

油脂生产原理与
应用技术丛书

油脂化学

陈 洁 主 编
金华丽 李建伟 副主编



化学工业出版社

油脂生产原理与应用技术丛书

油 脂 化 学

陈 洁 主 编

金华丽 李建伟 副主编

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

油脂化学/陈洁主编. —北京: 化学工业出版社, 2004
(油脂生产原理与应用技术丛书)
ISBN 7-5025-5100-X

I. 油… II. 陈… III. 油脂化学 IV. TQ641

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 001702 号

油脂生产原理与应用技术丛书

油脂化学

陈洁 主编

金华丽 李建伟 副主编

责任编辑: 杨立新

文字编辑: 冯国庆

责任校对: 陈静 宋玮

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

北京市彩桥印刷厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 8 $\frac{1}{4}$ 字数 227 千字

2004 年 2 月第 1 版 2004 年 2 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5100-X/TQ·1896

定 价: 19.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换
京工商广临字 2003—31 号

《油脂生产原理与应用技术》

丛书编委会

主编：

陆启玉

编委：（按姓氏笔画排序）

马传国 卢艳杰 汪学德

陆启玉 陈 洁

序

油脂工业是我国食品工业的重要组成部分，是农业的后续产业，又是食品工业、饲料工业、化学工业的基础产业，在我国经济发展中具有十分重要的地位。

油脂、蛋白质、碳水化合物是自然界存在的三大重要物质，是食品的三大主要成分。自然界一切生物过程都是在酶、维生素、激素等物质催化和帮助下参与的上述三大物质的代谢合成和转化过程。蛋白质由一系列氨基酸组成，碳水化合物由一系列单糖组成，油脂则主要是由一系列脂肪酸的甘油酯组成。

油脂是食品中不可缺少的重要成分之一，其重要功能之一就是提供热量。油脂中含碳量达73%~76%，高于蛋白质和碳水化合物，单位质量油脂的含热量是蛋白质和碳水化合物的两倍（每克油脂产生热量39.7kJ）。除提供热量外，油脂还提供人体无法合成而必须从植物油脂中获得的必需脂肪酸（亚油酸、亚麻酸等）以及供给各种脂溶性维生素（VA、VD、VE和VK）。缺乏这些物质，人体会产生多种疾病甚至危及生命。

油脂还有很重要的工业用途。油脂可以直接用来生产润滑油、肥皂、油漆、医药等，油脂化学制品可以生产洗涤剂、乳化剂、破乳剂、润湿剂、印染剂、浮选剂、起泡剂、涂料、增塑剂和合成的多聚物等，在矿冶、石油、机械、航空、汽车、电器、化工、纺织、建筑、药品、食品等工业具有广泛的用途。

随着油脂科学技术的发展，逐步形成了油脂科学的比较完整的科学体系，内容涉及化学、化工原理、机械、生物、营养等学科。本丛书把有关油脂加工理论和技术的內容分5本书编写，《油脂化学》由陈洁等编写，《油脂制取工艺与设备》由汪学德等编写，《油脂加工工艺与设备》由马传国等编写，《油脂检测技术》由卢艳杰等编写，《油脂化工产品生产技术》由陆启玉等编写。整套丛书由

陆启玉统稿。

本丛书着重生产工艺的实用技术，简明扼要地介绍基础知识和基本理论，力求反应油脂工业的近期进展和最新研究成果。整套书5册既互相联系又各成体系，可以作为油脂工厂技术人员和大专院校师生的参考用书。

本书编写过程由于多种客观原因，书中存在不当之处在所难免，恳请专家同行指正。

陆启玉

2003. 10. 14

前 言

油脂作为重要的营养物质之一，是人类生命能源和机体代谢不可缺少的必要物质，同时也是食品、化工、医药等工业的重要原料，在国民经济建设中占有举足轻重的地位。油脂化学作为一门系统科学，与生命科学有机地结合在一起，已经渗透到了医药、化工、农业、环境等众多领域中。随着经济的快速发展，油脂需求量的不断增加，对油脂品质、安全性、营养性的要求也愈来愈高，同时也给油脂研究领域提出了新的挑战，因此加强对油脂理论和油脂加工业的精深研究显得更为重要。

本书共分九章，系统阐述了油脂的基本性质、基础理论、基础分析和油脂应用及分类综述等内容，并介绍了一些目前的最新科研成果及发展动态，可供从事油脂专业学习的学生及油脂、食品加工、化工以及相关领域的科研、生产人员学习和参考。该书第一、二、三、四章由金华丽编写，第五、六章由陈洁编写，第七、八、九章由李建伟编写，全书由陆启玉主审。

在本书编写过程中，得到了郑州工程学院粮油食品学院多位教师的支持和帮助，在此表示感谢，由于编者水平有限，错误在所难免，敬请读者批评指正。

编者

2003. 9. 20

目 录

第一章 天然脂肪酸	1
第一节 天然脂肪酸	1
一、天然脂肪酸的类型	1
二、脂肪酸的命名	2
第二节 饱和脂肪酸与不饱和脂肪酸	3
一、饱和脂肪酸	3
二、不饱和脂肪酸	5
第三节 取代酸	12
一、甲基取代酸	12
二、环取代酸	12
三、氧化酸(含氧酸)	14
四、炔酸	15
第二章 天然油脂的甘三酯组成和结构	17
第一节 概述	17
一、甘油酯命名及表示法	18
二、油脂甘油三酯组成的复杂性	19
第二节 甘油三酯中脂肪酸分布学说	22
一、分布学说	22
二、天然油脂的甘三酯中脂肪酸的分布	26
第三章 脂肪酸和油脂的物理性质	28
第一节 同质多晶现象	28
一、长碳链脂肪酸晶体结构	28
二、长碳链脂肪酸的同质多晶体	29
三、甘三酯的同质多晶体	30
四、甘三酯的晶体结构	32
五、甘三酯同质多晶现象应用举例	32
第二节 熔点、密度和黏度	33

一、熔点	33
二、密度	35
三、黏度	35
第三节 塑性脂肪的膨胀特性	36
一、塑性脂肪与膨胀特性	36
二、塑性脂肪塑性的测定	37
第四节 溶解度	39
一、脂肪酸和油脂与水的互溶性	40
二、脂肪酸和油脂在有机溶剂中的溶解度	40
第五节 光学性质	41
一、折射率	41
二、紫外吸收光谱	41
三、红外吸收光谱	43
第六节 核磁共振波谱和质谱	43
一、核磁共振波谱 (NMR)	43
二、质谱	44
第七节 热性质	45
一、沸点和蒸气压	45
二、比热容	46
三、烟点、闪点和燃烧点	48
四、热分析	48
第四章 油脂及脂肪酸的化学性质	50
第一节 油脂的水解、酯化及酯交换反应	50
一、水解反应	50
二、酯化反应	53
三、酯交换反应	54
第二节 脂肪酸羧基上的反应	56
一、成盐	56
二、酰氯	56
三、酰胺	57
四、酸酐	57
五、过氧酸	58
六、烷氧基化	58

七、羧基还原	59
八、热解	59
第三节 羧基 α -H 反应	60
一、 α -卤代酸	60
二、 α -阴离子的生成	60
三、 α -磺化脂肪酸	62
第四节 脂肪酸碳链上双键的反应	62
一、加成反应	62
二、化学试剂氧化反应	68
三、异构化反应	71
四、聚合	73
第五节 脂肪酸及甘油酯的化学合成	74
一、脂肪酸的工业合成	74
二、脂肪酸的实验室合成	75
三、甘油酯的合成	77
第五章 油脂空气氧化与抗氧化	82
第一节 油脂空气氧化一般过程	82
第二节 油脂空气氧化机理	83
一、自动氧化	83
二、光氧化	87
三、酶促氧化	88
四、二级氧化产物	90
第三节 空气氧化对油脂风味的影响	91
一、油脂氧化分解——挥发物的形成	91
二、油脂氧化聚合	94
第四节 油脂酸败与回味	94
第五节 影响油脂氧化酸败的因素及防止	97
一、影响油脂氧化酸败的因素	97
二、防止油脂氧化方法	99
第六节 油脂氧化程度及油脂稳定性评价	99
一、油脂氧化程度评价	99
二、油脂稳定性评价	102
第七节 抗氧化剂、增效剂与淬灭剂	103

一、抗氧化剂	103
二、油脂的抗氧化剂、增效剂与协同增效作用	108
三、单线态氧 ($^1\text{O}_2$) 淬灭剂	110
第六章 油脂改性	112
第一节 油脂分提	112
一、油脂的分提机理	112
二、分提方法	117
第二节 油脂氢化	120
一、氢化机理	121
二、选择性	124
三、反应级数及反应速率	129
四、异构化	131
五、氢化反应速率及选择性影响因素	132
第三节 催化剂	137
一、催化机理	137
二、油脂氢化催化剂	138
三、催化剂中毒	139
第四节 酯交换	141
一、化学酯交换	141
二、酶促酯交换	154
第七章 油脂中的非甘油三脂肪酸酯成分	158
第一节 简单脂质	158
一、角鲨烯	159
二、蜡酯与脂肪醇	160
三、甾醇、4-甲基甾醇、三萜醇	163
四、色素与脂溶性维生素	171
第二节 复杂脂质	178
一、糖基甘油二酯	178
二、(神经)鞘磷脂	178
三、磷酸甘油酯	179
第八章 油脂的分离与分析	190
第一节 分离方法	190
一、化学分离法	190

二、色谱分离法	192
第二节 油脂的经典分析方法	196
一、样品的准备	197
二、分析方法	197
第三节 脂肪酸的测定	201
一、脂肪酸的甲基化	201
二、脂肪酸的气相色谱测定	202
三、脂肪酸的液相色谱测定	210
第四节 甘油三酯混合物的分离与测定	210
一、气相色谱法	211
二、高效液相色谱法	211
三、薄层色谱分析	214
四、结构分析	215
第五节 其他组分分析	218
一、生育酚和抗氧化剂成分的测定	218
二、磷脂成分的测定	222
三、硫代葡萄糖苷的测定	223
第九章 天然油脂分类及特性	225
第一节 天然油脂的分类	225
第二节 各种油脂的组成与特性	227
一、乳脂	227
二、猪脂	230
三、鱼油	231
四、可可脂	233
五、椰子油	234
六、棕榈仁油	235
七、棕榈油	235
八、橄榄油	237
九、花生油	239
十、米糠油	240
十一、芝麻油	241
十二、棉籽油	243
十三、玉米油	245

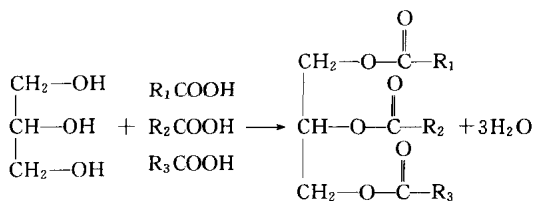
十四、葵花籽油	246
十五、红花油	247
十六、葡萄籽油	248
十七、大豆油	249
十八、菜籽油	250
十九、亚麻油	252
二十、桐油	253
二十一、蓖麻油	253
二十二、微生物油	254
主要参考文献	258

第一章 天然脂肪酸

第一节 天然脂肪酸

一、天然脂肪酸的类型

动植物油脂的主要成分是三脂肪酸甘油酯，简称甘三酯。甘三酯从结构上可认为是由一个甘油分子与三个脂肪酸分子缩合而成。



若三个脂肪酸相同，生成物为同酸甘三酯，否则，生成异酸甘

三酯。在甘三酯分子中，甘油基部分 $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-} \\ | \\ \text{CH-} \\ | \\ \text{CH}_2\text{-} \end{array} \right]$ 的相对分子质量是

41，其余部分为脂肪酸基团（RCOO—），随油脂的种类不同，脂肪酸基变化很大，总相对分子质量约为 650~970。由于脂肪酸量在甘三酯分子中所占的比重很大（脂肪酸占整个甘三酯分子量的 95%左右），因此它们对甘三酯的物理和化学性质的影响起主导作用。所以，要认识油脂，必须首先了解脂肪酸的结构。

脂肪酸最初是由油脂水解而得到的，因具有酸性而得名。根据 IUPAC-IUB（国际理论和应用化学-国际生物化学联合会）1976 年修改公布的命名法，脂肪酸定义为天然油脂加水分解生成的脂肪族羧酸化合物的总称，属于脂肪族的一元羧酸（只有一个羧基和一个烃基）。天然油脂中含有脂肪酸 800 种以上，已经得到鉴别的就有 500 种之多。

天然油脂中所含的脂肪酸（无论饱和或不饱和）绝大部分为偶碳直链的，极少数为奇数碳链和具有支链的酸；不饱和脂肪酸根据所含双键的多少，分为一烯酸、二烯酸、三烯酸和三烯以上的酸。天然存在的不饱和脂肪酸除少数为反式结构外，大部分是顺式结构；多烯酸的双键一般为五碳双烯结构（1,4-不饱和系统）形式存在，但亦有少量共轭酸存在，其结构形式如下： $-\text{CH}_2-\text{CH}=\overset{4}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}=\overset{1}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ （1,4-不饱和系统）；天然脂肪酸的碳链长度范围虽广（ $\text{C}_2 \sim \text{C}_{30}$ ），但天然油脂中常见的只有 C_{12} 、 C_{14} 、 C_{16} 、 C_{18} 、 C_{20} 和 C_{22} 几种，其他的脂肪酸含量很少。

总之，碳链长度、饱和程度以及顺反结构有差异的脂肪酸，其物理和化学性质也不相同，组成的三脂肪酸甘油酯的性质也显然不同。因此，油脂的性质和用途很大程度上是由脂肪酸所决定的。

二、脂肪酸的命名

饱和脂肪酸常用 IUPAC 命名法命名，以含同一数量碳原子的烃而定名。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，如四碳酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ 称为丁酸。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）。例如十四烷酸速记写法为 $\text{C}_{14,0}$ 或 14:0。

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，是将羧基上的碳原子编号为 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 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\overset{t}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 称为反-9-十八碳一烯酸，简写为 9*t*-18:1；再如多不饱和脂肪酸 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\overset{c}{\text{C}}\text{HCH}_2\text{CH}=\overset{c}{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 称为顺-9-顺-12-十八碳二烯酸，简写为 9*c*, 12*c*-18:2。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

甲基端最近双键的第一个碳原子位置表示双键的位置，如 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}^c=\text{CHCH}_2\text{CH}^c=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 可表示为 18:2 ($n-6$) 或 18:2 ω_6 ; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}^c=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 则表示为 18:1($n-9$) 或 18:1 ω_9 。应注意的是以 n 、 ω 速记法表示的不饱和脂肪酸需具备以下条件：①双键为顺式；②双键的排列均为五碳双键型 ($-\text{CH}^c=\text{CHCH}_2\text{CH}^c=\text{CH}-$)；③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。例如： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}^c=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH} \equiv \text{CHCH}_2\text{COOH}$ 称为 8c-十六碳一烯-3-炔酸等。

第二节 饱和脂肪酸与不饱和脂肪酸

一、饱和脂肪酸

天然油脂中饱和脂肪酸从 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{30}$ 都有存在（见表 1-1）， $\text{C}_{10,0}$ （癸酸）以下的只存在于少数油脂中， $\text{C}_{2,0}$ （乙酸）仅存在于含有羟基酸的油脂中， $\text{C}_{24,0}$ （木焦油酸）以上的则存在于蜡中。

软脂酸 ($\text{C}_{16,0}$) 和硬脂酸 ($\text{C}_{18,0}$) 是已知分布最广的两种饱和脂肪酸，存在于所有的动植物油脂中。其中软脂酸是猪、牛脂 (25%~30%)、棕榈油 (30%~50%)、可可脂 (25%~30%) 的主要成分，而乌柏油中软脂酸的含量高达 60% 以上；硬脂酸主要存在于动物脂中，如猪、牛脂 (12%~20%)、羊脂 (35% 左右)，可可脂中硬脂酸的含量高达 35% 左右。

大多数植物油脂中豆蔻酸 ($\text{C}_{14,0}$) 的含量少于 5%，但在肉豆蔻种子油中其含量达到 70% 以上；月桂酸 ($\text{C}_{12,0}$) 主要存在于椰子油、棕榈仁油中，含量达 40%~50%，其他油中月桂酸的含量较少。

表 1-1 饱和脂肪酸

系统命名	俗名	速记表示	分子式	相对分子质量	熔点 / °C	来源
正丁酸 butanoic	酪酸 butyric	C _{4,0}	C ₄ H ₈ O ₂	88.10	-7.9	乳脂
正己酸 hexanoic	低羊脂酸 caproic	C _{6,0}	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.15	-3.4	乳脂
正辛酸 octanoic	亚羊脂酸 caprylic	C _{8,0}	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.21	16.7	乳脂、椰子油
正癸酸 decaoic	羊脂酸 capric	C _{10,0}	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.26	31.6	乳脂、椰子油
十二烷酸 dodecanoic	月桂酸 lauric	C _{12,0}	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200.31	44.2	椰子油、棕榈仁油
十四烷酸 tetradecanoic	豆蔻酸 myristic	C _{14,0}	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228.36	53.9	肉豆蔻种子油
十六烷酸 hexadecanoic	棕榈酸 palmitic	C _{16,0}	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.42	63.1	所有动植物油
十八烷酸 octadecanoic	硬脂酸 stearic	C _{18,0}	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.47	69.6	所有动植物油
二十烷酸 eicosanoic	花生酸 arachidic	C _{20,0}	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312.52	75.3	花生油中含少量
二十二烷酸 docosanoic	山萘酸 behenic	C _{22,0}	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340.57	79.9	花生、菜籽油中含少量
二十四烷酸 tetracosanoic	木焦油酸 lignoceric	C _{24,0}	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368.62	84.2	花生与豆科种子油含少量
二十六烷酸 hexacosanoic	蜡酸 cerotic	C _{26,0}	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	396.68	87.7	巴西棕榈蜡、蜂蜡
二十八烷酸 octacosanoic	褐煤酸 montanic	C _{28,0}	C ₂₈ H ₅₆ O ₂	424.73	90.0	褐煤蜡、蜂蜡
三十烷酸 triaconoic	蜂花酸 melissic	C _{30,0}	C ₃₀ H ₆₀ O ₂	452.78	93.6	巴西棕榈蜡、蜂蜡

少数油脂中所含的微量中碳链脂肪酸 (C_{6,0}~C_{10,0}) 对人体有特殊的生理代谢作用; 二十碳以上的长链饱和脂肪酸 (如 C_{22,0}、C_{24,0}) 在天然油脂中仅有少量存在。某脂肪酸在某种油脂中含量超过 10% 时, 即称该脂肪酸为主要脂肪酸; 小于 10% 者为次要脂肪酸。

天然油脂中奇碳酸含量很少, 20 世纪 50 年代以前在油脂中发现的奇碳酸只有戊烷酸和十七烷酸, 近几十年来, 由于分析手段的