

油脂化学

〔苏〕 A. A. 季諾維耶夫著

輕工業出版社

油 脂 化 学

[苏] A. A. 季諾維耶夫著

南京工学院食品工业系油脂教研组译

輕工業出版社

1958年·北京

內 容 介 紹

本書全面系統地講述了油脂化學這門科學的專門知識，包括油脂化學的基本理論和油脂的分析與檢驗方法。原書經蘇聯高等教育部批准為食品工業學院用教科書。

本書可供油脂工廠中級以上技術人員、油脂科學研究人員、有關高等院校和中等技術學校師生閱讀。

參加本書翻譯的有以下諸同志：王 昶、夏紀鼎、王福海、辜祖澤、項宗鈞、鵬鴻蘇，全書由夏紀鼎同志校訂，並經王載松同志校閱。

A. A. ЗИНОВЬЕВ
ХИМИЯ ЖИРОВ
ПИЩЕПРОМИЗДАТ
МОСКВА-1952

本書根據蘇聯食品工業出版社莫斯科 1952 年版譯出

油 脂 化 學
[蘇] A. A. 季諾維耶夫著
南京工學院食品工業系油脂教研組譯

輕工業出版社出版
(北京市廠安門內白廣路)
北京市書刊出版業營業許可證出字第 099 號
北京市印刷一廠印刷
新 華 書 店 發 行

850×1168 公厘 1/32 · 18 ¹⁶/₃₂ 印張 · 455,000 字

1958 年 9 月 第 1 版
1958 年 9 月 北京第 1 次印刷
印數：1—4,000 定價：(10)3.10 元
統一書字：15042·276

目 录

第一章 緒 論

油脂在营养与国民經济中的意义与作用	13
油脂化学这门科学的意义与作用	14
油脂化学与油脂工艺学的发展簡述	14
自然界中油脂的分佈	21
油脂的化学性質	24
关于类脂物的一般知識	24

第二章 脂肪酸及其衍生物

脂肪酸的一般特性	26
脂肪酸組类	27
飽和脂肪酸的一般性質	28
飽和脂肪酸	29
不飽和脂肪酸	35
具有几个双鍵的脂肪酸	39
具有三个双鍵的脂肪酸	39
碳鏈上具有环原子团的脂肪酸	42
其他飽和脂肪酸	43
脂肪酸根的結構	45
脂肪酸的同分異構	55
脂肪酸碳鏈上原子的排列	55
脂肪酸及其某些衍生物的多晶現象	56
脂肪酸的命名	67
脂肪酸的代用品	70
环烷酸	70
松香	72

羧类氧化所制得的脂肪酸	74
磺酸	79
硫酸与高级醇的酸式醚（加地奴）	80

第 三 章 脂肪酸的化学特性

卤素对于油脂与脂肪酸的作用	84
带有隔离双键的多不饱和脂肪酸的卤素加成作用	87
带有共轭双键的多不饱和脂肪酸的卤素加成作用	88
硫氰的作用	93
次氯酸、次溴酸、次碘酸对于不饱和脂肪酸的作用	95
不饱和脂肪酸的卤化氢加成作用	96
卤素的置换反应	97
碳链氢为卤素置换	97
从脂肪酸基团中分离卤素	100
砷对脂肪酸卤素衍生物的作用	102
氧化剂的作用	104
高锰酸钾的氧化作用	107
过氧酸对不饱和脂肪酸的氧化作用	108
高碘酸的氧化作用	110
四乙酸铅的氧化作用	111
臭氧的氧化作用	112
应用氧化方法确定脂肪酸链的结构	112
硫酸及其他磺化试剂对脂肪酸的作用	120
砷对脂肪酸的作用	122
脂肪酸在高温下所生的反应（热解）	122
去羧作用	122
异构化作用	124
脱水作用	125
不饱和脂肪酸及其酯类的聚合作用	127

酯的热解作用	128
羧基的还原作用	129
酯类的生成	130

第四章 醇 类

甘油	134
甘油的物理性質	136
甘油的化学性質	141
甘油与無机酸的酯	142
甘油与有机酸的酯	145
二元酸与一元酸的酯	146
甘油的醚类	148
其他甘油衍生物	152
甘油的檢驗与分析	154
甘油的定性檢驗	154
甘油的定量檢驗	155
物理定量法	155
化学定量法	158
甘油雜質的定性檢驗与定量檢驗	162
乙二醇	164
季戊四醇	166
高級一元醇	168
磷脂的氨基醇	171

第五章 油脂的一般特性

油脂的組成部分	172
甘油酯的种类	172
甘油酯的異構体	173
混合甘油酯的油脂	175
天然油脂的甘油酯	177

合成法制取甘油酯	179
脂肪酸与醇类直接作用的合成法	180
应用醇解的合成方法	183
应用氯化脂肪酸酐的合成方法	184
应用卤代甘油的合成方法	184
具有一定結構的甘油酯的合成方法	186

第 六 章 类脂物以及脂肪伴随物

类脂化合物	192
磷脂	193
磷脂的分类	195
生物学上的意义	200
磷脂的性質	200
脑甾脂	206
蜡	207
甾醇	211
油脂的色素	215
叶綠素	217
类胡萝卜素	218
棉酚	225
維生素E	228
烃类	230
黏液	231

第 七 章 油脂、类脂物及其重要衍生物的化学分析

油脂的定性分析	232
感官鑑定	232
油脂的定性反应与油脂試驗	233
油脂与类脂物中元素的定性檢驗	234
油脂的定量檢驗	236

元素定量分析	236
个别元素的定量分析(磷、氮、硫、鹵素)	237
含水量的測定	240
沉淀物含量的測定	241
不皂化物含量的測定	241
不皂化物試驗	244
甾醇定性反应	244
油脂中类胡萝卜素含量的測定	245
扎哈罗夫及傑維亞特宁法測定生育酚	245
棉酚含量的測定	246
油脂与类脂物的重要化学常数与数值	243
酸值	249
皂化值	254
酯值	258
不揮發及不溶于水的脂肪酸含量(葛涅尔值)	259
列赫尔脱——密斯尔值与伯林斯克值	260
高級饱和脂肪酸含量的測定(別尔脫拉姆法)	262
固体脂肪酸含量的測定	268
醇-鉛法	268
特維脫契尔法	268
格罗斯弗尔特法	269
乙酰值	272
羟基值	278
碘值	278
硫甯值	288
二烯值	294
六溴值	297
四溴值与多溴值	301
肥皂的檢驗	305
皂脚的分析	313

第 八 章 油脂成分的离析与测定

主要的离析方法与分离方法	315
真空分餾	315
結晶与沉淀	316
吸咐	320
甘油酯的离析	320
蒸餾法	320
分級結晶法	322
根据氧化不飽和甘油酯的方法	322
中性油脂与游离脂肪酸的析离与测定	324
油脂皂化后总脂肪酸量的测定	326
直接重量測定法	326
用皂化值測定法	327
易揮發脂肪酸的析出、分离与测定	328
易揮發脂肪酸的离析及其含量的测定	329
水溶性脂肪酸的离析及其含量的测定	331
揮發脂肪酸的分离	332
水中不溶脂肪酸的离析、测定与分离	333
水中不溶脂肪酸含量的测定	333
飽和脂肪酸的离析、测定与分离	334
飽和脂肪酸含量的测定	336
飽和脂肪酸的分离	336
不飽和脂肪酸含量的离析、分离与测定	337
单独不飽和脂肪酸的試驗	338
不飽和脂肪酸与飽和脂肪酸的分离	343
从不飽和脂肪酸混合物中分离不飽和脂肪酸	347
不飽和脂肪酸的定量分析	350

第 九 章 檢驗油脂的物理方法

光譜測定法	351
-------------	-----

折射率測定法	360
熔点与凝固点的測定	379
膨脹測定法	390
比重測定法	398
粘度測定法	404
粵斯瓦特粘度計	406
恩格拉粘度計	408
閃点与燃点	411

第 十 章 有机体内脂肪的形成与变化

脂肪的生物学意义	414
有机体中脂肪合成的几个特点	416
有机体中脂肪合成的原料	418
植物及动物体内脂肪的形成	421
有机体中脂肪的变化	423
有机体中脂肪結構單元的形成	425
細胞内脂肪酸的合成	429

第十一章 油脂的酸敗

油脂腐坏的概念	432
油脂腐坏的化学特性	433
游离脂肪酸因水解作用而增高	433
空气氧化所进行的油脂腐坏	435
过氧化物——氧化的最初阶段	435
醛式酸敗	437
酮式酸敗	440
油脂的脂化	443
檢驗油脂腐坏过程的方法	444
气体定量法	444
分析法	445

测定过氧化物法	445
测定醛类法	449
测定酮类法	451
借油脂的常数与数值鑑定油脂的腐坏	453
影响油脂腐坏的各种因素	454
光線及紫外線的影响	454
溫度的影响	456
油脂中杂質的影响	456
催化剂的影响	457
油脂的抗氧化剂	458

第十二章 油脂的干燥

干燥的概念	460
油脂干燥时的化学变化	460
干燥时元素組成的变化	460
增量曲綫	460
干燥时油脂常数的变化	462
干燥所得揮發物的組成	465
氧化亞麻仁油及其性質	466
影响干燥的各种因素	468
干燥过程中的化学变化	469
官能度与薄膜的形成	478
油脂的增稠作用	480
概述	480
油脂的热增稠	481
热增稠的化学变化	482
热增稠反应中的化学变化与物理化学变化	484
用硫与氮化硫增稠油脂	486
催干剂与熟油	488
金屬化合物作为干燥催速剂	488
干燥阻緩剂	489

干燥时间与催干剂数量的关系	490
温度对于熟油干燥时间的影响	492
实际应用的催干剂的特性	493
亞油酸鹽	493
松脂酸鹽	495

第十三章 油脂的皂化

皂化的催化剂	497
甘油酯水解的反应級数	498
甘油酯水解的中間阶段	500
脂肪酸鹽（肥皂）	504
肥皂的物理化学性質	504
肥皂在水中的溶解度	505
肥皂在酒精中的溶解度	507
肥皂在甘油中的溶解度	508
非硷皂的溶解度	508
硷皂水溶液的物理化学性質	509
肥皂溶液的膠体性質	509
肥皂在水溶液中的水解	510
肥皂水解时的化学变化与膠体变化	510
水解率的定量鑑定	513
肥皂水溶液的表面張力	514
去污作用的理論	515
列賓捷尔理論	516
甘油酯的醇解	519
醇解的催化剂	519
醇解的中間阶段	522
酸解	528
再酯化	528

第十四章 油脂綜述

油脂的分类	529
油脂表解	532
油脂的系統綜述	532
植物油脂	532
不含揮發性脂肪酸甘油酯的固体脂	532
含有揮發性脂肪酸甘油酯的固体脂	537
液体植物油	540
蓖麻油类	540
橄欖油类	542
罌粟油类	546
十字花科植物种籽的油	555
亞麻仁油类	557
动物油脂	563
固体脂肪	563
不含揮發性脂肪酸甘油酯的油脂	563
含有揮發性脂肪酸甘油酯的油脂	566
液体动物油脂	567
陆上动物油脂	567
海洋哺乳动物及魚类的脂肪	568
蜡的分类及其系統綜述	573
鯨蜡油	573
鯨蜡	574
矿物蜡	574
植物蜡	575
动物蜡	575
中俄名詞对照表	577

第一章 緒 論

油脂在营养与国民經济中的意义与作用

脂肪为人类食物的一种重要成分。如果在食物中長期缺乏脂肪，將引起严重的机能混乱並丧失劳动能力。

然而，直到現在还没有把液体脂肪中的高度不飽和脂肪酸的重要生理作用弄得很清楚。

因此，油脂在营养上以及在食品制造上所起的作用是十分巨大的，而油脂生产在国民經济上就佔有重要的地位。

但是油脂在国民經济上的意义並不局限于这些方面，而是包括多方面的。

油脂是制造肥皂的重要基本原料，它和食品一样是人們日常生活所不可缺少的消費品。

大量油脂用来制造熟油、清漆、油漆、油布、人造皮革，以及其它类似产品。此外油脂也用来制造某种可塑体、橡膠、潤滑剂、香料—化妝品，工業硬脂酸，工業油酸、甘油及其他等产品。

几乎所有制得的油脂在提交消費或加工之前，都必須經過初步提純或完全提純(精煉)。

不論油脂精煉或是各种油脂加工都是一种复杂的化学过程，尤其是制皂、油脂氫化、制造熟油及可塑体等。

几乎所有油脂提取及油脂加工，都需要有复杂的机器設備，並且还要求在一般工艺上，尤其是各种油脂工艺方面，具有技能較高的生产工人。

正确地进行生产过程，改进生产过程，並把它提高到較高的水平，不論在工艺方面以及油脂化学方面，都必須具有比較深入的知

識，它們的意義各有不同而都極重大。

油脂化學這門科學的意義與作用

油脂化學是普通化學與專業課之間的一種過渡性課程。油脂化學一方面可以作為有機化學中專門的一章，另一方面也可以作為油脂工藝學中專門的一章。

油脂化學，作為油脂工藝學中專門的一章來說，必須教導學生或生產人員以專門的知識，這些專門知識可以幫助了解和正確說明複雜的生產過程，把生產引導到高度的科學水平，並隨時提高這一水平。

油脂化學也給油脂科學工作者以必須具備的理論基礎。

任何一個油脂企業在完成其生產過程中，必須進行原料、半成品、成品等各種油脂分析，也必須測定其收穫率、損耗或廢品等，並進行質量鑑定。

幾乎所有類似的理論方面的問題，都可獲得圓滿的解決。油脂化學這門科學的發展能夠改進普通分析方法，縮短油脂研究與分析方法所需的時間。

由此可知，油脂化學不僅是油脂工業人員提高科學水平擴大眼界的一門普通教育的科學，而且也是一門富有實際意義的科學。

油脂化學與油脂工藝學的發展簡述

油脂，其中包括植物油在內，早就視為商品或用作原料，但是，究竟從什麼時候開始，還未正確查明。

埃及人很早就知道將橄欖油用作移動大石塊的潤滑劑，亦應用於雕像和建築材料方面。他們曾將油脂與石灰混合制取車軸用的脂膏，早在 1500 年以前一直到近代都還是將這種脂膏作為潤滑車軸之用的。

在古代埃及的陵墓中，曾發現粘土制的花瓶上有干枯裂解的油脂痕跡。有些地方已經受到強烈氧化作用凡達 50%，尤其是棕櫚油

的分解物(已确定棕榈酸含量最多), 其他方面还有羊脂或牛脂的分解物(相当于高含量的硬脂酸)。

可以認為, 上面所提到的油脂已被埃及人作为食用。

埃及人不仅很早把油脂应用于食品方面, 而且也已应用于医药和化粧品方面, 这可以从现有聚集在埃及陵墓中复杂的油料成分来加以判断。

根据資料知道, 古代希腊人和犹太人已經把油脂应用于油画、各种制造业以及医药等方面。这些材料曾記載于紀元前八世紀和九世紀。荷馬氏曾指出油脂已經应用于織物生产方面。

肥皂在医药上, 或在日常生活上(家庭用)的用途, 在紀元一世紀时就知道了, 並且, 布利尼氏(紀元 23~79 年)还提到硬皂与軟皂(液体的)。

可以認為肥皂的应用远在布利尼氏以前即为人所熟知了。

用蜂蜡、牛脂制造蜡燭, 不仅羅馬人已經知道, 而且羅馬时代以前的人們就已經知道了。

蜡和树脂很早就被人們利用来浸漬木船, 以增加其防水性。此外古代人类也將蜡和树脂应用于某些壁画上。

某些特殊油画[以田配拉(Темпера)顏料所画的画、烘烤油画]亦因蜡和油的应用而發展起来。

迄今, 在埃及仍然保存着各色各样的古代埃及油画。

核桃仁油和亞麻仁油的干燥特性, 古代埃及人也早已知道。这些資料可以从木乃伊貯藏室所發現的干枯油漆痕迹得到証明。

但是关于利用油脂干燥性質的完全可靠的資料, 大約在第六世紀时才有。

因此, 从以上許多資料証明, 所有古代文明国家都熟悉把油脂和蜡应用到各种实际方面。

这样一来, 可以確認, 古代人类不仅把油脂应用于食品, 而且也已经应用于油画、制皂、化粧品、医药、潤滑剂以及灯用燃料等方面。

至于說到作为科学的油脂化学, 在十七世紀以前还没有建立起

来。

只有塔赫尼烏斯(Тахениус)(卒于 1626 年)首次正确地指出油脂中含有潛藏酸的概念。魯菲茹婭(Жофруа)(1741 年)証实, 当用無机酸分解肥皂时, 可得到与原来油脂不同的脂肪物。席里(Шееле)(1779 年)發現, 在有水存在时, 將油脂与鉛的氧化物加热可得到甘油。謝夫列尔(Шеврель)(1815 年)証实油脂受水作用可分解为甘油和脂肪酸, 这一反应如果有酸和硷参加則將更为加速。並且他發現在脂肪中有五种酸, 其中有棕櫚酸、硬脂酸及油酸。

1819 年布捷(Путе)利用氮的氧化物的作用將油酸轉变为反油酸。

1828 年庫雪洛夫(Гуссеров)指出, 油酸鉛鹽的溶解度一方面不同于其它不飽和脂肪酸鉛鹽的溶解度, 另外亦不同于飽和脂肪酸鉛鹽(硬脂酸, 棕櫚酸)的溶解度。

此后即应用这一發現作为在液体与固体脂肪酸混合物中測定固体脂肪酸含量分析方法的基础。

此后直到十九世紀中叶, 在油脂方面还没有获得任何重大的成就。油脂化学發展的沉寂現象一直延續到十九世紀末, 那时卡贊大学柴依切夫(А. М. Зайцев)教授才有效地推动發展这方面的科学。柴依切夫和他的一批学生开始研究油酸和其它脂肪酸。

他首先在油脂化学上应用不飽和脂肪酸在高錳酸鉀硷性溶液的氧化反应。这一工作結果曾于 1885 年發表, 因此开始了这门科学的进一步研究。

根据柴依切夫所研究的反应就可將不飽和脂肪酸轉变成含醇酸, 尤其是油酸, 反应結果得到二羟基硬脂酸, 而从亞油酸則可得到四羟基硬脂酸。

由于多羟基酸屬固体而难溶的物質, 这样就有可能使該物質从混合物中分离出来, 並用以确定油脂中是否存在油酸、亞油酸、芥酸和其它不飽和酸。

那时, 关于脂肪酸的化学性質, 几乎还没有任何資料, 而且也沒