

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2025.80687

基于动态顶空—气质联用的茯苓肉与茯苓皮挥发性成分差异性分析

孟 雪¹ 许 辉¹ 李慧欣¹ 程传云²

(1. 芜湖职业技术大学园林园艺学院, 安徽 芜湖 241000;

2. 芜湖传云绿色果品种植专业合作社, 安徽 芜湖 241000)

摘要: [目的] 采用动态顶空—气质联用技术, 比较茯苓肉和茯苓皮挥发性物质成分差异。[方法] 以新鲜茯苓为供试样本, 运用动态顶空吸附法富集样本挥发性组分, 通过 GC-MS 技术分析茯苓肉和茯苓皮的挥发物成分差异, 结合主成分分析和聚类分析确定影响差异的主要活性成分。[结果] 从茯苓皮和茯苓肉中共检出 110 种挥发物, 其中茯苓肉特有成分 27 种, 茯苓皮特有成分 28 种。茯苓肉中相对百分含量较高的挥发物为烯烃类和醇类; 茯苓皮中相对百分含量较高的为烯烃类挥发物。主成分分析与聚类分析结果表明, 烯烃类和醇类是影响茯苓皮和茯苓肉成分差异的主要成分。[结论] 茯苓肉和茯苓皮在传统功效中分别具有“健脾宁心”“利水消肿”作用。

关键词: 茯苓肉; 茯苓皮; 动态顶空; 气相色谱—质谱联用; 挥发性成分

Differential analysis of volatile components between the flesh and peel of *Poria cocos* based on dynamic headspace-GC-MS

Meng Xue¹ Xu Hui¹ Li Huixin¹ Cheng Chuanyun²

(1. College of Landscape and Horticulture, Wuhu Vocational and Technical University, Wuhu, Anhui 241000, China;

2. Wuhu Chuanyun Green Fruit Planting Professional Cooperative, Wuhu, Anhui 241000, China)

Abstract: [Objective] To compare the differences in volatile components between *Poria cocos* flesh and peel using dynamic headspace-gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). [Methods] Fresh *P. cocos* was used as the test sample. Volatile components were enriched by dynamic headspace adsorption, and the differences in volatile components between the flesh and peel were analyzed by GC-MS. Principal component analysis and cluster analysis were used to identify the main active components responsible for these differences. [Results] A total of 110 volatile compounds were detected from the peel and flesh of *P. cocos*, including 27 unique components in the flesh and 28 unique components in the peel. The volatile compounds with relatively high percentage contents in the flesh were mainly alkenes and alcohols, whereas those in the peel were mainly alkenes. The results of principal component analysis and cluster analysis indicated that alkenes and alcohols were the main components affecting the differences between the peel and flesh. [Conclusion] In traditional applications, *P. cocos* flesh and peel exhibit the effects of "strengthening the spleen and calming the heart" and "promoting diuresis and reducing swelling", respectively.

Keywords: *Poria cocos* flesh; *Poria cocos* peel; dynamic headspace; GC-MS; volatile components

基金项目: 安徽省教育厅项目 (编号: 2024jsqyg165); 安徽省教育厅项目 (编号: 2024AH040252); 芜湖市技术研发中心项目 (编号: wh-syfzx202302)

通信作者: 孟雪 (1981—), 女, 芜湖职业技术大学教师, 博士。E-mail: 101041@whit.edu.cn

收稿日期: 2025-07-23 **改回日期:** 2026-04-14

引用格式: 孟雪, 许辉, 李慧欣, 等. 基于动态顶空—气质联用的茯苓肉与茯苓皮挥发性成分差异性分析[J]. 食品与机械, 2026, 42(9): 30-40.

Citation: Meng Xue, Xu Hui, Li Huixin, et al. Differential analysis of volatile components between the flesh and peel of *Poria cocos* based on dynamic headspace-GC-MS[J]. Food & Machinery, 2026, 42(9): 30-40.

茯苓(*Poria cocos*)是中国重要的中药药材,其主要的药用部分是茯苓肉和茯苓皮,具有利尿渗湿、健脾宁心的作用,被广泛应用于临床中。茯苓多糖具有通过激活TLR4/NF- κ B信号通路增强巨噬细胞免疫活性的药用功能^[1],还可以通过肠道菌群—免疫轴调控改善代谢综合征^[2],以及借助ROS/NLRP3通路抑制神经炎症的功效^[3]。茯苓三萜如茯苓酸、去氢茯苓酸在抗肿瘤^[4-6]和保护神经^[7]方面作用显著。

目前,有关不同树种^[8]、产地^[9]及不同药用部位^[10]等因素对茯苓非挥发性化学成分的影响研究多采用如UPLC-Q-Orbitrap-MS等液相色谱—质谱联用技术,但该技术对茯苓挥发性活性成分的系统性研究,尤其是不同药用部位(肉与皮)间的差异性分析方面严重缺失。茯苓的挥发性成分如萜烯、醇、醛、酯类等化合物是茯苓药材的香气、炮制工艺优化及外用制剂功效的主要影响因素,对其进行气相色谱—质谱分析非常具有研究价值。目前,利用气相色谱—质谱联用技术对橘皮^[11]、石榴^[12]、木豆^[13]、萝卜^[14]、椒蒿^[15]等植物的挥发性成分进行分析研究被广泛认可,但有关该技术在茯苓挥发物中的应用尚未见报道。

试验拟采用动态顶空吸附与GC-MS技术联用,对茯苓肉与茯苓皮的挥发性成分进行系统性采集、鉴定与对比分析。从挥发性成分的维度,定量解析二者在化学组成与相对含量上的差异,并通过主成分分析(PCA)筛选导致差异的关键标志性化合物,为茯苓的产地加工、炮制工艺优化及不同药用部位特异性的产品开发提供依据。

1 材料与方法

1.1 供试原料

茯苓:5.78茯苓菌种,采于安徽岳西道地产区,经安徽农业科学院董玲研究员鉴定为多孔菌科真菌茯苓*Poria cocos* (Schw.)的新鲜菌核。

1.2 主要仪器和设备

气相色谱—质谱联用仪:Trace1300-TSQ9000型,赛默飞世尔科技有限公司;

台式高速离心机:TG-16G型,湖南凯达科学仪器有限公司;

电子天平:LE204E/02型,梅特勒—托利多科技有限公司;

超声清洗仪:PS40A型,深华泰科学仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 茯苓肉和茯苓皮的挥发物收集 根据文献^[16]并修改。取茯苓肉和茯苓皮样品分别置于20 mL顶空瓶中,炉温90℃,腔温100℃,瓶静态平衡时间15 min,茯苓肉和茯苓皮各重复3次。

1.3.2 色谱与质谱条件 根据文献^[16]并修改。色谱柱为TG-5SilMS石英毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m);

升温程序:起始温度50℃,保持5 min,以5℃/min升至160℃,以10℃/min升至290℃,保持3 min;进样量1 000 μ L,载气为He,体积流量1.2 mL/min。MS工作条件:EI离子源,电子能量70 eV,质子扫描范围30~550 amu。各组分质谱经NIST检索和比对,筛选数据并进行下游分析。采用色谱峰面积归一法计算各化合物的相对百分含量。

1.3.3 数据处理 采用chromeleon console软件处理质谱数据,参考数据库中物质信息由软件自行比对,对待测物不同样本中检测到的色谱峰进行比对,根据不同离子对信号强度比,由软件判断匹配物质。使用SPSS20.0进行one-way ANOVA分析及主成分分析,利用MetaboAnalyst在线数据平台进行茯苓肉和茯苓皮挥发性成分和相对含量的聚类分析(<https://www.metaboanalyst.ca/>)。

2 结果与分析

2.1 茯苓皮和茯苓肉挥发物种类及含量分析

由表1可知,茯苓肉与茯苓皮中共检出110种挥发性化合物,含量较高的有烯烃类(43种)、芳香烃(20种)、醇类(12种)、酮类(8种)、烷烃类(8种)、醛类(4种)和酯类(5种)。这与张洁等^[16]的研究结果相同,但试验检出的挥发性化合物种类更多,可能是样本来源和检测技术优化造成的。

茯苓肉中烯烃类相对百分含量为26.50%~46.96%,芳香烃类相对百分含量为7.95%~22.45%,醇类相对百分含量为25.93%~37.31%,酮类相对百分含量为24.92%~36.26%,醛类相对百分含量为5.74%~9.58%,烷烃类相对百分含量为1.94%~5.90%。茯苓皮中烯烃类相对百分含量为33.52%~49.98%,芳香烃类相对百分含量为10.64%~19.69%,醇类相对百分含量为15.58%~25.40%,酮类相对百分含量为2.70%~7.24%,醛类相对百分含量为3.00%~4.06%,烷烃类相对百分含量为1.73%~5.33%。无论是茯苓皮还是茯苓肉,烯烃类化合物的相对百分含量均最高,而醇类化合物的相对百分含量为茯苓肉>茯苓皮,可能与茯苓不同部分的生理功能有关。茯苓皮与外界环境接触,需要更多的抗炎、抗菌类活性物质抵御外界侵袭,而烯烃类化合物具有抗炎、抗菌活性;茯苓肉中醇类化合物相对百分含量高于茯苓皮,而茯苓肉中醇类含量最高的为异戊醇,Kurino等^[17]研究表明,异戊醇等醇类物质可以调节神经系统,延长寿命,这是茯苓肉具有“健脾宁心”传统功能的物质体现。

茯苓肉中含量最高的化合物为6-戊基-2H-吡喃-2-酮,该物质在香菇等食药菌中具有抗氧化和保护神经作用,这为茯苓肉的“宁心”功能提供了新的物质线索^[18];茯苓皮中含量最高的两种化合物为 β -半枝莲烯和胡萝卜烯,其中胡萝卜烯是茯苓皮具有抗炎活性的重要功能物质^[19]。

表 1 茯苓皮和茯苓肉的挥发性物质及相对百分含量[†]

Table 1 Volatile substances and their relative percentages in *Poria cocos* peel and flesh

类别	名称	保留时间/min	相对百分含量/%		P 值	显著性
			茯苓肉	茯苓皮		
烯烴类	胡萝卜烯	12.742	7.36±6.18	10.00±4.59	0.087	ns
	β-柏木烯	14.792	3.80±5.54	3.32±1.11	0.582	ns
	(-)-α-萆澄茄油烯	11.798	3.67±3.03	6.01±4.54	0.023	*
	α-佛手柑烯	14.290	2.24±2.35	—		
	(+)-柠檬烯	5.362	—	0.42±0.22		
	3-异丙基-6-亚甲基-1-环己烯	5.783	3.29±1.64	3.96±0.64	0.163	ns
	(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>S</i>)-α-菖蒲二烯	16.197	1.10±0.94	0.69±0.38	0.185	ns
	β-榄香烯	14.093	0.93±0.33	—		
	苜蓿烯	13.590	0.61±0.23	0.01±0.01	0.007	**
	β-红没药烯	16.659	0.53±0.14	—		
	顺式-α-红没药烯	16.557	0.38±0.10	—		
	香树烯	15.539	0.27±0.25	—		
	β-长叶蕈烯	14.106	—	0.14±0.02		
	α-二去氢菖蒲烯	19.822	—	0.11±0.04		
	毕澄茄烯	16.326	0.86±1.03	1.46±0.34	0.098	ns
	α-紫穗槐烯	14.785	—	0.04±0.03		
	姜黄烯	16.034	0.02±0.01	—		
	β-柏木萜烯	14.568	0.02±0.01	0.39±0.15	0.001	**
	巴伦西亚橘烯	17.059	0.02±0.01	—		
	α-古芸烯	13.597	—	0.01±0.01		
	异罗勒烯	16.795	0.01±0.01	—		
	γ-杜松烯	17.277	—	0.04±0.03		
	去氢白菖烯	18.804	0.01±0.01	—		
	马兜铃烯	16.414	—	0.01±0.01		
	1,5,5-三甲基-6-亚甲基环己烯	16.387	0.01±0.01	—		
	莎草烯	17.541	—	0.01±0.01		
	水芹烯	4.935	0.01±0.01	0.19±0.07	0.002	**
	顺式-(-)-2,4 <i>a</i> ,5,6,9 <i>a</i> -六氢-3,5,5,9-四甲基(1 <i>H</i>)苯并环庚烯	16.686	—	0.01±0.01		
	(1 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)-1,8-二甲基-4-(丙-2-亚基)螺[4.5]癸-7-烯	16.794	0.03±0.02	—		
	β-古巴烯	13.706	—	0.06±0.01		
	β-萆澄茄烯	17.263	0.02±0.01	—		
	双环[4.4.0]十二-1-烯	17.059	—	0.02±0.01		
	β-倍半水芹烯	17.657	0.01±0.01	—		
	长叶蕈烯	15.111	0.01±0.01	—		
	α-茂伦烯	16.700	—	0.01±0.01		
	β-可巴烯	14.771	0.02±0.01	—		
	(-)-10-表带烯	17.541	—	0.63±0.04		
	Δ-杜松烯	17.249	0.01±0.01	0.03±0.02	0.132	ns
	苯乙烯	5.084	—	0.66±0.67		
	β-半枝莲烯	15.803	9.18±3.96	10.61±4.73	0.126	ns
	卡地那二烯,卡地那-1,4-二烯	17.752	—	0.58±0.60		

续表 1

类别	名称	保留时间/min	相对百分含量/%		P值	显著性
			茯苓肉	茯苓皮		
烯烃类	天青烯	17.052	1.80±0.55	2.33±0.95	0.110	ns
	(1 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)-8-甲基-4-亚甲基-1-丙-2-基螺[4.5]癸-8-烯	13.828	0.51±0.53	—		
芳香烃	萘	14.249	2.18±0.31	4.44±2.32	0.038	*
	1,2,4,5-四甲苯	9.599	1.43±0.90	2.86±3.57	0.095	ns
	1,2,3,4,6,8 <i>α</i> -六氢-1-异丙基-4,7-二甲基萘	12.599	0.39±0.12	—		
	(1 <i>R</i> ,4 <i>aR</i> ,8 <i>aS</i>)-1-异丙基-7-甲基-4-亚甲基-1,2,3,4,4 <i>a</i> ,5,6,8 <i>a</i> -八氢萘	14.785	4.72±6.44	0.49±0.38	0.011	*
	1,2-二甲基-3-乙基苯	12.633	0.46±0.04	0.01±0.01	0.000	**
	反式-卡满烯	18.811	0.41±0.18	1.21±0.58	0.005	**
	五甲基苯	11.472	—	0.45±0.05		
	(1 <i>R</i> ,7 <i>S</i> ,8 <i>aS</i>)-1.8 <i>a</i> -二甲基-7-异丙烯基-1,2,3,4,6,7,8,8 <i>a</i> -八氢萘	16.441	—	0.28±0.01		
	δ -杜松烯	17.263	0.02±0.01	0.06±0.01	0.002	**
	2-甲基萘	16.788	0.01±0.01	1.96±0.55	0.000	**
	苯	1.439	4.26±3.06	0.32±0.24	0.006	**
	3,4,5-三甲基甲苯	9.259	1.31±0.91	1.27±0.97	0.862	ns
	邻二甲苯	4.514	—	0.14±0.06		
	间二甲苯	3.910	0.01±0.01	0.83±0.34	0.000	**
	1-乙基-4-异丙基苯	11.153	—	0.12±0.04		
	2,3-二甲基萘	20.420	—	0.10±0.07		
	(4 <i>S</i> ,4 <i>aR</i> ,6 <i>R</i>)-4,4 <i>a</i> -二甲基-6-(丙-1-烯-2-基)-1,2,3,4,4 <i>a</i> ,5,6,7-八氢萘	16.693	—	0.01±0.01		
	2-乙基对二甲苯	12.640	—	0.01±0.01		
	1-甲基萘	16.788	—	0.01±0.01		
醛类	苯甲醛	9.925	1.88±2.46	5.41±2.73	0.019	*
	正己醛	3.692	3.98±1.05	—		
	苯乙醛	12.491	1.80±0.80	—		
	正辛醛	7.596	—	0.49±0.35		
酮类	6-戊基-2 <i>H</i> -吡喃-2-酮	24.493	12.10±1.59	1.02±0.74	0.008	**
	3-辛酮	7.189	1.16±0.60	2.93±2.12	0.042	*
	3,5,5-三甲基呋喃-2(5 <i>H</i>)-酮	17.623	0.63±0.40	—		
	香叶基丙酮	19.401	0.16±0.12	—		
	左旋薄荷酮	12.097	0.65±0.55	0.36±0.17	0.138	ns
	四氢-2,2,6-三甲基-6-乙烯基-3-吡喃酮	11.024	1.04±0.57	0.62±0.32	0.090	ns
	甲基壬基甲酮	14.846	0.02±0.01	—		
	2-十一酮	14.853	—	0.04±0.02		
醇类	异戊醇	3.414	9.58±3.64	8.90±3.97	0.043	*
	二甲基硅烷二醇	6.483	4.90±2.76	1.83±0.21	0.004	**
	2-乙基己醇	9.008	2.42±0.44	0.46±0.09	0.000	**
	芳樟醇	10.481	1.91±1.61	1.92±1.25	0.965	ns
	苯乙醇	15.525	3.34±2.23	2.33±2.10	0.116	ns
	橙花叔醇	21.119	0.65±0.85	—		
	正庚醇	7.976	7.18±1.66	2.01±0.50	0.009	**
	苯甲醇1	13.957	0.41±0.01	0.58±0.48	0.406	ns
	顺- <i>α</i> , <i>α</i> -5-三甲基-5-乙烯基四氢呋喃-2-甲醇	9.354	0.19±0.06	0.87±0.27	0.001	**

续表 1

类别	名称	保留时 间/min	相对百分含量/%		P 值	显著性
			茯苓肉	茯苓皮		
醇类	1-(对甲苯基)乙醇	14.602	0.01±0.01	—		
	1-辛烯-3-醇	7.928	—	1.53±1.32		
	芳樟醇杂质	14.364	—	0.06±0.03		
酯类	菊酯 D	13.699	1.49±1.88	0.21±0.03	0.021	*
	乙酸 2-壬酯	11.533	0.08±0.01	0.01±0.01	0.000	**
	苯乙酸甲酯	14.982	0.01±0.01	—		
	辛基丁酸酯	13.597	—	0.01±0.01		
	1-甲基乙酸己酯	6.965	0.02±0.01	0.67±0.87	0.015	*
烷烃类	十四烷	11.337	1.35±0.11	1.20±0.44	0.543	ns
	十二烷	6.781	0.33±0.15	0.73±0.15	0.002	**
	戊基环丙烷	10.311	0.90±0.87	0.81±0.16	0.731	ns
	十甲基环五硅氧烷	4.609	1.31±1.68	0.77±0.21	0.225	ns
	1-异丁氧基-2-乙基己烷	9.008	0.01±0.01	—		
	壬基环丙烷	10.318	0.01±0.01	—		
	1,2-环氧十四烷	12.484	0.01±0.01	—		
	(3 <i>Ar</i>)-1,2,3,3 <i>a</i> ,4,5,8,8 <i>a</i> -八氢-3 <i>aβ</i> ,4,7,8 <i>aβ</i> -四甲基-4 <i>β</i> ,8 <i>β</i> -甲烷甘菊环烃	14.364	—	0.02±0.01		
其他类	甲氧基苯酚	10.698	1.64±0.46	0.61±0.19	0.006	**
	(3 <i>aS</i> ,8 <i>aS</i>)-3 <i>a</i> ,6-二甲基-1-(丙-2-亚基)-1,2,3,3 <i>a</i> ,4,7,8 <i>a</i> -八氢萹	17.419	3.09±3.30	4.42±1.42	0.122	ns
	2-正戊基呋喃	5.444	0.81±0.53	1.58±0.63	0.030	*
	二苯胺	27.880	0.23±0.03	0.09±0.03	0.001	**
	奥昔菊环	14.249	0.03±0.01	—		
	2,4-二叔丁基苯酚	23.210	—	0.25±0.11		
	甘菊环	14.242	—	0.04±0.02		
	3-氟苯硫酚	14.357	—	0.01±0.01		

† **P*<0.05,***P*<0.01,ns 无显著差异;—表示未检出。

2.2 挥发物主成分分析

2.2.1 茯苓皮挥发物主成分分析 茯苓皮中重复检出共有的挥发物种类为 35 种。取特征值>2 的成分为主成分,得到 2 个主成分。由表 2 可知,PC1、PC2 特征值分别是 19.626% 和 19.374%,累计贡献率为 98.367%,能代表原始数据所反映的信息,说明茯苓皮挥发物差异主要存在于两个主成分之间。

由表 2、表 3 可知,PC1 主要由醇类主导,贡献较大的为 1-辛烯-3-醇、2-乙基己醇,载荷值分别为 0.998,0.997;醇类挥发物成分具有较高的挥发性和极性,更容易在茯

苓表皮富集。载荷值的差异表示茯苓皮的小分子醇的挥发性代谢特征,如 1-辛烯-3-醇和正庚醇均具有抗菌活性^[20],与茯苓皮抵御外界微生物的胁迫、抗炎、抑菌作用相关,是茯苓皮作为保护组织的化学基础。

PC2 主要由单萜与倍半萜烯类化合物构成,贡献率较大的为胡萝卜烯、6-戊基-2*H*-吡喃-2-酮、3-异丙基-6-亚甲基-1-环己烯和 β-半枝莲烯,载荷值分别为 0.969,0.963,0.895,0.877,以上萜烯化合物具有疏水和热不稳定性,所以在高温炮制工艺中容易损耗^[21],表明高温烘干处理后的茯苓皮的“利水消肿”功效会降低;胡萝卜烯等化合物的高载荷值表示茯苓皮抗炎活性物质的基础结构差异^[22],与茯苓皮的“利水消肿”功效有直接关系。

PC1 与 PC2 共同解释茯苓皮 98.367% 的挥发物变异,表明茯苓皮的有效成分是由亲水性抗菌醇与疏水性抗炎萜烯共同构成,因此解释了茯苓皮具有“利水消肿”功效的原因。

2.2.2 茯苓肉挥发物主成分分析 茯苓肉中重复检出共

表 2 2 个主成分的特征值和贡献率

Table 2 Eigenvalue and contribution rate of two principal components

主成分	特征值/%	贡献率/%	累积贡献率/%
1	19.626	50.323	50.323
2	19.374	48.044	98.367

有的挥发物种类为21种。取特征值 >2 的成分为主成分,得到2个主成分。由表4可知,PC1、PC2特征值分别是14.273%和12.727%,累计贡献率为97.996%,略低于茯苓皮的,这与茯苓肉内部代谢产物丰富、成分间相互作用更复杂有关,但仍能代表原始数据所反映的信息。

由表4、表5可知,PC1以含氧萜烯和芳香醇为主导,

贡献较大的挥发物为1-辛烯-3-醇、芳樟醇、(—)- α -萜澄茄油烯和3-异丙基-6-亚甲基-1-环己烯,载荷值分别为0.987,0.905,0.868,0.848;芳樟醇、(—)- α -萜澄茄油烯化合物具有神经调节和抗氧化的功效^[18]。PC1载荷差异主导茯苓肉“宁心”功效的挥发物基础,弥补了以往研究注重茯苓多糖对神经影响忽略茯苓挥发物对神经调节作用

表3 主成分的得分系数和载荷矩阵

Table 3 Score coefficient and loading matrix of principal components

化合物	PC1		PC2	
	载荷	得分系数	载荷	得分系数
1-辛烯-3-醇	0.998	0.074	0.070	-0.040
2-乙基己醇	0.997	0.081	-0.081	-0.052
十二烷	-0.978	-0.066	-0.210	0.028
3-辛酮	-0.960	-0.062	-0.281	0.022
苯乙烯	0.950	0.059	0.312	-0.019
正庚醇	0.940	0.057	0.340	-0.016
正辛醛	-0.935	-0.089	0.354	0.071
芳樟醇	-0.930	-0.055	-0.368	0.014
苯甲醛	-0.921	-0.054	-0.389	0.012
异戊醇	0.902	0.050	0.431	-0.007
十甲基环五硅氧烷	0.902	0.050	0.432	-0.007
顺- α , α -5-三甲基-5-乙烯基四氢化呋喃-2-甲醇	0.866	0.044	0.500	0.000
水芹烯	0.858	0.043	0.514	0.001
邻二甲苯	0.834	0.039	0.552	0.005
1-乙基-4-异丙基苯	0.826	0.038	0.564	0.007
2-甲基萘	0.810	0.036	0.586	0.009
二甲基硅烷二醇	0.774	0.031	0.634	0.014
甲氧基苯酚	0.752	0.028	0.659	0.017
苯	-0.128	0.035	-0.992	-0.072
胡萝卜烯	0.247	-0.025	0.969	0.065
6-戊基-2H-吡喃-2-酮	-0.270	-0.065	0.963	0.088
2-正戊基呋喃	-0.295	0.021	-0.955	-0.062
1-甲基乙酸己酯	-0.296	0.021	-0.955	-0.062
戊基环丙烷	-0.336	0.017	-0.942	-0.059
3-异丙基-6-亚甲基-1-环己烯	0.447	-0.006	0.895	0.050
苯乙醇	-0.459	0.005	-0.888	-0.049
β -半枝莲烯	0.481	-0.003	0.877	0.047
1,2,4,5-四甲苯	-0.522	-0.001	-0.853	-0.043
(—)- α -萜澄茄油烯	-0.547	-0.004	-0.837	-0.041
苯甲醇1	-0.550	-0.004	-0.835	-0.040
(+)-柠檬烯	0.550	0.004	0.835	0.040
二苯胺	0.558	0.005	0.830	0.040
四氢-2,2,6-三甲基-6-乙烯基-3-吡喃酮	0.634	0.014	0.774	0.032
反式-卡满烯	-0.675	-0.019	-0.738	-0.027
左旋薄荷酮	0.693	0.021	0.721	0.025

表 4 2 个主成分的特征值和贡献率

Table 4 Eigenvalue and contribution rate of two principal components

主成分	特征值/ λ	贡献率/%	累积贡献率/%
1	14.273	50.864	52.864
2	12.727	47.132	97.996

的不足,丰富了茯苓“宁心”功能机制的解释。

PC2 的主导成分为高丰度萜烯与醇类,贡献率较大的挥发物为异戊醇、 β -半枝莲烯、2-正戊基呋喃和正庚醇,载荷值分别为 1.000,0.977,0.936,0.832;异戊醇具有调节肠道菌群的作用,参与“健脾”功效的构建^[23]。2-正戊基呋喃为挥发性呋喃类化合物,在茯苓的研究中较少报道,但在其他食药用药研究中报道其具有调节肠道菌群、增强免疫力的作用^[22],这也进一步解释了茯苓肉“健脾”的功效。 β -半枝莲烯在茯苓肉中的高载荷值与在茯苓皮 PC2 中的高载荷值相互呼应,但功能上有所区别,茯苓肉中更偏向调节肠道菌群,茯苓皮中发挥的却是抗炎作用,说明同一化合物在茯苓不同药用部位功能出现了适用性的

差异。

PC1 与 PC2 共同覆盖茯苓肉 97.996% 的化学变异,揭示了“健脾宁心”功效源于萜烯和醇两类物质的协同。

2.3 茯苓肉和茯苓皮的聚类热图分析

由图 1 可知,茯苓肉和茯苓皮不同挥发性成分含量差异明显,茯苓肉和茯苓皮挥发性成分有两大簇,两部位间距离显著大于簇内距离,无交叉聚类现象,说明同一部位药用挥发性成分高度一致,不同部位间存在分布明显的差异,也验证了动态顶空吸附和 GC-MS 检测方法稳定性和数据可靠性高。

从整体上看,聚类分析的两大簇化合物分别为醇类和萜烯类化合物,茯苓皮挥发性化合物中萜烯类化合物红色区明显大于茯苓肉,颜色较深,说明茯苓皮中萜烯类化合物整体含量较高;茯苓肉挥发性化合物中醇类化合物红色区明显大于茯苓皮,颜色更深,说明茯苓肉中醇类化合物整体含量较高。

从活性成分角度看,2,4-二叔丁基苯酚具有抗炎活性^[24],该类成分的富集恰好与茯苓皮“利水消肿”功效中“减轻水肿部位炎症、缓解氧化损伤”的作用逻辑相匹配。

表 5 主成分的得分系数和载荷矩阵

Table 5 Score coefficient and loading matrix of principal components

化合物	PC1		PC2	
	载荷	得分系数	载荷	得分系数
苯甲醛	-0.997	-0.076	0.078	0.027
(3 <i>aS</i> ,8 <i>aS</i>)-3 <i>a</i> ,6-二甲基-1-(丙-2-亚基)-1,2,3,3 <i>a</i> ,4,7,8 <i>a</i> -八氢莫	-0.996	-0.077	0.088	0.028
β -半枝莲烯	0.212	-0.004	0.977	0.078
苯	-0.990	-0.071	-0.142	0.008
1-辛烯-3-醇	0.987	0.071	0.160	-0.007
3,4,5-三甲基甲苯	-0.965	-0.078	0.261	0.042
芳樟醇	0.905	0.059	0.425	0.017
(-)- α -荜澄茄油烯	0.868	0.075	-0.496	-0.059
(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i> ,5 <i>S</i>)-1,8-二甲基-4-(丙-1-烯-2-基)螺[4.5]癸-7-烯	-0.854	-0.053	-0.520	-0.026
3-异丙基-6-亚甲基-1-环己烯	0.848	0.053	0.530	0.027
二甲基硅烷二醇	-0.824	-0.050	-0.566	-0.031
异戊醇	0.025	-0.019	1.000	0.084
苜蓿烯	-0.241	0.002	-0.971	-0.077
胡萝卜烯	0.284	0.041	-0.959	-0.086
β -红没药烯	-0.332	-0.006	-0.943	-0.073
β -柏木烯	0.359	0.046	-0.933	-0.086
6-戊基-2 <i>H</i> -吡喃-2-酮	0.397	0.048	-0.918	-0.085
4-甲氧基苯甲醛脞	-0.524	-0.022	-0.852	-0.061
正庚醇	0.555	0.025	0.832	0.059
正辛醛	0.573	0.026	0.820	0.057
2-正戊基呋喃	0.352	0.007	0.936	0.072

而茯苓肉高丰度的“1-辛烯-3-醇”等醇类化合物,提示其可调节肠道黏膜屏障功能^[25],这也与茯苓肉“健脾”功效中“改善脾胃运化、维护肠道稳态”的定位形成呼应。

这种“部位—化合物类别—活性”的对应关系,既让“不同部位挥发性成分差异显著”的聚类结果成为茯苓皮、茯苓肉分用传统经验物质基础的佐证,同时,“无交叉聚类”的特征化合物,可用于构建茯苓不同药用部位挥发成分指纹图谱。

2.4 茯苓皮、茯苓肉共有挥发物成分分析

由表1可知,茯苓肉、茯苓皮共有51种化合物,其中烯炔类化合物13种、芳香烃类10种、醇类8种、烷烃类4种、酮类5种、酯类3种、醛类2种、其他类6种。共有成分中平均相对含量较高的5种化合物为胡萝卜烯、 β -半枝莲烯、异戊醇、(-)- α -萜澄茄油烯、3-异丙基-6-亚甲基-1-环己烯和苯甲醛,其中苯甲醛在茯苓皮中平均相对百分含量为5.51%,显著高于茯苓肉中的,这是共有成分中最

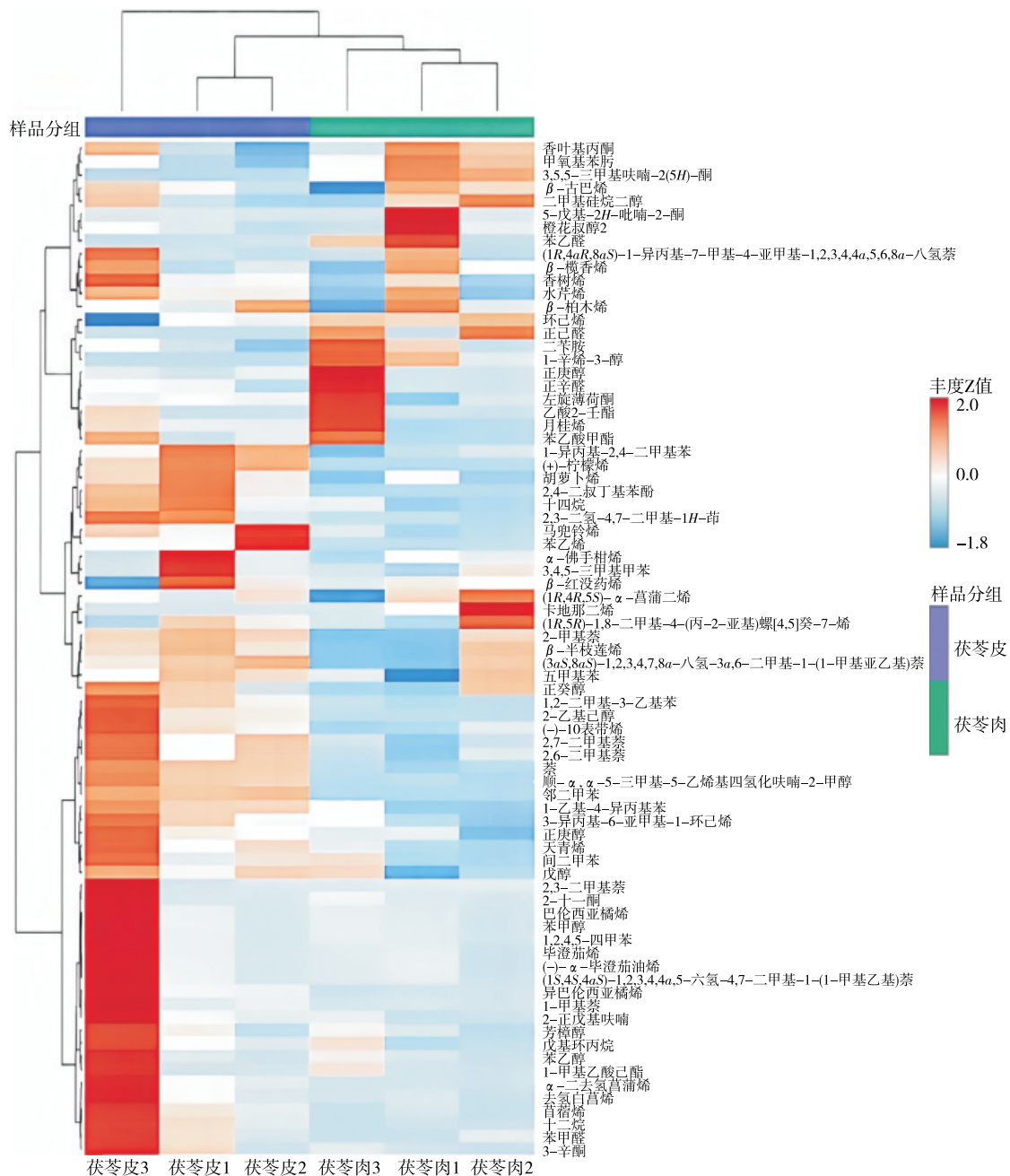


图1 茯苓肉、茯苓皮挥发性成分含量聚类热图

Figure 1 Cluster heatmap of volatile components in *Poria cocos* flesh and peel

突出的差异。苯甲醛存在于茯苓皮中有着重要的意义,李雪玲等^[26]研究证实苯甲醛对常见的致病菌具有抑制作用,印证了茯苓皮作为茯苓保护结构的抗菌需求;苯甲醛在治疗人类癌症中发挥重要作用^[27],拓宽了茯苓皮药用价值的开发方向。异戊醇在茯苓肉中平均相对百分含量为 9.58%,茯苓皮中为 8.90%,存在显著差异,相对其他挥发性化合物含量较高,异戊醇可以通过调节肠道菌群结构从而改善代谢紊乱^[28],其含量在茯苓肉中显著高于茯苓皮,可能与茯苓肉的“健脾”功效有关,而在茯苓皮中异戊醇可能起到辅助免疫的作用,也说明了共有成分在不同药用部位存在功能性的分化。

2.5 茯苓皮、茯苓肉特有挥发物成分分析

由表 1 分析,茯苓肉特有 27 种化合物,其中平均相对百分含量较高的为正己醛、 α -佛手柑烯、苯乙醛、1-辛烯-3-醇和 β -榄香烯。茯苓皮中有 28 种特有化合物,其中平均相对百分含量较高的为苯乙烯、(-)-10 表带烯、卡地那二烯、萘和 2-乙基己醇。虽然含量相对较低,但是所含有的萜烯类化合物均具有显著的生物活性,其中茯苓肉中的 α -佛手柑烯可以通过调节中枢神经递质改善睡眠质量^[29]; β -榄香烯也具有抑制神经炎症的作用^[30];这些成分进一步解释了茯苓肉的“宁心”功能,填补了以往研究多集中在茯苓三萜类和多糖类化合物中而忽视了茯苓挥发性成分的不足。陶语萱等^[31]的研究未检测到 α -佛手柑烯、苯乙烯等特有成分,说明 α -佛手柑烯、苯乙烯等特有成分是茯苓自身合成的代谢产物,并非宿主松木的物质交换产物。

在特有的挥发物方面,成分的绝对存在与否进一步区分了二者的化学特征与潜在功能。茯苓肉中检出了 β -红没药烯^[32]、香树烯^[33]、正己醛^[34]等特有成分,其普遍与抗菌、抗氧化活性相关。而茯苓皮中特有 (+)-柠檬烯、 γ -杜松烯、苯乙烯及间二甲苯等成分,其中柠檬烯具有抗焦虑等生物活性^[35]。这些特有成分不仅构成了茯苓皮与茯苓肉不同的气味轮廓,也从独特代谢产物的角度,为二者差异化的传统功效提供了数据支撑。

3 结论

采用动态顶空吸附法联合 GC-MS 技术阐明了茯苓皮和茯苓肉挥发性有机物差异以及成分差异与功效的关系。结果表明,茯苓肉、茯苓皮中共检出 8 大类共 110 种挥发性化合物,茯苓肉、茯苓皮中分别特有 27、28 种化合物,主要挥发性成分为烯烃类和醇类化合物,但也存在差异:茯苓皮中烯烃类化合物含量较高,通过抗炎、抗菌作用为茯苓皮的“利水消肿”功能提供物质基础;茯苓肉中醇类化合物含量较高,通过醇类化合物的调节肠道菌群、神经调节、保护等作用实现茯苓肉的“健脾宁心”功能。

此外,挥发性化合物如 6-戊基-2H-吡喃-2-酮等是茯

苓肉和茯苓皮功效分化的关键物质;试验揭示了茯苓不同药用部位功能上的差异,同时也解释了由于茯苓皮中萜烯类化合物的热不稳定性造成的茯苓皮在传统加工中容易失效的原因。该试验仅检测了安徽岳西的茯苓,后续需要扩大采样范围验证差异性的普遍存在;同时,动态顶空一气质联用技术对高极性酯类的捕获率较低,后续应结合 GC-MIS 技术优化检测方案,并进一步采用细胞模型验证关键挥发性化合物的量效关系。

参考文献

- [1] 廉坤,徐月杭,胡思远,等. 2004—2023 年茯苓研究热点可视化分析[J]. 中国中医药信息杂志, 2025, 32(1): 78-84.
- [2] Lian K, Xu Y H, Hu S H, et al. Visualization analysis on research hotspots of *Poria* from 2004 to 2023[J]. Chinese Journal of Information on TCM, 2025, 32(1): 78-84.
- [3] Li X, Li H C, Wang X Y, et al. Facile *in situ* fabrication of ZnO-embedded cellulose nanocomposite films with antibacterial properties and enhanced mechanical strength via hydrogen bonding interactions[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 183: 760-771.
- [4] Chen X X, Khyeam S, Zhang Z J, et al. Granatin B and punicalagin from Chinese herbal medicine pomegranate peels elicit reactive oxygen species-mediated apoptosis and cell cycle arrest in colorectal cancer cells[J]. Phytomedicine, 2022, 97: 153923.
- [5] 肖超远,郝志友,杨梦,等. 茯苓中一个新孕甾烷类化合物[J]. 药学报, 2024, 59(12): 3 325-3 329.
- [6] Xiao C Y, Hao Z Y, Yang M, et al. A new pregnane steroid from *Poria cocos*[J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 2024, 59(12): 3 325-3 329.
- [7] 刘丝雨,刘洁,程博,等. 茯苓多糖及三萜类成分抗肿瘤的研究进展[J]. 中国实验方剂学杂志, 2023, 29(5): 257-263.
- [8] Liu S Y, Liu J, Cheng B, et al. Antitumor of main active components of *Poria*: a review[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2023, 29(5): 257-263.
- [9] Tanaka A, Taruya A, Shibata K, et al. Coronary artery lumen complexity as a new marker for refractory symptoms in patients with vasospastic angina[J]. Scientific Reports, 2021, 11(1): 13.
- [10] 吴桐,刘春明,李赛男. 基于阿尔茨海默病的茯苓中三萜类活性成分筛选、分离及鉴定研究[J]. 分析科学学报, 2023, 39(5): 571-578.
- [11] Wu T, Liu C M, Li S N. Screening, isolation and identification of active triterpenoids in *Poria cocos* based on Alzheimer's disease[J]. Journal of Analytical Science 2023, 39(5): 571-578.
- [12] 刘文文,杜方平,张越,等. 基于 UHPLC-Q-Orbitrap-MS 技术分析 3 种树种栽培茯苓的化学成分[J]. 安徽中医药大学学报, 2025, 44(5): 84-94.
- [13] Liu W W, Du F P, Zhang Y, et al. Chemical components of

- Poria cocos* cultivated from different tree species based on ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole/Orbitrap high-resolution mass spectrometry[J]. Journal of Anhui University of Chinese Medicine, 2025, 44(5): 84-94.
- [9] 赵秋龙, 张丽, 卞晓坤, 等. UPLC-QTRAP-MS 分析不同产地茯苓药材中 8 个三萜酸类成分[J]. 药物分析杂志, 2020, 40(7): 1 169-1 177.
- Zhao Q L, Zhang L, Bian X K, et al. Analysis of 8 triterpene acids in *Poria* from different habitats based on UPLC-QTRAP-MS[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2020, 40 (7): 1 169-1 177.
- [10] 王佳媛, 范晓涵, 魏晓晓, 等. 基于 UPLC-Q-Orbitrap-MS 的整合定性策略分析茯苓类药材差异化学成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2025, 31(7): 148-156.
- Wang J Y, Fan X H, Wei X X, et al. Analysis of differential compounds of *Poria cocos* medicinal materials by integrated qualitative strategy based on UPLC-Q-Orbitrap-MS[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2025, 31(7): 148-156.
- [11] 冉春霞, 胡江, 邓惠玲. 古红橘皮精油挥发性成分分析及清除自由基活性成分筛选[J]. 食品与机械, 2025, 41(2): 136-144.
- Ran C X, Hu J, Deng H L. Analysis of volatile components and screening of free radical-scavenging active components in fresh Guhong tangerine peel essential oil[J]. Food & Machinery, 2025, 41(2): 136-144.
- [12] Damale R D, Dutta A, Shaikh N, et al. Multiresidue analysis of pesticides in four different pomegranate cultivars: investigating matrix effect variability by GC-MS/MS and LC-MS/MS[J]. Food Chemistry, 2023, 407: 135179.
- [13] Harischandra N R, Pallavi M S, Bheemanna M, et al. Simultaneous determination of 79 pesticides in pigeonpea grains using GC-MS/MS and LC-MS/MS[J]. Food Chemistry, 2021, 347: 128986.
- [14] 刘诗美, 周映君, 郑志豪, 等. 基于 GC-MS 与 16S rRNA 探究糖质量分数对湘西萝卜泡菜风味物质的影响[J]. 食品与机械, 2026, 42(2): 36-44.
- Liu S M, Zhou Y J, Zheng Z H, et al. Effect of sugar concentrations on flavor substances in Xiangxi radish pickles based on GC-MS and 16S rRNA[J]. Food & Machinery, 2026, 42(2): 36-44.
- [15] 后春静, 郭勤, 杨嘉璐, 等. 椒蒿不同生长部位、生长年限挥发油成分差异性分析[J]. 食品与机械, 2026, 42(2): 160-167.
- Hou C J, Guo Q, Yang J L, et al. Differential analysis of volatile oil components in *Artemisia dracunculus* L. from different plant parts and growth years[J]. Food & Machinery, 2026, 42(2): 160-167.
- [16] 张洁, 刘建华, 武晨, 等. 茯苓皮的挥发性成分[J]. 中国实验方剂学杂志, 2014, 20(18): 66-69.
- Zhang J, Liu J H, Wu C, et al. Chemical constituents of volatile oil from *Poriae cutis*[J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2014, 20(18): 66-69.
- [17] Kurino C, Furuhashi T, Sudoh K, et al. Isoamyl alcohol odor promotes longevity and stress tolerance via DAF-16 in *Caenorhabditis elegans*[J]. Biochemical and Biophysical Research Communications, 2017, 485(2): 395-399.
- [18] 张军, 舒婷婷, 李汉永, 等. D-柠檬烯抑制 NF- κ B 通路介导 COPD 小鼠的炎症和免疫反应[J]. 现代免疫学, 2024, 44(6): 494-499.
- Zhang J, Shu T T, Li H Y, et al. D-limonene interferes with inflammatory and immune responses in COPD mice by inhibiting the NF- κ B pathway[J]. Current Immunology, 2024, 44(6): 494-499.
- [19] Li A S, Iijima A, Huang J H, et al. Putative mode of action of the monoterpenoids linalool, methyl eugenol, estragole, and citronellal on ligand-gated ion channels[J]. Engineering, 2020, 6(5): 541-545.
- [20] 郭家稳. 双孢蘑菇 1-辛烯-3-醇的生物学功能研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2024: 59-60.
- Guo J W. Biological functions of 1-octen-3-ol in *Agaricus bisporus*[D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2024: 59-60.
- [21] 高宇, 郭常润. 中药炮制对挥发油类成分的影响的研究进展[J]. 生物化工, 2025, 11(4): 201-209.
- Gao Y, Guo C R. Research progress on the influence of traditional Chinese medicine preparation on volatile oil components[J]. Biological Chemical Engineering, 2025, 11(4): 201-209.
- [22] 万鸣, 张梦, 陈树和, 等. 不同处理方式对茯苓主要成分含量影响研究[J]. 湖北中医杂志, 2023, 45(10): 23-26.
- Wan M, Zhang M, Chen S H, et al. Study on the effect of different processing methods on the content of main components of *Poria cocos*[J]. Hubei Journal of Traditional Chinese Medicine, 2023, 45(10): 23-26.
- [23] 孙义玄. 林下矮杆高粱 MNP 分子鉴定及其枸杞酒对肠道微生物生态的影响[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2024: 76.
- Sun Y X. MNP molecular identification of understory dwarf sorghum and the effect of goji berry liquor on gut microbiota [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2024: 76.
- [24] 苏源丰, 李良波, 陈建桦, 等. 桂郁金化学成分及其生物活性研究[J]. 广西师范大学学报(自然科学版), 2025, 43(6): 152-161.
- Su Y F, Li L B, Chen J H, et al. Chemical constituents and biological activities of curcuma kwangsiensis[J]. Journal of Guangxi Normal University (Natural Science Edition), 2025, 43(6): 152-161.
- [25] 高慧. 文冠果油理化与抑菌活性、风味分析及神经酸提取纯化研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2024: 57-58.
- Gao H. Study on physicochemical properties, bacteriostatic

- activity, flavor analysis and the extraction and purification of nervonic acid of *Xanthoceras sorbifolium* Bunge oil[D]. Qingdao: Qingdao University, 2024: 57-58.
- [26] 李雪玲, 凌玮玮. 桃仁中苯甲醛的提取及其抑菌作用研究[J]. 生物学杂志, 2010, 27(3): 31-33.
- Li X L, Ling W W. Study on extraction technology and antimicrobial effects of benzaldehyde in peach kernel[J]. Journal of Biology, 2010, 27(3): 31-33.
- [27] 李赵林. 林下草本植物不同部位活性成分分析及抗癌研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2023: 86-87.
- Li Z L. Analysis of active constituents in different parts of herbal plants under the forest and study on their anticancer activities[D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2023: 86-87.
- [28] Wang L Y, Li M Y, Jin L H, et al. Chemical characterization and antioxidant, anti-inflammatory, and anti-septic activities of the essential oil from the aerial parts of *Atractylodes macrocephala* Koidz[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2022, 15(11): 104215.
- [29] 程水明, 桂元, 沈思, 等. 茯苓皮三萜类物质抗氧化活性研究[J]. 食品科学, 2011, 32(9): 27-30.
- Cheng S M, Gui Y, Shen S, et al. Antioxidant properties of Triterpenes from *Poria cocos* peel[J]. Food Science, 2011, 32(9): 27-30.
- [30] 闫明明, 焦利明, 冯婉贞. β -榄香烯辅助化疗在肺腺癌术后的应用效果观察[J]. 实用中西医结合临床, 2025, 25(12): 11-14.
- Yan M M, Jiao L M, Feng W Z. Observation on the application effects of β -elemene adjuvant chemotherapy after lung adenocarcinoma surgery[J]. Practical Clinical Journal of Integrated Traditional Chinese and Western Medicine, 2025, 25(12): 11-14.
- [31] 陶语萱, 张美, 字磊, 等. HS-GC-MS 分析茯苓种植前后松木中的挥发性组分差异[J]. 上海中医药大学学报, 2024, 38(3): 15-26.
- Tao Y X, Zhang M, Zi L, et al. Differential analysis of volatile ingredients in pine wood before and after planting *Poria cocos* through HS-GC-MS[J]. Academic Journal of Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, 2024, 38(3): 15-26.
- [32] 岳跃冲, 李君婷, 李庆玲, 等. 姜花萜类合成酶基因 *HcTPS9* 和 *HcTPS6* 的功能鉴定与表达分析[J]. 广东农业科学, 2025, 52(9): 16-28.
- Yue Y C, Li J T, Li Q L, et al. Functional characterization and expression analysis of terpene synthase genes *HcTPS9* and *HcTPS6* in *hedychium coronarium*[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2025, 52(9): 16-28.
- [33] 余鸿飞, 李婷婷, 赵筱岑. 一口钟挥发油组分分析及抑菌效果测定[J]. 信阳农林学院学报, 2024, 34(3): 111-113, 160.
- Yu H F, Li T T, Zhao X C. Component analysis and antifungal activity of volatile oil from *Eucalyptus* fruit[J]. Journal of Xinyang Agriculture and Forestry University, 2024, 34(3): 111-113, 160.
- [34] 胡慧莹. 皂角刺提取物的体外抗菌、抗氧化活性及其组成的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2025: 65-66.
- Hu H Y. Activities of different extracts from *Gleditsia sinensis* Lam. and their component analysis[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2025: 65-66.
- [35] 张依萍, 徐旭, 吕亿婷, 等. 基于网络药理学和实验验证研究柠檬精油缓解焦虑症的作用机制[J]. 天然产物研究与开发, 2024, 36(2): 336-347.
- Zhang Y P, Xu X, Lyu Y T, et al. Mechanism of lemon essential oil in mitigation of anxiety based on network pharmacology and experimental validation[J]. Natural Product Research and Development, 2024, 36(2): 336-347.