

十三★五

普通高等教育“十三五”规划教材

化妆品 原料学

COSMETIC RAW MATERIALS



宋晓秋 主 编
叶 琳 肖 瀛 副主编



中国轻工业出版社

全国百佳图书出版单位

普通高等教育“十三五”规划教材

化妆品原料学

主 编 宋晓秋

副主编 叶 琳 肖 瀛

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

化妆品原料学/宋晓秋主编. —北京: 中国轻工业出版社, 2018. 7

普通高等教育“十三五”规划教材

ISBN 978-7-5184-1975-3

I. ①化… II. ①宋… III. ①化妆品—原料—高等学校—教材 IV. ①TQ658

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 105854 号



责任编辑: 钟 雨

策划编辑: 伊双双 责任终审: 劳国强 封面设计: 锋尚设计

版式设计: 砚祥志远 责任校对: 吴大鹏 责任监印: 张 可

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 三河市国英印务有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2018 年 7 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 787 × 1092 1/16 印张: 11

字 数: 240 千字

书 号: ISBN 978-7-5184-1975-3 定价: 28.00 元

邮购电话: 010-65241695

发行电话: 010-85119835 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请与我社邮购联系调换

150933J1X101ZBW

前 言

中国化妆品行业经过了几十年的快速发展,已经取得了很大的成就。目前,国内化妆品生产企业已经达到4000余家,化妆品行业被誉为是朝阳产业,在人民的生活中起着重要作用。

随着科技进步和经济发展,今天的化妆品品种繁多,功能清晰,不仅包含简单的日常清洁用品,同时包含提升人体美丽程度的化妆用品。

化妆品原料是构成化妆品的基础单元,对产品的性能与品质有着极为重要的影响。《化妆品原料学》是化妆品相关专业的重要专业基础课之一,而目前国内尚无适合本科教学的相关教材。上海应用技术大学是国内最早开设化妆品相关本科专业的高校之一,化妆品原料学作为专业必修课开设已有十余年,为了适应上海市高校应用型人才培养模式改革,对接化妆品行业升级对高素质人才需求,在原使用十年自编讲义的基础上,参考了大量化妆品原料相关的文献与著作,并结合编者多年的教学实践与研究体会,编写成本教材,形成相对较为系统地化妆品原料学的体系,并顺应行业发展趋势补充了新原料知识与理念。

《化妆品原料学》编写过程力求突出系统性、实用性与新颖性。主要内容为化妆品原料的作用和作用原理等知识,主要包括油脂与蜡状原料、粉状和胶质原料;溶剂和表面活性剂;色素和防腐剂、抗氧化剂;保湿、防晒、抗皱及抗老化等原料;营养性原料和包装材料等相关化妆品原料知识。

本书由上海应用技术大学宋晓秋主编,叶琳与肖瀛副主编。宋晓秋主要负责第一、三、四、六、十一章节编写以及全书统稿,叶琳主要负责第五、七、九章节编写以及全书核对,肖瀛主要负责第二、十章节编写以及生物学与生理学相关内容核对。刘钦矿、曹龙迪、段玉萍、徐单单、付盼娟、于翠、黄云峰、李帅涛、孙月、张芊等同学给予许多帮助,我的同事给予了大力支持,在此一并表示感谢。在本书的写作过程中,编者对给予本书写作以启迪、参考、支撑的相关资料的作者,表示衷心的感谢。

由于本教材涉及化妆品原料种类繁多,加之该教材体系为初次建立,教材的编写在许多方面做了探索性的尝试,使用效果还有待在教学实践中检验。由于编者的水平和能力有限,书中难免有疏漏、不妥与错误之处,请读者与同行专家批评指正。

宋晓秋
2018年3月

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 化妆品概述	(1)
第二节 化妆品的作用	(2)
第三节 化妆品的分类	(3)
第四节 化妆品的原料	(4)
第二章 油脂与蜡类原料	(5)
第一节 油脂与蜡类原料概述	(5)
第二节 油脂与蜡类原料的特性	(5)
第三节 常见油脂与蜡类	(10)
第三章 粉质和胶质原料	(27)
第一节 粉体的性质	(27)
第二节 化妆品中主要的粉体原料	(28)
第三节 胶质原料的作用及分类	(35)
第四节 化妆品常见的胶质原料	(35)
第四章 溶剂和表面活性剂原料	(43)
第一节 溶剂在化妆品的作用	(43)
第二节 化妆品常见的溶剂原料	(43)
第三节 表面活性剂的性质及分类	(47)
第四节 化妆品中常见的表面活性剂原料	(48)
第五章 色素原料	(74)
第一节 化妆品用色素的定义	(74)
第二节 化妆品用色素的原料	(76)
第六章 防腐剂和抗氧化剂	(87)
第一节 防腐剂和抗氧化剂	(87)
第二节 化妆品中常见的防腐剂	(92)
第三节 油脂酸败与抗氧化作用	(98)
第四节 化妆品中常用的抗氧化剂	(102)
第七章 保湿原料	(105)
第一节 保湿剂的定义	(105)
第二节 保湿剂的作用	(107)
第三节 保湿剂的种类	(108)
第八章 祛斑美白原料	(120)
第一节 色素沉着斑相关知识	(120)

第二节	常见的祛斑美白原料	(121)
第九章	防晒原料	(127)
第一节	紫外线与人体的关系	(127)
第二节	防晒类化妆品的防晒效果评价	(132)
第三节	防晒性化妆品原料	(133)
第十章	抗皱及营养性原料	(139)
第一节	皮肤老化现象	(139)
第二节	皮肤老化的原因与机制	(140)
第三节	抗皱原料及其特征	(142)
第四节	蛋白质类营养性原料	(147)
第五节	维生素	(151)
第六节	激素	(154)
第十一章	化妆品的包装材料	(158)
第一节	纸及纸板包装材料	(158)
第二节	塑料包装材料	(159)
第三节	金属包装材料	(161)
第四节	玻璃与陶瓷包装材料	(163)
参考文献	(168)

第一章 绪 论

第一节 化妆品概述

一、化妆品的基本概念

化妆品是以化妆为目的的物品的总称。在希腊语中,“化妆”的词义是“装饰的技巧”,意思是把人自身的优点加以发扬,而把缺陷加以弥补。

我国《化妆品卫生监督条例》中给化妆品下的定义:“化妆品是指以涂擦、喷洒或其他类似的方法,施于人体表面任何部位(皮肤、毛发、指甲、口唇等),以达到清洁、消除不良气味、护肤、美容和修饰目的的日用化学工业产品”。

根据2007年8月27日国家质检总局公布的《化妆品标识管理规定》,化妆品是指以涂抹、喷、洒或者其他类似方法,施于人体(皮肤、毛发、指趾甲、口唇齿等),以达到清洁、保养、美化、修饰和改变外观,或者修正人体气味,保持良好状态为目的的产品。

美国食品与药物管理局(FDA)对化妆品的定义:用涂擦、散布、喷洒或其他方法使用于人体的物品,能起到清洁、美化、增添魅力或改变外观的作用。

总之,化妆品是指施用于人体外部,以清洁、润泽发肤、刺激嗅觉、掩饰体臭或修饰容貌的物品。

二、化妆品的发展历史

“爱美之心人皆有之”。人类对美化自身的化妆品自古以来就有不断追求的动力。

早在原始社会,一些部落在进行祭祀活动时,把动物油脂涂抹在皮肤上,使自己的肤色看起来健康而有光泽,这可以称为是最早的护肤行为。由此可见,化妆品发展的历史几乎可以推算到早期人类社会。在公元前5世纪到公元7世纪,世界各国有许多关于制作和使用化妆品的传说和记载。如古埃及人用黏土卷曲头发;古埃及皇后用铜绿描画眼圈,用驴乳浴身;古希腊美人亚斯巴齐用鱼胶掩盖皱纹;我国古代女子也喜好用胭脂抹腮、用头油滋润头发以衬托容颜的美丽等。与此同时也出现了许多化妆用具。

到20世纪70年代,日本多家名牌化妆品企业被18位因使用其化妆品而罹患严重黑皮症的妇女联名控告,此事件既轰动了国际美容界,也促进了护肤品的重大革命。

早期护肤品类的化妆品起源于化学工业,那个时候从植物中提炼天然物质还很难,而石油化工合成工业很发达。所以很多护肤品、化妆品的原料来源于化学工业,截至目前仍然有很多国际国内的品牌产品在用那个时代的原料,主要是由于价格低廉、原料相对简单、成本低。

从20世纪80年代开始,皮肤专家逐步发现在护肤品中添加天然原料对肌肤有一定的滋润作用。当时恰逢大规模的天然萃取分离工业化技术已经成熟,可以满足市场上护

护肤品中天然成分的使用需求,极大地调动了人们寻找天然原料的积极性。从陆地到海洋,从植物到动物,各种天然成分应有尽有,有些人甚至到人迹罕至的地方(如危险的热带雨林)试图寻找到特殊的原料希望创造护肤的奇迹。当然此时所谓的天然原料有很多是噱头,化妆品中大部分的原料还是沿用矿物油时代的成分,只是偶尔添加些天然成分罢了。因为在当时技术条件的限制下,化妆品中各成分的混合、防腐等技术方面仍然有很多问题很难攻克。但这时候有的公司已经能完全抛弃原来的工业流水线而生产纯天然的化妆品,并逐步形成少量顶级的化妆品品牌。

21 世纪初期,为了满足更多特殊肌肤人群的需求,号称“零负担”的化妆产品开始在欧美和中国台湾流行。“减少没必要的化学成分,增加纯净护肤成分”为主题,给过于频繁使用化妆品的女性朋友带来了全新的变革。之前,人们过于追求植物、天然的护肤产品,致使其中添加剂使用得越来越多,导致很多护肤产品标写天然成分,但是实际上很难保证其组分全部为天然原料,给肌肤造成了不必要的损伤,甚至过敏。这给护肤品行业敲响了警钟,人们追寻“零负担”即将成为现阶段护肤发展史中最实质性的变革。“零负担”产品的主要特点在于产品中减少了无用成分,护肤成分多为具有活性的天然化妆品原料。如玻尿酸、胶原蛋白等均为活性成分,肌肤吸收率较高,产品性能温和,较少出现过敏等现象。

随着人体 20000 ~ 25000 个基因的破译,皮肤和衰老有关的基因也会逐步被破解,以抗衰老基因为概念的技术会应用到化妆品中。目前基因时代才刚刚开始,但是潜藏在大企业之间的并购已经暗流涌动,许多药厂介入其中,罗氏大药厂斥资 468 亿美金收购基因科技,葛兰素史克用 7.2 亿美元收购 sirtris 的一个抗老基因技术。还有很多企业开始了基因的宣传,当然也有企业已经进入产品化。因为是全新的技术,必须有严格的临床和实证及严格检测,基因技术在世界各地都是受到严格控制的。未来的趋势很可能会在每个人体检时进行基因图谱扫描,研发者根据消费者基因图谱的变化验证产品的功效,这可能是化妆品技术未来的发展趋势之一。

第二节 化妆品的作用

化妆品的作用主要是清洁、保护、营养、美化以及防治作用。

一、清洁作用

清洁作用是指祛除皮肤、毛发、口腔和牙齿表面的脏物以及人体分泌与代谢过程中产生的污物等;具有清洁作用的化妆品有清洁霜、清洁乳液、净面面膜、磨砂膏、清洁用化妆水、泡沫浴盐、洗发乳、牙膏等。

二、保护作用

保护作用是指保护皮肤及毛发等处,并使其滋润、柔软、光滑、富有弹性,以抵御风寒、烈日、紫外线辐射等的损害,增加人体分泌机能,防止皮肤破裂、毛发枯、断等;具有保护作用的化妆品有雪花膏、冷霜、乳液、润肤霜、防晒霜、防裂油膏、润发乳、洗发乳、护发素等。

三、营养作用

营养作用是指补充皮肤及毛发的营养,增加组织活力,保持皮肤角质层的含水量,减少皮肤细小皱纹,减缓皮肤衰老及促进毛发的生理机能,防止脱发等。具有营养作用的化妆品有人参霜、蜂王浆霜、维生素霜、珍珠霜及其他各种营养霜,还有营养面膜、发蜡等。

四、美化作用

美化作用是指美化面部及毛发,使之增加魅力或散发香气。具有美化作用的化妆品有粉底霜、粉饼、香粉、唇膏、发胶、摩丝、染发剂、卷发剂、眉笔、睫毛膏、眼影膏、香水、指甲油等。

五、防治作用

防治作用是指预防或治疗皮肤、毛发、口腔和牙齿等部位的影响外表或功能的生理、病理现象。如雀斑霜、粉刺霜、抑汗剂、祛臭剂、生发水、药性发乳、痱子水、药物牙膏等。

第三节 化妆品的分类

一、按化妆品的外部基本形态分类

化妆品按照外部基本形态可细分为以下几类。

- (1)乳剂类 清洁膏、雪花膏、冷霜、润肤器、营养霜、清洁乳液、按摩乳等。
- (2)油剂类 防晒油、浴油、按摩油、发油等。
- (3)水剂类 香水、古龙水、花露水、化妆水、冷烫水等。
- (4)粉状类 香粉、爽身粉、痱子粉等。
- (5)块状类 粉饼、胭脂等。
- (6)凝胶状类 面膜、染发胶、抗水性保护膜等。
- (7)膏状类 洗发膏、睫毛膏、剃须膏等。
- (8)气溶胶类 喷发胶、摩丝等。
- (9)笔状类 唇线笔、眉笔等。
- (10)锭状类 唇膏、眼影膏等。
- (11)悬浮状类 香粉蜜等。
- (12)表面活性剂溶液类产品 洗发乳、沐浴乳等。

二、按使用部位分类

化妆品按照在人体的使用部位细分为以下四类。

- (1)皮肤用化妆品 包括化妆水类、乳液类、膏霜类等。
- (2)毛发用化妆品 包括洗发乳、漂洗剂、营养发水、整发用品、烫发剂、剃须膏等。
- (3)口腔用化妆品 包括牙膏、漱口水、口腔清爽剂等。

(4)指甲用化妆品 包括指甲油、指甲膏、指甲白、指甲营养剂、指甲油去除剂等。

三、按化妆品的用途分类

化妆品按照用途可细分为以下四类。

(1)清洁用途化妆品 与上述具有清洁作用的化妆品相同。

(2)一般用途化妆品 主要指皮肤、毛发护理和美容化妆品等。

(3)特殊用途化妆品 该类化妆品是介于化妆品和药品之间,具有某种特殊化作用用途的化妆品,如防晒、美白、祛汗、除臭等用途的化妆品。

(4)药效化妆品 指具有某种治疗功效的化妆品,如祛斑、祛痘、生发、防裂、去头屑等用途的化妆品。

第四节 化妆品的原料

化妆品是一种由各类物料经过一定工艺合理调配而成的混合物。化妆品原料、配制技术及生产设备等对化妆品的各种功能和质量起到相当重要的作用。其中,化妆品原料起主要作用。

化妆品原料组成种类广泛。凡是对人体皮肤、毛发有清洁、保护、美化功效作用的物质均可以成为化妆品原料。近年来,天然动物、植物原料逐步替代合成原料成为化妆品中使用原料的首选。同时,如何运用生物原料正成为化妆品中新的研发热点。

根据化妆品原料在化妆品中起到的作用,化妆品原料可以分为基质原料和辅助原料两大类。基质原料是化妆品的主体,它体现了化妆品的性质和剂型,而辅助原料则起到赋予化妆品的功能、成型、色、香等作用。一般而言,辅助原料在化妆品中的使用量比较少,却是化妆品中不可缺少的原料。所以,也有人称其为功效性化妆品原料。

一般而言,可以作为化妆品原料的物质必须具备以下四个基本条件:

(1)无色无味,有较好的稳定性;

(2)对皮肤无毒性、无刺激性,安全性高;

(3)使用后不影响皮肤的生理作用;

(4)对损容性皮肤问题能起到改善作用。

第二章 油脂与蜡类原料

第一节 油脂与蜡类原料概述

现在,作为化妆品原料使用的物质的总数大概在 2500 种以上。其中,油脂、蜡及其衍生物占的比例是非常高的,它们作为化妆品的主要原料或辅助原料在所有的化妆品中占相当多的数量。

化妆品用油脂原料:作为化妆品中能使用的油脂原料,除来自天然资源的油脂、精制蜡类能直接使用外,其他大都经水解、氢化、还原醇解等工序之后,通过分馏、溶剂提取、冷榨后再制成各种衍生物使用。另外,最近常见的还有来自石油精细化学的合成品。

油脂是油和脂肪的简称,油脂的主要成分都是三分子脂肪酸与一分子甘油的化合物,称为甘油酯。各种不同脂肪酸和甘油相结合,就成为各种不同性质的油脂,从动植物中取得的天然油脂,实质上并没有根本的区别。通常在常温下为液体的称作油,为固体的称作脂。

油脂是从存在于自然界中的动、植物体中得到的,如下所示,各种油脂是按各种比例混合脂肪酸基的甘油酯,这些脂肪酸组成的混合比受油脂来源及产地的影响。油脂来源相同时,其混合比在某一范围内,大致是一定的,如此结合的脂肪酸,其物理的或化学的性质具有特定的数值。

油性原料(油、脂、蜡)是油性物质的总称,是组成护肤化妆品、唇膏、毛发用护理品的基质原料,在化妆品中主要起护肤、柔滑、滋润、固化赋体等作用。

第二节 油脂与蜡类原料的特性

一、油脂原料的特性评价

油脂原料品质特性可由其碘值、酸值、皂化值与不皂化物、相对密度、熔点和凝固点、黏度、油性等特征指标来评估。

1. 碘值(iodine value)

油脂的碘值是指每 100g 油脂能吸收碘的质量。油脂的碘值表明油脂的不饱和程度,碘值越高,不饱和程度越大。可以依据碘值的大小对油脂进行分类:碘值 < 100 的油脂,称为不干油脂;碘值在 $100 \sim 130$ 的油脂,称为半干油脂;碘值 > 130 的油脂称为干性油脂。碘值可以用来确定油脂或脂肪酸混合物的定量组成。碘值高的油脂,含有较多的不饱和键,在空气中易被氧化,发生酸败。在手工皂中,碘值影响成皂硬度,碘值越高,成皂硬度越大。

2. 酸值(acid value)

油脂的酸值定义为中和 1g 油脂中的游离脂肪酸所需要的氢氧化钾的质量(mg)。油

脂的酸值代表了油脂中游离脂肪酸的含量。油脂存放时间较久后,就会水解产生部分游离脂肪酸,因此,酸值标志着油脂的新鲜程度。酸值越高表示油脂腐败越厉害,越不新鲜,质量越差。

3. 皂化值和不皂化物(saponification value and nonsaponifiable matter)

皂化值是指皂化1g油脂所需要的氢氧化钾的质量。皂化值表明脂肪中脂肪含量的多少,依据皂化值可以算出油脂的平均相对分子质量。一般油脂的皂化值在180~200,甘油含量在10%左右。

不皂化物是油脂皂化过程中,油脂成分中不能与苛性碱起作用的物质,一般不溶于水、与碱反应不活泼的物质,它们大多数是高分子的酸类、蜡、甾醇、碳水化合物、色素等。

4. 熔点和凝固点(melting point and solidification point)

脂肪酸的熔点随其不饱和度的增加而降低。因此油脂中含饱和脂肪酸多的,或者脂肪酸相对分子质量大的,熔点和凝固点就高。熔点不仅赋予产品以稠度,还影响使用时的延展性和皮肤感觉。油脂的相对密度与相对分子质量和黏度成正比,与油脂的温度成反比。

5. 黏度(viscosity)

通常,油脂的黏度随其不饱和度的增加略有减少,随氢化度的增加稍有增加。黏度特别大的代表性油脂是蓖麻油。黏度与油性有关,它是影响化妆品质量的重要因素,关系到“延展性”和“黏性”等与化妆品感官质量及商品价值有密切关系的特性。延展性就是一定量物质所能展开的面积。

6. 油性(oiliness)

油性是油脂最值得注意的特性之一,即形成润滑薄膜的能力。

二、油脂的变质机制及品质评价

1. 变质机制

(1) 氧化作用 油脂氧化是油脂原料变质的主要原因之一。油脂氧化产物可分解为小分子醛、酮、醇、酸等物质,产生令人不愉快的气味(哈喇味)与苦涩味;油脂氧化产生的小分子化合物还可发生聚合反应如三戊基三噁烷等具有强烈臭味的产物;严重的氧化可导致油脂颜色变深,黏度变大,并可产生一些有毒的化合物,这些现象统称为油脂的酸败。

油脂氧化的初级产物是氢过氧化物,氢过氧化物的形成途径有自动氧化、光氧化和酶促氧化三种氧化形式。油脂的自动氧化过程比较复杂,是活化的不饱和脂肪与基态氧发生的自由基反应,包括链引发、链增殖与链终止3个阶段。光氧化主要是在光敏剂催化下,受到光照后基态氧将转变为激发态氧从而使油脂双键氧化。酶促氧化一般是在脂肪合酶的作用下促使油脂氧化。

影响油脂氧化的因素主要包括油脂的脂肪酸组成(不饱和度)、氧、温度、水分、表面积、助氧化剂(金属离子)、光、射线与抗氧化剂等。因此,为了防止油脂氧化,油脂贮藏要避免光。另外,包装采用真空或充氮气,避免使用金属容器,控制环境温度与湿度,添加适量的抗氧化剂均可延缓油脂氧化。

(2) 微生物作用 油脂在微生物脂肪酶作用下可将油脂水解形成游离脂肪酸与甘

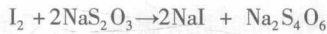
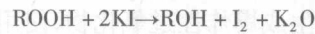
油,产生酸败,形成刺激性的“哈喇”气味。微生物中能分解油脂的主要是霉菌,常见霉菌有黄曲霉、黑曲霉、烟曲霉、灰绿青霉、脂解毛霉、白地霉等。具有分解脂肪作用的细菌并不多,主要有假单胞菌属、黄杆菌属、无色杆菌属、产碱杆菌属、小球杆菌属、葡萄球菌属与芽孢杆菌属等。能分解油脂的酵母较少,常见的有解脂假丝酵母。

2. 油脂变质品质测定

(1) 过氧化值(POV) 油脂过氧化值是指 1kg 油脂中所含有的氢过氧化物的毫摩尔数。氢过氧化物是油脂氧化的主要初级产物。在油脂氧化初期,POV 随氧化程度加深而增高,而当油脂深度氧化时,氢过氧化物的分解速度超过了氢过氧化物的生成速度,此时 POV 会降低,所以 POV 可用于衡量油脂氧化的初期的氧化程度。

过氧化值常用碘当量法测定,生成的碘再用硫代硫酸钠溶液滴定,即可定量氢过氧化物的含量。具体流程参照《食用植物油卫生标准的分析方法》(GB/T5009.37—2003)。

反应过程为:



结果计算:

$$\text{过氧化值}\% = \frac{(V_1 - V_2) \times M \times 0.1296}{W} \times 100$$

式中 V_1 ——样品滴定时消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

V_2 ——空白滴定时消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

M ——硫代硫酸钠标准溶液的摩尔浓度, mol/L;

W ——抽样的质量, g;

0.1296——1 mol 硫代硫酸钠 1 mL 相当于碘的克数。

例如,油脂过氧化值的测定。

①称取油样 2.0g 置于干燥的碘量瓶中。

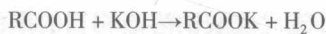
②加入冰醋酸—氯仿混合液 30mL, 碘化钾饱和液 1mL, 摇匀。

③1min 后, 加蒸馏水 50mL, 淀粉指示剂 1mL, 用 0.01mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至蓝色消失。在相同条件下做一空白试验。

(2) 酸值(AV) 酸值是指中和 1g 油脂中游离脂肪酸所需的氢氧化钾的毫克数。该指标可衡量油脂中游离脂肪酸的含量, 也反映了油脂品质的好坏。

酸值的测定原理为用中性乙醚和乙醇的混合溶剂溶解油脂试样后, 再用氢氧化钾标准溶液滴定油脂中的游离脂肪酸, 根据消耗氢氧化钾标准溶液的物质的量和油脂的质量, 计算出酸值的大小。

反应过程为:



结果计算:

$$\text{AV} = V \cdot C / m$$

式中 V ——滴定试样所消耗的氢氧化钾标准溶液的体积, mL;

C ——氢氧化钾标准溶液的浓度, mol/L;

m ——试样的质量, g;

AV——酸值, mg KOH/g。

两次测定的平均值作为测定结果, 计算结果保留到小数点后一位。计算结果精密度

的要求为:在重复条件下获得的两次结果的相对偏差不超过 10%。

例如,油脂酸值的测定。

①试样的准备。对于液态样品,充分混匀备用;对于固态样品,缓慢升温使其熔化成液态,充分混匀备用。

②称取试样。准确称取试样 3.00 ~ 5.00g 于 250mL 锥形瓶中。

③测定。加入 50mL 预先中和过的中性乙醚 95% 乙醇混合溶剂溶解试样,再加入 2 ~ 3 滴酚酞指示剂,然后用氢氧化钾标准溶液边摇动边滴定,至出现微红色且在 0.5min 内不褪色即为终点。平行测定 3 次。

④注意事项。当试样颜色较深时,终点判断困难,可试用下列方法调整:试用碱性蓝 6B 或百里酚酞(麝香草酚酞)作为指示剂;用酚酞试纸做外指示剂;减少试剂用量,或适当增加混合溶剂的用量。

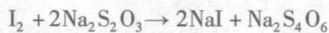
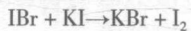
⑤警告。乙醚极易燃,并能生成爆炸性过氧化物,使用时必须特别谨慎。

(3) 碘值(IV) 脂肪中的不饱和脂肪酸碳链上有不饱和键,可以吸收卤素(Cl_2 , Br_2 或 I_2), 不饱和键数目越多,吸收的卤素也越多。在一定条件下,碘值(IV)是指 100g 油脂吸收碘的克数。碘值愈高,不饱和脂肪酸的含量愈高。因此对于一个油脂产品,其碘值是处在一定范围内的。

油脂工业中生产的油酸是橡胶合成工业的原料,亚油酸是医药上治疗高血压药物的重要原材料,它们都是不饱和脂肪酸;而另一类产品如硬脂酸是饱和脂肪酸。如果产品中掺有一些其他脂肪酸杂质,其碘值会发生改变,因此碘值可被用来表示产品的纯度,同时还可以推算出油、脂的定量组成。在生产中常需测定碘值,如判断产品分离去杂(指不饱和和脂肪酸杂质)的程度等。

碘值的测定原理:该值的测定利用了双键加成反应。碘值越高则表明油脂中双键(不饱和度)越高。碘值的测定先将碘转变为溴化碘再进行加成反应。过量的溴化碘在碘化钾作用下析出碘,再用硫代硫酸钠溶液滴定,即可求得碘值。

反应过程为:



计算结果:

$$\text{碘值} = \frac{(A - B)T \times 10}{C}$$

式中 A——滴定空白用去的硫代硫酸钠溶液平均体积, mL;

B——为滴定样品用去的硫代硫酸钠溶液平均体积, mL;

C——为样品质量, g;

T——与 1mL 0.05mol/L 硫代硫酸钠溶液相当的碘的质量, g。

测定脂肪酸和其他脂类物质的碘值时,操作方法完全相同。

例如,油脂过氧化值的测定。

①用玻璃小管(0.5cm × 2.5cm)准确称量 0.3 ~ 0.4g 花生油(或者约 0.1g 蓖麻油,约 0.5g 猪油)2 份。

②将样品和小管一起放入两个干燥的碘值测定瓶内,切勿使油黏在瓶颈或壁上。

③各加四氯化碳 10mL,轻轻摇动,使油全部溶解。

④用滴定管仔细地每个碘值测定瓶内准确加入汉诺斯(Hanus)溶液 25mL,勿使溶液接触瓶颈。

⑤塞好玻璃塞,在玻璃塞与瓶口之间加数滴 10% 碘化钾溶液封闭缝隙,以防止碘升华溢出造成测定误差。

⑥在 20 ~ 30℃ 暗处放置 30min。根据经验,测定碘值在 110 以下的油脂时放置 30min,碘值高于此值则需放置 1h;放置温度应保持 20℃ 以上,若温度过低,放置时间应增至 2h。放置期间应不时摇动。卤素的加成反应是可逆反应,只有在卤素绝对过量时,该反应才能进行完全。所以油吸收的碘量不应超过汉诺斯(Hanus)溶液所含碘量的一半。若瓶内混合液的颜色很浅,表示油用量过多,应再称取少量的油,重做。

⑦放置 30min 后,立刻小心打开玻璃塞,使塞旁碘化钾溶液流入瓶内,切勿丢失。

⑧用新配制的 10% 碘化钾 10mL 和蒸馏水 50mL 把玻璃塞上和瓶颈上的液体冲入瓶内,混匀。

⑨用 0.05mol/L 硫代硫酸钠溶液迅速滴定至瓶内溶液呈浅黄色。

⑩加入 1% 淀粉约 1mL,继续滴定。将近终点时,用力振荡,使碘由四氯化碳全部进入水溶液内。再滴至蓝色消失为止,即达到滴定终点。用力振荡是滴定成败的关键之一,否则容易滴定过量或不足。如果振荡不够,四氯化碳层呈现紫色或红色,此时需继续用力振荡使碘全部进入水层。

⑪滴定完毕放置一段时间后,滴定液应变回蓝色,否则就表示滴定过量。另作两份空白对照,除不加油样品外,其余操作同上。

⑫滴定后,将废液倒入废液瓶,以便回收四氯化碳。

⑬注意事项。实验中使用的仪器,包括碘值测定瓶、量筒、滴定管和称样品用的玻璃小管,都必须是洁净、干燥的。

(4)皂化价(值) 脂肪的碱水解称皂化作用。皂化 1g 脂肪所需氢氧化钾的毫克数,称为皂化价(值)。脂肪的皂化价和其相对分子质量成反比(也与其所含脂酸相对分子质量成反比),由皂化价的数值可知混合脂肪(或脂酸)的平均相对分子质量。皂化价高的油脂碳链较短、熔点较低。

测定皂化价是利用酸碱中和法,将油脂在加热条件下与一定量过量的氢氧化钾乙醇溶液进行皂化反应。剩余的氢氧化钾以酸标准溶液进行反滴定。并同时做空白试验,求得皂化油脂耗用的氢氧化钾量。

反应过程为: $(RCOO)_3C_3H_5 + 3KOH \rightarrow 3RCOOK + C_3H_5(OH)_3$

$RCOOH + KOH \rightarrow RCOOK + H_2O$

$KOH + HCl \rightarrow KCl + H_2O$

结果计算: 皂化值(mgKOH/g) = $(V_1 - V_2) \times C \times 56.11/m$

式中 C ——盐酸标准液的实际浓度, mol/L;

V_1 ——空白试验消耗盐酸标准液的体积, mL;

V_2 ——试样消耗盐酸标准溶液的体积, mL;

m ——样品质量, g;

56.11——氢氧化钾的摩尔质量。

例如,油脂皂化值的测定。

①称取已除去水分和机械杂质的油脂样品 3~5g 置于 250mL 锥形瓶中。

②准确放入 50mL 氢氧化钾乙醇标准溶液,接上回流冷凝管,置于沸水浴中加热回流 0.5h 以上,使其充分皂化。

③停止加热,稍冷,加入酚酞指示剂 5~10 滴,然后用盐酸标准溶液滴定至红色消失为止。同时吸取 50mL 氢氧化钾乙醇标准溶液按同法做空白试验。

④注意事项。皂化时要防止乙醇从冷凝管口挥发,同时要注意滴定液的体积,酸标准溶液用量大于 15mL,要适当补加中性乙醇,加入量参照酸值测定。如果滴定所需 0.05mol/L 氢氧化钾溶液体积超过 10mL 时,可用浓度 0.1mol/L 氢氧化钾标准溶液或者 0.5mol/L 氢氧化钾 95% 乙醇标准溶液替换。

(5) 硫代巴比妥酸(TBA)实验法 此法是验证油脂是否已开始酸败及酸败程度的方法之一,方法简单灵敏。不饱和的脂肪酸的氧化物醛类,可与硫代巴比妥酸生成有色化合物,如丙二醛与 TBA 生成的有色物在 530nm 处有最大吸收。

此方法的不足是并非所有脂类氧化体系都有丙二醛产生,且易受干扰。故此法较适用于测定单一物质在不同氧化阶段的氧化程度。

(6) 羰值测定 利用油脂中的羰基化合物与 2,4-二硝基苯肼反应生成 2,4-二硝基苯腙。2,4-二硝基苯腙在碱性条件下生成葡萄酒红色的醌,此物质在 380~420nm 处具有吸光特性,可利用比色法进行定量分析。

3. 油脂氧化稳定性的测定方法

活性氧法(AOM):活性氧法是在 97.8℃ 下,连续通入流速为 2.33mL/s 的空气,测定 POV 达到 100mmol/kg(植物性)或 20mmol/kg(动物性)所需要的时间。但需要注意的是,这个时间与油脂的实际贮藏期并不完全对应。

第三节 常见油脂与蜡类

一、植物油脂原料

植物油中常用的有椰子油、橄榄油、蓖麻油、可可脂、玉米胚芽油、花生油、杏仁油、茶油、鳄梨油、霍霍巴油、木蜡、棕榈蜡、棕榈油、月见草油、米糠油、茶籽油。

1. 椰子油(coconut oil)

(1) 性质 化学组成为脂肪酸三甘油酯,其脂肪酸组分:月桂酸 45%~51%,豆蔻酸 11%~18%,棕榈酸 7%~10%。常温下为白色或淡黄色半固体脂肪,具有椰子香味。不溶于水,溶于乙醚、氯仿、乙醇。

(2) 理化常数 密度 0.914~0.938g/cm³,凝固点 21~25℃,皂化值 246~264mg KOH/g,酸值 ≤1mg KOH/g,碘值 7~10g/100g,折射率 1.448~1.450。

(3) 用途 皂化后用于制造肥皂、洗发乳、浴剂及各种液体肥皂的发泡剂。

2. 橄榄油(olive oil)

(1) 性质 化学组成为脂肪酸三甘油酯,其脂肪酸组分:棕榈酸 9.2%,油酸 83.1%,

亚油酸 3.9%。常温下为淡黄色或黄绿色油状液体,有轻微的香味。不溶于水,溶于乙醚、氯仿和二硫化碳。

(2)理化常数 密度 $0.910 \sim 0.918 \text{g/cm}^3$,凝固点 -6°C ,皂化值 $188 \sim 196 \text{mgKOH/g}$,酸值 $\leq 5 \text{mg KOH/g}$,碘值 $80 \sim 85 \text{g/100g}$,折射率 $1.4624 \sim 1.4650$ 。

(3)用途 主要用作乳剂类护肤化妆品的原料,制造香皂、脂肪酸、膏霜等,另外还用于防晒油、按摩膏等化妆品,也是发油和唇膏等的基质原料。

3. 蓖麻油 (castor oil)

又称 蓖麻籽油。

(1)性质 化学组成为脂肪酸三甘油酯,其脂肪酸组分:棕榈酸 2%,油酸 7%,亚油酸 3%,蓖麻酸 87%。常温下为淡黄色黏稠透明油状液体,具有特殊的臭味。不溶于水,溶于乙醚、氯仿和二硫化碳。

(2)理化常数 密度 $0.950 \sim 0.974 \text{g/cm}^3$,凝固点 $10 \sim 18^\circ\text{C}$,皂化值 $176 \sim 186 \text{mgKOH/g}$,酸值 $\leq 3 \sim 5 \text{mg KOH/g}$,碘值 $80 \sim 91 \text{g/100g}$,折射率 $1.473 \sim 1.477$ 。

(3)用途 蓖麻油相对密度大、黏度高、凝固点低,其黏性和软硬度受温度影响小,适宜用作化妆品原料,化妆品级的蓖麻油可作为唇膏的主要基质,可使其外观更鲜艳,黏性与润滑性好。还可以用于膏霜、乳液及护发类化妆品中。

4. 可可脂 (cacao butter)

又称 可可油。

(1)性质 化学组成为脂肪酸三甘油酯,其脂肪酸组分:棕榈酸 24.4%,油酸 38.1%,亚油酸 2.1%,硬脂酸 35.4%。可可脂为白色或淡黄色固态脂,具有可可的芬芳。微溶于乙醇,溶于乙醚、氯仿和石油醚。

(2)理化常数 密度 $0.90 \sim 0.945 \text{g/cm}^3$,熔点 $32 \sim 36^\circ\text{C}$,皂化值 $188 \sim 202 \text{mg KOH/g}$,酸值 $\leq 4 \text{mg KOH/g}$,碘值 $35 \sim 40 \text{g/100g}$,折射率 $1.473 \sim 1.477$ 。

(3)用途 可可脂在化妆品中可用作口红及其他霜油基原料。

5. 棕榈油 (palm oil)

(1)性质 化学组成为脂肪酸三甘油酯,其脂肪酸组分:棕榈酸 48%,油酸 38%,亚油酸 9%,硬脂酸 4%。棕榈油为深橙红色半固体或软油。不溶于水,溶于醇、醚、氯仿和二硫化碳。

(2)理化常数 密度 $0.921 \sim 0.925 \text{g/cm}^3$,凝固点 $40 \sim 47^\circ\text{C}$,皂化值 $196 \sim 207 \text{mg KOH/g}$,酸值 $\leq 1.5 \text{mg KOH/g}$,碘值 $44 \sim 54 \text{g/100g}$,折射率 $1.473 \sim 1.477$ 。

(3)用途 棕榈酸用于制造肥皂、脂肪酸、硬化油,经脱色后可用于制造香皂。

6. 玉米胚芽油 (corn plumule oil)

(1)性质 化学组成为脂肪酸三甘油酯,其脂肪酸组分:棕榈酸 8%~12%,油酸 19%~29%,亚油酸 39%~62%,硬脂酸 2%~5%。常温下呈黄色透明油状液体,无味。不溶于水,溶于乙醚、氯仿。

(2)理化常数 密度 $0.915 \sim 0.920 \text{g/cm}^3$,凝固点 $14 \sim 20^\circ\text{C}$,皂化值 $187 \sim 203 \text{mg KOH/g}$,酸值 $\leq 2 \text{mg KOH/g}$,碘值 $103 \sim 128 \text{g/100g}$,折射率 $1.474 \sim 1.484$ 。

(3)用途 玉米胚芽油含有人体必需的天然脂肪酸及维生素 E 等天然抗衰老剂,可作