

冬青叶兔唇花化学成分研究

钱景时^{1,2}, 张彬锋², 王 玮^{1,2}, 刘 青², 王长虹^{1,2}, 焦 莹^{1,2}, 俞桂新^{1,2*}, 徐 红^{1,2*}, 王峰涛^{1,2}

1. 上海中医药大学中药研究所 教育部中药标准化重点实验室, 上海 201203

2. 上海中药标准化研究中心, 上海 201203

摘要: **目的** 对唇形科兔唇花属植物冬青叶兔唇花 *Lagochilus ilicifolius* 全草的化学成分进行研究。**方法** 运用多种色谱手段进行分离纯化, 通过波谱解析进行结构鉴定。**结果** 从冬青叶兔唇花全草 95%乙醇提取物中分离鉴定了 10 个化合物, 分别为丁香脂素 (1)、东莨菪素 (2)、槲皮素 (3)、杨梅素 (4)、芦丁 (5)、异槲皮苷 (6)、山柰酚-3-*O*-芸香糖苷 (7)、山柰酚-3-*O*- β -D-(6"-*O*-*p*-香豆素)葡萄糖苷 (8)、8-*O*-乙酰基哈帕苷 (9)、哈帕苷 (10)。**结论** 首次从冬青叶兔唇花全草中分离鉴定了 10 个化合物, 其中化合物 1、7、8 为首次从兔唇花属植物中分得。

关键词: 冬青叶兔唇花; 环烯醚萜; 丁香脂素; 山柰酚-3-*O*-芸香糖苷; 山柰酚-3-*O*- β -D-(6"-*O*-*p*-香豆素)葡萄糖苷

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)05-0869-04

Chemical constituents of *Lagochilus ilicifolius*

QIAN Jing-shi^{1,2}, ZHANG Bin-feng², WANG Wei^{1,2}, LIU Qing², WANG Chang-hong^{1,2}, JIAO Ying^{1,2}, CHOU Gui-xin^{1,2}, XU Hong^{1,2}, WANG Zheng-tao^{1,2}

1. Key Laboratory of Standardization of Chinese Medicines of Education, Institute of Chinese Materia Medica, Shanghai University of Traditional Chinese Medicine, Shanghai 201203, China

2. Shanghai R & D Centre for Standardization of Chinese Medicines, Shanghai 201203, China

Abstract: Objective To study the chemical components in the whole herb of *Lagochilus ilicifolius*. **Methods** The chemical components were isolated and purified by various column chromatographies and the structures were identified by spectral analysis.

Results Ten compounds from the 95% ethanol extract were isolated and identified as (+)-syringaresinol (1), scopoletin (2), quercetin (3), myricetin (4), rutin (5), isoquercitrin (6), kaempferol-3-*O*-rutoside (7), kaempferol-3-*O*- β -D-(6"-*O*-*p*-coumaryl) glycoside (8), 8-*O*-acetylharpagide (9), and harpagide (10), respectively. **Conclusion** Ten compounds are isolated from the whole herb of *L. ilicifolius* for the first time, among which compounds 1, 7, and 8 are isolated from the plants in genus *Lagochilus* Bunge for the first time.

Key words: *Lagochilus ilicifolius* Bunge; iridoids; syringaresinol; kaempferol-3-*O*-rutoside; kaempferol-3-*O*- β -D-(6"-*O*-*p*-coumaryl) glycoside

冬青叶兔唇花 *Lagochilus ilicifolius* Bunge 为唇形科兔唇花属植物, 主要分布于我国内蒙古、宁夏、甘肃、陕西北部等地, 生于沙地及缓坡半荒漠灌丛中, 海拔 830~2 000 m, 俄罗斯、蒙古等国也有分布^[1]。研究表明, 兔唇花属植物主要有二萜类、黄酮类、环烯醚萜类、香豆素类、多糖等化学成分, 具有止血、镇痉、抗水肿等药理作用, 可用于各种出血以及冠心病、心绞痛、失眠、健忘等病症的治疗^[2]。为了更好地开发利用我国的兔唇花属植物资

源, 本实验首次对分布于宁夏的冬青叶兔唇花全草进行了系统的化学成分研究, 从其 95%乙醇提取物中分离得到 10 个化合物, 经波谱方法分别鉴定为丁香脂素 [(+)-syringaresinol, 1]、东莨菪素 (scopoletin, 2)、槲皮素 (quercetin, 3)、杨梅素 (myricetin, 4)、芦丁 (rutin, 5)、异槲皮苷 (isoquercitrin, 6)、山柰酚-3-*O*-芸香糖苷 (kaempferol-3-*O*-rutoside, 7)、山柰酚-3-*O*- β -D-(6"-*O*-*p*-香豆素)葡萄糖苷 [kaempferol-3-*O*- β -D-(6"-*O*-*p*-coumaryl) glycoside,

收稿日期: 2012-02-15

基金项目: 上海市科委西部计划专项 (09405801700)

作者简介: 钱景时, 女, 上海人, 硕士研究生, 从事天然产物活性成分的研究。

*通讯作者 徐 红 Tel: (021)51322506 E-mail: xuhongtcm@yahoo.com.cn

俞桂新 Tel: (021)50271706 E-mail: chouguixinmsn@hotmail.com

网络出版时间: 2012-03-29 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1108.R.20120329.1558.001.html>

8]、8-*O*-乙酰基哈帕昔(8-*O*-acetylharpagide, **9**)、哈帕昔(harpagide, **10**)。其中化合物**1**、**7**、**8**均为首次从兔唇花属植物中分得。

1 仪器与材料

Bruker AV-400/500 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司); ESI-MS 联用仪(Trace DSQ, 美国 Thermo 公司); 制备 HPLC (Prep LC 4000, 美国 Waters 公司); ODS (40~60 μm , 美国 Sepax 公司); Sephadex LH-20 凝胶(瑞典 GE 公司); MCI Gel(75~150 μm , 日本三菱公司); 氘代试剂为美国 CIL 公司产品; 薄层色谱、柱色谱硅胶及硅胶 GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶板均为青岛海洋化工厂产品; 大孔吸附树脂 D-101 为上海国药试剂。药材提取试剂为工业纯, 柱色谱试剂均为分析纯, 制备液相试剂为色谱纯。

冬青叶兔唇花样品采自宁夏银川, 由上海中医药大学中药研究所徐红研究员鉴定为冬青叶兔唇花 *Lagochilus ilicifolius* Bunge, 凭证标本(2009001)保存于上海中医药大学中药研究所。

2 提取与分离

冬青叶兔唇花干燥全草 13 kg, 粉碎成粗粉, 用 95%乙醇加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并提取液, 减压浓缩得浸膏 490 g, 依次用石油醚、二氯甲烷、正丁醇分别多次萃取。回收溶剂后得到石油醚部分 163 g、二氯甲烷部分浸膏 23 g、正丁醇部分浸膏 73 g、水层部分浸膏 230 g。

二氯甲烷浸膏经硅胶(200~300 目)柱色谱, 使用二氯甲烷-甲醇梯度洗脱(10:1→1:1), 其中二氯甲烷-甲醇(5:1)洗脱流分经硅胶柱色谱得到化合物**1**(46 mg)。

正丁醇浸膏用 D-101 大孔树脂, 分别经纯水及 30%、60%、90%乙醇梯度洗脱, 得到粗分流分。30%乙醇流分经硅胶柱色谱、用二氯甲烷-甲醇(20:1→5:1)梯度洗脱, 其中二氯甲烷-甲醇(10:1)流分经硅胶柱、MCI 和 Sephadex LH-20 凝胶反复柱色谱得到化合物**6**(20 mg)、**9**(30 mg); 60%乙醇流分经 MCI、硅胶柱、ODS 与 Sephadex LH-20 反复柱色谱得到化合物**4**(10 mg)、**5**(20 mg)、**7**(10 mg); 90%乙醇流分经硅胶柱色谱, 用二氯甲烷-甲醇梯度洗脱(20:1→5:1), 其中二氯甲烷-甲醇(10:1)洗脱流分经 MCI 与硅胶柱色谱反复柱色谱得到化合物**2**(15 mg)、**3**(20 mg)、**8**(10 mg)。以制备液相色谱方法从水层部分浸膏中分离得到化合物**10**(10 mg)。

3 结构鉴定

化合物**1**: 白色粉末(石油醚-二氯甲烷), ESI-MS m/z : 417 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.57 (4H, s, H-2, 2', 6, 6'), 5.53 (2H, s, 4, 4'-OH), 3.89 (12H, s, 5, 5'-OCH₃, H-3, 3'), 4.72 (2H, d, J = 4.0 Hz, H-7, 7'), 4.29 (2H, dd, J = 9.0, 6.5 Hz, H-9a, 9a'), 3.90 (2H, dd, J = 9.0, 3.5 Hz, H-9b, 9b'), 3.07~3.09 (2H, m, H-8, 8'); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 147.1 (C-3, 3', 5, 5'), 134.4 (C-4, 4'), 132.7 (C-1, 1'), 102.9 (C-2, 2', 6, 6'), 86.4 (C-7, 7'), 71.6 (C-9, 9'), 56.3 (3, 3', 5, 5'-OCH₃), 54.8 (C-8, 8')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物**1**为丁香脂素。

化合物**2**: 淡黄色针晶(三氯甲烷), ESI-MS m/z : 193 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.60 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-4), 6.92 (1H, s, H-8), 6.84 (1H, s, H-5), 6.14 (1H, s, H-3), 3.95 (3H, s, H-11); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 161.4 (C-2), 150.3 (C-10), 149.7 (C-6), 144.0 (C-7), 143.2 (C-4), 113.4 (C-3), 111.5 (C-9), 107.5 (C-5), 103.2 (C-8), 56.4 (C-11)。以上波谱数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物**2**为东莨菪素。

化合物**3**: 黄色粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 303 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 12.48 (1H, s, 5-OH), 7.67 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2'), 7.55 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5'), 6.40 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 161.1 (C-9), 156.5 (C-5), 148.1 (C-4'), 145.5 (C-3'), 122.4 (C-1'), 120.4 (C-6'), 116.0 (C-5'), 115.5 (C-2'), 103.4 (C-10), 93.8 (C-8)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物**3**为槲皮素。

化合物**4**: 黄色粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 319 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.34 (2H, s, H-2', 6'), 6.38 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 177.3 (C-4), 165.6 (C-7), 162.5 (C-5), 158.2 (C-9), 148.0 (C-3'), 146.7 (C-5'), 136.9 (C-3), 123.1 (C-1'), 108.5 (C-2', 6'), 104.5 (C-10), 99.2 (C-6), 94.3 (C-8)。以上波谱数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定化合物**4**为杨梅素。

化合物**5**: 黄色粉末(甲醇), ESI-MS m/z : 609 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.57 (1H,

d, $J = 8.5$ Hz, H-6'), 6.84 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.31 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.12 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.02 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-1''), 1.03 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, H-6'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 179.4 (C-4), 166.1 (C-7), 163.0 (C-5), 159.3 (C-9), 158.5 (C-2), 149.8 (C-4'), 145.8 (C-3'), 135.6 (C-3), 123.5 (C-1'), 123.1 (C-6'), 117.7 (C-5'), 116.1 (C-2'), 105.6 (C-10), 102.4 (C-1'''), 99.9 (C-6), 94.9 (C-8), 77.2 (C-3''), 75.7 (C-5''), 73.9 (C-2''), 72.2 (C-4''), 72.1 (C-3'''), 71.4 (C-2'''), 69.7 (C-5'''), 68.5 (C-6''), 17.9 (C-6'''). 以上波谱数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物 **5** 为芦丁。

化合物 **6**: 黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 465 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.61 (1H, s, H-2'), 7.48 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 6.77 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.27 (1H, s, H-8), 6.09 (1H, s, H-6), 5.13 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, Glc-H-1), 3.00~3.60 (6H, m, Glc-H-2~6); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 179.7 (C-4), 166.5 (C-7), 163.3 (C-5), 159.3 (C-2), 158.7 (C-9), 150.1 (C-4'), 146.2 (C-3'), 135.9 (C-3), 123.1 (C-1'), 118.1 (C-6'), 116.3 (C-2'), 117.8 (C-5'), 105.8 (Glc-C-1), 104.7 (C-10), 100.2 (C-6), 95.0 (C-8), 78.6 (Glc-C-3), 76.0 (Glc-C-5), 71.5 (Glc-C-4), 62.2 (Glc-C-6)。 以上波谱数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **6** 为异槲皮苷。

化合物 **7**: 黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 595 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 8.07 (2H, d, $J = 10.5$ Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, $J = 11.0$ Hz, H-3', 5'), 6.40 (1H, s, H-8), 6.21 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.03 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, Glc-H-1), 4.52 (1H, s, Rha-H-1), 3.23~3.82 (10H, m, Glc-H-2~6, Rha-H-2~5), 1.11 (3H, d, $J = 8.0$ Hz, Rha-H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 159.4 (C-2), 135.5 (C-3), 179.4 (C-4), 163.0 (C-5), 102.4 (C-6), 166.1 (C-7), 94.9 (C-8), 158.5 (C-9), 105.6 (C-10), 122.7 (C-1'), 132.4 (C-2'), 116.1 (C-3'), 161.5 (C-4'), 116.1 (C-5'), 132.4 (C-6'), 105.7 (C-1''), 75.8 (C-2''), 78.1 (C-3''), 71.4 (C-4''), 77.2 (C-5''), 68.5 (C-6''), 102.4 (C-1'''), 72.3 (C-2'''), 72.1 (C-3'''), 73.9 (C-4'''), 69.7 (C-5'''), 17.9 (C-6'''). 以上波谱数据与文献报道基本一致^[9], 故化合物 **7** 鉴定为山柰酚-3-*O*-芸香糖苷。

化合物 **8**: 黄色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 595 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.97 (2H,

d, $J = 9.0$ Hz, H-2', 6'), 7.50 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2'', 6''), 7.40 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-7'''), 6.81 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.79 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3'', 5''), 6.30 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-8), 6.17 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.07 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8'''), 5.24 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-1'''); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 179.7 (C-4), 169.1 (C-9'''), 166.3 (C-7), 163.2 (C-5), 161.8 (C-4'), 161.4 (C-4'''), 159.6 (C-2), 158.7 (C-9), 146.8 (C-7'''), 135.5 (C-3), 134.0 (C-2', 6'), 132.5 (C-2'', 6''), 127.4 (C-1'''), 123.0 (C-1'), 117.1 (C-3', 5'), 116.3 (C-3'', 5''), 115.1 (C-8'''), 105.8 (C-10), 104.3 (C-1''), 100.3 (C-6), 95.2 (C-8), 78.3 (C-3'), 76.1 (C-5''), 74.3 (C-2''), 72.0 (C-4''), 64.6 (C-6'')。 以上波谱数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **8** 为山柰酚-3-*O*- β -*D*-(6''-*O*-*p*-香豆素)葡萄糖苷。

化合物 **9**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 405 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 6.30 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-3), 5.97 (1H, s, H-1), 4.82 (1H, dd, $J = 6.5, 1.5$ Hz, H-1'), 4.50 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-4), 3.30 (1H, t, $J = 6.5, 13.0$ Hz, H-6), 3.09~3.81 (4H, m, Glc-H-2, 3, 4, 5), 2.76 (1H, s, H-9), 2.09 (1H, dd, $J = 4.5, 15.0$ Hz, H-7a), 1.87 (1H, dd, $J = 4.5, 15.0$ Hz, H-7b), 1.92 (3H, s, -OAc), 1.36 (3H, s, H-10); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 173.6 (C=O), 144.2 (C-3), 107.2 (Glc-C-1), 100.2 (C-4), 94.8 (C-1), 88.9 (C-8), 78.4 (Glc-C-5), 77.9 (Glc-C-3), 74.8 (C-6), 73.6 (Glc-C-2), 72.0 (Glc-C-4), 63.1 (Glc-C-7), 55.7 (C-9), 46.3 (C-7), 22.8 (C-10), 22.5 (-CH₃)。 以上波谱数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **9** 为 8-*O*-乙酰基哈帕昔。

化合物 **10**: 白色粉末 (甲醇), ESI-MS m/z : 363 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3OD) δ : 6.34 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-3), 5.76 (1H, s, H-1), 4.98 (1H, d, $J = 1.2$ Hz, H-1'), 4.60 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-4), 3.25~3.93 (4H, brs, H-2~5), 3.23 (1H, dd, $J = 1.2, 9.6$ Hz, H-6), 2.56 (1H, s, H-9), 1.94 (1H, dd, $J = 4.8, 13.6$ Hz, H-7a), 1.83 (1H, dd, $J = 3.6, 14.0$ Hz, H-7b), 1.26 (3H, s, H-10); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CD_3OD) δ : 142.5 (C-3), 108.4 (C-4), 99.4 (C-1'), 93.2 (C-1), 78.3 (C-5'), 78.2 (C-8), 78.1 (C-6), 77.5 (C-3'), 74.5 (C-2'), 72.4 (C-5), 71.8 (C-4'), 62.8 (C-7'), 59.6 (C-9), 47.2 (C-7), 24.9 (C-10)。 以上波谱数据与文献报道基本一致^[12], 故鉴定化合物 **10** 为哈帕昔。

参考文献

- [1] 吴征镒. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [2] Zainutdinov U N, Islamov R, Dalimov D N, *et al.* Structure-activity relationship for hemostatic lagochilin diterpenoids [J]. *Chem Nat Compd*, 2002, 38(2): 162-163.
- [3] 李 萍, 张国刚, 王胜超, 等. 半枝莲的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(7): 549-551.
- [4] 巴 杭, 多力坤, 王保德, 等. 毛节兔唇花化学成份的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 1997, 9(4): 44-48.
- [5] 肖艳华, 曹 辉, 张国林, 等. 水麻的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(1): 52-55.
- [6] 廖华卫, 刘恩桂, 王定勇. 杨梅树皮的化学成分研究 [J]. 中南药学, 2006, 4(3): 196-199.
- [7] 安海洋, 刘 顺, 单 淇, 等. 翻白草的化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(7): 1285-1288.
- [8] 张忠立, 左月明, 徐 璐, 等. 三白草黄酮类化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(8): 1490-1493.
- [9] Huo H M, Chen R Y, Chen Z Y, *et al.* Difference in flavonoid and isoflavone profile between soybean and soy leaf [J]. *Biomed Pharmacother*, 2002, 56: 289-295.
- [10] Wu T, Abdulla R, Aisa H A, *et al.* Flavonoids from *Gossypium hirsutum* flowers [J]. *Chem Nat Compd*, 2008, 44(3): 370-371.
- [11] Hannedouche S, Stanislas E, Fourasté I, *et al.* Iridoids from *Caryopteris x clandonensis* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 54: 807-809.
- [12] Li Y M, Jiang S H, Gao W Y, *et al.* Iridoid glycosides from *Scrophularia ningpoensis* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50: 101-104.

《中草药》杂志最新佳绩

《中草药》杂志 2011 年荣获**第二届中国出版政府奖**, 中国出版政府奖是国家新闻出版行业的最高奖, 第二届中国出版政府奖首次设立期刊奖, 《中草药》等 10 种科技期刊获此殊荣。2011 年 3 月 18 日于北京举行了盛大的颁奖典礼。

《中国科技期刊引证报告》2011 年 12 月 2 日发布: 《中草药》杂志 2010 年总被引频次 6 178, 名列我国科技期刊第 14 名, 中医学与中药类期刊**第 1 名**; **影响因子 0.904**, 基金论文比 0.680, 权威因子 2 269.200; 综合评价总分 76.6, 位列中医学与中药学类期刊第 1 名。连续 7 年 (2005—2011 年) 荣获“百种中国杰出学术期刊”, 再次荣获“中国精品科技期刊” (2008 年首次设立, 每 3 年一届), 荣获天津市第十届优秀期刊评选特别奖。

中国知网 (CNKI) 《中国学术期刊影响因子年报》2011 年 12 月 22 日发布: 《中草药》杂志总被引频次 16 359, 影响因子 1.453, 位列中医学与中药学期刊第 1 名, 基金论文比 0.74, WEB 下载量 39.1 万次。

注册商标“**中草药**”2011 年被评为天津市著名商标。