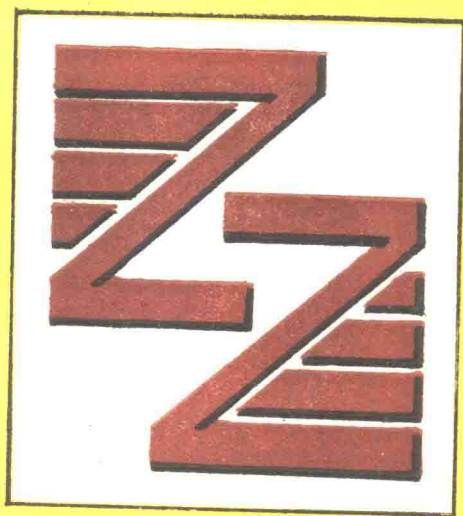




脂质化学 与工艺学

● 萧安民 编著



● 中国轻工业出版社

脂质化学与工艺学

萧安民 编著

中国轻工业出版社

(京)新登字 034号

内 容 简 介

全书分两大部分:脂质化学、油脂工艺学。系统介绍了脂的结构组成、分离分析;脂的化学反应和物理性质,以及脂质的生物化学。详细介绍了油脂制备、精炼工艺、工业检测,并综述了生物技术在脂质化学领域的应用前景。

本书可供从事食品和食品工程、粮食油脂工程和油脂化工等部门的科技人员、工人、管理人员和有关院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

脂质化学与工艺学/萧安民编著. -北京:中国轻工业出版社,

1995

ISBN 7-5019-1704-3

I. 脂… II. 萧… III. ①油脂化学②油脂制备-生产工艺 IV

. ①TQ641②TQ644

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 00944 号

中国轻工业出版社出版

(北京市东长安街 6 号)

三河市宏达印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

850×1168 毫米 1/32 印张:6.75 字数:173 千字

1995 年 1 月 第 1 版第 1 次印刷

印数:1—3000 册 定价:12.00 元

ISBN7-5019-1704-3/TQ·086

前 言

天然和加工的油脂,不论是动物源或植物源的,在许多国家的经济上,起着一定的重要作用;包括油料的供应者、油脂的生产者、或是广大的消费者,油脂及其制品除了大部分作食用和食品工业原料以外,还有着极其广泛的应用,因此,愈来愈多的人,也包括专业学生和科技工作者,都希望能获得有关脂肪酸、脂质的化学,生物化学和工艺学的基本知识。

本人根据近年来担任油脂化学与工艺学课程的教学工作,以及从事科研实践,深切感到需要一本较深入浅出、短小精干、理论联系实际,特别是能够结合我国的实际情况的教材或参考书。

本书主要包括脂质化学和油脂工艺学两部分。前八章的重点是脂质化学,也讨论了脂的物理性质和生物合成和代谢、膳食脂等方面;后六章是关于油脂工艺学的内容,属于简介性质,但力求简明扼要;最后一章是讨论生物技术 in 脂质化学的应用前景。

本书参考了脂质化学的新近进展,也联系我国油脂工业实际,并结合本人较长时间从事油脂化工的实际体会,希望本书能使从事于食品、油脂的教学、科研、生产、检验、商务的师生,科技工作者,工人和管理人员得到某些启发,还可以根据自己的需要更深入地进行探讨。但限于本人水平,疏忽错误之处,恳请读者批评指正。

上海大学 萧安民

1994 年 5 月

目 录

第一章 脂肪酸和脂质的结构和化学组成	1
一、 引言	1
二、 脂肪酸	2
三、 酰基甘油	9
四、 酰基甘油以外的其它脂质成分.....	14
五、 脂中的不皂化物组分.....	21
参考文献	26
第二章 脂肪酸和脂质的分离和单离	27
一、 引言.....	27
二、 蒸馏法.....	27
三、 结晶法.....	28
四、 尿素分级法.....	28
五、 硅胶吸附色谱法.....	29
六、 高效液相色谱法.....	30
七、 气相色谱法.....	30
八、 一些常见脂质的组分的单离.....	30
参考文献	31
第三章 脂肪酸和脂质的分析	32
一、 脂肪酸和脂质的分析的进展.....	32
二、 组分酸、醇和醛	33
三、 组分脂质.....	34
四、 脂质的酶法脱酰和立体定向分析.....	35
五、 分离分析单个脂质整样的尝试.....	38
参考文献	40

第四章 脂肪酸和脂的化学反应	41
一、 引言	41
二、 羧基的水解、酯化和皂化反应	41
三、 羧基的其他反应	44
四、 不饱和链的催化氢化、化学还原和生物氢化	48
五、 不饱和链的氧化	51
六、 不饱和链的其他反应	58
七、 饱和脂肪链的反应	64
参考文献	65
第五章 脂肪酸和脂的物理性质	66
一、 脂肪酸和脂的一般物理性质	66
二、 多晶型和晶体结构	74
三、 脂肪酸和脂质的光谱性质	79
四、 一些脂肪酸的质谱特征	84
参考文献	85
第六章 脂肪酸和脂质的生物合成和代谢	86
一、 脂肪酸的生物合成	86
二、 脂质的生物合成	91
三、 脂肪酸和脂质的代谢	93
四、 生物膜	96
参考文献	98
第七章 膳食脂	99
一、 引言	99
二、 膳食脂的代谢	99
三、 膳食脂中的必需脂肪酸	100
四、 膳食脂占所需能量的比例	101
五、 膳食脂和心血管系疾病	101
六、 膳食脂和癌	102
七、 氢化脂的安全性	103

八、 芥酸的安全性	103
九、 目前膳食脂研究领域其他热点	104
参考文献	104
第八章 各类脂的组成和特性	105
一、 引言	105
二、 乳脂类	106
三、 月桂酸油类	108
四、 植物脂类	109
五、 动物脂类	111
六、 油酸、亚油酸油类	113
七、 芥酸油类	118
八、 亚麻酸油类	119
九、 共轭酸油类	121
十、 海生动物油类	122
十一、 羟基酸油类	124
十二、 其他油类	125
参考文献	126
第九章 从脂资源中制备油脂	128
一、 引言	128
二、 植物毛油的制备	129
三、 从果肉中回收油脂	136
四、 动物脂提炼	138
参考文献	139
第十章 油脂精炼和脱色脱臭	140
一、 引言	140
二、 碱炼方法	140
三、 其他精炼方法	143
四、 油脂脱色	145
五、 油脂脱臭	147

参考文献	151
第十一章 油脂其他加工	152
一、引言	152
二、油脂氢化	152
三、油脂的分级和冬化	158
四、油脂相互酯化	161
五、油脂酯基转移	163
参考文献	164
第十二章 油脂制品	165
一、引言	165
二、食用植物油	165
三、色拉油和烹饪油	166
四、起酥油和麦其林	167
五、食物调味油	172
六、特殊营养用途的脂质	173
参考文献	173
第十三章 油脂制品的工业检验方法	174
一、引言	174
二、国际标准化组织制订的有关脂检验的国际标准	174
三、国际纯粹与应用化学联合会制订的有关油脂的标准方法	176
四、美国公职化学家协会制订的有关油脂的检验方法	177
五、美国油脂化学家协会和美国材料检验学会制订的部分油脂检验标准	180
六、我国制订的有关油料和油脂检验的中华人民共和国国家标准	181
七、一些油脂的工业检验方法简介	182

参考文献.....	188
第十四章 脂风味稳定性和抗氧化剂.....	189
一、 研究脂风味稳定性的方法	189
二、 商品脂货架寿命的评价	190
三、 脂风味评价	192
四、 抗氧化剂	193
参考文献.....	196
第十五章 生物技术在脂质化学上的应用.....	197
一、 引言	197
二、 脂质与植物育种	197
三、 三酰甘油和脂肪酸的生物转变	199
四、 生物技术在脂质化学应用小结和展望	203
参考文献.....	204

第一章 脂肪酸和脂质的结构和化学组成

一、引言

(一) 脂的重要性

脂(fat)是人类膳食的必需营养素之一,也是动物饲料的必需成分。脂是比任何食物组分更为浓缩的能量。它提供必需脂肪酸,赋予饱的感觉,并作为脂溶性维生素的载体,脂与其他食物一起食用时可使食物更加美味。

脂在许多食物中或多或少存在,日常消费的各种水果蔬菜中仅含少量脂,而肉、乳、禽、鱼、果仁和植物油等是膳食脂的主要来源。目前在我国的食品结构中,脂约提供总热能的 20~25%,在北京、上海已接近 30%,从营养方面看还是较为合理的,了解关于脂的化学构成及其资源,对理解营养学和生物化学都是重要的。

(二) 脂的含义

脂主要是由脂肪酸与甘油所组成的三酰甘油。脂一般不溶于水而溶于大多数有机溶剂中,其密度低于水。脂在常态下可以是液态直至似固态的物相,当它以固态呈现时,称为脂肪或脂;呈液态时,称为油;呈半固态时,则称为软脂或白脱,但脂可以代表三者。

脂质(lipid)包括许多物质,除了三酰甘油外,也包括如:单酰甘油,二酰甘油,磷脂,脑苷脂,甾醇,萜烯,脂肪醇,脂肪酸,脂溶性维生素和其他物质。

我国最常见的食用脂有:大豆油、花生油、菜籽油、精制棉籽油,还有:玉米油、葵花籽油、猪脂、芝麻油等,西欧北美各国的食用脂往往按用途来区分,如:色拉油和烹调油,色拉调味油,起酥油,

麦其林等。

大多数食用脂中的三酰甘油,约占重量的 95%以上。次要组分包括:单酰和二酰甘油,游离脂肪酸,磷脂,甾醇,脂肪醇,脂溶性维生素和它物质。

二、脂 肪 酸

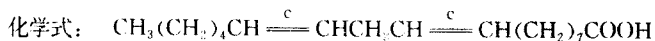
(一) 脂肪酸的命名

脂肪酸通常指链长 C₆ 以上,甚至 C₁₀ 以上的脂族酸,脂肪酸用法上可与长链酸互换,它们广泛地存在于许多天然脂和含脂质的物质中。许多长链酸的俗名通常是在其结构未弄清之前,从其原料来源或其物理状态来称呼的。

国际纯粹化学和应用化学联合会(IUPAC)提出了脂肪酸的系统名和符号,它们表示出:(1)酸的链长,(2)任何不饱和中心的位置,(3)任何取代基的位置和性质。

一种有用的缩写系统可用数字和符号相结合的方式来表示长链酸的结构,如符号 18:1 表示具有一个不饱和中心的非支链的 C₁₈ 酸,延伸的表达式,如:18:2 9c12c 或 18:2 ω-6 则表明存在有二个顺式(cis)构型的双键,分别位于第 9 和 12 个碳原子(COOH=1)上;或双键起始于从 ω 位数起第 6 个碳原子上的多不饱和酸,由于天然多烯酸通常都表现为以亚甲基隔开的二个不饱和键,第一个双键编号也意味着其余双键的位置(有的地方也用 n 代替 ω)。在符号中,常用 c 表示顺式双键,t 表示反式双键,a 表示未知构型的烯或炔键。

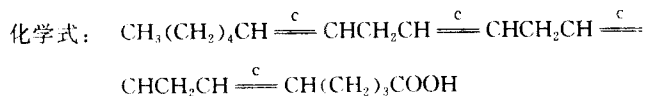
现以亚油酸和花生四烯酸为例,分别说明如下:



系统名: 十八(碳)-9c,12c-二烯酸(octadeca-9c,12c-dienoic acid)

符 号: 18 : 2 9c12c 或 18 : 2 ω-6

俗 名: 亚油酸(linoleic acid)



系统名: 二十-5c,8c,11c,14c-四烯酸(icoso-5c,8c,11c,14c-tetraenoic acid)

符 号: 20 : 4 5c8c11c14c 或 20 : 4 ω-6

俗 名: 花生四烯酸(arachidonic acid)

(二) 脂肪酸的结构及其天然存在的总述

存在于天然脂质中的脂肪酸的数目可能已超过 1000 种,但大多数的酸是罕见的和不重要的,按照天然存在的脂肪酸中更为常见的酸,其结构特征可作如下概括:

(1)大多数的天然酸,不管它是否饱和,为直链化合物;并具有偶数碳原子,尽管也有奇数酸、支链酸和带环的酸等。

(2)尽管链长可以从 C_2 至 $>\text{C}_{80}$,最常见的天然酸却为 C_{16} 、 C_{18} 、 C_{20} 和 C_{22} 。

(3)单不饱和酸通常含有一个顺式烯键,它存在于有限的择优位置上,但已知也有反式酸和炔酸等。

(4)大多数多不饱和酸具有 2~6 个顺式烯键,它们按照如亚油酸那样的以亚甲基隔开的样式排列,但也有共轭不饱和多烯和其他多烯样式排列。

(5)带取代基的酸并不常见,已知有羟基、氧合(酮酸)、环氧酸等。

(6)只有支链酸、带环和带取代基的酸,才是潜在的对映体(具有光学活性的)。

关于脂肪酸的天然存在,简述如下:

存在于植物油中最常见的 8 种脂肪酸,约占脂肪酸总量的 97%,如表 1.1 所示。它们是 12 : 0 (4%), 14 : 0 (2%), 16 : 0 (11%), 18 : 0 (4%), 18 : 1 (34%), 18 : 2 (34%), 18 : 3 (5%), 22 : 1 (3%)。

存在于动物脂和鱼油中的脂肪酸,主要有: 16 : 0, 16 : 1, 18 : 0, 18 : 1, 20 : 4 (ω -6), 20 : 5 (ω -3), 22 : 6 (ω -3)。

表 1.1 植物油中最常见的脂肪酸

俗名(英文名)	符 号	%
月桂酸(lauric acid)	12 : 0	4
肉豆蔻酸(myristic acid)	14 : 0	2
棕榈酸(palmitic acid)	16 : 0	11
硬脂酸(stearic acid)	18 : 0	4
油酸(oleic acid)	18 : 1	34
亚油酸(linoleic acid)	18 : 2	34
亚麻酸(α -linolenic acid)	18 : 3	5
芥酸(erucic acid)	22 : 1	3

(三) 饱和酸

较重要的饱和脂肪酸及其甲酯的某些物理性质如表 1.2 所示。

月桂酸和肉豆蔻酸,同时存在于椰子油(分别含 45~50%和 15~18%)和棕榈仁油(分别含 45~55%和 15~18%)中。棕榈酸是大多数籽油中最常见的饱和酸,在棕榈油和棉籽油中分别含 35~40%和 22~28%。硬脂酸存在于许多反刍动物的储脂中,它在牛脂和可可脂中分别含约 30%和 35%。硬脂酸也可用不饱和脂肪酸经过完全氢化制得。大多数工业硬脂酸是用适当的植物油经过极度氢化、分离制得,但它们实际上是硬脂酸和棕榈酸(1 : 1 或 7 : 3)的混合物。

表 1.2

饱和脂肪酸及其甲酯

俗名(英文名)	符 号	酸		甲酯	
		mp *	bp *	mp *	bp *
月桂酸(lauric acid)	12 : 0	44.8	130 ¹³³	5.1	262
肉豆蔻酸(myristic acid)	14 : 0	54.4	149 ¹³³	19.1	114 ¹³³
棕榈酸(palmitic acid)	16 : 0	62.9	167 ¹³³	30.7	136 ¹³³
硬脂酸(stearic acid)	18 : 0	70.1	184 ¹³³	37.8	156 ¹³³
花生酸(arachidic acid)	20 : 0	76.1	204 ¹³³	46.4	188 ²⁶⁷
山嵛酸(behenic acid)	22 : 0	80.0		51.8	206 ²⁶⁷
木焦油酸(lignoceric acid)	24 : 0	84.2		57.4	222 ²⁰⁷

注：* 数值为℃, bp 是指于常压下或于 Pa 压力下的沸点℃。

从表 1.2 的数据中可明显地看到饱和酸于常温下大多为固态,其熔点随其分子量增大而升高;另一方面,不饱和酸则多半呈液态或呈低熔点的固态。总的说来,天然脂的熔点范围常取决于它们所含的饱和酸与不饱和酸的比例,而较少取决于链长。

(四) 单烯酸

已知有 100 多种单烯酸,油酸是最常见的。油酸是橄榄油的主要组分;芥酸是菜籽油的主要组分,目前已有不含芥酸的品种,反式构型单烯酸则很少见。主要的单烯酸列于表 1.3。

(五) 亚甲基隔开的多烯酸

最常见和重要的多烯酸含有 2~6 个双键,它们都是像亚油酸那样以亚甲基隔开(methylene-interrupted)样式排列。多烯酸通常按其端甲基与最相近双键的相互关系来分成几族,主要的族列于表 1.4 中。每一族的酸都是由表上每列的第一个酸按顺序由生物合成产生。表中也包括几对异构体(如 18 : 3 和 20 : 4 的 ω -6 和 ω -3 酸)。

ω -6 多烯酸,也可能 ω -3 系列酸,是动物健康生长所必需。这些酸的生理作用还未被充分认识,但动物缺乏这些必需脂肪酸会引起营养缺乏症,可用花生四烯酸或亚油酸来治疗,动物本身不能生成亚油酸或 α -亚麻酸,但大多数动物能将这两种酸分别转化成

C₂₀的 ω -6和 ω -3族酸,因此,花生四烯酸缺乏症常可用膳食亚油酸来治疗。在表1.4中的三个带*的C₂₀酸,它们是前列腺素(prostaglandin)、凝血胞烷(thromboxane)和白三烯(leukotriene)的前体。

亚油酸是大豆油(48~58%)、红花籽油(55~81%)和葵花籽油(20~75%)的主要脂肪酸,亚油酸是许多高度不饱和植物油的主要成分。花生四烯酸存在于动物磷脂(如肝脏所含)中,而 ω -3族酸中的20:5和22:6酸是许多鱼油的组分酸。

其他多烯酸还包括共轭和非共轭多烯酸,如桐油中的 α -桐酸(eleostearic acid)为18:3 9c11t13t。

表 1.3 单 烯 酸

俗名(英文名)	符 号	熔点,℃
肉豆蔻油酸(myristoleic acid)	14:1 9	-4 18.5
棕榈油酸(palmitoleic acid)	16:1 9	0.5 32
洋芜荑酸(petroselinic acid)	18:1 6	29 54
油酸(oleic acid)	18:1 9	16 45
异油酸(cis-vaccenic acid)	18:1 11	15 44
芥酸(erucic acid)	22:1 13	34 60
神经酸(nervonic acid)	24:1 15	41 61.5

表 1.4 亚甲基隔开的多烯酸(所有不饱和中心均为顺式构型)

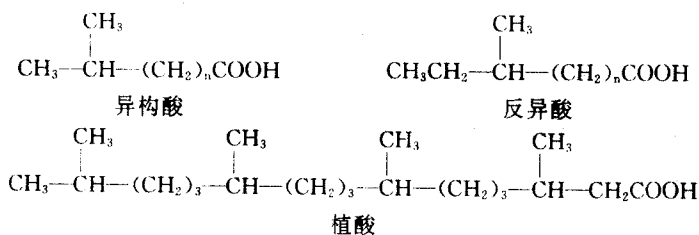
ω -9 酸	ω -6 酸	ω -3 酸
(18:1 9)	18:2 9,12 ^a	18:3 9,12,15 ^d
18:2 6,9	18:3 6,9,12 ^b	18:4 6,9,12,15
20:2 8,11	*20:3 8,11,14	20:4 8,11,14,17
20:3 5,8,11	*20:4 5,8,11,14 ^c	*20:5 5,8,11,14,17 ^e
22:3 5,8,11	22:4 7,10,13,16	22:5 7,10,13,16,19
22:4 4,7,10,13	22:5 4,7,10,13,16	22:6 4,7,10,13,16,19 ^f

注: * 为前列腺素和凝血胞烷的前体, a. 亚油酸, b. γ -亚麻酸, c. 花生四烯酸, d. α -亚麻酸, e. 二十(碳)五烯酸, f. 二十二(碳)六烯酸。

(六) 其他酸

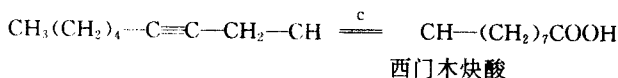
1. 支链酸和奇数碳酸

乳脂和羊脂中均含有支链酸,其中某些酸还含有奇数碳原子。在 ω -2 位上带一个甲基的酸称为异构酸(iso acid),通常含有偶碳原子,在 ω -3 位带一个甲基的酸称为反异构酸(antiiso acid),它们通常是含有奇数碳原子带手性中心的系列,有些海生动物油含有很多奇数不饱和酸(高达 50%)、植酸(phytic acid),3,7,11,15-四甲基十六烷酸,作为植醇的代谢产物痕量存在于动物储脂,也是一种支链酸。



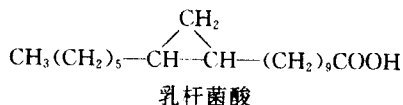
2. 炔酸

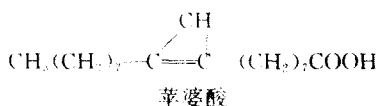
已知一种海檀木品种中含高达 25% 西门木炔酸(crepenynic acid),18:2 9c12a。



3. 类环丙烯酸

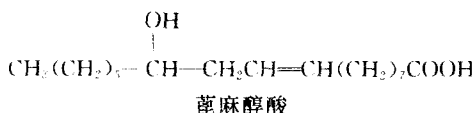
已知有含环丙烷基或环丙烯基的酸,前者如乳杆菌酸(lactobacillic acid),后者如苹果酸(Sterculic acid),在某些棉籽油中也含有少量类环丙烯酸。





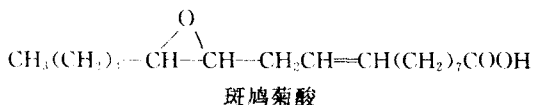
4. 羟基酸

蓖麻油中的蓖麻醇酸, (+)-12R-羟基-9-十八烯酸, 是最重要的羟基酸, 它在蓖麻油中约占 90%, 这种酸具旋光性, 有的植物油中还含连位二羟基酸, 如 9, 10-二羟基二十二烷酸。



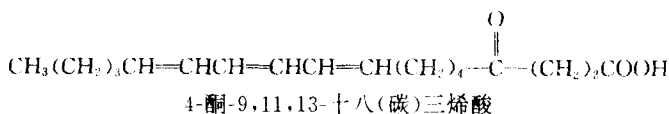
5. 环氧酸

已在一些天然脂发现有环氧酸(epoxy acid), 如在斑鸠菊油中发现含有斑鸠菊酸(vernolic acid), (+)-12S, 13R-环氧油酸, 其含量占油的 15% 以上。



6. 酮酸(keto acid)

已知有几种酮酸, 如 4-酮-9, 11, 13-十八(碳)三烯酸(licanic acid)是奥的锡卡油(oiticica oil)的主要成分。



7. 类环戊烯酸

发现大风子属的种子油中, 可分离出在碳链末端带有环戊烯环的光学活性的脂肪酸, 如晁模酸(chaulmoogric acid)。

8. 类呋喃酸

一种类呋喃酸存在于鳕鱼肝油中, 其含量约为 1%。