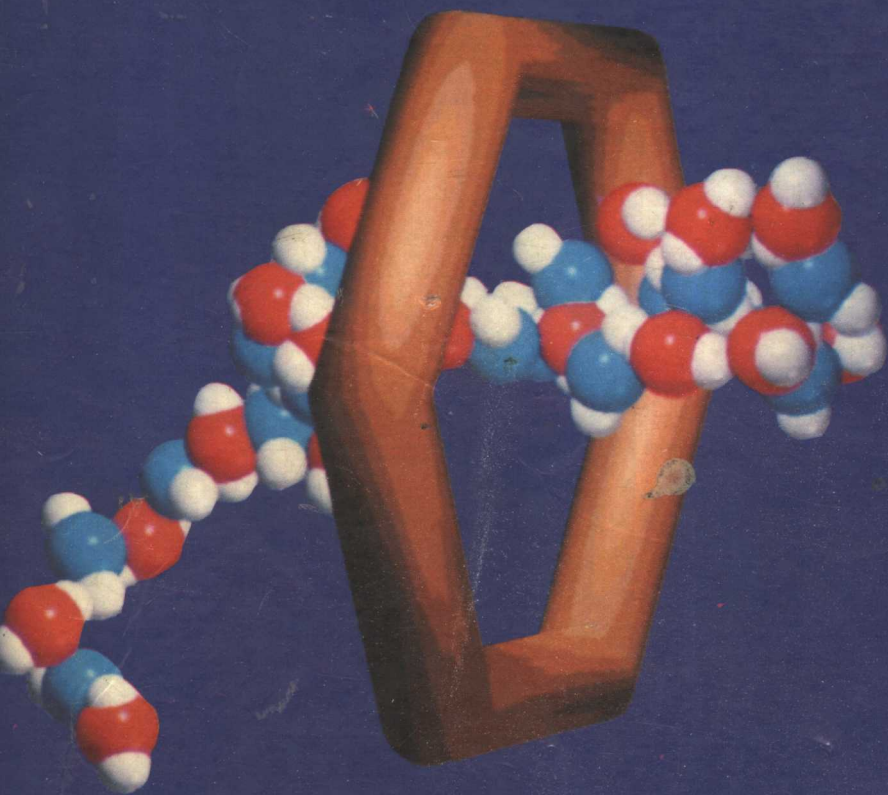


油脂化学

YOUZHI HUAXUE
YOUZHI HUAXUE

● 韩国麒 著

河南科学技术出版社



油脂化学

韩国麒 著

河南科学技术出版社

豫新登字 02 号

油脂化学

韩国麒 著

责任编辑 李玉莲

河南科学技术出版社出版发行

(郑州市农业路 73 号)

河南第一新华印刷厂印刷

850×1168 毫米 32 开本 12.875 印张 288 千字

1995 年 3 月第 1 版 1995 年 3 月第 1 次印刷

印数:1—1730 册

ISBN7-5349-1675-5/T·338

定价:25 元

内 容 提 要

本书以脂肪酸及甘三酯结构为纲,剖析油脂的性质及用途。对油脂的氧化及抗氧化,油脂的改性,油脂的合成及油脂的结构分析等有关“油脂化学”学科的主要内容作了系统而综合的论述。全书除绪论外共分十章及附录。附录一为甘三酯的立体专一分析,另一为维生素E,两者均为研究油脂的主要基础。本书可供大专院校油脂、食品、饲料、轻工、医药、生化、农学等专业师生及油脂科技工作者作参考或提高之用。

序

一个学科的成熟是以一本完整系统的著作作为标志的。韩国麒教授所著《油脂化学》一书,集作者一生的理论与实践,完整和系统地总结了中外油脂科学经典与近代研究成果,为中国的油脂科学与技术走向世界从此奠定了基石。

作者邀我为本书作序。作为他的前硕士研究生(1986年),我帮助他誉校过无数的稿件,而这次作序确实难为了我。正如上述,这一著作是集作者一生的理论与实践。书中有一些内容,我也是在审阅时初次接触。然而做为曾伴随作者熬过多少不眠之夜的前学生与同事,我又深知这本书将为中国油脂科学与技术带来的价值。

在美国学习与工作期间,我运用在韩国麒教授实验室中所学,对我现留美所在实验室的部分传统方法曾作了多次改变与淘汰,最近,我的博士导师、国际著名油脂化学家哈蒙德(Hammond)教授曾评价说:“没想到你是个专家”。因此,我又深感有幸为韩国麒教授所邀为书作序。

韩国麒教授治学严谨和科学求实的精神是国内同行众所周知的。这本著作完整地论述了油脂化学的各个层次,系统地归纳总结了迄今油脂化学的研究成果。最杰出的贡献在于有机地融合了油脂化学理论与油脂(脂质)分析。因此既是一本优秀的教科书与参考书,又是不可多得的工具书。实为中国目前唯一的中文油脂化学与分析工具书。

作者一生贡献于油脂化学学科在中国的建立与普及。为了这一学科的健康发展和成熟,作者在晚年个人生活十分艰难的岁月中写成此书贡献给中国的油脂事业,无愧于一生为人师表。

刘林森于美国爱荷华州立大学食品科学与人类营养系

美国科学研究学会会员(Sigma Xi)

美国农业荣誉学会终身会员

美国油脂化学家学会、美国食品技术协会

及中国粮油学会会员

一九九四年十一月

自序

对油脂作科学研究起始于19世纪,由于油脂组成复杂,缺少分离分析手段,因此进展缓慢。20世纪60年代以后由于酶降解甘油三酯的发现及近代仪器分析的不断创新,对油脂的研究有了划时代的突破。

油脂化学学科为研究油脂的基础,精读油脂化学有助于进一步了解油脂及开拓油脂。但是我国至今还缺少反映近代水平的《油脂化学》专著出版,使油脂科研和生产的进展很受影响。

本人从事油脂化学学科的教学及科研几十年,广泛搜集了国外有关资料,结合国内实际,新撰写了《油脂化学》一书。笔者根据推陈出新的精神,不拘泥于原经典油脂化学的系统,而是从60年代后的进展为主,作了更新的综合论述,资料精选,层次清晰,前后纵横间相互渗透,密切联系。深信读完全书后对油脂化学学科的系统性、复杂性和重要性的认识会有焕然一新之感。

本人撰写此书曾经多次反复修改,历时近十年,终于成册。此书能够完成,我首先要感谢郑州粮食学院前院长顾良基先生给予的鼓励及支持。在撰写过程中,我的学生刘林森、王以群、韩景生、陈文林、叶彩文、李桂华、李开生及同事张聚元、秘际正、郭良玉、徐学兵等给予的关怀与协助一并致以谢意。

特别要提出的是江苏省镇江粮食学校高级检验师吴涵英老师在百忙之中为此书誉稿两次,文字清楚,标点明确,为排印、出版奠

定了良好的基础。在此向她表示最诚挚的谢意。

我从事油脂化学工作历 40 余年,谨以此书迎接 21 世纪及我的 80 周岁的到来。限于水平,有遗误或不当之处,请予指正,不胜感激。

韩国麒

(郑州粮食学院油脂化学教授)

1994 年 11 月于郑州

目 录

绪论	(1)
(一) 油脂化学学科的主要内容	(1)
(二) 本书的具体安排	(10)
第一章 天然油脂中脂肪酸的类型结构与含量	(14)
1.1 概述	(14)
1.2 脂肪酸的命名	(16)
1.3 饱和脂肪酸	(17)
1.4 不饱和脂肪酸	(19)
1.4.1 含一个双键的不饱和脂肪酸(一烯酸)	(19)
1.4.2 含一个以上双键的多不饱和脂肪酸(多烯酸)	(20)
1.4.2.1 概述	(20)
1.4.2.2 二烯酸(亚油酸)、三烯酸(亚麻酸)及其共轭酸(桐酸)	(23)
1.4.2.3 四烯酸、五烯酸及六烯酸	(26)
1.5 取代酸	(27)
1.5.1 甲基取代酸	(28)
1.5.2 环取代酸	(28)
1.5.2.1 三碳环取代酸	(28)
1.5.2.2 五碳环、类环戊烯酸	(29)
1.5.2.3 杂环酸	(30)

1.5.2.4 六碳环酸	(30)
1.5.3 氧化酸(或含氧酸).....	(30)
1.5.3.1 酮基酸	(30)
1.5.3.2 环氧酸	(31)
1.5.3.3 羟基酸	(31)
1.6 含炔键及烯炔键共存的特种不饱和脂肪酸.....	(33)
1.6.1 仅有炔键的炔酸.....	(34)
1.6.2 以一个亚甲基隔离与烯键共存的烯炔酸.....	(34)
1.6.3 与双键轭合存在的烯炔酸.....	(34)
1.6.4 炔键间共轭而与烯键以多个亚甲基隔离 的烯炔酸.....	(34)
第二章 天然油脂中脂肪酸分布及甘三酯组分	(35)
2.1 概述.....	(35)
2.2 甘油酯的命名方法.....	(36)
2.3 天然油脂所含脂肪酸在甘三酯中的分布.....	(41)
2.3.1 概述.....	(41)
2.3.2 植物油脂脂肪酸在甘三酯中的分布.....	(42)
2.3.3 陆地动物油脂脂肪酸在甘三酯中的分布.....	(46)
2.3.4 海产动物油脂脂肪酸在甘三酯中的分布.....	(49)
2.4 天然油脂中甘三酯组分.....	(49)
2.4.1 概述.....	(49)
2.4.2 均匀分布假说.....	(50)
2.4.3 1,2,3-随机分布(全随机分布)假说	(51)
2.4.4 限制随机分布假说.....	(52)
2.4.5 1,3-随机-2-随机分布假说.....	(54)
2.4.6 1-随机-2-随机-3-随机分布假说	(57)

第三章 脂肪酸及油脂的物理性质	(59)
3.1 概述	(59)
3.2 密度、比重、比容与膨胀	(60)
3.3 熔点及凝固点	(62)
3.4 结晶与同质多晶体	(68)
3.5 溶解及溶解度	(71)
3.6 粘度及稠度	(73)
3.7 光学性质	(74)
3.7.1 折光及折光指数	(74)
3.7.2 旋光及比旋光度	(75)
3.7.3 X—射线的衍射光谱	(77)
3.7.4 紫外光吸收光谱	(79)
3.7.5 红外光吸收光谱	(82)
3.8 核磁共振谱	(85)
3.9 质谱	(90)
第四章 脂肪酸及油脂的化学性质	(93)
4.1 概述	(93)
4.2 脂肪酸碳链上的反应	(93)
4.2.1 加成反应	(94)
4.2.1.1 与氢的加成	(94)
4.2.1.2 与卤素的加成	(95)
4.2.1.3 与硫氰的加成	(97)
4.2.1.4 与硫酸的加成	(98)
4.2.1.5 与醋酸汞的加成	(99)
4.2.1.6 互交置换或复分解反应	(99)
4.2.2 氧化反应	(100)

4.2.2.1	化学试剂的氧化	(101)
4.2.2.1.1	成环氧化[101]	
4.2.2.1.2	高锰酸钾及四氧化钨氧化[102]	
4.2.2.1.3	臭氧氧化[104]	
4.2.2.2	空气氧化	(105)
4.2.2.2.1	自动氧化[106]	
4.2.2.2.2	光氧化[110]	
4.2.2.2.3	酶促氧化[112]	
4.2.3	异构化	(114)
4.2.4	聚合反应	(116)
4.2.4.1	热聚合	(116)
4.2.4.2	氧化聚合	(117)
4.3	羧基上的反应	(118)
4.3.1	脂肪酸的酸碱性	(118)
4.3.2	油脂的水解	(119)
4.3.3	脂肪酸及油脂的酯化	(121)
4.3.4	油脂的酯交换	(123)
4.3.5	羧基的其它反应	(125)
4.3.5.1	羧基的氢化	(125)
4.3.5.2	脱羧反应	(125)
4.3.5.3	脱水反应	(125)
4.3.5.4	与 NH_3 及 PCl_3 的反应	(125)
4.4	α -H 的反应	(126)
4.4.1	α -溴化脂肪酸的生成	(126)
4.4.2	α -阴离子的生成	(127)
第五章	油脂空气氧化的弊与利——酸败与干燥	(128)
5.1	油脂空气氧化与酸败	(128)
5.1.1	概述	(128)
5.1.2	酸败的机制	(129)

5.1.3 酸败味与回味	(132)
5.1.4 氧化及酸败程度的检验	(136)
5.1.4.1 过氧化值	(136)
5.1.4.2 氧化反应物的颜色反应	(138)
5.1.4.2.1 茴香胺值[138]	5.1.4.2.2 间苯三酚反应[139]
5.1.4.2.3 2,4-二硝基苯胼反应[139]	5.1.4.2.4 2-硫代 巴比妥酸试验[140]
5.1.4.3 介电常数法	(142)
5.1.5 油脂稳定度的测定	(143)
5.1.5.1 烘箱法	(144)
5.1.5.2 活性氧法	(145)
5.1.5.3 氧弹法	(145)
5.1.5.4 电导法	(146)
5.1.5.5 差动热量仪法	(148)
5.1.6 抗氧化及抗氧化剂	(150)
5.1.6.1 概述	(150)
5.1.6.2 抗氧化剂的抗氧化机制	(151)
5.1.6.3 用于油脂抗氧化剂的条件	(152)
5.1.6.4 合成抗氧化剂	(153)
5.1.6.5 天然抗氧化剂	(158)
5.1.6.6 增效及增效剂	(162)
5.1.6.7 激发态氧分子(1O_2)猝灭剂	(166)
5.2 油脂空气氧化与干燥及增稠	(167)
5.2.1 概述	(167)
5.2.2 干燥反应的机制	(168)
5.2.2.1 氧化分解	(168)
5.2.2.2 聚合	(170)
5.2.3 影响干燥的因素	(174)

5.2.4	油脂干燥后的品质变化	(175)
5.2.5	油脂的增稠	(175)
第六章 塑性脂肪与油脂改性 (177)		
6.1	概述	(177)
6.2	油脂改性的方法	(180)
6.2.1	低温结晶固液分离法	(180)
6.2.1.1	干法	(180)
6.2.1.2	溶剂分提法	(180)
6.2.1.3	界面活性剂分提法	(180)
6.2.2	氢化法	(181)
6.2.2.1	氢化反应的机制	(182)
6.2.2.2	氢化反应的选择性	(183)
6.2.2.3	氢化反应的历程	(186)
6.2.2.4	氢化反应的条件	(189)
6.2.2.4.1	温度[189]	6.2.2.4.2 压力[189]
6.2.2.4.3	搅拌[189]	6.2.2.4.4 催化剂[189]
6.2.3	酯酯交换法	(193)
6.3	塑性脂肪	(198)
6.3.1	奶油及人造奶油	(198)
6.3.2	猪油及起酥油	(200)
6.3.3	可可脂及代可可脂	(202)
6.4	有关塑性脂肪的几种测试方法	(206)
6.4.1	固体脂肪指数(S. F. I)的测定	(206)
6.4.2	固体脂肪含量测定方法——脉冲核磁 共振仪法	(209)
6.4.3	差示热分析(DTA)法及差动热量(DSC)测定法在塑 性脂肪中的应用	(213)

第七章 类脂物	(217)
7.1 可以皂化的类脂物	(217)
7.1.1 与甘油三脂肪酸酯结构相似类脂物	(217)
7.1.1.1 甘一酯、甘二酯及脂肪酸	(217)
7.1.1.2 磷脂	(218)
7.1.1.3 糖脂	(223)
7.1.1.4 醚脂	(223)
7.1.2 与甘三酯结构不相似类脂物	(224)
7.1.2.1 鞘(神经)磷脂	(224)
7.1.2.2 蜡酯	(226)
7.1.2.3 甾醇酯	(226)
7.2 不可以皂化的类脂物	(228)
7.2.1 烃类及色素	(228)
7.2.1.1 角鲨烯	(228)
7.2.1.2 胡萝卜素	(229)
7.2.1.3 叶黄素	(230)
7.2.1.4 叶绿素	(231)
7.2.2 甾醇、4-甲基甾醇及环三萜醇	(232)
7.2.2.1 概述	(232)
7.2.2.2 甾醇	(233)
7.2.2.3 4-甲基甾醇	(237)
7.2.2.4 环三萜醇	(237)
7.2.3 抗氧化物质	(238)
7.2.3.1 烃类	(238)
7.2.3.2 酚类	(238)
7.2.3.3 黄酮类	(241)
7.2.3.4 邻醌类	(241)

7.3 矿物质及其它	(241)
第八章 天然油脂的提纯及甘三酯结构分析	(243)
8.1 概述	(243)
8.2 天然油脂的精制	(243)
8.2.1 脱胶	(244)
8.2.2 脱酸	(244)
8.2.3 脱色	(245)
8.2.4 脱臭	(246)
8.2.5 脱蜡	(247)
8.3 脂肪酸组分及甘三酯组分分析	(248)
8.3.1 概述	(248)
8.3.2 脂肪酸组分分析	(248)
8.3.3 甘三酯各部位脂肪酸的分布(Sn-1,2及3位 脂肪酸的分布)	(255)
8.3.3.1 有关Sn-2位脂肪酸分布的测定	(255)
8.3.3.2 有关甘三酯的“立体专一”分析(Sn-1及Sn-3位脂 肪酸分布的测定)	(256)
8.4 甘三酯组分分析	(257)
8.4.1 概述	(257)
8.4.2 气相色谱(GC)法分离甘三酯	(259)
8.4.3 液相色谱(LC)法分离甘三酯	(260)
第九章 脂肪酸及甘油酯的合成	(266)
9.1 概述	(266)
9.2 天然脂肪酸的形成	(267)
9.2.1 饱和脂肪酸的合成	(267)
9.2.2 一烯酸的合成	(269)

9.2.3 多烯酸的合成	(270)
9.3 天然甘三酯的合成	(271)
9.3.1 概述	(271)
9.3.2 从头开始合成	(272)
9.3.2.1 从甘油合成	(272)
9.3.2.2 从1,2-二羟基丙酮合成或甘油醛合成	(272)
9.3.3 非从头开始合成	(273)
9.4 人工合成脂肪酸及甘油酯	(274)
9.4.1 概述	(274)
9.4.2 人工合成脂肪酸	(274)
9.4.2.1 概述	(274)
9.4.2.2 从饱和烃开始	(275)
9.4.2.3 从炔烃合成	(275)
9.4.2.4 具标记原子脂肪酸的合成	(276)
9.4.3 甘三酯的人工合成	(277)
9.4.3.1 同酸甘三酯的合成	(277)
9.4.3.2 异酸甘三酯的合成	(278)
9.4.3.3 旋光性甘三酯的合成	(281)
第十章 天然油脂分类及综述	(283)
10.1 天然油脂的分类	(283)
10.2 综述	(284)
10.2.1 固态油脂	(284)
10.2.1.1 可可脂(可口脂)	(284)
10.2.1.2 乌柏脂	(287)
10.2.2 半固态油脂	(288)
10.2.2.1 奶油	(288)
10.2.2.2 猪脂	(291)