

红芪中微量元素与活性成分含量的相关性研究

强正泽, 王 燕, 李成义*, 李 硕, 王明伟

甘肃中医药大学药学院, 兰州 730000

摘要:以甘肃不同产地红芪为研究对象, 研究红芪活性成分与微量元素含量的相关性。采用火焰原子吸收光谱法测定红芪中 12 种微量元素含量, HPLC 法测定红芪中毛蕊异黄酮、芒柄花素的含量, 紫外分光光度计法测定红芪总多糖含量, 并进行相关性及回归分析。结果表明毛蕊异黄酮与 Fe、Mg 含量呈极显著正相关; 芒柄花素与 Fe、Ca、Ni、Mg 含量呈极显著正相关, 与 K 含量呈显著正相关, 而与 Cr、Li、Co 含量呈显著负相关; 多糖与 Zn 含量呈显著负相关, 与 Mg 含量呈极显著负相关。说明红芪中微量元素与活性成分含量之间存在密切相关关系, 具体量化关系需进一步研究。

关键词:红芪; 微量元素; 毛蕊异黄酮; 芒柄花素; 多糖; 相关性

中图分类号: Q932

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2015.10.021

Correlation Analysis between Contents of Active Ingredients and Trace Elements in Hedysari Radix from Gansu Province

QIANG Zheng-ze, WANG Yan, LI Cheng-yi*, LI Shuo, WANG Ming-wei

Department of Pharmacy, Gansu College of Traditional Chinese Medicine, Lanzhou 730000, China

Abstract: This paper analyzed the correlation between contents of active ingredients and trace elements in Hedysari Radix, taking the Hedysari Radix cultivated in different regions of Gansu as the research objects. The content of 12 trace elements in Hedysari Radix were detected using flame atomic absorption spectrometry. The contents of calycosin and formononetin were determined by HPLC. Polysaccharide was determined by UV-Vis method. The correlations between contents of active ingredients and trace elements in Hedysari Radix were analyzed by correlation analysis and regression analysis. The result of correlation analysis showed that calycosin of Hedysari Radix had significant positive correlation with Fe, Mg contents; Formononetin had significant positive correlation with Fe, Ca, Ni, Mg contents and had a strong positive correlation with K content. However, it showed significant negative correlation with Cr, Li, Co contents; Polysaccharide had a negative correlation with Zn content and had significant negative correlation with Mg content. The contents of active ingredients of Hedysari Radix closely related with the trace elements, but the concrete quantitative relationship still need further study.

Key words: Hedysari Radix; trace elements; calycosin; formononetin; polysaccharide; correlation

中药红芪为甘肃特产药材之一, 入药部位为豆科植物多序岩黄芪 *Hedysarum polybotrys* Hand.-Mazz. 的干燥根^[1], 甘肃武都米仓山红芪被引为“米仓红芪”, 蕴藏量丰富, 资源优势待开发。红芪药用历史悠久, 中医临床上用于治疗气虚乏力, 食少便溏, 中气下陷等症。现代药理学研究表明, 红芪中毛蕊异黄酮、芒柄花素、多糖等是红芪的活性成分, 毛蕊异黄酮具有保护内皮细胞^[2]、兴奋雌激素受体^[3]等作用, 芒柄花素具有抑制家兔小肠平滑肌的收

缩^[4,5]、保护缺氧损伤的成骨细胞^[6]及植物雌激素样^[7]等作用, 而红芪多糖具有抑制 HepG-2 细胞增殖、防治 2 型糖尿病胰岛素抵抗及体外抗氧化能力等作用^[8-10], 而学者对中药中微量元素与成分的相关性研究发现, 微量元素含量不仅影响某些中药的药性与药效^[11,12], 而且直接或间接的干预中药中次生代谢产物的合成^[13,14], 同时也影响了某些中药的道地性^[15], 已经成为中药质量控制不可或缺的特征参数^[16], 因此明确红芪中微量元素含量与活性成分含量之间的相关性, 为进一步揭示红芪道地性及药效物质基础提供参考依据。

本研究采用原子吸收光谱法、HPLC、紫外分光

光度计法测定了甘肃不同产地板蓝根中 12 种微量元素和 3 种活性成分的含量,分析了微量元素与活性成分含量之间的相关性,旨在为甘肃红芪资源的综合开发利用提供合理依据。

1 材料与仪器

1.1 样品来源

采集甘肃不同产区的红芪样品 70 份,经甘肃中医药大学李成义教授鉴定,为豆科植物多序岩黄芪 *Hedysarum polybotrys* Hand. Mazz. 的干燥根,经搓条晾晒后冲洗干净晾干,备用。样品来源信息见表 1。

表 1 红芪样品信息
Table 1 Informations of Hedysari Radix samples

编号 No.	产地 Origin	样品 类型 Sample type	编号 No.	产地 Origin	样品 类型 Sample type
h ₁	武都安化镇官沟村	栽培	h ₃₆	宕昌县官亭镇	野生
h ₂	武都安化镇米仓山铺底下村	栽培	h ₃₇	岷县龙王台奈子沟村	野生
h ₃	武都安化镇米仓山李家庙村	栽培	h ₃₈	陇南市武都区--商品	商品
h ₄	武都郭河乡柏树坪郭罗社	栽培	h ₃₉	陇南市武都区--商品	商品
h ₅	武都郭河乡马儿沟村红崖子	栽培	h ₄₀	定西市陇西县首阳镇-商品	商品
h ₆	武都鱼龙乡黑头坪	栽培	h ₄₁	武都区鱼龙镇党家湾村	栽培
h ₇	宕昌县庞家乡庞家村	栽培	h ₄₂	武都区鱼龙镇秋林坪村	栽培
h ₈	宕昌县哈达铺镇上哈童村	栽培	h ₄₃	武都区安化镇李家庙村	栽培
h ₉	宕昌哈达铺镇金木乡金木村	栽培	h ₄₄	武都区甘泉镇龙湾村	栽培
h ₁₀	宕昌县城关镇马鞍山	栽培	h ₄₅	武都区安化镇艾湾村	栽培
h ₁₁	宕昌县将台乡潘家山村	栽培	h ₄₆	武都区龙凤乡瓦舌头村	栽培
h ₁₂	宕昌县车拉乡儿家湾村	栽培	h ₄₇	武都区龙凤乡草沟村	栽培
h ₁₃	宕昌县贾河乡大堡子村	栽培	h ₄₈	武都区郭河乡寺山村	栽培
h ₁₄	宕昌县南阳镇草坡村	栽培	h ₄₉	武都区磨坝藏族乡中腰村	栽培
h ₁₅	宕昌县南阳镇草坡村	栽培	h ₅₀	武都区角弓镇角弓山	栽培
h ₁₆	宕昌县兴化乡常家庄村	栽培	h ₅₁	武都区两水镇马尾巴村	栽培
h ₁₇	宕昌县两河口乡桃坪村	栽培	h ₅₂	宕昌县官亭镇	栽培
h ₁₈	宕昌县官亭镇	栽培	h ₅₃	宕昌县临江铺乡郭家湾村	栽培
h ₁₉	岷县梅川镇大占寺村	栽培	h ₅₄	宕昌县临江铺乡临江铺村	栽培
h ₂₀	陇西县首阳镇渭河村	栽培	h ₅₅	宕昌县南河乡路固村	栽培
h ₂₁	武都安化镇米仓山铺底下村	野生	h ₅₆	宕昌县理川镇	栽培
h ₂₂	武都安化镇米仓山李家庙村	野生	h ₅₇	陇西县首阳镇首阳村	栽培
h ₂₃	武都区马街乡郭能干村	野生	h ₅₈	武都区安化镇李家庙村	野生
h ₂₄	武都区郭河乡柏树坪李家山	野生	h ₅₉	武都区甘泉镇李和村	野生
h ₂₅	武都郭河乡马儿沟村红崖子	野生	h ₆₀	武都区龙凤乡瓦舌头村	野生
h ₂₆	武都区鱼龙乡黑头坪	野生	h ₆₁	武都区郭河乡寺山村	野生
h ₂₇	武都区甘泉乡双沟村	野生	h ₆₂	武都区磨坝藏族乡中腰村	野生
h ₂₈	天水武山	野生	h ₆₃	武都区两水镇马尾巴村	野生
h ₂₉	宕昌县庞家乡庞家村	野生	h ₆₄	武都区石门乡马下村	野生
h ₃₀	宕昌县城关镇马鞍山	野生	h ₆₅	漳县四族乡石门林场	野生
h ₃₁	宕昌县将台乡潘家山村	野生	h ₆₆	漳县马泉乡九眼泉村	野生
h ₃₂	宕昌县车拉乡儿家湾村	野生	h ₆₇	漳县大草滩乡新联村	野生

h ₃₃	宕昌县贾河乡大堡子村	野生	h ₆₈	漳县瘴虎桥乡	野生
h ₃₄	宕昌县兴化乡常家村	野生	h ₆₉	渭源县会川镇梁家坡村	野生
h ₃₅	宕昌县临江铺乡罗黄家村	野生	h ₇₀	武都区角弓镇	商品

1.2 仪器

SOLAAR S-2 型原子吸收光谱仪 (SOLAAR S-2)、SB450300 型电加热板 (湖北英山国营无限电元件厂)、101-2 型电热恒温鼓风干燥箱 (上海跃进医疗器械厂)、BS 224 型分析天平 (北京赛多利斯仪器系统有限公司)。实验所需量瓶等玻璃仪器,使用前均用铬酸洗液浸泡 24 h,后用自来水、去离子水冲洗干净,50 ℃ 烘干备用。Agilent 1200 型高效液相色谱仪 (安捷伦公司)、DAD 检测器 (美国)、OHAUS Corporation DV SERIES 型电子天平 (十万分之一,奥豪斯仪器有限责任公司)、AL 104 型电子天平 (万分之一,梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司)、FW200 型高速万能粉碎机 (北京科伟永兴仪器有限公司)、KQ-250TDB 型超声波清洗器 (昆山市超声仪器有限公司)、HHS-4S 型电热恒温水浴锅 (上海宜昌仪器纱筛厂)、UV-2600 紫外分光光度计 (日本岛津)、220AC 型万用电炉 (北京科伟永兴仪器公司)、可调式电热套 (北京科伟永兴仪器有限公司)、C 型玻璃仪器气流烘干器 (河南省予华仪器有限公司)。

1.3 试剂

标准溶液 (浓度 1000 μg/mL) 均购于国家有色金属及电子材料分析测试中心: Fe GSB 04-1726-20049, 批号: 153029-1; Cu GSB 04-1725-2004, 批号: 153040-1; Ca GSB 04-1720-2004, 批号: 152030-2; Mn GSB 04-1736-2004, 批号: 152021-2; Zn GSB 62025-90 (3001), 批号: 07092978; Mg GSB 04-1726-2004, 批号: 152033-2; Cd GSB 04-1721-2004, 批号: 153008-2; Cr GSB 04-1722-2004, 批号: 153001-1; Co GSB 04-1723-2004 (a), 批号: 153111; Na GSB 04-1738-2004, 批号: 152034-3; Li GSB 04-17-2004, 批号: 153002-1; Ni GSB 04-1740-2004, 批号: 153034-1;

K GSB 04-1733-2004, 批号: 153004-1; 高氯酸、浓硝酸均为分析纯; 毛蕊异黄酮对照品 (购于成都曼思特生物科技有限公司, 批号: MUST-13030602, 纯度为 99 %); 芒柄花素对照品 (购于成都曼思特生物科技有限公司, 批号: MUST-13050801, 纯度为 99 %); D-无水葡萄糖 (购于成都曼思特生物科技有限公司, 批号: MUST-12122601, 纯度 ≥ 98 %); 苯酚 (天津市凯通化学试剂有限公司, 批号: 20091008)、浓硫酸 (成都科龙化工试剂厂, 批号: 2014031901); 无水乙醇 (天津富宇精细化学试剂厂, 批号: 20131116)、乙醚、丙酮、甲醇 (天津市津东天正精细化学试剂厂, 分析纯); 乙腈 (天津市光复精细化工研究所, 色谱纯); 磷酸 (天津市凯信化学工业有限公司, 优级纯); 水 (娃哈哈纯净水)。

2 实验方法

2.1 微量元素含量测定

2.1.1 样品处理

将 70 份不同产地的红芪样品分别用自来水冲洗干净泥土, 后用蒸馏水清洗后于 60 ℃ 的恒温干燥箱烘至恒重, 用研钵研细。每份样品平行二次, 精密称取 1.0000 g 粉末于 100 mL 烧杯中, 准确加入浓硝酸与高氯酸 (4:1, v/v) 液 20 mL, 放置 24 h 后于电加热板上加热消化处理, 使其保持微沸状态, 至溶液呈无色透明状, 停止加热, 冷却后用 1% 的硝酸定容于 50 mL 容量瓶中, 备用。空白溶液同样操作。

2.1.2 元素测定条件

钙、钾、锌、锰、钴、锂、铬、镁、铜、铁、钠、镍元素含量测定方法均采用空气-乙炔火焰原子吸收光谱法, 各元素测定条件见表 2。

表 2 元素测定条件

Table 2 Determination conditions of trace elements

元素 Elements	背景校正 Background correction	灯电流 Lamp current (mA)	波长 Wavelength (nm)	通带 Slit width (nm)	火焰种类 Flame types	燃气流量 Gas flow (L/min)
Ca	无	5	422.7	0.5	Air-C ₂ H ₂	1.4
K	无	4	766.5	0.5	Air-C ₂ H ₂	1.2
Zn	四线氘灯	5	213.9	0.2	Air-C ₂ H ₂	1.2

Mn	四线氘灯	5	279.5	0.2	Air-C ₂ H ₂	1
Co	四线氘灯	6	240.7	0.2	Air-C ₂ H ₂	1
Li	无	4	670.8	0.5	Air-C ₂ H ₂	0.9
Cr	无	5	357.9	0.5	Air-C ₂ H ₂	1.4
Mg	四线氘灯	4	285.2	0.5	Air-C ₂ H ₂	1.1
Cu	四线氘灯	4	324.8	0.5	Air-C ₂ H ₂	1.1
Fe	四线氘灯	8	248.3	0.2	Air-C ₂ H ₂	0.9
Na	无	5	589.0	0.2	Air-C ₂ H ₂	1.1
Ni	四线氘灯	8	232.0	0.2	Air-C ₂ H ₂	0.9

2.1.3 样品测定

将制备的红芪样品液按 2.1.2 项下条件进样,记录各元素的吸光度值,带入标准曲线计算含量。其中钙、钠、钾、镁元素按质量浓度范围分别稀释不同倍数。

2.2 活性成分含量测定

红芪中毛蕊异黄酮、芒柄花素含量测定方法依据文献^[17,18],红芪多糖含量测定方法参考文献^[19]。

2.3 数据处理

以 70 份红芪样品中 12 种微量元素的含量及 3 种活性成分含量为数据,组建数据矩阵,采用 SPSS 13.0 软件对数据进行 PERSON 相关性分析和逐步

回归分析。

3 实验结果

3.1 方法学考察

3.1.1 标准曲线的绘制

分别取钙、钾、锌、锰、钴、锂、铬、镁、铜、铁、钠、镍的标准储备液 2.5 mL 用去离子水定容至 50 mL 容量瓶中,后分别按表 3 所示浓度逐级稀释,按 2.2 项下条件由低到高进样,记录各金属元素的标准曲线,回归方程、相关系数见表 3。在配制镁元素的溶液时,加入 5 mL 氯化锶(50 mg/mL)溶液,以消除其它元素的干扰。

表 3 各元素标准液浓度回归方程及相关系数

Table 3 Regression equation of standard solution concentration and correlation coefficient

元素 Elements	标准液浓度 Concentration of standard solution/ $\mu\text{g/mL}$	回归方程 Regression equations	相关系数 Correlation coefficients
Ca	0,1,2,3,4,5	$Y = 0.03640x + 0.0068$	0.9968
K	0,0.2,1,1.2	$Y = 0.19086x - 0.0090$	0.9962
Zn	0,0.5,1,1.5,2,2.5	$Y = 0.29255x + 0.0266$	0.9909
Mn	0,1,2,3,4,5	$Y = 0.08792x + 0.0131$	0.9962
Co	0,1,2,3,4,5	$Y = 0.05930x + 0.0013$	0.9996
Li	0,0.5,1,2,2.5,3	$Y = 0.22167x + 0.0036$	0.9991
Cr	0,0.5,1,2,2.5,3	$Y = 0.02205x - 0.0012$	0.9996
Mg	0,0.1,0.2,0.4	$Y = 1.00612x + 0.0166$	0.9921
Cu	0,1,2,3,4,5	$Y = 0.08235x + 0.0020$	1.0000
Fe	0,0.5,1,2,2.5,3	$Y = 0.05805x + 0.0006$	0.9999
Na	0,0.2,0.4,1	$Y = 0.29697x - 0.0096$	0.9956
Ni	0,0.5,1,2,2.5,3	$Y = 0.06226x - 0.0044$	0.9993

3.1.2 精密度试验

分别配制 3,4,1.5,2,2,3,2,0.9,5,2,2,5 $\mu\text{g/mL}$ 的钙、钾、锌、锰、钴、锂、铬、镁、铜、铁、钠、镍的

标准溶液,按 2.1.2 项下条件测定其吸光度值,重复进样 6 次,结果各元素吸光度 RSD 值分别为 1.2%、1.5%、1.2%、0.8%、1.4%、1.1%、0.9%、1.6%、

0.4%、1.8%、1.3%、0.7%、0.5%,表明此实验仪器精密度良好。

3.1.3 重复性试验

取武都安化镇米仓山李家庙村红芪栽培样品,平行6份,按2.1.1项下方法制备供试品溶液,测定样品中钙、钾、锌、锰、镉、钴、锂、铬、镁、铜、铁、钠元素的含量,结果各元素吸光度RSD值分别为1.2%、0.6%、1.1%、0.9%、1.5%、1.9%、1.3%、2.4%、1.3%、1.7%、2.6%、1.2%,表明实验方法重复性良好。

3.1.4 稳定性试验

取武都安化镇米仓山李家庙村红芪栽培样品,

按2.1.1项下方法制备供试品溶液,在室温避光条件下,分别于0、8、16、24 h时进样,钙、钾、锌、锰、镉、钴、锂、铬、镁、铜、铁、钠元素吸光度的RSD值分别为1.9%、2.4%、1.1%、1.8%、1.5%、1.9%、0.5%、1.4%、2.2%、2.5%、1.6%、2.3%,表明供试品溶液在室温避光条件下24 h稳定,符合实验要求。

3.1.5 加样回收试验

精密称取武都安化镇米仓山李家庙村红芪栽培样品,平行6份,分别加入一定浓度的12种微量元素标准溶液,按2.1.2条件测定各元素含量,结果见表4。

表4 加样回收实验结果($n=6$)

Table 4 Results of average recovery test ($n=6$)

元素 Element	含量 Content ($\mu\text{g/g}$)	加入量 Add quantity ($\mu\text{g/g}$)	实测总量 Detected quantity ($\mu\text{g/g}$)	平均回收率 Average recovery (%)	RSD (%)
Cu	1.8272	2.0000	3.8566	101.4700	1.9000
Fe	0.2608	0.2000	0.4508	94.9890	2.5000
Ca	3.2889	3.0000	6.3211	101.0719	1.4000
K	17.5297	17.0000	34.4801	99.7080	1.2400
Zn	3.5494	3.0000	6.4812	97.7275	0.6000
Ni	0.2258	0.2000	0.4300	102.0781	1.6000
Na	23.0594	20.0000	42.8811	99.1084	1.8000
Mg	92.2963	90.0000	180.7840	98.3197	1.1200
Mn	0.8683	0.5000	1.4015	106.6430	1.1400
Cr	0.0654	0.0500	0.1095	88.2275	2.1200
Li	0.3567	0.3000	0.6500	97.7603	0.5000
Co	0.0670	0.0500	0.1192	104.3676	1.4500

3.2 含量测定

不同产地红芪样品中12种微量元素含量见表5,由表5可以看出红芪中Mg、Na、K、Zn、Ca、Fe元素含量相对于其他元素较为丰富,不同产地红芪中各元素含量高低不同,野生红芪、栽培红芪、商品红芪微量元素含量也存在差异性,各元素含量平均含量高低顺序为Mg > Na > K > Zn > Ca > Fe > Mn > Li > Cu > Co > Ni > Cr;不同产地红芪样品中三种活性成分含量见表6,分析表6可得,70份不同产地、野生、栽培、商品红芪中毛蕊异黄酮、芒柄花素、多糖的含量各不相同,其中毛蕊异黄酮的平均含量为21.9732 $\mu\text{g/g}$,芒柄花素平均值为214.0117 $\mu\text{g/g}$,红芪多糖平均值为12.0412%。

3.3 相关性分析

相关性分析结果见表7。结果表明,毛蕊异黄酮与Fe、Mg元素含量之间存在极显著正相关关系,相关系数分别为0.463、0.477;芒柄花素与Fe、Ca、Ni、Mg元素含量之间存在极显著正相关关系,相关系数分别为0.314、0.330、0.323、0.331,与K元素含量之间存在显著正相关关系,相关系数为0.303,而与Cr、Li、Co元素含量之间存在显著负相关关系,相关系数分别为-0.251、-0.292、-0.301;多糖与Zn元素含量之间存在显著负相关关系,相关系数为-0.239,与Mg元素含量之间存在极显著负相关关系,相关系数为-0.445。同时相关性结果还显示,红芪中活性成分含量之间也存在相关性,具体表现为毛蕊异黄酮与芒柄花素含量之间存在极显著正相关

关系,相关系数为0.769,毛蕊异黄酮与多糖含量之间存在极显著负相关关系,相关系数为-0.358,而芒柄花素与多糖之间存在不显著的负相关关系,系数为-0.193。

3.4 回归分析

逐步回归分析结果:毛蕊异黄酮(Y_1)、芒柄花素(Y_2)、多糖(Y_3)与Mg(X_1),Fe(X_2),Zn(X_3)元素具有以下线性关系。

$$Y_1 = -167.541 + 1.909 X_1 + 9.115 X_2, P = 0.001 < 0.01$$

$$Y_2 = -1045.583 + 12.725 X_1 + 58.328 X_2, P =$$

$$0.04 < 0.05$$

$$Y_3 = 67.053 - 0.543 X_1 - 1.312 X_3, P = 0.000 < 0.001$$

从三个方程可以看出,三个方程均具有统计学意义。其中Mg元素对毛蕊异黄酮的决定系数为1.909,Fe元素对毛蕊异黄酮的决定系数为9.115;其中Mg元素对芒柄花素的决定系数为12.725,Fe元素对芒柄花素的决定系数为58.328;其中Mg元素对多糖的决定系数为-0.543,Zn元素对多糖的决定系数为-1.312;此结果与相关性分析的结果基本一致。

表5 不同产地红芪微量元素含量($\mu\text{g/g}$)

Table 5 The elemental concentrations of Hedysari Radix from different places ($\mu\text{g/g}$)

No.	Cu	Fe	Ca	k	Zn	Ni	Na	Mg	Mn	Cr	Li	Co
h_1	0.4297 ± 0.0222	2.0625 ± 0.0142	3.2787 ± 0.2583	17.7544 ± 0.2779	6.4820 ± 0.2171	0.2198 ± 0.0011	27.0218 ± 0.3487	95.7470 ± 0.6406	0.9157 ± 0.0124	0.0649 ± 0.0032	0.3635 ± 0.0494	0.0705 ± 0.0017
h_2	0.3099 ± 0.0098	0.9680 ± 0.0676	3.1858 ± 0.2590	18.1000 ± 0.4899	3.2717 ± 0.2967	0.2311 ± 0.0013	22.6661 ± 0.2975	95.0755 ± 0.6163	0.7976 ± 0.0032	0.0657 ± 0.0030	0.3412 ± 0.0460	0.0674 ± 0.0012
h_3	0.2608 ± 0.0725	1.8272 ± 0.1178	3.2889 ± 0.2518	17.5297 ± 0.0200	3.5494 ± 0.3651	0.2258 ± 0.0003	23.0594 ± 0.5629	92.2963 ± 0.2780	0.8683 ± 0.0086	0.0654 ± 0.0021	0.3567 ± 0.0472	0.0670 ± 0.0007
h_4	0.2127 ± 0.0496	1.7111 ± 0.0045	3.1027 ± 0.2438	18.0762 ± 0.0821	3.3113 ± 0.1564	0.2287 ± 0.0024	21.2118 ± 0.3851	92.0608 ± 0.4686	0.9162 ± 0.0104	0.0627 ± 0.0020	0.3583 ± 0.0495	0.0690 ± 0.0015
h_5	0.3026 ± 0.1307	1.6443 ± 0.0132	3.0079 ± 0.2424	18.3065 ± 0.1777	4.1958 ± 0.1138	0.2308 ± 0.0008	20.9753 ± 0.3764	90.3238 ± 0.2841	0.8903 ± 0.0033	0.0637 ± 0.0020	0.3613 ± 0.0478	0.0689 ± 0.0016
h_6	0.2961 ± 0.0882	1.7145 ± 0.0620	3.1232 ± 0.2308	17.3514 ± 0.1721	3.6585 ± 0.0537	0.2142 ± 0.0026	24.1723 ± 0.4426	91.6393 ± 0.1511	0.9105 ± 0.0082	0.0668 ± 0.0021	0.3778 ± 0.0452	0.0704 ± 0.0018
h_7	0.3105 ± 0.1478	2.3130 ± 0.0007	3.2418 ± 0.2253	16.8148 ± 0.0402	3.7735 ± 0.0215	0.2155 ± 0.0008	26.3102 ± 0.3574	95.8426 ± 0.2709	0.9595 ± 0.0062	0.0599 ± 0.0013	0.4054 ± 0.0440	0.0714 ± 0.0010
h_8	0.2842 ± 0.1166	2.2091 ± 0.1300	3.1616 ± 0.2252	17.3065 ± 0.1814	3.8395 ± 0.1735	0.2144 ± 0.0037	23.3740 ± 0.3015	93.8785 ± 0.4222	0.9806 ± 0.0013	0.0665 ± 0.0024	0.3902 ± 0.0391	0.0697 ± 0.0009
h_9	0.2604 ± 0.1301	0.8659 ± 0.0519	3.1570 ± 0.2209	17.2716 ± 0.0802	3.0139 ± 0.0482	0.2252 ± 0.0018	23.5674 ± 0.3710	92.6101 ± 0.4401	0.8347 ± 0.0016	0.0651 ± 0.0017	0.3565 ± 0.0397	0.0689 ± 0.0003
h_{10}	0.3217 ± 0.0164	0.8915 ± 0.1544	2.9978 ± 0.2175	17.6178 ± 0.1391	3.4727 ± 0.0807	0.2241 ± 0.0001	20.7585 ± 0.1461	90.9025 ± 0.4757	0.8248 ± 0.0032	0.0671 ± 0.0016	0.3648 ± 0.0414	0.0686 ± 0.0010
h_{11}	0.2525 ± 0.0336	1.4833 ± 0.1645	3.0367 ± 0.1988	16.7487 ± 0.0419	3.1640 ± 0.0234	0.2291 ± 0.0007	22.9258 ± 0.1534	91.8134 ± 0.2420	0.8403 ± 0.0054	0.0675 ± 0.0023	0.3696 ± 0.0440	0.0710 ± 0.0016
h_{12}	0.2640 ± 0.0927	1.3784 ± 0.0211	3.4116 ± 0.2060	17.7814 ± 0.1175	3.1379 ± 0.0645	0.2230 ± 0.0018	24.1620 ± 0.1758	94.0478 ± 0.4843	0.8403 ± 0.0041	0.0653 ± 0.0013	0.3821 ± 0.0439	0.0683 ± 0.0023
h_{13}	0.3121 ± 0.0064	1.2226 ± 0.0201	3.0691 ± 0.1947	17.5397 ± 0.1108	3.8083 ± 0.0302	0.2255 ± 0.0010	24.0920 ± 0.4068	90.8682 ± 0.1434	0.8545 ± 0.0062	0.0676 ± 0.0019	0.3799 ± 0.0435	0.0697 ± 0.0005
h_{14}	0.2649 ± 0.0343	1.1644 ± 0.0115	3.0891 ± 0.1848	17.7825 ± 0.2009	4.2598 ± 0.1707	0.1972 ± 0.0044	24.9963 ± 0.2885	91.5467 ± 0.3889	0.8687 ± 0.0057	0.0681 ± 0.0021	0.3675 ± 0.0422	0.0693 ± 0.0002
h_{15}	0.2149 ± 0.0103	2.1276 ± 0.2575	3.0302 ± 0.1328	17.3368 ± 0.1931	3.6374 ± 0.1435	0.2115 ± 0.0009	23.4586 ± 0.0407	89.7507 ± 0.1727	0.9492 ± 0.0075	0.0646 ± 0.0018	0.3883 ± 0.0411	0.0692 ± 0.0005
h_{16}	0.1856 ± 0.0062	1.7699 ± 0.0802	3.2273 ± 0.1661	17.2602 ± 0.0188	3.3954 ± 0.0812	0.1966 ± 0.0046	25.0250 ± 0.1447	91.0845 ± 0.0800	0.9260 ± 0.0038	0.0658 ± 0.0016	0.3701 ± 0.0462	0.0693 ± 0.0016
h_{17}	0.2467 ± 0.1187	1.0149 ± 0.1086	3.0040 ± 0.1366	17.7332 ± 0.1070	2.7322 ± 0.0811	0.2245 ± 0.0040	22.9336 ± 0.2818	89.4144 ± 0.1273	0.8153 ± 0.0066	0.0677 ± 0.0012	0.3812 ± 0.0448	0.0693 ± 0.0027
h_{18}	0.3096 ± 0.0020	1.6821 ± 0.0078	3.1831 ± 0.1657	17.2813 ± 0.0697	3.1860 ± 0.0720	0.2135 ± 0.0019	24.1992 ± 0.1880	91.3593 ± 0.1002	0.8493 ± 0.0069	0.0681 ± 0.0017	0.3912 ± 0.0441	0.0690 ± 0.0023

h_{19}	0.2492 ± 0.0344	1.2757 ± 0.1143	2.7701 ± 0.1436	18.1371 ± 0.1553	3.3786 ± 0.0245	0.2242 ± 0.0026	21.9565 ± 0.1278	88.8771 ± 0.1144	0.8795 ± 0.0085	0.0688 ± 0.0015	0.3953 ± 0.0434	0.0683 ± 0.0045
h_{20}	0.3086 ± 0.1631	0.8090 ± 0.0134	2.8351 ± 0.1332	17.9015 ± 0.1314	3.6390 ± 0.1687	0.2324 ± 0.0035	21.5592 ± 0.1559	88.7258 ± 0.0343	0.7866 ± 0.0057	0.0661 ± 0.0014	0.3694 ± 0.0421	0.0693 ± 0.0003
h_{21}	0.3848 ± 0.0217	1.4177 ± 0.1149	3.0464 ± 0.1422	18.7535 ± 0.2380	3.6022 ± 0.0778	0.2292 ± 0.0053	21.6266 ± 0.1472	99.2635 ± 0.1404	0.8870 ± 0.0049	0.0687 ± 0.0008	0.4029 ± 0.0462	0.0694 ± 0.0030
h_{22}	0.3959 ± 0.0914	1.1047 ± 0.0065	3.0836 ± 0.1205	18.2864 ± 0.2445	3.2882 ± 0.0313	0.2257 ± 0.0036	23.7140 ± 0.2787	93.8505 ± 0.2415	0.8256 ± 0.0088	0.0680 ± 0.0011	0.3811 ± 0.0419	0.0686 ± 0.0013
h_{23}	0.4037 ± 0.0305	2.5250 ± 0.0308	3.1450 ± 0.1320	17.6458 ± 0.1802	3.8533 ± 0.0493	0.2080 ± 0.0008	23.0939 ± 0.0876	93.0293 ± 0.0599	0.9852 ± 0.0040	0.0680 ± 0.0013	0.4178 ± 0.0420	0.0716 ± 0.0030
h_{24}	0.3513 ± 0.0194	2.6071 ± 0.0235	3.2155 ± 0.1279	17.9942 ± 0.0986	3.8576 ± 0.1643	0.2087 ± 0.0016	23.0002 ± 0.0194	94.3292 ± 0.2127	0.9944 ± 0.0086	0.0678 ± 0.0012	0.4053 ± 0.0391	0.0715 ± 0.0003
h_{25}	0.3259 ± 0.0038	1.4467 ± 0.2310	3.2159 ± 0.1321	17.6005 ± 0.0114	4.0571 ± 0.1152	0.2173 ± 0.0007	24.5700 ± 0.1211	95.0422 ± 0.0901	0.8635 ± 0.0045	0.0689 ± 0.0012	0.3812 ± 0.0359	0.0706 ± 0.0010
h_{26}	0.3643 ± 0.0503	2.1257 ± 0.1710	3.1448 ± 0.1363	18.0879 ± 0.2524	3.8594 ± 0.1896	0.2125 ± 0.0004	23.0582 ± 0.1807	92.7510 ± 0.2165	0.9239 ± 0.0094	0.0684 ± 0.0014	0.4029 ± 0.0325	0.0699 ± 0.0006
h_{27}	0.3325 ± 0.0623	2.7473 ± 0.1165	3.2465 ± 0.0938	18.2269 ± 0.0418	4.4189 ± 0.2561	0.2035 ± 0.0092	24.6340 ± 0.2241	95.8571 ± 0.3366	0.9890 ± 0.0137	0.0677 ± 0.0002	0.4230 ± 0.0421	0.0694 ± 0.0009
h_{28}	0.4615 ± 0.2723	1.9887 ± 0.0712	2.9348 ± 0.0877	16.6959 ± 0.0954	3.5003 ± 0.2262	0.2155 ± 0.0032	22.1861 ± 0.0238	91.1822 ± 0.2163	0.9705 ± 0.0043	0.0682 ± 0.0004	0.4106 ± 0.0378	0.0689 ± 0.0025
h_{29}	0.4673 ± 0.2214	2.1404 ± 0.0248	2.9148 ± 0.0960	17.4530 ± 0.1018	4.5258 ± 0.0318	0.1975 ± 0.0044	23.9049 ± 0.1057	94.1419 ± 0.1600	0.9808 ± 0.0044	0.0674 ± 0.0017	0.4141 ± 0.0355	0.0697 ± 0.0003
h_{30}	0.3137 ± 0.0581	2.1210 ± 0.1562	3.1220 ± 0.0473	17.2358 ± 0.3497	3.1826 ± 0.0884	0.2067 ± 0.0054	23.0676 ± 0.3148	96.5413 ± 0.6010	0.8786 ± 0.0140	0.0681 ± 0.0011	0.4094 ± 0.0384	0.0708 ± 0.0001
h_{31}	0.3558 ± 0.0058	2.0096 ± 0.1343	3.2128 ± 0.0689	16.9284 ± 0.0264	3.0849 ± 0.0725	0.2162 ± 0.0044	26.0850 ± 0.1787	94.3017 ± 0.0690	0.8453 ± 0.0076	0.0680 ± 0.0011	0.4218 ± 0.0417	0.0697 ± 0.0013
h_{32}	0.3525 ± 0.0054	1.7871 ± 0.0276	3.3229 ± 0.0719	17.6016 ± 0.2741	3.5025 ± 0.0690	0.2228 ± 0.0006	23.2650 ± 0.0573	93.9820 ± 0.0891	0.8863 ± 0.0020	0.0683 ± 0.0010	0.4101 ± 0.0310	0.0686 ± 0.0007
h_{33}	0.4908 ± 0.0029	0.9849 ± 0.2276	1.7030 ± 0.0046	12.0008 ± 0.1099	5.3544 ± 0.0216	0.1669 ± 0.0013	33.4008 ± 0.0904	90.9285 ± 0.0716	1.0850 ± 0.0014	0.0769 ± 0.0000	1.1227 ± 0.0006	0.3452 ± 0.0031
h_{34}	0.4413 ± 0.0055	0.9923 ± 0.2347	1.7839 ± 0.0187	11.5244 ± 0.0391	4.2105 ± 0.0140	0.1689 ± 0.0046	33.5233 ± 0.0681	90.5575 ± 0.2069	1.1416 ± 0.0047	0.0764 ± 0.0012	1.1312 ± 0.0003	0.3443 ± 0.0021
h_{35}	0.4253 ± 0.0063	1.5153 ± 0.0157	1.6569 ± 0.0070	11.1430 ± 0.0435	3.0439 ± 0.0433	0.2192 ± 0.0000	32.9331 ± 0.0855	85.5259 ± 0.0485	1.1423 ± 0.0058	0.0763 ± 0.0001	1.1343 ± 0.0014	0.3460 ± 0.0019
h_{36}	0.5610 ± 0.0056	1.7581 ± 0.1720	1.9012 ± 0.0039	11.5052 ± 0.0147	4.9855 ± 0.1336	0.1720 ± 0.0011	34.5582 ± 0.0549	89.3725 ± 0.2299	1.1599 ± 0.0030	0.0761 ± 0.0020	1.1476 ± 0.0033	0.3433 ± 0.0032
h_{37}	0.4653 ± 0.0013	2.1949 ± 0.0343	1.6618 ± 0.0061	11.5165 ± 0.0174	4.7921 ± 0.0875	0.1785 ± 0.0004	35.1476 ± 0.3212	90.5578 ± 0.1862	1.2984 ± 0.0008	0.0770 ± 0.0005	1.2005 ± 0.0014	0.3447 ± 0.0006
h_{38}	0.4700 ± 0.0028	0.8367 ± 0.1164	1.5623 ± 0.0108	12.0795 ± 0.0169	5.0047 ± 0.0397	0.1499 ± 0.0016	29.6319 ± 0.7593	86.4488 ± 0.4306	1.1382 ± 0.0020	0.0745 ± 0.0002	1.1577 ± 0.0079	0.3376 ± 0.0007
h_{39}	0.5619 ± 0.0094	2.1442 ± 0.1299	1.6394 ± 0.0206	12.1708 ± 0.1154	5.1045 ± 0.2075	0.1623 ± 0.0011	32.4186 ± 0.4596	89.0253 ± 0.1963	1.2029 ± 0.0367	0.0782 ± 0.0019	1.1700 ± 0.0125	0.3450 ± 0.0016
h_{40}	0.5165 ± 0.0172	1.2863 ± 0.3982	1.0802 ± 0.0274	12.0816 ± 0.1867	4.3140 ± 0.2482	0.1413 ± 0.0021	30.2705 ± 0.2252	85.6691 ± 0.1418	1.1391 ± 0.0206	0.0771 ± 0.0005	1.1643 ± 0.0003	0.3435 ± 0.0020
h_{41}	0.3748 ± 0.0053	2.0348 ± 0.0442	1.6352 ± 0.0108	11.6113 ± 0.0908	4.6047 ± 0.1745	0.1583 ± 0.0039	34.7628 ± 0.2794	89.3848 ± 0.2722	1.2544 ± 0.0195	0.0835 ± 0.0016	1.1953 ± 0.0065	0.3500 ± 0.0017
h_{42}	0.4020 ± 0.0034	1.3159 ± 0.9082	1.6183 ± 0.0150	11.7512 ± 0.0778	4.5935 ± 0.1924	0.1386 ± 0.0018	34.0605 ± 0.4681	90.5324 ± 0.3568	1.2010 ± 0.0337	0.0811 ± 0.0022	1.1938 ± 0.0088	0.3518 ± 0.0001
h_{43}	0.3690 ± 0.0021	0.8945 ± 0.0458	1.4582 ± 0.0131	12.2826 ± 0.0948	4.3616 ± 0.0601	0.1328 ± 0.0006	30.1512 ± 0.1969	88.4502 ± 0.0654	1.1183 ± 0.0177	0.0806 ± 0.0016	1.1984 ± 0.0079	0.3507 ± 0.0011
h_{44}	0.3927 ± 0.0036	1.2227 ± 0.2143	1.6380 ± 0.0067	13.0311 ± 0.0088	4.4893 ± 0.0546	0.1352 ± 0.0006	29.6492 ± 0.2319	92.6688 ± 0.1632	1.1333 ± 0.0252	0.0842 ± 0.0064	1.2139 ± 0.0010	0.3545 ± 0.0005
h_{45}	0.3348 ± 0.0018	1.1857 ± 0.1499	1.4890 ± 0.0098	12.7863 ± 0.0273	3.4913 ± 0.0005	0.1367 ± 0.0003	31.7116 ± 0.0515	92.6609 ± 0.1218	1.1317 ± 0.0029	0.0827 ± 0.0009	1.1960 ± 0.0007	0.3539 ± 0.0008
h_{46}	0.3481 ± 0.0009	1.8889 ± 0.0109	1.7259 ± 0.0000	11.7441 ± 0.0071	4.0047 ± 0.0309	0.1472 ± 0.0075	30.9614 ± 0.1299	92.2357 ± 0.1343	1.2372 ± 0.0031	0.0823 ± 0.0002	1.1945 ± 0.0022	0.3517 ± 0.0003

h_{47}	0.3599 ± 0.0010	1.3450 ± 0.0947	1.4861 ± 0.0207	12.4968 ± 0.0374	4.0264 ± 0.0089	0.1369 ± 0.0014	31.9584 ± 0.1538	90.5810 ± 0.5878	1.1050 ± 0.0866	0.0807 ± 0.0007	1.2010 ± 0.0034	0.3562 ± 0.0016
h_{48}	0.3690 ± 0.0051	1.6391 ± 0.1565	1.5229 ± 0.0229	12.0308 ± 0.0839	4.6142 ± 0.2583	0.1315 ± 0.0022	35.9038 ± 0.1507	91.1043 ± 0.2088	1.1940 ± 0.0558	0.0831 ± 0.0016	1.1901 ± 0.0025	0.3534 ± 0.0024
h_{49}	0.3820 ± 0.0056	0.8205 ± 0.0964	1.2834 ± 0.0066	12.2147 ± 0.0952	4.0699 ± 0.0079	0.1296 ± 0.0021	28.4039 ± 0.0718	87.5233 ± 0.4420	1.0539 ± 0.0373	0.0820 ± 0.0007	1.1658 ± 0.0024	0.3509 ± 0.0009
h_{50}	0.3911 ± 0.0008	1.6927 ± 0.0073	1.5764 ± 0.0048	11.8459 ± 0.0918	3.6087 ± 0.0738	0.1427 ± 0.0028	34.7316 ± 0.0570	92.1758 ± 0.0943	1.1379 ± 0.0241	0.0859 ± 0.0023	1.1892 ± 0.0056	0.3570 ± 0.0006
h_{51}	0.3479 ± 0.0005	1.7372 ± 0.1717	1.5382 ± 0.0066	11.9864 ± 0.0092	3.6539 ± 0.0124	0.1566 ± 0.0010	29.6649 ± 0.1116	88.7237 ± 0.1940	1.2421 ± 0.0065	0.0854 ± 0.0027	1.1838 ± 0.0004	0.3570 ± 0.0019
h_{52}	0.3390 ± 0.0002	1.6860 ± 0.0159	1.6975 ± 0.0026	11.6353 ± 0.0130	2.9765 ± 0.0108	0.1367 ± 0.0004	31.2528 ± 0.0204	92.4774 ± 0.1093	1.1057 ± 0.0043	0.0840 ± 0.0015	1.1877 ± 0.0021	0.3558 ± 0.0011
h_{53}	0.3461 ± 0.0004	1.4928 ± 0.0347	1.5956 ± 0.0258	11.5106 ± 0.0143	4.9775 ± 0.1553	0.1702 ± 0.0005	35.3790 ± 0.3059	91.0246 ± 0.3845	1.3599 ± 0.0277	0.0829 ± 0.0007	1.1719 ± 0.0026	0.3572 ± 0.0005
h_{54}	0.3652 ± 0.0041	1.1444 ± 0.2196	1.5469 ± 0.0119	11.6738 ± 0.1053	3.8127 ± 0.1576	0.2118 ± 0.0561	30.3154 ± 0.1856	92.3577 ± 0.1978	1.1408 ± 0.0025	0.0801 ± 0.0002	1.1789 ± 0.0023	0.3589 ± 0.0014
h_{55}	0.3852 ± 0.0010	1.5035 ± 0.0638	1.3741 ± 0.0195	12.8863 ± 0.1027	6.1180 ± 0.0508	0.1359 ± 0.0034	28.5743 ± 0.2285	89.5866 ± 0.0033	1.1942 ± 0.0057	0.0827 ± 0.0017	1.1933 ± 0.0019	0.3596 ± 0.0006
h_{56}	0.3473 ± 0.0042	0.5872 ± 0.0117	1.3438 ± 0.0210	11.8085 ± 0.0425	4.6441 ± 0.1254	0.1452 ± 0.0014	30.3087 ± 0.2568	88.4265 ± 0.3828	1.1110 ± 0.0012	0.0799 ± 0.0005	1.1677 ± 0.0017	0.3583 ± 0.0018
h_{57}	0.3708 ± 0.0014	0.9749 ± 0.1201	1.4090 ± 0.0114	12.3725 ± 0.0868	4.8573 ± 0.0121	0.1282 ± 0.0020	29.4816 ± 0.0762	88.5936 ± 0.0753	1.1696 ± 0.0015	0.0792 ± 0.0011	1.1660 ± 0.0027	0.3557 ± 0.0014
h_{58}	0.3592 ± 0.0091	1.0883 ± 0.1099	1.5012 ± 0.0029	12.4782 ± 0.0501	4.0425 ± 0.1154	0.1438 ± 0.0011	34.1187 ± 0.0551	93.3750 ± 0.1082	1.1311 ± 0.0008	0.0827 ± 0.0009	1.1917 ± 0.0002	0.3622 ± 0.0024
h_{59}	0.3402 ± 0.0011	1.6295 ± 0.1122	1.7150 ± 0.0066	11.0170 ± 0.0499	4.1391 ± 0.0361	0.1707 ± 0.0026	37.7360 ± 0.0520	92.7948 ± 0.0163	1.2107 ± 0.0095	0.0817 ± 0.0020	1.1771 ± 0.0012	0.3594 ± 0.0004
h_{60}	0.3641 ± 0.0017	0.8001 ± 0.0135	1.6680 ± 0.0111	12.3361 ± 0.0059	3.8270 ± 0.0291	0.1444 ± 0.0011	33.8045 ± 0.1712	96.0565 ± 0.2329	1.1896 ± 0.0006	0.0813 ± 0.0004	1.1810 ± 0.0006	0.3637 ± 0.0007
h_{61}	0.3567 ± 0.0004	2.3807 ± 0.3473	1.7648 ± 0.0147	11.1548 ± 0.0849	3.4720 ± 0.0164	0.1443 ± 0.0011	37.9522 ± 0.0384	95.7521 ± 0.2843	1.4438 ± 0.0117	0.0874 ± 0.0037	1.2231 ± 0.0043	0.3606 ± 0.0011
h_{62}	0.3470 ± 0.0003	1.3292 ± 0.1968	1.6738 ± 0.0004	11.8083 ± 0.1148	3.2729 ± 0.0103	0.1379 ± 0.0011	33.5111 ± 0.1859	93.5999 ± 0.0399	1.2845 ± 0.0035	0.0820 ± 0.0006	1.1831 ± 0.0004	0.3596 ± 0.0023
h_{63}	0.3930 ± 0.0006	2.1325 ± 0.0314	1.6271 ± 0.0033	11.9479 ± 0.0388	3.8936 ± 0.0247	0.1754 ± 0.0019	34.3605 ± 0.0869	94.0199 ± 0.0868	1.3297 ± 0.0104	0.0857 ± 0.0011	1.2032 ± 0.0049	0.3632 ± 0.0022
h_{64}	0.3594 ± 0.0054	0.9658 ± 0.3073	1.4847 ± 0.0154	11.9504 ± 0.0678	3.1641 ± 0.1111	0.1369 ± 0.0003	30.8482 ± 0.2988	91.2610 ± 0.0372	1.1459 ± 0.0067	0.0807 ± 0.0005	1.1832 ± 0.0029	0.3608 ± 0.0009
h_{65}	0.4118 ± 0.0025	1.4563 ± 0.1929	1.6259 ± 0.0104	11.4983 ± 0.0453	3.6276 ± 0.0284	0.1480 ± 0.0005	34.7312 ± 0.1559	93.6101 ± 0.0865	1.2303 ± 0.0148	0.0811 ± 0.0013	1.1980 ± 0.0039	0.3645 ± 0.0037
h_{66}	0.3457 ± 0.0004	2.5954 ± 0.1028	1.6144 ± 0.0077	11.5637 ± 0.0753	3.8488 ± 0.1854	0.1430 ± 0.0020	33.9545 ± 0.3558	90.4047 ± 0.0750	1.3678 ± 0.0149	0.0841 ± 0.0046	1.2163 ± 0.0041	0.3632 ± 0.0006
h_{67}	0.3310 ± 0.0005	1.8306 ± 0.0575	1.4061 ± 0.0279	12.0388 ± 0.1088	3.4991 ± 0.1832	0.1471 ± 0.0032	30.3819 ± 0.1399	88.1463 ± 0.4954	1.1051 ± 0.0182	0.0813 ± 0.0035	1.1912 ± 0.0145	0.3630 ± 0.0013
h_{68}	0.3392 ± 0.0045	2.5339 ± 0.0563	1.6830 ± 0.0127	12.0793 ± 0.0830	3.5568 ± 0.1533	0.1414 ± 0.0015	33.4030 ± 0.1051	89.3870 ± 0.4389	1.3932 ± 0.0025	0.0814 ± 0.0031	1.2268 ± 0.0029	0.3614 ± 0.0010
h_{69}	0.3641 ± 0.0009	1.9151 ± 0.1318	1.5778 ± 0.0084	11.6179 ± 0.1943	3.9460 ± 0.0405	0.1422 ± 0.0006	34.5703 ± 0.0264	91.3597 ± 0.5455	1.2805 ± 0.0279	0.0791 ± 0.0004	1.2033 ± 0.0015	0.3621 ± 0.0010
h_{70}	0.4375 ± 0.0010	0.7603 ± 0.0515	1.4901 ± 0.0019	12.4011 ± 0.0555	4.4919 ± 0.2439	0.1611 ± 0.0009	32.5266 ± 0.7156	94.0636 ± 0.0808	1.0681 ± 0.0044	0.0816 ± 0.0013	1.1974 ± 0.0030	0.3648 ± 0.0008

表6 不同产地红芪活性成分含量

Table 6 The contents of active ingredients in Hedysari Radix from different places

No.	毛蕊异黄酮 Calycosin ($\mu\text{g/g}$)	芒柄花素 Formononetin ($\mu\text{g/g}$)	多糖 Polysaccharide (%)	No.	毛蕊异黄酮 Calycosin ($\mu\text{g/g}$)	芒柄花素 Formononetin ($\mu\text{g/g}$)	多糖 Polysaccharide (%)
h_1	23.7721 ± 0.4527	262.5570 ± 6.2776	10.9747 ± 0.4826	h_{36}	10.4310 ± 0.2674	161.0037 ± 2.1172	7.2100 ± 0.0666

Ni	-0.398 **	0.140	0.896 **	0.864 **	-0.346 **	1.000									
Na	0.485 **	-0.018	-0.855 **	-0.936 **	0.335 **	-0.801 **	1.000								
Mg	-0.168	0.268 *	0.464 **	0.393 **	-0.166	0.310 **	-0.193	1.000							
Mn	0.444 **	0.180	-0.843 **	-0.895 **	0.338 **	-0.808 **	0.896 **	-0.231	1.000						
Cr	0.409 **	-0.127	-0.929 **	-0.923 **	0.245 *	-0.889 **	0.875 **	-0.255 *	0.870 **	1.000					
Li	0.511 **	-0.166	-0.981 **	-0.985 **	0.338 **	-0.904 **	0.917 **	-0.367 **	0.896 **	0.951 **	1.000				
Co	0.499 **	-0.193	-0.982 **	-0.986 **	0.336 **	-0.897 **	0.916 **	-0.372 **	0.888 **	0.948 **	0.999 **	1.000			
MR	0.124	0.463 **	0.233	0.165	-0.015	0.139	0.009	0.477 **	0.045	-0.074	-0.163	-0.178	1.000		
MB	0.044	0.314 **	0.330 **	0.303 *	-0.069	0.323 **	-0.174	0.331 **	-0.169	-0.251 *	-0.292 *	-0.301 *	0.769 **	1.000	
DT	-0.152	-0.130	-0.021	0.038	-0.239 *	0.128	-0.195	-0.445 **	-0.167	-0.113	-0.067	-0.055	-0.358 **	-0.193	1.000

注: **表示 $P < 0.01$, *表示 $P < 0.05$; MR 代表毛蕊异黄酮, MB 代表芒柄花素, DT 代表多糖。

Note: ** indicated $P < 0.01$, * indicated $P < 0.05$; MR; Calycosin; MB; Formononetin; DT; Polysaccharide.

4 结论与讨论

本文测定了红芪中微量元素与活性成分含量,发现野生红芪与栽培红芪在活性成分与微量元素含量上均有不同程度的差别。微量元素与活性成分的相关性及回归分析结果表明,红芪中微量元素含量与活性成分含量之间存在密切的相关关系。毛蕊异黄酮与 Fe、Mg 元素含量之间存在极显著正相关关系,说明 Fe、Mg 含量的升高可能促进毛蕊异黄酮的累积或合成,Fe 元素为主导元素;芒柄花素与 Fe、Ca、Ni、Mg 元素含量之间极显著正相关关系,与 K 元素含量之间存在显著正相关关系,而与 Cr、Li、Co 元素含量之间存在显著负相关关系,说明 Fe、Ca、Ni、Mg、K 元素含量的升高可能促进芒柄花素的累积或合成,而 Cr、Li、Co 元素含量升高可能抑制芒柄花素的累积与合成,其中 Fe 元素为主导元素;多糖与 Zn 元素含量之间存在显著负相关关系,与 Mg 元素含量之间存在极显著负相关关系,说明 Zn、Mg 元素含量的升高可能抑制多糖的累积与合成。

参考文献

- The Official Committee of Hygiene Department of the People's Republic of China. Pharmacopoeia of the People's Republic of China(中华人民共和国药典,2010年,一部). Beijing:China Medical Science Press,2010. 142.
- Song RX(宋瑞霞),Yu J(余静),Yang LL(杨丽丽),*et al.* Regulation effect of calycosin extracted from *Astragalus membranaceus* of Gansu province on the expressions of ACE/ACE₂ in vascular endothelial cell. *Chin Pharm J*(中国药学杂志),2008,43:594-597.
- Tang JY(唐菁燕),Hu G(胡光),Xu BW(许贝文),*et al.* Calycosin promotes proliferation of endothelial cells via estrogen receptor and ERK1/2 activation. *Pharmacol Clin Chin Mater Med*(中药药理与临床),2009,25(6):14-17.
- Gao Y(高雅),Shao ZW(邵正威),Jia XN(贾晓宁),*et al.* Influences of formononetin on contraction of small intestine smooth muscle of rabbits *in vitro* and its mechanism. *Pharmacol Clin Chin Mater Med*(中药药理与临床),2013,29(2):41-44.
- Jia XN(贾晓宁),Li JD(李家栋),Shao ZW(邵正威),*et al.* Influences of formononetin on contraction of small intestine smooth muscle of rabbits *in vitro*. *Chin J Gerontol*(中国老年学杂志),2014,34:2174-2176.
- Han GQ(韩桂秋),Wang MG(王鸣刚),Chen KM(陈克明),*et al.* Protective effect of formononetin on hypoxic injuries of osteoblasts *in vitro*. *Chin Pharmacol Bull*(中国药理学通报),2011,27:671-677.
- Yu J(于杰),Zhao PW(赵丕文),Niu JZ(牛建昭),*et al.* Research on phytoestrogenic effect of formononetin. *China J Chin Mater Med*(中国中药杂志),2010,35:3060-3064.
- Dong YM(董玉梅),Wang XH(王小虎),Kou W(寇炜),*et al.* DNA damage in HepG-2 cells induced by *Hedysarum polybotys* saccharides and X-ray irradiation. *J Prac Oncol*(实用肿瘤杂志),2012,27:344-349.
- Zheng HS(郑海生),Jin ZS(金智生),Liu K(刘凯),*et al.* The effects of Radix hedysari polysaccharide on insulin sensitivity in T2DM rats with insulin resistance. *Chin Arch Tradit Chin Med*(中华中医药学刊),2010,28:1516-1518.
- Hui HP(惠和平),Feng SL(封士兰),Hu FD(胡芳弟),*et al.* Study on antioxidative activity of polysaccharide from Radix Hedysari *in vitro*. *J Anhui Agric Sci*(安徽农业科学),2010,38:4056-4057.
- Song AH(宋爱华),Ma CR(马翠荣),Wang YS(王英淑). The relationship of traditional Chinese medicine and trace elements. *Studies Trace Elements Health*(微量元素与健康),2010,27(5):69.
- Yang B(杨波),Wang ZG(王振国). Literature study on relationship between cold-heat nature of plant-based Chinese herbs and inorganic elements. *J Nanjing TCM Univ*(南京中医药大学学报),2011,27:109-111.