

· 研究简报 ·

# 海洋药材石首鱼的 TG-DSC 热分析研究

岳改月<sup>1</sup>, 孙昭倩<sup>2</sup>, 王百龙<sup>3</sup>, 周凤琴<sup>1</sup>, 郭庆梅<sup>1</sup>, 孙稚颖<sup>1\*</sup>

(1. 山东中医药大学药学院, 山东 济南 250355; 2. 昌邑市审批服务局, 山东 潍坊 261300;  
3. 山东新时代药业有限公司, 山东 临沂 273400)

**摘要:** 目的 为海洋鱼类药材石首鱼的快速鉴别提供新方法。方法 采用热重—微分热重(TG-DTG)和差示扫描量热(DSC)方法分别对石首鱼的药材来源小黄鱼和大黄鱼以及易混淆品棘头梅童鱼进行热谱扫描。结果 石首鱼的2种正品来源与棘头梅童鱼的TG-DTG和DSC图谱存在一定的差异。在TG-DTG谱图中,小黄鱼和大黄鱼的TG-DTG曲线总体趋势一致,二者与棘头梅童鱼的TG-DTG曲线具有明显的不同,且三者的峰形、峰值等均存在差异。在DSC谱图中,小黄鱼和大黄鱼具有2个吸热峰和2个放热峰,棘头梅童鱼具有3个吸热峰和2个放热峰。结论 热分析法具有用量少、易操作、图谱易懂、分析快速等优点,可作为1种快速鉴定石首鱼药材的方法。  
**关键词:** 石首鱼; 热分析; 热重-差示扫描量热法; 快速鉴别

中图分类号: R931.77

文献标志码: A

文章编号: 1002-3461(2021)01-037-04

## TG-DSC thermal analysis of Larimichthys

YUE Gai-yue<sup>1</sup>, SUN Zhao-qian<sup>2</sup>, WANG Bai-long<sup>3</sup>, ZHOU Feng-qin<sup>1</sup>, GUO Qing-mei<sup>1</sup>, SUN Zhi-ying<sup>1\*</sup>

(1. Shandong University of Traditional Chinese Medicine, Jinan 250355, China;  
2. Changyi Examination and Approval Service Bureau, Weifang 261300, China;  
3. Shandong Newtime Pharmaceutical Co., Ltd, Linyi 273400, China)

**Abstract: Objective** To establish a new method for the rapid identification of Larimichthys. **Methods** The original animals of Larimichthys, *Larimichthys polyactis* (Bleeker) and *L. crocea* (Richardson), as well as the adulterant, *Collichthys lucidus* (Richardson) were determined by means of thermogravimetric-differential scanning calorimetry (TG-DSC), respectively. **Results** There were some differences in the TG-DTG and DSC spectra of the three species. In the TG-DTG spectrum, the TG-DTG curves of *L. polyactis* and *L. crocea* showed similar general trend, and the TG-DTG curves of the two were obviously different from those of the *C. lucidus*, but its peak shape, peak values of three were significantly different. In the DSC spectrum, *L. polyactis* and *L. crocea* had 2 endothermic peaks and 2 exothermic peaks, while the *C. lucidus* had 3 endothermic peaks and 2 exothermic peaks. **Conclusion** The thermal analysis method had the advantages of low dosage, simple operation and analysis. Therefore, this method provided a simple and fast way to distinguish Larimichthys.

**Key words:** Larimichthys; thermal analysis; TG-DSC; rapid identification

石首鱼是中国传统的海洋中药之一。来源为石首鱼科(Sciaenidae)动物大黄鱼 *L. crocea* 或小黄鱼 *L. polyactis* 的肉,性平、味甘,具有开胃、益气、明目、养心安神之功效<sup>[1]</sup>。临床上常用于

食欲不振、下利、失眠、心悸、健忘等疾患的治疗。石首鱼做药物使用在历代本草皆有记载,但是真正用于临床却在少数。由于石首鱼在历代用药中不甚规范,且临床使用也不多,给发掘石首鱼

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2013AA093001)资助

作者简介: 岳改月(1996-),女,硕士研究生。

\* 通讯作者: 孙稚颖,女,教授,硕士生导师。E-mail:szyww@126.com

收稿日期: 2020-05-15

的新用途以及保障临床准确用药带来困难,因此有必要对海洋中药石首鱼进行品种整理和生药学研究。

热分析是物质在程控温度下测量其物理性质与温度关系的一类技术,具有操作简便、灵敏快速、准确度高、样品用量少、不用溶剂、不需要做预处理等特点。根据所测定的主要物理性质,热分析技术主要分为热重法(TG)、差示扫描量热法(DSC)、差热分析法(DTA)、热机械分析法(TMA)等。近年来,热分析技术在中药鉴定中的应用愈来愈广泛<sup>[2-6]</sup>,其中也包括一些海洋类药材<sup>[7-8]</sup>,并且显示出其独特的优势。其中,热重法和差示扫描量热法较为常用<sup>[9-10]</sup>。

石首鱼科的鱼类在形态分类学上是比较特殊的类群,其属、种间的区别在外形上很不明显、极易混淆<sup>[11]</sup>。此外,棘头梅童鱼与石首鱼药材小黄鱼形态极为相似,容易混淆出售,故本次研究将对其做对比研究。目前,关于大黄鱼、小黄鱼和棘头梅童鱼3种石首鱼科海洋鱼类的鉴别可见

报道的有形态鉴别<sup>[12-13]</sup>(包括外观形态研究、显微结构鉴定等)、分子鉴别<sup>[14-16]</sup>(包括DNA条形码的构建、实时荧光PCR鉴定等)、成分鉴别<sup>[17]</sup>(比如基于高效液相色谱的指纹图谱分析)等。对于石首鱼药材的热分析鉴别目前尚未见报道,本实验采用热重和差示扫描量热联用的方法对石首鱼药材的不同来源进行了鉴定研究,以期探寻1种快速鉴别分析石首鱼药材的新方法。

## 1 材料和方法

### 1.1 仪器

同步热分析仪(STA449F3,德国耐驰公司);恒温干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);烘箱(南京凯奥机械设备有限公司)。

### 1.2 样品

采集的实验材料经山东中医药大学周凤琴教授和中国海洋大学马琳教授鉴定,分别为石首鱼药材来源大黄鱼和小黄鱼以及易混淆品棘头梅童鱼。样品来源见表1。

表1 石首鱼样品的采集与鉴定

Table 1 Collection and identification of samples of Larimichthys

编号	采集地点	鉴定结果
5-QD-15-2	青岛,团岛	小黄鱼 <i>L. polyactis</i> (Bleeker)
5-QD-15-3	青岛,团岛	大黄鱼 <i>L. crocea</i> (Richardson)
5-QD-15-1	青岛,台东	棘头梅童鱼 <i>C. lucidus</i> (Richardson)

### 1.3 实验条件与方法

取上述样品背脊肉,置于烘箱内50℃干燥后粉碎,过200目筛,分别精密称定样品粉末20mg放入坩埚中,差热量程设置为±50mw,升温速率为10℃/min,参比物质为瓷坩埚,氮气气氛(流速为30mL/min),温度范围为30~800℃,同时进行热重分析和差热分析,每个样品重复3次,扫描样品重现性良好。

## 2 结果与分析

### 2.1 热重分析

从图1和表2可以看出,大黄鱼和小黄鱼的热重分析谱图基本相似,两者失重过程大致分为3个阶段:第1阶段为140℃之前,失重率均在4.3%左右;第2、3阶段失重较快,分别在168~354℃、462~705℃,且大黄鱼的失重率均

要高于小黄鱼;在整个过程中,大黄鱼相比小黄鱼质量损失较大,仅剩余6.07%。棘头梅童鱼失重过程分为4个阶段:第1阶段为141℃之前,失重率为4.68%;第2、3阶段失重温度范围为168~652℃,失重也较快;第4阶段为743~768℃,失重率为5.35%。图2中,小黄鱼和大黄鱼的DTG曲线具有3个明显的峰,棘头梅童鱼具有4个明显的峰,与它们TG曲线的失重阶段正好相对应。

图1中,在140℃之前,主要是样品粉末中吸附水和结晶水的失重。由表2可知棘头梅童鱼的含水量相比小黄鱼和大黄鱼较高。当温度上升至170℃左右时,它们都进入快速失重阶段,从图1可以看出,第2、3阶段是3种样品粉末失重的主要阶段。此阶段为样品粉末中蛋白质和脂质等营养物质的分解,大黄鱼的分解时间相对于小

黄鱼和棘头梅童鱼较迟。不同样品的分解温度有所差异,由图 2 中 3 种样品的 DTG 曲线可以看出,在不同的温度区间呈现出不同的峰,3 条 DTG 曲线的前 3 个峰的拐点分别在 50、300 和 550 °C 左右,棘头梅童鱼第 4 个峰的峰形拐点在 760 °C 左

右。拐点为失重速率最大值点,对于某种物质而言,最大反应速率温度基本恒定,具有一定的鉴别特征。由此可见,石首鱼的 2 种正品来源大黄鱼、小黄鱼与易混淆品棘头梅童鱼的 TG 和 DTG 曲线具有明显的不同,能够进行快速分析。

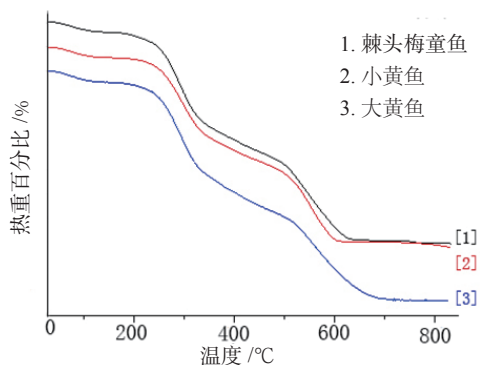


图 1 石首鱼的 TG 曲线

Fig.1 The TG curves of Larimichthys

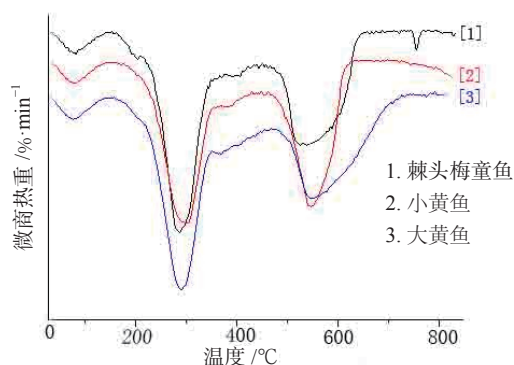


图 2 石首鱼的 DTG 曲线

Fig.2 The DTG curves of Larimichthys

表 2 棘头梅童鱼、小黄鱼和大黄鱼的热重分析特征参数

Table 2 The TG data of *C. lucidus*, *L. polyactis* and *L. crocea*

样品	步骤	起始温度 / °C	终止温度 / °C	质量损失 / %	剩余百分数 / %
棘头梅童鱼	1	25	141	4.68	95.32
	2	168	347	40.01	57.04
	3	472	652	76.99	10.19
	4	743	768	5.35	9.15
小黄鱼	1	25	140	4.30	95.70
	2	175	354	34.57	62.43
	3	462	635	79.87	10.49
大黄鱼	1	25	138	4.29	95.71
	2	168	351	40.69	56.21
	3	468	705	85.82	6.07

## 2.2 差示扫描量热分析

从图 3 和表 3 可以看出,大黄鱼、小黄鱼均 2 个放热峰,大致在区间 305~311 °C、551~559 °C 左右;有 2 个吸热谷,大致在 75 °C、382~396 °C 左右,相比之下,小黄鱼在 382~396 °C 区间的吸热谷较小。棘头梅童鱼有 2 个放热峰,大致在 308、544 °C 左右;与大黄鱼、小黄鱼明显不同的是,棘头梅童鱼分别在 78、393、758 °C 处出现 3 个吸收谷。

DSC 曲线在 TG 曲线失重阶段同样具有相应的吸收峰,其中在 78 °C 左右时,3 条 DSC 曲线上均出现 1 个宽而缓的吸热峰,且峰形特征基本相同,此为水分的蒸发阶段;在 382~396 °C 区间,均出

现 1 个小而尖的吸热峰,推测为一些含量较小的物质在此阶段发生的分解反应,根据峰形可以看出小黄鱼中此物质的含量较少;在 758 °C 时,棘头梅童鱼的 DSC 曲线上出现 1 个极小的吸热峰,该峰相比于大、小黄鱼是特有的,与其 TG 曲线相对应,进一步验证它与其他 2 种样品的不同。在 305~311 °C、551~559 °C 左右,3 条 DSC 曲线上均出现 2 个特别明显的放热峰,前者峰较宽,后者峰较窄,对应 TG 曲线的第 2、3 阶段,为石首鱼主要物质的分解阶段;但三者的峰形特征和峰值有明显区别,大黄鱼第 1 个放热峰出峰最早,第 2 个放热峰出峰最晚。由此可见,石首鱼的 2 种

正品来源大黄鱼、小黄鱼以及易混淆品棘头梅童鱼的 DSC 曲线具有一定的差异性, 能够进行快速分析。

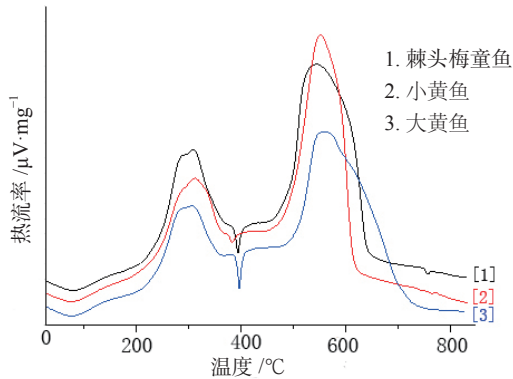


图3 石首鱼的 DSC 曲线

Fig.3 The DSC curves of Larimichthys

表3 棘头梅童鱼、小黄鱼和大黄鱼和的差热特征参数

Table 3 The DSC data of *C. lucidus*,  
*L. polyactis* and *L. crocea*

样品	吸热谷谷底温度 /°C	放热峰峰顶温度 /°C
棘头梅童鱼	78, 393, 758	308, 544
小黄鱼	75, 382	311, 551
大黄鱼	75, 396	305, 559

### 3 讨论

综上所述, 本实验中大黄鱼和小黄鱼的热重曲线相似, 2者和棘头梅童鱼的热重曲线差别较大, 大黄鱼和小黄鱼有3个失重过程, 棘头梅童鱼有4个失重过程; 相比小黄鱼, 大黄鱼在第3个失重过程失重率较大。3者的差示扫描量热谱图可明显看出, 大黄鱼、小黄鱼有2个吸热谷, 而棘头梅童鱼出现3个吸收谷。通过热重分析、差示扫描量热法均可用来区分石首鱼药材及其易混淆品棘头梅童鱼。

物质在热的作用下会发生相应的物理和化学变化, 由于不同的物质具有不同的物化性质, 因此在对不同药材进行热分析处理时, 能够从整体上反映出药材在热的作用下的质量和能量的变化情况, 得到的 TG、DTG、DSC 曲线具有“指纹图谱”性质。但是, 由于热分析过程中物质的反应比较复杂, 且含量也存在差异, 很难将某个温度下的失重和峰形的改变归结为某种确定的物质。根据研究结果来看, 热分析技术有利于鉴别化学成分

差别较大的药材, 而对于化学成分相似的药材具有一定的局限性, 应结合其他方法进行鉴别。但不可否认的是, 相对于传统的色谱法、分子鉴别法等, 热分析法具有操作简便、分析快速、样品用量少、不使用溶剂、图谱易懂等优势。针对石首鱼药材的鉴定, 本课题组认为 TG-DSC 技术是1种简单、快速、准确的分析方法, 可以为石首鱼药材的鉴别提供新思路。

### 参考文献

- [1] 管诗华, 王曙光. 中华海洋本草 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2009.
- [2] 刘建群, 余昭芬. 雷公藤及其伪品热分析研究 [J]. 中国药房, 2016, 27(30): 4269-4271.
- [3] 李建涛, 张倩, 宋春霞, 等. 热重/差热分析法鉴别中药昆布的研究 [J]. 曲阜师范大学学报 (自然科学版), 2013, 39(2): 95-97.
- [4] 王玲玲, 张黎明. 大黄游离羟基蒽醌的 TG-DTA 和 XRD 谱图特征分析 [J]. 化学研究与应用, 2008, 20(6): 756-759.
- [5] 王书军, 高文远, 陈海霞, 等. 热分析 (TG, DTA) 方法在鉴别贝母类中药材中的应用 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(4): 296-299.
- [6] 王忠壮, 林锦明, 叶光明, 等. 中药龟鳖甲的商品鉴定 [J]. 中国中药杂志, 2000, 25(5): 259.
- [7] 孙昭倩, 王虹熙, 郭庆梅, 等. 海水珍珠和淡水珍珠的热分析鉴别 [J]. 现代中药研究与实践, 2016, 30(6): 14-17.
- [8] 王琪, 李建涛, 于雪妮, 等. 差热/热重分析法鉴别不同的海参 [J]. 中国海洋药物, 2018, 37(6): 58-62.
- [9] 刘丹, 高锦红, 王虎, 等. 热分析技术在药物分析和鉴定中的应用 [J]. 分析仪器, 2019(2): 8-13.
- [10] 康阿龙, 庞来祥, 汤迎爽. 热分析技术在中药鉴定中的应用 [J]. 中药材, 2001, 24(11): 843-845.
- [11] 苏新红. 聚类分析在石首鱼类分类中的应用 [J]. 生物数学学报, 2009, 4(4): 733-740.
- [12] 王晶, 高磊, 鲍宝龙. 牙鲆、大黄鱼和小黄鱼不同部位鳞片类型的比较 [J]. 动物学杂志, 2017, 52(5): 850-856.
- [13] 韩真. 小黄鱼群体的形态学、遗传学研究及其与大黄鱼的种间比较 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
- [14] 蒋芝华. 四种石首鱼科海洋鱼类 DNA 条形码的构建 [D]. 杭州: 中国计量大学, 2019.
- [15] 娄虹, 张学敏, 李强, 等. 大黄鱼小黄鱼实时荧光 PCR 鉴定 [J]. 辽宁大学学报 (自然科学版), 2014, 41(2): 168-171.
- [16] 陈艺燕, 钱开诚, 任岗, 等. 大黄鱼与小黄鱼细胞色素 b 基因全序列的比较分析 [J]. 生态科学, 2005, 24(2): 143-145.
- [17] 顾得月, 任西杰, 迟长凤, 等. 大黄鱼 HPLC 指纹图谱的建立及其在产地溯源和物种鉴别中的应用 [J]. 水产学报, 2016, 40(2): 164-177.