

高等粮食院校试用教材

油脂化学

汤逢编

江西科学技术出版社

高等粮食院校试用教材

油脂化学

汤逢编著

江西科学技术出版社

一九八五年·南昌

高等粮食院校试用教材

油脂化学

汤 逢 编著

江西科学技术出版社出版

(南昌市第四交通路铁道东段)

江西省新华书店发行 江西印刷公司印刷

开本787×1092 1/16 印张18.5 字数37.6万

1986年7月第1版 1986年7月第1次印刷

印数1—7,000

统一书号: 7425·3 定价: 2.93元

内 容 提 要

本书叙述了油脂化学的基本理论和近代研究方法。全书共分二十章，内容包括：脂肪酸及其结构测定，脂肪酸与油脂的物理性，加成反应，氢化与还原，氧化，空气氧化与油脂风味，酯化、水解与酯交换，简单及复杂脂质，分离方法及其应用，油脂的工业用途等。

本书经商业部（前粮食部）审定为工科大学油脂工程专业教科书，还可供食品科学与油脂化工专业教学之用，对油脂化学和油脂化工及食品科技工作者也是较系统、适用的参考读物。

北京人民教育出版社

1957年5月第1版

序 言

随着化学实验技术近二、三十年的高度发展，油脂化学出现了焕然一新的面貌。脂肪酸氧化、氢化、还原等反应机制的发展，脂肪酸新的反应、新的脂肪酸与油脂中其它组分的发现，脂肪酸新衍生物的制备与应用，油脂化学研究方法的重大进步，脂质化学尤其是生物化学方面的飞速发展等等，导致了油脂化学内容的极大改观。脂质化学新期刊的增加和脂质与脂肪酸新的专著的陆续出版，都反映了油脂化学迅速向前发展的趋势。本书对油脂化学各方面都有所涉及，但限于篇幅，只能扼要叙述与实际关系十分密切的方面，书后附有参考文献以供深入探讨。

粉碎“四人帮”后，各院校油脂工程专业对油脂化学新的教材的需要十分急迫，前粮食部下达了编写本教材的任务，根据过去这门课的教学经验，将最近两年重编的讲义修订成此书。商业部召开了教材审定会议对书稿进行了讨论。郑州粮食学院和武汉粮食学院及油脂化学界诸位专家都提出了宝贵意见。经最后修改而成此书。

全书共二十章，其中基本理论与反应机制的阐述计十三章，关于脂肪酸与油脂的叙述两章，脂肪酸与油脂的工业应用一章，油脂的生物化学方面一章，近代油脂化学研究方法与应用三章。为使用方便，书末附有油脂检验与分析中常用的一些理化数据。

为了提高实践能力，除课堂实验外，在本教材中油脂化学基本的研究方法占了相当大的比重，并将现代研究油脂化学的实验技术与应用择优列入了书中。这对提高理论联系实际培养解决问题能力是十分重要的，尤其是针对我国具体情况更是如此。

限于水平，又缺少充足时间，错误与缺点在所难免，倘承专家、读者指正，不胜感激。

汤 逢

一九八三年四月于无锡

目 录

绪论	(1)
第一章 脂肪酸	(6)
1.1 分类	(6)
1.2 饱和脂肪酸	(6)
1.3 不饱和脂肪酸	(6)
1.3—1 一烯酸	(8)
1.3—2 二烯酸	(12)
1.3—3 多烯酸	(14)
1.3—4 炔酸	(16)
1.4 取代酸	(16)
1.4—1 烃基酸	(16)
1.4—2 羟基酸	(19)
1.4—3 酮基酸	(21)
1.4—4 环氧基酸	(21)
第二章 脂肪酸结构的测定	(22)
2.1 紫外光光谱法	(22)
2.2 红外光吸收光谱	(23)
2.3 质谱	(25)
2.4 核磁共振谱	(27)
第三章 脂肪酸合成	(31)
3.1 合成饱和脂肪酸	(31)
3.2 合成不饱和脂肪酸	(32)
3.2—1 利用格利雅试剂的缩合	(32)
3.2—2 利用炔烃的合成	(32)
3.2—3 合成二烯酸通用的方法	(32)
3.2—4 合成双键之间只隔一个亚甲基的多烯酸	(33)
3.2—5 合成共轭不饱和酸	(34)
3.3 工业合成脂肪酸	(35)
3.3—1 空气氧化石蜡	(35)
3.3—2 氧化1-烯烃为脂肪酸	(36)

3.3—3	加氢甲酰化反应	(36)
3.3—4	利用齐格勒中间体合成脂肪酸	(37)
第四章	脂肪酸与油脂的物理性	(38)
4.1	熔点	(38)
4.2	折光指数	(38)
4.3	溶解度	(40)
4.3—1	油脂与水相互的溶解度	(41)
4.3—2	在脂肪溶剂中的溶解度	(41)
4.3—3	部分混溶溶剂	(42)
4.3—4	脂肪酸盐在几种溶剂中的溶解度	(43)
4.4	吸收光谱	(43)
4.5	膨胀	(44)
4.6	同质多晶现象	(46)
4.6—1	长链脂肪酸单分子膜	(46)
4.6—2	长链脂肪酸的晶体	(46)
4.6—3	脂肪酸的同质多晶体	(47)
4.6—4	甘油酯的同质多晶体	(47)
4.6—5	同质多晶现象在实用中的意义	(49)
4.7	沸点与蒸气压	(50)
4.8	介电常数	(51)
第五章	脂肪酸的羧基及受羧基影响的α-H的反应	(52)
5.1	羧基的反应	(52)
5.1—1	成盐	(52)
5.1—2	酰卤	(52)
5.1—3	酸酐	(52)
5.1—4	酰胺	(53)
5.1—5	过氧酸	(53)
5.1—6	过氧酸酯	(54)
5.1—7	二酰基过氧化物	(54)
5.2	羧基的 α -H的反应	(55)
5.2—1	α -卤代酸	(55)
5.2—2	α -阴离子的生成	(55)
5.2—3	α -磺化	(56)

第六章 加成反应	(57)
6.1 加卤素	(57)
6.2 加硫氰	(57)
6.3 羟汞化——脱汞	(58)
6.4 氢甲酰化	(59)
6.5 二烯合成	(59)
6.6 含硫的加成物	(59)
6.6—1 与硫化氢的反应.....	(59)
6.6—2 加二氯化硫.....	(60)
6.7 含氮的加成物	(61)
6.8 复分解	(62)
第七章 氢化与还原	(63)
7.1 氢化	(63)
7.1—1 一烯酸酯的氢化.....	(64)
7.1—2 二烯酸酯的氢化.....	(65)
7.1—3 三烯酸酯的氢化.....	(67)
7.1—4 金属催化剂影响.....	(69)
7.2 转移氢化	(71)
7.3 还原脂肪酸为脂肪醇.....	(71)
7.3—1 催化氢化脂肪酸成脂肪醇.....	(71)
7.3—2 金属钠还原脂肪酸酯为脂肪醇.....	(72)
7.3—3 氢化锂铝法.....	(72)
第八章 氧化	(73)
8.1 化学试剂氧化	(73)
8.1—1 碳链不断裂的氧化.....	(73)
8.1—2 碳链断裂的氧化.....	(75)
8.2 空气氧氧化	(76)
8.2—1 自动氧化.....	(76)
8.2—2 单重态氧的氧化.....	(81)
8.2—3 由酶生成的氢过氧化物.....	(82)
第九章 空气氧化与油脂的风味	(84)
9.1 挥发物的形成	(84)

9.2 油脂酸败与回味	(88)
9.2-1 油脂酸败	(88)
9.2-2 回味	(90)
9.3 抗氧化剂与增效剂	(90)
9.3-1 抗氧化剂	(91)
9.3-2 增效剂	(92)
第十章 异构化、环化与聚合	(93)
10.1 异构化	(93)
10.1-1 立体变更	(93)
10.1-2 共轭化	(93)
10.2 环化	(94)
10.3 聚合	(95)
10.3-1 热聚合	(95)
10.3-2 氧化聚合	(96)
10.4 二聚酸	(97)
第十一章 酯化、水解与酯互换	(98)
11.1 酯化	(98)
11.2 纯甘油酯的合成	(99)
11.2-1 合成1-甘油一酯	(100)
11.2-2 合成2-甘油一酯	(100)
11.2-3 合成甘油二酯	(101)
11.2-4 合成甘油三酯	(102)
11.3 酯的水解	(102)
11.4 酯互换	(103)
11.4-1 醇解	(103)
11.4-2 酸解	(104)
11.4-3 酯-酯互换	(105)
第十二章 甘油酯	(107)
12.1 油脂是多种甘油三酯的混合物	(107)
12.2 甘油三酯中脂肪酸分布学说	(109)
12.2-1 机遇分布学说	(109)
12.2-2 均匀分布学说	(110)

12.2—3	C_{18} 不饱和脂肪酸对甘油的仲醇的选择性结合	(110)
第十三章	简单脂质	(113)
13.1	脂肪酸与脂肪酸甘油酯	(113)
13.2	烃基甘油二酯	(113)
13.3	甾醇与甾醇脂肪酸酯	(113)
13.3—1	甾醇的存在与结构	(113)
13.3—2	甾醇的用途	(114)
13.4	蜡酯	(117)
13.4—1	动植物蜡的组成	(117)
13.4—2	蜡的性质	(118)
13.5	类胡萝卜素	(119)
13.5—1	烃类的类胡萝卜素 $C_{40}H_{56}$	(119)
13.5—2	醇类的类胡萝卜素	(121)
13.5—3	类胡萝卜素的性质	(121)
13.5—4	维生素A	(122)
13.6	生育酚	(126)
13.7	萜烯类	(128)
13.7—1	角鲨烯	(128)
13.7—2	环三萜烯	(129)
第十四章	复杂脂质	(131)
14.1	复杂脂质分类	(131)
14.2	磷酸甘油酯	(131)
14.3	糖基甘油二酯	(133)
14.4	(神经) 鞘脂类	(133)
14.4—1	(神经) 鞘磷脂	(134)
14.4—2	糖基神经酰胺	(134)
14.5	磷脂的分布与存在的状态	(135)
14.6	磷酸甘油酯性质	(136)
14.6—1	物理性	(136)
14.6—2	化学性	(137)
14.6—3	磷酸甘油酯的胶体性质	(139)
第十五章	油脂的特殊成分	(142)

15.1	棉酚	(142)
15.2	硫代葡萄糖甙	(144)
15.2-1	硫代葡萄糖甙降解	(144)
15.2-2	芥子甙酶降解	(144)
15.2-3	非酶降解	(146)
15.3	芝麻油中的特殊成分	(147)
15.4	黄曲霉毒素	(148)
15.5	油子中的酚类化合物	(149)
第十六章 分离方法 (151)		
16.1	蒸馏法	(151)
16.1-1	水汽蒸馏	(151)
16.1-2	真空蒸馏	(151)
16.2	基于溶解度的分离方法	(152)
16.3	低温结晶法	(152)
16.3-1	不饱和脂肪酸的分离	(152)
16.3-2	低温结晶法分离甘油三酯	(153)
16.4	脲包合物法	(153)
16.5	色谱法	(155)
16.5-1	液相色谱	(155)
16.5-2	薄层色谱	(156)
16.5-3	纸色谱	(156)
16.5-4	气相色谱	(157)
16.5-5	高效液相色谱	(158)
16.5-6	逆流分布	(159)
第十七章 分离方法的应用 (162)		
17.1	脂肪酸的分离与测定	(162)
17.1-1	气相色谱法	(162)
17.1-2	脂肪酸甲酯化	(165)
17.1-3	载玻片薄层色谱快速检测脂肪酸法	(166)
17.2	甘油三酯混合物的分离与测定	(166)
17.2-1	薄层色谱分离甘油三酯混合物	(166)
17.2-2	胰脂酶脂解甘油三酯的 $\alpha(\alpha')$ 的酯	(168)
17.2-3	气相色谱分离甘油三酯	(169)

17.2—4 高效液相色谱分离甘油三酯	(170)
17.3 脂质的分离	(171)
17.3—1 简单脂质与复杂脂质的薄层色谱分离	(171)
17.3—2 柱色谱分离、制备简单脂质	(172)
17.3—3 简单脂质中个别组分的分离	(174)
17.3—4 复杂脂质的分离	(174)
17.4 抗氧化剂与防腐剂的分离与测定	(178)
17.5 食用油脂风味产物的分离	(179)
17.6 硫代葡萄糖甙分析	(180)
第十八章 油脂分类简述与食用油脂	(183)
18.1 油脂分类	(183)
18.1—1 海产油脂	(183)
18.1—2 陆上动物脂肪	(185)
18.1—3 乳脂	(185)
18.1—4 植物油脂	(186)
18.2 食用油脂	(190)
第十九章 脂肪在生物体内的合成与利用	(193)
19.1 脂肪酸的生物合成	(193)
19.1—1 从碳水化合物开始合成脂肪酸	(193)
19.1—2 不饱和脂肪酸的合成	(195)
19.2 脂肪的消化	(197)
19.3 脂肪酸在肝脏中所起的变化	(199)
19.4 必需脂肪酸	(202)
第二十章 油脂的工业用途	(205)
20.1 脂肪酸金属盐	(205)
20.1—1 肥皂	(205)
20.1—2 其它金属皂——工业用皂	(205)
20.2 涂料与油漆	(206)
20.2—1 涂料	(206)
20.2—2 涂料用的合成树脂	(207)
20.3 油脂干燥	(208)
20.4 润滑油与润滑脂	(209)

20.5 合成树脂与橡胶工业	(209)
20.5—1 合成树脂与增塑剂	(209)
20.5—2 脂肪酸用于橡胶工业	(210)
20.6 表面活性剂	(210)
20.6—1 阴离子表面活性剂	(211)
20.6—2 阳离子表面活性剂	(213)
20.6—3 非离子表面活性剂	(214)
20.6—4 两性表面活性剂	(216)
20.6—5 具有表面活性的食品添加剂	(217)
附录 油脂检验与分析中常用的一些理化数据	(220)
一、中和值与酸值	(220)
二、皂化值、皂值当量与酯值	(221)
三、瑞修—迈色与波仑斯克值	(222)
四、碘值	(223)
五、二烯值	(224)
六、过氧化物值	(224)
七、羟值	(225)
八、羰值	(225)
九、紫外光谱法测定不饱和脂肪酸	(226)
参考文献	(228)

绪 论

油脂是人类食品三大主要成分之一，不仅是很好的热量来源（每克油脂产生热量9.5千卡，比碳水化合物和蛋白质高出一倍），而且含有人体不能合成而一定要摄自食物以维持健康的必需脂肪酸，如亚油酸、花生四烯酸等。鱼、肉、蛋、奶、蔬菜、谷物、果品等食物都含有脂肪，但在通常食用的情况下，不能满足人对油脂的需要，还要加一些食油供烹调佐食。工业化国家，每人每年消耗各种食油达二十公斤，可能多了一些，但吃油过少对健康不利，因为人体各部分都含一定数量脂肪要新陈代谢。

动植物油脂的工业用途虽然历史悠久，但随着科学的进步，由脂肪酸制出的产品日益增多，经济意义越来越显得重要。例如适合各种不同要求的各种结构不同的表面活性剂（洗涤剂、乳化剂、破乳剂、润湿剂、匀染剂、抗静电剂、浮选剂、起泡剂、驱油剂等等），以及涂料、增塑剂和合成的多聚物，对矿冶、石油、机械、航空、船舶、汽车、电器、化工、纺织、建筑、药品、食品等工业和人民生活用品各方面，都起了不可缺少甚至是不可代替的作用。这一切都由于天然脂肪酸结构的奥妙，既有非极性长短适当的碳链，又有能起许许多多化学反应的活性基团羧基和多少不等的不饱和链，真是大自然赋予的特殊绝妙的功能。在石油化学工业未发展以前，油脂是长碳链材料唯一来源。当前世界石油资源日渐紧张，而动植物油脂是永不枯竭的再生资源，况且新油源的开辟与发展具有极大潜力。油脂既是必不可少的主要食物，又是不可缺少的工业原料，因经济意义重大受到全世界高度重视的程度，并不亚于谷物与蛋白质。

世界油脂产量与近年来油料产量分别见表0—1到表0—3。1981年度世界油脂产量达6,000万吨（米糠油尚未列入），约为1950年的三倍，1959年的两倍，增长速度不能算不快，也反映出了世界的需要。第二次世界大战以前，我国的大豆产量占世界首位，后被美国和巴西赶上，但最近四年来我国油料与油脂增产很快，菜子居突出地位，这是党的十一届三中全会以后落实农村经济政策取得的辉煌成就，前景令人十分鼓舞。

二

油脂化学是有机化学的一个分支，但它的兴起却相当晚。1924年Armstrong曾说：“油脂是被化学界忽略了的一章。”随着社会经济发展需要和科学界的重视以及二十年代后期化学工程学科的开拓与化学研究方法的进步，使油脂化学的发展加快了步伐。油脂的化学与物理性质被广泛研究，生产的新产品与日俱增，有些具有广泛适用的特点，有些具有专一的

表 0—1

世界油脂产量(万吨)

	1950年	1957年	1959年
可食植物油:			
棉子	122.5	180.9	195.0
花生	172.4	205.5	228.6
大豆	186.0	267.6	335.6
葵花子	72.6	125.8	145.2
菜子	90.7	97.1	117.9
芝麻	68.9	68.0	60.3
橄榄	58.1	104.3	102.0
椰子	179.2	214.6	181.4
棕榈仁	41.2	42.6	42.2
棕榈	112.9	121.5	127.0
巴巴素	3.7	4.1	5.0
不可食油:			
亚麻	104.3	131.1	99.8
蓖麻	20.8	21.3	20.4
巴西果	1.3	1.2	0.1
桐油	11.1	10.9	12.3
苏子	0.5	0.5	0.4
动物脂肪:			
黄油(牛乳脂肪)	328.0	355.2	372.0
猪油	333.8	404.6	589.7
牛脂	213.1	288.5	326.6
海产油:			
鲸油	38.6	38.6	37.6
抹香鲸油	5.0	11.3	11.3
鱼油	34.0	49.0	44.4
总计	2199.9	2839.5	3057.2

录自JAOCS(1960)37;来源于美国农业部国外农业通告FFO—13—57。原单位为磅,现折算为吨。

重要用途。如表面活性剂、润滑剂、涂料,这一切都显著地增加了社会财富,丰富了人民生活,从而更加引起了社会重视而迅速向前发展。

一切生物从高级动植物到微生物,普遍存在脂质(从动植物萃取出的油溶性物质的统称),并参与了细胞活动,因此,近三十年生物化学家不仅深入钻研蛋白质与酶,并与油脂化学家一起对脂质化学进行了大量的探索,在营养、生理、病理、细胞、医学等方面做了大量工作,发表文章之多,专门刊物增加之迅速,显出了异军突起之势。由此可见,无论从社会经济和科学文化发展,都显出了油脂化学的重要性,充分体现了此学科旺盛的生命力。

三

用油溶性溶剂从动植物各部分萃取出的物质,统称脂质。其中主要成分是脂肪酸甘油三酯,其它脂质常常随甘油三酯一起萃取出来而溶于油。油脂化学主要建立在脂肪酸化学的基

表0—2

世界油脂产量(万吨)

	1970/71	1975/76	1978/79	1979/80	1980/81	1981/82*
可食植物油:**						
棉子	270.6	268.7	299.6	320.4	324.1	354.0
大豆	627.0	1016.8	1192.6	1438.5	1227.8	1982.1
花生	337.7	359.4	342.2	307.1	300.3	317.1
葵花子	360.8	366.9	467.1	560.9	469.5	509.3
菜子	248.1	291.2	368.7	342.1	383.8	397.7
芝麻	71.9	62.3	66.8	62.4	61.1	68.8
红花子	23.9	32.9	32.9	34.2	25.5	25.1
橄榄	143.0	178.7	157.0	142.5	184.0	133.1
玉米	28.9	40.8	44.5	51.2	51.8	52.5
椰子	258.0	340.0	282.9	303.0	332.5	342.8
棕榈仁	46.5	50.5	62.9	67.0	69.6	73.2
棕榈	189.7	305.9	408.5	481.2	503.4	537.6
巴巴素	7.2	12.2	15.1	12.8	13.0	13.0
不可食油:						
亚麻	118.1	73.7	75.3	80.6	69.6	68.6
蓖麻	34.6	30.3	41.0	37.7	38.9	38.8
巴西果	2.0	1.5	1.4	1.4	1.4	1.4
桐油	14.4	11.1	10.1	10.0	9.0	9.0
橄榄渣油	13.0	19.2	14.2	13.6	17.2	13.2
动物脂肪:						
黄油 (牛乳脂肪)	411.4	480.0	495.0	498.9	492.7	496.2
猪油	376.0	338.0	387.6	396.2	382.7	380.4
牛脂	489.3	547.1	560.0	606.3	604.7	603.8
海产油:						
鱼油	115.5	97.9	115.0	128.4	118.7	119.0
鱈油	6.9	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0
抹香鲸油	12.2	7.6	5.8	5.8	5.8	5.8
总计	4206.7	4934.3	5447.2	5903.3	5688.1	5943.5

*估计数字。 **其中有一部分也用于工业，如豆油、菜油、棕榈油等。

录自JAOCS1981, 58:24A, 198259:7A, 资料来源为华盛顿美国国外农业服务处FAS正式统计。

础上，其中又以各种不饱和脂肪酸的化学性更为重要，它们的加成、氢化、氧化、聚合、分解等反应，无论在理论上还是在实用上都有特殊重要的意义。其次是酯的各种反应，甘油三酯的组成，以及脂肪酸与甘油三酯物理性也都十分重要。脂肪酸与甘油三酯以外的某些脂质的重要化学性和物理性，从制油工艺而言，关系十分密切，而对脂质生物化学则意义更为重大。当工作需要时，油脂化学工作者必须与生物化学家共同研究脂质生物化学问题。为此，下面将脂肪酸在生物体内的合成与利用做启蒙的介绍。

学习油脂化学的目的之一，是认识油脂的化学性与物理性，以指导生产与开发利用。但学习研究油脂化学的方法，以促进本学科的发展，同样重要，在目前，我国油脂化学研究工作亟待大力开展情况下尤为迫切。近四十年新式的高效、微量、迅速、精确的仪器的出现，

表0-3

国际主要油料产量(万吨)

	大豆		棉子		花生		葵花子		菜子		亚麻子		棕榈果	
	1979/80	1980/81	1979/80	1980/81	1979/80	1980/81	1979/80	1980/81	1979/80	1980/81	1979/80	1980/81	1979/80	1980/81
美国	6172.2	4945.3	524.2	406.0	180.0	104.7	348.4	181.6			30.5	20.6		
中国*	746.0	788.0	441.4	554.0	282.2	360.0			240.2	238.4				
巴西	1514.0	1575.0			54.5	33.5							1.5	1.5
阿根廷	365.0	390.0					165.0	145.0			74.3	62.0		
巴拉圭	60.0	80.0											0.5	0.5
苏联			451.0	530.0			541.4	465.0			25.0	25.0		
印度			245.0	270.0	577.2	600.0		143.3	215.0		27.0	52.5		
巴基斯坦			143.6	142.2										
塞内加尔					60.0	45.0							0.2	0.2
苏丹					85.0	80.0								
南非					34.0	31.5								
罗马尼亚							88.9	81.7						
保加利亚							41.5	37.8						
加拿大									341.1	250.6	81.5	46.5		
波兰									23.3	56.7				
法国									51.0	110.0				
尼日利亚													52.0	53.5
马来西亚													239.6	269.7
印度尼西亚													65.0	70.0
象牙海岸													17.0	18.0

*我国尚有丰富的芝麻上表未列入,我国1981年度(1981/82)几种主要油料产量《中国统计年鉴》记载如下:棉子593.6,花生382.6,菜子406.5,芝麻51.0万吨。1982年度我国油料产量1,181.7万吨。

录自JAOCs1981, 58:667A。

推动了各门科学日新月异的发展,贡献之大实属空前。高等院校培养的具有高水平的油脂专业技术人员,一定要学到现代重要的化学研究方法与应用的知识。为此,本教材扼要地列入了一些研究油脂化学必不可少的近代最基本的方法,主要为分离与鉴定各种脂肪酸、甘油酯与脂质。这是研究一切油脂化学问题最必要的知识和手段。

四

现代油脂化学开展研究的面很广。改进油脂制取工艺,提高油脂品质的精炼、脱色、脱臭与保藏方法都十分重要。与植物学家共同致力改良油料品种,开辟新油源,得到各国普遍