

Liu, G.M. et al. 1990

Studies on the chemical constituents of *Rhynchotechum vestitum* Hook. f et Thoms.

Acta Pharmaceut. Sin. 25: 699-704. [In Chinese with English abstract.]

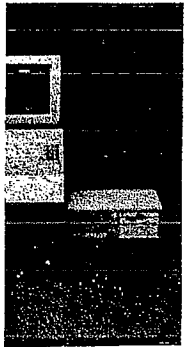
REFNO: 3433

KEYWORDS:

Chemistry, China, Ethnobotany, *Rhynchotechum*

ER

厂家
新产品

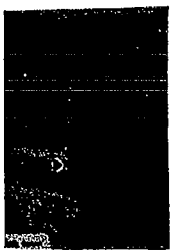


于 ~)
巧、廉价、高

光检测器

· 100 °C
可获得色谱图
器处理

/ min



公司

价: 10.00 元

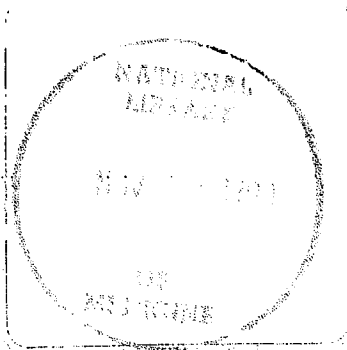
W1 YA68
NO. 9
C. 91
T. 1
YAO HUI T. HENGE PAO LYCTA
PHARMACEUTICA SINICA

CODEN: YHHPAL
ISSN 0513-4870

药 学 学 报


ACTA PHARMACEUTICA SINICA

第 25 卷 第 9 期
Vol. 25 No. 9



9

1990

F0005		ACTA PHARMACEUTICA SINICA	
142		1990 VOLUME 25 ISSUE 9	
00000320328060		SISAC	
SWETS			
		0513-4870(1990)25:9-T	
		Ref:W1 YA68	
		S062242/01	
		16217640	

中 国 药 学 会

Chinese Pharmaceutical Association

毛线柱苣苔化学成分的研究

刘光明* 陈泽乃 姚天荣 丁维功

(上海第二医科大学化学教研室, 上海200025)

提要 从毛线柱苣苔 (*Rhynchosyris vestitum* Hook. f. et Thoms.) 根和茎中分得五种脂溶性成分, 品 I 为 β -谷甾醇 (I), 品 II 为羽扇豆醇 (lupeol, II), 其余三种为萜醌化合物, 品 III 和品 IV 分别鉴定为甲基异茜草素-1-甲醚 (rubiadin-1-methylether, III) 和甲基异茜草素 (rubiadin, IV), 品 V 为一新化合物, 经光谱分析初步推定其结构为 1, 6-二羟基-2-甲基-7, 8-二甲氧基-9, 10-萜醌, 命名为毛线柱苣苔萜醌 (rhynchosyrisin, V)。

关键词 毛线柱苣苔; 毛线柱苣苔萜醌; 萜醌。

毛线柱苣苔 (*Rhynchosyris vestitum* Hook. f. et Thoms.) 为苣苔科 (Gesneriaceae) 多年生半灌木植物, 主要分布在热带和亚热带地区, 在我国主要分布在云南南部一带。云南民间用该植物的全草治疗甲型和乙型肝炎。经上海龙华医院初步临床观察, 提示其水煎剂有降低肝炎患者谷丙转氨酶 (GPT) 和血清胆红素 (SB) 的作用。有关该植物的化学成分研究, 至今尚未见报道。

毛线柱苣苔乙醇提取物用氯仿和水进行分配, 氯仿液继续用碳酸氢钠, 碳酸钠和氢氧化钠溶液依次萃取。从萃取后的氯仿母液中分得一个甾体化合物品 I 和一个三萜化合物品 II。从碳酸钠部分得三个萜醌化合物品 III、品 IV 和品 V。根据理化性质、光谱分析和文献数据或与标准品对照, 品 I ~ IV 分别鉴定为 β -谷甾醇 (β -sitosterol, I)、羽扇豆醇 (lupeol, II)、甲基异茜草素-1-甲醚 (rubiadin-1-methylether, III) 和甲基异茜草素 (rubiadin, IV), 品 V 为一新化合物, 经光谱分析和衍生物制备, 初步推定其结构为 1, 6-二羟基-2-甲基-7, 8-二甲氧基-9, 10-萜醌, 命名为毛线柱苣苔萜醌 (rhynchosyrisin, V)。本文报告毛线柱苣苔萜醌 (V) 的结构测定。

品 V 为橙黄色针晶 (乙醇), mp 236.5 ~ 238 °C, 高分辨质谱测得分子量为 314.0754, 符合分子式 $C_{17}H_{14}O_6$, 在 5% 氢氧化钠水溶液中呈深红色, 紫外光谱在 222, 281, 413 nm 的吸收, 均提示 V 为羟基萜醌化合物。

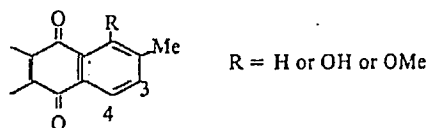
V 的硅醚化产物 V¹ 分子量 604 (M⁺), 比 V 的分子量增加了 290, 相当于 4 个 -SiMe₃, 提示除萜醌母核的两个羰基外, 尚存在两个羟基, V 能形成二乙酰化产物 V², 进一步给予证明。V 与 5% 碳酸钠溶液反应呈桔红色, 表明存在 β -酚羟基; 与醋酸镁甲醇溶液反应呈橙色, 表明存在 α -酚羟基, 并从颜色可判断此两个羟基的位置不可能处于 1, 2 位 (紫色 ~ 蓝紫色)。V 的红外光谱显示游离羟基 (3353 cm⁻¹) 以及非缔合 (1656 cm⁻¹) 和缔合 (1630 cm⁻¹) 两个羰基。¹H NMR 谱可看到一个缔合羟基质子信号在 δ 13.37, 一

本文于 1989 年 7 月 13 日收到。

* 上海第二医科大学 89 届研究生, 现址云南大理医学院化学教研室。

个非缩合羟基质子信号在 $\delta 6.54$, 加重水后, 前者信号稍减弱, 后者信号消失。此处 $\delta 4.1$ (3H, s) 和 $\delta 3.98$ (3H, s) 的信号表明尚有两个甲氧基, $\delta 2.35$ (3H, s) 表明有一个甲基, 按其 δ 值 (一般 α -位在 $\delta 2.8 \sim$; β -位在 $\delta 2.4 \sim$) 可推断此甲基处在 β 位。由此可见, V 的葱醌母核上含有五个取代基, 即 α -OH, β -OH, β -Me 各一个及两个 -OMe。

V 的 $^1\text{H NMR}$ 谱显示三个芳香质子, 其中一个孤立芳氢 $\delta 7.68$ (1H, s), 因处于较低场, 提示为 α -H; 另两个芳氢 $\delta 7.66$ (1H, d, $J=8$ Hz) 和 7.45 (1H, d, $J=8$ Hz) 组成 AB 型, 为相互耦合的邻位质子, 其中 $\delta 7.45$ 的信号与 $\delta 2.35$ 的 β -甲基因具有相同的 W_{12} (2.1 Hz), 提示两者存在丙烯型偶合⁽¹⁾, 这样 V 必然存在以下部分结构。



在 V 的二乙酰化衍生物 V² 的 $^1\text{H NMR}$ 谱中, 可观察到有一个 $\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Me}$ 为 $\delta 2.47$; 原 β -甲基为 $\delta 2.33$, 对照文献⁽²⁾数据, 可推定为 1-OAc 和 2-Me, 即 R 为 OH。此外, 3-H 和 4-H 均比未乙酰化时向低场分别位移 0.14 和 0.39 ppm, 这进一步证明 3-H 的间位和 4-H 的对位有一个 -OH⁽³⁾。V 的质谱中有 m/z 为 181, 135, 153, 107 裂解碎片峰, 这些峰值符合具有上述部分结构的羟基葱醌的质谱裂解规律^(4,5)。这样, V 中五个取代基的分布如图 1:

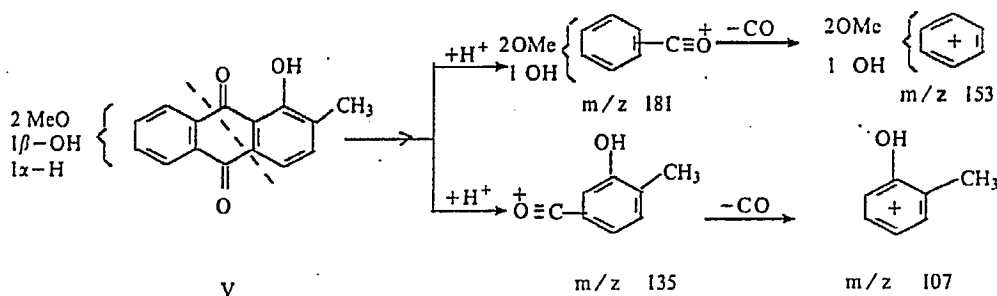


Fig 1. Characteristic fragmentation pattern of MS of V

图 1 中 V 的左边苯核上应有两个 -OMe, 一个 β -OH, 一个 α -H, 由此可形成下列 A, B, C, D 四种可能组合:

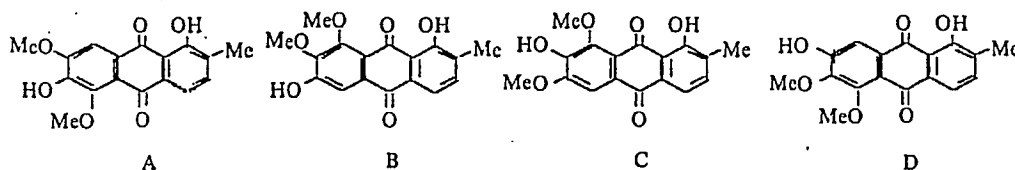


Fig 2. Four possible structures of V

将 V 用 $\text{SnCl}_2-\text{HCl}(\text{conc.})$ 还原得产物 V³, V 中未缩合的一个 >C=O 被还原成 $-\text{CH}_2-$ 。把 V 和 V³ 在 $^1\text{H NMR}$ 谱中的三个芳香质子的 δ 值进行比较 (见表 1)。

Tab 1.

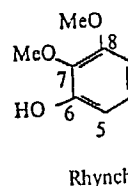
Compd.
V
V ³
$\Delta\delta$

由表 1 可表明 V 中的两个 -OH 除。

利用 NMR 个 -OMe (β -OH 处 (s, $\delta 4.1$))

根据以 10-葱醌, 参考文献

Tab 2. Preliminary



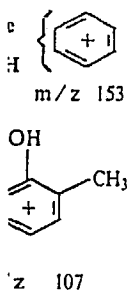
* Value

熔点用
-3000 型
用 Finnig
AM-40
层析和薄
实验
一. 提取
毛线
500 ml 系
5% Na₂
沉淀烘干

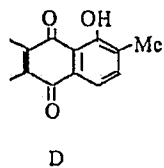
失。此处在 $\delta 4.1$ 一个甲基, 按其 δ 可见, V 的蒽醌

); 因处于较低 $d, J=8\text{ Hz}$ 组 甲基因具有相同 下部分结构。

·Me 为 $\delta 2.47$; IR 为 OH。此 一步证明 3-H 153, 107 裂解 这样, V 中五个



此可形成下列



=O 被还原成 1)。

Tab 1. The ^1H NMR data of 3, 4, 5 -H of rhynchotechol (V) and V³ (δ ppm)

Compd.	3-H	4-H	5-H
V	7.45 (J=8 Hz)	7.66 (J=8 Hz)	7.68
V ³	7.30 (J=8 Hz)	6.75 (J=8 Hz)	6.49
$\Delta\delta$	0.15	0.91	1.19

由表 1 可见 V³ 的 4-H 和 5-H 分别比 V 的相应质子向高场位移 0.91 和 1.19ppm, 表明 V 中的非缔合 $\text{C}=\text{O}$ 的两个位均无取代基⁽⁶⁾, 即孤立的 $\alpha\text{-H}$ 应处于 C-5 位, 余下的两个 -OMe 和一个 $\beta\text{-OH}$ 只能在 6, 7 和 8 位上, 据此, A 和 D 两个结构可予排除。

利用 NOE 技术, 照射 $\beta\text{-OH}$ (s, $\delta 6.45$), 发现 5-H (s, $\delta 7.68$) 增益 3.4%, 一个 -OMe (s, $\delta 4.1$) 增益 3.3%, 这表明 $\beta\text{-OH}$ 介于 5-H 和该 -OMe 之间, 即 $\beta\text{-OH}$ 处于 6-位; -OMe 处于 7-位。照射 $\delta 3.98$ 的 -OMe, 则 7-OMe (s, $\delta 4.1$) 增益 2.6%, 这表明 $\delta 3.98$ 的 -OMe 处于 8 位。

根据以上光谱数据初步推定 V 为 1,6-二羟基-2-甲基-7,8-二甲氧基-9,10-蒽醌, 即具有 B 结构。

参照文献^(7~9), V 中各个碳的 ^{13}C NMR 谱数据初步归属如表 2 所示:

Tab 2. Preliminary assignment of ^{13}C NMR signals of rhynchotechol (V) (δ ppm)

C	Chemical shifts δ		C	Chemical shifts δ	
	1	2		3	4
1	159.92	7	134.10	13	118.31
2	146.79	8	155.55	14*	130.54
3	136.12	9	187.35	C ₂ -Me	15.82
4	117.80	10	180.85	C ₇ -OMe**	60.69
5	111.21	11*	130.11	C ₈ -OMe**	61.13
6	157.00	12	115.46		

* Values may be interchanged. ** Values may be interchanged.

实验部分

熔点用 Kofler 显微熔点测定仪, 未经校正; IR 谱用 PE 983G 型仪测定; UV 谱用岛津-3000 型仪测定; ^{13}C NMR 谱用 JEOL FX-90 型仪和 Varian FT-80A 型仪测定, MS 用 Finnigan Mat-4510 型 GC-MS 联用仪及 MAT711 型仪测定; ^1H NMR 谱用 Bruker AM-400 型仪及 Varian EM-360 L 型仪测定, 实验所用溶剂均为分析纯和化学纯。柱层析和薄层层析所用 silica gel 为青岛海洋化工厂生产的 silica gel H (粒度 $10\sim 40\mu$)。

实验用生药于 1987 年夏季于云南省河口地区采集其根茎阴干后制成粗粉。

一. 提取分离

毛线柱苣苔粗粉 7 kg, 用 95% EtOH 34 L 渗漉, 减压浓缩渗漉液得 173g 浸膏, 用 H_2O 500 ml 和 CHCl_3 500 ml 进行多次分配, 所得的 CHCl_3 提取液分别依次用 5% NaHCO_3 , 5% Na_2CO_3 , 5% NaOH 萃取, 5% Na_2CO_3 提取部分用 20% HCl 酸化至 pH 3, 抽滤, 沉淀烘干, 得黄色粉末 12 g, 萃取后的 CHCl_3 液保存。

取 6 g 上述所得黄色粉末, 用 EtOAc 多次热溶, 不溶残渣用冰 HOAc 反复重结晶得黄色针状晶体 III 606 mg。EtOAc 溶液浓缩得黄色粉末 4.6 g, 进行 silica gel 柱层析 [3.3 × 60 cm, silica gel 60 g), 用 pet. ether (60 ~ 90 °C) — EtOAc (9 : 2) 洗脱, 收集 130 份, 每份 15 ml。7 ~ 48 份合并浓缩, 经 silica gel 小柱 [1.3 × 40 cm, silica gel 12 g, Et₂O — pentane (4 : 6) 洗脱] 精制, 得橙色针晶 IV 50 mg。53 ~ 130 份合并浓缩, silica gel 小柱 [1.3 × 40 cm, silica gel 11 g, EtOAc — pentane (23 : 77) 洗脱] 精制得橙色针晶 V 52 mg (EtOH)。

上述碱液提取过的 CHCl₃ 液浓缩得 23 g 浸膏, 取 8 g 进行 silica gel 柱层析 (3.5 × 60 cm, silica gel 120 g), 用 Et₂O — pentane (2 : 3) 洗脱, 收集 77 份, 每份 15 ml, 18 ~ 47 份合并浓缩, Et₂O 多次重结晶得白色针晶 I 66 mg。58 ~ 77 份合并浓缩, 用 HOAc — Et₂O (1 : 1) 重结晶, 得白色片状晶体 II 46 mg。

二. 鉴定

晶 I 白色针状晶体 (Et₂O), mp 137 ~ 138 °C, Liebermann Burchard 反应呈绿色, 与已知的 β-谷留醇的 IR 谱, 薄层层析均相同, 混合熔点不下降。

晶 II 白色片状晶体 [Et₂O — 冰 HOAc (1 : 1)], mp 213 ~ 215 °C, $[\alpha]_D^{20} + 23.5$ (C 2.64 × 10⁻³ g/ml, l = 1 dm, CHCl₃), Liebermann Burchard 反应呈紫色。根据 mp, IR, MS 等数据鉴定为羽扇豆醇^(10,11)。

晶 III 黄色针晶 (冰 HOAc), mp 272 ~ 274 °C, 根据 mp, UV, IR, MS 和 ¹HNMR 等数据以及与标准品混合熔点不下降, 鉴定为甲基异茜草素 - 1 - 甲醚⁽¹²⁾。

晶 IV 橙色针晶 (EtOH), mp 286 ~ 287 °C, 与 MgAc 的 MeOH 溶液反应为橙色, 根据 mp, UV, IR, MS 和 ¹HNMR 等数据以及与标准品混合熔点不下降, 鉴定为甲基异茜草素⁽¹³⁾。

晶 V 与 Mg(OAc)₂ 的 MeOH 溶液反应呈橙色。UV λ_{max}^{EtOH} nm (log ε): 222 (4.42), 281 (4.51), 413.0 (3.61), 436 (3.82)。MS m/z: 314 (M⁺), 286, 285, 284, 258, 181, 153, 135, 107。IR (KBr) cm⁻¹: 3353.0, 1656.0, 1630.0, 1563.0, 1480.0, 1341.0, 878.0, 806.0。 ¹HNMR (CDCl₃, δ_{ppm}): 2.35 (3H, s, 2-CH₃), 3.98 (3H, s, 8-OCH₃), 4.1 (3H, s, 7-OCH₃), 7.45 (1H, d, J=8 Hz, AB 系统之一, 3-H), 7.66 (1H, d, J=8 Hz, AB 系统之一, 4-H), 7.68 (1H, s, 5-H), 6.45 (1H, s, 6-OH), 13.37 (1H, s, 1-OH), 加 D₂O 后, 前者信号消失, 后者信号稍减弱。¹³CNMR (DMSO-d₆, δ_{ppm}): 187.35, 180.85, 159.92, 157.00, 155.55, 146.79, 136.12, 134.10, 130.54, 130.11, 118.31, 117.80, 115.46, 111.21, 61.13, 60.69, 15.82。

毛线柱苣荬葱醌的硅醚化物 V¹ 取 V 5 mg, 加入 CH₂Cl₂ 0.5 ml, HMDS 0.1 ml, TMCS 0.05 ml 和 Zn 粉 7 mg, 在 80 °C 水浴上回流 2 h, 室温放置过夜, 抽滤, 蒸干滤液, 残渣用 CHCl₃ 重结晶得橙色针状晶体 V¹。MS m/z: 604 (M⁺), 516 (M - Me₂Si), 574 (M - C₂H₆), 513 (M - Me₂Si)。

毛线柱苣荬葱醌的二乙酰化物 V² 将 V 4 mg 用 Ac₂O — C₂H₅N 常法乙酰化得黄色针晶 V² 3 mg, mp 147 ~ 149 °C。MS m/z: 398 (M⁺), 356 (M⁺ - 42), 314 (M⁺ - 2 × 42), 299 (M⁺ - 2 × 42 - 15)。IR (KCl) cm⁻¹: 1760, 1673, 1581, 1477, 51450, 1401, 1077。 ¹HNMR (CDCl₃, δ_{ppm}): 2.33 (3H, s, 2-CH₃), 2.36 (3H, s,

6-OCOCH
7-OCH₃),
8.05 (1H, c
毛线柱苣
及 40% SnC
滤, 沉淀用
MS m/z: 3
1579 和 147
J=8 Hz, 4
—), 2.25
(6H, s, 7
1-OH, D

致谢 云
鉴定生药, 上
位先生惠赠有
本室刘恬和周

1. 北京医学院
2. Inoue K, et
3. Kitahara S
4. Raghav GS
19B: 97.
5. Bowie JH.
compounds
6. Mehendale
isocorythol
J Chem 19
7. Itokawa H
Chem Phar
8. Komura H
9. Toma F,
polyhydr
10. Heilbron
11. Dhar DN
12. 周法兴,
13. Furuya
Phytochemis

反复重结晶得黄
gel 柱层析 [3.3
洗脱, 收集 130
silica gel 12 g,
10 份合并浓缩,
洗脱] 精制得

d 柱层析 (3.5
份, 每份 15 ml,
份合并浓缩, 用

d 反应呈绿色,

215 °C, $[\alpha]_D^{20}$
反应呈紫色。

, IR, MS 和

甲醚⁽¹²⁾。

液反应为橙色,
鉴定为甲基异

: 222 (4.42),

35, 284, 258,

.0, 1480.0,

), 3.98 (3H,

之一, 3-H),

6.45 (1H, s,

信号稍减弱。

.55 146.79,

1.21, 61.13,

MDS 0.1ml,

抽滤, 蒸干滤

(M-Me₂Si),

: 乙酰化得黄

(M⁺-42),

, 1581, 1477,

1.36 (3H, s,

6-OCOCH₃), 2.47 (3H, s, 1-OCOCH₃), 3.93 (3H, s, 8-OCH₃), 3.98 (3H, s, 7-OCH₃), 7.59 (1H, d, J=8 Hz, 3-H, AB 系统组成之一), 7.76 (1H, s, 5-H), 8.05 (1H, d, J=8 Hz, 4-H, AB 系统组成之一)。

毛线柱苜蓿蕙醌的 SnCl₂-浓 HCl 还原产物 V³ 取 V 7.8 mg, 加入冰 HOAc 0.4 ml 及 40% SnCl₂ 的浓 HCl 2 ml, 在 80 °C 水浴上回流 1 h, 冷却后用 H₂O 10 ml 稀释并抽滤, 沉淀用 MeOH-CHCl₃ (1:1) 重结晶, 得浅黄色针晶 V³ 2 mg, mp 202~204 °C。MS m/z: 300, 286, 271, 269, 268, 258, 257, 255, 243。IR (KBr)cm⁻¹: 3516, 1605, 1579 和 1477 (苯环); ¹HNMR (CDCl₃, δ_{ppm}): 6.49 (1H, s, 5-H), 6.75 (1H, d, J=8 Hz, 4-H, AB 系统组成之一), 7.30 (1H, d, J=8 Hz, 3-H, AB 系统组成之一), 2.25 (3H, s, 2-CH₃), 3.47 (2H, s, 非缩合 C=O 还原成的 -CH₂-), 4.00, 4.20 (6H, s, 7, 8-OCH₃), 6.46 (1H, s, 6-OH, D₂O 交换消失), 12.79 (1H, s, 1-OH, D₂O 交换信号稍减弱)。

致谢 云南省泸西县中樞镇何菊芬医师提供民间单方及药材, 中国科学院昆明植物研究所李锡文先生鉴定生药, 上海中医学院附属龙华医院郭佳先生做生药的初步临床观察, 广西中医药研究所文洁和王雪芬两位先生惠赠有关蒽醌标准品, 中国科学院上海药物研究所索国伟先生及本室徐佩娟先生对本实验热情支持, 本室刘恬和周金娥两位先生分别代测核磁共振谱和红外光谱, 免疫室代测紫外光谱。

参考文献

1. 北京医学院等编. 中草药成分化学. 第一版. 北京: 人民卫生出版社. 1980: 226.
2. Inoue K, et al. Anthraquinones in cell suspension cultures of *Morinda citrifolia*. *Phytochemistry* 1981; 20: 1693.
3. Kitanaka S and Takido M. The structures of three new anthraquinones. *Chem Pharm Bull* 1984; 32: 860.
4. Raghav GS, et al. New anthraquinones from the roots of *Ventilago madaraspatana* Gaertn. *Indian J Chem* 1980; 19B: 97.
5. Bowie JH, et al. Electron impact studies. Part XXXIX. Proximity effects in the mass spectra of aromatic carbonyl compounds containing adjacent methoxysubstituents. *J Chem Soc B* 1969; (2): 89.
6. Mehendale AR, et al. Lac pigments: Part VII — Constitution and synthesis of desoxycerythrolaccin and isocerythrolaccin and an NMR spectral method for distinguishing isomeric α-hydroxyanthraquinone derivatives. *Indian J Chem* 1972; (10): 1041.
7. Itokawa H, et al. Studies on a novel anthraquinone and its glycosides isolated from *Rubia cordifolia* and *R. akane*. *Chem Pharm Bull* 1983; 31: 2353.
8. Komura H, et al. New anthraquinones from *Eleutherine americana*. *Ibid* 1983; 31: 4206.
9. Toma F, et al. Carbon-13 NMR spectroscopy of the biological pigments luteoskyrin and rugulosin and some polyhydroxyanthraquinone analogues. *Org Magn Resonance* 1975; 7: 496.
10. Heilbron IM, et al. The unsaturated centre of the triterpene alcohol. *J Chem Soc* 1938; 329.
11. Dhar DN, et al. Chemical examination of the flowers of *Alstonia scholaris*. *Planta Med* 1977; 31: 33.
12. 周法兴, 等. 巴戟天的化学成分研究. *中药通报* 1986; 11: 554.
13. Furuya T and Kojima H. 4-Hydroxydigitolitecin, a new anthraquinone from callus tissue of *Digitalis lanata*. *Phytochemistry* 1971; 10: 1607.

STUDIES ON THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF *RHYNCHOTECHUM VESTITUM* HOOK. F. ET THOMS.

GM Liu, ZN Chen, TR Yao and WG Ding

(Department of Chemistry, Shanghai Second Medical University, Shanghai 200025)

ABSTRACT *Rhynchotechum vestitum* Hook. F. et Thoms. mainly distributed in the southern part of Yunnan Province of China, has been used as a folk remedy for the treatment of hepatitis. No information has been found in the literature about its chemical investigation. In this paper, five compounds isolated from the ethanol extract of the stem and root of the plant are reported. Four of them were identified as β -sitosterol (I), lupeol (II), rubiadin 1-methylether (III) and rubiadin (IV). The fifth, an orange needle crystal ($C_{17}H_{14}O_6$, mp 236.5 ~ 238 °C) is a new anthraquinone compound named rhynchotechol. Its structure has been proved to be 1,6-dihydroxy-7,8-dimethoxy-2-methyl-9,10-anthraquinone by spectral analyses and chemical methods.

The signals of all carbons in ^{13}C NMR of rhynchotechol have been assigned.

Key words *Rhynchotechum vestitum*; Rhynchotechol; Anthraquinone

提要
和 5-Fu
和 289 nm
以上, 实
关键

A-O
嘧啶和癌特
代谢产物为
文采用四阶
药浓度, 并
敏度高, 为

一. 药品与
A-O
其它试剂均
小白鼠
PU 88
10 nm / s,
响应时间:
二. 实验方
(一)
分别测
mg / ml 的
(二)
分别用
条件, 测定
图 1 ~ 3
本文于