

高·等·教·育·规·划·教·材

油脂化学

何东平 ◎ 主编

陈文麟 ◎ 主审



化学工业出版社

高等教育规划教材

油脂化学

何东平 主编
胡传荣 闫子鹏 副主编
陈文麟 主审



化学工业出版社

· 北京 ·

本书系统地介绍了甘三酯的结构与组成、油脂和脂肪酸的理化性质、油脂的酸败和干燥、类脂物及脂肪伴随物、油脂的改性、脂质与健康、油脂精细化工产品、油脂成分的分离与测定、研究油脂的方法及油脂各论等内容。阐述了油脂及其伴随脂质的结构、组成、性质、营养和风味、分离和分析等诸内容。

本书为食品科学与工程及相关专业的本科教材，也可供从事油料、油脂加工、研究、生产人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

油脂化学/何东平主编. —北京: 化学工业出版社, 2013. 2.

高等教育规划教材

ISBN 978-7-122-16109-3

I. ①油… II. ①何… III. ①油脂化学-高等学校-教材

IV. ①TQ641

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 304496 号

责任编辑: 何 丽
责任校对: 周梦华

文字编辑: 焦欣渝
装帧设计: 关 飞

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 19 字数 503 千字 2013 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 37.00

版权所有 违者必究

前言

油脂化学研究的对象着重于植物和动物油脂。所有的食用和工业用植物油脂都从油料中取得，并且大多数需精炼后才能使用。无论是油脂制取、油脂精炼、油脂加工及油料的综合利用，每项工程都涉及物理化学过程及机械设备；特别是在油脂加工过程中，例如油脂氢化、制皂、人造奶油、起酥油及代可可脂等，更是如此。

要想正确地制定生产方案，改进生产工艺及设备，并不断提高到新的水平，无论在工艺设备及油脂化学方面都必须具有较丰富的理论和实践知识，二者缺一不可。

油脂化学是大学本科油脂专业的理论基础，可以使学生及从业者了解和正确解释油脂工业复杂的生产过程；也为从事油脂的科学研究、油脂新产品的开发、新油源及油脂精细化工产品的开拓提供必备的基本知识。

通过油脂化学的学习，能进行油脂原料、一次、二次及三次制品等的各种基本分析与研究。油脂化学是一门实践性很强的科学，知晓理论只能算有了基本的知识；还必须掌握本课程的实验方法和实验技能，才能更深入地理解理论，才能为今后从事实际工作作好准备。油脂化学的种种实验，不但应用着化学学科中的很多理论和方法，如分析油脂的组成、结构、各种数据及化学变化，而且有着自身特有的一些方法。所以，同时也要重视油脂化学的实验课，通过实验以加深对诸多理论的理解、掌握和应用。

参加本书编写的有：武汉工业学院何东平、曹维（第一章、附录）；武汉工业学院张世宏、王澍（第二章）；武汉工业学院何东平、陈哲（第三章）；武汉工业学院何东平、高盼（第四章）；武汉工业学院胡传荣、曹威（第五章）；武汉工业学院胡传荣、吴建宝（第六章）；武汉工业学院姚理、张静雯（第七章）；武汉工业学院胡传荣、王欢（第八章）；河南华泰粮油机械工程有限公司闫子鹏、宋高翔（第九章）；武汉工业学院何东平、陶然（第十章）；武汉工业学院胡传荣、陈露（第十一章）。本书主编何东平，副主编胡传荣、闫子鹏。

武汉工业学院陈文麟教授对本书进行了审阅，衷心感谢他的支持和辛勤劳动。

本书编写过程中，得到了中国粮油学会油脂分会的大力支持；得到了王瑞元、张根旺、刘大川、胡键华、左恩南、姚专、刘世鹏、褚绪轩、王兴国、谷克仁、李子明、王玉梅、孙孟全、伍翔飞、傅敦智、胡新标、周伯川、陶钧、周丽凤、张甲亮、冉萍、陈德炳、江汉忠、蒋新正等专家教授的指导。在本书编写的过程中，武汉工业学院刘露、段愿、柴莎莎、胡晚华、邹翀、尤梦圆、双杨、刘金勇、王文翔、赵书林、闵征桥、柳鑫、孙红星和庞雪凤等研究生参与书稿的校订和制作 PPT 的工作，在此向他们表示衷心的感谢。

承蒙河南工业大学张根旺教授和武汉工业学院陈文麟教授的允许，本书参考了他们不同时期的著作《油脂化学》的有关内容，在此向二位教授表示真诚的感谢。

限于编著者水平，书中不妥或疏漏之处恐难避免，敬请读者不吝指教，来函请发 E-mail: hedp123456@163.com。

中国油脂科技网配合本书，请登录网址：<http://www.oils.net.cn> 查询。

编者

2012 年 10 月于武汉

目 录

第一章 绪论	1
一、学习“油脂化学”课程的意义	1
二、学习“油脂化学”课程的内容	1
三、学习“油脂化学”课程的特点	1
四、学习“油脂化学”课程的要求	2
五、有关油脂化学的重要信息和网页	2
第二章 甘三酯的结构与组成	4
第一节 脂肪酸	4
一、脂肪酸的命名	4
二、饱和脂肪酸	5
三、不饱和脂肪酸	6
(一) 一烯酸	7
(二) 多烯酸	7
四、含有取代基的脂肪酸	10
(一) 甲基取代酸	10
(二) 氧化酸(含氧酸)	10
(三) 环取代酸	11
(四) 炔酸	12
五、脂肪酸的人工合成	12
(一) 碳数不变的合成	12
(二) 增加碳数的合成	13
(三) 减少碳数的合成	14
(四) 工业合成脂肪酸	15
第二节 甘油	16
一、甘油的物理性质	16
二、甘油的化学性质	16
(一) 中性反应	16
(二) 生成甘油酸盐	17
(三) 氧化反应	17
(四) 酯化反应	17
(五) 高温下的反应	18
第三节 甘油酯	19
一、甘油酯的立体构型、命名及表示法	19
二、甘油三脂肪酸酯	19
三、单甘酯和双甘酯	21
四、天然油脂中甘油酯组成	22
五、天然油脂的甘油酯中的脂 脂肪酸分布	22
(一) 极小分布学说	22
(二) 机遇分布学说	22
(三) 均匀分布学说	23
六、各种油脂中甘油酯的特点	24
(一) 水产动物油脂	24
(二) 陆上动物油脂	24
(三) 奶油	25
(四) 植物油脂	26
习题	27
第三章 油脂和脂肪酸的理化性质	28
第一节 油脂和脂肪酸的物理性质	28
一、脂肪酸的结构	28
二、同质多晶现象	30
(一) 脂肪酸的晶体	30
(二) 甘三酯的晶体	30
(三) 甘三酯的同质多晶现象	31
三、光学性质	31
(一) 折射率	31
(二) 吸收光谱	32
四、脂肪的熔化膨胀	34
五、溶解度	35
(一) 油脂和脂肪酸与水的相互溶解	35
(二) 油脂和脂肪酸在脂肪 溶剂中的溶解	36
(三) 油脂和脂肪酸在部分 混合溶剂中的溶解	37
(四) 脂肪酸盐类的溶解	37
六、熔点和沸点	38
七、其他物理性质	39
(一) 相对密度	39
(二) 黏度	39
(三) 表面张力和界面张力	40

(四) 介电常数	41	四、辐照反应	58
(五) 热学性质	41	五、煎炸反应	59
八、NMR 及质谱法用于油脂及		六、羧基 α -H 反应	60
脂肪酸的物理性质检测	43	(一) α -卤代酸的生成	60
(一) 核磁共振波谱 (NMR)	43	(二) α -阴离子的生成	60
(二) 质谱	43	(三) α -磺化脂肪酸的生成	61
第二节 油脂和脂肪酸的化学性质	44	第三节 油脂的水解、皂化反应及其盐类	62
一、加成反应	44	一、油脂的水解	62
(一) 氢的加成	44	(一) 酸、碱催化常压水解	62
(二) 卤素的加成	45	(二) 高压逆流水解	63
(三) 硫氰的加成	45	(三) 酶促水解	63
(四) 硫酸的加成	46	二、油脂的皂化	64
(五) 羟汞化及脱汞	46	三、油脂的盐类	65
二、氧化反应	46	第四节 油脂的氢化	67
(一) 保持碳链的氧化	47	一、氢化机理和选择性	67
(二) 断裂碳链的氧化	48	二、一烯酸及其酯类的氢化	68
(三) 空气的氧化	50	三、二烯酸及其酯类的氢化	69
三、高温反应	50	四、三烯酸及其酯类的氢化	69
(一) 异构化	51	五、影响油脂氢化的因素及对	
(二) 脱水	51	氢化物料的要求	70
(三) 脱羧	52	六、氢化油脂的性质	70
(四) 聚合反应	53	习题	71
(五) 羧基上的反应	54		

第四章 油脂的酸败和干燥

第一节 油脂的酸败	72	五、抗氧化剂与增效剂的影响	80
一、油脂的水解酸败	72	六、包装材料的影响	83
二、油脂的自动氧化酸败	73	第三节 油脂稳定性及酸败的检测	86
三、不饱和脂肪酸的自动氧化	73	一、油脂氧化稳定性的检测	86
(一) 油酸的自动氧化	73	(一) 活性氧法	86
(二) 亚油酸的自动氧化	74	(二) 耐热法	86
(三) 亚麻酸的自动氧化	74	(三) 重量法	86
四、油脂的单重态氧氧化	76	(四) 氧弹法	86
五、油脂的酶促氧化	77	(五) 油脂稳定性指数法	87
第二节 影响油脂酸败的因素	77	二、油脂劣变程度的检测	87
一、油脂自身条件的影响	77	(一) 测定油脂的过氧化值	87
二、环境影响	77	(二) 测定羰基值	87
(一) 温度的影响	77	(三) 测定硫代巴比妥酸值	88
(二) 辐射能的影响	78	(四) 测定甲氧基苯胺值	89
(三) 空气的影响	78	(五) 进行克雷雷试验	89
(四) 水分的影响	79	(六) 测定酸值	89
(五) 表面积的影响	79	(七) 测定特殊化合物	89
三、游离脂肪酸的影响	79	(八) 感官鉴定法	89
四、催化剂的影响	79	三、劣变油脂的品质变化	90

四、油脂氧化稳定性的评价与 油脂货架寿命的预测	91	四、影响油脂干燥的因素	93
(一) 评价油脂氧化稳定性的方法	91	五、干性油与涂料工业	94
(二) 油脂货架期寿命的预测	91	(一) 干性油及改良干性油	95
五、脂质氧化的定量检测方法的 最新发展	91	(二) 油脂干燥后品质的变化	97
第四节 油脂的干燥与增稠	92	(三) 干性油制成品	97
一、油脂干燥的机理和历程	92	六、油脂回味	98
二、油脂干燥成膜的条件	92	七、油脂的增稠	98
三、油脂干燥时的变化	93	(一) 热增稠	98
		(二) 化学增稠	100
		习题	101
第五章 类脂物及脂肪伴随物	102		
第一节 可皂化物	102	(三) 甾醇的性状及提取	112
一、磷脂	102	(四) 甾醇的应用	114
(一) 磷脂的结构与种类	102	二、维生素 E	114
(二) 磷脂的存在及脂肪酸组成	104	(一) 维生素 E 结构与来源	114
(三) 磷脂的理化性质	105	(二) 维生素 E 的性质及应用	115
(四) 磷脂与油脂质量的关系	107	(三) 维生素 E 的提取及精加工	116
(五) 磷脂的分离与测定	107	三、色素	117
(六) 磷脂的应用	108	(一) 色素的分类	118
二、蜡	109	(二) 叶绿素	118
(一) 蜡的存在与分类	109	(三) 类胡萝卜素	119
(二) 蜡的结构与组成	109	(四) 棉酚	121
(三) 蜡的性质及用途	109	(五) 绿原酸(哈罗洛格酸)	122
三、游离脂肪酸	110	四、萜烯	123
第二节 不皂化物	110	(一) 角鲨烯	123
一、甾醇	110	(二) 三萜烯(醇)	123
(一) 甾醇的存在与结构	110	五、其他不皂化物	123
(二) 油脂中的甾醇	111	习题	125
第六章 油脂改性	126		
第一节 油脂氢化	126	五、反式酸氢化	135
一、氢化机理	126	(一) 氢化过程中反式酸的形成	135
(一) 油酸甲酯的氢化	127	(二) 减少反式脂肪酸生成的方法	136
(二) 亚油酸甲酯的氢化	128	第二节 油脂分提	137
(三) 亚麻酸甲酯的氢化	128	一、分提原理	137
二、选择性	128	(一) 固-液平衡相图	137
(一) 选择性的定义	128	(二) 结晶	137
(二) 选择性的计算和意义	129	二、分提方法	139
三、操作条件及底物的作用	130	(一) 干法分提	139
(一) 操作条件的作用	130	(二) 溶剂法分提	140
(二) 底物油脂	132	(三) 表面活性剂法分提	140
四、催化剂	132	(四) 液-液萃取法分提	140
(一) 催化机理	132	第三节 油脂酯-酯交换	141
(二) 油脂氢化催化剂	133	一、酯-酯交换的反应机理	141
(三) 催化剂制备方法	133	二、酯-酯交换的催化剂	142
(四) 催化剂中毒	135	三、酯-酯交换的分类	142

(一) 随机酯-酯交换	142	二、起酥油的基料油	146
(二) 定向酯-酯交换	144	三、代可可脂	146
第四节 油脂改性方法的应用	145	习题	147
一、人造奶油的基料油	145		
第七章 脂质与健康	148		
第一节 脂肪的消化和吸收	148	(二) 维生素 D	158
第二节 体内脂质的代谢和运输	149	(三) 维生素 E	158
一、脂质的代谢	149	(四) 维生素 K	159
二、脂质的运输	150	七、胆固醇和植物甾醇	159
(一) 乳糜微粒	150	第四节 油脂安全与疾病	160
(二) 极低密度脂蛋白	151	一、油脂的安全性	160
(三) 低密度脂蛋白	151	(一) 天然成分的安全性	160
(四) 高密度脂蛋白	152	(二) 脂质氧化物	162
第三节 脂质的营养	152	(三) 黄曲霉毒素	165
一、必需脂肪酸和多不饱和脂肪酸	152	(四) 多环芳烃与苯并芘	165
二、共轭亚油酸	154	(五) 反式脂肪酸	166
三、单不饱和脂肪酸	154	(六) 氯丙醇类物质	167
四、饱和脂肪酸及中链脂肪酸	154	二、心血管疾病	167
五、中链甘油三酯	155	三、癌症	168
(一) MCT 重构脂质及其发展	155	四、高血压	168
(二) MCT 重构脂质技术	156	五、糖尿病	169
(三) MCT 重构脂质在临床		六、肥胖	169
营养中的应用	157	七、精神疾病	169
六、脂溶性维生素	157	八、其他疾病	170
(一) 维生素 A	157	习题	170
第八章 油脂精细化工产品	171		
第一节 脂肪酸酯	171	二、脂肪仲胺	183
一、脂肪酸甲酯	171	三、脂肪叔胺	183
二、单甘酯	172	四、多元胺	184
三、双甘酯	174	第四节 脂肪酰胺	184
四、环氧化油脂	174	一、单酰胺	184
五、聚甘油脂肪酸酯	174	二、双酰胺、羟基化酰胺、烷醇	
六、 α -磺基脂肪酸酯	175	酰胺及其他酰胺	184
七、蔗糖酯、脱水山梨醇酯及丙二醇酯	175	三、胺胍化合物	185
第二节 脂肪醇	176	第五节 金属皂	185
一、脂肪醇的理化性质	176	一、金属皂的制备方法	185
(一) 物理性质	176	(一) 复分解法	185
(二) 化学性质	176	(二) 熔融法	186
二、脂肪醇制备方法	179	(三) 水相分散法	186
(一) 皂化法	180	二、金属皂的应用	186
(二) 钠还原法	180	(一) 用于高分子材料工业	187
(三) 高压氢化法	180	(二) 用于各类涂层	187
三、脂肪醇的应用	180	(三) 其他用途	188
第三节 脂肪胺	182	第六节 脂肪化学品生产中废物的处理	189
一、脂肪伯胺	183	一、废气处理	189

二、废水处理	189	习题	190
三、废渣处理	189		
第九章 油脂成分的分离与测定	191		
第一节 可皂化类脂物与中性油的 分离与测定	191	(四) 定性	199
一、磷脂及蜡的分离	191	(五) 定量	201
(一) 磷脂的分离与测定	191	(六) 注意事项	201
(二) 蜡的分离	191	第五节 不饱和脂肪酸的分离与测定	201
二、游离脂肪酸与中性油的分离 与测定	192	一、氧化法	201
第二节 不皂化物、总脂肪酸及 甘油的分离与测定	193	二、溴化法	201
一、不皂化物的分离与测定	193	三、常数计算法	202
二、总脂肪酸和甘油的分离与测定	194	(一) 混合脂肪酸中不含亚麻酸	202
(一) 脂肪酸含量的测定	194	(二) 混合脂肪酸中含有亚麻酸	202
(二) 甘油含量的测定	194	四、精馏分离法	202
第三节 饱和与不饱和脂肪酸的 分离与测定	195	五、分子蒸馏法	203
一、低温结晶法	195	六、气相色谱法	203
二、醇铅分离法	195	第六节 甘三酯的分离与测定	203
三、脲包合分离法	196	一、甘三酯的分离方法	203
四、溴化蒸馏法	196	(一) 薄层色谱法	203
五、梯度冷冻、配合结晶及反萃 取分离方法	196	(二) 高效液相色谱法	204
第四节 饱和脂肪酸的分离与测定	196	(三) Ag^+ -TLC法	205
一、真空蒸馏法	196	二、甘三酯的测定	205
二、气相色谱法	197	(一) 胰脂酶水解法	205
(一) 甲酯化方法	197	(一) 立体专一分析法	206
(二) 固定相	198	第七节 油脂中添加剂的测定	208
(三) 色谱柱	199	第八节 煎炸油产物的分离与测定	208
		一、分解产物的分离与测定	208
		二、氧化的有毒成分	209
		第九节 废弃食用油的掺伪鉴别	210
		习题	212
第十章 研究油脂的方法	213		
第一节 油脂的物理化学分析法	213	(一) 水蒸气蒸馏	217
一、加热和冷却	213	(二) 减压蒸馏	218
二、萃取法	213	(三) 分子蒸馏	219
(一) 液-液萃取分离法	213	四、结晶法	219
(二) 固相萃取法	214	(一) 脂肪酸盐类结晶法	220
(三) 固相微萃取	214	(二) 低温结晶法	220
(四) 索氏萃取	215	五、逆流分配法	221
(五) 冷柱萃取	215	六、尿素包合法	222
(六) 加速溶剂萃取	215	第二节 油脂的仪器分析法	223
(七) 超临界流体萃取	215	一、吸收光谱法	223
(八) 超声波萃取	216	(一) 紫外可见吸收光谱	224
(九) 微波辅助萃取	216	(二) 红外吸收光谱	226
(十) 浊点萃取	216	(三) 原子吸收光谱法	227
三、蒸馏法	217	二、核磁共振谱法 (NMR)	228

三、质谱法	230	五、其他方法	236
四、色谱法	231	(一) 电子鼻与电子舌	236
(一) 柱色谱法	232	(二) 仪器联用法	237
(二) 纸色谱法	234	习题	239
(三) 薄层色谱法	235		
第十一章 油脂各论	240		
第一节 油脂的分类	240	(十五) 棕榈仁油	260
一、按油脂的来源分类	240	(十六) 蓖麻油	260
二、按油脂的形态分类	240	(十七) 亚麻油	262
三、按油脂的干燥性能分类	240	(十八) 柏油	263
(一) 非干性油脂	240	(十九) 橡胶籽油	263
(二) 半干性油脂	241	(二十) 大麻籽油	264
(三) 干性油脂	241	(二十一) 梓油	264
第二节 常用油脂	241	(二十二) 桐油	264
一、植物油脂	241	(二十三) 奥的锡卡油	265
(一) 大豆油	241	(二十四) 苏子油	265
(二) 菜籽油	243	(二十五) 可可脂	266
(三) 棉籽油	244	(二十六) 月见草油	267
(四) 花生油	246	(二十七) 葡萄籽油	269
(五) 芝麻油	247	(二十八) 海棠油	269
(六) 米糠油	249	(二十九) 楝木油	269
(七) 玉米油	251	(三十) 牡丹籽油	270
(八) 葵花籽油	253	二、动物油脂	271
(九) 茶油	255	(一) 奶油	271
(十) 红花籽油	256	(二) 猪油	272
(十一) 核桃油	256	(三) 牛油	273
(十二) 橄榄油	256	(四) 鱼鲸油	274
(十三) 椰子油	257	三、微生物油脂	276
(十四) 棕榈油	258	习题	277
附录 油脂相关的一些重要参数	278		
一、部分油脂国家标准指标	278	七、花生酸的特征常数	287
二、癸酸的特征常数	278	八、山嵛酸的特征常数	287
三、月桂酸的特征常数	280	九、油酸的特征常数	288
四、肉豆蔻酸的特征常数	281	十、亚油酸的特征常数	289
五、棕榈酸的特征常数	283	十一、亚麻酸的特征常数	290
六、硬脂酸的特征常数	284	十二、芥酸的特征常数	291
参考文献	292		

第一章 绪 论

一、学习“油脂化学”课程的意义

中国不仅是油料生产大国和油脂消费大国，同时也是油料油脂加工大国和油料油脂进出口大国。就油脂加工而言，我国的油脂加工能力之大、企业之多，均属世界之最。2011年，我国食用油市场年度总供给量为2865.1万吨，其中包括国产油料和进口油料生产的食用油为2050.8万吨。直接进口各种食用油合计814.3万吨，我国居民人均年消费占有量由1996年的7.7kg上升到2011年的21.2kg，已经达到世界人均水平。由此可见，油脂工业在我国国民经济和人民生活具有十分重要的地位和作用。

改革开放以来，我国的油脂科学技术学科和油脂工业发生了巨大的变化。依靠自主创新，同时借鉴国外先进管理经验和对引进的先进技术装备消化吸收及再创新，使中国的油料加工能力和生产过程的机械化、自动化程度大大提高，植物油脂产品品种繁多，品质不断提高，制油过程中副产物的综合利用不断发展，油料中具有高附加值的生物活性物质的研究开发初见成效。随着社会主义市场经济体制的建立和逐步完善，粮油市场的放开，多种经济成分并存，国有企业、股份制企业、民营企业、合资及独资企业相互竞争，给油脂工业带来了生机和活力。到目前为止，中国油脂工业的发展已经接近国际先进水平。

油脂工业是我国粮油食品工业的重要组成部分，它是农业生产的后续产业，又是食品工业、饲料工业、轻工业和化学工业的重要基础产业，肩负着满足人民健康生活的物质需求和社会提供多种必不可少的工业原料的双重任务，在我国国民经济中具有十分重要的地位和作用。因此，油脂工业是粮油食品工业发展过程中的一个重要环节。在当前我国粮油食品工业产品大幅度增长、质量不断提高、技术装备迅速更新的形势下，学习“油脂化学”这门课程更具有特别重要的意义。

二、学习“油脂化学”课程的内容

油脂是天然有机化合物中的一类。油脂化学主要研究油脂及其伴随脂质的结构、组成、性质、营养和风味、分离和分析等诸方面。

油脂化学的基础学科涵盖有机化学、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。油脂的性质与油脂的生产及应用有紧密的联系，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、加工和应用的综合性科学。

油脂专业研究的对象着重于植物油脂。所有的食用和工业用植物油脂都从油料中取得，并且大多数需精炼后才能使用。无论是油脂制取、油脂精炼、油脂加工及油料的综合利用，每项工程都涉及物理化学过程及机械设备，特别是在油脂加工过程中（例如油脂氢化、制皂、人造奶油、起酥油及代可可脂等）更是如此。

三、学习“油脂化学”课程的特点

人类食用油脂、利用油脂已有数千年的历史，直到20世纪，油脂才逐渐成为一种重要的商品，在社会、经济发展中占据着越来越重要的地位。油脂化学是自然科学的一部分，与其他多个科学紧密联系。从某种意义上说，油脂化学与相关的其他化学学科无法截然分开。油脂化学的研究现状与趋势是一个重大的课题。

油脂化学与脂质化学的结合，与现代生命科学的关系越来越紧密。人类在征服自然的过程中不仅要了解自然，而且要了解自己。迄今为止，人类多种疾病均与油脂有关，

例如动脉硬化、高血脂、脑血栓、冠心病等。这些与油脂有关的疾病给病人带来不幸，也给社会带来负担，甚至人类目前无法克服的癌症也与油脂有一定的联系。深入研究油脂将为人类克服疾病提供基础和手段。自然科学和社会科学携手解决人类自我问题的前景已展现在眼前。

油脂营养问题、脂质生物化学、脂质与疾病的关系已引起科学家们的高度重视，新的观点已改变了过去的传统看法，例如共轭二烯酸、甘油二脂肪酸酯、结构脂质、植物甾醇酯等的营养问题已经成为新的研究热点。油脂化学已加入到生命科学的行列，日益显示出其重要性，这些都显示出油脂化学的广阔应用前景。随着人民生活水平不断提高，对食品工业中的最重要的基础原料——油脂产品的要求将越来越高。为适应市场的需求，今后我国油脂工业的发展趋势有以下几个方面：

- ① 生产规模将日趋大型化、规模化；
- ② 油脂加工企业将进一步整合、提升，向集团化方向迈进；
- ③ 油脂产品必将朝着安全、优质、营养的方向发展；
- ④ 油脂的深加工将进一步加快；
- ⑤ 特种油脂的开发利用将进一步引起重视；
- ⑥ 油脂加工企业的品牌意识将进一步增强；
- ⑦ 油脂加工企业的节能、环保意识将被高度重视。

四、学习“油脂化学”课程的要求

与众多自然学科一样，“油脂化学”是一门实践性很强的科学，知晓理论只能算有了基本的知识；还必须掌握本课程的实验方法和实验技能，才能更深入地理解理论，才能为今后从事实际工作作好准备。

通过油脂化学的学习，能进行油脂原料、一次、二次及三次制品等的各种基本分析与研究。油脂化学的各项实验，不但应用化学学科中的很多理论和方法，以分析油脂的组成、结构、各种数据及化学变化，而且有其自身特有的一些方法。所以，必须重视油脂化学的实验课，通过实验以加深对油脂诸多理论的理解、掌握和应用。

要想正确地制定生产方案，改进生产工艺及设备，并不断提高水平，在工艺设备及油脂化学方面都必须具有较丰富的理论和实践知识，二者缺一不可。“油脂化学”是大学本科油脂专业的专业理论基础，它为油脂工程提供的专门知识，可以使从业者了解和正确解释油脂工业复杂的生产过程；它也为从事油脂的科学研究，油脂新产品的开发，新油源及油脂精细化产品的开拓提供必备的基本知识。

五、有关油脂化学的重要信息和网页

- <http://www.ccoaonline.com/>
- <http://www.aocs.org/>
- <http://www.occa.org.uk/>
- <http://www.jocs.jp/>
- <http://www.cyberlipid.org/>
- <http://www.lipid.co.uk/>
- <http://www.lipidlibrary.co.uk/>
- <http://www.expasy.org/enzyme/>
- <http://www.chem.qmw.ac.uk/iubmb/enzyme/>
- <http://lipidbank.jp/>
- <http://aqueous.labs.brocku.ca/lipid/>
- <http://www.lipidsonline.org/index.cfm>

<http://www.margarine.org/>

<http://www.oilworld.biz/app.php>

<http://www.nyu.edu/pages/mathmol/library/>

<http://www.european-patent-office.org/espacenet/info/access.htm>

<http://www.eurofedlipid.org/>

<http://www.lipidforum.org/>

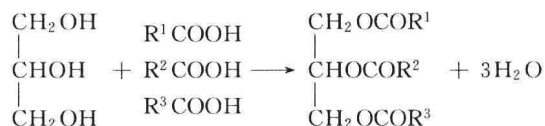
http://www.ilps.org/ilps_content.htm

第二章 甘三酯的结构与组成

油脂是自然界中广泛存在的一类有机物质，几乎所有植物的种子、动物的组织器官中都存在一定数量的油脂；某些微生物体内也含有极丰富的油脂。就目前情况而言，植物油脂种类多、差异大、性质各异，所以对植物油脂的研究较多，油脂工业中的原料也主要是植物种子或果实。对微生物油脂的研究如今已经开始；近些年来全世界油脂生产的趋势是植物油脂增长快；动物油增长缓慢，有的品种甚至有所下降。

油脂的来源不一，有的取自植物，有的来自陆上动物、水中动物或乳汁。植物中又分为木本植物油脂和草本植物油脂等，其成分和性质也有很大差异。但是它们又有许多相似之处，例如主要成分都是甘油三脂肪酸酯（甘三酯），都含有类脂物及脂肪伴随物。所以各种油脂既有自己的特性，又有共性，这便构成了油脂化学的基本内容。

甘三酯的分子由1分子甘油和3分子脂肪酸（常用R表示）化合并失去3分子水缩合而成，其反应式可表示如下：



式中 R^1 、 R^2 、 R^3 分别代表不同的脂肪酸烃基（亦叫残基）。在甘三酯分子中，有时也有 R^1 、 R^2 、 R^3 相同的情况，此时称为同酸甘油酯（或单酸甘油酯）。相对于甘三酯，也有双甘酯（甘二酯）和单甘酯（甘一酯），它们是甘油分子分别与2分子和1分子脂肪酸生成的酯。但需注意，单甘酯与单酸甘油酯的分子结构完全不同，不能混淆。

绝大多数甘油酯分子中的脂肪酸残基都是直链的，且为偶数碳原子；由于分析手段的不断进步，针对奇数碳原子的脂肪酸，也有不少发现。脂肪酸残基碳碳之间有单键和双键（在微生物油脂中还存有三键者）。其双键数目在分子中的分布情况变化很大，有一个或多个，有孤立的隔离双键，也有共轭双键。此外，个别油脂的甘三酯脂肪酸残基上带有烃基（异戊酸）、羟基（蓖麻酸）或其他取代基（大风子酸等）。

在天然甘三酯分子中，因为R的碳链一般都比较长，所以它决定了油脂的分子量大小。R的种类、结构、性质及其在甘三酯中所处的位置，直接决定着各种油脂的组成，构成了自己独特的物理和化学性质。因此，在讨论油脂的主要成分——甘三酯的结构与组成前，有必要首先讨论构成天然甘三酯的各种类型脂肪酸。

第一节 脂 肪 酸

脂肪酸属于羧酸类化合物，它们最初得自脂肪的水解产物，且因其具有酸性而得名。脂肪酸的结构式通常写作 RCOOH ，其中R为烃基， COOH 为羧基。由于R的各种变化，便形成了性质各异的多种脂肪酸，进而构成了品类繁多的甘三酯。

一、脂肪酸的命名

饱和脂肪酸的命名通常采用IUPAC命名法，以含同一数量的碳原子的烃进行定名。如 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ 的相应烃基为正十二烷，故称为正十二烷酸，有时“正”字可以省略，称为十二烷酸。十碳以下的饱和脂肪酸一般用天干命名法表示，如 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ 称为丁酸，

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ 称为辛酸等。另外,也可以用速记写法表示饱和脂肪酸,原则是在碳原子数后面加冒号,冒号后面再写一个 0 (表示无双键)。例如十六烷酸速记写法为 16:0 或 $\text{C}_{16,0}$ 。

不饱和脂肪酸含有双键,其命名比较复杂。命名时需写出双键的数目、位置及几何构型。一种命名方法为系统命名法。碳原子的编号方法是以羧基上的碳原子作为 1,然后依次编排至碳链末端,反式酸 *trans* 以 *t* 表示,顺式酸 *cis* 以 *c* 表示。如 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 称为反-9-十八碳一烯酸,简写为 9*t*-18:1 或 18:1(9);再如多不饱和脂肪酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 称为顺-9-顺-12-十八碳二烯酸,简写为 9*c*,12*c*-18:2 或 18:2(9,12)。另外,不饱和脂肪酸也常用能表明脂肪酸位置的 *n*、 ω 速记法表示,是以离甲基端最近的双键第一个碳原子位置表示双键的位置: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 可表示为 18:2(*n*-6) 或 18:2 ω 6; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 则表示为 18:1(*n*-9) 或 18:1 ω 9。*n*、 ω 速记法仅限于以下情况:双键为顺式;若有多个双键应为五碳双烯型、直链的不饱和脂肪酸。由于脂肪酸的生理活性和合成过程与分子中双键距离末端甲基碳原子的远近有关,因此 *n*、 ω 速记法是生物化学领域中常用的表示方法。

对于其他类型的不饱和脂肪酸,一般采用系统命名法命名。

二、饱和脂肪酸

天然甘油酯所含的饱和脂肪酸(SFA),其碳链多为直链,偶碳,具奇碳,支链者很少,其分子通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ 或 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$ 。

天然存在的 SFA,至今已发现的包括丁酸至三十八碳烷酸。油脂中存在的 SFA 碳链长为 4~24 个碳原子;大于 24 个碳原子者存在于蜡的分子结构中。常见饱和脂肪酸的性状见表 2-1。

表 2-1 常见饱和脂肪酸的性状

系统命名	俗名	速记法	分子式	相对分子质量	熔点/°C
正丁酸	酪酸	4:0	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	88.10	-7.9
正己酸	羊油酸	6:0	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	116.15	-3.4
正辛酸	羊脂酸	8:0	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	144.21	16.7
正癸酸	羊蜡酸	10:0	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	172.26	31.6
十二烷酸	月桂酸	12:0	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	200.31	44.2
十四烷酸	豆蔻酸	14:0	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	228.36	53.9
十六烷酸	棕榈酸 (软脂酸)	16:0	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	256.42	63.1
十八烷酸	硬脂酸	18:0	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	284.47	69.6
二十烷酸	花生酸	20:0	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$	312.52	75.3
二十二烷酸	山嵛酸	22:0	$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$	340.57	79.9
二十四烷酸	木焦油酸	24:0	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$	368.62	84.2
二十六烷酸	蜡酸	26:0	$\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$	396.68	87.7
二十八烷酸	褐煤酸	28:0	$\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_2$	424.73	90.0
三十烷酸	蜂花酸	30:0	$\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$	452.78	93.6

4:0 (酪酸) 存在于奶油中,它与各种其他脂肪酸形成甘油酯,在动物分泌物中也能发现酪酸,例如汗液中就有游离态的酪酸存在。此酸是一种具有酸味、气味难闻的液体;其钙盐在冷水中的溶解度大于在热水中的溶解度。它的低碳一元酸酯却具有令人愉快的水果香味。

6:0 存在于奶油、椰子油、棕榈油中,系具有刺激和难闻气味的油状液体。有的国家称它为羊油酸。

8:0 的存在性状与 6:0 类同。有的国家称其为羊脂酸。

10:0 又名羊蜡酸,其存在与羊油酸相同。室温下为白色针状结晶;在 20℃ 水中几乎不溶解。

12:0 大量存在于樟科植物油中,其最高含量可达 80%;其次为棕榈科油,一般含量为 40%~50%,奶油中含 4%~8%。室温下其为针状结晶,在常压下进行蒸馏会发生分解,在 20℃ 水中几乎不溶解。

14:0 常温下呈薄板状结晶。分布虽广,但含量不多;唯肉豆蔻种子油中含量高达 77%;奶油、鲸蜡和羊毛蜡等也含有此酸。在 20℃ 水中它几乎不溶解。

16:0 分布最广,所有油脂中无一例外地均含有此酸,例如:葵花籽油中含 3%~4%;大豆油 2.5%~6%;玉米油约 10%;鱼油 10%~18%;棉籽油 20%~24%;牛、猪油 25%~30%;棕榈油 25%~40%;柏油 60%~70%;漆油 63%~75%。在常温下此酸为白色固体,不溶解于水;在常压下蒸馏会发生分解。

18:0 的分布也很广泛,常与 16:0 共存,其含量仅次于 16:0。在一些畜类贮存脂肪中,18:0 则是主要成分之一,例如牛油中含量为 25%左右,骨油中 19%~21%,猪油 7%~15%,马油约 7%。一般植物油中也含有 18:0,但数量少,例如大豆油为 4.5%~7.0%,棉籽油约 2%。唯独可可脂例外,它含 18:0 高达约 35%。18:0 是白色的薄片状结晶体。

20:0 在花生油中含量较高,加上 22:0 和 24:0 为 5%~10%。它在一般油脂中含量甚少,如亚麻油、菜籽油、可可脂等。20:0 难溶于冷乙醇,易溶于热乙醇中。其结晶呈小叶状,略带闪光。

蜡酸(26:0),在蜂蜡中以酯或游离态存在。褐煤酸(28:0)存在于褐煤的干馏产物中。蜂花酸(30:0)则存在于蜂蜡中,在无水乙醇中成为丝绸般发光的针状或小叶状结晶,在冷甲醇和醚中不溶解。

30 年前,在自然界只发现有 5:0 和 17:0 两种奇碳饱和脂肪酸(SFA)。之后,由于现代仪器的出现和分析技术的提高,使 9:0~21:0 多种奇碳酸在不同油脂中都有发现。

17:0 与 16:0、18:0 的二聚物(50:50 或 70:30)在某些物理性质上十分相似,故研究者最初以为是这两种酸的混合物,后经 X 射线分析,在衍射图上发现它们的长间隔存在着显著的不同,确定 17:0 为一纯化合物。不少油脂中均有它的踪迹,例如羊油中检出含有 1.2%。

三、不饱和脂肪酸

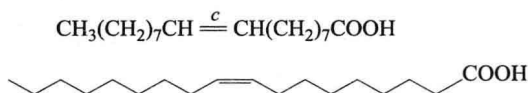
凡是脂肪酸烃基(R)中带有碳碳双键(C=C)者都称为不饱和脂肪酸(UFA)。它在天然油脂中的类别很多,不仅有带一个双键的一烯酸(单烯酸),也有带二、三及更多个双键的高度不饱和脂肪酸(多烯酸),更有含炔(C≡C)酸的油脂存在于大自然中。

由于碳链中存在不饱和键,UFA 的变化及性质与 SFA 大有差异,从而成为油脂化学研究的重点内容,它对油脂的性质有着举足轻重的影响。UFA 中有共轭与非共轭之分,还有因双键位置不同和空间排列不同的异构体,它们分别叫做“位置异构”和“几何异构”(空间异构)。在某些条件下,UFA 中的双键还会移动其位置。凡此种种,使油脂成为一种对外界环境较为敏感的物质。

多数植物油中含不饱和脂肪酸的数量大于陆上动物油脂,尤其是多烯酸的含量。某些植物油更以含有大量某一种 UFA 为特征,例如橄榄油含有约 65%~85%的油酸,桐油含有约 85%的桐酸,亚麻油含近 60%的亚麻酸,红花油含 65%~73%的亚油酸,蓖麻油中含 80%以上的蓖麻酸,传统菜籽油、芥子油含有约 50%或更高的芥酸等。

(一) 一烯酸

分子中含有一个碳碳双键的脂肪酸称为一烯酸 (MUFA), 可用通式 $C_nH_{2n-2}O_2$ 或 $C_nH_{2n-1}COOH$ 表示。这类脂肪酸在天然油脂中分布甚广, 其代表油酸几乎存在于所有的天然油脂中, 而且含量较高。正油酸的双键位于第 9 和第 10 两个碳原子之间, 其分子结构式为:



正油酸的系统名称为顺 Δ^9 -十八碳一烯酸, 速记法有两种: 一种为 18:1(9), 即从羧基碳原子起算双键开始于第 9 个碳原子; 二为 18:1($n-9$) 即从分子的甲基端起算, n 为碳链的总碳数, 这种表示法可避免脂肪酸脱羧反应后, 双键位置表示的困难。油酸为十八碳脂肪酸, 从任何一端起算, 双键位置都在第 9 和第 10 两个碳原子之间。顺 Δ^9 -十二碳一烯酸的速记法则为 12:1(9) 和 12:1($n-3$)。双键位置不在 C-9 上的油酸, 都是油酸的位置异构体, 其性质各不相同。油酸的位置异构体见表 2-2。

表 2-2 油酸的位置异构体

脂肪酸	双键位置	熔点/ $^{\circ}C$	碘值	脂肪酸	双键位置	熔点/ $^{\circ}C$	碘值
正 18:1(9)	$\Delta^9,10$	16	90.0	异 18:1(4)	$\Delta^4,5$	52~53	27.0
异 18:1(3)	$\Delta^3,4$	56~57	16.3	异 18:1(2)	$\Delta^2,3$	60~61	9.1

现将天然油脂中存在较多的一烯酸简介如下:

顺 Δ^9 -十六碳一烯酸 [16:1(9)] 习用名为棕榈油酸或鱼油烯酸。它分布虽广, 但一般含量甚少; 多存在于海产动物和鱼类油脂中, 例如抹香鲸油等。

顺 Δ^6 -十八碳一烯酸 [18:1(6)] 习用名为岩芹酸。它是伞形花科植物种子油的主要成分, 例如山芹子油和胡荽子油等; 在五加科的常青藤子油中其也是主要成分之一。

顺 Δ^9 -十八碳一烯酸 [18:1(9)] 是油酸的系统命名。它是很多油脂的主要构成成分。橄榄油、杏仁油中含油酸特别多, 约为 83%; 山毛榉油中约含 77%; 茶油中约 85%; 葵花籽油中 45%~65%; 牛、猪油含 40% 左右; 亚麻油含 15%~20%; 大麻油约含 14% (含量较少)。天然油脂中一般含 20%~40%。

纯净的油酸是无色无臭的液体, 在空气和阳光下逐渐发暗, 在常温下蒸馏会发生分解。其元素组成是: C 76.6%, O 11.4%, H 12.0%。

顺(式) 13-二十二碳烯酸是芥酸的化学名称, 它是十字花科油中的特有脂肪酸, 一般含 50% 左右。从维护人体健康出发, 国内外相继培育出含低芥酸的油菜新品种。美国政府规定, 食用油脂中芥酸的含量不得大于 5%。虽然芥酸对人体健康是否有危害至今仍未定论, 但低芥酸油脂的出现, 至少可以增加食用的安全因素。

(二) 多烯酸

1. 二烯酸

顺顺 $\Delta^9,12$ -十八碳二烯酸 [18:2(9,12)] 的习用名是亚油酸, 其分子结构式如下:

