

• 专 论 •

面向清洁生产的中药制药过程废水资源化循环利用基本思路及其关键技术

朱华旭^{1,3}, 唐志书², 段金庵^{1*}, 李 博^{1,3}, 郭立玮^{1,3}, 杨积衡⁴, 潘永兰^{1,3}, 姚薇薇^{1,3}, 张启春^{1,3}

1. 南京中医药大学 江苏省中药资源产业化过程协同创新中心, 江苏 南京 210023

2. 陕西中医药大学 陕西省中药资源产业化协同创新中心, 陕西 咸阳 712046

3. 南京中医药大学 江苏省植物药深加工工程研究中心, 江苏 南京 210023

4. 江苏久吾高科技股份有限公司 无机膜国家地方联合工程研究中心, 江苏 南京 211808

摘 要: 水环境的污染和破坏已成为当今世界主要的环境问题之一。中药制药过程所产生的废水具有组成不稳定、有机污染物种类多、不同厂家废水差异较大等特点, 属于较难处理的高浓度有机废水之一。因此, 中药制药过程废水的资源化循环利用是综合防治水污染、净化水环境的重要研究内容, 也是中药行业绿色发展与产业升级的必然选择。在分析中药制药过程所产生废水的组成特征的基础上, 提出了基于清洁生产的“一级处理-用于药效组分回收的二级处理-三级处理”的资源化循环利用基本思路。鉴于膜科学技术应用于污水处理的技术优势, 特别是近年来用于制水和污水处理市场份额的快速增长, 提出膜分离技术是中药制药过程废水资源化循环利用的重要选择之一, 也是中药制药行业建立能源节约和环境友好集成技术群的有效途径, 为中药制药废水的减排和资源化循环利用提供了新的思路。

关键词: 中药制药过程; 废水资源化; 清洁生产; 循环利用; 膜科学技术

中图分类号: R283.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2670(2017)20-4133-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2017.20.001

Basic thought and key technology on resource recycling of waste water from pharmaceutical process of Chinese materia medica according to clean productionZHU Hua-xu^{1,3}, TANG Zhi-shu², DUAN Jin-ao¹, LI Bo^{1,3}, GUO Li-wei^{1,3}, YANG Ji-heng⁴, PAN Yong-lan^{1,3}, YAO Wei-wei^{1,3}, ZHANG Qi-chun^{1,3}

1. Nanjing University of Chinese Medicine Collaborative Innovation Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization of Jiangsu Province, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China

2. Shaanxi University of Chinese Medicine Collaborative Innovation Center of Chinese Medicinal Resources Industrialization of Shaanxi Province, Shaanxi University of Chinese Medicine, Xianyang 712046, China

3. Plant Medicine Research and Development Center, Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210023, China

4. Inorganic Membrane Engineering Research Center Built by State and Local Combined, Jiangsu Jiuyu High-Tech Limited by Share Ltd., Nanjing 211808, China

Abstract: The pollution and destruction of water environment has become one of the main environmental problems in today's world, and the resource recycling of wastewater from pharmaceutical process of Chinese materia medica (CMM) is the important content in the research of water environment comprehensive prevention and control of water pollution purification. Furthermore, it is the inevitable choice on the green development and industrial upgrading of CMM industry. The wastewater produced in the pharmaceutical process of CMM has the characteristics of unstable composition, many kinds of organic pollutants and varied from different factories, and all belongs to one of the high concentration organic wastewater which is difficult to handle. In this article, the basic thought of "primary treatment-secondary treatment based on resource of effective compositions-third treatment" is been put up according to the

收稿日期: 2017-05-12

基金项目: 江苏省科技厅重点研发计划——社会发展面上项目 (BE2016754); 江苏省六大人才高峰项目 (2014-YY-014); 江苏省中药资源产业化过程协同创新中心重点项目 (ZDXM-6, ZDXM-8); 江苏省“青蓝工程”资助

作者简介: 朱华旭, 博士, 研究员, 从事基于化学结构的中药制药分离工程研究。E-mail: huaxu72@126.com

*通信作者 段金庵 E-mail: duanja@163.com

characteristic compositions and source of wastewater. In view of the application of a large number of industrial water treatment new technology and new method, the method of using membrane to deal with wastewater is proposed, because of the technology advantages and the rapid growth of market share in water-making and wastewater treatment. Meanwhile, membrane is able to establish effective way of energy saving and environmental friendly integrated technology group. This study provides a new way for the reduction and resource utilization of CMM wastewater.

Key words: pharmaceutical processing of Chinese materia medica; resource of waste water; clean production; cyclic utilization; membrane science and technology

水环境具有易破坏、易污染的特点，水环境的污染和破坏已成为当今世界主要的环境问题之一。多途径控制有机毒物，包括推行清洁生产实现减废减毒、进行生产末端废水处理、削减有毒有机污染物排放等，是综合防治水污染、净化水环境的重要途径之一^[1]。

医药行业与人民群众的日常生活息息相关，医药工业一直保持着较快的发展速度。随着回归自然潮流的兴起，国际社会对中药和天然药物的需求量日益增加，中药产业得到了快速发展，中药制药工业已成为医药工业的支柱产业。然而，快速发展的同时也带来了对水环境的污染和破坏。2008 年，国家环境保护总局出台了强制性《中药类制药工业水污染物排放标准》(GB21906-2008)，对中药类制药工业水污染物的排放限值、监测和监控要求以及标准进行了严格规定，如化学需氧量(chemical oxygen demand, COD_{Cr})和五日生化需氧量(biology oxygen demand, BOD_5)限值分别为 100 mg/L 和 20 mg/L。但是，中药生产原料涵盖植物、动物和矿物等，其生产过程中涉及提取、分离、纯化等多个生产环节，且各企业的生产环节因生产设备的差异而造成各环节所产生的中药废水差异较大。因此，中药制药过程废水的组成不稳定、有机污染物种类多，属于较难处理的高浓度有机废水之一，如 COD_{Cr} 值和 BOD_5 值高(2.5~6 g/L)且波动性大、色度深、急性毒性较大等。

目前，中药制药过程废水处理主要集中于通过化学法、传质法及生物处理法将废水进行降解以达到合格排放标准^[2-4]，对废水中仍含有的大量药效组分的资源化利用研究较少，其循环利用技术尚处于初级阶段。国家“十三五”规划纲要指出：推进资源节约集约利用；实施循环发展引领计划，推进生产和生活系统循环链接，加快废弃物资源化利用。因此，优化中药制药过程废水资源化利用工艺系统，推进“清洁生产”，促进中药制药过程由传统工艺向生态工艺转化，已成为中药制药绿色发展与产业升

级的必然选择。

1 中药制药过程废水的组成特征及其来源

中药制药企业的废水来源于生产过程和生产环境、人员洁净过程产生的洗涤废水。根据药品生产的 GMP 要求，为了利于清水的套用和污水的处理，洗涤废水通常经车间处理后入污水处理站统一处理^[5]。本文重点讨论生产过程的工艺废水，根据污染程度分为净废水和浊废水 2 类。净废水是指各种工业设备间接冷却水和前处理车间清洗原料废水，该类水质多含有泥沙和植物枝叶，其污染轻微，可经某些简单处理后循环使用或排入水体。浊废水主要是酸性或碱性无机废水、含有机溶剂与植物提取物残渣的有机废水，以及无机、有机混合型废水，往往污染严重，需要经过特殊的治理才能排放或是循环利用。

中药制药过程可以分为药材预处理、中间体(浸膏)生产、成型工艺 3 部分，因中药资源来源丰富、化学组成多元化，作为一类特殊的物料，分离操作贯穿整个工艺流程，并且是整个生产过程的主体部分，主要单元操作包括乙醇沉淀、蒸馏、吸收、吸附、萃取等^[6]。因此，制药过程常常包含生物、物理、化学及其综合工艺过程。集中排放的制药过程废水常含有悬浮物、有机物、挥发性酚及氨氮、氰化物等有毒有害物质。其组成十分复杂，主要含有作为无效物质被去除的各类高分子物质，如纤维素、半纤维素、糖类和蛋白质等，以及分离纯化工艺所使用的各种有机溶剂，如醋酸乙酯、乙醇等，属于较难处理的浊废水。如东北某中药企业，生产的中成药品种主要有双黄连、复方丹参等，所用原材料是植物的根、茎、叶和动物的骨、皮、角等，生产过程排放出的废水主要来源于 5 个工艺环节^[5,7-8]：
①前处理工艺废水；②提取工艺废水以及部分提取液；③分离工艺残渣产生的废水；④浓缩、制剂工艺废水；⑤冷却工艺和特殊处理工艺，如离子交换、大孔吸附树脂工艺等废水。由于上述工艺环节是中药制药过程的核心部分，体现中药“去粗取精”

的过程, 废水中残留大量的中药成分, 其组成特点: ①COD 浓度高、波动范围大, 一般在 $7\sim 40\text{ g/L}$; ②可生化性差, $\text{BOD}/\text{COD}<0.2$, 难于生物降解; ③处理水量大, 且为间歇排放; ④污染物种类繁多、成分复杂, 且因含有苷类物质而在流动或曝气时常出现大量泡沫; ⑤缺少氮、磷等营养元素, 对生物处理不利; ⑥常含有泥砂、药渣或漂浮物; ⑦毒性较低。

近年来, 随着《水十条》《环保法》《国务院办公厅关于推进环境污染第三方治理的意见》和《水污染防治行动计划》等一系列法规政策的相继出台和实施, 废水的达标排放已成为强制要求。

2 中药制药过程废水资源化循环利用的基本思路

工业废水处理的发展趋势是把废水和污染物作为有用资源回收利用或实行闭路循环。工业废水的处理原则主要有: (1) 优先选用无毒生产工艺代替或改革落后生产工艺, 杜绝或减少有毒有害废水的产生; (2) 使用有毒原料以及产生有毒中间产物和产品过程中, 应严格操作、监督, 并尽可能采用合理流程和设备; (3) 含剧毒物质废水应与其他废水分流, 以便处理和回收有用物质; (4) 流量较大而污染较轻的废水应经适当处理循环使用; (5) 食品加工废水、制糖废水等有机废水, 可排入城市污水系统进行处理; (6) 含酚、氰等可生物降解的有毒废水, 应先经处理后, 再进一步生化处理; (7) 含难以生物降解的有毒废水应单独处理。工业废水的处理方法可按其作用原理分为 4 类, 即物理处理法、化学处理法、物理化学法和生物处理法。

工业废水处理后的达标程度是评价其工艺可行性的重要指标, 其处理程度可分为 1 级、2 级和 3 级处理。1 级处理主要通过筛滤、沉淀等物理方法对废水进行预处理, 目的是除去废水中的悬浮固体和漂浮物, 其 BOD 去除率一般只有 30% 左右; 2 级处理主要采用各种生物处理方法去除废水中呈胶体和溶解状态的有机污染物, 其 BOD 去除率可达 90% 以上, 处理水可达标排放; 3 级处理主要采用混凝、滤过、离子交换、反渗透、超滤、消毒等方法, 在 1 级、2 级处理的基础上, 对难降解的有机物、磷、氮等营养性物质进行进一步处理。

中药制药工业原料广泛, 产品种类繁多, 排出废水的水量、水质差异较大。目前中药制药过程废水处理的工艺流程主要包含: 采用 1 级处理去除中药提取工艺残留的细小药渣等悬浮物、由提取和分

离所得残留物产生的胶体等; 采用 2 级、3 级处理去除各类有机污染物, 其中也包括溶解于废水中未被提取出的中药水溶性有效成分, 常见工艺流程见图 1。

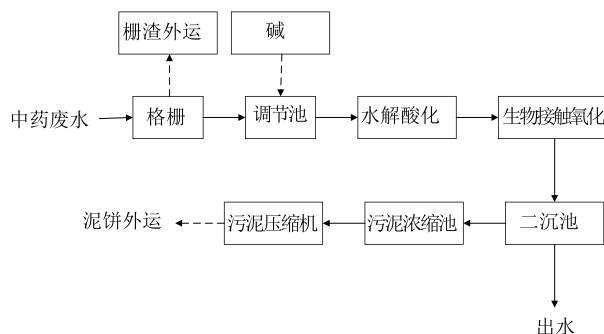


图 1 中药废水处理常见工艺流程

Fig. 1 Technological process of CMM wastewater treatment

上述工艺流程的缺点在于: ①处理时间长, 单独二沉池的单元操作即需要 1 周左右; ②由于中药废水的水质不稳定, 其出水水质亦不稳定, 甚至有时难以达到排放标准; ③废水处理成本高, 全程无产出。针对上述缺点和不足, 本课题组提出了中药制药过程废水资源化循环利用的指导思想, 其原则是实现中药有效物质的资源化回收利用或实行闭路循环^[6]。因此, 中药制药过程废水资源化循环利用的基本思路: 在 1 级处理技术的基础上, 借鉴 2 级、3 级处理的相关技术, 即采用离子交换、大孔树脂吸附、渗透汽化等分离技术获取其中的可回收药效组分, 进而采用 3 级处理技术实现达标排放。根据上述处理原则可归纳为基于清洁生产的“1 级处理-用于药效组分回收的 2 级处理-3 级处理”基本思路, 工艺流程见图 2。

3 中药制药过程废水资源化循环利用关键技术及其应用实践

3.1 中药制药过程废水资源化循环利用的关键技术

工业废水中往往含有生产原料及其杂质、中间产物、产品与副产品、辅助剂等, 处理通常采用混凝、中和处理法、氧化法等化学法, 汽提、吹脱、吸附(离子交换)、膜分离法等传质法, 以及活性污泥法、生物膜法和厌氧生物处理等生物处理法。据统计, 全世界生物法处理的废水量占处理水总量的 65%。对于某一特性废水治理的过程中, 通常会用到几种不同的处理方法或是几种不同方法的组合。

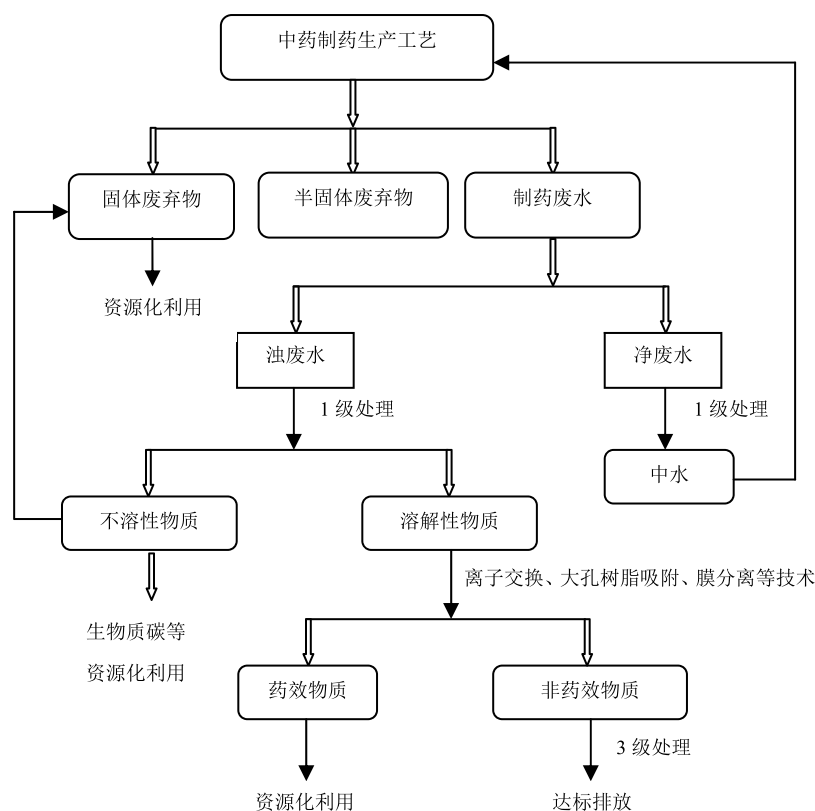


图 2 基于清洁生产的中药制药过程废水资源化循环利用工艺流程

Fig. 2 Technological process of resource recycling of waste water from pharmaceutical process of CMM based on clean production

目前中药制药过程废水处理常用技术^[9-12]：(1) 预处理技术，主要去除细微的悬浮物、难以生物降解的有机物和化学有毒物。对于生产中排放的水质、水量变化很大的生产废水，需要采用均和调节池对废水的水量、水质加以调节；对于比重小于 1 的油脂及某些化合物需要采用特殊的处理；为了分离水中的固体物质，可用自然沉淀、化学沉淀和混凝沉淀处理；为了避免酸碱腐蚀，可用中和法处理。(2) 生物处理技术，主要去除溶解于废水中或胶体状的有机污染物。该类处理技术是最为经济的处理方式，包括好氧生物法、厌氧生物法、厌氧-好氧组合等方法。其中，厌氧-好氧组合工艺是目前处理高浓度有机废水的主流工艺。对于出水水质要求高或有机物含量高的废水，可采用 2 级曝气池或 2 级生物滤池、多级生物转盘或联合使用 2 种生物处理装置，也可采用厌氧-好氧串联的生物处理系统。(3) 化学处理技术，主要去除金属离子、有毒物质、有机污染物，同时可回收有价值的成分，达到净化水质与综合利用的双重效果。包括铁碳法、化学氧化还原法、深度氧化法等。常用方法有中和、

混凝、化学沉淀、氧化还原、离子交换、电解等。

基于清洁生产的中药制药过程废水资源化循环利用的核心任务之一是实现废水中药效组分的回收利用^[13]。但因废水中药效组分的浓度极低，新型废水处理技术的合理应用是实现该目标的关键。如微电解技术^[14]，虽然是处理高浓度有机废水的一种理想的前沿技术，但该技术的应用原理是利用微电解设备中填充的微电解填料产生“原电池”，而“原电池”以废水作电解质，通过放电形成电流对废水进行电解氧化和还原处理，以达到降解有机污染物的目的；而中药药效组分大多为含氧化合物，电解氧化和还原处理可能破坏其化学结构而导致活性降低或消失。又如电化学氧化技术^[15]，因其具有节能高效、方便简洁、易于操作等优势，在水处理领域被称为“环境友好”技术，是很有潜力的绿色工艺，已成为处理难降解有机废水领域的研究热点，但其作用原理是通过氧化、还原反应将废水中有机物进行降解，不利于废水中药效组分的回收利用。

综合分析可知，用于药效组分回收的 2 级处理应以物理处理法为主，如大孔吸附树脂、离子交换树脂、

萃取等技术,将药效组分进行无损富集和分离,该技术是中药废水资源化循环利用的关键技术。

3.2 膜分离技术用于中药制药过程废水资源化循环利用的技术优势及其应用实践

膜技术以先进分离材料为载体,因其节约能源和环境友好的特征而成为解决全球能源、环境、水资源等重大问题的共性支撑技术^[16]。膜分离法是利用特殊制造的多孔材料的拦截能力,以物理截留的方式去除废水中一定颗粒大小的杂质。膜分离技术用于废水处理具有以下优点:对杂质的去除效率高,产水水质大大好于传统方法;彻底消除或是大大减少化学药剂的使用,避免二次污染;系统占地面积小,易于自动化,可靠性高,运行简易^[17]。全球膜市场以每年 8%~10% 的增长率扩大,其中,用于制水和污水处理的微滤、超滤和反渗透占膜分离技术市场总额的 40% 左右。与传统方法相比,膜分离技术在废水资源化利用过程中的技术优势可在两方面体现,即废水达标排放和目标成分回收,而后者即是在 2 级处理过程中对中药废水中存在的有效成分进行资源化再利用,见图 2。

3.2.1 膜分离技术应用于中药废水的达标排放 高效的膜法废水处理系统,可有效降低生物医药废水中的固体悬浮物(suspended solid, SS)、COD 等污染物,同时有效回收废水中的有用物质,可根据要求实现达标排放、回收或零排放。图 1 所示的传统中药制药废水工艺流程中,二沉池生产效率低,出水水质不稳定。而采用了膜分离技术与生物反应器相结合方式的膜生物反应器(membrane bioreactor, MBR),将其替代二沉池,可通过膜的高效固液分离作用强化生物处理效率,该技术可在资源化利用中大幅提高处理效率、使出水水质好,水回收率可达 80% 以上,同时可高效回收酸、碱等有用物质。因此,MBR 不仅可用于图 2 所示 2 级处理过程中的酸、碱等药效物质的回收,也可用于 3 级处理中的酸、碱性成分高效降解,如徐伟等^[18]采用间歇式循环(intermittent cycle, IC)/MBR/高级氧化法处理中药废水,该工艺可使 COD 去除率 $\geq 99\%$,实现出水 $\rho(\text{NH}_3\text{-N}) \leq 15 \text{ mg/L}$, $\text{COD} \leq 100 \text{ mg/L}$,该方法处理效率高,出水水质长期稳定达标。

3.2.2 膜分离技术应用于废水中药效物质的资源化再利用 中药废水中包含残留药效成分(如黄酮类、萜类等)以及大量非目标成分(如细菌、色素、淀粉、蛋白等)。对药效物质资源化再利用的研究思路:

发现目标成分和非目标成分的差异,利用差异将其分离。利用中药的目标成分和非目标成分相对分子质量的差异,可用截留相对分子质量适宜的超滤膜将二者分开;利用膜蒸馏技术对水分子的气化作用,可由制药废水中直接浓缩富集药效成分;利用蒸汽渗透或渗透汽化技术,可以通过溶解-扩散原理对小分子易挥发成分进行富集。吴庸烈等^[19]采用膜蒸馏技术对洗参水进行浓缩处理,成功地回收了其中 90% 以上的皂苷,而其中主要微量元素和氨基酸的量也提高了近 10 倍。

本课题组也采用 PVDF 超滤膜从制药废水中富集青皮挥发油,提取率达到 67.5%;通过气相色谱-氢火焰检测法(GC-FID)对超滤法富集的挥发油与水蒸气蒸馏法富集挥发油进行成分比较,结果发现其组成基本一致^[20]。在此基础上,本课题组也将该技术用于中药脉络宁注射液废弃物的分离^[21];在脉络宁注射液废水 2 级处理中,采用预处理-微滤-超滤集成技术分离富集相对分子质量 $< 1\ 000$ 的小分子药效成分。

4 中药制药过程废水资源化循环利用的展望

我国的水资源具有人均占有量少、空间分布不均等特点,人均淡水占有量只有 $2\ 340 \text{ m}^3/\text{人}$ (以 12 亿人口计),为世界平均水平的 1/4。因此,树立节约集约循环利用的资源观,推动资源利用方式根本转变,加强全过程节约管理,大幅提高资源利用综合效益势在必行。

膜科学技术是材料科学与过程工程科学等诸多学科交叉结合、相互渗透而产生的新领域。与传统的分离技术相比,膜技术具有节能、高效、操作简单、成本低和清洁等优点。由于膜技术的另一大优势是兼容性好,非常易于和其他过程相耦合,进入 21 世纪以来,膜集成工艺日益成为膜技术领域的新生长点^[22-23],如由膜过程和液液萃取过程耦合所构成的“膜萃取”技术,可避免萃取剂的夹带损失和二次污染,拓展萃取剂的选择范围,提高传质效率和过程的可操作性。另外,膜技术与酶解、化学反应等单元操作过程集成,可在一定程度上提高产物的选择性系数、提高分离因子并简化工艺流程,如目前已得到广泛应用的膜生物反应器,可不断分离出酶解产物,促使酶解反应快速进行,并减少副产物的发生,使得生物处理废水效率大幅提高,同时出水水质好,可达到直接排放标准^[16]。

膜科学技术用于中药废弃物资源化过程具有

广阔的前景,但目前需要优先解决的问题是:①以膜集成技术为重点的中药膜技术标准化与工程化;②膜与大孔吸附树脂等分离技术集成的系统优化;③膜技术在中药制药工业节能减排方面的应用推广。上述3个问题既是膜科学技术全面进入中药制药过程废水资源化领域的重要保障,也是膜科学技术在中药废弃物资源化领域的应用模式,其研究成果具有普遍适用性,广泛适用于中药废弃物加工利用的各个单元操作,对实现中药废弃物资源化行业可持续发展,推动中药产业升级具有重要意义。

参考文献

- [1] 张兴平,朱建强.水生态、水环境问题及其对策[J].环境科学与管理,2012,37(增刊):7-10.
- [2] 潘志强.土霉素、麦迪霉素废水的化学气浮处理[J].工业水处理,1991,11(1):24-26.
- [3] 彭秀霞,祖格,杨林,等.制药废水处理方法探讨[J].环境保护与循环经济,2015(1):47-48.
- [4] 戴月珍.中药制药过程中有机废水处理综述[J].华东科技:学术版,2017(2):370.
- [5] 李澍,黄宇广,高湘.高浓度中药制剂废水处理工程设计[J].中国给水排水,2013,29(12):69-71.
- [6] 段金廛.中药资源化学——理论基础与资源循环利用[M].上海:科学出版社,2015.
- [7] 张洪斌.药物制剂工程技术与设备[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [8] 吴郭虎,李鹏,王曙光,等.混凝法处理制药废水的研究[J].水处理技术,2000,26(1):53-55.
- [9] 郭会灿.制药工业废水的特点及处理技术[J].河北化工,2011,34(6):29-30.
- [10] 韩飞,康国仙,王棋,等.制药工业废水处理及其脱色的研究进展[J].江西中医药,2015,46(11):70-73.
- [11] 郑庆交,汤铁装,杨洁丹,等.工业废水的处理方法探讨[J].绿色科技,2011(3):101-104.
- [12] 姜虎生,郭文字,张芳.制药工业废水处理方法的研究进展[J].当代化工,2013,42(7):946-948.
- [13] 李洁,申俊龙,钱大玮.中药资源产业化过程废弃物资源化的理论和模式分析[J].中草药,2017,48(10):2153-2158.
- [14] 刘雨知,高嘉聪,隋振英,等.微电解技术在工业废水处理中的应用进展[J].化工环保,2017,37(2):136-140.
- [15] 韩卫清.电化学氧化法处理生物难降解有机化工废水的研究[D].南京:南京理工大学,2007.
- [16] 漆虹,曹义鸣.2014年我国陶瓷膜应用新进展[J].膜科学与技术,2015,35(3):131-133.
- [17] 顾辽萍.膜法处理高浓度制药发酵废水技术[J].水处理技术,2005,31(8):78-79.
- [18] 徐伟,刘哲俊,裘建平,等.IC-MBR-高级氧化法处理高浓度中药废水工程实践[J].水处理技术,2016,42(6):134-136.
- [19] 吴庸烈,卫永弟,刘静芝,等.膜蒸馏技术处理人参露和洗参水的实验研究[J].科学通报,1988(10):753-756.
- [20] Li B, Han Z F, Cao G P, et al. Enrichment of *Citrus reticulata* Blanco essential oil from oily wastewater by ultrafiltration membranes[J]. *Desalin Water Treat*, 2013, 51(19/21): 3768-3777.
- [21] 刘双双,刘丽芳,朱华旭,等.超滤膜技术用于脉络宁注射液废弃物中多糖分离及其活性筛选研究[J].中草药,2016,47(13):2288-2293.
- [22] 徐南平,高从堦,时钧.我国膜领域的重大需求与关键问题[J].中国有色金属学报,2004,14(1):327-331.
- [23] 朱华旭,段金廛,郭立玮,等.基于膜科学技术的中药废弃物资源化原理及其应用实践[J].中国中药杂志,2014,39(9):34-38.