

综 述 评 论

天然迷迭香抗氧化剂的研究进展*



LIU X Z

刘先章¹, 赵振东¹, 毕良武¹, 黄金龙², 许鹏翔³

- (1. 中国林业科学研究院 林产化学工业研究所, 江苏 南京 210042;
2. 厦门劲美生物科技有限公司, 福建 厦门 361000;
3. 厦门大学 化学系, 福建 厦门 361005)

摘 要: 迷迭香 (*Rosmarinus officinalis* L.) 是唇形科迷迭香属植物, 我国南方地区已有大量种植。迷迭香精油是传统的天然香料。从提取精油后的残渣中提取得到的迷迭香提取物, 具有良好的抗氧化性能, 是一种天然抗氧化剂。本文综述了国内外迷迭香栽培、迷迭香提取物的主要化学成分和生产工艺及其作为抗氧化剂在油脂和食品中的应用等研究。同时展望了迷迭香提取物在其它领域, 特别是在医药等领域中的应用前景。

关键词: 迷迭香; 迷迭香提取物; 抗氧化剂

中图分类号: TQ91; Q949.777.6 文献标识码: A 文章编号: 0253-2417(2004)S0-0132-07

PROGRESS ON RESEARCH OF NATURAL ROSEMARY ANTIOXIDANT

LIU Xian-zhang¹, ZHAO Zhen-dong¹, BI Liang-wu¹, HUANG Jin-long², XU Peng-xiang³

- (1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, Nanjing 210042, China;
2. Xiamen Kimy Biotechnology Co. Ltd., Xiamen 361000, China;
3. Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.), a plant of the family Labiatae, has been planted largely in south region of China. The essential oil of rosemary is a traditional natural perfume. The rosemary extract obtained from the residue after the removal of essential oil is a natural antioxidant that has a good antioxidative activity. Domestic and foreign researches on cultivation of rosemary, main chemical compositions of the extract, manufacture process of rosemary extract, utilization of rosemary extract as antioxidant in fats, oils, and foods were reviewed comprehensively. The prospect of the potential application of rosemary extract in other fields, particularly in the pharmaceutical industry, was discussed.

Key words: rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.); rosemary extract; antioxidant

* 收稿日期: 2003-10-10

基金项目: 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室基金资助项目(无项目号)

作者简介: 刘先章(1939-), 男, 江苏扬州人, 研究员, 主要从事天然产物化学及利用研究。

食品变质的主要原因之一,是其中的油脂被氧化生成过氧化物。为了抑制和防止食品氧化变质,通常需要使用抗氧化剂。常用的抗氧化剂有合成抗氧化剂如维生素 E、2- 或 3- 叔丁基-4- 羟基茴香醚(BHA)、2,6- 二叔丁基对甲酚(BHT)、2- 叔丁基对苯二酚(TBHQ)等,此类抗氧化剂虽然抗氧化性能较好,但有一定的副作用,即使是低活性取代酚,在抗氧化过程中也伴有副作用。因此,人们正全力寻求无毒的抗氧化剂,如来自于大自然的、具有优异的安全性和抗氧化性的天然抗氧化剂。近年来从植物迷迭香(*Rosmarinus officinalis* L.)中提取的新型抗氧化剂就是这样一种公认的天然高效抗氧化剂。自 Rac 等人^[1]于 1955 年研究用迷迭香叶子的提取物作为食品抗氧化添加剂以来,多年来的研究表明,迷迭香抗氧化剂已是工业化生产和应用最广的天然抗氧化剂之一。

迷迭香是唇形科迷迭香属植物,原产地中海地区,系常绿灌木,现在全世界许多地区均有种植。1976 年南京中山植物园从加拿大、1981 年北京植物所从美国引种分别获得成功^[2~3]。它耐旱忌涝,喜欢温暖湿润的气候环境,适宜的生长温度是 15~30℃,在 -5℃ 下持续 5 d 会被冻死,大于 35℃ 则会休眠^[4]。它对土壤的要求不严,适应性广,但以疏松的沙壤土为佳。目前,我国南方正广为栽种,如云南、海南和新疆等地已大面积培植成功。迷迭香一般用扦插法繁殖,其成活率在 90% 以上,试验扦插 600 株成活率为 98%^[2]。迷迭香一次栽种多年采收,我国南方四季均可收割,以 4~8 月的产量最高^[5]。每次采收鲜叶及嫩茎,收割的干枝率为 41%~45%,每亩采收 250~350 kg 为宜。Greaves 等提出根据迷迭香的产量、生长习性、抗病、酚型的抗氧化效能等基因差异,通过控制遗传基因来培育迷迭香^[6],为迷迭香产业化提供了优质高产的原料。

1 迷迭香抗氧化剂产品特性

迷迭香抗氧化剂是从植物中提取的具有抗氧化活性的一系列物质构成的混合物。工业生产的抗氧化剂其外观有多种形式,如粉状和液状。粉状产品是迷迭香提取物经过干燥和粉碎后得到的产品;而液状产品则是迷迭香提取物溶于溶剂中形成的溶液,或者直接由溶剂提取得到的原溶液,具有水分散和油分散型等不同形式。对于不同形态的产品,其质量指标要求也不一样,但一般均是以有效成分的含量来衡量。国外相关迷迭香抗氧化剂的主要质量指标,一般要求水溶性产品的迷迭香酸含量大于 6%,而脂溶性产品的有效成分(酸酚总量)则可分为大于 15%、25% 和 60% 等不同级别。

我国人口众多,市场广阔,据有关资料估计,年需抗氧化剂 0.3~0.4 万 t。每公顷迷迭香叶子产值 3~4.5 万元,净利润 1.5 万元,而每吨抗氧化剂的净利润一般高达 10~20 万元。

2 化学组成

迷迭香抗氧化剂的主要成分是二萜酚类、黄酮类和少量的三萜类化合物。有关迷迭香抗氧化剂化学组成方面的研究报道很多,且以 HPLC-MS 分析方法的研究居多也较为成功。例如,Cuvelier 等^[7]采用 HPLC-MS 的分析方法,对中试或商品来源的 24 种迷迭香和 8 种鼠尾草的抗氧化剂进行了分析。HPLC 的流动相采用两种混合溶剂,溶剂 A 为乙腈/水/乙酸 15/84/0.85;溶剂 B 为甲醇,流速 1 mL/min,梯度洗涤 90 min,溶剂 B 从 0~100%;通过 HPLC 从迷迭香中分离得到 27 种化合物,经 UV 和 MS 结合分析鉴定了其中的 22 个化合物。可分成 3 类:1) 酚酸类:香草酸、咖啡酸、阿魏酸和迷迭香酸;2) 双萜类:鼠尾草酚、迷迭香二醛、鼠尾草酸、鼠尾草酸甲酯、迷迭香酚、表迷迭香酚、表异迷迭香酚、表迷迭香酚甲醚和表异迷迭香酚乙醚;3) 黄酮类:橙皮素、芹菜素、芫花素、4,7-二甲氧基白杨素、蓟黄素、4,5,7,8-四羟基黄酮、高车前苷、6-羟基木犀草素-7-葡萄糖苷等。

由抗氧化实验结果表明,具最高活性的提取物常含有以下 8 种化合物,它们是鼠尾草酚、迷迭香酸、鼠尾草酸、咖啡酸、迷迭香酚、迷迭香二醛、芫花素和蓟黄素。Richheimer 等^[8]对商品迷迭香提取物的脂溶酚类双萜化合物的研究报道中,LC/MS 的流动相为 65/35 的乙腈和带有 0.15% 三氟乙酸(TFA)水的混合物,流速 1 mL/min,紫外检测波长 230 nm。此外,对化合物还进行了 NMR 的分析。研究表

明,鼠尾草酸是存在于迷迭香叶子中的主要酚类双萜化合物,其次是 12-甲氧基鼠尾草酸和鼠尾草酚以及少量迷迭香酚和其它未知化合物,例如黄酮类化合物。研究认为迷迭香酚、7-甲氧基迷迭香酚和 7-甲氧基表迷迭香酚 3 个化合物,在一些样品中均有存在,它们可能是由鼠尾草酚经氧化和环化衍生而成。这类化合物从化学结构上都是酚枞烷的双萜化合物,同时发现在邻二酚的邻位具有特征基团异丙基。Aeschbach 等^[9]研究发现,新鲜采割的迷迭香叶子,几乎不含鼠尾草酚。当迷迭香干燥、储存、提取和水蒸气蒸除迷迭香油后,鼠尾草酸减少而鼠尾草酚增加。在迷迭香工厂,对新鲜采割的叶子分析发现,在空气干燥前后鼠尾草酚由 1% 增加至 2%,由此推测,在迷迭香及其提取物中迷迭香酚、迷迭香二酚和其它酚类双萜是来自于鼠尾草酸的氧化。

我国对迷迭香提取物的研究开展得较晚,常静等^[3]于 1992 年报道了迷迭香的研究工作。他们将 1981 年中科院植物所引种的迷迭香,用正己烷和二氯甲烷对其干叶进行提取,并将此粗产物蒸除挥发性精油后,经硅胶层析柱以石油醚/乙醚进行梯度洗脱。从正己烷萃取物中得到迷迭香酚;从二氯甲烷萃取物中得到鼠尾草酚和黄酮;从乙醇萃取物中得到熊果酸。化合物的分析鉴定用 UV、MS、NMR 进行。他们还对比迷迭香提取物的抗氧化能力进行了比较实验。将迷迭香酚、鼠尾草酚和熊果酸各按 0.02% 的添加量,添加至不饱和脂肪酸中,并与同样添加量的合成抗氧化剂 BHT 用 TBA 法对比测定。结果表明,迷迭香酚的抗氧化能力最强,鼠尾草酚次之;它们的抗氧化效能均优于合成抗氧化剂 BHT,而熊果酸则没有明显的抗氧化能力。

周群芳等^[10]还从迷迭香中分析鉴定了一种新的三萜化合物——香树素二十六烷酸酯。韩宏星等^[11]研究了迷迭香的水溶成分。将迷迭香乙醇提取物的正丁醇提取部分,通过硅胶层析后,经 IR、NMR 和 MS 分析鉴定了迷迭香酸、绿原酸、咖啡酸、阿魏酸和 L-抗坏血酸、橙皮素和异橙皮素 7 种化合物。迷迭香提取物主要化学成分的化学结构式见图 1。

3 提取方法

自 1955 年 Rac 等^[1]从迷迭香叶子中提取抗氧化剂作为食品添加剂以来,研究者们开始不断地对此提取物的组成、性质和制造工艺展开了深入的研究和开发工作^[12~17],还出现了对抗氧化剂中的单一有效成分的研究和专利报道,例如,从迷迭香中提取鼠尾草酸^[9]、迷迭香二酚等^[16~17]。

在生产上,提取迷迭香抗氧化剂的工艺是固-液提取。提取剂可为极性溶剂乙醇等、非极性溶剂正己烷等、极性和非极性的混合溶剂以及碱液或植物油等。

3.1 溶剂萃取法

用迷迭香叶子提取抗氧化剂时,有几种生产工艺。一般先经过预处理,如发酵水解处理,使细胞壁破碎,从而能最大量地释放出活性产物,提高多酚的提取率^[18]。此外还需除去精油,常用的方法是水蒸气蒸馏法,然后用萃取的方法提取抗氧化剂。采用水蒸气蒸馏法往往会有较高的精油残留,不饱和化合物受热或水解,影响产品质量;分子蒸馏法可提浓抗氧化剂的有效活性成分和除去芳香化合物、有色化合物等,但蒸馏载体的存在会影响抗氧化提取物的溶解度;有机溶剂提取法,对抗氧化剂的活性部分缺乏有效的选择性,提取效率低,同时会有少量溶剂残留在抗氧化剂中,而食品工业对溶剂的残留有一定的限制,此法还存在着挥发性化合物可能损失的缺点^[19~21]。董文宾、杨海麟、杨海涛^[22~24]等对迷迭香的溶剂提取方法进行了研究,结果表明,用甲醇和乙醇提取的得率高于其它溶剂的。

3.2 超临界流体萃取(SCFE)法

针对以上缺点可考虑使用 SCFE 法。它是利用液态 CO₂ 作为萃取溶剂,CO₂ 具有好的溶解性能、低的化学反应性、低毒、不燃、价格低廉、能稳定地循环使用,在提取物中不会留下不希望的残留物等许多优点。此法能使抗氧化剂中的精油和溶剂残留得以控制,能避免对产品活性和颜色方面造成的负面影响。SCFE 法提取时,需要寻求和选取适宜的提取条件,工作量较大,为此,研究者们展开了大量的基础研究。例如,Ibanez 等^[21]利用胶束电动色谱法(MEKC),快速地获得提取物分离的条件,实现对

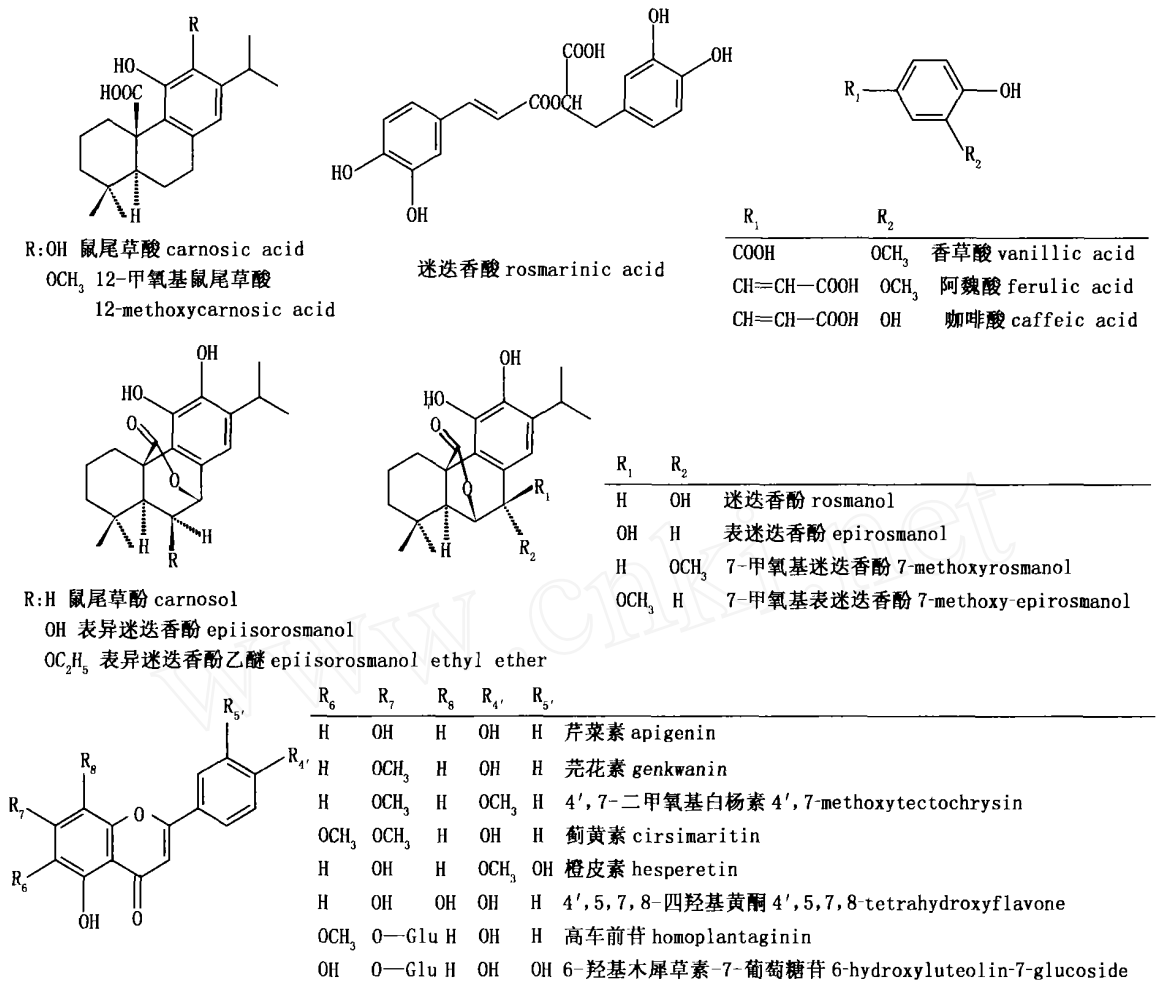


图1 迷迭香提取物主要化学成分的结构

Fig. 1 Structures of main chemical components of rosemary extracts

SCFE 的调节,以得到高质量的提取物。Lopez-Sebastin 等^[25]应用正交试验法,对影响 SCFE 的工艺条件如压力、温度、溶剂残留量和 3 种改性剂乙醇、乙酸、水用量等影响因素的变化进行筛选,得出了最佳工艺条件为 20 MPa、60 下,不需加入改性剂,这样能最大量地脱除迷迭香精油,使之获得较为理想的抗氧化剂产品。王道杰^[26]也做了类似的研究工作,证明最佳提取条件为 30 MPa、35、CO₂ 用量 20 L/h、2 h,并分析了精油中 22 种化学成分。

3.3 过热水萃取法

Basile 等^[27]用过热水对迷迭香进行提取实验。用大于 100 的水进行提取,有机物在过热水中的溶解远大于室温时的水。将一个内装 4 g 新鲜迷迭香叶子的 10 mL 提取器放入恒温槽内保持恒温。它的前面接平衡盘管(1 m ×0.76 mm i. d.),后面与小受器连接,装置材质为不锈钢。提取压力约为 2 MPa,由针型阀控制,脱氧水用泵以 2 mL/min 的流量泵入系统,分别在 125、150 和 175 下进行 30 min。通过实验,认为过热水能从迷迭香中快速提取含氧化合物,提取得率高于水蒸气蒸馏法。此工艺虽需大量水,但不要求水气化,热量大部分能够循环,能耗的成本很有竞争力。它与 CO₂ 的 SCFE 法相比,对植物原料而言,SCFE 法为有效地实现超临界萃取,CO₂ 对原料之比需采用高的质量比;植物原料还需要干燥,不仅增加成本,而且存有挥发性芳香化合物损失的可能性。

3.4 其他方法

迷迭香提取方法的研究虽多,但前述几种方法均为实验室的基础实验方法,生产工艺很少有报道,

一般以专利形式报道居多^[28~32]。例如,日本专利报道,将除去精油的迷迭香叶子,用极性和非极性的混合溶剂提取,提取液经活性炭处理,以脱去叶绿素,过滤的滤液蒸去溶剂后得到固体物,此固体物用乙醇溶解,加入食用油,最好为棕榈油或椰子油,减压蒸去乙醇和加入乳化剂,即可得到油分散型迷迭香抗氧化剂^[28]。美国专利报道,粉碎的迷迭香叶子,用极性溶剂乙醇提取,提取液和 C₆~12 脂肪酸的甘油酯混合,减压蒸去乙醇;加入非极性溶剂己烷稀释此溶液,静置后过滤,滤液经减压蒸去己烷,得到抗氧化剂含量为 2%~7% 的油分散型迷迭香抗氧化剂产品^[9]。Todd^[29]在专利中报道了碱液提取法。此法是先有机溶剂对迷迭香进行提取,活性炭处理后蒸去溶剂;用水蒸气蒸馏除去单萜化合物,然后在提取物中加入丙二醇和 10% KOH 或 NaOH 碱溶液,使 pH 值至 9.1;冷却除去脂层,过滤沉淀物,再用己烷除去芳香化合物和脂类化合物,脱去溶剂得到含水的迷迭香抗氧化剂丙二醇溶液,其抗氧化效果为 BHT 的 1.4 倍,6 个月内稳定。Nguyen 等^[30]的专利,用 SCFE 法提取迷迭香抗氧化剂,设备包括一个提取器和两个分离器。由于它的提取效率和提取速率,随着 CO₂ 的压力增高而增大,因此,在压力低于 35 MPa 时,操作是不经济的,而应在 50~100 MPa 下提取为佳。提取温度高于 110 ℃ 时,由于对提取成分的热影响,会降低抗氧化剂的活性,一般在 90~110 ℃ 可得到最好的提取产率和速率。在第一个分离器收集得到浅绿褐色固体或半固体的抗氧化剂提取物,在第二个分离器收集到绿褐色的芳香精油和水。Kahleyss 等^[31]在其专利中认为,上述 SCFE 法的专利,需要在 50~100 MPa 的高压下操作,需将精油和抗氧化剂分开,因此,设备和操作费用高;他提出在 15~28 MPa 压力、35~65 ℃ 下进行操作,即在低温下提取精油后,残留物用极性或非极性溶剂,在温度为 20~100 ℃ 下提取,然后用活性炭处理;若需要时,再用水于 50~70 ℃ 下处理,除去有色化合物和芳香化合物。金坚敏^[32]的专利,用丙酮等有机溶剂与迷迭香混合,回流提取,浓缩至浸膏,水蒸气蒸馏浸膏得到迷迭香精油和残留物,用乙醇溶解此残留物,经冷冻分离、过滤,得上层清液和沉淀物,并分别用活性炭进行脱色处理。该法将有效成分进行了分组,分别得到两种抗氧化剂,得率约为 10%。上述仅介绍了部分专利的情况,迷迭香抗氧化剂的生产工艺虽然各有不同,但都存在相似之处。

4 主要应用领域

4.1 在油脂及食品工业中的应用

为了延长油脂的储存期和防止其腐败,在动、植物油脂中,均需添加一定量的抗氧化剂。迷迭香抗氧化剂被广泛直接用于油脂中,以防止油脂变质。一般迷迭香抗氧化剂在油脂中的添加量是 0.02%~0.04%。对于油脂中使用迷迭香抗氧化剂的研究报道较多,几乎所有关于迷迭香提取方法的实验,都同时做其抗氧化性能实验,有的还对其中的单一主要成分与合成抗氧化剂做了对比实验^[33~36]。结果表明,迷迭香中鼠尾草酸(CA)的抗氧化性能约为 BHA 和 BHT 的 7 倍,但仅为 TBHQ 的一半。若以迷迭香中甲基鼠尾草酸(MCA)的抗氧化性能参照为 0,则 CA 为 1.0^[8]、鼠尾草酚(CAR)为 0.4、甲氧基迷迭香酚(MR)为 0.52。Chen 等^[33]实验的结果,CA 的抗氧化性能是 CAR 的 1.2 倍。通常研究迷迭香抗氧化性能时,主要研究它们抑制过氧化自由基的链式反应能力,很少考虑对单重态氧的作用。王夺元等^[37]研究表明,在迷迭香中,对单重态氧猝灭作用最强的是 MR,它比 CAR 大 3 倍,比 BHT 大 5 倍。王文中^[38]提出,迷迭香抗氧化剂能清除自由基,猝灭单重态氧,可与风行于市的超氧化物歧化酶(SOD)媲美,而且它克服了 SOD 酶类化学性质不稳定的缺点,能耐 190~240 ℃ 的高温。许多研究者还研究了迷迭香和其它抗氧化剂的协同作用和其中的增强剂。例如 Houlihan 等^[16]研究了迷迭香和 V_E 以及棕榈酸酯的混合物,它作为抗氧化剂的配方,其协同作用比任何一个单一组分的抗氧化效果更好,甚至在有金属和无机物存在时,亦能发挥有效的抗氧化作用。

屠鹏飞等^[39]报道了国外迷迭香抗氧化剂在食品工业中的广泛应用,如鱼类、油炸食品、腊肠、牛肉汉堡包等。杨燕^[40]也介绍了迷迭香抗氧化剂在多种食品中的应用。曾伟等^[41]报道了迷迭香抗氧化剂,在猪油和大豆油中,使用效果高于 BHT 和 V_E,以及在火鸡馅中显示出的抗氧化、护色的明显效果。

此外,迷迭香抗氧化剂在食用色素的颜色上,其抗氧化稳定作用亦十分明显^[42]。

4.2 在医药和其它方面的应用

随着世人对迷迭香抗氧化剂研发工作的不断深入,迷迭香的应用领域正在不断扩大。迷迭香精油作为香料,除在化妆品、香精、空气清新剂等传统产品方面有着悠久的历史外,近年来,迷迭香提取物在日化用品,例如香波、浴液、染发、护肤等配方中也有不少专利报道^[43]。

最近,迷迭香提取物在医药方面正表现出了极大的潜在应用前景。国内外许多研究实验表明,迷迭香提取物具有一定的抗炎、抗溃疡、抗癌和抗艾滋病的作用,可望成为新药源^[44~45]。饶光宇等^[46]观察到迷迭香的双萜酚对小鼠肝损伤有着良好的保护作用,并且毒性很小,很可能成为保肝降酶新药。曹树稳^[47]的研究证明 CAR 和 MR 对乳腺癌细胞的增殖,呈现较强抑制活性,其中 CAR 的抑制活性,具有良好的选择性,可能是一种有希望的乳腺癌增殖的抑制剂。屠鹏飞等^[39]在文章中叙述了国外迷迭香酸在抑制血栓和免疫调节的作用。目前,在药物应用上,德国 Nattermann 公司已将迷迭香酸作为解热、镇痛、抗炎药在市场销售。

5 结 语

5.1 从迷迭香抗氧化剂的大量研究报道中,可以看出迷迭香抗氧化剂既具有抗氧化作用,又具有抗微生物作用,且对人体无害,已成为当代公认的第三代食品抗氧化剂。随着人民生活水平的不断提高,食品工业对于天然迷迭香抗氧化剂的需求将会迅速增长。

5.2 迷迭香提取物除在食品中广为应用外,在日化、医药等其它方面潜在的市场将不断扩大。目前,我国迷迭香抗氧化剂的产量很少,技术落后。为了进一步开拓迷迭香产品的市场,有必要抓紧组织力量,进行这方面的研发工作。

5.3 我国地域辽阔,特别是南方地区气候温和,非常适宜迷迭香的生长。迷迭香对土壤的要求不高,广大的山地适于栽种;加之农村劳动力充足,宜于发展迷迭香的种植和生产。由此可见,广大的农村具有发展迷迭香生产的有利条件,若能发展迷迭香的生产基地,不仅能满足国内的需求,在国际市场上,也会有一定的竞争优势和极其良好的发展前景,同时将会有可观的经济效益。

参考文献:

- [1] RAC M, et al. The properties of rosemary as an antioxidant [J]. Rev Fr Corp Gras, 1955, (2): 796-803.
- [2] 陆翠华. 迷迭香的引种栽培和抗氧化试验[J]. 中国野生植物, 1992, (3): 17-21.
- [3] 常静,等. 我国引种的迷迭香抗氧化成分的分离和抗氧化性能研究[J]. 化学通报, 1992, (3): 30-33.
- [4] 葛云荣. 迷迭香育苗及田间管理[J]. 云南农业, 2001, (8): 12.
- [5] 杜刚,等. 迷迭香栽培及其开发利用[J]. 特种经济动物植物, 2000, (10): 29-30.
- [6] GREAVES J A, et al. Rosemary having highly efficacious antioxidant extracts [P]. WO Patent: 53 206, 2000.
- [7] CULVELIER M E, et al. Antioxidative activity and phenolic composition of pilot-plant and commercial extracts of sage and rosemary [J]. JAOCS, 1996, 73: 645-652.
- [8] RICHHEIMER S L, et al. Antioxidant activity of lipid soluble phenolic diterpenes rosemary [J]. JAOCS, 1996, 73: 507-514.
- [9] AESCHBACH R, et al. Preparation of spice extract antioxidant in oil [P]. US Patent: 5525260, 1996.
- [10] ZHOU Q F, et al. A new triterpene from rosemary (*Rosmarinus officinalis*) [J]. J Chinese Pharmaceutical Science, 2000, (9): 131-133.
- [11] 韩宏星,等. 迷迭香水溶成分研究[J]. 中草药, 2001, 32(10): 877-878.
- [12] WEN KERT E, et al. Chemical artifacts from the family labiatae [J]. J Org Chem, 1965, 20: 2 931-2 934.
- [13] SAITO Y, et al. Studies on the antioxidant properties of spice—II. The antioxiditive effect of some spices [J]. J Jpn Soc Food Nutr, 1976, 29: 404-408.
- [14] 中谷延二. 天然抗酸化物质[J]. 日本薬学会誌, 1987, 62: 170-173.

- [15]BRACCO U, *et al.* Production and use of nature antioxidants [J]. JAOCS, 1981, 58: 686-690.
- [16]HOULIHAN C M, *et al.* Elucidation of the chemical structure of a novel antioxidant, rosmaridiphenol, isolated from rosemary [J]. JAOCS, 1984, 61: 1 036-1 039.
- [17]CHANG S S, *et al.* Isolation of a novel antioxidant rosmaridiphenol from *Rosmarinus officinalis* L. [P]. US Patent 4 638 095, 1987.
- [18]WEINBERG Z G, *et al.* Enhancement of polyphenol recovery from rosemary and sage by enzyme-assisted ensiling [J]. J Agric Food Chem, 1999, 47:2 959-2 962.
- [19]BLANCH G P, *et al.* Preconcentration of volatile components of foods: optimization of the steam distillation solvent extraction at normal pressure [J]. J Chromatogr, 1992, 628: 261-268.
- [20]REVERCHON E, *et al.* Isolation of rosemary oil: comparison between hydrodistillation and supercritical CO₂ extraction [J], Flavour Fragrance J, 1992, 7: 227-230.
- [21]IBANEZ E, *et al.* Combined use of supercritical fluid extraction—Micellar electrokinetic chromatography, and reverse phase high performance liquid chromatography for the analysis of antioxidants from rosemary, (*Rosmarinus officinalis* L.) [J]. J Agric Food Chem, 2000, 48: 4 060-4 065.
- [22]董文宾,等. 迷迭香天然食品抗氧化剂提取工艺研究[J]. 西北轻工业学院学报, 1991, 9(2): 47-51.
- [23]杨海麟,等. 迷迭香抗氧化剂提取方法研究[J]. 天然产物研究与开发, 2002, 14(4): 20-23.
- [24]杨海涛,等. 结晶法从迷迭香中提取抗氧化剂的生产研究[J]. 玉溪师院学报, 2001, 17(增刊): 249-251.
- [25]LOPEZ-SEBASTIAN S, *et al.* Dearomatization of antioxidant rosemary extracts by treatment with supercritical carbon dioxide [J], J Agric Food Chem, 1998, 46: 13-19.
- [26]王道杰,等. 超临界萃取迷迭香工艺及其 GC/MS 分析研究[J]. 香料香精化妆品, 2001, (4): 1-3.
- [27]BASILE A, *et al.* Extraction of rosemary by superheated water[J]. J Agric Food Chem, 1998, 46: 5 205-5 209.
- [28]稻庆四郎,等. 酸化防止剂制造方法[P]. JP Patent:9 667 874, 1996.
- [29]TODD P H, *et al.* Stable alkaline labiatae antioxidant extracts[P]. US Patent: 5 061 403, 1991.
- [30]NGUYEN U, *et al.* Process for extracting antioxidants from labiatae herbs[P]. US Patent: 5 017 397, 1991.
- [31]KAHLEYSS R, *et al.* Process for the production of nature antioxidants[P]. US Patent: 5 433 949, 1995.
- [32]金坚敏. 来自迷迭香的高效天然抗氧化剂和其制造方法[P]. 中国专利:1 076 380, 1995.
- [33]CHEN Q, *et al.* Effect of rosemary extracts and major constituents on lipid oxidation and soybean lipoxygenase activity [J]. JAOCS, 1992, 69: 999-1002.
- [34]KIM S Y, *et al.* Antioxidant activities of selected oriental herb extracts [J]. JAOCS, 1994, 71: 633-640.
- [35]HUDSON T J. Natural antioxidant compositions [P]. US patent: 5 102 659, 1992.
- [36]ZCARON K, *et al.* Process of obtaining natural antioxidants from plants[P]. WO Patent: 49 115, 2000.
- [37]王夺元,等. 单重态氧——VII. 迷迭香中主要抗氧化成分的猝灭作用[J]. 化学学报, 1994, 52(3): 301-305.
- [38]王文中,等. 迷迭香——天然抗氧化剂[J]. 精细与专用化学品, 1999, (21): 20-21.
- [39]屠鹏飞,等. 新型资源植物迷迭香的化学成分及其应用[J]. 天然产物研究与开发, 1998, 10(3): 62-67.
- [40]杨燕. 迷迭香抽提物的性质与应用[J]. 中国食品工业, 1999, (3):38-39.
- [41]曾伟,等. 迷迭香提取物在油脂和肉类制品中的应用[J]. 中国食品添加剂, 2000, (3): 42-46.
- [42]PAUL H. Color-stabilized carotenoid pigment compositions and foods colored therewith [P]. WO Patent: 18 058, 1991.
- [43]WANDA S, *et al.* The synergistic antioxidant effect of rosemary extract and α -tocopherol in sardine oil model system and freezer-crushed fish meat [J]. J Food Process Preserv, 1992, 16: 263-274.
- [44]BANLAS C, *et al.* Effect of primary antioxidants and synergists on the activity of plant extracts in lard [J]. JAOCS, 1992, 69: 520-524.
- [45]李荣贵,等. 迷迭香酸对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、立枯丝合菌的生长有明显抑制作用[J]. 微生物学通报, 2000, 27: 324-325.
- [46]饶光宇,等. 迷迭香二萜酚提取物对几种肝损伤的保护作用[J]. 中草药, 2001, 32(5): 434-436.
- [47]曹树稳,等. 迷迭香提取物的抗乳腺癌活性研究[J]. 营养学报, 2001, 23(3): 225-229.