

酸叶胶藤的化学成分研究

朱向东^{*}, 张庆华, 王 飞, 叶亚建

江西农业大学生物科学与工程学院, 江西 南昌 330045

摘要: 目的 研究云南民间药用植物酸叶胶藤 *Ecdysanthera rosea* 茎的化学成分。方法 采用硅胶柱、反相硅胶柱和 Sephadex LH-20 色谱进行分离纯化, 通过理化常数和光谱分析鉴定化合物的结构。结果 从酸叶胶藤的乙醇提取物中分离、鉴定了 10 个化合物的结构, 分别是 α -香树素(1)、羽扇豆醇(2)、 3β -羽扇豆醇棕榈酸酯(3)、齐墩果酸(4)、山柰酚 3-O-L-鼠李糖(5)、 5α -hydroperoxycostic acid(6)、三出蜜茱萸素(ternatin, 7)、ayanin(8)、casticin(9)、halicerebroside A(10)。结论 化合物 1~10 为首次从该植物中分离到。

关键词: 酸叶胶藤; 三萜; 黄酮; 3β -羽扇豆醇棕榈酸酯; 山柰酚 3-O-L-鼠李糖

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)02-0237-04

Chemical constituents in *Ecdysanthera rosea*

ZHU Xiang-dong, ZHANG Qing-hua, WANG Fei, YE Ya-jian

College of Bioscience and Bioengineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China

Key words: *Ecdysanthera rosea* Hook. et Arn.; triterpenoid; flavones; docosanoyl; kaempferol-3-O-L-rhamnoside

酸叶胶藤 *Ecdysanthera rosea* Hook. et Arn. 属夹竹桃科花皮胶藤属植物, 花皮胶藤属植物约 15 种, 分布于中国、印度、越南、马来西亚和印度尼西亚。我国产 2 种, 分布于南部和西南部各省区。台湾学者 Lin^[1]从本属植物花皮胶藤 *E. utilis* Hayata et Kawakami 中分离出表儿茶素及其二聚体和多聚体。酸叶胶藤全株供药用, 民间有用作治跌打瘀肿、风湿骨痛、疔疮、喉痛和眼肿。且植株含胶质地良好, 是一种野生橡胶植物^[2]。Luger 等^[3]从该植物中分离到了 $3\beta,14\beta,20$ -trihydroxy-18 oic (18→20) lactone pregnen-5-ecdysantherin-20-*epi*-kibataline^[3]。本实验对酸叶胶藤的化学成分开展研究, 通过分离纯化得到了 10 个化合物, 经 MS、NMR、IR 和 UV 测定, 并与文献数据比较, 确定了这些化合物的结构, 其中 4 个三萜类化合物, 4 个黄酮类化合物, 这些化合物为首次从酸叶胶藤中分离得到。

1 材料与仪器

酸叶胶藤 2004 年 5 月采自云南省西双版纳, 由中国科学院西双版纳热带植物园张顺成先生鉴定, 标本号为 Kun No. 20040501, 标本保存在中国科学

院昆明植物研究所植物化学实验室罗士德研究组。

比旋光值由 JASCO—20 旋光仪测定, 熔点用 XRC—1 型熔点仪(四川大学科学仪器厂生产)测定。IR 由 Bio-Rad FTS—135 型红外光谱仪测定, 质谱由 VG Autospec—3000 质谱仪测定, 核磁共振由 Bruker AM—400 和 Bruker DRX—500 测定, 内标为 TMS。柱色谱硅胶(200~300 目)和薄层色谱硅胶由青岛海洋化工厂生产, 反相材料 RP-18 为德国 Merck 公司生产, Sephadex LH-20 为 Amersham Pharmacia Biotech AB SE-751 84 Uppsala Sweden 生产, 254、365 nm 紫外灯检测, 10%硫酸-乙醇溶液喷雾显色。

2 提取与分离

酸叶胶藤茎, 干燥后 11 kg 粉碎, 90%乙醇浸泡回流 2 次, 第 1 次 2 h, 第 2 次 1 h, 两次溶液滤过, 在减压条件下回收乙醇得浸膏, 浸膏加入适量的水, 然后分别用醋酸乙酯萃取 3 次, 回收溶剂得浸膏(96 g)。醋酸乙酯部分浸膏加入 100 g 200~300 目硅胶拌样晾干, 装入硅胶柱色谱, 洗脱剂分别用氯仿-甲醇梯度洗脱, 得到 7 个组分, Fr. 1 (17 g)、

收稿日期: 2010-03-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30860037); 江西农业大学博士基金资助项目(2000); 江西农业大学校基金资助项目(2231)

*通讯作者 朱向东(1965—), 男, 安徽池州人, 副教授, 博士, 主要从事天然产物化学研究。Tel: 15979170780 E-mail: xdzhu815@yahoo.com.cn

2 (10 g)、3 (8 g)、4 (8 g)、5 (6 g)、6 (22 g)、7 (19 g)。Fr. 2 (10 g) 用硅胶拌样, 上中性 Al_2O_3 柱, 用石油醚-丙酮 (100:1→1:1) 进行洗脱, 收集各小部分, 并反复用 Sephadex LH-20 凝胶色谱, $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ (1:1) 洗脱, 再用 RP-18 等反相柱色谱, $\text{MeOH-H}_2\text{O}$ (8:2) 洗脱。用类似方法进行反复纯化, 得到化合物 **1** (16 mg), **2** (14 mg), **3** (12 mg) 和 **4** (12 mg)。Fr. 5 (6 g) 用硅胶拌样, 上 200~300 目硅胶柱, 氯仿-甲醇 (100:1→85:15) 洗脱, 收集各小部分, 并反复用 Sephadex LH-20 凝胶色谱, $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ (1:1) 洗脱, 再用 RP-18 等反相柱色谱, $\text{MeOH-H}_2\text{O}$ (7:3) 洗脱。用类似方法进行反复纯化, 得到化合物 **5** (16 mg)、**6** (8 mg)、**7** (12 mg)、**8** (14 mg)、**9** (10 mg) 和 **10** (13 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色结晶, mp 185~186 °C, 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$; EI-MS m/z : 426 [M]⁺(80), 411 (35), 247 (58), 218 (100)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.11 (1H, t, J = 6.6 Hz, H-12), 3.20 (1H, dd, J = 5.1, 3.9 Hz, H-3β), 1.14 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-23), 0.97 (3H, s, H-26), 0.94 (3H, s, H-25), 0.88 (3H, s, H-29), 0.86 (3H, s, H-30), 0.81 (3H, s, H-28), 0.78 (3H, s, H-24)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 38.7 (C-1), 27.2 (C-2), 79.0 (C-3), 38.7 (C-4), 55.1 (C-5), 18.3 (C-6), 32.9 (C-7), 39.5 (C-8), 47.7 (C-9), 36.8 (C-10), 23.3 (C-11), 124.4 (C-12), 139.5 (C-13), 41.5 (C-14), 28.7 (C-15), 26.6 (C-16), 33.3 (C-17), 59.0 (C-18), 39.6 (C-19), 39.6 (C-20), 31.2 (C-21), 41.5 (C-22), 28.1 (C-23), 15.7 (C-24), 15.7 (C-25), 16.8 (C-26), 23.3 (C-27), 28.1 (C-28), 17.5 (C-29), 21.4 (C-30)。NMR 数据与文献报道的 α -香树脂素一致^[4]。

化合物 **2**: 白色结晶, mp 213~215 °C, 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ 。EI-MS (70 eV) m/z : 426 [M]⁺(20), 411 [M-CH₃]⁺(10), 317 (5), 218 [M-C₁₄H₂₄O]⁺(54), 207 (75), 189 (100), 107 (90)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 382, 2 943, 2 871, 2 857, 1 642, 1 455, 1 383, 1 189, 1 140, 1 041, 881。¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 4.68 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-30a), 4.56 (1H, dd, J = 2.4, 1.2 Hz, H-30b), 3.20 (1H, dd, J = 11.1, 5.0 Hz, H-3), 1.68, 1.25, 1.13, 0.94, 0.82, 0.78, 0.75 (CH₃)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 38.7 (C-1), 27.4 (C-2), 79.0 (C-3), 38.8 (C-4), 55.3 (C-5), 18.3 (C-6), 34.3 (C-7),

40.8 (C-8), 50.4 (C-9), 37.1 (C-10), 20.9 (C-11), 25.1 (C-12), 38.0 (C-13), 43.0 (C-14), 27.4 (C-15), 35.6 (C-16), 43.0 (C-17), 48.4 (C-18), 48.2 (C-19), 151.0 (C-20), 29.8 (C-21), 39.9 (C-22), 28.0 (C-23), 15.4 (C-24), 16.1 (C-25), 16.0 (C-26), 14.5 (C-27), 18.0 (C-28), 109.3 (C-29), 19.3 (C-30)。NMR 数据与文献报道的羽扇豆醇一致^[5]。

化合物 **3**: 白色粉末, mp 95~96 °C, 分子式 $\text{C}_{52}\text{H}_{92}\text{O}_2$; FAB-MS⁺ m/z : 749 [M+H]⁺; EI-MS m/z : 409, 393, 340, 297, 189, 95, 68, 55。¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 4.47 (1H, dd, J = 10.4, 5.8 Hz, H-3), 2.37 (1H, dt, J = 5.7, 11.0 Hz, H-19), 0.85 (3H, s, H-25), 1.02 (3H, s, H-26), 0.93 (3H, s, H-27), 0.78 (3H, s, H-28), 4.56 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-29), 4.68 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-29), 1.68 (3H, s, H-30), 2.28 (2H, t, J = 7.5 Hz, H-2), 0.85 (3H, t, J = 6.7 Hz, H-22)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 37.8 (C-1), 23.7 (C-2), 80.6 (C-3), 38.3 (C-4), 55.3 (C-5), 18.2 (C-6), 34.2 (C-7), 40.8 (C-8), 50.3 (C-9), 38.0 (C-10), 20.9 (C-11), 25.2 (C-12), 37.8 (C-13), 42.8 (C-14), 27.4 (C-15), 35.5 (C-16), 42.9 (C-17), 48.2 (C-18), 48.0 (C-19), 150.9 (C-20), 31.9 (C-21), 39.9 (C-22), 27.9 (C-23), 16.2 (C-24), 16.0 (C-25), 16.5 (C-26), 14.5 (C-27), 18.1 (C-28), 109.3 (C-29), 19.3 (C-30), 173.7 (C-1'), 34.8 (C-2'), 25.2 (C-3'), 29.2~29.7 (C-4'-20'), 22.7 (C-21'), 14.1 (C-22')。NMR 数据与文献报道的 3 β -羽扇豆醇棕榈酸酯一致^[6]。

化合物 **4**: 白色粉末, mp 306~308 °C, 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$; EI-MS (70 eV) m/z : 456 [M]⁺(3), 410 (6), 248 (100), 208 (17), 203 (57), 189 (12), 69 (23)。¹H-NMR (400 Hz, CDCl_3) δ : 0.78, 0.82, 0.89, 0.96, 0.97, 1.07, 1.21 (各 3H, s, H-23, 24, 25, 26, 27, 29, 30), 3.36 (1H, dd, J = 11.2, 4.6 Hz, H-3), 5.47 (1H, br s, H-12)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 38.5 (C-1), 27.4 (C-2), 78.7 (C-3), 38.7 (C-4), 55.2 (C-5), 18.3 (C-6), 32.6 (C-7), 39.3 (C-8), 47.6 (C-9), 37.0 (C-10), 23.1 (C-11), 122.1 (C-12), 143.4 (C-13), 41.6 (C-14), 27.7 (C-15), 23.4 (C-16), 46.6 (C-17), 41.3 (C-18), 45.8 (C-19), 30.6 (C-20), 33.8 (C-21), 32.3 (C-22), 28.1 (C-23), 15.6 (C-24), 15.3 (C-25), 16.8 (C-26), 26.0 (C-27), 181.0 (C-28), 33.1 (C-29), 23.6 (C-30)。NMR 数据与文献报道的齐墩果酸一致^[7]。

化合物5: 淡黄色粉末, mp 172~175 °C, 分子式 C₂₁H₂₀O₁₀; FAB-MS⁻ *m/z*: 431 [M-H]⁻。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 6.17 (1H, d, *J* = 2 Hz, H-6), 6.33 (1H, d, *J* = 2 Hz, H-8), 6.91 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-2', 6'), 5.36 (1H, s, H-1''), 4.22 (1H, d, *J* = 1 Hz, H-2''), 3.71 (1H, m, H-3''), 3.20 (2H, m, H-4'', 5''), 0.91 (3H, d, *J* = 5 Hz, H-6'')。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 159.2 (C-2), 136.1 (C-3), 179.5 (C-4), 163.1 (C-5), 99.8 (C-6), 165.7 (C-7), 94.7 (C-8), 158.4 (C-9), 105.9 (C-10), 122.6 (C-1''), 132.1 (C-2', 6'), 116.4 (C-3', 5''), 161.4 (C-4''), 103.5 (C-1''), 72.1 (C-2''), 71.9 (C-3''), 73.2 (C-4''), 71.8 (C-5''), 17.6 (C-6'')。

NMR 数据与文献报道的山柰酚 3-*O*-*L*-鼠李糖一致^[8]。

化合物6: 油状物, 分子式 C₁₅H₂₂O₃; FAB-MS⁻ *m/z* 249 [M-H]⁻。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ: 2.62 (1H, m, H-3α), 2.08 (1H, m, H-3β), 1.60 (1H, m, H-6α), 1.75 (1H, m, H-6β), 3.09 (1H, m, H-7), 1.15 (1H, m, H-9), 6.15 (1H, br s, H-13), 5.60 (1H, br s, H-13''), 4.94 (1H, br s, H-15), 4.67 (1H, br s, H-15''), 0.89 (1H, s, H-14)。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 35.4 (C-1), 23.7 (C-2), 32.7 (C-3), 150.9 (C-4), 87.2 (C-5), 36.3 (C-6), 35.8 (C-7), 28.1 (C-8), 35.8 (C-9), 39.7 (C-10), 147.8 (C-11), 167.8 (C-12), 123.3 (C-13), 21.6 (C-14), 110.6 (C-15)。

NMR 数据与文献报道的 5α-hydroperoxycoctic acid 一致^[9]。

化合物7: 淡黄色粉末, mp 210~211 °C, 分子式 C₁₉H₁₈O₈; EI-MS *m/z*: 374 [M]⁺(100), 359 [M-CH₃]⁺(78), 331 (28), 316 (20), 313 (13), 231 (10), 181 (24), 173 (32), 164 (33), 151 (43), 142 (34), 135 (29)。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.73 (1H, br s, H-2''), 7.68 (1H, dd, *J* = 8.4, 1.4 Hz, H-6''), 6.95 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5''), 6.79 (1H, s, H-6)。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 153.8 (C-2), 139.6 (C-3), 180.1 (C-4), 157.9 (C-5), 92.2 (C-6), 160.5 (C-7), 133.4 (C-8), 140.9 (C-9), 107.2 (C-10), 122.7 (C-1''), 113.1 (C-2''), 151.3 (C-3''), 153.3 (C-4''), 116.6 (C-5''), 123.8 (C-6''), 61.0 (OCH₃), 60.6 (OCH₃), 57.0 (OCH₃), 56.7 (OCH₃)。

NMR 数据与文献报道的 ternatin 一致^[10]。

化合物8: 淡黄色粉末, mp 172~174 °C, 分子式 C₁₈H₁₆O₇; EI-MS *m/z*: 344 [M]⁺(100), 343 [M-H]⁺(65), 329 [M-CH₃]⁺(55), 313 (17), 283 (11), 258

(14), 217 (11), 167 (24), 158 (41), 151 (30), 135 (20), 123 (14)。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.29 (1H, s, H-2''), 7.67 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5''), 6.93 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-6''), 6.36 (1H, s, H-6), 6.33 (1H, s, H-8), 3.93 (s, OMe), 3.88 (s, OMe), 3.80 (s, OMe)。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 158.2 (C-2), 139.8 (C-3), 180.1 (C-4), 162.8 (C-5), 99.0 (C-6), 167.3 (C-7), 93.2 (C-8), 158.2 (C-9), 106.8 (C-10), 122.6 (C-1''), 116.6 (C-2''), 146.3 (C-3''), 149.1 (C-4''), 111.1 (C-5''), 123.9 (C-6''), 60.6 (OMe-3), 56.6 (OMe-7), 56.5 (OMe-4'')。

NMR 数据与文献报道的 ayanin 一致^[11]。

化合物9: 淡黄色粉末, mp 185~187 °C, 分子式 C₁₉H₁₈O₈; EI-MS *m/z*: 374 [M]⁺(100)。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ: 7.69 (1H, s, H-2''), 7.66 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5''), 7.04 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-6''), 6.49 (1H, s, H-8), 3.98 (3H, s, OMe), 3.95 (3H, s, OMe), 3.91 (3H, s, OMe), 3.85 (3H, s, OMe)。¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ: 152.3 (C-2), 138.6 (C-3), 178.8 (C-4), 152.7 (C-5), 132.3 (C-6), 158.7 (C-7), 90.3 (C-8), 155.9 (C-9), 106.5 (C-10), 122.4 (C-1''), 114.5 (C-2''), 146.3 (C-3''), 148.3 (C-4''), 110.9 (C-5''), 122.6 (C-6''), 60.8 (OMe-3), 60.1 (OMe-6), 56.3 (OMe-7), 56.1 (OMe-4'')。

NMR 数据与文献报道的 casticin 一致^[11]。

化合物10: 油状物, 分子式 C₄₆H₈₉NO₁₀; FAB-MS⁻ *m/z* (relative intensities): 815 [M]⁻(90); IR ν_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 375, 2 923, 1 629, 1 538, 1 466, 1 076, 721。¹H-NMR (500 MHz, C₅D₅N) δ: 5.51 (m), 5.49 (br s), 8.54 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, -NH), 4.94 (1H, d, *J* = 8.0 Hz), 0.85 (3H, t, CH₃-18), 0.87 (3H, t, CH₃-22'')。¹³C-NMR (100 MHz, C₅D₅N) δ: 175.6 (C-1''), 76.0 (C-2''), 51.8 (C-2), 72.5 (C-3), 70.4 (C-4), 35.6 (C-5), 130.7 (C-6), 130.5 (C-7), 34.0 (C-8), 32.1 (C-16, 20''), 23.0 (C-17, 21''), 14.3 (CH₃-18, 22''), 105.5 (C-1''), 75.2 (C-2''), 78.5 (C-3''), 71.6 (C-4''), 78.4 (C-5''), 62.7 (C-6'')。

以上数据与文献报道的 halicerebroside A 一致^[12]。

参考文献

- [1] Lin L C, Kuo Y C, Chou C J. Immunomodulatory proanthocyanidins from *Ecdysanthera utilis* [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65(4): 505-508.
- [2] 中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 第 63 卷.

- 北京: 科学出版社, 2004.
- [3] Luger P, Weber M, Dung N X, et al. The crystal structure of $3\beta,14\beta,20$ -trihydroxy-18 oic (18→20) lactone pregnen-5, derived from a Vietnamese folk medical plant [J]. *Cryst Res Technol*, 1998, 33(2): 325-332.
- [4] Seo S, Tomita Y, Tori K. Carbon-13 NMR spectra of urs-12-enes and application to structural assignment of components of *Isodon japonicus* Hara tissue cultures [J]. *Tetrahedron Lett*, 1975, 7-10.
- [5] 童胜强, 黄娟, 王冰嵒, 等. 肿节风化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(2): 198-201.
- [6] Schmidt J, Line N T, Khoi N H, et al. Lupeol long-chain fatty acid esters and other triterpenoid constituents from *Plumeria obtusifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(4): 1032-1033.
- [7] 周媛媛, 王栋. 抗肿瘤中药青龙衣化学成分的研究 [J]. 中草药, 2010, 41(1): 11-14.
- [8] Mourad K. Acylated and non-acylated kaempferol monoglycosides from *Platanus acerifolia* buds [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(7): 2295-2297.
- [9] Zdero C, Bohlmann F, Muller M. Sesquiterpen lactones and other constituents from *Eriocaulus* species [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(10): 2763-2775.
- [10] Mary A S L, Edilberto R S, Maria S L M, et al. Biologically active flavonoids and terpenoids from *Egletes viscosa* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(1): 217-223.
- [11] Wang Y, Hamburger M, Joseph G, et al. Antimicrobial flavonoids from *Psiadia trnervia* and their methylated and acetylated derivatives [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(9): 2323-2327.
- [12] Hirsch S, Kashman Y. New glycosphingolipids from marine organisms [J]. *Tetrahedron*, 1989, 45(12): 3897-3906.

中草药杂志社 售过刊信息

天津中草药杂志社经国家新闻出版总署批准于2009年8月在天津滨海新区注册成立。编辑出版《中草药》、*Chinese Herbal Medicines* (CHM)、《现代药物与临床》(2009年由《国外医药·植物药分册》改刊)、《药物评价研究》(2009年由《中文科技资料目录·中草药》改刊)。欢迎投稿, 欢迎订阅。

《中草药》杂志合订本: 1974-1975年、1976年、1979年、1988-1993年(80元/年), 1996、1997年(110元/年), 1998年(120元/年), 1999年(135元/年), 2000年(180元/年), 2001-2003年(200元/年), 2004年(220元/年), 2005年(260元/年), 2006—2008年(280元/年), 2009—2010年(400元/年)。

《中草药》增刊: 1996年(50元), 1997年(45元), 1998年(55元), 1999年(70元), 2000、2001年(70元), 2002-2007年(65元/年), 2008、2009年(55元/年)。凡订阅《中草药》杂志且提供订阅凭证者, 购买增刊7折优惠, 款到寄刊。

《现代药物与临床》合订本: 2009—2010年(100元/年)。

《国外医药·植物药分册》合订本: 1996—2008年(80元/年), 2006—2008年(90元/年)。

《药物评价研究》2009年单行本, 每册15.00元, 2010年合订本100元/年。

《中文科技资料目录·中草药》: 1993—2006年合订本(全套2040元), 2007—2008年单行本, 每册定价30.00元, 全年订价210.00元(6期+年索引)。

地 址: 天津市南开区鞍山西道308号 300193

电子信箱: zcy@tiprpress.com

开户银行: 兴业银行天津南开支行

电 话: (022)27474913, 23006821 传 真: (022)23006821

网 址: www.中草药杂志社.中国; www.tiprpress.com

账 号: 44114010010081504

户 名: 天津中草药杂志社