

制药工业废水有机污染物降解技术的研究进展：效率、机制与应用挑战

刘陈莉 石 果 马骏钊

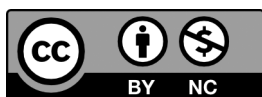
太极集团重庆涪陵制药有限公司，重庆

摘 要 | 本文针对“双碳”与严格排放背景，对制药工业废水中有机污染物的水质特性（高盐、高毒性、低可生化性、成分波动）和环境行为（持久性、生物积累、跨介质迁移），以及主要降解途径（氧化/还原、 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{SO}_4\cdot^-$ 自由基氧化、微生物直接代谢与共代谢）进行系统综述，并且特别指出需关注中间产物识别和毒性变化的评价。对比物理化学法（吸附、臭氧/Fenton、光催化、电化学）和生物法（好/厌氧、MBR/MBBR、强化菌群）以及联合耦合工艺（光-Fenton、臭氧-生物、电-生物、AOPs+MBR）的适用性与工程表现：物化法反应快但矿化受限，成本高；生物法经济但受抑菌和HRT制约；耦合工艺结合可生化性和深度矿化，典型COD和TOC去除可达约85%~95%和80%~90%，抗生素和EDCs去除更显著。识别的瓶颈有高盐高毒条件下的工艺失稳，AOPs诱发的毒性转移和中间产物监控不足，多单元协同及智能控制难题，能耗和药剂消耗对低碳的限制，展望未来，提出以智能催化和抗污染膜材料，耐盐耐毒和合成生物学驱动功能菌群，在线毒性和非靶向高分辨检测，数字孪生和自适应控制为特色的低能耗，可资源化，可持续的路径。

关键词 | 制药废水；有机污染物；高级氧化（AOPs）；生物处理；联合耦合工艺

Copyright © 2025 by author (s) and SciScan Publishing Limited

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/). <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



通讯作者：石果，太极集团重庆涪陵制药有限公司，中级工程师。

文章引用：刘陈莉，石果，马骏钊. 制药工业废水有机污染物降解技术的研究进展：效率、机制与应用挑战[J]. 环境与资源, 2025, 7(1): 100–119.

<https://doi.org/10.35534/er.0701008>

1 引言

全球气候变化与资源限制愈发紧张的当下，绿色低碳成为各国迈向可持续发展的共同战略选择^[1]。中国在2020年正式提出“碳达峰，碳中和”战略，明确在2030年前达成碳达峰目标，在2060年前达成碳中和目标，使得全社会发展模式和各产业运行方式产生深刻变革^[2]。在这个战略之下，传统的高能耗和高排放行业正经历从未有过的绿色转型考验。医药产业作为资源密集且对能源十分敏感的产业之一，不仅是保护公众健康的要务所在，还对推动工业绿色发展起着重要作用^[3]。

制药工业是个十分依赖有机合成和生物发酵的产业，生产活动过程中难免会产出大量浓且毒性强、难以被分解的废水，这是当下工业污染治理中最为棘手的部分之一^[4]。这类废水不仅包含有浓度很高的COD、NH₃-N，悬浮物等传统污染成分，还经常携带有抗生素、激素类药物，以及溶剂、杂环中间体等微细有机物质，这些污染物有着明显的毒性和持久性，并且在环境中有着迁移特性，很容易依靠水循环和食物链造成水生态紊乱和人身危害。研究证实了地球上七成河流中存在抗生素残留物质，不少地方的水体里检出的抗生素浓度超出1 μg/L，明显高于生态安全标准，尤其要留意的是，这种污染物或许会促使环境里的微生物出现耐药现象，进一步加重全球抗生素抗性危机^[5]。同时，在极少量激素物质就会使生物性别产生畸变，一些有机溶剂和卤代烃类会对公众健康以及环境保护造成极大的危害，存在致癌致畸、致突变和内分泌干扰的风险，而如今大部分制药企业仍然采用活性污泥法等传统的生物法，但是由于抗生素、消毒剂等对微生物活性具有抑制作用，再加上某些污染物难以被生化分解处理，因此实际处理效果常常远远达不到要求^[6]。例如，某头孢类抗生素生产厂采用活性污泥法处理废水出水COD的去除率只有40%，根本无法满足《制药工业水污染物排放标准》（GB21903-2008）中规定的COD限值（120mg/L），同时，欧美国家和地区也在不断提高对药物排放的要求，欧盟BREF文件规定对某些API进行“零排放”处理，这对制药废水处理提出了新的技术要求^[7]。近年来，学界与业界针对制药废水治理技术展开多元化的探寻，包括高级氧化技术

（臭氧，Fenton，光催化），膜分离技术（纳滤，反渗透），生物强化法（耐药菌株驯化，酶催化降解）等，在实验条件下都展示出不错的去除效率，但是到了实际应用时却常常遭遇诸如运行成本高昂，副产物产生风险高，膜被污染难以把控，系统稳定性不佳等棘手的问题^[8]。因此，怎样科学地去评判各类技术的处理原理，经济适配性以及环保程度，成了制药企业、环保工程师和政策制定者要解决的关键问题，本文想要详细梳理制药废水中常见有机污染物的环境特点及其危害机理，重点聚焦当下主要的处理技术所呈现出的发展状况和应用边界，深入比较不同技术在去除效率，能耗和运行成本等方面的长处和短处，进一步按照不同的废水性质，比如高盐分、高毒性、低生化性等加以分析适配性情况，并且对绿色催化剂开发，资源回收利用，智能控制等未来方向开展趋势预判，希望给制药行业的绿色转型给予理论支撑和技术借鉴，进而促使工业废水治理步入“资源化，低碳化，智能化”这一新的阶段。

2 制药废水中有机污染物的理化特征与环境行为

2.1 制药废水特征与污染物分类

制药工业在原料药合成、制剂生产、设备清洗、废弃物处理等诸多环节会产出很多复杂而难处理的废水^[9]。其成分受诸多因素共同影响，具体药物品类与生产过程决定外，原材料配比、溶剂种类、添加剂添加乃至反应条件等皆包含在内，造成污染物众多、毒性大、波幅波动剧烈等现象出现，相对于一般工业废水而言，制药废水更常兼具高COD、高盐度、低可生化性、强抑菌性等特征，给水处理系统带来的打击程度极大，属环保领域关注对象^[10]。

从污染物构成看，制药废水中普遍存在抗生素类、激素类、有机溶剂类、合成中间体、杂环化合物和重金属等物质，如表1所示，抗生素和激素类污染物具有环境持久性与生物活性，容易导致抗药性传递和内分泌干扰问题；有机溶剂类和芳香族化合物具有较强的挥发性和毒性，易造成空气和水环境的复合污染^{[4, 11, 12] [13]}。

表 1 制药废水典型污染物类型与特征汇总表

Table 1 Summary of typical pollutants and characteristics in pharmaceutical wastewater

污染物类型	代表物质	主要来源	关键特性	环境危害
抗生素类	磺胺类、四环素、 头孢菌素	抗生素合成、 发酵	生物活性强、 持久性高	诱导耐药基因，破 坏微生物群落结构
有机溶剂类	DMF、甲醇、丙 酮、二氯甲烷	提取、洗涤、 反应溶剂	挥发性高、 毒性强	空气污染、水毒 性，部分具致癌性
合成中间体	苯、甲苯、对硝基 苯酚	原料药合成反应	难降解、 稳定性高	长期残留，影响生物 降解系统运行效率
激素类物质	雌二醇、孕酮、睾 酮类	激素类药品合成	内分泌活性强	引发生物性别畸 变，破坏水生生态 繁殖系统
高盐无机物	NaCl、Na ₂ SO ₄ 、 CaCl ₂ 等	中和剂、萃取 剂、工艺添加剂	导电性高、 渗透压大	抑制微生物活性， 破坏水体渗透性
表面活性剂类	十二烷基苯磺酸钠 (LAS) 等	清洗剂、润湿 剂、成型添加剂	发泡性、 乳化性强	增加处理难度，降 低出水透明度
微量重金属	Cu、Zn、Cr、Ni	催化剂残留、原 料杂质	毒性高、 生物不可降解	抑制生物处理系 统，潜在水体与土 壤污染

从水质参数上看，制药废水有以下几点共性（1）COD、BOD₅高，有机物含量达几千到几万mg/L，远超普通废水许多倍；（2）BOD₅/COD低（一般小于0.3），可生化性较差，影响生物处理效果；（3）盐度高、pH波动大，生产过程中广泛使用无机盐、酸碱和有机添加物；（4）毒性高，抗菌素、重金属等对处理体系内微生物有强烈抑制作用^[14]。

2.2 制药废水的环境行为

制药废水里含有的有机污染物常常具有明显的环境持久性，它们的化学构造往往含有芳香环、卤素或者多取代杂环之类的稳定骨架，在自然水体之中可以长时间留存下去，半衰期从几周一直到几年，无法被光解或者热解这类手段降解，更不能靠常规微生物代谢方式来化解^[15]。这种持久性促使污染物在地表水、沉积物，以及土壤里面不断地堆砌起来，给水生态系统形成一种长期存在的暴露压力。

在生物累积方面，存在一些脂溶性较强的药物（如甾体激素、脂溶性抗生素以及某些抗寄生虫类药物等）拥有较高的辛醇—水分配系数（ $\log K_{ow}$ ），容易聚集于水生生物的脂肪组织之中，顺着食物链条逐渐递增传递下去，这样的污染物便会表现出生物放大的现象，从那些浮游生物一路传给鱼类、鸟类乃至人类等生物体内，浓度不断积累，并进而形成某种危害性问题^[16]。关于迁移方面则是指这些特性各异之污染物呈现出出来的多向度散播行为。具有高水溶性的小分子抗生素、有机酸，以及部分代谢产物很容易随地表径流以及渗透作用进入地下水系当中，甚至是水源地里去，从而造成一种难以发觉的潜藏式污染，至于那些有挥发性质的有机物质，像二甲基甲酰胺 DMF、甲醇还有丙酮等，在经过与空气之间界面上的快速转移之后，会在某些特定条件之下产生光化学反应并进而形成诸如臭氧还有甲醛之类的新污染物出来，这就会影响到该地区的整体空气质量情况发展进程走向；同时也不排除某些半挥发性的东西会在气—水—土壤这几个层面之间表现出再分配现象而实现跨越媒介层迁徙的效果变化，在这个过程中又进一步扩展了自身存在所处范围大小^[17]。

更为复杂的是，一些污染物在环境中会经历吸附—解吸、降解—再生成等动态过程。例如，抗生素可被沉积物或悬浮颗粒物吸附，在水动力扰动或pH、盐度变化条件下重新释放至水体；某些药物降解生成的中间产物可能具备比原化合物更高的生态毒性和生物可利用性，从而引发二次污染。这类过程不仅增加了污染物的空间分布复杂性，也提高了治理技术的难度和长期风险控制的挑战性。

2.3 对常规处理工艺的干扰机制

制药废水中有机物复杂的理化特性，会令多个工序中的微生物、膜分离、高级氧化产生跨单元、叠加型干扰，极大妨碍工艺成效与系统稳定^[18]。其一，毒性大、抗菌性物质（抗生素、抗真菌剂、有机溶剂），它能直接对目标微生物发挥抑杀效果，而且破坏废水处理系统内的功能性菌群，令代谢能力衰退、污泥颗粒分散，在活性污泥法中出现污泥膨胀情况，生物膜反应器中生物膜会脱落，氮、碳去除率下降^[19]。其二，疏水性强或分子量大的有机物容易吸附在

膜表面或者颗粒基质上，造成有机污染层堆积，并引发跨膜压差增大、膜使用寿命缩减、清洗次数频繁且增加耗能问题，在某些情况下，高分子药物的副产物可能会与无机离子结合堵塞膜孔，致使膜污染变得不可逆^[20]。其三，高级氧化过程之中，有些污染物通过臭氧或者 Fenton 氧化或者光催化以后，会形成极性更大，毒性更强的中间产物，造成“毒性转移”效果，给后面的生物处理单元带来更大的负担，其四，一部分化学结构特别稳定，活性氧自由基很难反应，氧化效率受限严重的污染物，像含氟芳环，三嗪环，全氟链段之类的，使得系统只能采用更高剂量的氧化剂或者多级串联的方法，增加成本并且引发二次污染危险，这些干扰现象的叠加提升了制药废水处理技术门槛与操作上的不可预测性，而且要在工艺规划阶段就把污染物毒性范围，化学结构稳定度以及膜污染可能都纳入考量范畴，凭借单元协同，改良反应条件，实施实时在线检测等手段来达成稳定，高效又持续的运行效果^[21]。

3 有机污染物降解技术分类与研究进展

制药废水中有机污染物的降解技术大致可以划分成物理化学法、生物降解法、多技术联合耦合工艺三类。不同的技术在去除率、处理对象、运行成本、副产物控制等方面差别很大，合理的选择、配合才是关键所在^[18]。

3.1 物理化学法

物理化学法依靠物质的物理吸附，化学反应或者电子转移之类的过程，来达到去除或者转化制药废水中的有机污染物的目的^[22]。它具有反应速率较快，应用范围比较广的特点，特别适宜用于对付那些难于降解而且具有很高的毒性的有机污染物，在工程上以及研究里所占的比重相当不小，不过这种做法也存在一些问题，像耗费能量多，运转费用贵或是副产物的管理困难之类的状况，这些都需要在新材料与工艺综合改进上面不断努力。

(1) 吸附法

吸附法借助多孔材料高比表面积、孔径构造和表面化学基团，通过物理吸附（范德华力，静电吸引力），化学吸附（配位键，氢键）来集聚水中有机污

染物并执行分离除去任务^[23]。活性炭在制药废水处理方面有着广泛应用，因其来源广泛，价格适中，孔隙结构稳固。其可以有效地去除疏水性的药物分子以及部分有机溶剂。但是，由于极性较高的一些小分子药物（如一些抗生素的代谢物）很难被活性炭吸附，同时由于活性炭吸附饱和后要进行再生处理，否则会带来二次污染。金属有机骨架材料MOFs的孔径大小可以调节，而且有丰富的配位点，对一些分子尺寸与MOFs孔道相近的污染物具有较强的富集效果。根据研究表明，一部分功能化的MOFs对四环素类抗生素与磺胺类抗生素的吸附量能够达到活性炭的2~5倍，但是由于其水稳定性的不足以及大批量生产过程中的成本因素，使其无法大规模运用到实际的工程中。通过表面官能化来对功能化纳米材料（如石墨烯氧化物，碳纳米管，磁性纳米粒子）进行修饰，可以增加其与目标污染物之间的相互作用，并进行磁分离回收^[24]。但是这种功能化的纳米材料对高浊度及高盐度废水中的污染物的吸附能力在短时间内便会大大降低。其在长期环境下是否会存在环境风险，也值得我们继续深入研究。

（2）氧化/还原法

氧化/还原法利用化学氧化剂或还原剂生成高活性化学物种（ $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、活性氢原子等），快速破坏有机污染物化学键，矿化或者转化为易降解的中间产物，Fenton反应（ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ）常温常压下生成大量 $\cdot\text{OH}$ ，高效降解多种难降解有机污染物，适合处理含有芳香环、杂环的药物分子，反应对pH很敏感，最佳pH约为3，反应还会产生大量含铁污泥需进一步处理^[25]。臭氧氧化利用臭氧分子直接氧化污染物或者将臭氧分解生成 $\cdot\text{OH}$ ，使污染物快速降解，其优点是反应速度快、没有污泥产生，缺点是臭氧在高盐或高碱条件下稳定性较差，且对疏水性强的污染物去除效果较差^[26]。湿式氧化是在高温（150~300℃）、高压（2~10MPa）的条件下对有机废水进行氧化，可以直接矿化高浓度有机废水中的污染物，COD去除率高，但是能耗大，设备投资高，适合小规模高浓度废水预处理。

（3）光催化技术

光催化技术在光的照射下激发半导体催化剂产生电子空穴对并分别与水或氧作用形成“ $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ”等活性物质来对有机物进行非选择性的氧化降解。 TiO_2

系催化剂具有化学稳定性高、毒性小、制备方法简单等优点，是研究最早、应用最广泛的光催化剂^[27]。但是只能吸收紫外光（约占太阳光的5%），光能利用率极低^[28]。石墨相氮化碳（g-C₃N₄），由于它的可见光响应能力、可控的带隙和易于合成等特点，最近成为一种重要的研究对象，与贵金属和过渡金属氧化物复合可以大大提高光生载流子的分离效率。可见光响应材料（如BiVO₄，ZnIn₂S₄），经过能带调控，构建异质结构等方式，在可见光范围内高效的催化，降低能耗，但仍存在耐久性、光腐蚀等问题。

（4）电化学降解法

电化学降解法是在阳极表面施加外加电场直接氧化污染物或通过电化学反应产生H₂O₂、•OH等活性物种间接氧化污染物^[29]。电催化氧化法利用具有高氧过电位的阳极（如PbO₂、BDD）直接将有机物氧化为CO₂和H₂O，选择性低、矿化率高，但是设备较贵。电Fenton在阴极上原位产生H₂O₂并和Fe²⁺反应生成•OH，提高降解速率。此法无需外加化学氧化剂，使用方便，但是在高盐度废水中容易发生阳极钝化、副反应及电极腐蚀，需要使用掺硼金刚石和碳基复合电极等新型电极和运行参数来提高稳定性和耐腐蚀性。

3.2 生物降解法

生物降解法依靠微生物代谢把有机污染物转化为无害或者低毒的东西，在制药废水处理里被当作最常用的路线，其长处是操作成本比较低，可以做到深度矿化，而且经过系统的改善能提升对很多污染物的清除效果，但是制药废水常常包含高毒性，抗生素类或者难以被生化的有机物质，这会致使微生物群出现不正常的现象，进而影响到分解作用的成果，所以就得根据污染物的性质来选定合适的生物处理模式^[30]。

（1）好氧/厌氧处理

好氧处理（SBR等），以好氧微生物在充氧条件下氧化有机物生成CO₂和H₂O，可通过同步硝化反硝化完成一部分N去除，在可生化性较好的废水中（BOD₅/COD>0.3）去除率较高，且运行灵活，耐冲击负荷较强，但处理高浓度抗生素、抑菌剂废水，会抑制微生物活性，使出水水质波动^[31]。

厌氧处理（上流式厌氧污泥床，UASB），厌氧菌群水解、酸化、产甲烷等过程将有机污染物降解，并生成沼气实现能量回收，能耗低、污泥产量小，适用于高浓度有机废水的预处理，但厌氧处理对温度及有毒物质敏感，启动时间长，对可生化性极差的废水处理效率较低^[32]。

A/O系统（厌氧/好氧组合），在厌氧段释放磷、好氧段吸收磷，同时进行有机物的降解和硝化反硝化过程，提高氮磷去除效果，在制药废水处理中结合前端的高级氧化或物化处理，使其在可生化性提高后进入A/O系统，可大大提高出水稳定性^[33]。

（2）生物膜反应器（MBR、MBBR）

膜生物反应器（MBR）将膜分离和活性污泥法相结合，利用膜进行固液分离，出水悬浮物、浊度均接近于零，直接回用。具有生物量大、耐冲击、占地少的特点。但是最大的限制是膜污染问题，高盐、高毒废水都会加快膜通量的衰减，需要通过曝气冲刷、化学清洗，以及膜材料本身的改性等措施延长膜的使用周期^[34]。

移动床生物膜反应器（MBBR）以填料提供附着面，使得生物膜和悬浮污泥同时存在，增加系统生物量，提高对毒性冲击和水质波动的适应性，MBBR在制药废水处理中具有较好的稳定性，但生物膜过厚会导致传质受限制、内层厌氧化，需要依靠搅拌、水力冲刷控制膜厚^[35]。

（3）微生物强化降解

优势菌种投加：从污染环境里筛选或者驯化出对目的污染物耐受度高、降解能力强的微生物，比如能有效降解喹诺酮类、磺胺类抗生素的专性菌种，把这样的优良菌种引入到系统当中去，可以改进整体的降解速率和耐毒性水准^[36]。

合成生物学构建菌群：利用基因工程在宿主微生物中加入一些降解酶系比如芳香环加氧酶，氟代有机物脱氟酶来扩大可以降解的污染物或者进行多菌种共培养，使得代谢互补。^[37]

3.3 联合耦合工艺

针对制药废水中有机污染物具有成分复杂、可生化性差、毒性等特点，

单一处理技术难以同时满足高效率、低成本、稳定性的要求。近几年来多种物化法联合生物法的耦合工艺得到研究者青睐，核心思想是在前端通过高效氧化或者电化学反应破坏难降解分子结构、降低有毒负荷，在后端利用生物方法实现完全矿化，以此充分发挥多种技术的协同作用。

（1）光—Fenton耦合、臭氧—生物联合

光—Fenton耦合，采用紫外线、可见光或者太阳光等辐射促使 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的循环过程加速羟基自由基（ $\cdot\text{OH}$ ）的持续产生速率，在引入光之后，不但增强了Fenton体系对于诸如芳香族及含氮杂环这些类型药物进行氧化作用的能力，并且使得pH适用范围有所增大，从传统形式Fenton的约3被推进到了更靠近中性条件，有相关研究显示光—Fenton对于处理四环素类和磺胺类抗生素的废液能大大减小需要的时间长短，在此基础上，还能缩减氢过氧化物（ H_2O_2 ）投入所需的成本开支并减轻因之而来的二次污染情况发生的风险^[38]。

臭氧—生物，臭氧强氧化性把大分子或者结构稳定的大分子有机污染物（如喹诺酮类药物、甾体类药物）变成小分子的有机酸和醇类，改善了废水的可生化性（BOD5/COD明显增大），接着进入到生物处理单元（比如A/O系统、MBR）就能对剩余的有机物以及氮磷进行深度去除，这种组合通常用在中高浓度制药废水的提标改造上，可以做到处理效果和经营成本都比较好的目的^[39]。

（2）电—生物协同系统

将电化学过程应用于生物反应器之中，可以直接氧化（阳极反应）或通过生成中间产物如 H_2O_2 、 $\cdot\text{OH}$ 直接降解难以降解的污染物，同时推动反应器内的电子供体和电子受体循环^[40]。有助于提高微生物代谢效能，提升其对抗生素类物质及高盐度废水的抗性能力，在某种程度上抑制耐药基因扩散，而且存在电场时还会影响到微生物胞外电子传递过程（EET），促使产电菌和降解菌之间相互作用，但是该类系统的设计操作比较繁杂，要准确调控电极材料、极间距、电压梯度和反应时间等，才能避免发生副反应并造成能量损耗。

（3）AOPs+MBR耦合路径优化

把AOPs设在MBR前端，经非选择性氧化打断药物分子的芳香环、杂环及全氟链等结构，改善污染物的生物降解性并缩减毒性负载，之后的MBR单元在高

生物量和长水力停留时间（HRT）情况下再次分解残留有机物，而且膜分离保障出水水质达标^[38]。这个组合的关键就是把运行条件搞协同起来，一方面要准确控制AOPs的氧化强度，防止出现太多可以通过膜的难以分解的小分子或者毒性强的中间产品；另一方面得用曝气优化，周期反冲还有膜材料改性这些办法来推迟膜污染，有些研究发现，臭氧—MBR，UV / H₂O₂—MBR这些组合对制药废水的深度处理，COD去除率可以达到百分之九十以上，出水里面的抗生素浓度还低于检测限。

4 主要降解机制与反应路径解析

4.1 氧化还原反应机制

在制药废水处理中，氧化机制借助氧化剂（O₃、H₂O₂、ClO₂）直接断裂有机污染物的C—C、C—N、C—O等化学键，将其变成小分子或者无机物，臭氧可以去攻击带双键、芳香环或者氨基的药物分子来达到去色脱毒的目的；还原机制通过电子供体（零价铁、硫化物）把电子转到污染物上，进而完成脱卤、脱硝之类的反应，零价铁可以把氯代有机物还原成低氯化甚至没有氯的产物，提高可生化性，在实际操作当中，氧化和还原经常一起用，湿式过氧化联合零价铁还原就能明显改善抗生素和激素类化合物的去除率。

4.2 自由基（•OH, SO₄•⁻）诱导机制

AOPs依赖于•OH和SO₄•⁻等具有超强氧化性的自由基完成对有机物的非选择性降解过程，其中•OH具有最高的氧化电位可达2.8V，能在毫秒时间尺度上对芳环、醚键、胺基等进行氧化断键，如Fenton反应产生的•OH可以快速地破坏四环素类抗生素母体；SO₄•⁻的氧化电位为2.5–3.1V，寿命更长，在电极或光的作用下能够氧化官能团中电子密度较低的碳氢键，对电子密度低的官能团降解效果优于•OH，在高盐废水中有较少的阴离子干扰，因此更适于处理含盐抗生素废水。自由基可以通过光照、过硫酸盐活化、电化学等方法获得，同时也可以在一定条件下相互转化以延长氧化作用的时间和提高矿化率。

4.3 微生物代谢与共代谢路径

生物降解是通过微生物酶催化的反应将有机污染物转化为无毒或低毒的产物，包括直接代谢和共代谢两种方式。直接代谢中有机污染物可以直接充当碳源和能量来源，例如一些酚类药物可以通过邻苯二酚途径转化为顺式-顺式木酮酸，并且进一步进入三羧酸循环进行彻底降解。而共代谢发生在污染物不能作为微生物营养物的情况下，此时的微生物可以利用其他可利用的底物（如葡萄糖、乙酸），使用非特定的酶将污染物代谢成代谢中间物。例如甲烷氧化菌在甲烷存在情况下利用单加氧酶降解氯霉素。制药废水中，共代谢对去除难降解且对微生物毒性较强的抗生素与激素类污染物而言颇为重要，通过调整碳氮比，补充易降解底物或者添加混合菌群，污染物去除率能得到明显改善。

4.4 降解中间产物的识别与毒性变化分析

污染物降解时，往往会形成多种结构，毒性同原化合物迥异的中间产物，甚至可能造成更大的环境危害，而这些中间产物多依靠高分辨质谱（HRMS），气相色谱—质谱联用（GC-MS）或者液相色谱—质谱联用（LC-MS / MS）来解析降解途径，比如环丙沙星臭氧化处理会产生去氟化产物，羧酸类衍生物和酮类化合物，其毒性变化需通过急性毒性测试（如发光细菌法），藻类生长抑制实验以及定量构效关系（QSAR）模型加以判定，有研究表明某些药物降解后产生的小分子酮类或者醛类，对藻类和水生无脊椎动物的急性毒性反而更大。故而在工艺设计与改善中要兼顾毒性去除率而不是单纯COD或TOC降解率，对有毒性回升隐患的处理工艺可增加活性炭吸附，生物深处理，二次氧化单元等在末端，以消除高风险中间产物，保证出水的生态安全。

5 关键技术对比与应用效率评价

制药废水治理技术降解效率、适应性、经济性有较大差别（表2）。物理化学法，比如Fenton，臭氧氧化，光催化，电化学，反应速率快，适于结构稳且难生物化的有机物，不过药剂耗费多、耗能高、矿化效率受限。生物法，像好氧，厌氧，生物膜反应器之类，运作成本低，适用大体量废水，只是对高毒，

抗生素类等抑菌性的污染物降解速率低，需要长久的水力停留时间。组合耦合法，臭氧—生物，光—Fenton—生物，AOPs+MBR之类的，可以兼顾提高可生化性和深度矿化，总体来说最佳，尤适合提标改造和高危废水的治理。

在COD、TOC以及特征污染物去除：联合工艺常常能在较短时间内实现COD去除率85%~95%、TOC去除率80%以上以及抗生素与内分泌干扰物的大幅降低并达到接近检测限，从成本分析的角度来看，物理化学法适合高浓度、小水量废水预处理或是深度处理，生物法比较适合于可生化性好、污染负荷为中等水平的工业废水，而联合工艺则适合处理要求出水稳定达标或是能够回收利用的废水情况，在工程实例里通过前端高效氧化与后端高效生物处理，不仅能够提高整体的降解速率，而且也能规避运行风险并存在在某些案例之中完成能源回收以及运行成本平抵的效果呈现。

表 2 制药废水处理关键技术对比与应用效率评价

Table 2 Comparison of key treatment technologies for pharmaceutical wastewater and evaluation of application efficiency

技术类型	典型流程	COD 去除率 (%)	TOC 去除率 (%)	特征污染物的处理效果	优点	缺陷	典型应用场景
物理化学方法	芬顿、臭氧氧化、光催化、电化学氧化	70%~90% (1~3 h)	50%~75%	抗生素与激素：去除率 > 90%	快速反应；适合于难以处理的污染物	高试剂/能量需求；有限的矿化；可能形成有毒的中间产物	高强度，低流量废弃物预处理或抛光
生物法	好氧；厌氧；MBR；MBBR	75%~90% (6~24 h)	40%~65%	生物可降解流的最佳性能	成本低、能耗低；运行稳定	启动缓慢；对毒物敏感；水力停留时间长启动缓慢；对毒物敏感；水力停留时间长	具有良好生物降解性的大流量废水
组合耦合法	臭氧—生物处理；光芬顿—生物处理；高级氧化工艺+膜生物反应器	85%~95% (<12 h)	80%~90%	去除率 >95%；	在提升生物降解性的同时实现深度矿化；保持稳定的出水水质	资本成本更高；运营/管理更复杂	标准升级项目；高风险废水；再利用处理

续表

技术类型	典型流程	COD 去除率 (%)	TOC 去除率 (%)	特征污染物的处理效果	优点	缺陷	典型应用场景
工程案例 (示例)	臭氧-生物接触氧化; 电催化+膜生物反应器; 光芬顿+好氧/厌氧; 湿式空气氧化+上流式厌氧污泥床+膜生物反应器	COD < 50 mg/L; 抗生素 < 检测限	≥80%	抗生素活性降低超过 90%	稳定的合规性; 可再利用的废水; 潜在的能源回收	需要更高的技术水平和运维能力	医药园区; 集中式/联合式污水处理厂

6 技术应用面临的挑战与发展趋势

虽在实验室研究与部分工程应用中制药废水降解技术取得进步，但在适应高盐高毒性、中间产物毒性控制、技术间协同与“双碳”背景的绿色化转型等方面还存在很多问题，高盐度与多种高毒性有机物并存，会使微生物代谢降低、膜材料损坏加速、电化学反应率变低，所以要开发出耐盐耐毒菌群、抗溶胀膜材、盐分分阶去除流程，从而改善系统的稳定程度和持久运行表现，高级氧化和一些生物降解过程可形成结构更简单但毒性更大的中间产物，部分喹诺酮类抗生素的氧化衍生物，其急性毒性和耐药性风险大于原本的母体化合物。但是现在工程实践仍然大多只使用COD，TOC等常规数据，缺乏对于污染物实时毒性的监测以及非靶向中间产物的分析，应该应用如高分辨质谱、生物毒性在线监测等技术，把“毒性去除率”作为重要评价要素，在工艺运行层面，制药废水的处理往往需要物化、氧化、生物等多个单元协同进行，不同单元在反应动力学、负荷响应、能耗模式等方面的差异导致整个系统的优化更为复杂；而目前大部分工程均依靠人工经验调控，缺乏通过大数据和机理模型实现智能控制的平台，未来需形成一套“实况水质感知—过程预测—自适应控制”的智能运行体系，同时研究数字孪生技术在全流程监测及预测性维护中的应用。碳达峰碳中和战略推行，高能耗高药剂消耗的处理方式急需绿色转型，可凭借太阳能光催化，低能耗膜分离，厌氧系统沼气回收以及绿色氧化剂原位生成途径来

缩减碳排放，放眼将来，研究热门将会朝着智能催化剂开发方向努力以达成自我调节抗污染操作，利用合成生物学科创建更多种微生物集群从而提升对不同种类污染物的降解能力及耐受基因控制水平，再结合基因组学，转录组学，代谢组学等多种类型技术来解读微生物在功能上的响应机理并推动对抗生素，内分泌扰乱物质，微塑料等各类污染物协同作用研究进程，实现针对制药废水进行高效，稳定且可持续的有效处理过程。

7 结论与展望

对各种制药废水有机污染物降解技术进行综合分析，可知物理化学法适用于高浓度、难生化且污染物具有稳定结构的小水量废水，生物法适用于可生化性高、毒性低、水量大的废水，联合耦合工艺具备可生化性提高和深度矿化的双重优势，适用于提标改造和高风险废水治理，对于工艺参数的优化和反应路径的预测以及防止二次污染都具有重要意义，而多种技术的集成应用能够互补、增强，使系统更加稳定，处理效果更好。往后应当在“双碳”战略引领之下，推进低能耗、资源化、绿色化处理技术向前迈进，依靠智能催化材料，耐盐耐毒微生物群落，数字化加多组学解析等前沿方法，塑造起高效又低碳而且可持续发展的制药废水治理系统，做到污染控制和环境保护共同盈利。

参考文献

- [1] 李慧明, 陈文硕. 全球气候治理的“绿色产业化”转向与中国的战略选择[J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University (Social Sciences)*, 2025, 45 (3).
- [2] 高鸣, 张哲晰. 碳达峰、碳中和目标下我国农业绿色发展的定位和政策建议[J]. *华中农业大学学报(社会科学版)*, 2022 (1): 2431.
- [3] 蔡纯, 卢向阳. 生物工程技术在生物医药产业绿色制造的应用策略与前景分析[J]. *自然科学前沿*, 2025, 1 (2).
- [4] 姚光远, 刘玉强, 刘景财, 等. 我国医药制造业危险废物产生特性及污染防治分析[J]. *环境工程技术学报*, 2021, 11 (6): 1258–1265.

- [5] 吴迎, 冯朋雅, 李荣, 等. 环境抗生素污染的微生物修复进展 [J]. 生物工程学报, 2019, 35 (11): 2133-2150.
- [6] 孟顺龙, 李鸣霄, 陈曦, 等. 我国典型淡水水域环境中喹诺酮类 抗生素污染的研究进展 [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2025, 44 (3).
- [7] 徐丽亚, 许猛, 田启平, 等. 头孢菌素类抗生素制药废水处理工程实例 [J]. Technology of Water Treatment, 2024, 50 (6).
- [8] 何绪文, 张斯宇, 何灿. 焦化废水深度处理现状及技术进展 [J]. 煤炭科学技术, 2020, 48 (1).
- [9] 利兴李. 现代化工制药废水处理及试验探析 [J]. 水电科技, 2023, 6 (8): 103-105.
- [10] 高品, 于晓霏, 杨婧, 等. 工业废水综合毒性评价方法及其应用研究进展 [J]. Industrial Water Treatment, 2024, 44 (4).
- [11] 苏绍新, 赵传明, 董希良, 等. 我国抗生素环境污染及管理现状 [J]. 环境卫生学杂志, 2025, 15 (1): 31-37.
- [12] 蒋科伟, 刘敏敏, 曾超. 环境中的药物来源, 归趋及环境影响分析 [J]. 环境工程技术学报, 2015, 5 (6): 539-544.
- [13] 陈可欣, 辜凌云, 余春秀, 等. 医疗污水中新污染物特征与环境归趋研究进展 [J]. Industrial Water Treatment, 2024, 44 (8).
- [14] 陈仲祥, 龚锋. 污废水监测技术与质量控制 [M]. 重庆大学电子音像出版社有限公司, 2021.
- [15] 马嘉宝, 刘斯文, 魏吉鑫, 等. 持久性有机污染物环境地球化学调查研究进展与展望 [J]. 中国地质调查, 2023, 10 (3): 117-30.
- [16] 李雪梅, 张庆华, 甘一萍, 等. 持久性有机污染物在食物链中积累与放大的研究进展 [J]. 应用与环境生物学报, 2007, 13 (6).
- [17] 赵文雅, 郑仕侃, 陈晨岚, 等. 饮用水中细菌抗生素抗性持久性的潜在风险 [J]. 环境卫生学杂志, 2025, 15 (1): 38-45.
- [18] 陈瀚洋, 赵颖, 康得军, 等. 生物炭耦合工艺处理含抗生素制药废水研究进展 [J]. 环境工程技术学报, 2025, 15 (1): 238-48.

- [19] 张怡鸣, 张玉秀, 祖德彪, 等. 焦化废水处理技术及其污泥细菌菌群 结构功能研究进展 [J]. 矿业科学学报, 2020, 5 (2): 232-241.
- [20] 孙超. 厌氧膜生物反应器膜污染及其控制研究进展 [J]. 环境卫生工程, 2019, 27 (1): 9-13.
- [21] 韩文亮, 董林洋. 基于硫酸根自由基的先进氧化活化方法及其在有机污染物降解上的应用 [J]. 化学进展, 2021, 33 (8): 1426.
- [22] 庞子君, 覃智, 陈啊聪, 等. 污水中污染物去除的功能材料研究进展: 元素物质-合成改性-工艺工程的尺度效应 [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2024, 41 (2).
- [23] 程存喜, 刘芳, 邵再东, 等. 多孔材料吸附空气中丙酮的研究进展 [J]. Environmental Science & Technology (10036504), 2021, 44 (5).
- [24] 张贺, 李国良, 张可刚, 等. 金属有机骨架材料在吸附分离研究中的应用进展 [J]. 化学学报, 2017, 75 (9): 841.
- [25] 周雯, 汪彤馨, 陈旭文, 等. Fenton 氧化技术强化水中多环芳烃降解的条件优化 [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2025, 44 (3).
- [26] 靳苏娜, 吕瑞亮. 非均相催化臭氧氧化处理工业废水的研究进展 [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2024, 56 (3).
- [27] 佟振伟, 钟振成. 光催化CO₂转化研究综述 [J]. Clean Coal Technology, 2022, 28 (6).
- [28] 刘守新, 刘鸿. 光催化及光电催化基础与应用 [M]. 化学工业出版社, 2006.
- [29] 宗刚, 冯岚婷. 三维电极电化学技术及其在废水处理中的应用 [J]. Applied Chemical Industry, 2023, 52 (12).
- [30] 建文吴. 浅议微生物处理技术在环境工程中的运用 [J]. 自然科学研究, 2025, 2 (1): 60-62.
- [31] 吴沛, 叶峻宏, 顾鑫, 等. 好氧反硝化SBR工艺启动研究 [J]. Environmental Science & Technology (10036504), 2021, 44 (4).

- [32] 林锡伦. 上流式厌氧污泥床 (UASB) 工艺处理高浓度发酵药物混合有机废水 [J]. 环境污染与防治, 1990, 12 (3): 20–22.
- [33] 刘牡, 彭永臻, 宋燕杰, 等. 厌氧—好氧组合工艺处理垃圾渗滤液短程硝化的二次启动 [J]. 水处理技术, 2011, 37 (2): 52–58.
- [34] 赵军令, 杨蕾, 张雪华. 膜生物反应器的发展及应用 [J]. 河南科技, 2009, 28 (2): 46–47.
- [35] 吴桐, 凌宇, 王海燕, 等. MBBR 填料研究与应用进展 [J]. 环境工程技术学报, 2020, 10 (6): 988–995.
- [36] 齐世鑫, 杨达, 张浩, 等. 优势菌群强化好氧活性污泥处理 制浆中段废水的研究 [J]. Transactions of China Pulp & Paper, 2020, 35 (1).
- [37] 王伟伟, 蒋建东, 唐鸿志, 等. 环境遇见合成生物学 [J]. 生命科学, 2021, 33 (12): 1544–1550.
- [38] 孙怡, 于利亮, 黄浩斌, 等. 高级氧化技术处理难降解有机废水的研发趋势及实用化进展 [J]. 化工学报, 2017, 68 (5): 1743–1756.
- [39] 段希磊, 田志强, 段韦江, 等. 臭氧—生物联合处理桉木硫酸盐浆漂白废水 [J]. 造纸化学品, 2009 (5): 60–64.
- [40] 史金卓, 胡以松, 肖文倩, 等. 电化学—膜生物反应器强化污水处理的研究进展 [J]. Industrial Water Treatment, 2024, 44 (5).

Advances in Organic Pollutant Degradation Technologies for Pharmaceutical Wastewater: Efficiency, Mechanistic Pathways, and Challenges in Application

Liu Chenli Shi Guo Ma Junzhao

*Taiji Group Chongqing Fuling Pharmaceutical Factory Co., Ltd. Fuling District,
Chongqing*

Abstract: In response to the “dual carbon” strategy and stringent emission regulations, this paper systematically reviews the water quality characteristics (high salinity, high toxicity, low biodegradability, and compositional variability) and environmental behaviors (persistence, bioaccumulation, and cross-media migration) of organic pollutants in pharmaceutical wastewater, along with their main degradation pathways (oxidation/reduction, $\bullet\text{OH}$ and $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radical oxidation, direct microbial metabolism, and co-metabolism). Particular attention is given to the identification of intermediate products and the assessment of toxicity variations. The applicability and engineering performance of physicochemical methods (adsorption, ozonation/Fenton, photocatalysis, electrochemical), biological methods (aerobic/anaerobic, MBR/MBBR, enhanced microbial consortia), and combined/hybrid processes (photo-Fenton, ozone-biological, electro-biological, AOPs+MBR) are compared: physicochemical methods exhibit rapid reactions but limited mineralization and high costs; biological methods are more economical but constrained by

bacteriostatic effects and hydraulic retention time (HRT); hybrid processes integrate biodegradability improvement with advanced mineralization, achieving typical COD and TOC removal rates of approximately 85–95% and 80–90%, respectively, with particularly high removal of antibiotics and endocrine-disrupting compounds (EDCs). The identified bottlenecks include process instability under high-salinity and high-toxicity conditions, toxicity shifts induced by AOPs and insufficient monitoring of intermediates, challenges in multi-unit synergy and intelligent control, as well as limitations posed by energy and reagent consumption under low-carbon constraints. Looking forward, future sustainable pathways are proposed, characterized by intelligent catalysis and anti-fouling membrane materials, salt- and toxin-tolerant functional microbial consortia driven by synthetic biology, online toxicity and non-target high-resolution monitoring, and the integration of digital twins with adaptive control to achieve low-energy, resource-recoverable, and sustainable solutions.

Key words: Pharmaceutical wastewater; Organic pollutants; Advanced oxidation processes (AOPs); Biological treatment; Combined/hybrid processes