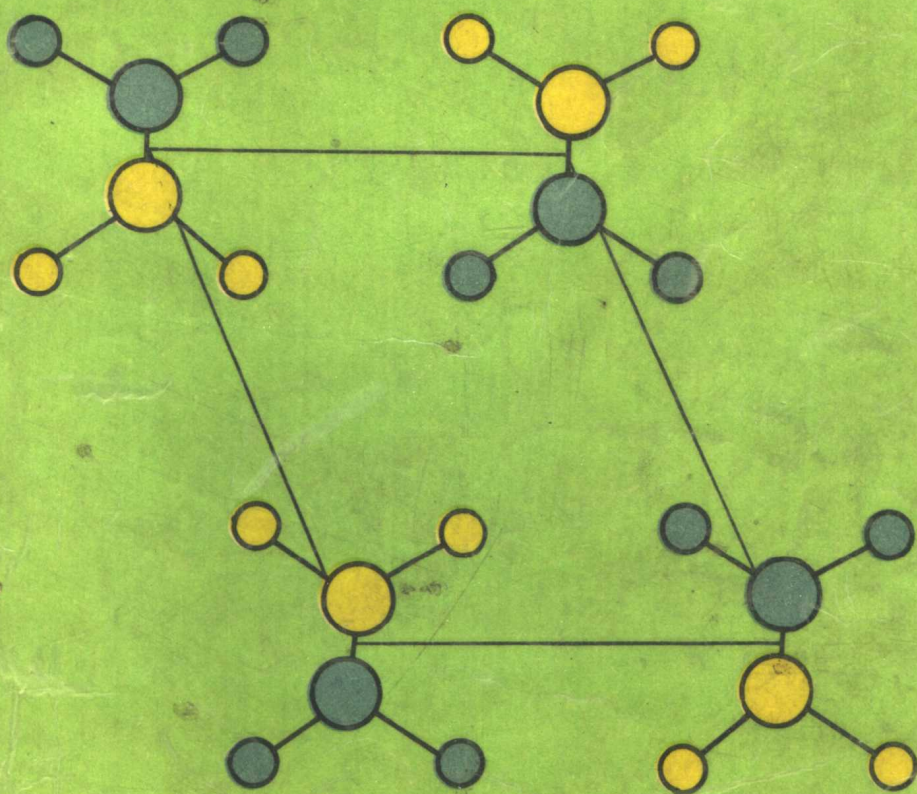


# 油脂化学

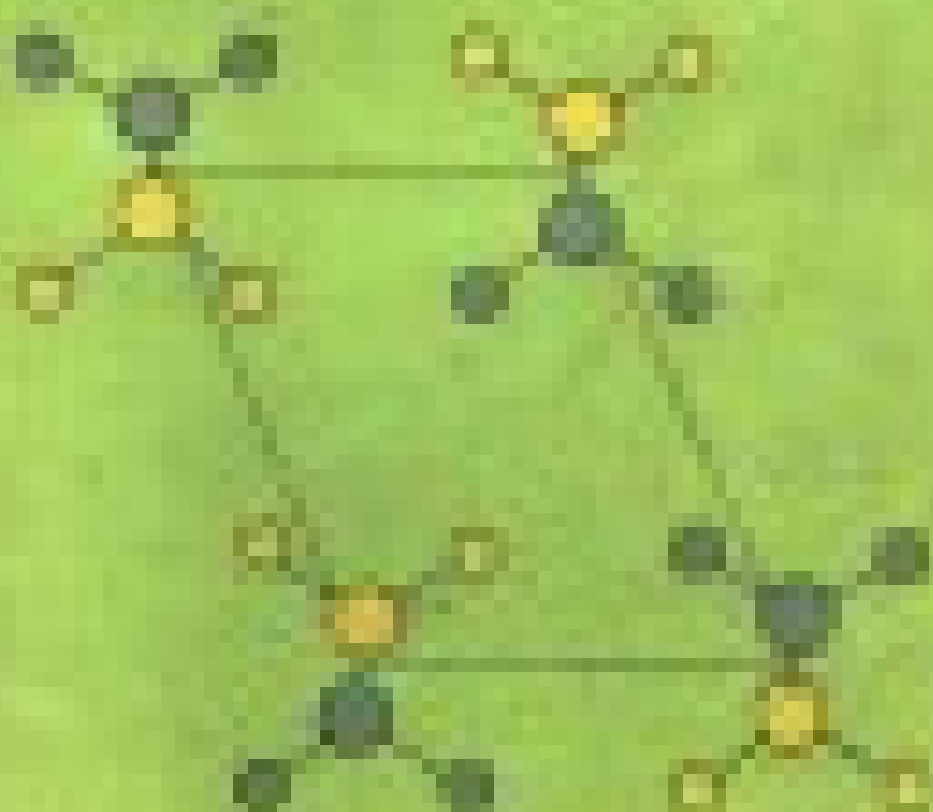
徐学兵等 编著



中国商业出版社

# 油脂化學

—— 脂肪酸 ——



—— 脂肪酸 ——

# 油脂化学

中国商业出版社

(京)新登字 073 号

## 内 容 提 要

本书详细论述了油脂的基本性质、基本理论和基本方法,系统叙述了油脂化学的基础知识并简要穿插论述了油脂化学的近代发展。全书共分十三章,包括油脂的基本组成(脂肪酸、甘油酯、简单脂质、复杂脂质以及其它成份)、基本性质(物理性质和化学性质)、改性理论和实践、氧化与抗氧化、生物合成、代谢和营养、化学合成和应用、油脂分离和分析、油脂工业用途以及油脂分类综述等领域。

本书主要目的是做为油脂工程专业或食品工程专业的专业基础课或选修课教科书,也可做为其它相关学科的选修教材和参考书。本书对油脂、食品、化工、轻工以及基础研究等领域的科技研究人员也有很高的参考价值。

责任编辑:金 贤

责任校对:董声蓉

### 油 脂 化 学

徐学兵 郭良玉 编著  
杨天奎 李桂华

中国商业出版社出版发行  
(北京广安门内大街报国寺1号)

邮政编码:100053

新华书店总店科技发行所经销  
郑州粮食学院印刷厂印刷

\*

787×1092毫米 16开 23.75印张 577千字  
1993年5月第1版 1993年5月第1次印刷  
印数1—3150册 定价:15.86元  
ISBN 7-5044-1611-8/O.22

# 前 言

自 1854 年 M·E·Chevreul 首次系统研究油脂以来，油脂的化学研究经历了一个多世纪的历程，其间无数科学家为之贡献了他们毕生的精力，才使油脂化学形成一门系统的科学。和其它任何一门科学一样，油脂化学的发展经历了曲折和磨难，充满了荆棘和坎坷，仅仅在本世纪五六十年代以后，由于仪器科学及其它实验技术的发展才使油脂的化学研究不断深入，从单纯的脂肪酸化学摆脱出来，形成自身的发展体系。

油脂化学涉及的面很广。近十年来，油脂化学继续向纵深发展，不再是仅仅为油脂加工服务的专业化学基础，而是逐渐和生命科学融合起来，并渗透到化工、农业、机械、生态环境等等各专业中，形成庞大的化学体系。许多新的理论正不断出现，改变了传统理论对油脂的部分结论，油脂化学有关的新期刊和专著也大量涌现，信息量成指数增加，这些都使油脂化学呈现出欣欣向荣的发展局面和广阔前景。

本书是根据郑州粮食学院教材建设规划所编著的一本适用于油脂工程专业、粮油精细化工专业、食品工程专业以及其它相关专业的本科教材。为适应油脂工程专业油脂化学教学大纲的要求并体现油脂化学的近代发展，本书在选材上有所侧重，主要针对与实践结合比较紧密的化学理论，因而无法做到面面俱到，限于篇幅涉及部分也无法完全详细论述。作者在附录中列出了近十几年出版的与油脂化学有关的部分专著，这些著述国内均可查到，读者可借阅学习。

本书共分十三章，涉及油脂的基本性质、基本组成、基础理论、基础分析、基本应用和油脂分类综述等部分。关于章节的设置，作者综合了数年教授油脂化学的体会并汇集了多次期中教学检查学生反馈回来的意见和建议，最后由教研室多次讨论而定，制定过程中还听取了許多同行专家的宝贵意见。为了提高学生的学习兴趣，本书增加了绪论的份量并详细叙述了油脂化学的发展过程。为使学生便于理解和应

用，本书把相近内容纳入同一章节，使之尽量自成体系，便于教师讲解和概括。为使学生了解更多的油脂，本书还详细讲述了二十种重要油脂的化学特征。另外本书在每章之后还提供了详细的参考文献并在书末提供了近十几年出版的重要专著，以引导学生的自学兴趣，提高学生的自学能力。

本书由郑州粮食学院油脂化学教研室集体编著。第1、3、6、11、13章由徐学兵编写，第5、10章由郭良玉编写，第7、9章由杨天奎编写，第2章由李桂华和徐学兵编写，第4章由郭良玉、徐学兵和李桂华编写，第8章由郭良玉、杨天奎和徐学兵编写，第12章由郭良玉、李桂华和徐学兵编写，附录部分由徐学兵和郭良玉编写。徐学兵进行统一组织和整理。全书插图由毕艳兰完成。韩国麒教授、张根旺教授和叶彩文副教授分别审阅了本书的部分章节，过祥鳌教授、朱大沛副教授还对本书的编写提供了许多建设性意见，其它许多同行专家包括武汉粮食工业学院的部分同行朋友也给予大量鼓励和建议，在此一并致谢。段国聪等在书稿整理过程中给予大量帮助，作者亦表示诚挚的感谢。

本书得以出版，还应感谢郑州粮食学院的组织和安排，张根旺、马俊慈、姜延程、王录民等院系领导以及教材科董声蓉老师给予大量督促、鼓励、关怀和支持，在他们的帮助下，作者才鼓起信心按要求完成书稿编写任务。

由于时间紧迫，加之作者经验不足，缺点错误在所难免，敬请专家学者批评指正，作者不胜感激。

作者

一九九二年十二月



# 编写说明

1、为了叙述方便，书中使用了大量的缩写词，这些简写词在一般文献中经常运用，几乎成了油脂化学中的专业用语。大部分缩写词文中都有说明：例如对于脂肪酸及甘三酯的表示法第三章有详细说明；对于磷脂等各组份的表示法第八章有详细说明；对于油脂生物化学中的一些缩写词第九章有详细说明；对于油脂分析中的一些缩写词第十一章有详细说明等等；其它不常见缩写词一般文中均有注释。对于有些简写词如 NMR（核磁共振）、FFA（游离脂肪酸）、IV（碘价）、PCB（多氯联苯）、Me-（甲基-）等部分书中有注明，部分因广为人知，直接进行了使用。下述几个表示法在数据表中经常使用，应予注明：

tr. (或 Tr.): trace 微量或痕量

n. d. (nd, N. D. 或 ND): 未检出 (not detected)

br. (或 Br.): 支链酸 (brached)

2、书中所用单位一般均采用国际制 (SI) 标准单位，部分情况下为叙述方便或保持数据原貌仍采用工程制或英制单位，为换算方便，以下是书中使用较多的几个单位的换算关系：

1 大气压 (atm) = 760 毫米汞柱 (mmHg)

1mmHg = 133.3Pa(帕)

1 公斤/厘米<sup>2</sup>(kg/cm<sup>2</sup>) = 9.807 × 10<sup>4</sup>Pa

1 泊(P) = 10<sup>2</sup> 厘泊(cp)

1cp = 10<sup>-3</sup>PaS(帕·秒)

1 达因(dyn) = 10<sup>-5</sup>牛顿(N)

1kg = 9.807N

1dyn/cm = 10<sup>-3</sup>N/m

1Cal/g°C = 4.1868 × 10<sup>3</sup>J/kg·k

k = 273.15 + °C

°C =  $\frac{5}{9}$  F - 32

1ppm = 10<sup>-6</sup>mg/kg(或 mg/l)

油脂各数理化常数的单位表示法在油脂研究领域具有专用性，故直接使用。

3、书中所有引用数据均经进一步校核，具有一定的代表性。唯其如此，由于油脂的各种研究数据浩如烟海，筛选最佳数据实属不易，为教学需要，所选数据均应符合油脂化学已经比较成熟的理论和结论，但并非说明此数据最合理、此理论最正确，油脂化学在不断发展中，科学没有永恒不变的真理，新的结论可随时推翻旧的理论，这种进步和进展书中也有所反映。

# 目 录

<b>第 1 章：绪论</b> .....	(1)
1、1：油脂和油脂化学.....	(1)
1、2：油脂化学的发展.....	(2)
1、3：油脂化学与人类社会的关系 .....	(11)
1、4：油脂化学的学习方法和要求 .....	(15)
<b>第 2 章：天然脂肪酸</b> .....	(17)
2、1：天然脂肪酸的类型 .....	(17)
2、2：饱和脂肪酸 .....	(18)
2、3：一烯酸 .....	(19)
2、4：二烯酸 .....	(22)
2、5：三烯酸及三烯以上的脂肪酸 .....	(24)
2、6：特殊脂肪酸 .....	(26)
2、7：脂肪酸结构的测定 .....	(29)
<b>第 3 章：天然油脂的甘三酯组成和结构</b> .....	(34)
3、1：甘油酯的立体构型、命名及表示法 .....	(34)
3、2：天然油脂甘油三酰酯组份和结构的复杂性 .....	(37)
3、3：天然油脂的甘油三酰酯中脂肪酸的分布 .....	(38)
3、4：天然油脂甘油三酰酯结构理论 .....	(40)
3、5：油脂甘油三酰酯组成和结构研究的意义 .....	(43)
<b>第 4 章：油脂和脂肪酸的物理性质</b> .....	(45)
4、1：分子结构与同质多晶体 .....	(45)
4、2：熔点 .....	(53)
4、3：密度 .....	(54)
4、4：膨胀特性 .....	(55)
4、5：粘度 .....	(59)
4、6：表面张力和界面张力 .....	(59)
4、7：溶解度 .....	(60)



4、8: 热性质 .....	(61)
4、9: 光谱特性 .....	(66)
4、10: 电学性质 .....	(69)
<b>第5章: 油脂及脂肪酸的化学性质 .....</b>	<b>(71)</b>
5、1: 脂肪酸羧基上的反应 .....	(71)
5、2: 酯化、酯交换、水解、皂化 .....	(75)
5、3: 羧基 $\alpha$ -H 的反应 .....	(79)
5、4: 加成反应 .....	(80)
5、5: 化学试剂氧化 .....	(85)
5、6: 异构化、环化、聚合 .....	(88)
5、7: 羟基的反应 .....	(92)
<b>第6章: 油脂空气氧化与抗氧化 .....</b>	<b>(97)</b>
6、1: 引述—空气氧及其油脂氧化一般过程 .....	(97)
6、2: 油脂空气氧化机理 .....	(100)
6、3: 空气氧化对油脂的影响 .....	(108)
6、4: 油脂抗氧化剂与增效剂 .....	(114)
<b>第7章: 油脂改性 .....</b>	<b>(121)</b>
<b>I: 油脂氢化 .....</b>	<b>(121)</b>
7、1: 氢化机理 .....	(121)
7、2: 选择性 .....	(124)
7、3: 操作条件及底物的作用 .....	(128)
7、4: 催化剂 .....	(129)
<b>II: 油脂分提 .....</b>	<b>(131)</b>
7、5: 分提原理 .....	(131)
7、6: 分提方法 .....	(135)
<b>III: 油脂酯—酯交换 .....</b>	<b>(137)</b>
7、7: 酯—酯交换反应机理 .....	(138)
7、8: 酯—酯交换 .....	(139)
<b>IV: 油脂改性方法的应用 .....</b>	<b>(143)</b>
7、9: 人造奶油基料油 .....	(144)
7、10: 起酥油基料油 .....	(145)
7、11: 代可可脂 .....	(145)
<b>第8章: 油脂中的非甘油三脂肪酸酯成份 .....</b>	<b>(147)</b>
8、1: 概述 .....	(147)

I、简单脂质 .....	(150)
8、2: 烃类 .....	(150)
8、3: 蜡及脂肪醇 .....	(152)
8、4: 甾醇 .....	(154)
8、5: 4-甲基甾醇 .....	(157)
8、6: 三萜醇 .....	(159)
8、7: 色素 .....	(161)
8、8: 脂溶性维生素 .....	(163)
II: 复杂脂质 .....	(166)
8、9: 复杂脂质的分类 .....	(166)
8、10: 磷酸甘油酯 .....	(167)
8、11: 磷脂的组成 .....	(170)
8、12: 磷酸甘油酯的化学性质 .....	(171)
8、13: 磷脂的表面活性作用 .....	(176)
<b>第9章: 脂质代谢及其对人体的作用</b> .....	(180)
I、脂质的合成代谢 .....	(180)
9、1: 脂肪酸的生物合成 .....	(180)
9、2: 甘油三酯的合成 .....	(184)
9、3: 磷脂的合成 .....	(184)
II、脂肪酸的生物氧化 .....	(184)
9、4: $\beta$ -氧化 .....	(184)
9、5: $\beta$ -氧化的生理意义 .....	(188)
9、6: 其它氧化方式 .....	(188)
III、脂质与健康 .....	(189)
9、7: 脂肪的消化和吸收 .....	(189)
9、8: 体内脂质的运输 .....	(190)
9、9: 必需脂肪酸与二十碳酸衍生物 .....	(194)
9、10: 非常见脂肪酸及其酯 .....	(196)
9、11: 胆固醇 .....	(197)
9、12: 脂溶性维生素 .....	(198)
9、13: 油脂与疾病 .....	(200)
<b>第10章: 脂肪酸与甘油酯的合成</b> .....	(202)
10、1: 脂肪酸的实验室合成 .....	(202)
10、2: 脂肪酸的工业合成 .....	(208)
10、3: 甘油酯的合成概论 .....	(210)
10、4: 甘油酯的工业合成 .....	(212)

10、5: 纯甘油酯的合成 .....	(213)
<b>第 11 章: 油脂分离分析 .....</b>	<b>(219)</b>
11、1: 概述 .....	(219)
11、2: 油脂经典分析 .....	(220)
11、3: 气相色谱分析 .....	(225)
11、4: 高效液相色谱分析 .....	(239)
11、5: 薄层色谱分析 .....	(253)
11、6: 甘油酯结构测定 .....	(257)
11、7: 其它分离分析 .....	(259)
11、8: 油脂分离分析重要著述 .....	(260)
<b>第 12 章: 油脂的工业用途 .....</b>	<b>(263)</b>
12、1: 概论 .....	(263)
12、2: 工业脂肪酸及其衍生物 .....	(263)
12、3: 干性油及其制品 .....	(271)
12、4: 润滑剂和增塑剂 .....	(275)
12、5: 食品工业用油 .....	(277)
12、6: 油脂的其它工业用途 .....	(281)
<b>第 13 章: 天然油脂分类综述 .....</b>	<b>(283)</b>
13、1: 天然油脂的分类 .....	(283)
13、2: 单一天然油脂的特性 .....	(284)
13、2、1: 乳脂 .....	(284)
13、2、2: 椰子油 .....	(287)
13、2、3: 可可脂 .....	(289)
13、2、4: 猪油 .....	(291)
13、2、5: 鱼油 .....	(293)
13、2、6: 花生油 .....	(296)
13、2、7: 橄榄油 .....	(298)
13、2、8: 棉籽油 .....	(300)
13、2、9: 芝麻油 .....	(303)
13、2、10: 玉米油 .....	(305)
13、2、11: 向日葵油 .....	(306)
13、2、12: 红花油 .....	(308)
13、2、13: Canola 油 .....	(309)
13、2、14: 棕榈油 .....	(311)
13、2、15: 米糠油 .....	(314)

13、2、16：大豆油 .....	(317)
13、2、17：菜籽油 .....	(320)
13、2、18：桐油 .....	(325)
13、2、19：蓖麻油 .....	(326)
13、2、20：微生物油脂 .....	(327)
附录 1、近期油脂化学著述介绍 .....	(333)
2、几种有历史意义的甘油三酰酯脂肪酸分布学说 .....	(334)
3、部份食品乳化剂的 HLB 值 .....	(337)
4、部分油脂及脂肪酸的所需 HLB 值 .....	(337)
5、部分脂肪酸的理化特征 .....	(338)
6、部分油脂的理化特征 .....	(338)
7、部分工程制单位与公制 (SI) 单位换算表 .....	(339)
8、部分油脂的脂肪酸组成 .....	(340)
9、部分油脂甘三酯的脂肪酸分布 .....	(347)
10、部分油脂化学品的有关性质 .....	(352)

# 第1章 绪论

## 1.1 油脂和油脂化学

油脂、蛋白质、碳水化合物是自然界存在的三大重要物质，是食品的三大主要成分。自然界一切生物过程都是在酶、维生素、荷尔蒙等物质催化和帮助下参与的上述三大物质的代谢、合成和转化过程。蛋白质由一系列氨基酸组成，碳水化合物由一系列单糖组成，油脂则主要是由一系列脂肪酸的甘油酯组成。

油脂是一大类天然有机化合物，它的定义为混脂肪酸甘油三酯的混合物 (the mixtures of mixed triglycerides)。就一般天然油脂而言，其组成中除 95% 为脂肪酸甘油三酯外，还有含量极少而成份非常复杂的非甘油三酯成份，包括磷脂、甾醇、三萜醇、脂肪酸、脂肪烃、色素，脂溶性维生素等等，所以就油脂的涵义而言在不同场合和不同文献中有很大差异。

油脂是食品中不可缺少的重要成份之一，其重要功能之一就是提供热量，油脂中含碳量达 73—76%，高于蛋白质和碳水化合物，单位重量油脂的含热量是蛋白质和碳水化合物的两倍（每克油脂产生热量 9.5 kcal）。除提供热量外，油脂还提供人体无法合成而必须从植物油脂中获得的必需脂肪酸（亚油酸、亚麻酸等）以及供给各种脂溶性维生素（ $V_A$ 、 $V_D$ 、 $V_E$  和  $V_K$ ）。缺乏这些物质，人体产生多种疾病甚至会危及生命。油脂还提供很多食品风味和制做功能。油脂是重要的热媒介质，使之产生油脂风味，如煎炸食品等。塑性脂肪可以提供造型功能，如制做人造奶油、蛋糕或其它食品上的造型图案等等。塑性脂肪制做的起酥油还可使糕点产生酥性，专用油脂给糕点提供很多重要功能。油脂还赋予食品良好的口感和风味，增加消费者食欲。

油脂还有很重要的工业用途。油脂历来被用作润滑油、制做肥皂、照明用油等。但随着科学的进步，由脂肪酸制出的产品日益增多，经济意义越来越重要。例如适合各种不同要求的结构不同的表面活性剂（洗涤剂、乳化剂、破乳剂、润湿剂、印染剂、浮选剂、起泡剂等等）以及涂料、增塑剂和合成的多聚物，对矿冶、石油、机械、航空、汽车、电器、化工、纺织、建筑、药品、食品等工业和人民生活用品各方面，都起了非常重要的作用。这一切都由于天然脂肪酸结构的奥妙，既有非极性长短适当的碳链，又有能起许许多多化学反应的活性基团羧基和长短不等的不饱和链。在石油化学工业未发展前，油脂是长碳链唯一来源。当今世界资源日趋紧张，动植物油脂是具有极大潜力的再生资源，作为不可缺少的食物和工业原料，其重要价值受到高度重视。

油脂又称脂肪，与石油和芳香油有本质不同。室温下呈液态，一般称油，固态一般为脂。油和脂没有本质的区别，只是物理状态不同。液体油通过冷冻可变成固态，固体脂加热又可变成液体，固体脂和液态油的变化是可逆的，室温下的固体脂也不是完全固体而是液体油和

固体脂的混合物。

油脂是天然有机化合物的一类，油脂化学从其发展过程和体系来看则是有机化学的一个分支。油脂化学主要研究油脂及其伴随脂质的结构、组成、性质、生物合成和代谢、营养和风味、分离和分析、应用等等诸方面，其学科涉及油脂风味化学、油脂生物化学、油脂营养化学、油脂生态学、油脂分析、脂质化学等体系。油脂化学的基础学科包括有机化学、分析化学、物理化学、无机化学、化工原理、生物化学等化学化工领域。油脂化学与食品化学、油料化学等学科也具有相关性，对油脂制取、加工、利用具有指导作用。油脂化学与脂质化学研究的内容有所不同，油脂化学的研究重心以甘油三脂肪酸酯为主，而脂质化学则以其它脂质尤其是复杂脂质为主。

油脂化学是一门边缘学科，基本上属于有机化学的范畴，但它又不是基础有机化学的简单重复，而是具有自己的系统性、独立性和实用性。油脂化学成为一门独立的学科有以下几方面的原因：第一，油脂化学有系统的学科基础，充分运用有机化学、分析化学、物理化学等基础化学知识来研究油脂的普遍性和特殊性，从而建立起自己的结构体系、理论体系、研究和分析方法体系等等。例如油脂化学中的结构、命名、同质多晶现象、膨胀性、氢化理论、空气氧化理论、分提理论等等均与普通有机化学中的类似概念和理论大不相同，形成油脂自身的理论特色。这些概念无法用有机化学的知识简单解释，也不是有机化学中类似概念和理论的简单重复；第二，油脂化学虽然与许多重要学科相交叉，但它自成体系，形成油脂化学的系统性和完整性。油脂化学并非一大堆杂乱无章的研究数据和资料的汇集，而是从概念、理论到应用自有独立性。五十年代前对油脂结构的认识十分模糊，油脂化学发展十分缓慢，六十年代，油脂组份和结构的系统研究使油脂化学有了迅速发展，体系才趋于完整；第三，油脂虽然仅是天然有机化合物的一类，但它如此重要，以至于在人类的日常生活和工业发展中无法离开它，而且油脂本身又是一类非常复杂的化合物，不仅结构组成复杂，性质也多变。

油脂性质和油脂生产与应用之间有紧密的联系，要认识油脂必须建立油脂化学的系统知识，从这方面看，油脂化学是指导油脂生产和应用的科学。同时油脂化学也是油脂工程专业的专业基础课，油脂科学的教育和传播也离不开油脂化学的系统知识。

## 1. 2 油脂化学的发展

人类对油脂的认识和利用远远早于化学体系的产生。在古代文明中人类在长期的实践中认识到油脂可以食用、照明、制作肥皂和油漆。我国是四大文明古国之一，有五千年文明史。关于油料种植、油脂利用方面，在《神农本草经》、《王祯农书》、《齐民要术》、《汜定全书》、《物类相感志》、《农政全书》、《桐谱》等早期农学著作中均有大量记载，油脂专业学会正在组织编写的《中国油脂工业史》将有大量记录，此处不多叙述。在其它的文明古国中，埃及公元前 1400 年，即知用橄榄油作润滑剂，移动大石头、建筑材料和润滑车轴等，利用油脂防腐也是埃及人的早期发现，油脂保护木乃伊在历史上起了很大作用。1897 年，C. Friedel 研究公元一世纪埃及墓中物质成份，发现有大量饱和脂肪，经分析认为是牛羊油、棕榈油的产物，而且在墓土中还发现了油脂性化妆品的成份。希腊人很早就知道用油脂肥皂作医疗用或日用洗涤剂，荷马史诗中也有关于油脂用于纺织的记载。油脂用于制作油漆、涂料，在早期文明史

中占有重要地位,如果没有这一应用,很多早期的木制建筑物将无法保存至今,公元12世纪初,一个叫 Theophilus Presbyter 的工匠发明了用油脂制染料,从而使油漆、涂料有了各种各样的颜色。公元11世纪著名数学家 Bhaskara 发现了油、水界面的性质,被希腊水手用于航海之中,油脂被古代文明应用的例子极多,非常有意思的是到目前为止,人类对于油脂的主要利用并没有超出人类祖先所应用的范围。目前油脂除用于食品外,仍大多用于制造涂料、肥皂、医药、润滑剂、燃料等。正因为如此,使油脂化学的发展受到一定的影响。

油脂化学的真正发展始于化学的产生之后,虽然公元五世纪化学一词出现,但直到公元17世纪,化学才开始赢得一门独立科学的地位。十八世纪初,燃素说产生并被接受,1870年,有机化学与无机化学被分开,J. J. Berzelius (1779-1848)第一次在教科书中使用有机化学这一概念(1906)。1789年 A. L. Lavoisier (1743-1794)推翻了燃素说,现代化学开始产生。1858年, F. A. Kekule (1829-1896)证实了碳四价结构并于1861年定义有机化学是研究碳化合物的化学。在十九世纪,“生命力学说”曾对有机化学造成重大影响,经长达数十年的争论被否定后,有机化学才得到迅速发展并很快成为一门系统的科学。

油脂化学是在有机化学成长的过程中产生的,中世纪炼金术士们首先对橄榄油进行了命名 ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{O}_2$ ),这可说是有机史上最早的命名。1779年, C · W · Scheele (1742-1786)在加

热橄榄油和草灰的混合物时发现了甘油。1789年, A · E · Fourcroy 在研究动物油脂时对蜡进行了详细的研究,在 A · F · Fourcroy 建议下, M · Vauquelin 系统研究了动物油中含磷成份的存在,从这时起脂质化学发展很快, A · F · Fourcroy 被认为是脂质化学的奠基人。在前述研究的基础上油脂化学的系统研究始于法国著名油脂化学家 M · E · Chevreul (1876-1889),这位百岁老人从1813年开始研究了油脂皂化制肥皂的原理,并酸化分离制脂肪酸。鉴别了从丁酸到硬脂酸的一系列脂肪酸结构,研究了胆固醇、鲸蜡醇等,阐述了脂肪中脂肪酸与甘油的关系并认为脂肪是有机酸和甘油的化合物并由此提出最小分布学说。这位大科学家还第一次通过冷冻分离将猪油分成两个部分,认为它们是油脂的基本成份,这些系统的研究成果正式出版,书名为“动物脂肪的化学研究 (Recherches Chimiques sur les Corps gras d'origine animale)”。由于 M · E · Chevreul 的杰出贡献,他被认为是油脂化学的真正鼻祖。在此期间,1819年 Poutet 用氧化氮作催化剂使油酸变为反油酸,1828年 Gusserow 根据脂肪酸铅盐的溶解差异区别了油酸和其它不饱和脂肪酸,1854年 M · Berthlot 首次合成了甘油三脂肪酸酯,这些成果奠定了油脂化学的基础,而且直到十九世纪末没有重大突破。

M · E · Chevreul 等人的工作实际上是对当时流行的“生命力学说”的有力批判(生命力学说认为有机物不可分,无法合成),但当时许多化学家对油脂研究成果并没引起足够重视,虽然油脂合成对否定“生命力学说”起了一定作用,但毋庸置疑,油脂化学本来对有机化学应有较大的贡献却因此未起到应有影响,自此以后油脂化学的发展就远远落后于有机化学。

十九世纪下半叶,有机化学基本上渐趋成熟。油脂合成以及脂肪酸衍生物有较多研究,发现一些新的脂肪酸,油脂的生物代谢合成也有所研究,油脂改性开始起步,牛羊油分提后代替部分黄油,产生了人造奶油,氢化和酯-酯交换的概念也相继出现,油脂水解制脂肪酸开始工业化。这些发展在油脂化学史上均没有造成重大突破。由于战争的需要,加之液压榨油和螺旋榨油方法的发展以及溶剂浸出法的出现,油脂不再是自给自足的本土经济,油脂贸易





图 1-1 M. E. Chevreul (1786—1889)

开始发展，油脂质量和掺伪问题就上升为主要矛盾，促使科学家们进行研究。这一阶段出现了许多目前仍在使用的理化指标。油脂掺伪如橄榄油、奶油、猪油掺伪等曾困扰了一代科学家，然而这一阶段油脂分析方法的较大进展，造就了一大批油脂分析人才。

直到 1890 年对油脂的认识仍然十分模糊，主要还是建立在 M·E·Chevreul 的研究基础上。1902 年，F·Guth 在研究油脂合成时，首次提出油脂含义为混脂肪酸甘油三酯的混合物，明确否定了最小分布理论。由于战争期间油脂短缺，德国化学家详细研究了油脂合成并首次实现工业化生产，在这期间由于氢化技术发展，油脂分析方面继续有所前进。油脂的脂肪酸组成已有简单测定法，油脂同质多晶现象、油脂营养等问题的研究有所开展，但直到二十年代末油脂化学的研究仍然没有引起足够的重视，以至 1924 年英国化学工业协会主席 E·F·Armstrong 在题为“被化学界忽略的一章”的就职演说中，认为在当时没有其它化学领域像油脂化学这样只得到如此少的研究。

分析这一阶段油脂化学发展缓慢的原因，从唯物主义历史观去看仍然由社会因素所决定，以下几方面可以说明。首先，油脂与人类密切相关，人类在长期的实践中摸索出了利用油脂的经验。这些一代代传下来的经验足可以解决油脂用于生产食品、肥皂、油漆、涂料及其他产品中出现的问题，而不需要高深的化学知识。因为人类熟悉油脂也才不被化学家们注意和重视。再者油脂在当时并不是价格便宜产量很大的有机原料，生产加工中也不产生大量的副产品，不象煤炭工业产生大量无法利用的煤焦油更引起生产者和科学家的重视。从学术角度去分析，油脂也引不起科学家们的兴趣，相对于蛋白质和碳水化合物，当时的科学家们认为油脂的结构是简单的，不过就是脂肪酸和甘油的化合物，利用当时存在的冷冻分离和真空蒸馏方法无法将单一甘三酯分子分开，给研究带来困难，皂化分解后可产生脂肪酸，而脂肪酸也无法用当时常用的结晶法分离开。加之认为结构简单，没有多少吸引人的性质，引不起科学家的研究兴趣。正是这一点，恰恰说明油脂结构的复杂性。

二十年代后，油脂化学发展较快，仅从文献上去分析就能说明问题：1917 年“化学文献”收入油脂文献 150 篇，到 1932 年达到 800 篇，而到了 1952 年仅部分统计即达 4000 篇，这一阶段出现了许多著名油脂化学家，形成了油脂化学研究的第二个高潮。首先应提到的是英国著名学者 T·P·Hilditch (1886—1965)，这位在 M·E·Chevreul 去世前出生的科学家，从 20 年代开始研究了油脂氢化的机理、空气氧化等，他改进了低温结晶分离法，提出高锰酸钾氧化法测定三饱和酸甘油酯含量。他和他的 80 多位研究生一起详细分离、鉴定、确定了大量脂肪酸的结构，研究了这些脂肪酸的性质，通过改进测定方法分离测定了数百种油脂的甘油酯成份，并于 1927 年提出了“均匀分布”理论。1940 年他出版了重要著作“天然油脂的化学组成 (The Chemical Constitution of Natural Fats)”。由于他的杰出贡献，很多学者都认为油脂化学真正发展始于 1927 年。

从 20 年代到 50 年代这一段，必需脂肪酸和脂溶性维生素研究逐渐深入，分离手段如逆流分布法、纸色谱法、脲包合法等有较大发展，脂肪酸衍生物在原来基础上进一步拓宽，油脂分析手段也不断完善，T·Malkin 等人详细研究了同质多晶现象，A·Grun 等人在甘油酯、磷酯合成方面也有很大进展。G·O·Burr 和 M·M·Burr 发现了必需脂肪酸的功能，H·M·Evan 等人研究了维生素 E 的生理价值，由于油脂贮存稳定性的需要，油脂的空气氧化机理已经引起重视。四十年代前后英国橡胶生产者协会的 E·H·Farmer 等人以及美国明尼苏达