

· 药剂与炮制 ·

大黄、地榆、牡丹皮炒炭过程中热解反应机制的分析

何美菁¹, 孟祥龙^{1,2}, 王明芳¹, 薛非非¹, 张朔生^{1*}, 吕蓉¹

(1. 山西中医药大学 中药学院, 制药与食品工程学院, 山西 晋中 030619;

2. 东国大学 东方医学院, 庆尚北道 庆州 38066)

[摘要] 目的:推断并验证大黄、地榆、牡丹皮 3 味中药炒炭的热解反应机制,进一步完善这 3 味中药炒炭研究的理论。**方法:**采用模式函数法中的单个扫描速率的不定温法(Coats-Redfern 模型与 Achar 模型)推断大黄、地榆、牡丹皮 3 味中药炒炭过程中热解反应的机理函数,通过比较转化率(α)理论值、实验值与 $1/T$ 的热分析曲线对机理函数进行验证。**结果:**积分形式表达式能更较好地描述大黄、地榆、牡丹皮 3 味中药炒炭热解的反应机制,三者的炒炭热解机理函数分别为 9 号机理函数积分形式 $g(\alpha) = [(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^2$, 2 号机理函数积分形式 $g(\alpha) = \alpha + (1-\alpha) \ln(1-\alpha)$, 9 号机理函数积分形式 $g(\alpha) = [(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^2$ 。**结论:**3 味中药炒炭的热解反应机制均属于反应扩散,转化率理论值与实验值存在一定的差异,运用热分析动力学方法只是尽可能地模拟这 3 味中药的炒炭热解反应过程。

[关键词] 炒炭; 热解反应; Coats-Redfern 方程; Achar 方程; 机理函数; 地榆; 大黄; 牡丹皮

[中图分类号] R283.3; R943.1; TB112; TB71+3 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2017)22-0001-08

[doi] 10.13422/j.cnki.syfjx.2017220001

[网络出版地址] <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20170906.1403.056.html>

[网络出版时间] 2017-09-06 14:03

Inference and Verification of Pyrolysis Reaction Mechanism of Fried Charcoal About Rhei Radix et Rhizoma, Sanguisorbae Radix and Moutan Cortex

HE Mei-jing¹, MENG Xiang-long^{1,2}, WANG Ming-fang¹, XUE Fei-fei¹, ZHANG Shuo-sheng^{1*}, LYU Rong¹

(1. School of Pharmaceutical and Food Engineering, School of Traditional Chinese Medicine,

Shanxi University of Chinese Medicine, Jinzhong 030619, China;

2. School of Oriental Medicine, Dongguk University, Gyeongju 38066, Korea)

[Abstract] **Objective:** Inferring and validating the pyrolysis reaction mechanism of fried charcoal about Rhei Radix et Rhizoma, Sanguisorbae Radix and Moutan Cortex, and further improve theory of fried charcoal of the shamisen traditional Chinese medicines (TCMs). **Method:** The pyrolysis reaction mechanism of fried charcoal about Rhei Radix et Rhizoma, Sanguisorbae Radix and Moutan Cortex was inferred with indefinite temperature method of single scan rate (Coats-Redfern model and Achar model) that belonged to mode-fitting method. The pyrolysis reaction mechanism was validated by comparing thermal analysis curves about the theoretical value, experimental value of conversion rate (α) and $1/T$. **Result:** The pyrolysis mechanism functions of fried charcoal about the shamisen TCMs were as follows: No. 9 mechanism function in integral form of $g(\alpha) = [(1-\alpha)^{-1/3} - 1]^2$ for Rhei Radix et Rhizoma and Moutan Cortex, and No. 2 mechanism function in integral form of $g(\alpha) = \alpha + (1-\alpha) \ln(1-\alpha)$ for Sanguisorbae Radix. **Conclusion:** Pyrolysis reaction mechanism of fried charcoal about the shamisen TCMs all belong to reaction diffusion, there are a certain differences between the theoretical

[收稿日期] 20170424(012)

[基金项目] 国家自然科学基金面上项目(81173555);山西省重点研发计划重点项目(201603D3112002)

[第一作者] 何美菁,在读硕士,从事中药炮制现代研究, Tel:18234142932, E-mail:hmjxszyxy@163.com

[通讯作者] *张朔生, 硕士, 教授, 从事中药炮制现代研究, Tel:0351-3179909, E-mail:zhangshuosheng@aliyun.com

value and the experimental value of α .

[Key words] fried charcoal; pyrolysis reaction; Coats-Redfern equation; Achar equation; mechanism functions; Sanguisorbae Radix; Rhei Radix et Rhizoma; Moutan Cortex

中药炮制是我国一项传统且特有的制药技术,炒炭是中药炮制中一种常用的炮制方法,定义为将净选或切制后的药物,置于热的炒制容器内,用武火或中火加热,炒至药物表面焦黑色或焦褐色,内部呈棕褐色或棕黄色^[1]。药材经炒炭后可产生或增强止血、止泻作用^[2-3]。大黄炭、地榆炭、牡丹皮炭是临床上常用的 3 味炭药,皆有较强的止血作用^[4-5]。但目前,关于大黄炭、地榆炭和牡丹皮炭的炮制规范未得到统一。2015 年版《中国药典》,1988 年版《全国中药炮制规范》及各省市中药炮制规范均未对三者的炮制时间和温度作出明确规定,成品质量均凭经验掌握,缺乏客观的工艺参数,各地的炮制品质量相差很大,致使临床作用也相差很大。

热分析技术^[6]是指在程序温度下,测量物质的物理性质与温度或时间之间关系的一类技术,涵盖热重法(TG),差热分析法(DTA),微商热重法(DTG),热机械分析法(TMA)等多种技术。近年来,热分析技术逐渐运用于中药领域的研究。本课题组较早开展了将热分析技术应用于中药炮制的现代研究,应用 TG/DTG 技术模拟炮制过程,从定性角度阐释祖师麻甘草制的整体化学成分变化规律^[7-8],炉甘石煅制工艺及其机制^[9],探讨了没食子酸^[10]、大黄、牡丹皮及地榆在惰性气氛(Ar)下的热解特性及其与中药炮制的相关性^[11]。

本课题组前期已基于热分析技术探索了大黄、牡丹皮和地榆的炒炭炮制研究^[12],并运用独立反应模型^[13]和等转化率模型^[14]下的 Friedman 法, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) 法和 Ozawa-Flynn-Wall (OFW) 法对大黄、牡丹皮和地榆炭药炮制过程中的活化能进行求解,得出活化能变化规律,初步建立了炒炭过程中内在能量变化的量化方法和评价指标。在前期研究基础上,本实验拟对大黄、地榆、牡丹皮 3 味中药炒炭过程的热解反应进行热解反应机制分析,即在模拟空气气氛下,选取不同的升温速率,采用 TG 对大黄、牡丹皮及地榆的炭药炮制过程进行模拟分析,得到 TG 和 DTG 曲线,采用模式函数法^[15]将固态热分解常用机理函数代入积分法 Coats-Redfern (CR) 方程和微分法 Achar 方程,探讨中药炮制的热解反应机制,将最可能的机理函数代入模型进行计算和验证,得出热解反应过程机理函

数的微分形式表达式和积分形式表达式,使基于热分析动力学的大黄、地榆、牡丹皮 3 味中药炒炭研究更加系统与完备,为炭药炮制研究提供新思路和新方法。

1 材料

STA-409C 型多气氛热重-差热综合分析仪(德国 Netzsch 公司)。大黄、地榆、牡丹皮药材均购于北京同仁堂药店,经山西中医药大学张朔生教授鉴定,分别为蓼科植物唐古特大黄 *Rheum tanguticum* 的干燥根及根茎、毛茛科植物牡丹 *Paeonia suffruticosa* 的干燥根皮、蔷薇科植物地榆 *Sanguisorba officinalis* 的干燥根,均符合 2015 年版《中国药典》的要求,各药材粉碎后过 40 目筛,备用。

2 方法与结果

2.1 热重分析 取大黄、地榆、牡丹皮 3 味药材粉末各约 30 mg,分别置于不同的坩埚中,以恒定流速 $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 通入模拟空气 [$\text{N}_2\text{-O}_2(4:1)$]。每味药材分别以 $5, 10, 20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率从室温升至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ($n=2$),转化率(α)在温度设定范围内每间隔 $1 \text{ }^\circ\text{C}$ 录取 1 次数据,并用热重分析软件 NETZSCH-Proteus V4. 2. 1 将数据导出,以 txt 格式保存,运用 Origin 8. 0 软件进行数据处理、作图。**2.2 热分析动力学分析** 找出描述反应的动力学方程式,确定反应机制是热分析法研究动力学的主要目的^[16-17]。常用的热分析动力学方法有无模式函数法和模式函数法^[18]。无模式函数法常见有多重扫描速率的不定温法(Friedman 法, KAS 法和 OFW 法)^[19];模式函数法常见有单个扫描速率的不定温法^[20-21]。多重扫描速率的不定温法是求解反应能量和定性研究的;单个扫描速率的不定温法则侧重于机制及验证研究,故选择单个扫描速率的不定温法进行动力学分析。

单个扫描速率的不定温法是指在同一扫描速率下,对反应测得的一条热分析曲线上的数据进行动力学分析的方法,见表 1。该方法主要是将各种动力学机理函数^[22]的积分形式 $g(\alpha)$,微分形式 $f(\alpha)$ 分别代入 CR 方程 $\ln[g(\alpha)/T^2] = \ln(AR/\beta E) - E/RT$ 和 Achar 方程 $\ln[d\alpha/f(\alpha)/dT] = \ln(A/\beta) - E/RT, d\alpha/dt = \beta d\alpha/dT$ 进行线性拟合,求解动力学参

数[活化能(E)和指前因子(A)],式中 α 为失重率, T 为温度, R 为气体常数, β 为升温速率, $d\alpha/dt$ 为分

解反应速率。之后进行比较及验证,选出描述中药炮制炒炭热解反应的机理函数。

表 1 常用固态反应机理函数的表达式

Table 1 Reaction mechanism functions of solid state for commonly used

机理函数	函数号	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$	
扩散反应	一维扩散	1	α^2	$0.5\alpha^{-1}$
	二维扩散	2	$\alpha + (1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$
	二维扩散	3	$[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]^{1/2}$	$4(1 - \alpha)^{1/2}[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]^{1/2}$
	二维扩散	4	$[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]^2$	$(1 - \alpha)^{1/2}[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]^{-1}$
	三维扩散	5	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{1/2}$	$6(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{1/2}$
	三维扩散	6	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	$1.5(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$
	三维扩散	7	$1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3}$	$1.5[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$
	三维扩散	8	$[(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^2$	$1.5(1 + \alpha)^{2/3}[(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^{-1}$
	三维扩散	9	$[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^2$	$1.5(1 - \alpha)^{4/3}[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$
	一级	10	$-\ln(1 - \alpha)$	$1 - \alpha$
化学反应	零级	11	α	1
	三分之一级	12	$3[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$	$(1 - \alpha)^{2/3}$
	二分之一级	13	$2[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$	$(1 - \alpha)^{1/2}$
	二级	14	$(1 - \alpha)^{-1}$	$(1 - \alpha)^2$
	三分之二级	15	$(1 - \alpha)^{-1/2}$	$2(1 - \alpha)^{3/2}$
	三级	16	$(1 - \alpha)^{-2}$	$0.5(1 - \alpha)^3$

2.3 热解反应机制的推断 将《热分析动力学》第 2 版(胡荣祖与史启祯主编,科学出版社出版)所列的“固态热分解常用机理函数”中可能适合于描述此 3 味中药热解反应过程的机理函数一一代入 2.2 项下 CR 方程和 Achar 方程进行考察,以探索大黄、地榆、牡丹皮 3 味中药炮制过程中热解反应的机制,得到这 3 味中药炒炭热解反应过程最概然机理函数 $f(\alpha)$ 和 $g(\alpha)$ 。将表 1 所列的常用固态反应机理函数的 $f(\alpha)$ 和 $g(\alpha)$ 分别代入 CR 方程和 Achar 方程,用 $\ln[g(\alpha)/T^2]$ 及 $\ln[d\alpha/f(\alpha)/dT]$ 对 $1/T$ 用最小二乘法进行热分解过程数据的线性回归,得热解反应不同机理函数下的动力学参数,见表 2~4。

若 $g(\alpha)$ 和 $f(\alpha)$ 合理,则利用 CR 方程, Achar 方程求得的 E 和 A 相近,线性关系好,故对所求解的不同机制下的动力学参数相关系数(r)和 E 等进行比较,得出合理的机理函数。由表 2~4 可知,9 号机理函数——三维扩散(3D)能较好地描述大黄炒炭过程的热解反应机制,积分形式 $g(\alpha) = [(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^2$,微分形式 $f(\alpha) = 1.5(1 - \alpha)^{4/3}[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$ 。同理,地榆炒炭过程的热解反应机理可能是 2 号机理函数——二维扩散(2D),积分形式 $g(\alpha) = \alpha + (1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)$,微分形式 $f(\alpha) =$

$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$ 。牡丹皮也是 9 号机理函数,热解机制为三维扩散(3D),然而上述所得机理函数只是表示其可能适合于反映大黄、地榆、牡丹皮炒炭热解的反应机制,准确性还有待进一步验证。

2.4 热解反应机理函数的验证 为了验证机理函数的准确性,将 2.2 项下可能的机理函数代入 CR 方程及 Achar 方程,分别计算不同升温速率下的转化率,与实验值进行比较,3 味中药的机理函数验证见图 1。结果发现代入 CR 方程与 Achar 方程得到的热力学曲线有一定的相似性,但理论值与实验值仍有一定差异,故运用热分析动力学方法只是尽可能地模拟这 3 味中药炒炭热解反应过程,以揭示其热解机制。对比 2 种模型下理论值与实验值的差异性大小可知,CR 模型热分析曲线明显优于 Achar 模型,说明积分形式表达式能更较好地描述这 3 味中药炒炭热解的反应机制,故大黄炒炭过程热解机制为 9 号机理函数积分形式 $g(\alpha) = [(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^2$;同理,地榆炒炭过程热解反应机制用 2 号机理函数解释为该热解反应是一个二维扩散,积分形式 $g(\alpha) = \alpha + (1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)$;牡丹皮炒炭过程热解反应的机理函数积分形式为 $g(\alpha) = [(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^2$ 。

表 2 大黄在不同升温速率下积分法、微分法所得动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of integral and differential method for Rhei Radix et Rhizoma at different heating rate

函数号	升温速率/ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	CR 方程			Achar 方程		
		lnA	活化能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r	lnA	活化能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r
1	5	-4.811	-1.689	0.348	-98.218	-4.090	0.727
	10	-4.811	3.217	0.490	-66.405	-5.551	0.855
	20	2.711	31.325	0.876	-30.830	-5.305	0.760
2	5	2.742	2.027	0.296	180.756	7.402	0.925
	10	2.742	41.562	0.941	88.728	7.124	0.890
	20	2.939	34.464	0.906	44.038	6.757	0.831
3	5	1.990	3.674	0.409	-11.069	-0.450	-0.020
	10	1.990	38.916	0.924	-18.077	-1.504	0.282
	20	-4.861	1.790	0.187	-8.157	-1.458	0.173
4	5	2.742	-2.723	0.704	197.657	8.114	0.948
	10	2.742	41.562	0.941	98.326	7.938	0.917
	20	2.788	36.347	0.922	48.459	7.527	0.873
5	5	5.164	16.470	0.759	-2.683	-0.103	-0.068
	10	5.164	50.224	0.974	-13.258	-1.107	0.156
	20	-4.717	2.248	0.303	-5.864	-1.082	0.084
6	5	0.216	35.472	0.934	212.987	8.766	0.960
	10	0.216	18.078	0.928	106.943	8.683	0.932
	20	2.502	38.178	0.934	52.335	8.233	0.900
7	5	-1.650	38.779	0.954	190.775	7.868	0.942
	10	-1.654	12.348	0.782	93.962	7.657	0.909
	20	1.789	35.693	0.916	45.883	7.261	0.861
8	5	-	3.348	0.632	122.569	5.115	0.770
	10	-	-2.261	0.394	54.352	4.534	0.691
	20	2.502	38.178	0.934	26.141	4.303	0.578
9	5	-4.882	40.757	0.964	279.623	11.460	0.966
	10	-4.882	1.391	0.975	145.888	11.761	0.949
	20	4.794	46.311	0.971	71.692	11.148	0.942
10	5	-3.062	3.829	0.721	92.749	3.751	0.819
	10	-3.062	3.427	0.488	41.120	3.183	0.653
	20	0.328	16.176	0.914	21.318	2.994	0.553
11	5	-	42.680	0.971	26.113	1.058	0.103
	10	-	-3.069	0.845	2.176	0.104	-0.069
	20	-1.482	10.798	0.742	1.961	0.080	-0.071
12	5	1.854	40.071	0.960	70.537	2.854	0.692
	10	1.854	16.420	0.823	28.139	2.156	0.464
	20	-	-2.886	0.522	14.866	2.023	0.329
13	5	2.842	42.680	0.971	59.431	2.405	0.582
	10	2.842	34.262	0.887	21.648	1.643	0.317
	20	-5.358	0.535	-0.046	11.639	1.537	0.192
14	5	3.120	51.210	0.991	159.386	6.445	0.890
	10	3.120	37.606	0.915	80.065	6.261	0.810
	20	-2.935	2.471	0.381	40.675	5.909	0.801
15	5	-4.899	18.828	0.969	125.374	5.098	0.882
	10	-4.899	2.729	0.382	59.899	4.722	0.770
	20	-	-3.629	0.919	30.304	4.452	0.731
16	5	2.998	13.175	0.869	396.647	15.927	0.729
	10	2.998	39.612	0.929	230.882	17.967	0.740
	20	1.995	14.671	0.819	120.995	17.601	0.755

表 3 地榆在不同升温速率下积分法、微分法所得动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of integral and differential method for Sanguisorbae Radix at different heating rate

函数号	升温速率/ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	CR 方程			Achar 方程		
		lnA	活化能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	r	lnA	活化能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	r
1	5	-3.968	38.058	0.976	-34.254	-1.482	0.163
	10	-5.253	38.896	0.969	-18.157	-1.675	0.400
	20	-6.046	29.982	0.974	-11.617	-2.324	0.577
2	5	-3.735	41.281	0.977	231.441	9.484	0.948
	10	-5.107	36.699	0.968	88.471	7.105	0.859
	20	-5.940	32.627	0.974	39.344	6.018	0.847
3	5	-11.891	3.976	0.882	46.950	1.920	0.498
	10	-12.635	38.896	0.776	13.447	1.029	0.309
	20	-13.272	1.696	0.670	2.846	0.245	-0.035
4	5	-3.886	43.194	0.977	245.948	10.098	0.941
	10	-5.312	46.047	0.966	93.839	7.578	0.844
	20	-6.167	34.196	0.973	41.710	6.469	0.832
5	5	-11.862	4.441	0.900	54.174	2.220	0.602
	10	-12.583	16.671	0.807	16.207	1.261	0.400
	20	-13.169	2.078	0.752	4.138	0.466	0.046
6	5	-4.171	45.057	0.975	259.131	10.664	0.932
	10	-5.648	11.904	0.963	98.619	8.015	0.830
	20	-6.526	35.723	0.970	43.721	6.884	0.818
7	5	-4.884	42.532	0.977	239.899	9.886	0.944
	10	-6.291	-2.028	0.967	90.941	7.415	0.849
	20	-7.139	33.653	0.973	39.846	6.314	0.838
8	5	-4.171	45.057	0.975	179.794	7.460	0.933
	10	-5.648	1.455	0.963	66.720	5.528	0.877
	20	-6.526	35.723	0.970	27.581	4.520	0.856
9	5	-1.880	53.281	0.962	316.827	12.996	0.886
	10	-3.584	1.732	0.944	121.655	9.815	0.773
	20	-4.563	42.464	0.953	55.349	8.595	0.760
10	5	-6.958	19.958	0.962	143.055	5.812	0.897
	10	-7.850	-3.631	0.940	52.686	4.112	0.742
	20	-8.401	14.915	0.951	22.538	3.176	0.681
11	5	-8.703	14.480	0.959	85.359	3.480	0.752
	10	-9.460	12.459	0.948	29.651	2.312	0.690
	20	-9.963	10.422	0.949	10.911	1.464	0.490
12	5	-	-1.238	0.512	123.823	5.035	0.899
	10	-	38.896	0.797	45.008	3.512	0.760
	20	-	-2.618	0.853	18.662	2.605	0.684
13	5	-11.577	2.691	0.742	114.207	4.646	0.887
	10	-12.465	36.699	0.514	41.168	3.212	0.763
	20	-13.486	0.642	0.143	16.724	2.320	0.672
14	5	-10.784	3.239	0.145	200.751	8.144	0.835
	10	-11.739	38.896	0.013	75.722	5.912	0.676
	20	-12.508	0.974	-0.036	34.165	4.887	0.632
15	5	-	-2.929	0.484	171.210	6.978	0.870
	10	-	46.047	0.652	63.511	5.012	0.707
	20	-	-4.082	0.768	27.659	4.031	0.657
16	5	-6.028	15.575	0.533	338.945	13.615	0.659
	10	-6.924	16.671	0.452	122.265	9.325	0.519
	20	-7.391	11.086	0.446	59.775	8.236	0.491

表 4 牡丹皮在不同升温速率下积分法、微分法所得的动力学参数

Table 4 Kinetic parameters of integral and differential method for Moutan Cortex at different heating rate

函数号	升温速率/ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	CR 方程			Achar 方程		
		lnA	活化能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	r	lnA	活化能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	r
1	5	-0.002	54.029	0.895	-134.965	-5.611	0.383
	10	-3.589	38.491	0.925	-27.264	-2.416	0.152
	20	-3.925	37.737	0.915	-14.271	-2.766	0.153
2	5	0.571	58.772	0.913	299.898	12.265	0.751
	10	-3.319	41.795	0.932	102.367	8.197	0.768
	20	-3.668	41.026	0.923	54.149	8.275	0.719
3	5	-10.139	8.381	0.750	2.537	0.091	-0.071
	10	-11.695	4.231	0.669	11.859	0.887	-0.019
	20	-11.893	3.898	0.595	5.830	0.675	-0.049
4	5	0.629	61.628	0.923	327.275	13.406	0.802
	10	-3.446	43.771	0.935	109.360	8.801	0.796
	20	-3.801	42.995	0.928	57.688	8.907	0.756
5	5	-10.090	9.075	0.785	16.023	0.647	-0.058
	10	-11.664	4.712	0.712	15.410	1.182	0.024
	20	-11.855	4.377	0.649	7.694	0.984	-0.021
6	5	0.548	64.403	0.931	352.118	14.448	0.837
	10	-3.707	45.692	0.937	115.610	9.355	0.813
	20	-4.069	44.911	0.930	60.766	9.488	0.781
7	5	-0.442	60.636	0.920	316.763	13.012	0.786
	10	-4.453	43.086	0.934	105.898	8.593	0.787
	20	-4.806	42.312	0.926	55.418	8.689	0.744
8	5	0.548	64.403	0.931	209.784	8.670	0.533
	10	-3.707	45.692	0.937	75.747	6.232	0.626
	20	-4.070	44.911	0.930	38.795	6.221	0.550
9	5	3.758	76.758	0.955	458.184	18.756	0.917
	10	-1.302	54.213	0.936	144.744	11.642	0.837
	20	-1.695	53.410	0.933	76.810	11.883	0.828
10	5	-4.158	30.480	0.924	164.740	6.683	0.594
	10	-6.666	20.418	0.913	59.851	4.669	0.610
	20	-6.892	19.929	0.904	32.062	4.617	0.527
11	5	-6.484	22.330	0.845	58.674	2.375	0.047
	10	-8.482	14.771	0.875	30.716	2.382	0.179
	20	-8.693	14.301	0.853	16.018	2.222	0.103
12	5	-12.043	1.198	0.046	129.385	5.247	0.423
	10	-	-1.042	0.150	50.139	3.906	0.494
	20	-	-1.322	0.208	26.714	3.818	0.397
13	5	-9.827	6.481	0.615	111.707	4.529	0.324
	10	-11.380	2.911	0.477	45.284	3.525	0.422
	20	-11.609	2.583	0.373	24.040	3.419	0.323
14	5	-8.421	9.163	0.656	270.805	10.991	0.846
	10	-10.415	3.832	0.222	88.985	6.956	0.754
	20	-10.564	3.615	0.215	48.106	7.012	0.728
15	5	-	-0.103	-0.070	217.079	8.837	0.761
	10	-	-2.558	0.437	73.725	5.812	0.711
	20	-	-2.760	0.505	39.391	5.814	0.660
16	5	-2.762	27.695	0.801	684.263	27.675	0.645
	10	-5.598	16.613	0.580	172.420	13.286	0.481
	20	-5.752	16.363	0.591	98.648	14.147	0.479

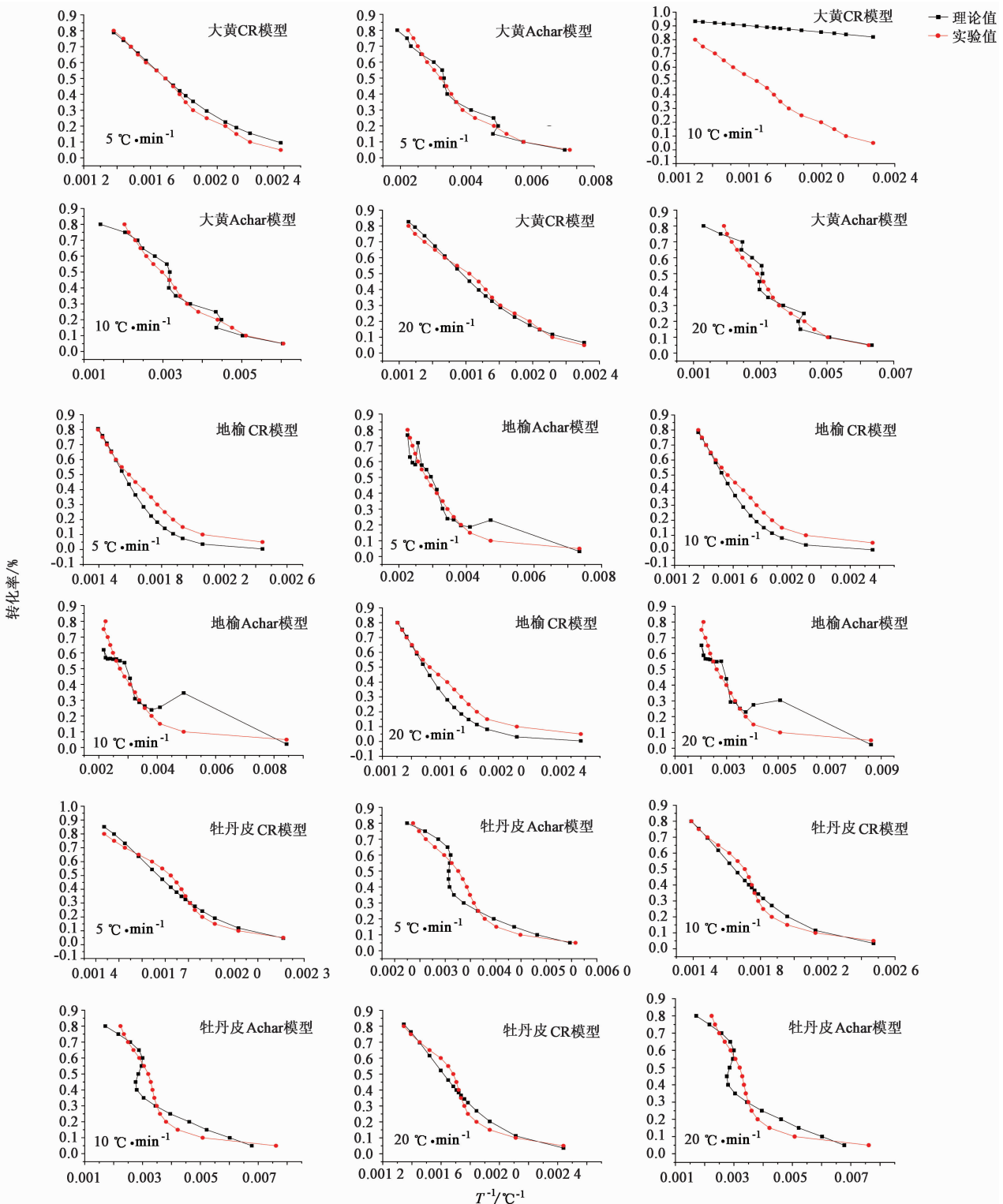


图 1 3 味中药炒炭过程中热解反应机理函数的验证

Fig.1 Verification of pyrolysis mechanism functions in fried charcoal process of three Chinese herbal medicines

3 讨论

通过推断及验证大黄、地榆、牡丹皮 3 味中药炒炭的热解反应机制可知,3 味中药炒炭热解反应过程机理函数分别为 9 号,2 号和 9 号机理函数。由

常用固态反应机理函数表达式可知,3 味中药炒炭热解机制都属于反应扩散,反应扩散亦称相变扩散,是指通过扩散使固溶体内的溶质组元超过固溶极限而不断形成新相的扩散过程^[23-24]。反应扩散的相

变过程分为两部分:①扩散过程;②界面上达到一定浓度所发生相变的反应过程。反应扩散速度取决于化学反应和原子扩散 2 个因素^[25]。用此解释大黄、地榆、牡丹皮 3 味中药炒炭的热解反应过程,随着温度升高,3 味中药的化学成分不断热解形成新相(常为气态成分),即伴随着热解反应的进行,生成物一部分以挥发分形式逸出扩散,一部分以难挥发分形式保留。故中药炒炭过程热解反应的机制描述为固相→气相+固相,并且气相不断扩散,最终剩下炭等难挥发固相,此热解反应机制适应于大部分中药炒炭过程。

本研究结果发现 3 味中药转化率的理论值与实验值具有一定差异性。运用热分析动力学方法只是尽可能地模拟 3 味中药炒炭热解反应过程,以揭示其热解机制。造成理论值与实验值差异的原因可能有①升温速率与热解反应程度呈负相关,升温速率越低,热解越充分,实验值与理论值契合度越高。②所选用的模型不同,理论值与实验值热分析曲线相似性不同,与 Achar 方程相比,CR 方程更适合描述这 3 味中药的热解反应机制,即机理函数的积分形式更适合诠释这 3 味中药的热解反应机制。

中药成分复杂,性质各异,传统中药炒炭炮制过程中,仅通过经验判断炮制的火力、火候,并没有明确的火力、火候指标,造成中药饮片质量难以控制。由大黄、地榆、牡丹皮 3 味炭药的热解反应机制可知,中药炒炭过程伴随着中药化学成分的扩散与转化。随着受热温度的升高,中药化学成分发生分解,并通过热解失重的形式反映挥发性成分的逸散以及难挥发性成分的保留,以此解释中药炮制后药性、药效发生改变的原因。因此,这 3 味中药炒炭过程中应将温度与时间控制在挥发性成分释放阶段,并且将热解失重速率峰的峰温控制为炮制温度的上限,以免炮制太过,导致药效减弱或发生变化。综上,中药经炮制后药性、药效会发生变化,通过探讨中药的热解反应机制,可为阐明中药炮制机制提供有利的帮助,并且为量化中药炮制的火力、火候提供思路和方法。

[参考文献]

[1] 龚千峰. 中药炮制学[M]. 北京:中国中医药出版社, 2012:124.
[2] 盛萍,白杰,张冰. 梔子炒炭止血活性部位的药理学筛选研究[J]. 中药材,2008,31(1):23-25.
[3] 彭凯,张学兰,王莉,等. 荷叶不同炮制品提取物对正常大鼠凝血功能影响的比较研究[J]. 中成药,2013,35(1):140-143.
[4] 吕继红. 中药炮制中大黄不同炮制品的炮制研究[J]. 中国卫生产业,2011,8(4):108.

[5] 李娟,张丽,丁安伟. 丹皮炭止血作用有效部位及作用机制研究[J]. 中草药,2009,40(8):1278-1280.
[6] 王明芳,孟祥龙,何美菁,等. 赤石脂和禹余粮作为灶心土替代品的分析[J]. 中国实验方剂学杂志,2017,23(6):23-27.
[7] 孟祥龙,郭晓慧,张朔生. 基于 TG-DTG 的祖师麻甘草制的炮制机制研究[J]. 中国中药杂志,2012,37(23):3558-3563.
[8] 孟祥龙. 基于热分析的祖师麻甘草炙及大黄、牡丹皮、地榆炒炭炮制研究[D]. 武汉:湖北中医药大学,2013.
[9] 孟祥龙,马俊楠,崔楠楠,等. 基于热分析的炉甘石煅制研究[J]. 中国中药杂志,2013,38(24):4303-4308.
[10] 马俊楠,孟祥龙,张朔生. 没食子酸的热解与燃烧动力学特性研究[J]. 世界中西医结合杂志,2013,8(5):468-471.
[11] MENG X L, GUO X H, CUI N N, et al. Pyrolysis characteristics of Radix Rhizoma Rhei, Cortex Moutan Radicis, and Radix Sanguisorbae and correlations with the carbonizing process of Chinese herbs[J]. Chin J Nat Med, 2014, 12(1):55-64.
[12] MA J N, MENG X L, GUO X H. Thermal analysis during partial carbonizing process of rhubarb, moutan and burnet[J]. PLoS One, 2017, 12(3):e0173946.
[13] LI Z, ZHAO W, MENG B, et al. Kinetic study of corn straw pyrolysis: comparison of two different three-pseudocomponent models[J]. Bioresour Technol, 2008, 99(16):7616-7622.
[14] Brown M E, Maciejewski, Vyazovkin S, et al. Computational aspects of kinetic analysis. Part A: the ICTAC kinetics project-data, methods, and results[J]. Thermochim Acta, 2000, 355(1/2):125-143.
[15] Vyazovkin S, Wight C A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data[J]. Thermochim Acta, 1999, 340-341:53-68.
[16] 陈镜泓,李传儒. 热分析的反应动力学[J]. 化学通报,1980(1):9-16.
[17] 王映华. 草酸钙的热分析动力学研究[D]. 济南:山东大学,2007.
[18] Vyazovkin S, Wight C A. Kinetics in solids[J]. Annu Rev Phys Chem, 1997, 48(1):125-149.
[19] ZHAO J H, Curtis D, Sham P C. Model-free analysis and permutation tests for allelic associations[J]. Hum Hered, 1999, 50(2):133-139.
[20] 任宁,张建军. 热分析动力学数据处理方法的研究进展[J]. 化学进展,2006,18(4):410-416.
[21] 胡小安,陈栋华,沈玉芳. 热分析动力学处理方法现状及进展[J]. 中南民族大学学报:自然科学版, 2002, 21(3):11-15.
[22] 胡荣祖,史启祯. 热分析动力学[M]. 北京:科学出版社,2001:4,56.
[23] 叶其孝,李正元. 反应扩散方程引论[M]. 北京:科学出版社,1990:255.
[24] Keyfitz B L. Shock waves and reaction-diffusion equations by Joel Smoller[J]. Math Gazette, 1983, 258(2):177-194.
[25] Tyson J J. Reaction-diffusion equations and their applications to biology[J]. B Math Biol, 1987, 49(6):764-765.

[责任编辑 刘德文]