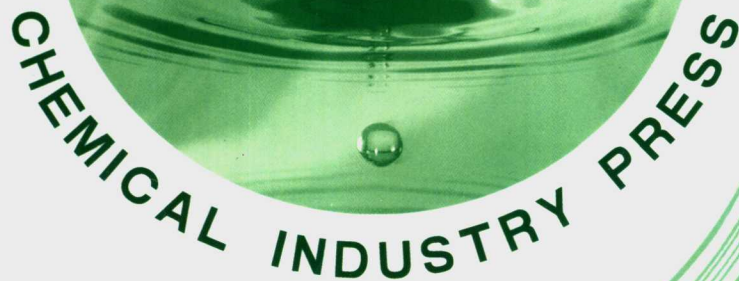


高等学校教材

# 油脂化学

毕艳兰 主编



CHEMICAL INDUSTRY PRESS



化学工业出版社  
教材出版中心

高等学校教材

# 油脂化学

毕艳兰 主 编  
郭 诤 杨天奎 副主编



化学工业出版社  
教材出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

**图书在版编目 (CIP) 数据**

油脂化学/毕艳兰主编. —北京: 化学工业出版社, 2005. 3  
高等学校教材  
ISBN 7-5025-6775-5

I. 油… II. 毕… III. 油脂化学-高等学校-教材 IV. TQ641

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 020516 号

---

高等学校教材

**油脂化学**

毕艳兰 主编

郭 诤 杨天奎 副主编

责任编辑: 何 丽

文字编辑: 刘志茹

责任校对: 陶燕华

封面设计: 潘 峰

\*

化学工业出版社 出版发行  
教材出版中心

(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

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市海波装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 18¼ 字数 449 千字

2005 年 5 月第 1 版 2005 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6775-5/G · 1739

定 价: 29.00 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

## 油脂化学与化工系列教材编委会

主任委员 陈杰瑢 张玉军

副主任委员 刘玉兰 何东平 冯光炷 毕艳兰 李桂华

委 员 (以姓氏笔画为序)

司学芝 朱春山 齐玉堂 杨天奎 汪学德

张 雷 张世宏 罗 质 周长智 胡传荣

姜延超 姚 理 莫晓燕 钱向明 徐学兵

郭 铮

# 目 录

<b>第 1 章 绪论</b> .....	1	布学说 .....	25
1.1 天然油脂简介 .....	1	3.4.3 1,3-随机-2-随机分布 学说 .....	25
1.2 油脂化学发展简史 .....	2	3.4.4 油脂甘三酯分布学说的 可靠性 .....	26
1.3 油脂化学研究现状及发展 趋势 .....	5	参考文献 .....	27
1.4 重要油脂信息和网页 .....	7	<b>第 4 章 油脂和脂肪酸的物理性质</b> .....	28
参考文献 .....	7	4.1 油脂和脂肪酸的同质多晶 现象 .....	28
<b>第 2 章 天然脂肪酸</b> .....	8	4.1.1 脂肪酸分子的固相排列 .....	28
2.1 天然脂肪酸的类型 .....	8	4.1.2 脂肪酸的同质多晶现象 .....	30
2.2 饱和脂肪酸 .....	9	4.1.3 甘油酯的同质多晶现象 .....	31
2.3 不饱和脂肪酸 .....	10	4.1.4 同质多晶现象在油脂加工 中的应用 .....	32
2.3.1 一烯酸 .....	10	4.2 油脂的物理性质 .....	33
2.3.2 二烯酸 .....	12	4.2.1 熔点 .....	33
2.3.3 三烯酸 .....	13	4.2.2 密度与比体积 .....	34
2.3.4 四烯酸和多烯酸 .....	15	4.2.3 塑性脂肪的膨胀特性 .....	34
2.4 取代酸 .....	16	4.2.4 黏度与表面张力 .....	36
2.4.1 甲基取代酸 .....	16	4.2.5 溶解度 .....	37
2.4.2 氧化酸(含氧酸) .....	16	4.3 油脂的热性质 .....	37
2.4.3 环取代酸 .....	17	4.3.1 沸点和蒸气压 .....	37
2.4.4 炔酸 .....	18	4.3.2 比热容 .....	38
参考文献 .....	19	4.3.3 烟点、闪点及燃烧点 .....	39
<b>第 3 章 油脂的甘三酯组成和结构</b> .....	20	4.3.4 热分析技术 .....	39
3.1 甘油酯的立体构型、命名及 表示法 .....	20	4.4 油脂光谱特征及其应用 .....	40
3.2 研究油脂组成及结构的意义 .....	22	4.4.1 折射率和介电常数 .....	40
3.3 构成天然油脂的甘三酯组分及其 结构的复杂性和规律性 .....	23	4.4.2 可见与紫外光谱 .....	40
3.3.1 复杂性 .....	23	4.4.3 红外光谱 .....	41
3.3.2 规律性 .....	23	4.4.4 $^1\text{H}$ NMR 和 $^{13}\text{C}$ NMR .....	41
3.4 脂肪酸分布和甘三酯组分的 关系 .....	24	4.4.5 质谱 .....	42
3.4.1 全随机分布学说 .....	24	参考文献 .....	43
3.4.2 1-随机-2-随机-3-随机分 布学说 .....	25	<b>第 5 章 油脂及脂肪酸的化学性质</b> .....	45
		5.1 油脂酯键的反应 .....	45

5.1.1 醇解 .....	45	一般过程 .....	62
5.1.2 酸解 .....	46	6.2 油脂空气氧化产生单氢过氧化物和 二级氧化产物 .....	62
5.1.3 酯-酯交换 .....	46	6.2.1 自动氧化 .....	62
5.1.4 还原与氢解 .....	47	6.2.2 光氧化 .....	65
5.1.5 水解反应 .....	47	6.2.3 酶促氧化 .....	68
5.1.6 皂化反应 .....	48	6.2.4 油脂中多过氧化化合物的 产生——二级氧化产物 .....	69
5.2 脂肪酸的反应 .....	49	6.3 油脂空气氧化产生可挥发性 小分子 .....	70
5.2.1 酯化 .....	49	6.3.1 单氢过氧化物的分解 .....	70
5.2.2 成盐反应 .....	49	6.3.2 二级氧化产物的分解 .....	70
5.2.3 生成含氮衍生物 .....	50	6.3.3 油脂的酸败与回味 .....	71
5.2.4 酰卤与酸酐 .....	50	6.3.4 影响油脂自动氧化的 因素 .....	73
5.2.5 过氧酸 .....	51	6.3.5 油脂空气氧化的终止 .....	74
5.2.6 羧基 $\alpha$ -H 的反应 .....	51	6.4 油脂氧化酸败、煎炸油的裂变及 油脂水解程度的评价 .....	74
5.2.7 其他反应 .....	52	6.4.1 油脂氧化酸败的评价 .....	74
5.3 与双键有关的反应 .....	52	6.4.2 煎炸油劣变的评价 .....	78
5.3.1 催化氢化与非催化氢化 .....	52	6.4.3 油脂水解酸败的评价 .....	78
5.3.2 卤素加成 .....	52	6.4.4 脂质氧化的定量检测方法的 最新发展 .....	79
5.3.3 羟汞化反应 .....	53	6.5 油脂氧化稳定性的评价与油脂 货价寿命的预测 .....	80
5.3.4 羟基化反应 .....	53	6.5.1 评价油脂氧化稳定性的 方法 .....	80
5.3.5 其他加成反应 .....	53	6.5.2 油脂货价寿命的预测 .....	80
5.3.6 双键的氧化反应 .....	54	6.6 油脂抗氧化剂 .....	81
5.3.7 羰基化反应 .....	54	6.6.1 抗氧化机理 .....	81
5.3.8 环化和二聚化反应 .....	54	6.6.2 抗氧化剂的使用要求和 条件 .....	81
5.3.9 置换反应 .....	55	6.6.3 抗氧化剂类型 .....	81
5.3.10 双键 $\alpha$ -H 与油脂氧化 .....	56	6.6.4 食品抗氧化剂的应用方法与 注意事项 .....	86
5.3.11 异构化与共轭化 .....	56	6.7 油脂抗氧化剂的增效剂 .....	87
5.4 羧基酸的反应 .....	58	6.7.1 增效剂 .....	87
5.4.1 羟基酯化 .....	58	6.7.2 抗氧化剂之间的增效和 消效作用 .....	87
5.4.2 醚化反应 .....	58	6.7.3 常见的增效剂 .....	88
5.4.3 消除反应 .....	58	6.7.4 常见抗氧化剂及增效剂的	
5.4.4 裂解反应 .....	59		
参考文献 .....	59		
<b>第6章 油脂空气氧化与抗氧化</b> .....	<b>60</b>		
6.1 空气氧及其油脂氧化的 一般过程 .....	60		
6.1.1 空气氧——三线态氧 ( $^3\text{O}_2$ ) 和单线态氧 ( $^1\text{O}_2$ ) .....	60		
6.1.2 不同线态氧分子与油脂分子 可能发生的反应 .....	60		
6.1.3 油脂空气氧化的			

使用限量 .....	89	8.1.7 脂溶性维生素 .....	129
6.8 单线态氧 ( $^1\text{O}_2$ ) 猝灭剂 .....	89	8.2 复杂脂质 .....	130
6.8.1 猝灭剂 .....	89	8.2.1 磷酸甘油酯概述 .....	131
6.8.2 影响光氧化的主要因素 .....	90	8.2.2 磷酸甘油酯的物理性质 .....	135
参考文献 .....	90	8.2.3 磷酸甘油酯的化学性质 .....	135
<b>第7章 油脂改性</b> .....	94	8.2.4 磷脂的生产与开发动态 .....	138
7.1 油脂氢化 .....	94	8.2.5 磷脂的表面活性 .....	139
7.1.1 氢化机理 .....	94	8.2.6 磷脂的生理功能与应用	
7.1.2 选择性 .....	97	领域 .....	141
7.1.3 操作条件及底物的作用 .....	99	参考文献 .....	143
7.1.4 催化剂 .....	101	<b>第9章 脂质与健康</b> .....	144
7.1.5 低反式酸氢化 .....	102	9.1 脂肪的消化和吸收 .....	144
7.2 油脂分提 .....	103	9.2 体内脂质的运输 .....	145
7.2.1 分提原理 .....	104	9.2.1 乳糜微粒 .....	146
7.2.2 分提方法 .....	106	9.2.2 极低密度脂质蛋白 .....	146
7.3 化学催化酯交换 .....	107	9.2.3 低密度脂质蛋白 .....	147
7.3.1 酯-酯交换的反应机理 .....	108	9.2.4 高密度脂质蛋白 .....	147
7.3.2 酯-酯交换的催化剂 .....	109	9.3 必需脂肪酸与二十碳酸	
7.3.3 酯-酯交换的分类 .....	109	衍生物 .....	147
7.4 油脂改性方法的应用 .....	113	9.3.1 必需脂肪酸 .....	147
7.4.1 人造奶油的基料油 .....	113	9.3.2 $\alpha$ -亚麻酸的必需性 .....	148
7.4.2 起酥油的基料油 .....	113	9.3.3 二十碳脂肪酸衍生物 .....	149
7.4.3 代可可脂 .....	114	9.4 非常见脂肪酸及其酯 .....	150
7.5 酶促酯交换 .....	114	9.4.1 芥酸 .....	150
7.5.1 脂肪酶 .....	115	9.4.2 反式酸 .....	151
7.5.2 酶促酯交换制备类		9.4.3 中、低链脂肪酸及其酯 .....	151
可可脂 .....	116	9.4.4 环丙烯酸 .....	151
7.5.3 酶促酯交换制备人乳脂		9.4.5 甘二酯 .....	152
替代品 .....	116	9.5 胆固醇 .....	152
7.5.4 MLM 和 LML 型结构脂 .....	117	9.6 脂溶性维生素 .....	152
参考文献 .....	118	9.6.1 维生素 A .....	152
<b>第8章 油脂中的非甘三酯成分</b> .....	119	9.6.2 维生素 D .....	153
8.1 简单脂质 .....	119	9.6.3 维生素 E .....	153
8.1.1 烃类 .....	119	9.6.4 维生素 K .....	154
8.1.2 蜡与脂肪醇 .....	120	9.7 油脂与疾病 .....	154
8.1.3 甾醇 .....	121	9.7.1 心血管疾病 .....	154
8.1.4 4-甲基甾醇 .....	124	9.7.2 癌症 .....	155
8.1.5 三萜醇 .....	125	9.7.3 关节炎 .....	155
8.1.6 色素 .....	127	9.7.4 糖尿病 .....	155
		参考文献 .....	155

<b>第 10 章 脂肪酸及甘油酯的</b>	
<b>化学合成</b> .....	156
10.1 脂肪酸的实验室合成 .....	156
10.2 脂肪酸的工业合成 .....	158
10.3 甘油酯的实验室合成 .....	160
10.3.1 甘一酯的合成 .....	160
10.3.2 甘二酯的合成 .....	161
10.3.3 甘三酯的合成 .....	163
10.4 甘油酯的工业合成 .....	163
10.4.1 直接酯化法 .....	163
10.4.2 甘油醇解法 .....	164
参考文献 .....	164
<b>第 11 章 油脂的分离与分析</b> .....	165
11.1 样品准备与脂质分离 .....	166
11.1.1 组织的贮存 .....	166
11.1.2 脂质的萃取 .....	167
11.1.3 对于没有严格分析要求的 油脂样品准备 .....	167
11.2 油脂的常规分析 .....	167
11.2.1 油脂定性分析 .....	167
11.2.2 油脂主要成分测定 .....	168
11.2.3 油脂中微量成分的定量 分析 .....	168
11.2.4 油脂的化学常数分析 .....	169
11.2.5 油脂的膨胀特性、冷却 曲线及熔点 .....	171
11.2.6 其他 .....	172
11.3 脂肪酸分离与分析 .....	172
11.3.1 用于脂肪酸组成分析的 脂质衍生物制备 .....	172
11.3.2 气相色谱分析脂肪酸 组成 .....	174
11.3.3 用于结构分析的单一脂肪酸 的分离与分析的其他方法 .....	177
11.3.4 量大纯品脂肪酸的制备 .....	180
11.4 简单脂质分离与分析 .....	182
11.4.1 薄层色谱法 .....	182
11.4.2 柱色谱法 .....	183
11.4.3 高压液相色谱 .....	184
11.4.4 用于脂质样品制备或工业化 生产的主要分离方法 .....	184
11.5 甘三酯的分离与分析 .....	187
11.5.1 GC 分离分析甘三酯 成分 .....	188
11.5.2 $Ag^+$ -TLC .....	189
11.5.3 HPLC .....	190
11.6 复杂脂质的分离与分析 .....	193
11.6.1 复杂脂质的初步分离与 制备 .....	193
11.6.2 柱色谱分离复杂脂质 .....	193
11.6.3 TLC 分离磷脂 .....	194
11.6.4 HPLC 法分离与分析磷脂 的组成 .....	194
11.7 天然油脂中其他天然成分与 外来成分的分离与分析 .....	196
11.8 几种近期油脂分析技术简介 .....	196
11.8.1 傅里叶变换红外光谱 .....	196
11.8.2 超临界流体色谱 .....	197
11.9 甘三酯结构分析 .....	198
11.9.1 总脂肪酸及组分分析 .....	199
11.9.2 sn-2 位 FA 分析测 定——胰脂酶水解 .....	199
11.9.3 立体专一分析 .....	199
参考文献 .....	201
<b>第 12 章 脂肪化学品</b> .....	203
12.1 干性油 .....	204
12.1.1 油脂干燥 .....	204
12.1.2 常见的干性油 .....	206
12.1.3 影响油脂干燥的因素 .....	208
12.1.4 油脂干燥后的品质变化 .....	209
12.1.5 干性油的用途 .....	209
12.2 天然脂肪酸 .....	209
12.2.1 天然脂肪酸简介 .....	209
12.2.2 二元酸 .....	211
12.2.3 二聚酸 .....	212
12.2.4 单、多羟基酸 .....	212
12.3 脂肪酸酯 .....	213
12.3.1 脂肪酸甲酯 .....	213
12.3.2 聚甘油脂肪酸酯 .....	214
12.3.3 蔗糖酯、脱水山梨醇酯及	



丙二醇酯 .....	215	13.3.2 椰子油和棕榈仁油 .....	234
12.3.4 单甘酯 .....	215	13.3.3 花生油 .....	236
12.3.5 甘二酯 .....	217	13.3.4 棉籽油 .....	236
12.3.6 环氧化油脂 .....	218	13.3.5 豆油 .....	237
12.3.7 $\alpha$ -磺基脂肪酸酯 .....	218	13.3.6 菜籽油 .....	237
12.4 脂肪醇 .....	218	13.3.7 Canola 油 .....	239
12.4.1 皂化法 .....	218	13.3.8 玉米油 .....	240
12.4.2 钠还原法 .....	219	13.3.9 向日葵油 .....	241
12.4.3 高压氢化法 .....	219	13.3.10 红花油 .....	241
12.5 脂肪胺 .....	219	13.3.11 芝麻油 .....	242
12.5.1 伯脂肪胺 .....	220	13.3.12 棕榈油 .....	242
12.5.2 仲脂肪胺 .....	220	13.3.13 米糠油 .....	243
12.5.3 叔脂肪胺 .....	220	13.3.14 亚麻油 .....	243
12.5.4 多元胺(脂肪二胺) .....	221	13.3.15 橄榄油 .....	244
12.6 脂肪酰胺 .....	221	13.3.16 桐油 .....	245
12.6.1 单酰胺 .....	221	13.3.17 蓖麻油 .....	246
12.6.2 双酰胺、羧基化酰胺、烷醇 酰胺及其他酰胺 .....	221	13.4 微生物油脂 .....	246
12.6.3 胺胍化合物 .....	222	13.5 常见油脂的应用 .....	248
12.7 金属皂 .....	222	13.5.1 动物油脂的应用 .....	248
12.7.1 金属皂的制备方法 .....	222	13.5.2 食用植物油脂的应用 .....	248
12.7.2 金属皂的应用 .....	223	13.5.3 非食用植物油脂的应用 .....	252
12.8 甘油 .....	223	参考文献 .....	252
12.8.1 甘油的生产 .....	224		
12.8.2 甘油的应用 .....	224		
12.9 脂肪化学品生产中废物的 处理 .....	225		
12.9.1 废气处理 .....	225		
12.9.2 废水处理 .....	225		
12.9.3 废渣处理 .....	225		
参考文献 .....	225		
<b>第 13 章 单一油脂的特点与应用</b> .....	226	<b>附录 与油脂相关的一些重要参数</b> .....	253
13.1 天然油脂的分类 .....	226	附录 1 癸酸的特征常数 .....	253
13.2 动物油脂 .....	227	附录 2 月桂酸的特征常数 .....	254
13.2.1 乳脂 .....	227	附录 3 肉豆蔻酸的特征常数 .....	256
13.2.2 猪脂 .....	229	附录 4 棕榈酸的特征常数 .....	257
13.2.3 牛脂 .....	230	附录 5 硬脂酸的特征常数 .....	258
13.2.4 鱼油 .....	232	附录 6 花生酸的特征常数 .....	260
13.3 植物油脂 .....	233	附录 7 山嵛酸的特征常数 .....	261
13.3.1 可可脂 .....	233	附录 8 油酸的特征常数 .....	261
		附录 9 亚油酸的特征常数 .....	263
		附录 10 亚麻酸的特征常数 .....	264
		附录 11 芥酸的特征常数 .....	264
		附录 12 各种类型棕榈油的标准 .....	265
		附录 13 部分油脂的理化特征 .....	266
		附录 14 食品工业用表面活性剂脂 肪酸及其衍生物 .....	267
		附录 15 部分油脂的脂肪酸组成 .....	268
		附录 16 部分油脂甘三酯的脂肪	

酸分布 .....	274	附录 22 脂肪酸甲酯的沸点 .....	278
附录 17 钙盐的溶解度 .....	276	附录 23 用于化妆品中的脂肪酸酯	
附录 18 镁盐的溶解度 .....	276	的特征 .....	278
附录 19 铅盐的溶解度 .....	277	附录 24 重要商业天然蜡的物理	
附录 20 国内几种硬脂酸盐类产品		性质 .....	279
质量指标 .....	277	参考文献 .....	279
附录 21 脂肪酸的抗菌作用 .....	277		

# 第 1 章

## 绪论

### 1.1 天然油脂简介

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、荷尔蒙等物质催化和参与下进行代谢、合成和转化的。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，油脂则主要由一系列脂肪酸的甘油酯组成。

油脂是一大类天然有机化合物，从化学概念上讲它被定义为混脂肪酸甘三酯的混合物 (the mixtures of mixed triglycerides)。就一般天然油脂而言，其组成中除 95% 为甘三酯外，还有含量极少而成分又非常复杂的非甘三酯成分，所以就油脂的涵义而言在不同场合和不同文献中有很大差异。油脂 (脂肪) 和脂质 (类脂) 在外文文献中都常被使用，但含义不同，其英文常用定义分别如下。

Oils and fats are the bulk storage material produced by plants, animals, and microorganisms that contain aliphatic moieties, such as fatty acid derivatives. These are mainly, but not entirely, mixtures of triacylglycerols. Oils and fats are termed depending on whether they are liquid or solid at room temperature.

Lipids are fatty acids and their derivatives, and substances related biosynthetically or functionally to these compounds. This is a more specific definition than one based simply on solubility. Most scientist active in this field would happily restrict the use of "lipid" to fatty acids and their naturally-occurring derivatives (esters or amides). The definition could be stretched to include compounds related closely to fatty acid derivatives through biosynthetic pathways (e. g. prostanoids, aliphatic ethers or alcohols) or by their biochemical or functional properties (e. g. cholesterol).

中文油脂和脂质的涵义尚无科学界定，但油脂用语更常用一些。

油脂是食品中不可缺少的重要成分之一，其主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中的含量，单位质量油脂的含热量是蛋白质和碳水化合物的两倍 (每克油脂产生热量达 9.5kcal，即 35.748kJ)。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) 和各种脂溶性维生素 (V<sub>A</sub>、V<sub>D</sub>、V<sub>E</sub> 和

$V_K$ ), 缺乏这些物质, 人体会产生多种疾病甚至危及生命。油脂是重要的热媒介质, 能增进食品风味和制作过程, 如用于煎炸食品等。塑性脂肪可以提供造型功能, 如制造人造奶油、蛋糕或其他食品上的造型图案等。塑性脂肪制造的起酥油还可使糕点产生酥性, 专用油脂给糕点提供很多重要功能。油脂还赋予食品良好的口感和风味, 增加消费者食欲。

油脂还有很重要的工业用途, 历来被用作润滑油, 制造肥皂等。随着科学的进步, 由脂肪酸生产的产品日益增多, 经济意义越来越重要。例如适合各种不同要求的结构不同的表面活性剂(洗涤剂、乳化剂、破乳剂、润湿剂、印染剂、浮选剂、起泡剂等)以及涂料、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, 都起了非常重要的作用。这一切都是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(如羟基)和长短不等的饱和和链。在石油化学工业未发展前, 油脂是长碳链烃的惟一来源。当今世界资源日趋紧张, 动植物油脂是具有极大潜力的再生资源, 作为不可缺少的食物和工业原料, 其应用价值受到高度重视。

油脂又称脂肪, 室温下呈液态, 一般称为油, 固态一般称为脂。油和脂都是由甘三酯组成, 主要是由于脂肪酸组成不同而造成物理状态的不同。液体油通过冷冻可变成固态, 固体脂加热又可变成液体油, 固体脂和液体油的变化是可逆的, 室温下的固体脂并不完全是固体, 而是液体油和固体脂的混合物。

油脂是天然有机化合物中的一类。油脂化学主要研究油脂及其伴随脂质的结构、组成、性质、营养和风味、分离和分析等诸方面, 其学科涉及功能、性质、风味、营养、分析、类脂、工艺和工程等体系。油脂化学的基础学科包括有机化学、分析化学、物理化学、无机化学、化工原理、生物化学等化学化工领域。油脂化学与食品化学、油料化学等学科也具有相关性, 对油脂制取、加工、利用具有指导作用。油脂的性质与油脂的生产及应用有紧密的联系, 要认识油脂必须建立油脂化学的系统知识, 从这方面看, 油脂化学是指导油脂生产、加工和应用的科学。

## 1.2 油脂化学发展简史

人类对油脂的认识和利用远远早于化学体系的产生, 在古代文明中, 人类在长期的实践中认识到油脂可以食用、照明、制造肥皂和油漆等。油脂化学的真正发展始于化学的产生之后, 虽然在公元 5 世纪化学一词便开始出现, 但直到公元 17 世纪, 化学才开始赢得一门独立科学的地位。18 世纪初, “燃素说”产生并被接受, 1870 年有机化学与无机化学被分开, J. J. Berzelius (1779~1848 年) 第一次在教科书中使用有机化学这一概念(1806 年)。1789 年 A. L. Lavoisier (1742~1794 年) 推翻了“燃素说”, 现代化学开始产生。1858 年, F. A. Kekule (1829~1896 年) 证实了碳四价结构并于 1861 年定义有机化学是研究碳化合物的化学。在 19 世纪, “生命力学说”曾对有机化学造成重大影响, 经长达数十年的争论被否定后, 有机化学才得到迅速发展并很快成为一门系统的科学。

油脂化学是在有机化学发展过程中产生的, 中世纪炼金术士们首先对橄榄油进行了命名, 这可以说是有机化学史上最早的命名。1779 年, C. W. Scheele (1742~1786 年) 在加热橄榄油和草灰的混合物时发现了甘油。1789 年, A. E. Fourcroy 在研究动物油脂时对蜡进行了详细的研究, 在 A. E. Fourcroy 建议下, M. Vauquelin 系统研究了动物油脂中含磷成分的存在, 从这时起脂质化学发展迅速, A. E. Fourcroy 被认为是脂质化学的奠基人。在前述

研究的基础上油脂化学的系统研究始于法国著名油脂化学家 M. E. Chevreul (1776~1889 年), 这位百岁老人从 1813 年开始研究了油脂皂化制造肥皂的原理, 并酸化分离制备出脂肪酸, 鉴别了从丁酸到硬脂酸的一系列脂肪酸结构, 研究了胆固醇、鲸蜡醇等, 阐述了脂肪中脂肪酸与甘油的关系, 并认为脂肪是有机酸和甘油的化合物并由此提出“最小分布学说”。他还第一次通过冷冻分离的方法将猪油分成两个部分, 认为它们是油脂的基本成分, 这些系统的研究成果正式出版, 书名为“动物脂肪的化学研究 (Recherches Chimiques sur les Corps gras d'origine animale)”。由于 M. E. Chevreul 的杰出贡献, 他被认为是油脂化学的真正鼻祖。在此期间, 1819 年 Poutet 用氧化氮作催化剂使油酸变为反油酸, 1828 年 Gusselrow 根据脂肪酸铅盐的溶解度差异区别了油酸和其他不饱和脂肪酸, 1854 年 M. Berthlot 首次合成了甘油三脂肪酸酯, 这些成果奠定了油脂化学的基础。

M. E. Chevreul 等的工作实际上是对当时流行的“生命力学说”的有力批判 (生命力学说认为有机物不可分, 无法合成), 但当时许多化学家对油脂研究成果并没引起足够的重视, 虽然油脂合成对否定“生命力学说”起了一定作用, 但毋庸置疑, 油脂化学本来对有机化学应有较大的贡献, 却因此未起到应有的影响, 自此以后油脂化学的发展就远远落后于有机化学。

19 世纪下半叶, 有机化学基本上渐趋成熟, 油脂以及脂肪酸衍生物有较多研究, 发现了一些新的脂肪酸, 油脂的生物代谢合成也有所研究, 油脂改性开始起步, 牛羊油分提后代替部分黄油, 人造奶油、氢化和酯-酯交换的概念也相继出现, 油脂水解制备脂肪酸开始工业化。这些发展在油脂化学史上均没有带来重大突破, 由于战争的需要, 加之液压榨油和螺旋榨油方法的发展以及溶剂浸出法的出现, 油脂不再是自给自足的本土经济。油脂贸易开始发展, 油脂质量和掺伪问题就上升为主要矛盾, 促使科学家们进行深入研究, 这一阶段出现了许多目前仍在使用的理化指标。油脂掺伪, 如橄榄油、奶油、猪油掺伪等曾困扰了一代科学家, 然而这一阶段油脂分析方法的较大进展, 造就了一大批油脂人才。

直到 1890 年对油脂的认识仍然十分模糊, 主要还是建立在 M. E. Chevreul 的研究基础上。1902 年, F. Guth 在研究油脂合成时, 首次提出油脂含义为混脂肪酸甘三酯的混合物, 明确否定了最小分布理论。由于战争期间油脂短缺, 德国化学家对油脂合成进行了详细的研究并首次实现工业化生产。在这期间由于氢化技术发展, 油脂营养问题的研究也有所开展。但直到 1920 年油脂化学的研究仍然没有引起足够的重视, 以至 1924 年英国化学工业协会主席 E. F. Armstrong 在题为“被化学界忽略了的一章”的就职演说中, 认为在当时没有其他化学领域像油脂化学这样得到如此少的研究。

分析这一阶段油脂化学发展缓慢的原因, 可以从以下几方面来说明。首先, 油脂与人类密切相关, 人类在长期的实践中摸索了利用油脂的经验。这些代代相传下来的经验足可以解决油脂用于生产食品、肥皂、油漆、涂料及其他产品中出现的问题, 而不需要高深的化学知识。因为人类熟悉油脂, 所以才不被化学家们注意和重视。再者油脂在当时并不是价格便宜、产量很大的有机原料, 生产加工中也不产生大量的副产品, 不像煤炭工业产生大量无法利用的煤焦油更引起生产者和科学家的重视。从学术角度去分析, 油脂也引不起科学家们的兴趣, 相对于蛋白质和碳水化合物而言, 当时的科学家们认为油脂的结构相对简单, 不过就是脂肪酸和甘油的化合物。利用当时存在的冷冻分离和真空蒸馏方法无法将单一甘三酯分子分开, 给研究带来困难, 皂化分解后可产生脂肪酸, 而脂肪酸也无法用当时常用的结晶法分离。加之认为结构简单, 没有多少吸引人的性质, 因而很难引起科学家的研究兴趣。正是

这一点，恰恰说明油脂结构的复杂性。

20世纪20年代后，油脂化学发展较快，仅从文献上分析就能说明问题：1917年“化学文献”收入油脂文献150篇，到1932年达到800篇，而到了1952年仅部分统计即达4000篇，这一阶段出现了许多著名油脂化学家，形成了油脂化学研究的第二个高潮。首先应提到的是英国著名学者T. P. Hilditch (1886~1965年)，这位在M. E. Chevreul去世前出生的科学家，从20年代开始研究了油脂氢化和空气氧化机理等；他改进了低温结晶分离法，提出高锰酸钾氧化法测定三饱和酸甘油酯含量，他和他的80多位研究生一起详细分离、鉴定、确定了大量脂肪酸的结构，研究了这些脂肪酸的性质，通过改进测定方法分离测定了数百种油脂的甘油酯成分，并于1927年提出了“均匀分布”理论。1940年他出版了重要著作“天然油脂的化学组成 (The Chemical Constitution of Natural Fats)”。由于他的杰出贡献，很多学者认为油脂化学真正发展始于1927年。

从20世纪20年代到50年代这一段，必需脂肪酸和脂溶性维生素研究逐渐深入，分离手段如逆流分布法、纸色谱法、脲包合法等有较大发展，脂肪酸衍生物在原来基础上进一步拓宽，油脂分析手段也不断完善。T. Malkin等详细研究了同质多晶现象；A. Grun等在甘油酯、磷脂合成方面也有很大进展；G. O. Burr和M. M. Burr夫妇发现了必需脂肪酸的功能；H. M. Evan等研究了维生素E的生理价值。由于油脂储存稳定性的需要，油脂的空气氧化机理已经引起重视。40年代前后，英国橡胶生产者协会的E. H. Farmer等、美国明尼苏达大学Hormel研究所的W. O. Lundberg和J. R. Chipault等以及其他大批科学家都进行了卓有成效的研究，E. H. Farmer的自动氧化机理是现代油脂氧化研究的基础。到50年代以前，油脂改性工业已初具规模，棉籽油、棕榈油分提等已被广泛采用，氢化理论和实践都有很大发展，已基本成为比较成熟的工业。1948年，E. W. Eckey等研究了低温催化酯交换并首次研究了定向酯交换，使酯交换改性成为可能。50年代酯交换被用于猪油改性工业。在晶型研究的基础上，不少科学家研究了塑性脂肪的膨胀性，值得一提的是美国著名油脂化学家A. E. Bailey (1907~1953年)，他一生除详细研究了油脂的膨胀性、熔化特性等以外，还详细研究了油脂氢化机理、酯-酯交换、油脂水解和酯化、油脂脱臭机理等，为油脂化学做出了突出贡献。他一生有多部著作发表，其中最有影响的两部是《油脂工业产品》和《脂肪的熔化与凝固》。50年代以前，脂肪酸工业得到重大发展，脂肪酸衍生物的研究基本上达到初步完善的程度。K. S. Markley于1947年发表的《脂肪酸》一书，系统概括了当时的研究成果。综观这一阶段的成就，油脂化学有了较大的发展，但人们对于油脂本身组成和结构的认识仍不完整，乃至19世纪初科学家们面临的难题仍然没有解决。

油脂化学的第三个重大发展时期是20世纪50年代以后，仪器分析得到重大发展，色谱分离技术被广泛研究。这一阶段，A. T. P. Martin发明的气相色谱方法已经成熟，被A. T. James首次用于脂肪酸组成分析，从此脂肪酸分离分析不再是一件麻烦的研究工作，而是既简便又准确。1961年，气相色谱被用于直接分离甘三酯，1962年硝酸银薄层色谱被用于甘三酯分离，70年代以后，高效液相色谱广泛用于研究分离甘三酯，这些色谱技术使油脂分离成单一的甘三酯分子成为可能。1956年，应用胰脂酶定向水解技术测定甘油酯的sn-2位脂肪酸分布，这是油脂化学研究的一个重要突破。1965年，H. Brocherhoff发明了立体专一分析方法，使甘三酯上sn-1、sn-2、sn-3位不同的脂肪酸分布可以确定下来，到此为止可以清楚地了解油脂的结构和组成。这一阶段对数百种油脂的甘油酯结构和组成进行了研究。在此基础上1,3-随机-2-随机分布学说和1-随机-2-随机-3-随机分布学说等被建立起来，

所有这些对研究油脂生物合成和代谢等有了极大的推进作用。油脂结构的深入研究还带动油脂改性工业、专用油脂工业的很大发展。油脂氢化理论及氢化动力学的研究进一步深入,酯交换、分提等在油脂结构研究基础上从理论到方法都获得了进一步完善。这一阶段油脂分析技术发展很快,紫外、红外、质谱、核磁共振、色-质联用等技术被系统应用于研究油脂。在此基础上,油脂风味化学的研究开始进行,油脂中的许多微量成分被大量分离和分析。

仪器分析技术的发展以及油脂结构的研究使油脂化学向纵深方向进行,油脂论著大量增加,文献量急剧膨胀,为适应形势发展,出现了许多新型杂志,使油脂化学进入一个新的阶段。现代油脂化学研究方向逐步扩展,在传统油脂化学基础上形成的许多油脂化学领域已经自成体系,多种专著也相继出现。

新油源研究得到各国普遍重视并有不少成果,如无棉酚棉籽、低芥子苷低芥酸菜籽等,还有不少令人感兴趣、有发展前途、可以增加工业新原料的新油源,都受到普遍重视。油棕的改良和棕榈油的开发利用研究已经使棕榈油成为一种很重要的食用油脂。大豆油脂脂肪酸组成的变化和油酸型红花油的产生显示了生物基因工程的广阔前景。月桂酸型菜油的出现表明植物基因工程为主的生物技术在制造具有特殊功能油脂方面具有很重要的潜力,油脂作为食品原料以及再生化学工业原料都再度引起油脂工作者的高度重视。

肥胖现象的普遍性已引起社会的“油脂恐慌”,油脂营养问题、脂质生物化学、脂质与疾病的关系已引起科学家们的高度重视,新的研究高潮已经开始,新的观点已改变了过去的传统看法,例如共轭二烯酸、甘油二脂肪酸酯、结构脂质、植物甾醇酯等的营养问题已经成为新的研究热点。油脂化学已加入到生命科学的行列,日益显示出其重要性,这些都显示出油脂化学的广阔前景。

### 1.3 油脂化学研究现状及发展趋势

油脂化学的发展不仅仅用于解释油脂制取和加工中的现象,更重要的是提供发展油脂制取、油脂加工的新思路和新技术。从另一个角度来讲,如果说油脂化学与蛋白质化学、碳水化合物化学一样是自然产品化学的一个重要部分,那么它现在开始更多地与生命化学走到了一起,越来越多地与人类的重大命题相关联。生物细胞包含细胞核和细胞壁,细胞壁上有无数个“受体(receptor)”从外界吸收营养并排泄废物,从而维持细胞的生长和繁殖。油脂化学是大科学的一个细胞,基础油脂化学形成细胞核,模糊存在的细胞壁上有无数个大小不一的“受体”从其他科学中吸收营养,不断完善。油脂化学是自然科学的一个微小细胞,它与其他科学紧密联系,从其他科学发展中吸收营养。从某种意义上说,油脂化学与相邻其他化学学科无法截然分开,油脂化学的研究现状与趋势是一个很大的课题,作者自感学识不足以高屋建瓴地描绘一个大的轮廓,现从基本油脂化学的几个方面逐一粗略描述。

(1) 油脂结构 油脂结构研究将更多地与油脂营养和油脂生物合成与代谢联系在一起,不同结构的油脂产生不同的营养物正在深入研究。初步结果显示,油脂结构与代谢密切相关,很可能与肥胖和心血管疾病有关系。另一个方面,决定油脂脂肪酸分布的基因组正在被揭示,但似乎统一的甘三酯合成规律并不存在。

(2) 油脂物理特性 油脂物理性质的微观机理正在被揭示,油脂的宏观性质如熔点、黏度、膨胀性、结晶特性、溶解特性等越来越多地通过微观模型来解释和阐述,利用分子热力学、表面化学和统计力学等从微观状态来解释油脂的宏观特性已得到长足的进展。

(3) 油脂氧化和抗氧化 油脂天然抗氧化剂研究将继续,油脂的氧化与抗氧化体系从单

一油脂体系已开始向复杂体系发展,如乳化体系、生物体系、煎炸体系等。研究模型的影响因素已由几个向几十个发展,因此多元分析的数学处理由于计算机的发展而得到应用。目前的研究结果表明氧化与油脂在复杂体系中的存在状态有关,在油脂中的有效抗氧化剂在复杂体系中未必有效。

(4) 油脂改性 油脂分提已由“粗分”向“细分”发展,油脂干法分提技术,由于结晶技术的改进以及过滤技术的完善还将得到推广和应用,油脂氢化正面临反式酸的困扰,这种困扰在欧美市场已经显示,产品必须标明反式酸含量。解决的方法目前并不容易,发展方向一是进一步优化氢化过程,发展新型氢化催化剂,如均相催化剂和络合催化剂等,大幅度降低反式酸水平;二是研制新型氢化工艺,如超临界流体氢化、膜催化氢化等;三是氢化、分提、酯交换方法的综合运用。

(5) 生物技术应用 酶促油脂改性始于20世纪80年代初,目前已进入工业化应用,工业化产品包括可可代用脂、婴儿人乳代用脂、甘二酯、鱼油产品、磷脂产品等。尽管目前酶成本仍然很高,但发展前景毋庸置疑。从长远发展看,一是生产高附加值产品,二是大幅度降低原料成本和生产成本。随着基因工程和蛋白质工程的发展,生产活度高而成本又低的商业用酶的前景已经到来。另一项更有前景的应用则是植物基因工程技术在油料改良方面的应用。遗传信息由基因决定,目前科学家已成功鉴别了碳链增长的基因组、产生双键的基因组以及决定酰基位置的基因组,通过不同基因组克隆生产目标油脂的前景已经成为可能。美国数家公司已分别利用大豆、葵花以及Canola为载体生产了高油酸大豆油和葵花油以及高月桂酸型Canola油等,并已投放市场。据报道,代可可脂型Canola油StOSt的研究工作正在进行。可以看出生物油脂改性最终代替传统改性方法的前景已经到来。

(6) 油脂营养 脂肪酸的营养仍将是油脂营养的主要内容之一,包括 $n-6$ 型必需脂肪酸(亚油酸、花生四烯酸和 $\gamma$ -亚麻酸)到 $n-3$ 型必需脂肪酸(亚麻酸、EPA、DHA等)。目前一烯酸及饱和酸的营养特性已引起重视并有较多研究,尤其是不同碳链饱和酸的营养特性。中碳链饱和脂肪酸及特长碳链饱和脂肪酸目前认为均具有营养学发展前景。甘三酯结构的营养学意义仍在探索,脂肪酸与甘三酯结构相结合显示更广阔的研究前景,研制与不同疾病相适应的专用油脂的工作将受到进一步重视。全新营养概念已经引起重视并快速用于商业化,如共轭二烯酸(CLA)、甘二酯、植物甾醇酯等的快速出现及工业化。

(7) 油脂分析 油脂分析继续朝着准确、定量、自动化方向发展。传统分析在保证精度的前提下进一步自动化、简单化,如酸值、过氧化值、水分、氧化稳定性、膨胀性、黏度等都实现了自动或半自动操作,大大避免了人为误差。色谱分离分析也更进一步趋于完善和高效,方法逐步标准化和系统化。油脂结构分析也朝着准确、简化的方向发展,如旋光色谱柱的应用、NMR的应用还在被进一步完善,不久的将来,油脂结构分析将大大简化和准确。以下几个方面是油脂分析新的发展领域:

① 傅里叶变换红外光谱(FTIR)用于油脂分析取得重大进展。目前已成功实现了反式酸含量、水分、酸值、过氧化值、碘值、熔点、膨胀性质的一机多用途分析,方法标准化的工作正在进行;

② 超临界流体色谱(SFC)已成功实现了油脂多种成分的同时分离,相对普通液相色谱而言,SFC更加高效、使用者更加安全(无溶剂毒性)、操作成本也进一步降低;

③ 油脂氧化聚合物或由于高温产生聚合物采用体积排阻色谱(size exclusion chromatography)得以分离分析,使得油脂脱臭油以及煎炸油的质量标准进一步完善;



④ 油脂分析与数理统计相结合的计算机系统将进一步完善并最终实现对数据进行评价。

(8) 油脂与其他食品成分的物理和化学关系 现代油脂化学的范围很广, 很难逐一概括, 如脂肪化学品化学、磷脂化学、色素化学、甾醇类化学等都已独立的分支学科, 脂类表面化学是现代表面物理化学的主要内容之一, 油脂风味化学也是食品风味化学的重要部分, 脂类生物合成与代谢更是生物化学的重要内容。

## 1.4 重要油脂信息和网页

<http://www.cyberlipid.org/>

<http://www.lipid.co.uk/>

<http://www.lipidlibrary.co.uk/>

<http://www.expasy.org/enzyme/>

<http://www.chem.qmw.ac.uk/iubmb/enzyme/>

<http://lipidbank.jp/>

<http://aqueous.labs.brocku.ca/lipid/>

<http://www.lipidsonline.org/index.cfm>

<http://www.margarine.org/>

<http://www.oilworld.biz/app.php>

<http://www.nyu.edu/pages/mathmol/library/>

<http://www.european-patent-office.org/espacenet/info/access.htm>

<http://www.aocs.org/>

<http://www.eurofedlipid.org/>

<http://www.lipidforum.org/>

[http://www.ilps.org/ilps\\_contents.htm](http://www.ilps.org/ilps_contents.htm)

## 参 考 文 献

- 1 Gunstone F D, Firestone D. *Scientia Gras: A Select History of Fat Science and Technology*, Champaign: AOCS Press, 2000
- 2 徐学兵等. 油脂化学. 北京: 中国商业出版社, 1993
- 3 Markley K S. *Fatty Acids: Their Chemistry and Physical Properties*. New York: Interscience Publishers, 1947
- 4 Dend H J. *The Lipids: Their Chemistry and Biochemistry (Volume I: Chemistry)*, 1951
- 5 Hilditch T P, Williams P N. *The Chemical Constitution of Natural Fats (4th ed.)*. Chapman & Hall, 1964
- 6 Bailey A E. *Industrial Oil and Fat Products*. New York: Interscience Publishers, 1945
- 7 Bailey A E. *Melting and Solidification of Fats*. New York: Interscience Publishers, 1944
- 8 Costa A B, Michael E. *Chevreur: Pioneer of Organic Chemistry*. Madison: University of Wisconsin, 1962
- 9 Gunstone F D. *An Introduction to the Chemistry of Fats & Fatty Acids*. Chapman & Hall, 1958
- 10 Hanahan D J. *Lipid Chemistry*. John Wiley & Sons Inc, 1960