

油脂化学与油脂生产检验

[苏] A. П. 别助博夫 著

1959

轻工业出版社

北京

油脂化学与油脂生产检验

[苏]A. II. 别助博夫 著

謝傑 蔣文櫻 譯

輕工業出版社

1959年·北京

內 容 介 紹

油脂工業的中級技術人員和中等專業學校的師生，亟需一本較好的油脂化學與生產檢驗的基本讀物，以便進行紅專學習和教學工作。本書是蘇聯前食品工業部幹部教育司批准作為中等專業學校教材的，特予翻譯出版，以應需要。

全書包括兩個部分：第一部分，是講油脂、蠟、脂肪酸、甘油和油脂代用品等的各種化學組成和理化性質，並對油脂的分類、改變植物油化學成分的氣候理論、脂肪與油類的化學變化以及油脂的熱工學指標等也作了較詳細的介紹；第二部分，是講油脂制備和油脂加工等生產過程中的化學和物理檢驗的理論和方法。

А. П. ВЕЗУВОВ
ХИМИЯ ЖИРОВ

ПИЩЕПРОМИЗДАТ 1956 МОСКВА

本書根據蘇聯食品工業出版社莫斯科1956年版譯出

油脂化學與油脂生產檢驗

〔蘇〕А. П. 別助博夫 著

謝傑 蔣文櫻 譯

輕工業出版社出版

（北京市廣安門內白廣路）

北京市書刊出版業營業許可證出字第059號

輕工業出版社印刷廠印刷

新華書店科技發行所發行

各地新華書店經銷

*

350×1108毫米1/32·7²⁴/₃₂印張·170,000字

1959年11月北京第1版

1959年11月北京第1次印刷

印數：1—2,200 定價：(10)1.80元

統一書號：15042·823

目 录

第一部 油脂化学

总 论	(7)
油脂的制备	(9)
油脂及其伴随物	(12)
蜡	(19)
脂肪酸	(21)
脂肪酸的结构	(22)
天然脂肪酸族	(24)
油脂中常见的脂肪酸的特性和一般性能	(25)
$C_nH_{2n}O_2$ 系的饱和脂肪酸	(27)
$C_nH_{1n-2}O_2$ 系带着一个双键的不饱和脂肪酸	(32)
$C_nH_{2n-4}O_2$ 系带着二个双键的不饱和脂肪酸	(47)
$C_nH_{2n-6}O_2$ 系带着三个双键的不饱和脂肪酸	(49)
$C_nH_{2n-10}O_2$ 系带着五个双键的不饱和脂肪酸	(51)
$C_nH_{2n-4}O_2$ 系的环状酸	(51)
$C_nH_{2n-2}O_3$ 系带着一个双键的不饱和羧基酸	(52)
醇类	(53)
甘油	(53)
甘油的衍生物	(62)
乙二醇	(64)
高分子一羟醇	(64)
甘油酯	(65)
甘油酯的同分异构体	(65)
甘油酯的合成	(66)
油脂的水解	(67)
甘油酯的分离法	(68)

一种酸甘油三酸酯.....	(68)
油脂的分类.....	(70)
油脂的分类概述.....	(72)
固体植物油.....	(72)
液体植物油.....	(76)
动物脂肪.....	(89)
鱼类和海产动物的脂肪.....	(91)
改变植物油化学组成的气候理论.....	(93)
脂肪和油类的化学变化.....	(95)
油脂的酸败.....	(95)
油脂的干燥.....	(98)
聚合作用.....	(101)
油类在化学药品作用下的变化.....	(102)
油脂的热工学指标.....	(103)
热容.....	(103)
熔化潜热.....	(104)
发热量.....	(105)
油脂代用品.....	(106)
合成脂肪酸.....	(106)
高分子脂肪醇.....	(108)
环烷酸.....	(109)
松香.....	(110)
木浆油.....	(111)
实验室工作.....	(112)
从油脂中分离不溶于水的脂肪酸和不皂化物 (赫纳尔值).....	(112)
利用脂肪酸的铅盐在醇中各种不同的溶解度 来分离脂肪酸(屈维丘尔法).....	(114)
别尔特兰法测定饱和酸.....	(116)

第二部 实验室控制生产的方法

企业里的检验机构	(119)
工厂实验室	(119)
采样	(120)
固定全苏标准	(126)
油脂品质的鉴定	(128)
油类和脂肪类的定性试验	(128)
油脂的纯度和类别的定性测定法	(132)
油脂的物理鉴定法	(135)
折射率	(135)
比重	(141)
油脂的熔点和凝固点	(148)
油脂的脂肪酸冻点	(150)
油脂的粘度	(154)
闪燃点和着火点	(163)
植物油中的重量和容量沉淀物	(167)
油脂的水份	(168)
油脂的化学鉴定法	(172)
酸值	(172)
皂化值	(176)
酯化值	(178)
碘值	(179)
硫代氰酸值	(188)
乙酰值	(193)
来赫尔特-密西尔值和波林斯克值	(195)
油脂的不皂化物	(198)
专业性的几种分析法	(200)
肥皂的分析	(200)

甘油的分析.....	(207)
皂脚的分析.....	(212)
水的分析.....	(214)
固体燃料的分析.....	(225)
附录	(232)
索引	(244)

第一部 油脂化学

总 論

油脂在全国国民經济上具有重要的意义，它是人类食品的主要成份之一。在制造人造奶油（麦加林）、肥皂、熟油、甘油和其他有价值的日用品时，油脂也作为油脂加工工业的主要原料。

油脂广泛地分布于自然界中，构成动植物机体的組織，参与机体的生命活动。

植物的油脂主要包含于种籽内。各种植物种籽内的含油量差别很大（表1）。

表1

種籽名称	油脂含量(%)	種籽名称	油脂含量(%)
小麦	1.5~2.0	椰子	30.0~45.0
黑麥	1.7~2.0	罌粟	45.0~55.0
玉蜀黍	3.3~6.8	亞麻	37.0~47.0
大豆	15.0~26.0	芸苔	36.5~49.0
棉籽	17.0~26.0	芸苔	44.0~52.0
芥子	23.0~34.0	蘇子	42.0~51.2
白藍	31.0~45.0	花生	48.0~59.0
向日葵籽	30.0~44.9	蓖麻	45.0~60.0
亞麻籽	36.0~44.0	芝麻	48.0~62.0

动物的脂肪主要集中在內臟和皮下的蜂窩組織中，特别是在腹腔內。海产动物和魚类的大部分脂肪存在于肝臟內。由於導热性低，皮下层的脂肪成为良好的热的絕緣体，以防止动物机

体的冷却。脂肪的这—种性能对海产动物，如鲸鱼、海象、海豹等是很重要的。这些动物由于皮下脂肪层相当厚，所以能在海洋的冷水中经常生活着。同时动物脂肪的脂肪组织（作后备用的）起着化学能的储蓄作用，在机体缺乏食物的时期内就可以利用它。

大量的脂肪以乳化体的形态存在于哺乳动物的乳内。

构成脂肪的元素是大量的碳和相当少量的氧，这与蛋白质和碳水化合物的组成有显著的不同（表2）。

表 2

物 质 名 称	合 量 - (%)				
	碳	氢	氧	氮	硫
油脂	76~79	11~13	10~12	—	—
碳水化合物	40~44.4	6.1~6.6	49.5~53.4	—	—
蛋白质	50~55	6.5~7.8	19~24	15~19	0.2~2.4

根据构成有机物的元素，运用有名的俄国学者Д.И. 門捷列夫的公式，可以近似地测定它们的发热量

$$\theta = 81C + 300H - 26(O - S) - 6(W + 9H),$$

式中， θ —物质的发热量；

C—碳的(%)；

H—氢的(%)；

O—氧的(%)；

S—硫的(%)；

W—水份的(%)。

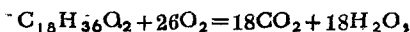
按这一公式来计算可指出1克物质在完全燃烧后，即碳变为CO₂，而氢变为水时，发出多少卡的热。

原来，1克脂肪在完全燃烧后所发出的热量是9,300卡。同样分量的蛋白质燃烧后所发出的热量是5,600卡，而碳水化合物是4,100卡。由此可见，脂肪中的热能几乎二倍于蛋白质和碳水化合物中的热能。为了作比较，应当说明，上等煤的发热量是

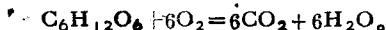
7,000卡,而标准的重油是10,500卡。

在动物机体内,氧化过程的进行要比有机物质完全燃烧时更为复杂。同时某些物质比在量热弹——一种测定发热量的仪器——中燃烧时所发出的热量为少。例如,1克蛋白质在量热弹中燃烧时可放出5,600卡,但等量的蛋白质在氧化时只不过发出4,110卡。

脂肪的卡值所以高于碳水化合物和蛋白质,是由于它的成份中含有大量的碳和比较少量的氧。这样,在氧化为 H_2O 和 CO_2 时,硬脂酸的1个分子要消耗26个氧分子。



但碳水化合物的葡萄糖在氧化时总共只消耗6个氧分子



脂肪是不挥发性的物质,且加热超过 $250^{\circ}C$ 时就会分解。

脂肪和植物油的闪点大都在 $220-260^{\circ}C$ 之间。脂肪是热和电的不良导体。

油脂的制备

油脂的工业制备,目前是以下列方法之一来生产的:

- 1) 用螺旋压榨机, 或用水压机的压榨法;
- 2) 用有机溶剂的油脂萃取法;
- 3) 蒸汽加热法(熔化法)。

最常用的是联合的油脂制备法。先用压榨法榨油,然后用溶剂萃取压下来的残渣。

螺旋压榨机和水压机压榨法 主要是用来制取植物油的。

用压榨法而又用萃取法制取植物油时,对油料要预先做好积极有利于出油的准备过程。

榨油厂加工植物油的原料时,通常要通过下列各项工艺过程:

- 1) 油籽的清选，除去夹杂物；
- 2) 油籽的破裂，就是种籽的剥壳；
- 3) 分离种籽上剥下来的壳与仁；
- 4) 油仁的轧胚，以轧碎含油的细胞；
- 5) 加热事先润湿的轧过胚的种籽。这一操作工序的進行是为了使油从种籽的细胞中容易流出，并創造有利于压榨的最适宜的榨料结构；

6) 已轧胚和加热的种籽在螺旋压榨机或水压机中压榨。螺旋压榨机比水压机具有更多的优点，苏联極大部分的榨油厂都装置着螺旋压榨机。

第2、第3兩項工艺过程——种籽的剥壳和分壳工序——只在加工有硬壳的种籽时才進行。无硬壳的种籽就連皮加工。

用有机溶剂的油脂萃取法 这一方法用以制取植物油，也用以制取动物脂肪（骨脂）。

萃取法制备油脂是最進步的方法。第十九次和第二十次苏联共产党代表大会決議指出，发展苏联油脂制备工业，首先要建設新的萃取油脂工厂并扩大其生产能力。

在苏联，萃取法制备油脂是在偉大的十月社会主义革命以后才实现的，但现在国内已有許多大規模的萃取油脂工厂，在加工向日葵籽、棉籽、蓖麻籽、大豆、胡葵籽及其他油料作物。對於油脂的萃取，采用着各种结构不同的装备，間歇地或連續地工作着。

在苏联的工业上，采用着兩种萃取的方式：

1) 間歇式萃取法是互相联合的5~8个萃取器的罐組型設備，按逆流的原理進行的；

2) 連續式萃取法是在螺旋式、斗式和带式萃取器中進行的。这里，溶剂的作用須与被萃取材料的移动相配合。

連續萃取法是最有效果的方法，目前苏联各厂都广泛地采用着。

萃取油脂用的溶剂是輕汽油、二氯乙烷、三氯乙烷 (ТРИ ХЛОРЭТИЛЕН)、己烷及其他。被采用得最为广泛的溶剂是輕汽油。輕汽油能良好地溶解油脂，浸出的非油脂物質也較其他溶剂为少。但存在着本質上的缺点，就是容易发生火災。在这方面氯化烃 (ХЛОРИРОВАННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ) 具有相当的优越性。例如，某些萃取油工厂所采用的二氯乙烷与火焰接触时，开始时着火，其后就会熄灭。但二氯乙烷的毒性远甚於輕汽油。它善於溶解在水中并更多地从油籽中抽出不相干的非油脂物質。

在實驗室作萃取油的實驗时，使用乙醚，石油醚或丙酮。

萃取法制备油脂，有优点也有缺点。其优点如下：

- 1) 比压榨法能更充分地提取油脂；
- 2) 萃取油工厂的設備費用較榨油厂的为廉。

萃取法的缺点如下：

- 1) 容易造成火災；
- 2) 萃取油比压榨油含有較多的色素和其他非油脂物質，因此需要补充以淨化的工序。

蒸汽加热熔化法 本法用於制取动物脂肪。动物性生脂往往带着10%的水份和1.5%的蛋白質薄膜投入炼脂厂中加工。但蛋白質易於腐敗并使脂肪变質。所以在炼脂厂中就用熔化法把脂肪从这些膜及过多的水份中分出来。

在生脂的加热过程中，充滿脂肪的細胞就裂开而脂肪从細胞中流出。去除了膜的脂肪結集於鍋的上面，而渣脚——称为油渣——沉積於鍋的底部。

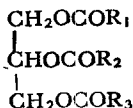
在密封的加压分解鍋中3~4个大气压力之下用蒸汽加热是最通行的炼脂法。

油脂及其伴随物

甘油酯

动物脂肪与植物油都是属于有机化合物中复杂的络合体。但三价醇的酯——甘油三脂肪酸酯——是一切油脂的主要组成部分。

这些酯类是用下式来表示的：



式中， R_1, R_2, R_3 —各种脂肪酸的基。

三价醇——甘油——是参与形成各种油脂——酯——主成份的唯一的醇。因此各种油脂的酯就称为甘油酯。甘油和各种脂肪酸是甘油酯的结构成份。

磷 脂

除了油脂的主成份——甘油酯——以外，在油脂内还含有所谓伴随物。

磷脂是未经精炼的油脂中经常的组成部分。磷脂中最重要代表通常是卵磷脂，它是甘油、脂肪酸、磷酸和氨基醇胆碱（АМИНОСПИРТ ХОЛИНА）的合成物。蛋黄内含有卵磷脂达10%。

脑磷脂属于磷脂类，它也和卵磷脂一样地含有高级脂肪酸、甘油、磷酸和氨基醇的根。但脑磷脂所含的氨基醇与卵磷脂不同，它不是胆碱而是胆胺（КОЛАМИН）。

磷脂在生理学上具有很大的重要性。它存在于动物最重要的器官中，例如，脑、肝、肾、肺、心等等（表3和4，按A。

A. 齐諾維也夫 [A. A. Зиновьев] 的数据)。

在植物方面，磷脂主要集中在种籽中 (表 4)。

表 3 动物器官和某些产品中的磷脂含量

物品名称	磷脂含量 (%)	物品名称	磷脂含量 (%)
母牛、公牛的肌肉	1.8~1.9	公牛的心	2.0~2.1
公牛的肾	2.1~2.2	公牛的脑	6.0~6.1
猪肝	3.3~3.4	精制奶油	0.3~0.4
公牛的肝	3.5~3.6	奶油	0.05~0.06
公牛的肺	1.6~1.7	干蛋粉	16~18
公牛的脾	2.2~2.3		

表 4 植物种籽中的磷脂含量

植物名称	磷脂含量 (%)	植物名称	磷脂含量 (%)
蚕豆	1.0~1.1	黑麦	0.5~0.6
豌豆	1.0~1.1	向日葵	0.7~0.8
燕麦	0.8~0.9	大豆	1.6~2.0
小麦	0.4~0.5	棉籽	1.7~1.8
大麻	0.4~0.5	亚麻	0.5~0.7
玉蜀黍	0.22~0.3	苧麻	0.25~0.3

磷脂能良好地溶解于油脂和许多有机溶剂中。用压榨法或萃取法从油籽中制取油脂时磷脂就转移于油中。

用水或蒸汽来加工油时 (磷脂水化时)，以及用碱来精炼时，磷脂就从油中被提出来。

未经精炼的油中，磷脂的含量是根据种籽内的磷脂含量、制油方法及其工序而定。

向日葵籽油中的磷脂含量按 M. И. 李什盖维奇 (M. И. Лешевич) 的数据①列入表 5 中。

①全蘇油脂工业科學研究所著作集，第14輯，食品工业出版社 1952年版。

表 5

油 的 名 称	磷 脂 (%)
先頭罐油	0.09~0.1
溫度93~100°C時第一次壓出的預榨油	0.16~0.47
溫度107~117°C時第一次壓出的預榨油	0.49~0.84
溫度120~134°C時螺旋壓榨的油	0.63~1.20
連續萃取法所萃取的油	0.96~1.33
罐組萃取器所萃取的油	1.02

磷脂含量最高的是未經精煉的大豆油(表6)。經過精煉的油中磷脂的含量并不高。

表 6

油 的 名 称	磷 脂 (%)
經過精煉的油	從痕跡到 0.02
經過水化的油	從痕跡到 0.25
預榨的油	1.07
螺旋壓榨的油	從2.06到 3.45
萃取的油	3.90

磷脂的化學結構與脂肪一樣，也屬於甘油酯。但是，不同於脂肪的是甘油的三個醇基之一在磷脂中結合着的不是脂肪酸，而是磷酸，而且磷酸又被醚鍵結合着氨基醇胆鹼—— $\text{CH}_2\text{O HCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ 或結合着胆胺—— $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{NH}_2$ 。其餘二個甘油的羥基平常被各種脂肪酸，如棕櫚酸、硬脂酸、油酸、亞油酸等所酯化。

磷脂容易被大氣氧所氧化而變成暗黑色。磷脂能良好地溶解於許多有機溶劑，例如，醚、苯、氯仿中。它們不溶於丙酮。最重要的磷脂——卵磷脂和腦磷脂（一氨基磷脂）——根據磷酸根的位置各有二個同分異構式。

在动物脂肪中甾醇的含量并不多，約在0.2—0.5%之間，但在植物油中的含量則比較多。魚类和海产动物的脂肪是例外，不皂化物的含量特別多。

在动物的脂肪、神經組織和胆內的各部动物甾醇中分布最广的是胆甾醇（холестерин），它的实验式是 $C_{27}H_{46}O$ ，而在植物油內的各种植物甾醇中分布得最广的是穀甾醇（СИТОСТЕРИН），它的实验式是 $C_{29}H_{50}O$ 。当某种脂肪的本質成为疑問，就是說，要知道它是动物脂肪，还是植物油时，可用显微鏡檢驗它的不皂化物来确定，因为动物甾醇和植物甾醇的結晶結構是不同的。

