

[制剂工艺]

低共熔溶剂提取川芎挥发油工艺优化及其化学成分分析、抗氧化活性评价

马柯¹, 蔡旭^{2*}, 苏彰慧¹, 王美凌², 李丹², 周本宏²

[1. 河南省洛阳正骨医院(河南省骨科医院)药学部, 河南 洛阳 471002; 2. 武汉大学人民医院药学部, 湖北 武汉 430033]

摘要: 目的 优化低共熔溶剂提取川芎挥发油工艺, 并分析其化学成分, 评价其抗氧化活性。方法 筛选低共熔溶剂种类。在单因素试验基础上, 以含水量、液料比、提取时间为影响因素, 挥发油得率为评价指标, Box-Behnken 响应面法优化提取工艺。GC-MS 法分析化学成分, 测定 DPPH、ABTS⁺ 自由基清除率。结果 最佳低共熔溶剂为柠檬酸-氯化胆碱(2:1)。最佳条件为含水量 55%, 液料比 5:1, 提取时间 3.6 h, 挥发油得率为 1.09%。共鉴定出 43 个化合物, 其中苯酞内酯类总相对含量达 72.03%。提取物对 DPPH、ABTS⁺ 自由基的 IC₅₀ 值分别为 197.36、132.59 μg/mL。结论 低共熔溶剂可高效提取川芎挥发油, 能为该类成分开发利用提供科学依据。

关键词: 川芎; 挥发油; 低共熔溶剂; 提取工艺; 化学成分; 抗氧化活性; Box-Behnken 响应面法

中图分类号: R284.2

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2026)06-1809-07

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2026.06.005

Optimization of deep eutectic solvent extraction process, analysis of chemical constituents and evaluation of anti-oxidant activity for volatile oils from *Ligusticum chuanxiong*

MA Ke¹, CAI Xu^{2*}, SU Zhang-hui¹, WANG Mei-leng², LI Dan², ZHOU Ben-hong²

[1. Department of Pharmacy, Henan Provincial Luoyang Orthopedic Traumatological Hospital (Henan Provincial Orthopedic Hospital), Luoyang 471002, China; 2. Department of Pharmacy, Renmin Hospital of Wuhan University, Wuhan 430033, China]

ABSTRACT: AIM To optimize the deep eutectic solvent extraction process for volatile oils from *Ligusticum chuanxiong* Hort., to analyze its chemical constituents, and to evaluate its anti-oxidant activity. **METHODS** The kind of deep eutectic solvent was screened. With water content, liquid-solid ratio, extraction time as influencing factors, the yield of volatile oils as an evaluation index, the extraction process was optimized by Box-Behnken response surface method based on single factor test. GC-MS was adopted in the analysis of chemical constituents, after which the scavenging rates of DPPH and ABTS⁺ free radicals were determined. **RESULTS** The optimal deep eutectic solvent was citric acid-choline chloride (2:1). The optimal conditions were determined to be 55% for water content, 5:1 for liquid-solid ratio, and 3.6 h for extraction time, the yield of volatile oils was 1.09%. Total 43 constituents were identified, among which the total relative content of phthalide lactones reached 72.03%, the IC₅₀ values of extract on DPPH, ABTS⁺ free radicals were 197.36, 132.59 μg/mL, respectively. **CONCLUSION** Deep eutectic solvent can efficiently extract volatile oils from *L. chuanxiong*, which can provide a scientific basis for the development and utilization of this kind of component.

KEY WORDS: *Ligusticum chuanxiong* Hort.; volatile oils; deep eutectic solvent; extraction process; chemical constituents; anti-oxidant activity; Box-Behnken response surface method

收稿日期: 2025-09-02

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(81803789); 湖北省中医药科研项目(ZY2025L275); 湖北省时珍人才工程科研项目(鄂卫函[2024]256号)

作者简介: 马柯(1990—), 女, 硕士, 主管药师, 研究方向为药物制剂开发

* 通信作者: 蔡旭(1989—), 男, 博士, 主管药师, 助理研究员, 从事中药资源开发、应用研究。E-mail: 616112135@qq.com

川芎为伞形科植物川芎 *Ligusticum chuanxiong* Hort. 的干燥根茎，具有活血行气、祛风止痛功效，素有“头痛之圣药”“血中之气药”美誉^[1]，该药材油性大，香气浓烈，含有藁本内酯、洋川芎内酯 A、丁基苯酞等挥发性成分。作为川芎主要活性成分，挥发油具有较强的抗氧化活性，可通过多种途径来清除体内外 ROS、DPPH、ABTS⁺等自由基^[2]，同时还具有抗炎、抗菌、保护神经细胞等药理作用，医学价值显著^[3]。

目前，挥发油提取技术包括水蒸气蒸馏法、有机溶剂提取法、超临界 CO₂ 萃取法等，但存在破壁效率低、时间长、产率低、溶剂残留、成本高等缺陷^[4-5]。低共熔溶剂作为新型绿色提取介质，为沉香、艾草、山苍子等中药挥发油的高效提取提供了新策略^[6]，其得率、活性成分含量高，提取时间短，表现出更强的抗氧化、抗菌、抗炎等活性^[7-9]，临床应用潜力巨大，但国内相关报道较少。本实验优化低共熔溶剂提取川芎挥发油工艺，并分析其化学成分，评价其抗氧化活性，以期为该类药物成分提取及临床应用提供参考依据。

1 材料

1.1 试剂与药材 1, 1-二苯基-2-三硝基苯肼 (DPPH, 批号 B25609)、2, 2-联氮-二 (3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸) 二铵盐 (ABTS, 批号 K25807)、过硫酸钾 (批号 Q0372-461) 均购自上海源叶生物科技有限公司。川芎 (批号 20250409) 购自河南弘景中药饮片有限公司，经武汉大学人民医院药学部周本宏教授鉴定为正品，标本保存于武汉大学人民医院药学部 (编号 20250521)。正己烷为色谱纯，购自美国赛默飞世尔科技公司；氯化胆碱、葡萄糖、尿素、甘油、乳酸、柠檬酸、1, 3-丁二醇均为分析纯，购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器 KQ5200DE 超声波提取仪 (昆山市超声仪器有限公司)；SHJ-1A 磁力搅拌恒温水浴锅 (常州金坛良友仪器有限公司)；BS224S 电子天平 (德国赛多利斯公司)；FW100 小型粉碎机 (天津市泰斯特仪器有限公司)；QP2020 气相色谱-质谱联用仪 (日本岛津公司)；Varioskan™ LUX 多功能酶标仪 (美国赛默飞世尔科技公司)。

2 方法

2.1 低共熔溶剂制备 按照表 1 称取氢键受体、供体适量，将两者按 2 : 1 比例充分混合后置于 80 °C 恒温水浴锅中加热，直至固体完全溶解，加入 40% 水，混合均匀，即得。

表 1 低共熔溶剂组成

Tab. 1 Compositions of deep eutectic solvents

编号	氢键受体	氢键供体
DES-1	葡萄糖	氯化胆碱
DES-2	蔗糖	氯化胆碱
DES-3	甘油	氯化胆碱
DES-4	1,3-丁二醇	氯化胆碱
DES-5	乳酸	氯化胆碱
DES-6	柠檬酸	氯化胆碱
SD	水	—

2.2 挥发油提取 称取药材粉末 50.0 g，按液料比 5 : 1 加入 250 mL 低共熔溶剂，置入圆底烧瓶中，油浴加热，在微沸状态下蒸馏 3.0 h，收集挥发油，无水硫酸钠干燥后称定质量，挥干，计算得率，公式为得率 = (挥发油质量 / 药材粉末质量) × 100%。

2.3 单因素试验 分别考察不同低共熔溶剂比例 (1 : 2、1 : 1、2 : 1、3 : 1、4 : 1)、含水量 (30%、40%、50%、60%、70%)、液料比 (3 : 1、5 : 1、7 : 1、9 : 1、11 : 1)、提取时间 (2、2.5、3、3.5、4 h) 对挥发油得率的影响，平行 3 次。

2.4 Box-Behnken 响应面法 在单因素试验基础上，以含水量 (A)、液料比 (B)、提取时间 (C) 为影响因素，挥发油得率 (Y) 为评价指标优化提取工艺，因素水平见表 2。

表 2 Box-Behnken 响应面法因素水平 (n=3)

Tab. 2 Factors and levels for Box-Behnken response surface method (n=3)

因素	水平		
	-1	0	1
A 含水量/%	50	60	70
B 液料比	3 : 1	5 : 1	7 : 1
C 提取时间/h	3	3.5	4

2.5 成分分析 采用 GC-MS 法，取 100 μL 挥发油，正己烷溶解定容至 1 mL，分流模式进样。

2.5.1 色谱条件 SH-Rt™-U-Bond 色谱柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)；载气高纯氦气；体积流量 1.0 mL/min；分流比 50 : 1；进样量 1 μL；进样口温度 280 °C；程序升温 (初始 60 °C，保持 2 min，以 10 °C/min 升至 180 °C，保持 1 min，以 10 °C/min 升至 280 °C，保持 5 min，共运行 30.0 min)。

2.5.2 质谱条件 电子电离源；电子能量 70 eV；

离子源温度 230 ℃；传输线温度 280 ℃；四极杆温度 150 ℃；质量扫描范围 m/z 50~500。

2.6 抗氧化活性评价

2.6.1 DPPH 自由基清除率 取挥发油适量，乙醇制成质量浓度分别为 25、50、100、200、400、800、1 600、3 200 $\mu\text{g/mL}$ 的溶液。参照文献 [10] 报道，将供试品溶液与 100 $\mu\text{g/mL}$ DPPH 溶液等体积混合，避光反应 20 min，在 517 nm 波长处测定吸光度，计算清除率，公式为清除率 = $\frac{A_0 - (A_1 - A_2)}{A_0} \times 100\%$ ，其中 A_0 、 A_1 、 A_2 分别为 DPPH 溶液、反应液、供试品溶液吸光度。

2.6.2 ABTS⁺ 自由基清除率 参照文献 [10] 报道，将 7 mmol/L ABTS 与 2.45 mmol/L $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 等体积混合，避光反应 12 h，制成 ABTS⁺ 工作液。取“2.6.1”项下供试品溶液 100 μL ，加入 300 μL ABTS⁺ 工作液，避光反应 20 min，在 734 nm 波长处测定吸光度，计算清除率，公式为清除率 = $\frac{A'_0 - (A'_1 - A'_2)}{A'_0} \times 100\%$ ，其中 A'_0 、 A'_1 、 A'_2 分别为 ABTS⁺ 工作液、反应液、供试品溶液吸光度。

3 结果

3.1 低共熔溶剂 挥发油提取效率与其挥发性、低共熔溶剂热力学特征密切相关^[11]。如图 1 所示，挥发油得率依次为 DES6>DES5>DES3>DES4>DES1>DES2>水，即相对于多元醇、糖氢键供体，有机酸低共熔溶剂可使挥发油得率更高，尤其是 DES6，达 0.71%。因此，本实验选择柠檬酸-氯化胆碱作为低共熔溶剂。

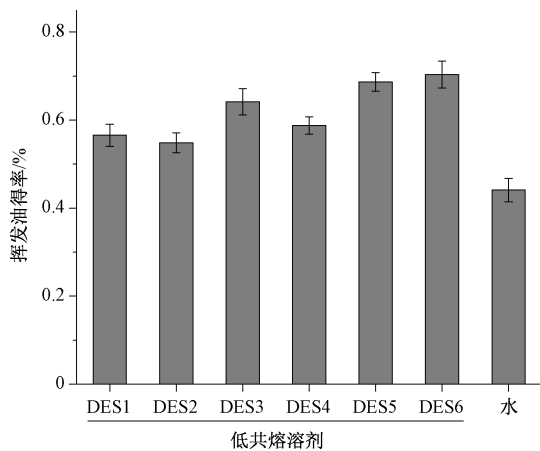


图 1 低共熔溶剂类型对挥发油得率的影响 ($n=3$)

Fig. 1 Effect of deep eutectic solvent kind on the yield of volatile oils ($n=3$)

3.2 单因素试验 挥发油提取是一个传热与传质耦合的复杂过程，其效率与低共熔溶剂比例、含水量、液料比、提取温度等工艺参数密切相关^[11]。如图 2 所示，不同影响因素下挥发油得率均呈先升后降的趋势，当低共熔溶剂比例 (图 2A)、含水量 (图 2B)、液料比 (图 2C)、提取温度 (图 2D) 分别为 2 : 1、60%、5 : 1、3.5 h 时挥发油得率最高，分别为 0.79%、0.82%、0.86%、0.93%。

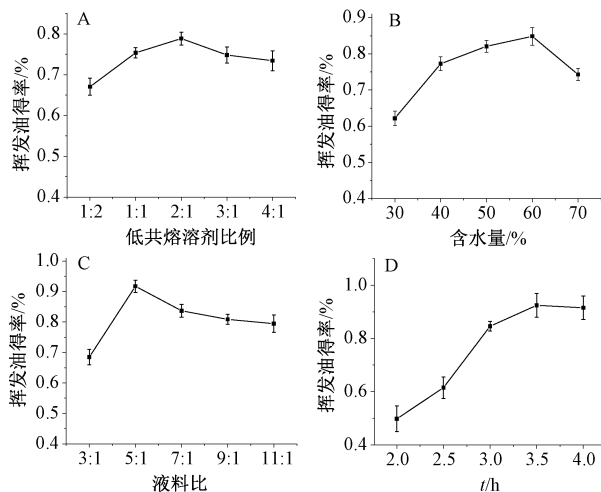


图 2 各因素对挥发油得率的影响 ($n=3$)

Fig. 2 Effects of various factors on the yield of volatile oils ($n=3$)

3.3 Box-Behnken 响应面法 结果见表 3。再采用 Design expert 13 软件进行拟合，得二元多次回归方程为 $Y = 1.13 - 0.0637A + 0.035B + 0.0362C - 0.0075AB - 0.025AC + 0.0075BC - 0.242A^2 - 0.1445B^2 - 0.107C^2$ ，方差分析见表 4。由此可知，模型 $P < 0.05$ ，失拟项 $P > 0.05$ ， $R^2 = 0.9872$ ， $R^2_{\text{Adj}} = 0.9707$ ，表明模型拟合度良好，可信度较高；各因素影响程度依次为 $A > C > B$ ；因素 A 、 B 、 C 、 A^2 、 B^2 、 C^2 、 AC 有显著或极显著影响 ($P < 0.05$ ， $P < 0.01$)。

响应曲面越陡峭，椭圆形等高线越密集，各因素之间的交互作用越显著^[12]。响应面分析如图 3 所示，可知各交互作用的影响程度依次为 $AC > BC > AC$ ，与方差分析一致。

3.4 验证试验 最终确定，最优工艺为含水量 56.8%，液料比 5.1 : 1，提取时间 3.6 h，挥发油得率为 1.14%，根据实际情况，将其修正为含水量 55%，液料比 5 : 1，提取时间 3.6 h。再进行验证试验，测得挥发油得率为 1.09%，明显高于水蒸气蒸馏法所得的 0.59%，也高于文献 [13] 报道。

表3 Box-Behnken 响应面法设计与结果 (n=3)

Tab.3 Design and results for Box-Behnken response surface method (n=3)

试验号	A 含水量/%	B 液料比	C 提取时间/h	Y 挥发油得率/%
1	70	5:1	4	0.78
2	70	3:1	3.5	0.63
3	50	7:1	3.5	0.85
4	50	3:1	3.5	0.79
5	50	5:1	4	0.84
6	60	5:1	3.5	1.19
7	60	7:1	3	0.86
8	60	5:1	3.5	1.14
9	70	7:1	3.5	0.72
10	60	5:1	3.5	1.11
11	60	5:1	3.5	1.11
12	50	5:1	3	0.84
13	60	7:1	4	0.97
14	60	5:1	3.5	1.12
15	60	3:1	3	0.81
16	70	5:1	3	0.68
17	60	3:1	4	0.89

表4 方差分析结果

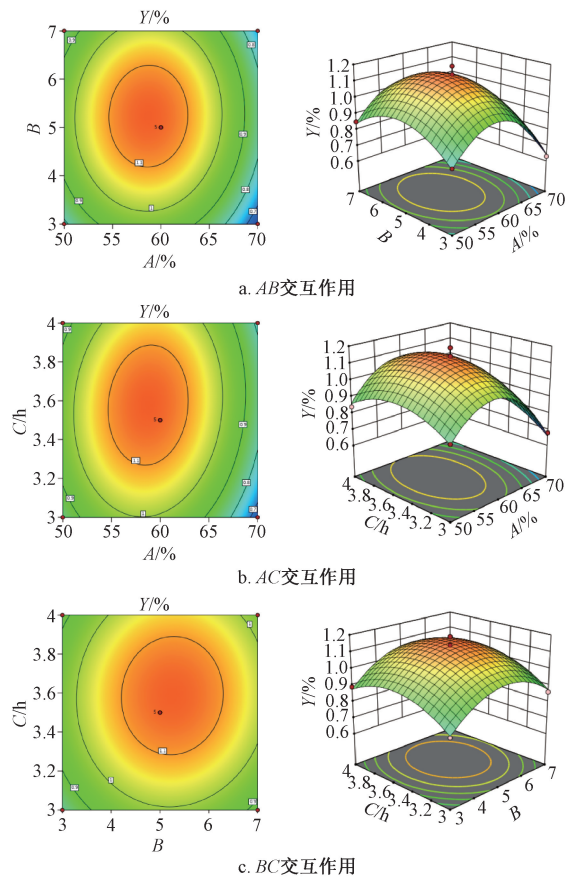
Tab.4 Results for analysis of variance

来源	离均差平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	0.476 7	9	0.053	59.84	<0.000 1
A	0.032 5	1	0.032 5	36.74	0.000 5
B	0.009 8	1	0.009 8	11.07	0.012 6
C	0.010 5	1	0.010 5	11.88	0.010 7
AB	0.000 2	1	0.000 2	0.254 2	0.629 6
AC	0.002 5	1	0.002 5	2.82	0.036 7
BC	0.000 2	1	0.000 2	0.274 2	0.629 6
A ²	0.246 6	1	0.246 6	278.63	<0.000 1
B ²	0.087 9	1	0.087 9	99.34	<0.000 1
C ²	0.048 2	1	0.048 2	54.47	0.000 2
残差	0.006 2	7	0.000 9	—	—
失拟项	0.001 7	3	0.000 6	0.494 1	0.705 5
纯误差	0.004 5	4	0.001 1	—	—
总变异	0.482 8	16	—	—	—

3.5 化学成分 GC-MS 总离子流色谱图如图 4 所示。

采用 NIST 17.0 数据库鉴定挥发油化学成分, 峰面积归一化法测定其相对含量, 结果见表 5。由此可知, 共鉴定出 43 种成分, 包括苯酐内酯类、萜烯类、醇类等; 与水蒸气蒸馏法比较, DES6 增加了 α -松油醇、 α -萜品醇、苯己醇、雪松醇、 β -石竹烯、 α -柏木烯等挥发性成分, 但相较于前期报道的酶解辅助水蒸气蒸馏法、盐析辅助水蒸气蒸馏法又减少了月桂烯、蒎烯、金合欢烯、苈澄茄烯等萜烯类化合物^[13-14]。

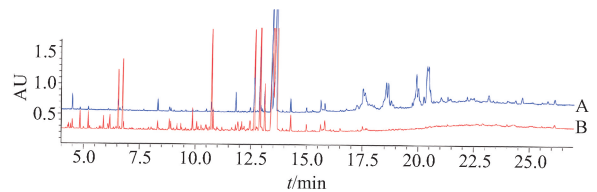
前期报道, 藁本内酯、洋川芎内酯 A、丁基苯酐等为川芎挥发油主要活性成分, 也是其发挥抗氧



注: A、B、C、Y 分别为含水量、液料比、提取时间、挥发油得率。

图3 各因素响应面图

Fig.3 Response surface plots for various factors



注: A、B 分别为水蒸气蒸馏法、DES6。

图4 川芎挥发油 GC-MS 总离子流色谱图

Fig.4 GC-MS total ion current chromatogram of volatile oils from *L. chuanxiong*

化、神经保护作用的物质基础^[4-5]。本实验以阈值 >1% 为标准筛选关键挥发性组分, 发现 DES6 主要成分为 (E)-蒿本内酯 (43.86%)、洋川芎内酯 A (14.71%)、丁烯基苯酐 (7.77%)、丁基苯酐 (5.69%)、 β -瑟林烯 (4.72%)、 α -松油醇 (3.05%)、雪松醇 (1.07%); DES6 挥发油中苯酐内酯类相对含量达 72.03%, 明显高于水蒸气蒸馏法所得的 59.71%, 也高于 NaCl 盐析辅助水蒸气蒸馏法所得、市售挥发油中^[13-14]。同时, 图 4 中离子碎片较少, 而水蒸气蒸馏时存在较丰富的羊毛甾醇、谷甾醇、麦角甾醇及其他未鉴定成分, 故低

表5 川芎挥发油化学成分鉴定结果

Tab. 5 Results for chemical constituent identification of volatile oils from *L. chuanxiong*

编号	t_R /min	相对分子质量	分子式	DES6		水蒸气蒸馏法	
				成分	相对含量/%	成分	相对含量/%
1	4.302	136.23	C ₁₀ H ₁₆	α-水芹烯	0.04	α-水芹烯	0.05
2	4.340	136.23	C ₁₀ H ₁₆	3-蒎烯	0.12	—	—
3	4.436	134.22	C ₁₀ H ₁₄	对伞花烃	0.20	对伞花烃	1.11
4	4.498	136.23	C ₁₀ H ₁₆	对柠檬烯	0.35	对柠檬烯	0.07
5	4.849	136.23	C ₁₀ H ₁₆	γ-松油烯	0.80	γ-松油烯	0.16
6	5.008	154.25	C ₁₀ H ₁₈ O	芳樟醇	0.08	芳樟醇	0.05
7	5.218	136.23	C ₁₀ H ₁₆	萜品油烯	0.73	萜品油烯	0.10
8	5.286	154.25	C ₁₀ H ₁₈ O	β-香茅醇	0.10	β-香茅醇	0.06
9	5.610	154.25	C ₁₀ H ₁₈ O	月桂烯醇	0.05	月桂烯醇	0.79
10	5.725	154.25	C ₁₀ H ₁₈ O	葑醇	0.12	葑醇	0.32
11	5.904	154.25	C ₁₀ H ₁₈ O	4-松油烯醇	0.60	4-松油醇	0.05
12	6.103	154.25	C ₁₀ H ₁₈ O	β-松油醇	0.22	β-香茅醇	0.05
13	6.189	154.25	C ₁₀ H ₁₈ O	4-萜烯醇	0.80	4-萜烯醇	0.10
14	6.754	154.25	C ₁₀ H ₁₈ O	α-松油醇	3.05	—	—
15	6.807	154.25	C ₁₀ H ₁₈ O	α-萜品醇	0.19	—	—
16	8.050	184.36	C ₁₃ H ₂₈	十三烷	0.15	—	—
17	8.334	150.18	C ₉ H ₁₀ O ₂	对乙烯基愈创木酚	0.02	对乙烯基愈创木酚	0.71
18	8.808	150.13	C ₈ H ₆ O ₃	1,4-环己二烯-1,2-二羧基酐	0.03	1,4-环己二烯-1,2-二羧基酐	0.43
19	8.854	162.23	C ₁₁ H ₁₄ O	丁基苯酮	0.46	丁基苯酮	0.27
20	9.381	204.35	C ₁₅ H ₂₄	β-榄香烯	0.21	β-榄香烯	0.29
21	9.423	178.23	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	甲基丁香酚	0.06	甲基丁香酚	0.12
22	9.587	178.27	C ₁₂ H ₁₈ O	苯己醇	0.11	—	—
23	9.897	222.37	C ₁₅ H ₂₆ O	雪松醇	1.07	—	—
24	10.088	204.35	C ₁₅ H ₂₄	β-石竹烯	0.38	—	—
25	10.496	204.35	C ₁₅ H ₂₄	α-柏木烯	0.39	—	—
26	10.557	204.35	C ₁₅ H ₂₄	(Z, E)-A-法尼烯	0.04	—	—
27	10.743	204.35	C ₁₅ H ₂₄	β-瑟林烯	4.72	β-瑟林烯	1.06
28	10.817	204.35	C ₁₅ H ₂₄	β-马榄烯	0.88	—	—
29	10.999	204.35	C ₁₅ H ₂₄	α-杜松烯	0.25	—	—
30	11.224	202.35	C ₁₅ H ₂₂	菖蒲烯	0.13	—	—
31	11.668	204.35	C ₁₅ H ₂₄	β-古巴烯	0.12	—	—
32	11.829	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	桉油烯醇	0.26	桉油烯醇	1.75
33	12.057	220.35	C ₁₅ H ₂₄ O	菖蒲酮	0.14	菖蒲酮	2.02
34	12.477	222.37	C ₁₅ H ₂₆ O	胡萝卜醇	0.79	胡萝卜醇	0.41
35	12.678	190.24	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	丁基苯酞	5.69	丁基苯酞	6.72
36	12.765	188.22	C ₁₂ H ₁₂ O ₂	丁烯基苯酞	7.77	丁烯基苯酞	11.35
37	12.807	192.25	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	洋川芎内酯 A	14.71	洋川芎内酯 A	1.07
38	12.932	190.24	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	(E)-蒿本内酯	43.86	(E)-蒿本内酯	39.70
39	13.519	242.44	C ₁₆ H ₃₄ O	1-十六醇	0.88	1-十六醇	0.34
40	13.685	256.47	C ₁₇ H ₃₆ O	1-十七醇	0.36	1-十七醇	0.10
41	14.304	254.41	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	棕榈油酸	0.29	棕榈油酸	0.96
42	15.007	256.41	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	棕榈酸	0.44	棕榈酸	0.61
43	15.645	224.25	C ₁₂ H ₁₆ O ₄	洋川芎内酯 H	0.14	洋川芎内酯 H	0.87
45	19.925	154.25	C ₁₀ H ₁₈ O	—	—	麦角甾-25 烯-3,5,6, 12-四醇	0.06
46	20.017	426.73	C ₃₀ H ₅₀ O	—	—	羊毛甾醇	1.02
47	20.465	414.72	C ₂₉ H ₅₀ O	—	—	β-谷甾醇	2.35

共熔溶剂既可促进苯酞内酯类提取，又可减少甾体类杂质，从而提升挥发油质量。

3.6 抗氧化活性 氧自由基的大量积累易诱发氧化应激，产生脂质过氧化、蛋白质氧化、DNA 损伤等细胞损伤，而外源性抗氧化剂可有效清除自由

基，减少氧化应激对细胞的损伤，发挥神经保护作用^[15]。DPPH 具有稳定的自由基特性，广泛用于筛选和评价药品、食品、化妆品等清除自由基的能力^[16]，而 ABTS⁺常表现为阳离子自由基形态，在氧化应激条件下能攻击生物分子，导致细胞损

伤^[15]。如图5所示,自由基质量浓度在25~1 600 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内时清除率与挥发油质量浓度呈正相关;质量浓度超过1 600 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时两者趋势不变。另外,DES6清除DPPH、ABTS⁺自由基的 IC_{50} 值分别为197.36、132.59 $\mu\text{g}/\text{mL}$,均优于水蒸气蒸馏法所得(244.84、159.55 $\mu\text{g}/\text{mL}$),可能与(*E*)-蒿本内酯、洋川芎内酯A、丁烯基苯酞、丁基苯酞等成分含量较高密切相关。

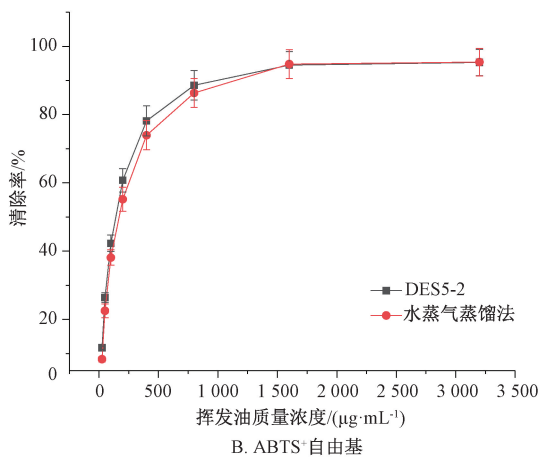
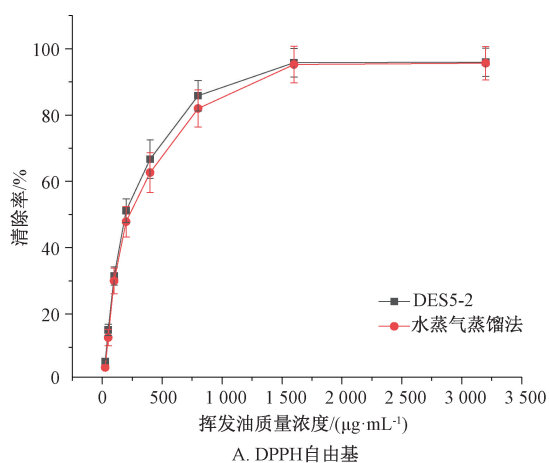


图5 川芎挥发油抗氧化活性测定结果 ($n=3$)

Fig. 5 Results for anti-oxidant activity determination of volatile oils from *L. chuanxiong* ($n=3$)

4 讨论与结论

低共熔溶剂因其强大的氢键作用力,可破坏分子间氢键网络、疏水作用、范德华力等非共价键,对木质素、果胶、多糖等大分子成分具有良好的溶解能力,有利于挥发油分子扩散^[17-18]。本实验发现,低共熔溶剂提取后川芎挥发油得率高于传统的水蒸气蒸馏法所得。但不同低共熔溶剂的氢键作用强度不一,对大分子的溶解性存在差异^[19],并且有机酸构成的低共熔溶剂含有大量氢质子,具有酸催化作用,可催化大分子中酯键、醚键、碳-碳

键的水解^[20],而本实验所用的柠檬酸-氯化胆碱更有利于挥发油分子扩散,从而获得最高的得率。

本实验发现,优化后川芎挥发油得率为1.09%,与理论值1.14%一致,表明响应面模型稳定可靠;相较于水蒸气蒸馏法所得,DES6挥发油组成更多样,(*E*)-蒿本内酯、洋川芎内酯A、丁烯基苯酞、丁基苯酞等主要活性成分的含量较高,但不含羊毛甾醇、谷甾醇、麦角甾醇等化合物,这与低共熔溶剂对多糖、果胶、木质素的良好溶解能力密切相关,也与甾醇分子挥发性较差及其结构有关;羊毛甾醇、谷甾醇、麦角甾醇等化合物均含有少量的醇羟基和大量的非极性基团,可与DES形成氢键、范德华力作用,增加分子溶解^[21]。另外,DES6挥发油由于活性成分含量较高,故清除DPPH、ABTS⁺自由基的能力也强于水蒸气蒸馏所得。

综上所述,低共熔溶剂提取川芎挥发油稳定可靠,切实可行,其得率和(*E*)-蒿本内酯、洋川芎内酯A、丁烯基苯酞等主要活性成分的含量较高,并且具有较强的抗氧化活性,为该类成分高效提取及临床应用提供了参考依据。

参考文献:

- [1] 管咏梅,蒋成,臧振中,等.川芎挥发油化学成分、药理作用及临床应用研究进展[J].中成药,2024,46(3):873-880.
- [2] Yan H L, Zhou Y L, Tang F, et al. A comprehensive investigation on the chemical diversity and efficacy of different parts of *Ligusticum chuanxiong*[J]. *Food Funct*, 2022, 13(3): 1092-1107.
- [3] Kong Q H, Niu Y S, Feng H, et al. *Ligusticum chuanxiong* Hort.: a review of its phytochemistry, pharmacology, and toxicology[J]. *J Pharm Pharmacol*, 2024, 76(11): 1404-1430.
- [4] Zhang H X, Huang T, Liao X N, et al. Extraction of camphor tree volatile oil by steam distillation and supercritical CO₂ extraction[J]. *Molecules*, 2022, 27(17): 5385.
- [5] Raza M H, Ayub M A, Zubair M, et al. Comparative study of volatile oils extracted from *Foeniculum vulgare* Miller seeds using hydrodistillation, steam distillation, and superheated steam distillation[J]. *Food Sci Nutr*, 2024, 12(12): 10535-10549.
- [6] 肖咪,罗蓉,赵红玉,等.超声波辅助低共熔溶剂提取淫羊藿总黄酮的工艺优化及其降糖活性研究[J].中国医院药学杂志,2025,45(2):135-140.
- [7] Jiang Z X, Hou W C, Feng J, et al. Optimized green extraction of agarwood essential oil using custom natural deep eutectic solvents: chemical analysis and bioactivity evaluation[J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2024, 214: 117125.
- [8] Hu M M, Feng G B, Xie L, et al. Green and efficient extraction

- of wormwood essential oil using natural deep eutectic solvent; process optimization and compositional analysis[J]. *J Mol Liq*, 2023, 382: 121977.
- [9] Zhang J T, Tao R, Wang Y D, *et al.* Enzyme-assisted deep eutectic solvent extraction of *Litsea cubeba* volatile oil and its anti-*Aspergillus flavus* activity[J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2025, 217: 117292.
- [10] 王淑惠, 刘泽干, 黄小凤, 等. 柴胡4种活性成分的体外抗氧化作用[J]. *医药导报*, 2023, 42(9): 1318-1325.
- [11] Pan X L, Liu Y L, Ma Z H, *et al.* Molecular insight into the mechanism of lignin dissolution in acid choline chloride-based deep eutectic solvents[J]. *J Mol Liq*, 2024, 406: 125123.
- [12] Cai X, Xiao M, Zou X W, *et al.* Extraction and separation of flavonoids from *Malus hupehensis* using high-speed countercurrent chromatography based on deep eutectic solvent [J]. *J Chromatogr A*, 2021, 1641: 461998.
- [13] 韦小翠, 杨书婷, 张 焱, 等. 2种辅助方法提取川芎挥发油成分 GC-MS 分析[J]. *中成药*, 2019, 41(1): 129-134.
- [14] 蒋 成, 臧振中, 陈丽华, 等. 川芎挥发油对雷公藤甲素体外透皮性能及细胞毒性的影响[J]. *中国药房*, 2024, 35(4): 413-418.
- [15] Carmen B, Dolores M M, Inmaculada N, *et al.* Neuroprotective potential of verbascoside isolated from *Acanthus mollis* L. leaves through its enzymatic inhibition and free radical scavenging ability[J]. *Antioxidants*, 2020, 9(12): 1207.
- [16] Donoso-Bustamante V, Osorio E, Arias-Santé M F, *et al.* Antioxidant activity of sinapic acid anilides: DPPH, ABTS, FRAP, electrochemical and theoretical analysis[J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2025, 222: 117656.
- [17] Wei Y N, Liu H M, Fu C Q, *et al.* Structural changes for lignin from Chinese quince during the sequential fractionation of cell wall polysaccharides[J]. *Process Biochem*, 2022, 113: 167-176.
- [18] Álvaro L, Beatriz G, Aloia R, *et al.* Recent advances in biorefineries based on lignin extraction using deep eutectic solvents: a review[J]. *Bioresour Technol*, 2023, 388: 129744.
- [19] Zhang S, Wu J H, Zheng J X, *et al.* Deep eutectic solvents/water systems in different pH for extracting pectin from mango peel: analysis of physicochemical and structural properties[J]. *Food Hydrocoll*, 2025, 168: 111578.
- [20] Li X Y, Huang S M, Wu X Y, *et al.* Reactive amino acid-derived deep eutectic solvents for tailored lignin modification[J]. *Int J Biol Macromol*, 2025, 307(Pt 2): 142003.
- [21] Shu C H, Cheng H, Zhao M, *et al.* Synthesis of deep eutectic solvents based on triethylamine and organic acids and their application in fuel oil denitrogenation: a theoretical and experimental study[J]. *J Mol Liq*, 2023, 369: 120863.

倒地铃各部位黄酮提取工艺优化及其化学成分分析、抗氧化活性评价

薛咏兰^{1,2}, 滕 钰², 周映佑², 李勇军^{1*}

(1. 贵州医科大学药学院, 贵州 贵阳 550004; 2. 贵州省食品药品检验所, 贵州 贵阳 550081)

摘要: 目的 优化倒地铃藤、叶、果皮黄酮提取工艺, 并分析其化学成分, 评价其抗氧化活性。方法 以提取温度、提取时间、乙醇体积分数为影响因素, 总黄酮、槲皮苷、芹菜素-7-O-葡萄糖醛酸苷提取量为评价指标, 正交试验优化提取工艺。UPLC-QTOF-MS/MS 法分析化学成分, 测定 DPPH、ABTS 自由基清除率。结果 藤最佳条件为提取温度 80 ℃, 提取时间 150 min, 乙醇体积分数 60%; 叶、果皮最佳条件均为提取温度 80 ℃, 提取时间 120 min, 乙醇体积分数 60%。共鉴定出 14 种黄酮。藤、叶、果皮对 DPPH 自由基的 IC₅₀ 值分别为 2.36、10.38、0.50 mg/mL, 对 ABTS 自由基的 IC₅₀ 值分别为 2.35、8.15、0.52 mg/mL。结论 倒地铃各部位黄酮种类丰富, 抗氧化活性依次为果皮>藤>叶。

关键词: 倒地铃; 部位; 黄酮; 提取工艺; 化学成分; 抗氧化活性; 正交试验; UPLC-QTOF-MS/MS

中图分类号: R284.2

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2026)06-1815-09

doi: 10.3969/j.issn.1001-1528.2026.06.006

收稿日期: 2025-08-22

基金项目: 贵州省中医药管理局中医药、民族医药科学技术研究课题 (QZYY-2024-195)

作者简介: 薛咏兰 (1985—), 女, 高级工程师, 从事中药检验、研发工作。E-mail: 362421963@qq.com

* 通信作者: 李勇军 (1973—), 男, 博士, 教授, 从事中药、民族药药效物质基础研究。E-mail: liyongjun026@126.com