醛、环氧氯丙烷、环氧乙烷、甲醛、氯甲基醚、丙烯醛、1,2,3-三氯丙烷、三氯乙烯、双氯甲醚、四氯乙烯、苯酚、2-硝基甲苯、2-甲基苯胺；

B 类：苯乙烯、对二氯苯、二噁烷、1,3-二氯丙醇、二氯甲烷、呋喃、环氧丙烷、对二甲苯、四氢呋喃、二甲基亚砷、三氯甲烷、乙醛、四氯化碳、硝基甲烷、乙酸乙烯酯、丙烯酸乙酯、邻苯二酚、间二甲苯、乙苯、乙酸丙酯、甲基异丁酮、二甲胺、甲苯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸、丁醛、邻二甲苯、N,N-二甲基乙酰胺、乙醚、三甲胺、丙烯腈、对氯苯胺、氯丁二烯、三氯乙酸、1,2-二氯乙烷、硝基苯、乙二醇、五氯苯酚、丙烯酸甲酯、正丙醚、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯。

4.2 国外相关标准

4.2.1 美国

美国 1998 年颁布了《医药生产有害空气污染物排放国家标准》(以下简称美国制药标准),该标准对医药生产全过程可能出现的排放环节均提出了控制要求,覆盖了储罐、生产工艺排放、设备泄漏、废水处理设施的散发等环节,详见表 4.2。

美国 EPA 原计划在 2011 年对美国制药标准进行修订,但经过研究认为,十多年来美国医药行业在生产工艺和污染控制技术方面没有出现重大技术进步,因此未对 98 版的美国制药标准进行修改。

美国制药标准附录中列举了 77 种可能污染大气的有害物质 (HAPs),其中有 74 种物质属于美国 HAPs 规定的 189 种之中,只有乙二醇二甲醚、乙二醇和乙二醇甲醚乙酸酯这 3 种制药工业的特征物质不属于 HAPs 名单中的物质。详见表 4.3。

表 4.2 美国制药标准大气污染控制要求

排放节点	新建源或现有源	应用范围		主要控制要求
		应用对象	范围界定	
工艺单元排气	新建源	所有工艺单元	污染排放小于 180 kg HAP/年	98%净化效率,或 20ppmTOC 排放限值和 20ppm 卤化氢或卤素气体排放限值
	现有源	所有工艺单元	污染排放量小于 900kg HAP/年	93%净化效率,或排放量小于 900kg HAP/年,或 20ppmTOC 排放限值及 20ppm 卤化氢或卤素气体排放限值(如果存在未接到净化装置的排气,工艺线仍必须达到 93%的总净化效率);工艺中的每股排气需在排放总量控制的基础上实现 98%的净化效率或者满足 TOC 20ppm,卤化氢或卤素气体 20ppm 的排放限值
储罐	现有或新建	设计容量大于 38m ³ 小于 75m ³	蒸气压大于等于 13.1kPa 的液体	90%的净化率或满足 TOC 20ppm,卤化氢或卤素气体 20ppm 的排放限值
		大于 75m ³	蒸气压大于等于 13.1kPa 的液体	95%的净化率或满足 TOC 20ppm,卤化氢或卤素气体 20ppm 的排放限值
废水设施	收集系统	—	—	加盖
设备泄漏	现有和新建	生产工艺单元中与 HAP 接触的所有管件和设备	—	泄漏检测和修复程序(LDAR)

表 4.3 美国制药标准中列举的特征污染物

序号	中文名	CAS 号	序号	中文名	CAS 号
1	乙醛	75-07-0	40	六氯丁二烯	87-68-3
2	乙腈	75-05-8	41	六氯乙烷	67-72-1
3	乙酰苯	98-86-2	42	正己烷	110-54-3
4	丙烯醛	107-02-8	43	异佛尔酮	78-59-1
5	丙烯腈	107-13-1	44	甲醇	67-56-1
6	氯丙烯	107-05-1	45	一溴甲烷	74-83-9
7	苯	71-43-2	46	一氯甲烷	74-87-3
8	氯化苧	100-44-7	47	2-丁酮	78-93-3
9	联苯	92-52-4	48	4-甲基-2-戊酮	108-10-1
10	三溴甲烷	75-25-2	49	甲基丙烯酸甲酯	80-62-6
11	1,3-丁二烯	106-99-0	50	甲基叔丁基醚	1634-04-4
12	二硫化碳	75-15-0	51	二氯甲烷	75-09-2
13	四氯化碳	56-23-5	52	萘	91-20-3
14	氯苯	108-90-7	53	硝基苯	98-95-3
15	三氯甲烷	67-66-3	54	2-硝基丙烷	79-46-9
16	氯丁二烯	126-99-8	55	光气	75-44-5
17	异丙苯	98-82-8	56	丙醛	123-38-6
18	1,4-二氯苯	106-46-7	57	1,2-二氯丙烷	78-87-5
19	1,2-二氯乙烷	107-06-2	58	环氧丙烷	75-56-9
20	2,2'-二氯乙醚	111-44-4	59	苯乙烯	100-42-5
21	1,3-二氯丙烯	542-75-6	60	1,1,2,2-四氯乙烷	79-34-5
22	硫酸二乙酯	64-67-5	61	四氯乙烯	127-18-4
23	硫酸二甲酯	77-78-1	62	甲苯	108-88-3
24	N,N-二甲基苯胺	121-69-7	63	2-甲基苯胺	95-53-4
25	偏二甲胍	57-14-7	64	1,2,4-三氯苯	120-82-1
26	2,4-二硝基苯酚	51-28-5	65	1,1,1-三氯乙烷	71-55-6
27	2,4-二硝基甲苯	121-14-2	66	1,1,2-三氯乙烷	79-00-5
28	二噁烷	123-91-1	67	三氯乙烯	79-01-6
29	环氧氯丙烷	106-89-8	68	2,4,5-三氯苯酚	95-95-4
30	丙烯酸乙酯	140-88-5	69	2,4,6-三氯苯酚	88-06-2
31	乙苯	100-41-4	70	三乙胺	121-44-8
32	氯乙烷	75-00-3	71	2,2,4-三甲基戊烷	540-84-1
33	1,2-二溴乙烷	106-93-4	72	醋酸乙烯酯	108-05-4
34	乙二醇二甲醚	110-71-4	73	氯乙烯	75-01-4
35	乙二醇	112-07-2	74	过氯乙烯	75-35-4
36	乙二醇甲醚乙酸酯	110-49-6	75	间二甲苯	108-38-3
37	环氧乙烷、恶烷	75-21-8	76	邻二甲苯	95-47-6
38	1,1-二氯乙烷	75-34-3	77	对二甲苯	106-42-3
39	六氯苯	118-74-1			

4.2.2 世界银行

世界银行发布的《药品与生物技术制造业 EHS 指南》(以下简称世行制药指南)规定了制药行业的排放指导限值,其中特征有机物主要涉及活性成分、苯、氯乙烯、二氯乙烷、环氧乙烷等。其他有机物又分为 A、B 两类, A 类化合物是指那些对人类健康和环境具有重大危害的物质,这些物质包括蒙特利尔协议中规定的那些物质,以及欧盟 1999/13/EC 指令规定的挥发性有机化合物排放限制; B 类化合物是比 A 类化合物具有较低环境影响的有机化合物。具体限值见表 4.4。

A 类包括:乙醛、丙烯酸、氯甲苯、四氯化碳、碳氟化合物、丙烯酸乙酯、含溴氟烷、顺丁烯二酸酐、三氯乙烷、三氯乙烯和三氯甲苯等。

B 类包括:甲苯、丙酮和丙烯等。

表 4.4 世行制药指南中的污染物限值

污染物	单位	指导值
活性成分(每一种)	mg/Nm ³	0.15
颗粒物	mg/Nm ³	20
总的有机碳	mg/Nm ³	50
有害的空气污染物	kg/a	900~1800
A 类总数(1)	mg/Nm ³	20(4)
B 类总数(2)	mg/Nm ³	80(5)
苯、氯乙烯,二氯乙烷(每一种)	mg/Nm ³	1
VOC	mg/Nm ³	20~150 50
溴化物(如 HBr)	mg/Sm ³	3
氯化物	mg/Sm ³	30
氨	mg/Sm ³	30
砷	mg/Sm ³	0.05
环氧乙烷	mg/Sm ³	0.5
致突变物质	mg/Sm ³	0.05

4.2.3 人用药物注册技术要求国际协调会

人用药物注册技术要求国际协调会(ICH 组织)对药品中溶剂残留作出了严格的规定,详见表 4.5。其中已知可以致癌并被强烈怀疑对人和环境有害的溶剂被划分为第 1 类溶剂,如四氯化碳、苯等,在可能的情况下,应避免使用第 1 类溶剂;第 2 类溶剂是指无基因毒性但有动物致癌性的溶剂;第 3 类溶剂是指对人体低毒的溶剂。

表 4.5 ICH 组织的药品中溶剂残留限值

中文名称	溶剂残留分类	PDF 值 (mg/d)	中文名称	溶剂残留分类	PDF 值 (mg/d)
四氯化碳	1	0.04	2-己酮	2	—
苯	1	0.02	N-甲基吡咯烷酮	2	5.3
1,1,1-三氯乙烷	1	15.0	二甲苯	2	21.7
1,1-二氯乙烯	1	0.08	乙醚	3	50.0
1,2-二氯乙烷	1	0.05	乙醇	3	50.0
甲醇	2	30.0	甲酸	3	50.0
三氯甲烷	2	0.6	乙酸	3	50.0
N,N-二甲基甲酰胺	2		异丙醇	3	50.0
乙腈	2	4.1	丙酮	3	50.0
二氯甲烷	2	0.6	二甲基亚砷	3	—
甲酰胺	2	2.2	丙醇	3	50.0
硝基甲烷	2	0.5	正丁醇	3	50.0
1,1,2-三氯乙烯	2	0.8	正戊醇	3	50.0
异丙基苯	2		异丁醇	3	50.0
乙二醇	2	6.2	仲丁醇	3	50.0
甲基环己烷	2	11.8	2-丁酮	3	—
甲苯	2	8.9	乙酸甲酯	3	—
氯苯	2	3.6	苯甲醚	3	—
乙二醇单甲醚	2		4-甲基-2-戊酮	3	—
四氢呋喃	2	7.2	乙酸异丙酯	3	—
正己烷	2	2.9	乙酸丙酯	3	50.0
乙二醇二甲醚	2	—	正戊烷	3	50.0
乙二醇单乙醚	2	—	甲酸乙酯	3	50.0
环己烷	2	38.8	乙酸异丁酯	3	50.0
吡啶	2	2.0	异戊醇	3	—
四氢化萘	2	1.0	乙酸丁酯	3	50.0
二噁烷	2	3.8	乙酸乙酯	3	50.0
环丁砜	2	—	正庚烷	3	50.0
N,N-二甲基乙酰胺	2	—	甲基叔丁基醚	3	50.0
1,2-二氯乙烯	2	18.7	—	—	—

5 标准制定的基本原则和技术路线

5.1 标准制定的原则

本标准制定的主要原则是：

(1) 以科学发展观为指导，以实现经济、社会的可持续发展为目标，以国家环境保护相关法律、法规、规章、政策和规划为依据，通过制定和实施标准，促进环境效益、经济效益和社会效益的统一；

(2) 优先考虑有利于保护生活环境、生态环境和人体健康；

(3) 与我国现行环境法律、法规、政策、标准协调衔接；有利于形成完整、协调的环境保护标准体系；

(4) 坚持以防范环境风险，改善环境质量，保护人体健康为目的，以国内外先进控制技术为依据，在统一严格控制的同时，体现一定的灵活性，促进生产工艺和污染防治技术进步和产业结构优化调整。经济、技术发展水平和相关方的承受能力相适应，具有科学性和可实施性，促进环境质量改善；

(5) 根据本国实际情况，可参考国外相关标准、技术法规；

(6) 充分考虑现有企业达标过程，制定合理过渡期，新老污染源执行相同标准；

(7) 促进清洁生产，体现污染的过程控制；技术上可行、经济上合理、具有可操作性；

(8) 制定过程和技术内容公开、公平、公正。

5.2 标准制定的技术路线

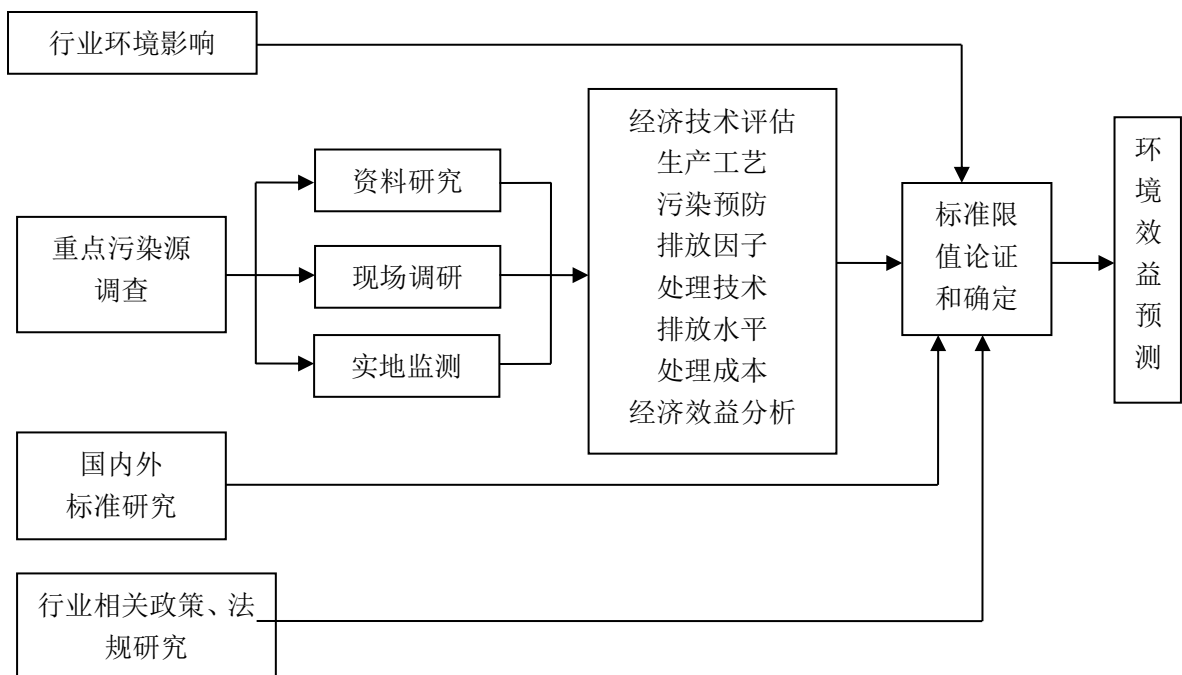


图 5.1 标准制定的技术路线

6 标准主要技术内容

6.1 标准适用范围

6.1.1 本标准的适用范围及依据

本标准按照国民经济分类中对于制药工业的界定，覆盖了化学药品原料药制造、化学药品制剂制造、中药饮片加工、中成药生产、生物药品制造、兽用药品制造，以及卫生材料及医药用品制造的工业，也包括药物研发机构。其中化学药品原料药制造按生产工艺不同，可分为发酵类、化学合成类（包括半合成类）和提取类。

本标准也适用于专供药物生产的医药中间体企业及其生产设施的大气污染防治与管理。

本标准适用于现有制药工业企业或生产设施的大气污染物排放管理，以及制药工业建设项目的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收及其投产后的大气污染物排放管理。

6.1.2 与现行国家环境保护标准的关系

本标准发布后，制药工业企业不再执行《大气污染物综合排放标准》和《恶臭污染物排放标准》，而执行本标准。制药工业企业排放的水污染物、环境噪声适用相应的国家污染物排放标准，产生固体废物的鉴别、处理和处置适用相应的国家固体废物污染控制标准。

6.2 标准结构框架

6.2.1 主要章节内容

本标准主要内容包括：前言、适用范围、规范性引用文件、术语和定义、大气污染物排放控制要求、生物安全要求、大气污染物监测要求、实施与监督八部分。其中，大气污染物排放控制要求是本标准的重点，对制药企业的有组织大气污染和无组织大气污染都做了相关规定。本标准对现有企业给予一定的缓冲期，期间仍执行现行排放标准；缓冲期后现有企业执行本标准的排放限值。

另外，本标准规定了大气污染物特别排放限值，按国家相关规定在特定区域执行。

6.2.2 执行标准的时间

(1) 建议新建企业自 2018 年 1 月 1 日起，执行本标准。

(2) 考虑到现有企业的整改需一定时间，建议现有企业于 2020 年 1 月 1 日前，仍执行现行标准；自 2020 年 1 月 1 日起，执行本标准。

6.3 污染控制标准值形式

6.3.1 有组织排放的排放组织方式

根据目前制药生产装备水平和产污环节分析，制药工艺的发酵、化学合成、提取、分离、干燥以及包装等工序，均可以实现密闭或通过集气罩收集后进入废气有组织处理系统。

针对制药企业有组织排放废气，选择排气筒最高允许浓度限值作为有组织排放控制方式。这是因为排放浓度限值这种形式具有数据获得容易，并能直接用于控制和管理的优点，因而已被我国广大的环保工作者和管理者所接受并应用。在我国已颁布的污染物排放标准中，无一例外地将排放浓度作为主要的标准值形式。

6.3.2 无组织排放的排放组织方式

制药企业在溶剂储存、运输、生产过程及污水处理过程都存在无组织排放，如：挥发性有机溶剂在储存、运输过程中通过呼吸而产生的间歇无组织排放；由于物料在不同设备中多次流转，不易做到全封闭，而造成的无组织排放；生产过程中离心分离设备、过滤设备、真空设备、溶剂回收设备、干燥设备和管道的泄漏造成的无组织排放；车间污水沟管和车间废水收集池，污水处理的收集池、调节池、厌氧池、兼氧池、污泥压滤机、固废储存运输过程也会有 VOCs 的无组织逸散或排放。所以需要对照制药企业无组织排放应进行全方位的控制。

为了进一步监控企业对生产过程中挥发性污染物排放环节的收集效果，本标准保留了企业边界大气污染物排放限值，同时增加了厂内监控浓度点浓度限值。

6.4 污染物项目与限值

6.4.1 污染物控制项目

本标准在深入调研制药行业产排污现状的基础上，参考国内外现有标准以及其他指导性文件，主要依据如下原则来筛选污染物控制项目：

(1) 优先控制对国家污染减排、大气污染联防联控等行动中所涉及的关键污染因子；

(2) 对于致癌性高、毒性大、光化学活性强的 VOCs 优先进行控制；

(3) 对于毒性大的物质进行严格控制；考虑现阶段我国的环境管理实际能力，对毒性较小，在综合指标（非甲烷有机化合物、总有机化合物）中能予以控制的污染物，尽可能考虑由综合指标控制，尽量减少特征污染物控制指标，便于标准执行和管理。

依据以上原则本标准采用常规大气污染物排放限值+特征大气污染物排放限值的形式对制药企业的大气污染物进行控制。

常规大气污染物包括：颗粒物、二氧化硫、氮氧化物、臭气浓度、二噁英以及综合指标 VOCs。

特征大气污染物包括：三氯乙烯、苯、甲醛、光气、氰化氢、丙烯醛、硫酸二甲酯、氯气、甲苯、二甲苯、二甲基亚砷、四氢呋喃、氨、氯化氢、甲醇和二氯甲烷，共 16 种。

对于不同的企业来说，其排放的特征污染物是不同的，不需要全面监控所有的特征污染物。为此本标准规定“对于新建企业，其特征大气污染物应根据经批复后的环境影响评价文件来确定。对于现有企业，应根据使用原料、生产工艺过程、生产的产品、副产品，结合环境影响评价文件、标准文本附录 A 和附录 B，从标准文本表 3（即特征大气污染物排放限值表）中筛选并上报需要控制的特征大气污染物的种类及排放浓度限值，经环境保护主管部门确认执行”。

为了方便本标准的执行和环保部门管理，本标准附录中列举了我国主要化学

原料药和中间体生产所涉及的特征污染物,供相关管理部门和技术单位使用时参考。

特征污染物的筛选依据如下:

对于致癌物的筛选主要集中在 1 类致癌物质中,按照在国内外制药行业标准的控制指标中出现次数较多,且在国内使用频率较高的原则,筛选出三氯乙烯、苯、甲醛 3 种物质。

表 6.1 强致癌物质筛选表

CAS 号	名称	致癌分类	美国 HAPs 名单	药物溶剂残留等级	美国制药标准	世行制药指南	国内标准	是否国内常用
50000	甲醛	1	HAPs		—	—	1,2,3*	Y
71432	苯	1	HAPs	1	Y	Y	1,2,3*	
79016	三氯乙烯	1	HAPs	2	Y	YA		
75014	氯乙烯	1	HAPs		Y	Y		
75218	环氧乙烷	1	HAPs		Y	Y		
78875	1,2-二氯丙烷	1	HAPs		Y	—		
95534	邻甲苯胺	1	HAPs		Y	—		
106990	1,3-丁二烯	1	HAPs		Y	—		
1746016	二噁英	1	HAPs		—	—		

注: *数字分别代表: 1-上海生物地标、2-浙江生物地标、3-浙江化合地标

对于高毒物质的筛选主要在《工作场所有害因素职业接触限值 化学有害因素》(GBZ 2.1-2007) 标准中 PC-TWA (或 MAC) 数值小于 1 mg/m³ 的物质中选择,按照在国内外制药行业标准的控制指标中出现次数较多,且在国内使用频率较高的原则,筛选出光气、氰化氢、丙烯醛、硫酸二甲酯、氯气 5 种物质。

表 6.2 高毒物质筛选表

CAS 号	名称	美国 HAPs 名单	美国制药标准	世行制药指南	PC-TWA mg/m ³	是否国内常用
87683	六氯丁二烯	HAPs	Y	—	0.2	
107028	丙烯醛	HAPs	Y	—	0.3(MAC)	
57147	1,1-二甲基肼	HAPs	Y	—	0.5	
77781	硫酸二甲酯	HAPs	Y	—	0.5	Y
75445	光气	HAPs	Y	—	0.5(MAC)	Y
463514	乙烯酮	—			0.8	Y
74908	氰化氢	HAPs	—	—	1(MAC)	
7782505	氯气	HAPs	—	Y	1(MAC)	
106898	环氧氯丙烷	HAPs	Y	—	1	
108316	马来酸酐	HAPs	—	Y A	1	

对于高光化学活性物质的筛选主要在 MIR 数值大于 4 的物质中选择,按照在国内外制药行业标准的控制指标中出现次数较多,且在国内使用频率较高的原则,筛选出甲苯、二甲苯、二甲基亚砷、四氢呋喃 4 种物质。

表 6.3 高光化学活性物质筛选表

CAS 号	名称	美国 HAPs 名单	美国制药标准	世行制药指南	国内标准	是否国内常用	光化学活性 MIR
80626	甲基丙烯酸甲酯	HAPs	Y				15.22
106990	1,3-丁二烯	HAPs	Y				12.21
115071	丙烯	—					11.37
79107	丙烯酸	HAPs	—	Y A			11.1
50000	甲醛	HAPs	—	—	1,2,3*	Y	9.24
1330207	二甲苯	HAPs	—	—	1,2*	Y	7.57
140885	丙烯酸乙酯	HAPs	Y	Y A			7.55
107028	丙烯醛	HAPs	Y	—			7.24
123386	丙醛	HAPs	Y	—			6.83
100663	苯甲醚	—	—				6.49
67685	二甲基亚砷	—	—				6.46
75070	乙醛	HAPs	Y	Y A			6.34
109999	四氢呋喃	—	—	—			4.1
108883	甲苯	HAPs	Y	Y B	1,2,3*	Y	3.88

注：*数字分别代表 1-上海生物地标、2-浙江生物地标、3-浙江化合地标

对于其他国内制药行业用量较大的物质，按照在国内使用频率较高且毒性相对较大的原则，筛选出氨、氯化氢、甲醇和二氯甲烷 4 种物质。

表 6.4 国内制药行业用量较大物质表

CAS 号	名称	美国 HAPs 名单	溶剂残留等级	美国制药标准	世行制药指南	国内标准	是否国内常用
7664417	氨	—	—	—	—	—	Y
7647010	氯化氢	—	—	—	Y	23	Y
67561	甲醇	HAPs	2	Y	—	1234	Y
108883	甲苯	HAPs	2	Y	Y B	123	Y
67641	丙酮	—	3	—	Y B	34	Y
75092	二氯甲烷	HAPs	2	Y	—	34	Y
107062	1,2-二氯乙烷	HAPs	1	Y	Y	—	Y
1330207	二甲苯	HAPs	2	—	—	12	Y
108907	氯苯	HAPs	2	Y	—	12	Y
108952	苯酚	HAPs	—	—	—	12	Y
67663	三氯甲烷	HAPs	2	Y	—	3	Y
75058	乙腈	HAPs	2	Y	—	3	Y
98953	硝基苯	HAPs	—	Y	—	—	Y
75650	丁醇	—	—	—	—	4	Y
123864	乙酸丁酯	—	3	—	—	4	Y
141786	乙酸乙酯	—	3	—	—	3	Y
68122	N,N-二甲基甲酰胺	HAPs	2	—	—	—	Y
77781	硫酸二甲酯	HAPs	—	Y	—	—	Y
121448	三乙胺	HAPs	—	Y	—	—	Y
109999	四氢呋喃	—	2	—	—	—	Y

110861	吡啶	—	2	—	—	—	Y
64175	乙醇	—	3	—	—	—	Y
64197	乙酸	—	3	—	—	—	Y

注：*数字分别代表：1—上海生物地标；2—浙江生物地标；3—浙江化合地标；4—河北工业地标

6.4.2 污染物排放限值的确定依据

本标准污染物排放浓度确定的主要依据：

(1) 污染物排放限值原则上依据现有制药企业各排污环节的实测数据，以及制药企业生产装备水平和污染控制技术所能达到的效果来确定；

(2) 污染排放标准依据采用较先进技术所能达到水平而定；

(3) 污染物排放限值的确定参考了美国制药标准、世行制药指南和德国大气污染物排放标准（以下简称德国 TA-Luft）等国外标准，也参考了我国已经颁布执行的《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571-2015）（以下简称石化排放标准）、《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572-2015）、（以下简称树脂排放标准）广东省地方标准《大气污染物排放限值》（DB44/27-2001）（以下简称广东排放限值）、北京市地方标准《大气污染物综合排放标准》（DB11/501-2007）（以下简称北京大气综排）、上海市地方标准《大气污染物综合排放标准》（DB31/933-2015）（以下简称上海大气综排）等相关标准，并为地方加严标准限值留有一定的空间。

6.4.3 大气污染物排放限值、特别排放限值的确定及与相关标准比较

6.4.3.1 颗粒物

表 6.5 国内外相关标准对颗粒物的排放控制要求

标准		颗粒物排放浓度 (mg/m ³)	企业边界限值 (mg/m ³)	备注
国外	韩国排放标准	300	—	TSP, 所有工业
	马来西亚排放标准	400	—	TSP, 所有工业
	澳大利亚排放标准	250	—	TSP, 所有工业
	法国排放标准	350~500	—	TSP, 所有工业
	新加坡排放标准	100	—	
	德国 TA-Luft	20	—	—
	世行制药指南	20 0.15 ^a	—	PM ₁₀ ; 制药企业
	欧盟	20	—	制药企业
国内	大气综排标准	120	1.0	颗粒物
	广东排放限值	120	1.0	颗粒物
	北京大气综排	30	1.0	TSP, 医药尘
	上海生物地标	20	肉眼不可见	颗粒物
	浙江生物地标	现有污染源: 30 新污染源: 10	肉眼不可见	颗粒物
	浙江化合地标	15 (10) ^b	—	颗粒物

注：a 每一种药物活性成分；

b 括号内为大气特别排放限值。

目前制药行业颗粒物控制的主要方式包括：水膜除尘、布袋除尘、高效过滤器、水喷淋、旋风分离等几种单一技术或技术组合，除尘效率能达到 80%~99%。根据对企业的实地调研，颗粒物平均浓度约为 17.96 mg/m³。因此本标准将发酵尾气、废气处理的焚烧尾气和非敏感药品生产的颗粒物排放限值设定为 20 mg/m³；并参考浙江生物地标(新源)，将大气排放特别排放限值设定为 10 mg/m³。对于特殊原料药生产的颗粒物，由于可能对人体健康和环境有潜在危害，故对其进行严格控制，参考世行制药指南将其排放限值设定为 0.5 mg/m³。

6.4.3.2 二氧化硫

通常制药工艺废气中很少含二氧化硫，但含硫废气焚烧或者氧化处理时，会产生二氧化硫污染。本标准参考《锅炉大气污染物排放标准》中大气污染物特别排放限值的燃油锅炉排放限值，制定二氧化硫的排放限值为 100 mg/m³，大气排放特别排放限值则参考此标准的燃气锅炉排放限值，设定为 50 mg/m³。

6.4.3.3 氮氧化物

通常制药工艺废气中很少含有氮氧化物，但含氮废气焚烧或者氧化处理时，会产生氮氧化物污染，本标准也参考《锅炉大气污染物排放标准》中大气污染物特别排放限值的燃油锅炉排放限值，制定氮氧化物的排放限值为 200 mg/m³，大气排放特别排放限值则参考此标准的燃气锅炉排放限值，设定为 150 mg/m³。

6.4.3.4 VOCs 综合指标

由于 VOCs 物质种类繁多，前述特征污染物指标难以全面覆盖，有必要设置 VOCs 综合控制指标，对于所有可测量的 VOCs 物质进行控制。国内外排放标准所采用的 VOCs 综合控制指标详见表 6.6。

表 6.6 国内外相关标准对 VOCs 的排放控制要求

标准	排放限值 (mg/m ³)	企业边界限值 (mg/m ³)	备注
德国 TA-Luft	100	—	有机废气 II 类污染物
世行制药指南	80	—	有机溶剂 B 类污染物
大气综排标准	120	4.0	非甲烷总烃
北京大气综排	医药制造：20	2.0	非甲烷总烃
上海大气综排	80	2.0	非甲烷总烃
浙江生物地标	现有污染源：120 新污染源：80	4.0	非甲烷总烃
浙江化合地标	150 (100)	4.0	VOCs
天津 VOCs 地标	医药制造：新建源，80； 现有源：40	2.0	VOCs

为便于标准实施，本标准 VOCs 排放综合控制指标设定了 2 种，即非甲烷有机化合物 (NMOC) 和总有机化合物 (TOC)，可根据排放特征和环境管理需求选用。其中 NMOC 的概念源于现行的非甲烷总烃，但避免了非甲烷总烃只包括烃类歧义，包含了所有的非甲烷有机化合物，其测量方法仍参照现行非甲烷总烃的测试方法；而 TOC 则是对主要 VOCs 物种进行定量测量并加和。目前 TOC 的

分析测试方法尚未出台。

本标准将 NMOC 排放控制限值定为 80 mg/m^3 ，大气排放特别排放限值设定为 50 mg/m^3 ；本标准将车间外大气污染物监控点浓度限值设定为 10 mg/m^3 ，将企业边界限值设定为 4.0 mg/m^3 。本标准将 TOC 的的排放限值定为 150 mg/m^3 ，特别排放排放限值定为 100 mg/m^3 。

本标准调研的企业中，有 1 家企业对 VOC 的排放浓度进行了监测，排放浓度为 8.2 mg/m^3 ；有 32 家制药企业对非甲烷总烃进行了监测，平均浓度为 58.19 mg/m^3 。

6.4.3.5 臭气浓度

臭气浓度是一个无量纲、综合性指标。目前国内针对恶臭物质的排放控制标准有恶臭排放标准和天津地标《恶臭污染物排放标准》(DB12/059-1995)，这两项标准的臭气浓度排放限值都随着排气筒的高度增加而增加，存在鼓励高烟囱排放的倾向，因此本标准不考虑排气筒高度因素，制定统一的臭气浓度排放限值。

从调研数据来看，制药企业的臭气浓度介于 10~7328 之间，平均臭气浓度为 1015.88。考虑到恶臭扰民的问题和制药企业恶臭治理技术，本标准将现有污染源臭气浓度控制限值设定为 2000，大气特别排放限值设定在 1000。

6.4.3.6 二噁英

二噁英是多氯代三环氧杂芳烃类有毒化学品的俗称（原结构为 1,4-二氧杂环己二烯），由多氯代二苯并二噁英等 200 多种异构体、同系物等组成。二噁英具有很高的毒性，比氰化钾要毒 100 倍，比砒霜要毒 900 倍，且难以在自然界中分解，并可通过母乳和动植物吸收，直接侵害人体，有致癌、致畸、致突变作用。

考虑到焚烧处理含氯废气时有可能产生二噁英，因此本标准参考国内外相关标准，将制药废气焚烧尾气二噁英的一般排放和特别排放限值均设定为 0.1 ngTEQ/m^3 。

表 6.7 国内相关标准对二噁英的排放控制要求

	标准	排放限值
国家	危险废物焚烧污染控制标准	0.5 ng TEQ/m^3
	生活垃圾焚烧污染物控制标准	1.0 ng TEQ/m^3
	炼钢工业大气污染物排放标准	电炉：现有 1.0 ng TEQ/m^3 ， 新建 0.5 ng TEQ/m^3
	钢铁烧结、球团工业大气污染物排放标准	烧结机：现有 1.0 ngTEQ/m^3 ， 新建 0.5 ng TEQ/m^3
	水泥工业大气污染物排放标准（GB4915-2004）	0.1 ng TEQ/m^3
北京	生活垃圾焚烧大气污染物排放标准	0.1 ng TEQ/m^3
	危险废物焚烧大气污染物排放标准	0.1 ng TEQ/m^3
上海	生活垃圾焚烧大气污染物排放标准（征求意见稿）	0.1 ng TEQ/m^3
	危险废物焚烧大气污染物排放标准（征求意见稿）	0.1 ng TEQ/m^3

表 6.8 国外相关标准对二噁英的排放控制要求

生活垃圾焚烧炉：			
国家或地区		排放限值	
德国		0.1ngTEQ/m ³	
荷兰		0.1ngTEQ/m ³	
瑞典		0.1ngTEQ/m ³	
法国		0.1ngTEQ/m ³	
加拿大		0.1ngTEQ/m ³	
日本		0.1ngTEQ/m ³	
焚烧装置：			
国家或地区		排放限值	
欧盟 ^a		0.1ngTEQ/m ³	
美国	危险废物焚烧 (含共烧)	焚烧炉	现有源：0.2ngTEQ/m ³ ；新源：0.11 ngTEQ/m ³
		水泥窑	现有源：0.2ngTEQ/m ³ ；新源：0.2 ngTEQ/m ³
		轻质砖窑	现有源：0.2ngTEQ/m ³ ；新源：0.2 ngTEQ/m ³
	医疗废物焚烧	大	现有源：0.054ngTEQ/m ³ ；新源：0.035ngTEQ/m ³
		中	现有源：0.02ngTEQ/m ³ ；新源：0.014 ngTEQ/m ³
		小	现有源：0.013ngTEQ/m ³ ；新源：0.013 ngTEQ/m ³

注：a 欧盟 2000/76/EC，包括危险废物及危险废物焚烧热量贡献率在 40%以上的共焚烧装置，及未分类的混合市政垃圾共焚烧装置。

6.4.3.6 制药工业特征污染物

(一) 一类致癌物

(1) 三氯乙烯

三氯乙烯为无色、透明、具有芳香味的液体，对神经有麻醉作用。急性中毒可出现头痛、眩晕、恶心、呕吐、步态不稳呈酩酊状，严重时出现呼吸困难、抽搐、癫痫发作，并可合并肝、肾损害。

表 6.9 国内外相关标准对三氯乙烯的排放控制要求

标准	排放限值 (mg/m ³)	企业边界限值 (mg/m ³)	备注
德国 TA-Luft	1.0	—	TA-Luft
荷兰排放标准	100	—	归于二类有机污染物
英国排放标准	20	—	中等毒害
世行制药指南	20	—	A 类物质
石化排放标准	1	—	—

本标准参考石化排放标准，并将三氯乙烯的排放控制限值定为 1 mg/m³；大气特别排放限值设定为 1 mg/m³。企业边界大气污染物排放限值设定为 0.1 mg/m³。

(2) 苯

苯为无色透明液体，有强烈芳香味。高浓度苯对中枢神经系统有麻醉作用，

引起急性中毒。长期接触高浓度苯对造血系统会造成损害，引起慢性中毒。国内外大气排放标准都对苯做了严格的限制，如表 6.10。

表 6.10 国内外相关标准对苯的排放控制要求

标准	排放限值 (mg/m ³)	企业边界限值 (mg/m ³)
德国 TA-Luft	4.0	—
世行制药指南	1.0	—
大气综排标准	12.0	0.40
北京大气综排	4.0	0.10
广东排放限值	12	0.40
上海生物地标	10	0.40
浙江生物地标	10	0.40
浙江化合地标	1.0	0.10
树脂排放标准	4	0.40
石化排放标准	4	0.4

从实测情况看，调研制药企业排放的苯的浓度在 0.002 mg/m³~201 mg/m³ 之间，均值为 14.69 mg/m³。本标准结合国内外相关标准限值设定，将苯的一般和特别排放限值均设定为 4.0 mg/m³，将企业边界排放限值设定为 0.4 mg/m³。

(3) 甲醛

甲醛是制药行业常用的有机原料和溶剂，还是 I 类致癌物质，而且具有较高的臭氧生产活性，因此必须对其进行加严控制。本标准对调研企业反馈数据显示甲醛排放浓度介于 0.238 mg/m³~0.66 mg/m³ 之间，均值为 0.46 mg/m³。

表 6.11 国内外相关标准对甲醛的排放控制要求

标准	排放限值 (mg/m ³)
德国 TA-Luft	20
世行制药指南	20
大气综排标准	25
广东排放限值	25
北京大气综排	20
上海生物地标	20
浙江生物地标	现有污染源：20，新污染源：20
浙江化合地标	1.0 (1.0)
树脂排放标准	5
石化排放标准	5

本标准参照石化排放标准和树脂排放标准，并结合调研数据，将甲醛的一般和特别排放限值均定为 5 mg/m³；将企业边界排放限值设定为 0.2 mg/m³。

(二) 高毒性物质

(1) 光气

光气常温下为无色气体，有腐草味，化学性质不稳定，遇水迅速水解生成氯化氢，主要损害呼吸道，导致化学性支气管炎、肺炎、肺水肿等疾病。光气可用

作药物合成的中间体，也是制药企业排放的有毒有害污染物之一。本标准参照石化排放标准和树脂排放标准将光气的标准限值定为 0.5 mg/m³，大气排放特别排放限值设定 0.5 mg/m³。

表 6.12 国内相关标准对光气的排放控制要求

标准	排放限值 (mg/m ³)	企业边界限值 (mg/m ³)
大气综排标准	3.0	0.10
北京大气综排	1.0	0.02
上海大气综排	1.0	0.02
树脂排放标准	0.5	0.06
石化排放标准	0.5	—

(2) 氰化氢

氰化氢为无机剧毒物，属于我国综合排放标准管控的污染物。本标准参照大气综排标准和北京大气综排，本标准将氰化物的一般和特别排放标准限值均定为 1.9 mg/m³。

表 6.13 国内外相关标准对氰化氢的排放控制要求

标准	排放限值 (mg/m ³)	备注
德国 TA-Luft	3.0	二类无机气态污染物
荷兰排放标准	5.0	归于二类无机气态污染物
世行制药指南	3.0 2.0	农药制造 大宗有机化工
大气综排标准	1.9	
北京大气综排	1.9	
上海生物地标	1.9	
广东排放限值	1.9	
树脂排放标准	1.9	

(3) 丙烯醛

丙烯醛是一种无色或淡黄色易挥发不稳定液体，具有强烈刺激性，有强烈催泪性。急性暴露损伤呼吸道、眼及皮肤，并引起肺和气管水肿，亚慢性和慢性暴露曾引起猴、狗等试验动物气管和鼻腔内细胞质增生。丙烯醛毒性很强，据报道 LD₅₀ 为 46mg/kg（大鼠口服）。

表 6.14 国内外相关标准对丙烯醛的排放控制要求

标准	排放限值 (mg/m ³)	企业边界限值 (mg/m ³)	备注
德国 TA-Luft	20	—	一类有机污染物
荷兰排放标准	5.0	—	一类有机物质
大气综排标准	16	0.40	
北京大气综排	16	0.10	
石化排放标准	3.0	—	

本标准参考石化排放标准将丙烯醛的排放控制限值定为 3.0 mg/m³；大气排放特别排放限值设定为 3.0 mg/m³。

(4) 硫酸二甲酯

硫酸二甲酯是无色或微黄色，略有葱头气味的油状可燃性液体。作为甲基化试剂，可合成苯甲醚、安乃近、咖啡因、安替比林和甲氧基嘧啶、甲胺磷等药物或中间体。硫酸二甲酯属高毒类，对眼、上呼吸道有强烈刺激作用，对皮肤有强腐蚀作用，硫酸二甲酯作用与芥子气相似，急性毒性类似光气。本标准将硫酸二甲酯的标准限值定为 5 mg/m³；大气排放特别排放限值设定为 5 mg/m³。

(5) 氯气

氯气是制药过程中常用的一种氯化原料，也是制药企业排放的无机污染物之一，需对其从严要求。本标准调研的企业中，有一家企业对氯气的排放浓度进行了监测，排放浓度为 0.01mg/m³。本标准参照德国 TA-Luft、石化排放标准和北京大气综排，并考虑实际排放浓度不高，因此将氯的标准限值定为 5 mg/m³。

表 6.15 国内外相关标准对氯气的排放控制要求

标准	排放限值 (mg/m ³)
德国 TA-Luft	3.0
大气综排标准	65
北京大气综排	5.0
石化排放标准	5.0

(三) 高光化学活性物质

(1) 甲苯

甲苯为无色透明液体，有类似苯的芳香气味，属低毒类物质。甲苯具有一定的光化学活性，且与苯、二甲苯同属苯系物，可以同时检测。从实测情况看，调研制药企业排放的甲苯浓度在 0.0015 mg/m³~25.5 mg/m³ 之间，均值为 13.70 mg/m³。本标准参考国内外制药行业标准将甲苯的排放控制限值定为 25 mg/m³；大气特别排放限值定为 15 mg/m³。

表 6.16 国内外相关标准对甲苯的排放控制要求

标准	排放限值 (mg/m ³)	特别限值(mg/m ³)
世行制药指南	80 ^a	—
德国 TA-Luft	有机二类污染物 100	—
大气综排标准	40	—
北京大气综排	25	—
广东排放限值	40	—
上海生物地标	32	—
浙江生物地标	32	—
浙江化合地标	30 ^b	20 ^b
树脂排放标准	15	8
石化排放标准	15	—

注：a 指甲苯、丙酮和丙烯的总和的排放限值；

b 指苯系物。

(2) 二甲苯

二甲苯包括对二甲苯、间二甲苯、邻位二甲苯，它们性质相似，混合二甲苯为无色透明的液体，有类似甲苯的气味。二甲苯对眼睛及上呼吸道有刺激作用，高浓度对中枢神经有麻痹作用。二甲苯的光化学活性较高，是重要的臭氧前体物之一。从实测情况看，调研制药企业排放的二甲苯浓度在 $0.007 \text{ mg/m}^3 \sim 26.5 \text{ mg/m}^3$ 之间，均值为 13.7 mg/m^3 。本标准参考国内外制药行业标准将二甲苯的排放控制限值定为 40 mg/m^3 ；大气特别排放限值定为 20 mg/m^3 。

表 6.17 国内外相关标准对二甲苯的排放控制要求

标准	排放限值 (mg/m^3)	特别限值 (mg/m^3)
世行制药指南	80 ^a	—
德国 TA-Luft	有机二类污染物 100	—
大气综排标准	70	—
北京大气综排	40	—
广东排放限值	70	—
上海生物地标	50	—
浙江生物地标	50	—
浙江化合地标	30 ^b	20 ^b
树脂排放标准	—	—
石化排放标准	20	—

注：a 指甲苯、丙酮和丙烯的总和的排放限值；

b 指苯系物。

(3) 二甲基亚砜

二甲基亚砜常温下为无色无臭的透明液体，具有吸湿性、高极性、高沸点、非质子、于水混溶的特性，毒性极低，热稳定性好，与烷烃不混合，能溶于水、乙醇、丙醇、乙醚、苯和氯仿等大多数有机物，被誉为“万能溶剂”。

本标准将二甲基亚砜的标准限值定为 100 mg/m^3 ；大气排放特别排放限值设定为 50 mg/m^3 。

(4) 四氢呋喃

四氢呋喃是一种无色、低粘度的液体，具有类似乙醚的气味，对皮肤和粘膜有刺激作用，高浓度有麻醉作用，麻醉浓度与致死浓度相差不多。高剂量时可有肝脏毒性，属于 ICH 规定的限制使用的第二类溶剂。

本标准参考石化排放标准和树脂排放标准，将四氢呋喃的排放控制限值定为 100 mg/m^3 ；大气排放特别排放限值设定为 50 mg/m^3 。

(四) 其他特征物质

(1) 氨

制药企业生产过程中常用到浓氨水、液氨等物质。从实测情况看，调研制药企业排放的氨浓度在 $0.1 \text{ mg/m}^3 \sim 5.19 \text{ mg/m}^3$ 之间，均值为 1.17 mg/m^3 。大部分企业的氨废气能通过常用治理技术，如冷凝+碱喷淋和稀硫酸吸收就能达标排放。结合实测数据和现有地方标准，本标准将氨的标准限值定为 20 mg/m^3 ；大气排

放特别排放限值设定为 10 mg/m³。

表 6.18 国内外相关标准对氨的排放控制要求

标准	排放限值 (mg/m ³)	企业边界限值 (mg/m ³)
北京大气综排	30.0	1.0
树脂排放标准	30.0	1.5
浙江化合地标	10 (5)	1.0
德国 TA-Luft	30	—

(2) 氯化氢

氯化氢是制药过程排放的常见无机污染物之一。氯化氢具有良好的水溶性，常用水吸收（水喷淋）或碱液吸收处理。从实测情况看，调研制药企业排放的氯化氢浓度介于 0.05 mg/m³~63.80 mg/m³ 之间，均值为 6.14 mg/m³。大部分企业能通过氯化氢废气常用治理技术包括吸收法、冷凝法和降膜法等处理效率能达到 90% 以上的技术均能达到氯化氢的控制要求。

本标准参照世行制药指南和北京大气综排，并考虑氯化氢的实际排放浓度不高，因此将标准限值定为 20 mg/m³；参考浙江生物地标将大气排放特别排放限值设定为 10 mg/m³。

表 6.19 国内外相关标准对氯化氢的排放控制要求

标准	排放限值 (mg/m ³)
法国排放标准	100
新加坡排放标准	200
澳大利亚排放标准	400
日本排放标准	80
德国 TA-Luft	30 ^a
美国制药标准	32.6 ^b (20 ppm)
世行制药指南	30
大气综排标准	100
广东排放限值	100
北京大气综排	30
上海生物地标	30
浙江生物地标	现有污染源：20；新污染源：10
浙江化合地标	10 (5)
石化排放标准	30
树脂排放标准	30

注：a 是指氯化物浓度为 30mg/m³，以氯化氢计；

b 制卤化氢或卤素气体。

(3) 甲醇

甲醇有刺激性气味，对神经系统有麻醉作用，可引起视神经及视网膜的损伤，嗅觉阈值为 140 mg/m³。从实地调查看，企业甲醇排放浓度一般在 0.004 mg/m³~518 mg/m³ 之间，均值为 87.25 mg/m³。参照相关标准，本标准将甲醇的

排放控制限值定为 50 mg/m³；大气排放特别排放限值设定为 30 mg/m³。

表 6.20 国内外相关标准对甲醇的排放控制要求

标准	排放限值 (mg/m ³)
荷兰排放标准	150
英国排放标准	80
德国 TA-Luft	100
世行制药指南	80
大气综排标准	190
广东排放限值	190
北京大气综排	80
上海生物地标	150
浙江生物地标	80
石化排放标准	50

(4) 二氯甲烷

二氯甲烷对实验动物有充分的致癌证据，对人类有致癌可能性，为 2A 类致癌物。从实测情况看，调研制药企业排放的二氯甲烷浓度在 0.006 mg/m³~182 mg/m³ 之间，均值为 56.65 mg/m³。本标准参考相关标准，将二氯甲烷的排放控制限值定为 75 mg/m³，将大气污染物特别排放限值定为 45 mg/m³。

表 6.21 国内外相关标准的二氯甲烷的排放控制要求

标准	排放限值 (mg/m ³)	特别排放限值 (mg/m ³)	备注
荷兰排放标准	150	—	三类有机物
德国 TA-Luft	20	—	
世行制药指南	20	—	
上海大气综排	80	—	
上海生物地标	150	—	
浙江生物地标	20	—	
浙江化合地标	40	20	
树脂排放标准	100	50	
石化排放标准	100	—	

6.4.4 有组织其他排放要求

废气排放口基准含氧量的确定原则：

对于非燃烧类废气，以排气筒实测浓度判定排放是否达标。

对于燃烧类废气，如待处理废气含氧量不足，需要补充氧气（空气）进行燃烧、氧化反应，应换算为基准含氧量为 3% 的排放浓度，并判定是否达标；如不需补氧，则按排气筒中实测大气污染物浓度判定排放是否达标，但此时装置出口烟气含氧量不应高于装置进口废气含氧量。

6.4.5 VOCs 排放绩效限值控制要求

为控制制药企业 VOCs 的排放总量，在规定浓度排放限值外，本标准提出 VOCs 排放绩效限值控制要求，即指企业排放的 VOCs 总量与产品产量之比，单位为 kg/t。本标准规定主要原料药和中间体生产的 VOCs 排放绩效。其中，VOCs 排放总量为某一药品生产线有组织 and 无组织排放的 VOCs 类物质排放量之和，对于未能定性检测出的 VOCs 物质可按甲苯的响应系数进行折算。

表6.22 主要原料药（中间体）VOCs排放绩效限值

适用区域	维生素 C 类	维生素 E 类	青霉素类	咖啡因	头孢类
一般地区	30	100	600	400	25
重点区域	20	70	400	300	18

6.4.6 无组织排放控制要求

(1) 新建企业自 2018 年 1 月 1 日起，现有企业自 2020 年 1 月 1 日起，执行下列污染控制要求。

(2) 企业应根据废气组分、排放特征和排放源空间分布，合理地分类收集、分类处理无组织排放废气，其大气污染物排放应符合 4.1 条的规定。

(3) 工艺过程控制要求

①含 VOCs 物料的输送和储存

含 VOCs 物料应采用专用储罐储存和管道密闭输送的方式，进料可采用液下或侧壁进料，不得采用喷溅式进料方式，所有储罐应设置呼吸阀系统，呼吸废气应设置蒸气平衡装置或收集后送至 VOCs 回收或净化系统进行处理。

采用非管道方式输送 VOCs 物料时，应采用密闭容器。容器的运输、装卸应采用专用设备，并在运输、装卸、储存和空置期间一直保持密闭。盛装 VOCs 物料的容器应存放于室内，或至少设置遮阳挡雨等设施。

②含 VOCs 物料的投加、转移和卸放

含 VOCs 液体物料的投加应采用高位槽或计量泵投加方式，不得采用人工敞口倾倒方式。

含 VOCs 固体（粉体）物料的投加应采用密闭式自动计量和投料系统；采用气力输送投加固体（粉体）物料时，应收集用于输送物料的气体，并送至 VOCs 回收或净化系统进行处理；采用移动式密闭投料罐投料时，投料罐的装填应固定在封闭的区域内进行，该区域废气应进行收集，并送至 VOCs 回收或净化系统进行处理，如装填过程因工艺限制无法密闭时，应设置局部废气收集系统，并送至 VOCs 回收或净化系统进行处理。

若投加固体（粉体）物料前，釜、罐、槽等容器中已经加入了含 VOCs 物料，则无论固体（粉体）物料是否含 VOCs 物质，除投料罐的装填工序外，其余投加过程均按照含 VOCs 固体（粉体）物料的投加要求进行。

在投加物料期间，含 VOCs 物料的釜、罐、槽等容器（除气体放空管外）应保持密闭状态，置换气体应从放空管排出，容器间转移物料时可在不影响安全生产和生产工艺的前提下配置蒸气平衡系统，对外排放的置换气体须送至 VOCs 回收或净化系统进行处理。

含 VOCs 物料的转移和卸放应优先采用管道密闭方式，直接进入下一步工序或中间储罐；确因工艺限制或安全生产需要无法做到密闭转移和卸放的，应在转移或卸放口部位采取局部集气措施，并将收集的废气送至 VOCs 回收或净化系统进行处理。

③含 VOCs 物料的反应、搅拌混合

釜、罐、槽等容器在反应、搅拌混合期间，其进料口、出料口、观察孔、设备维护孔以及搅拌口等应保持密闭。

氧化、氢化、酯化、磺化、卤化、烷基化、酰化、羧基化、硝基化等反应尾气应通过放空管排放，排放的废气应送至 VOCs 回收或净化系统进行处理。

反应、搅拌混合等过程的工艺温度超过 60℃时，应在放空管路设置冷凝回收系统。

④分离精制单元

含 VOCs 物料的固液分离应采用密闭式离心机、真空抽滤机、压滤机等设备，不应采用开放式的板框滤机等非密闭设备，设备排放的废气应送至 VOCs 回收或净化系统进行处理；若无法采用密闭式设备，则应将设备置于独立的密闭空间内进行操作，并收集该区域废气送至 VOCs 回收或净化系统进行处理。

含 VOCs 物料的萃取、蒸馏、浓缩、结晶等分离设备应采用密闭式设备，设备排放的废气应送至 VOCs 回收或净化系统进行处理。

含 VOCs 物料的干燥应采用密闭性能较好的干燥设备，干燥设备排放的废气应收集并送至 VOCs 回收或净化系统进行处理；若无法采用密闭设备，则应将设备置于独立的密闭空间内进行操作，并收集该区域废气送至 VOCs 回收或净化系统进行处理。

含 VOCs 物料的分离精制单元设备的外排或放空气体必须送至 VOCs 回收或净化系统进行处理。

⑤产品包装

含 VOCs 产品包装（灌装或包装）过程应密闭并设置排气系统，废气应送至 VOCs 回收或净化系统进行处理。

⑥真空系统

涉及 VOCs 物料的真空系统应选用无油往复式真空泵、罗茨真空泵、液环泵等无泄漏泵，真空泵的前、后应设置气体冷凝装置，排气应送至 VOCs 回收或净化系统进行处理。

若因工艺需要，涉及 VOCs 物料的真空系统必须使用水喷射真空泵或水环真空泵，则应配置循环水间接冷却设备和水循环槽（罐），应密闭，真空泵的前、后应设置气体冷凝装置，排气送至 VOCs 回收或净化系统进行处理。水喷射真空泵或水环真空泵应置于独立的密闭空间内进行操作，并将该区域废气送至 VOCs 回收或净化系统进行处理。

⑦设备起停、检修与清洗

载有含 VOCs 物料的设备、管道在开停工（车）、检修、清洗时，应在退料阶段尽量将残存物料退净，用密闭容器盛接，并回收利用；采用水冲洗清洁，高浓度的清洗水优先排到溶剂回收系统；采用蒸汽和/或惰性气体清洗，应将气体送至 VOCs 回收或净化系统进行处理；吹扫、气体置换时，应将气体送至 VOCs 回收或净化系统进行处理。

(4) 其他控制要求

①实验室若涉及使用含 VOCs 的化学品进行实验，应在通风柜（橱）中进行，废气应排至废气收集系统。

②盛装含 VOCs 废料（渣）的容器应密闭储存和存放。列入《国家危险废物名录》的含 VOCs 的废料应以密闭容器收集，并按危险废物进行处理和处置。

(5) 车间外大气污染物监控点浓度限值

为控制生产车间或装置、储罐等无组织排放源，设立车间外大气污染物监控点。企业车间外大气污染物监控点应设在车间门窗或生产装置、储罐区域外 1 m，距离地面 1.5m 以上位置处，监控点的数量不少于 3 个，并选取浓度最大值。

车间外大气污染物监控点任何 1 小时大气污染物平均浓度执行表 6.23 规定的限值。

表6.23 车间外大气污染物监控点浓度限值

序号	污染物	限值 (mg/m ³)
1	非甲烷有机化合物 (NMOC)	10

(6) 企业边界大气污染物排放限值

企业边界任何1小时大气污染物平均浓度执行表6.24规定的限值。

表6.24 企业边界大气污染物排放限值

单位：mg/m³

序号	污染物	限值
1	苯	0.4
2	甲醛	0.2
3	三氯乙烯 ^a	0.1
4	硫酸二甲酯 ^a	0.5
5	二氯甲烷 ^a	4.0
6	非甲烷有机化合物 (NMOC)	4.0
7	臭气浓度	20

注：a 待国家污染物监测方法标准发布后实施。

(7) 其他涉及 VOCs 无组织排放的控制要求按《挥发性有机物无组织排放控制标准》执行。

6.4.7 其他污染控制要求

(1) 制药企业排放的废气宜分类收集、分类处理或预处理，严禁经污染控制设备处理后的废气与未经处理的废气混合后直接排放，严禁经污染控制设备处理后的废气与空气混合后稀释排放。

(2) 企业污水好氧处理系统逸散出的含 VOCs 废气应净化处理后排放，其大气污染物的排放应符合标准文本 4.1 的规定。

(3) 动物房、污水厌氧处理设施及固体废物（如菌渣、药渣、污泥、废活性碳等）处理或存放设施应采取隔离、密封等措施控制恶臭污染，并设有恶臭废气的收集系统，其大气污染物的排放应符合标准文本 4.1 的规定。

6.5 大气污染控制设备要求

6.5.1 生物安全柜、动物负压隔离设备

新建企业和现有企业，分别按以下时间执行生物安全柜、动物负压隔离设备排气控制要求：

自 2018 年 1 月 1 日起，新建企业的生物安全柜、动物负压隔离设备排气应设置高效空气过滤器或其他等效措施；

自 2020 年 1 月 1 日起，现有企业的生物安全柜、动物负压隔离设备排气应设置高效空气过滤器或其他等效措施。

6.5.2 其他要求

大气污染控制设备宜采用负压运行方式；若大气污染物收集、处理装置处于正压运行状态，则应加强设备和管道的密闭措施，并重点在其周边布置无组织排放监控点。

产生大气污染物的生产工艺和装置必须设立局部或整体气体收集系统和净化处理装置。

所有排气筒高度应按环境影响评价要求确定，且不低于 15 m；排放氯气、氰化氢和光气 3 种污染物中任何 1 种或 1 种以上的，其排气筒不得低于 25 m。

6.6 生物安全要求

生物制药企业主要涉及的生物安全问题是接触病毒、活性菌种的废水、废液以及动物房的动物尸体及废气等将所带病毒成活性菌种进入环境的风险及其控制。

本标准对生物安全作了以下要求：

(1) 生物工程类制药企业或生产设施应按照《病原微生物实验室生物安全管理条例》《病原微生物实验室生物安全环境管理办法》等有关规定，对涉及生物安全的废气进行灭活灭菌后才能排放，灭活灭菌方法应符合《消毒技术规范》的规定；

(2) 排放涉及生物安全的废气，除遵守本标准的规定外，还应符合生物安全环境管理和污染控制的相关法律、法规、规章和标准的规定。

6.7 污染物监测要求

考虑到制药企业的生产设施往往是间歇运行，其大气污染物排放也常常具有明显的周期性。如发酵尾气在正常的发酵过程中大气污染物排放强度往往不大，但是在发酵罐蒸煮消毒期间，由于通入高温蒸汽进行消毒作业，导致大量挥发性物质随尾气排出。因此，为了更好地控制发酵尾气、储罐呼吸排气等周期性变化废气的排放，本标准规定应在其排放峰值期间进行监测。

7 本标准与国内外相关标准比较

7.1 本标准与国外相关标准比较

本标准的颗粒物的最高允许排放浓度与世行制药指南和德国 TA-Luft 相同，严于其他国家排放标准。

本标准采用 TOC 和 NMOC 2 个指标来表征 VOCs，而德国 TA-Luft 和世行制药指南的 VOCs 采用总有机碳指标，与本标准的 NMOC 类似，本标准 NMOC 最高允许排放浓度数值松于世行制药指南和德国 TA-Luft 排放标准；另外美国制药标准、德国 TA-Luft、世行制药指南均对某一类或二类 VOCs 的浓度总和提出控制要求，美国制药标准是总 TOC 小于 20ppm，德国 TA-Luft 和世行制药指南则将 VOCs 分成两类，排放浓度总和分别不高于 20mg/m³ 和 80 mg/m³（世行制药指南 100 mg/m³）。

对于无机特征污染物的比较结果如下：

- (1) 二氧化硫和氮氧化物的最高允许排放浓度比德国 TA-Luft 都严；
- (2) 氯气的最高允许排放浓度比德国 TA-Luft 松；
- (3) 氯化氢、氰化物、氨的最高允许排放浓度比世行制药指南、德国 TA-Luft 都严。

对于毒性大和致癌的 VOCs，世行制药指南和德国 TA-Luft 也单独设立的排放标准指标，本标准与其比较结果如下：

- (1) 二氯甲烷的标准值与美国制药标准总含氯化合物标准值（20ppm）基本相当，比德国 TA-Luft 松；
- (2) 苯的最高允许排放浓度比世行制药指南和德国 TA-Luft 都松。

表7.1 本标准与国外相关标准比较

单位: mg/Nm³

序号	污染物	本标准排放限值 (特别排放限值)	世行制药 指南	美国制药 标准	德国 TA-Luft	日本排放 标准	韩国排放 标准	马来西亚 排放标准	澳大利亚 排放标准	法国排放 标准	新加坡排 放标准
1	颗粒物	20(10)	20	—	20	—	300	400	250	350~500	100
2	二氧化硫	100(50)	—	—	350	—	—	—	—	—	—
3	氮氧化物	200(150)	—	—	350	—	—	—	—	—	—
4	氰化氢	1.9(1.9)	—	—	3	—	—	—	—	—	—
5	氯气	5(5)	—	20ppm 或 98%处理 效率	3	—	—	—	—	—	—
6	氨	20(10)	30		30	—	—	—	—	—	—
7	氯化氢	20(10)	30		30 ^c	80	—	—	400	100	200
8	光气	0.5(0.5)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	三氯乙烯	1(1)	20 ^a	TOC 20ppm 或 98%处理 效率	1	—	—	—	—	—	—
10	丙烯醛	3(3)	20 ^a		—	—	—	—	—	—	—
11	苯	4(4)	1		1	—	—	—	—	—	—
12	甲醛	5(5)	20 ^b		20 ^a	—	—	—	—	—	—
13	硫酸二甲酯	5(5)	—		—	—	—	—	—	—	—
14	二氯甲烷	75 (45)	—		20 ^a	—	—	—	—	—	—
15	甲苯	25(15)	80 ^a		—	—	—	—	—	—	—
16	二甲苯	40(20)	80 ^a		—	—	—	—	—	—	—
17	二甲基亚砷	100(50)	—		—	—	—	—	—	—	—
18	四氢呋喃	100(50)	—		—	—	—	—	—	—	—
19	二噁英	100 (50)	—	—	—	—	—	—	—	—	
20	非甲烷总烃	80(50)	50 (TOC)	—	50 (TOC)	—	—	—	—	—	—
21	VOCs ^b	150(100)		—		—	—	—	—	—	—
22	臭气浓度 ^d	2000 (1000)									

注: a 有机溶剂 B 类污染物合计;

b 有机溶剂 A 类污染物合计;

c 指氯化物浓度为 30mg/m³, 以氯化氢计;

d 臭气浓度无量纲。

7.2 本标准与国内相关标准比较

本标准与现行国家和地方标准的比较如表 7.2。

由比较结果可知，本标准大多数指标的排放限值比国内现行标准严格，只有少数偏松：

（1）本标准颗粒物的一般排放限值比北京大气综排和浙江化合地标都松，但特别排放限值与上述两标准相同，考虑到北京应全面执行特别排放限值，实际上与北京大气综排相同，只比浙江化合地标松；

（2）本标准 VOCs（NMOC）一般排放限值比北京大气综排松，与上海生物地标、浙江化合地标、浙江生物地标均相同，与河北青霉素地标的指标内涵不同，难以比较；特别排放限值严于浙江化合地标；

（3）本标准氯化氢排放限值比浙江生物地标和浙江化合地标都松，特别排放限值与浙江生物地标相同，但比浙江化合地标松；

（4）本标准氨的排放限值和特别排放限值比浙江化合地标松；

（5）本标准甲苯和二甲苯排放限值与北京大气综排相同，考虑到北京应全面执行特别排放限值，实际上比北京大气综排还严格；

（6）本标准的臭气浓度排放限值和特别排放限值比浙江生物地标和浙江化合地标都松。

表 7.2 本标准与国内排放标准限值比较

单位: mg/Nm³

序号	污染物	本标准排放限值 (特别排放限值)	大气综排标准		广东排放限值		北京大气综排		上海生物地标		浙江生物地标		河北青霉素地标		浙江化合地标	
			新源排放 限值	比较	第二 时段 排放 限值	比较	II时段 排放限 值	比较	排放 限值	比较	新源排放 限值	比较	排放 限值	比较	排放 限值	比较
1	颗粒物	20(10)	120	严	120	严	10	松 (相同)	20	相同	10	松 (相同)	—	严	15(10)	松 (相同)
2	二氧化硫	100(50)	550	严	500	严	200	严	—	严	—	严	—	严	—	严
3	氮氧化物	100(50)	240	严	120	严	200	严	—	严	—	严	—	严	—	严
4	氰化氢	1.9(1.9)	1.9	相同	1.9	相同	1.9	相同	—	严	—	严	—	严	—	严
5	氯气	5(5)	65	严	65	严	5.0	相同	—	严	—	严	—	严	—	严
6	氨	20(10)	—	严	—	严	30	严	—	严	—	严	—	严	10(5)	松
7	氯化氢	20(10)	100	严	100	严	30	严	30	严	10	松 (相同)	—	严	10(5)	松
8	光气	0.5(0.5)	—	严	—	严	—	严	—	严	—	松	—	严	—	严
9	三氯乙烯	1(1)	—	严	—	严	—	严	—	严	—	严	—	严	—	严
10	丙烯醛	3(3)	—	严	—	严	—	严	—	严	—	严	—	严	—	严
11	苯	4(4)	12	严	12	严	8.0	严	10	严	10	严	—	严	1.0	松
12	甲醛	5(5)	25	严	25	严	20	严	20	严	20	严	—	严	1.0	松
13	硫酸二甲酯	5(5)	—	严	—	严	—	严	—	严	—	严	—	严	—	严

序号	污染物	本标准排放限值 (特别排放限值)	大气综排标准		广东排放限值		北京大气综排		上海生物地标		浙江生物地标		河北青霉素地标		浙江化合地标	
			新源排放限值	比较	第二时段排放限值	比较	II时段排放限值	比较	排放限值	比较	新源排放限值	比较	排放限值	比较	排放限值	比较
14	二氯甲烷	75(45)	—	严	—	严	—	严	—	严	20	松	—	严	40(20)	严(相同)
15	甲苯	25(15)	40	严	40	严	25	相同(严)	32	严	32	严	—	严	苯系物: 30(20)	—
16	二甲苯	40(20)	70	严	70	严	40	相同(严)	50	严	50	严	—	严		
17	二甲基亚砷	100(50)	—	严	—	严	—	严	—	严	—	严	—	严	—	严
18	四氢呋喃	100(50)	—	严	—	严	—	严	—	严	—	严	—	严	—	严
19	二噁英	0.1 ng-TEQ/m ³	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1	相同
20	NMOC	80(50)	120	严	120	严	20	松	80	相同(严)	120/80 ^a	严	—	—	80(60)	相同(严)
21	TOC	150(100)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	60 (TVOC) ^b	—	150(100)	相同
22	臭气浓度 ^c	2000 (1000)	—	—	—	—	—	—	—	—	800(500)	松	3000/2000	严	800(500)	松

注：a 该限值中的 120 是指现有源（2014 年 5 月 1 日已建成投产或环境影响评价文件已通过审批的生物制药企业或生产设施）自 2015 年 2 月 1 日起至 2017 年 1 月 31 日为止，执行的最高允许排放限值；80 是指新污染源（自 2014 年 5 月 1 日起环境影响评价文件通过审批的新建、改建和扩建的企业或生产设施）执行的最高允许排放浓度限值。

b 固定源 TVOC 浓度指 HJ 734-2014 规定的除乙酸丁酯、丙酮以外的 22 种 VOCs 的算术总和。

c 臭气浓度无量纲。

8 实施本标准的环境效益及经济技术分析

8.1 实施本标准的环境效益

制药行业的废气控制主要从清洁生产减排和末端治理两方面进行。

清洁生产包括原材料的调整,生产工艺和装置的改进等,如对制药过程的进料、出料、反应、分离、干燥等过程进行密闭,以减少排气量和物料损耗;利用冷凝、吸收、吸附等预处理技术,回收有用物料。以上措施实施后,制药过程有组织排气中的污染物排放量可大幅度减少,达标者可直接排放,未达标者可再进入末端净化处理系统。

通过管道密闭投料、储罐呼吸气控制等清洁生产技术途径,可大大减少 VOCs 的储运、加料环节的无组织排放。通过 LDAR 可进一步有效控制设备泄漏所造成的无组织排放。通过离心、干燥设备的改进及冷凝回收工艺和设备的调整优化,可大大减少气体污染物的发生负荷。以上过程的实施,通常条件下有利于生产企业减少单位产品物耗,其投入的设备费用及后续的运行费用,正常情况下 1~5 年内即可因物料损耗的减少而得到平衡,经济效益较好,但对企业的管理水平要求较高。

据不完全统计,目前我国拥有化学药品原料厂 1118 家,是制药工业最主要的 VOCs 和无机污染物的排放源。如采用合理的预处理技术,在良好的气体收集系统配合下,高温氧化、废气洗涤等净化工艺可实现 85% 以上的减排。

通过对各类污染物的排放控制,可以有效削减 VOCs 等 O₃ 和 PM_{2.5} 前体物的排放量,对改善环境空气质量具有积极作用,同时也可以在一定程度上减轻药企周边的恶臭污染严重的问题。

8.2 实施本标准的经济技术分析

8.2.1 颗粒物处理

根据对企业的实地调研,产生的颗粒物浓度一般约在 0.17 mg/m³~82.4 mg/m³ 之间,平均浓度约为 17.96 mg/m³,旋风式除尘(干法)、袋式除尘(过滤)和水膜除尘(湿法)的除尘效率分别可达到 80%、99% 和 95%~99%,如采用袋式除尘完全能达标。

本标准实施后,除个别企业需要对现有除尘设备进行升级改造外,大部分企业都能够满足要求,因此本标准实施对于企业颗粒物处理方面影响不大。

8.2.2 酸碱废气处理

目前制药企业对于氯化氢和氨气等酸碱废气主要采用吸收法。如通过碱液吸收酸性废气,酸液吸收碱性废气,或者直接用水吸收。对于制药企业的酸碱废气,大多采用二级或三级酸碱喷淋的方式进行处理,投资一般在 20 万元~40 万元/套。

目前大部分企业的酸碱废气排放浓度已经可以达到本标准要求,因此本标准实施对于企业酸碱处理方面影响也较小。

8.2.3 VOCs 处理

(1) 有回收价值的高浓度废气

在制药生产过程中产生的高浓度有机溶剂蒸气的净化,一般采用回收方式进

行处理，该方法主要包括吸附技术、吸收技术、冷凝技术及膜分离技术等。

①吸附技术

对于制药企业可回收的溶剂，一般采用颗粒活性炭或活性炭纤维的方式进行回收，通常处理能力在 3000 m³/h~5000 m³/h 左右，吸附装置的投资一般在 60 万元~100 万元左右，活性炭纤维一般在 150 万元~200 万元左右，活性炭的运行费一般在 10 万元~15 万元之间。吸附技术通常只是污染物的转移或浓缩技术，不管是采用活性炭还是活性炭纤维吸附的净化形式，一般不宜单独使用，往往还需配套冷凝、焚烧、喷淋等辅助手段进一步处理尾气或再生气。

②吸收技术

吸收法是采用低挥发或不挥发液体为吸收剂，利用废气中各组分在吸收剂中溶解度或化学反应特性的差异，使废气中有害组分被吸收剂吸收，从而达到净化的目的。在有机废气处理中，常用水以及高沸点、低蒸气压的油类等作为吸收剂。目前吸收法主要用于净化水溶性较好的 VOCs 废气，或者作为其他方法的补充和辅助处理手段。

③冷凝技术

冷凝法适用于高浓度有机溶剂蒸气的净化（VOCs 浓度大于 10 g/m³），通常首先采用常温水或低温水对高浓度废气进行冷凝回收，经过冷凝后尾气仍然有一定浓度的有机物，一般仍需进行二次处理才能达标排放。另外，冷凝法对物质的沸点有一定的要求，不适用于处理低沸点的有机物，如烷烃、烯烃等，主要应用于卤代烃、醚、酸的处理。通常一套冷凝设备的投资约 60 万元。

④膜分离技术

膜分离是利用天然或人工合成的膜材料分离污染物的过程。该法是一种新型的高效分离方法，适合处理高浓度的有机废气。目前在制药行业中，膜分离方法应用很少。

(2) 无回收价值的低浓度有机废气

对于制药企业产生的难处理、无回收价值的 VOCs，通常采取销毁技术进行净化处理，即通过化学或生化反应，用热、光、催化剂或微生物等将有机化合物转变为二氧化碳和水等无毒无害无机小分子化合物的方法，主要包括高温焚烧、催化燃烧、生物氧化、低温等离子破坏和光催化技术等。

①蓄热式热力焚烧技术（RTO）

蓄热式热力焚烧技术的投资一般较高，通常单位投资在 150 万元~300 万元/(万 m³.h)左右，且其后一般还设置碱喷淋装置进一步进行净化。某企业投入 1000 万元，建立 32000 m³/h 废气蓄热焚烧处理系统（RTO）处理；另一企业投资 300 万元进行综合废气处理系统改造，20000 m³/h 综合废气处理设施 1 套，采用三级碱液喷淋+RTO 焚烧处理。

②蓄热式催化燃烧技术（RCO）

某制药企业采用碱液喷淋+催化燃烧处理低浓度有机废气，催化燃烧部分采用蓄热式催化燃烧法（RCO），采用分体型蓄热式 RCO 设备。风量为 11000 m³/h，废气污染物的处理效率为 76.8%~99%。该处理系统的催化燃烧设备投资 96.4 万元，基础设施及其他为 37 万元，运行费共 46.61 万元/年。

③生物净化技术

废气生物净化技术具有处理成本低，无二次污染的特点，尤其适用于低浓度、

大气量的废气治理，多用于污水处理站的废气处理。一般认为生物处理适用于 VOCs 浓度介于 500 mg/m^3 ~ 2000 mg/m^3 之间的有机废气，但难以处理难降解的卤代烃和烷烃废气。生物净化技术费用较低，其单位投资通常在 10 万元~20 万元/($\text{万 m}^3 \cdot \text{h}$)左右。

④低温等离子体技术

低温等离子具有装置阻力小、装置简单、可模块化、不需要预热等优点。等离子体适用于较低浓度的有机废气处理（低于 500 mg/m^3 ）。在制药行业低温等离子体常联合催化、洗涤等技术，以提高污染物净化效率。

⑤光催化技术

光催化氧化技术主要利用特定波长的光（通常为紫外光）照射光催化剂，激发出“电子-空穴”对，与水发生氧化反应，产生具有极强氧化能力的自由基活性物质，将吸附在催化剂表面上的有机物氧化为低分子的无毒无害物质。目前光催化氧化技术主要用于处理恶臭气体。

对于制药企业产生的 VOCs，多数情况下，采用一种技术治理往往难以达到净化的要求，而且也不经济。可根据企业自身的废气排放特点，选择采用两种或多种工艺联合处理的组合技术，包括低温等离子+生物滴滤组合、低温等离子+高级氧化组合、氧化燃烧+喷淋组合等。

(3) 其他废气

①发酵尾气

制药企业一般采用旋风分离器和喷淋吸收塔处理发酵尾气，并取得了一定的治理效果。某企业的发酵废气通过旋风分离器后再进行冷水喷淋，消除异味后经 25m 高的排气筒排放，冷凝液回收处理。根据企业提供的数据，污染物处理效率均能达到 99%。青霉素发酵尾气、VC 发酵尾气处理后非甲烷总烃排放浓度分别可达 25.9 mg/Nm^3 和 33.7 mg/Nm^3 ，完全能够达标。发酵废气处理设备投资为分别为 20 万元和 30 万元，运行费分别为为 200 元/天和 300 元/天，年运行天数为 300 天。

②污水处理站恶臭处理

污水处理站一般通过加盖的方式，以减少臭气，投资在 15~45 万左右；然后将废气集中收集后进行综合处理，一般采用水吸收、活性炭吸附、生物净化等方式，投资在 30 万左右。

③贮罐区气体收集

目前还有些企业投资建设贮罐区废气收集系统，以减少贮罐区的呼吸废气排放，该套系统一般投资在 10 万元~30 万元左右。

总体而言，VOCs 废气的情况非常复杂，如何经济、合理地选取实用的处理技术尚待研究。但目前为应对比较严峻的大气污染形势，不少企业主动上马了 RTO、RCO 等高投资、高运行费用的废气处理设施，如按此趋势，以全国 1000 多家原料药企业都建设类似设施计算，行业废气治理总投资达 100 亿元以上，约占原料药企业工业总产值的 3%左右。

9 标准实施建议

9.1 充分发挥企业的能动性

本标准一方面规定了设备泄漏、VOCs 储存、转移、投加和卸放的控制要求，帮助企业减少物料的损耗。对执行好的企业，在监控上给予倾斜，如对设备管理良好的企业，减少其设备泄漏检测频次。通过这些措施，调动企业积极性。

另一方面作为环境保护的主体，企业也应主动实施标准。本标准规定了大量的技术管理要求，没有企业自主实施，很难有效控制 VOCs 无组织排放。

9.2 强化第三方环境服务机构的作用

制药企业排放管理涉及很多技术管理要求，特别是设备管线泄漏，企业有成百上千甚至上万个密封点，单靠环保部门难以实现全面检测。对无组织排放的监管应以第三方环境服务机构提供审核报告为主，环保部门抽查为辅，同时加强对服务机构的监督管理。

9.3 配套相应的实施规范和最佳可行技术

为了更好实施标准，应配套设备与管线组件 VOCs 泄漏检测与修复操作规范、控制 VOCs 储存排放和设备密封的最佳可行性技术指南等技术文件。