

第三章 脂类

我国的油脂加工业

●2000年

中国食用植物油总产量**835.3万吨**、位居世界第一位。

食用植物油：二级油 → 一级油 → 高级烹饪油 →
色拉油 → 专用油

精练油已经占油脂总产量的**30%**

我国油脂加工业的发展前景

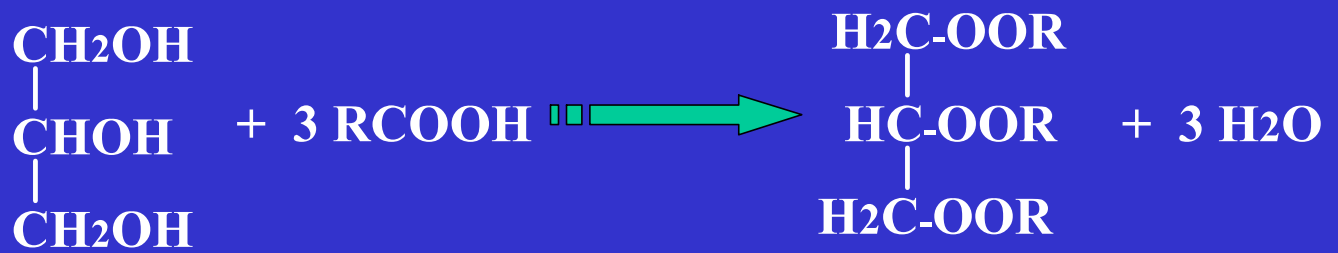
○今后发展趋势:

- (1) 重点发展专用油生产,根据油脂用途,推广高级烹饪油,煎炸油,人造奶油,起酥油等
- (2) 加强综合利用,利用油脂精炼副产物生产卵磷脂,甘油,脂肪酸等高附加值产品
- (3) 开发各种油料蛋白产品,扩大油料蛋白在食品工业中的应用.

第一节 脂肪酸种类和脂类的分类

脂肪

脂肪是由甘油和脂肪酸结合而成的一酰基甘油(甘油一酯)、二酰基甘油(甘油二酯)、三酰基甘油(甘油三酯)。



1 常见的脂肪酸及其化学结构

(1) 月桂酸 (Lauric acid)

符号：12:0

化学结构：  CCCCCCCCCCCC(=O)O

(2) 肉豆蔻酸 (Myristic acid)

符号：14:0

化学结构：  CCCCCCCCCCCCC(=O)O

常见的脂肪酸及其化学结构

(3) 棕榈酸 (Palmitic acid)

符号: 16:0

化学结构:  CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)O

(4) 硬脂酸 (Stearic acid)

符号: 18:0

化学结构:  CCCCCCCCCCCCCCCCCC(=O)O

常见的脂肪酸及其化学结构

(5) 油酸 (Oleic acid)

符号: 18:1

化学结构:  COOH

(6) 亚油酸 (Linoleic acid)

符号: 18:2 (ω -6)

化学结构:  COOH

常见的脂肪酸及其化学结构

(7) α -亚麻酸 (α -Linoleic acid)

符号: 18:3 (ω -3)

化学结构:  COOH

(8) 芥酸 (Erucic acid)

符号: 22:1

化学结构:  COOH

常见的脂肪酸及其化学结构

(9) 二十碳五烯酸 (EPA: Eicosapentaenoic acid)

符号: 20:5 (ω -3)

化学结构:  COOH

(10) 二十二碳六烯酸 (DHA: Docosahexaenoic acid)

符号: 22:6 (ω -3)

化学结构:  COOH

植物油中的脂肪酸含量

脂肪酸	%	存 在
月桂酸	4	椰子油、棕榈油40-50%
肉豆蔻酸	2	香料油、香精油
棕榈酸	11	椰子油、棕榈油
硬脂酸	4	普遍存在
油 酸	34	棉籽油、玉米油、花生油 向日葵油、橄榄油、芝麻油
亚油酸	34	
亚麻酸	5	豆油、麦胚油、紫苏子油
酸	3	

2 脂类化合物的分类

主类	亚类	组成
简单脂类	油脂(酰基甘油)	甘油 + 脂肪酸
	蜡	长链醇 + 长链脂肪酸
复合脂类	磷酸酰基甘油	甘油 + 脂肪酸 + 磷酸盐 + 含氮基团
	神经鞘磷脂类	鞘氨醇 + 脂肪酸 + 磷酸盐 + 胆碱
	脑苷脂类	鞘氨醇 + 脂肪酸 + 糖
	神经节苷脂	鞘氨醇 + 脂肪酸 + 复合碳水化合物
衍生脂类	类胡萝卜素、类固醇、脂溶性维生素	

第二节 油脂的物理性质

油脂的物理性质

(1) 油脂的同质多晶现象

同一种物质具有不同的固体形态称为同质多晶现象。不同形态的固体晶体称为同质多晶体。

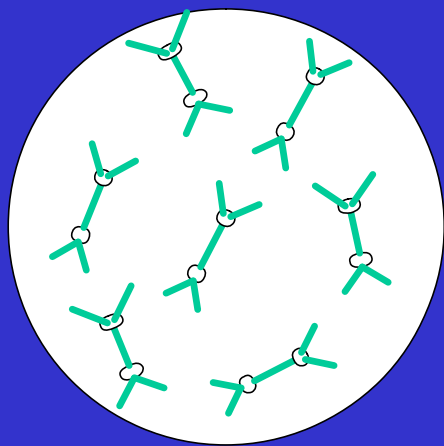
天然油脂有3种主要晶体： α 、 β' 、 β

α 型：六方型堆积。特点：熔点低、密度小、不稳定

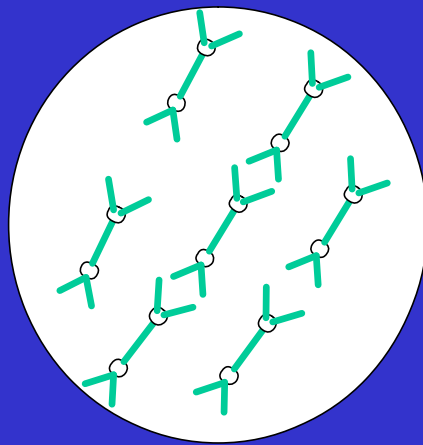
β' 型：正交排列。特点：熔点高、密度大、稳定

β 型：三斜排列。特点：熔点高、密度大、稳定

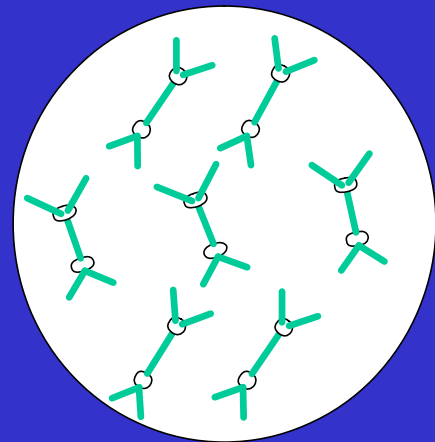
油脂的同质多晶体



α 型: 六方型堆积

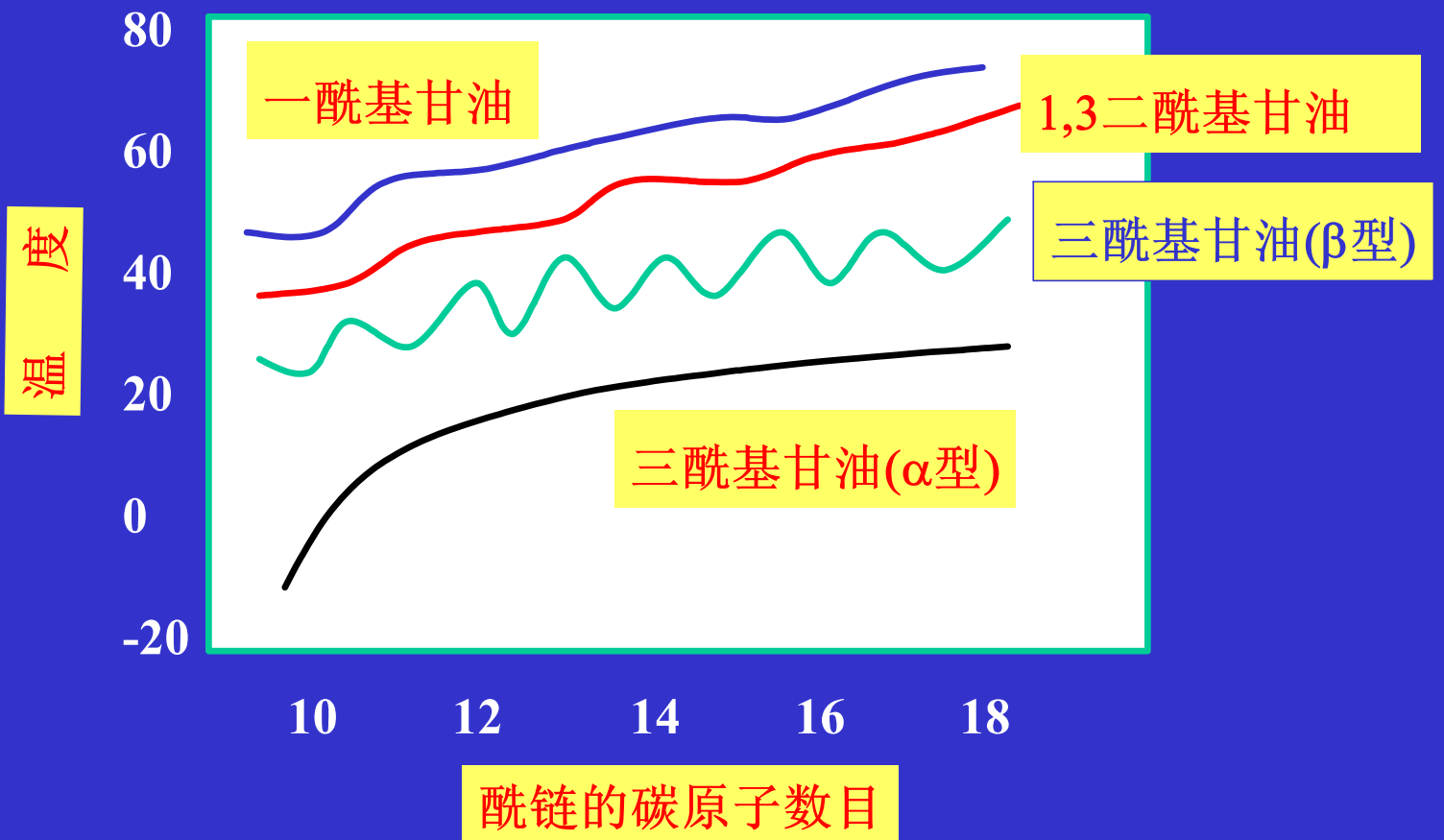


β' 型: 正交排列



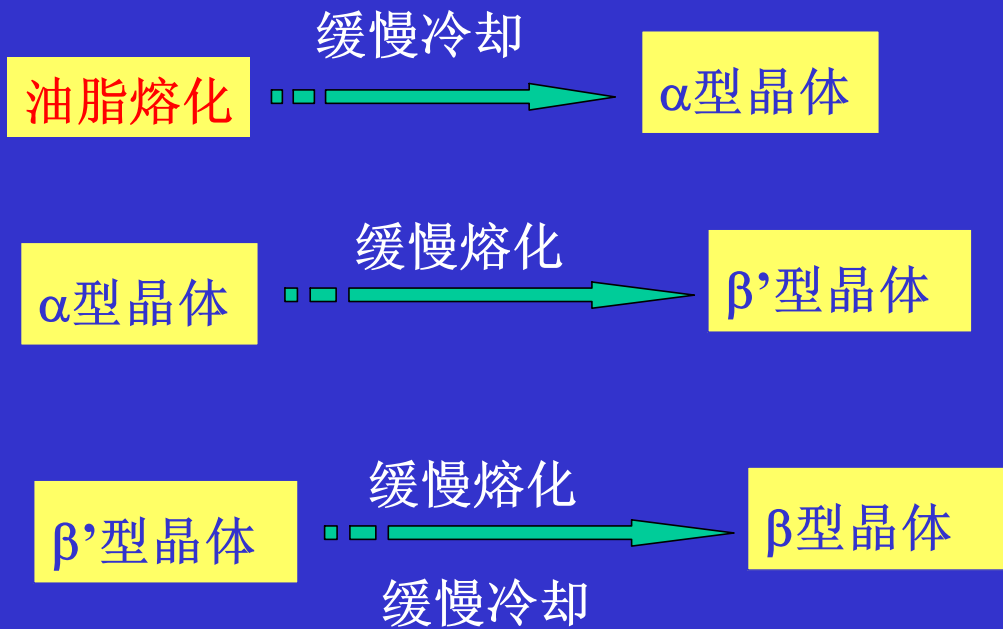
β 型: 三斜排列

油脂的熔点



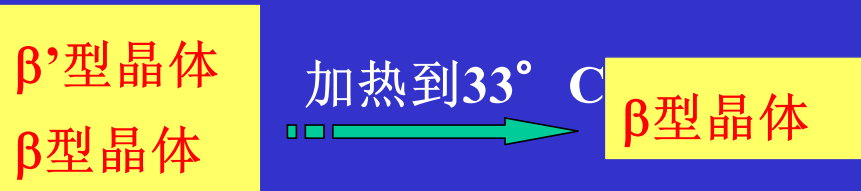
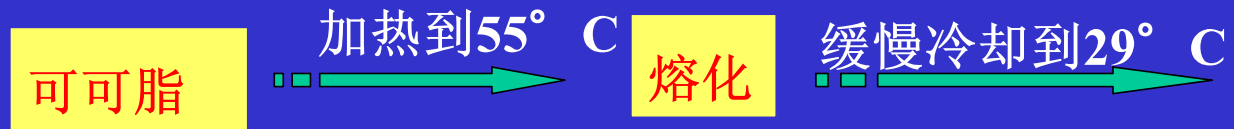
油脂的熔点与食品加工

油脂的晶型取决于熔化油脂冷却时的温度和速度。



巧克力的加工

- 巧克力的质量取决于可可脂的结晶温度和速度
要求: 表面光滑、 35°C 不变软但入口后容易溶化。(只有 β 晶体的熔点为 35°C)



油脂的物理性质

(2) 油脂的可塑性和膨胀性

液体和固体油脂经过均匀熔化并经一定加工后可形成具有抗变形能力的塑性脂肪（起酥油）。

- 一定温度下固体(晶体)和液体两相的比例:掺入全氢化硬脂后、可塑性增加。
- 油脂的晶体类型: β' 型晶体具有最强的可塑性。

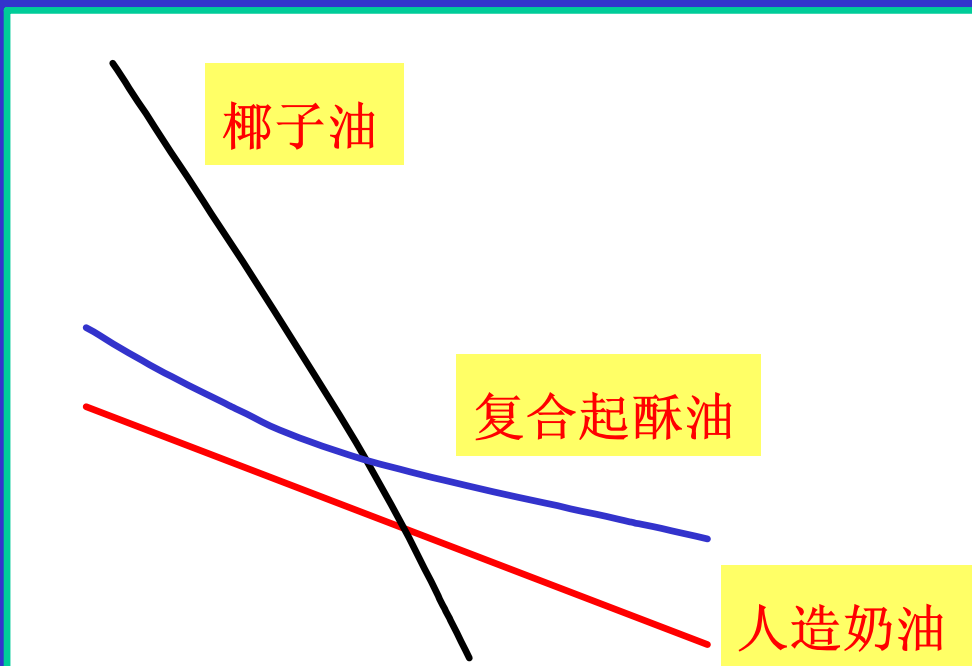
油脂的可塑性与食品加工：起酥油

在食用油脂中掺入全氢化硬脂、乳化剂充入一定量的氮气、即制成稳定结晶的起酥油。

人造奶油、椰子油和起酥油的固液比

固体相对含量 %

50
40
30
20
10



10

21

27

33

38

温 度

油脂的物理性质

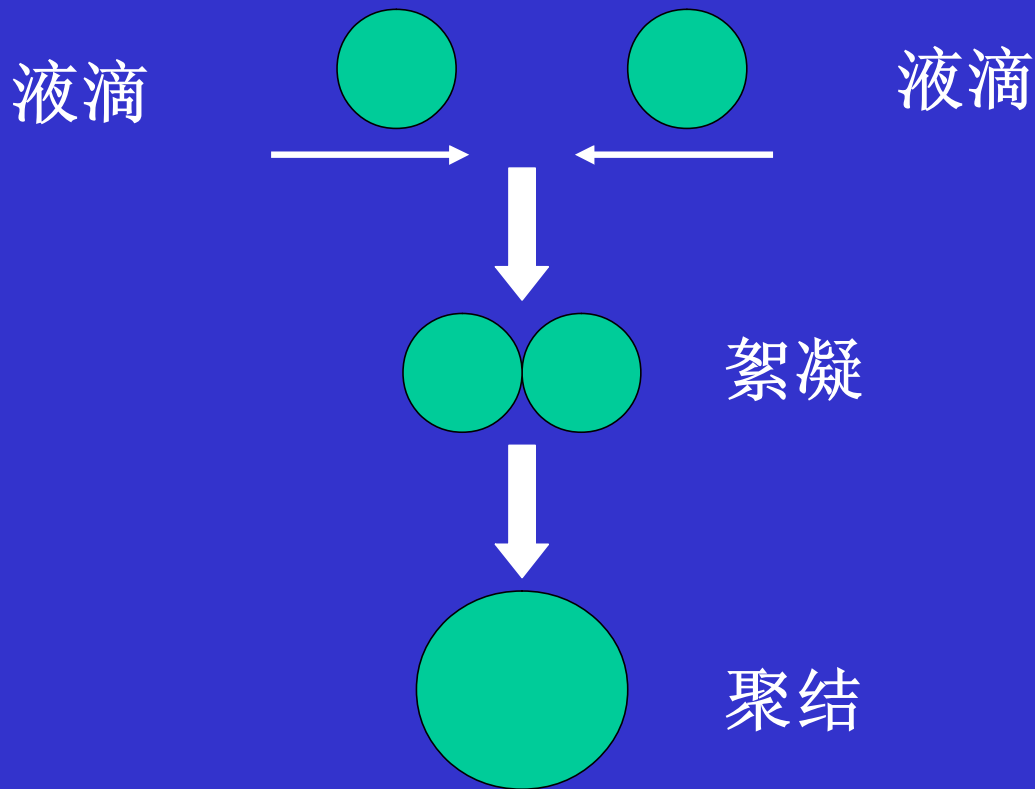
(3) 乳状液和乳化剂

乳状液是由两个互不相溶的液相(分散相、连续相)组成的体系。它有如下两个类型:

- 水包油型 (O/W型): 乳、冰淇淋浆料、糕点面糊等
- 油包水型 (W/O型): 奶油、人造奶油

乳状液的絮凝与聚结

乳状液的稳定性取决于液滴间范德华力和静电排斥力的平衡



乳化剂的稳定功能

乳化剂由亲水基和亲油基组成的双亲分子。它在食品中的功能如下：

- (1) 控制脂肪球液滴聚结、增加乳状液的稳定性
- (2) 减少淀粉老化、增加柔软度
- (3) 与面筋蛋白互相作用强化面团结构
- (4) 控制脂肪结晶、改善以脂类为基质的产品的稠度。

食品中常用的乳化剂

(1) 甘油一酯: 非离子乳化剂。

应用于人造奶油、冰淇淋、冷冻食品等。

(2) 丙二醇硬脂酸酯

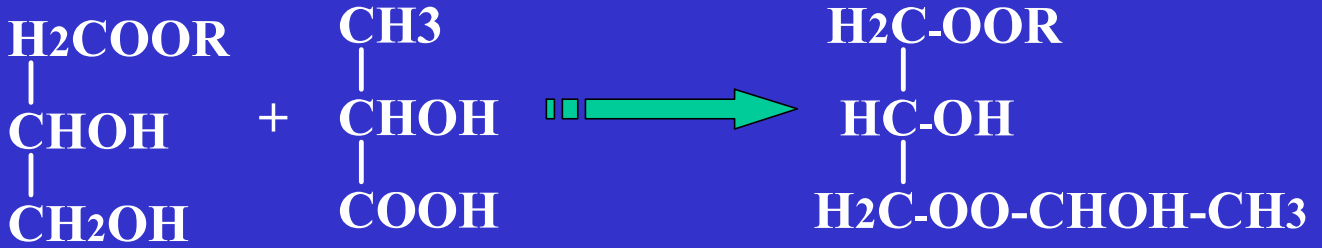
硬脂酸与丙二醇进行酯化而成、广泛运用于焙烤食品。

(3) 脱水山梨醇脂肪酸酯与聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯
山梨醇脱水生成山梨醇酐、然后再与脂肪酸进行酯化。
聚氧乙烯链通过醚键加到羟基上生成聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯。

食品中常用的乳化剂

(4) 乳酰化一酰基甘油

为了增强一酰基甘油的疏水性质、需加入各种有机酸、如乳酸、酒石酸、琥珀酸、苹果酸等进行酯化。



一酰基甘油

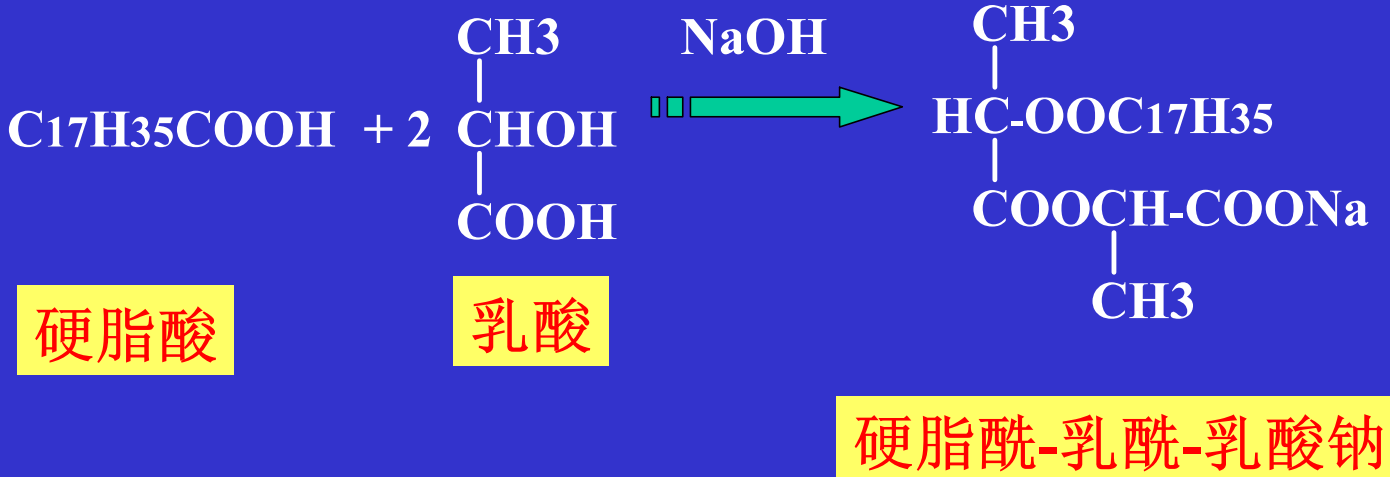
乳酸

乳酰化一酰基甘油

食品中常用的乳化剂

(5) 硬脂酰-乳酰-乳酸钠 (SSL)

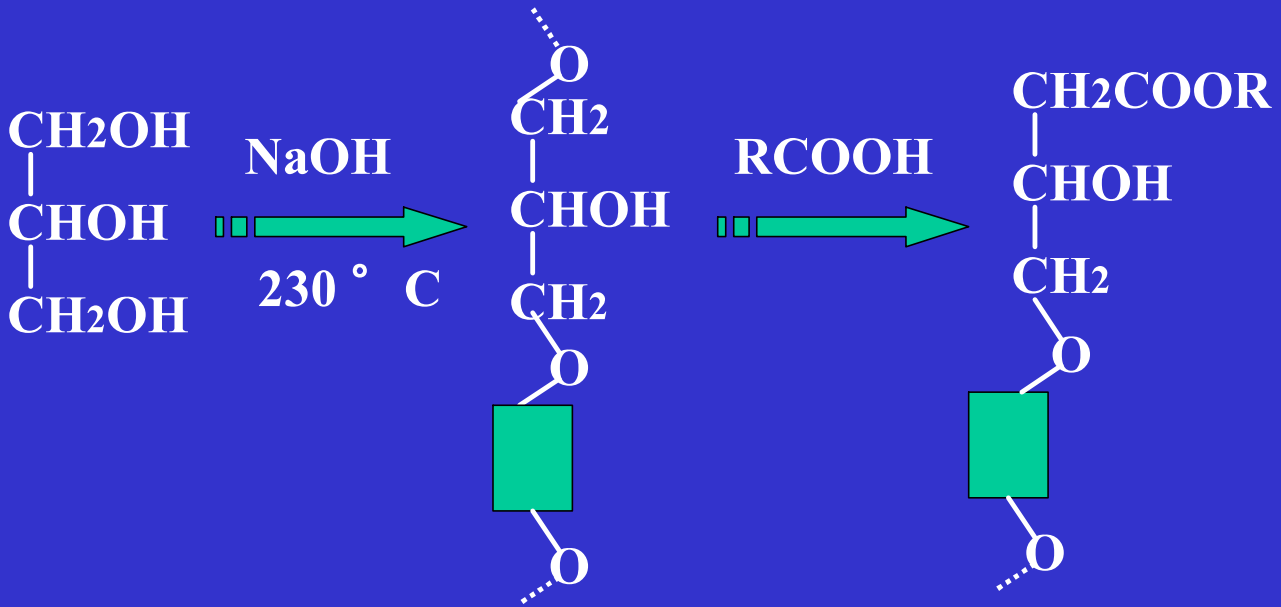
SSL是一种离子型乳化剂、可以在油滴合水的界面上形成稳定的O/W乳状液。常用于焙烤和淀粉工业。



食品中常用的乳化剂

(6) 聚甘油酯

甘油在碱性和高温条件下由 α -羟基缩合形成醚键、再与脂肪酸直接酯化生成的直链聚合物。



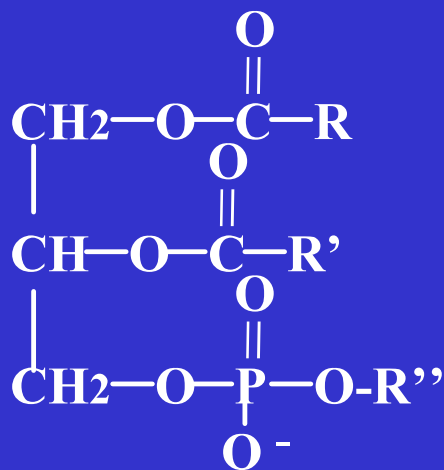
食品中常用的乳化剂

(7) 卵磷脂

广泛存在于大豆油中。它是一种磷脂的混合物。

- 磷脂酰胆碱 (卵磷脂、PC)
- 磷脂酰乙醇胺 (脑磷脂、PE)
- 磷脂酰肌醇 (PI)
- 磷脂酰丝氨酸

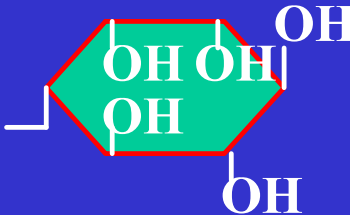
卵磷脂的化学结构



○ 磷脂酰胆碱 (PC): $-\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$

○ 磷脂酰乙醇胺 (PE): $-\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$

○ 磷脂酰肌醇 (PI): $-\text{CH}_2\text{CH}(\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3)\text{COO}^-$

○ 磷脂酰丝氨酸 

大豆卵磷脂的组成

成 分	%
磷脂酰胆碱 (卵磷脂、PC)	20
磷脂酰乙醇胺 (脑磷脂、PE)	15
磷脂酰肌醇 (PI)	20
其他磷脂	5
甘油三酯	35
碳水化合物、甾醇、甾醇甘油酯	5

卵磷脂在食品中的功能和作用

常用乳化剂。在食品中的使用量一般为0.1-0.3%

○磷脂酰胆碱 (PC): 适用于O/W乳状液

○磷脂酰乙醇胺 (PE): 适用于W/O乳状液

○磷脂酰肌醇 (PI): 适用于W/O乳状液

○磷脂酰丝氨酸

**在溶液(硬水)含有高浓度 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 时、PE失去乳化能力而絮凝。

第三节 油脂的化学性质

油脂的化学性质

(1) 脂类的水解

在酶或水热条件下、脂类化合物中酯键发生水解、生成游离脂肪酸和甘油。

*油料种子在收获、贮藏、运输过程中的酯类水解。

○促进脂类水解：加入微生物或酯解酶、促使水解进行、获得典型的干酪风味。

○抑制脂类水解：油炸食品

*游离脂肪酸容易被氧化、而产生不良气味。

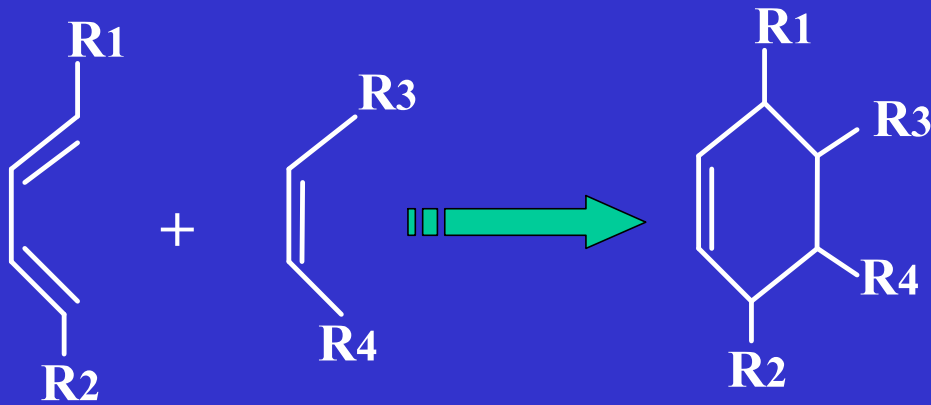
油脂的化学性质

(2)脂类的热分解

在 150°C 以上的条件下、脂类化合物会发生聚合、缩合和分解反应、使粘度、碘价下降、酸价增加、折光率改变、产生刺激性气味、营养价值也下降。

油脂的热聚合和热氧化聚合

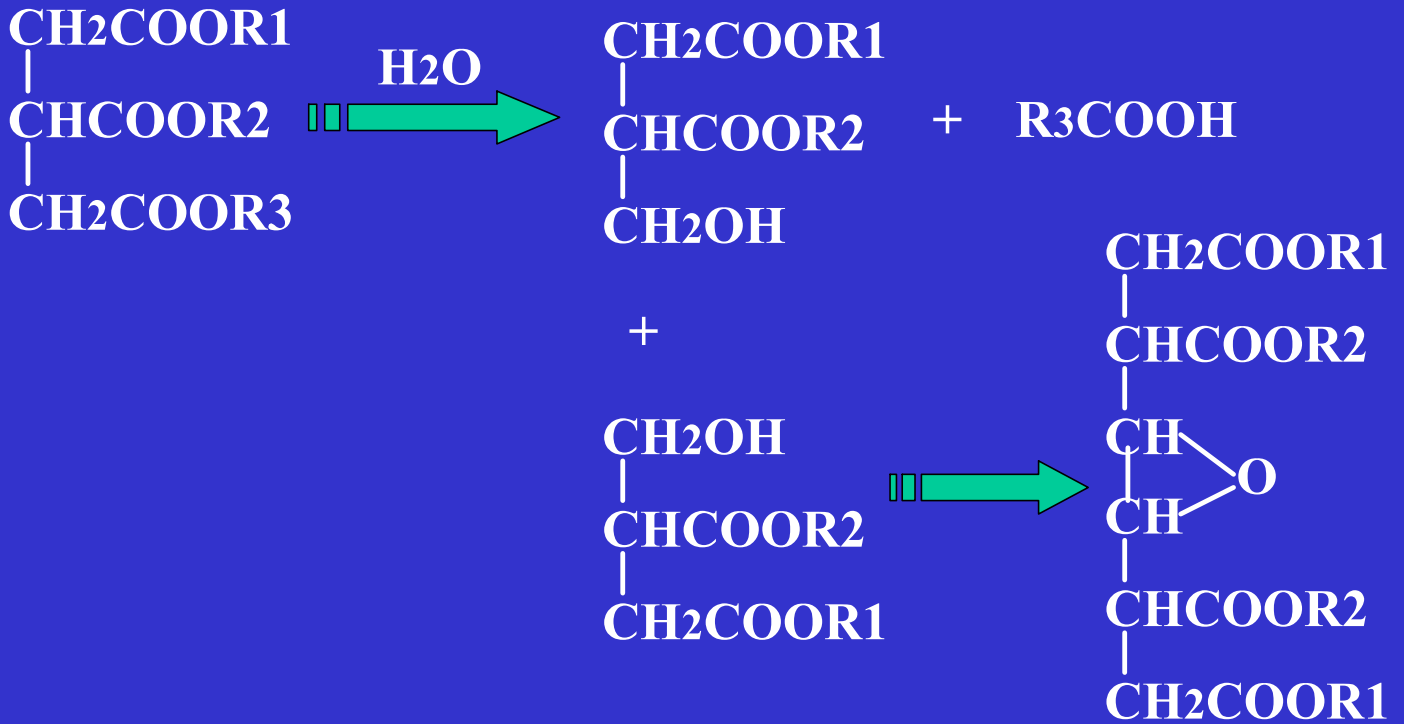
○热聚合: 油脂在真空、CO₂或氮气的条件下加热至高温、多烯化合物发生Diels-Alder反应、形成环状化合物(二聚体)。



○热氧化聚合: 油脂在空气中加至高温、通过碳-碳结合生成的聚合体。(如油炸食品用油变稠)

油脂的缩合

油脂在高温下发生部分水解、然后再缩合成分子量较大的醚型化合物。



油脂的分解

脂肪酸、酯和三酰甘油

饱和

不饱和

热分解

热氧化分解
(α, β, ψ)进攻

热分解

热氧化分解

酸、烃、酮
丙烯乙醇酯
丙烯醛

长链烷烃
醛、酮
内酯

无环和环状
二聚体

二聚体

油脂的化学性质

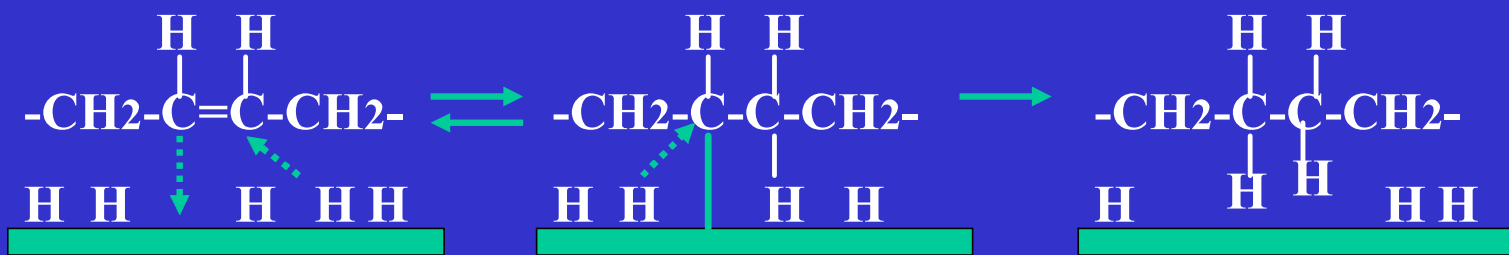
(3) 油脂的氢化

油脂中不饱和脂肪酸在催化剂(Pt、Ni、Cu)等的
作用下、在不饱和链上加氢、使碳原子达到饱和、
从而使室温下液态的油脂变为固态油脂、这个过程
称为油脂的氢化。

油脂的氢化的机理

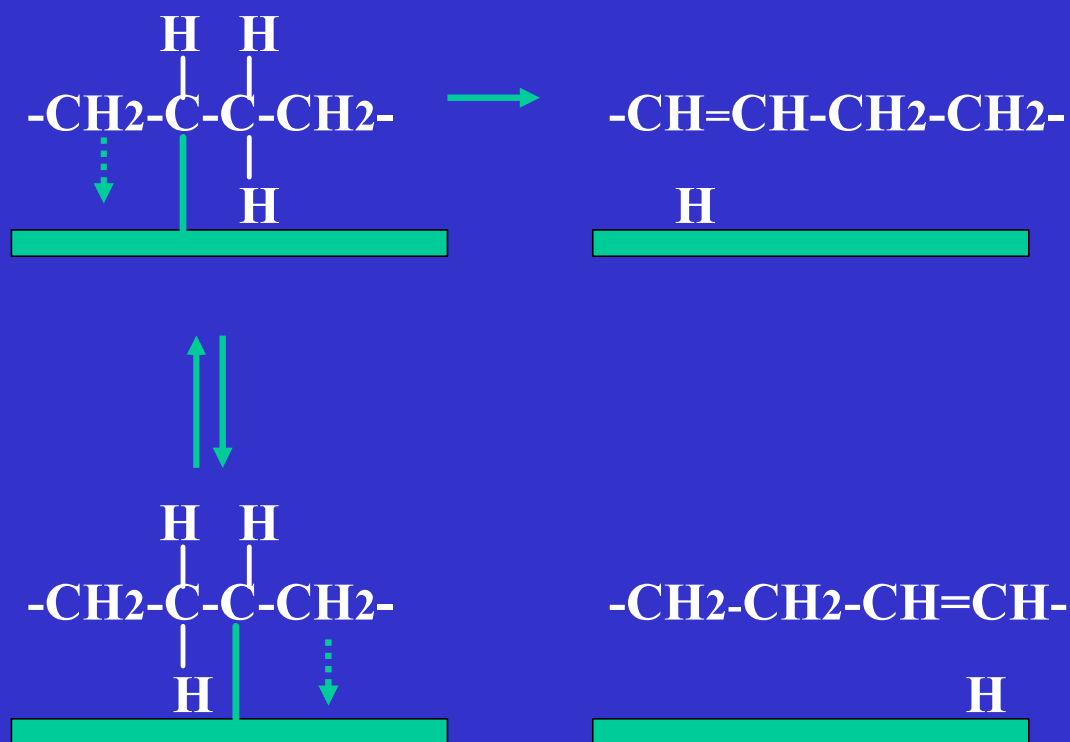
油脂氢化的三个步骤

- (1) 双键被吸附 (π 键相互作用) 到金属催化剂表面。
- (2) 金属表面氢原子转移到双键的一个碳原子上、另一个碳原子通过 σ -键与金属表面结合。
- (3) 第二个氢原子转移、获得饱和产品。



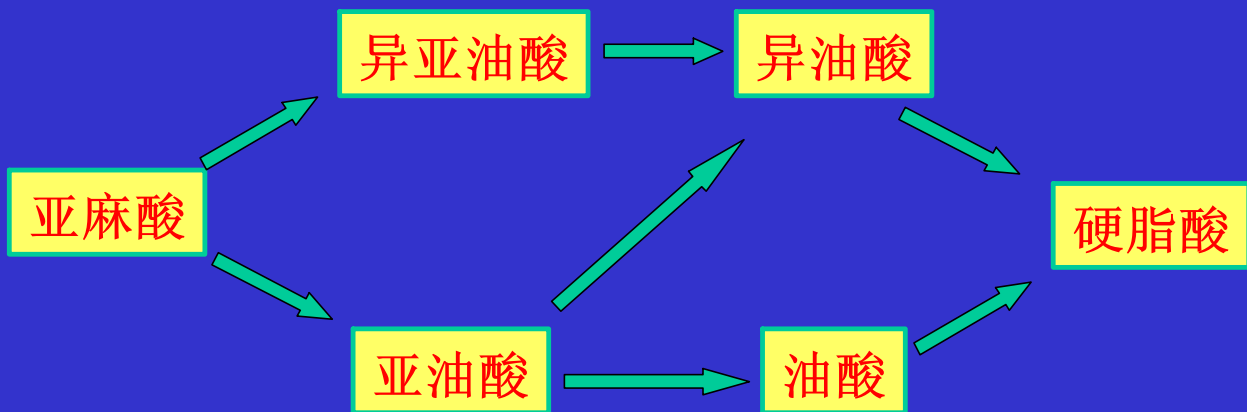
油脂的氢化的产物

油脂氢化分为氢化和半氢化。



油脂的氢化的产物

*油脂氢化过程中、一些双键被饱和、一些双键可能会重新定位、一些双键可能从顺式结构变为反式结构等等。反应十分复杂、得到的产物是混合物。



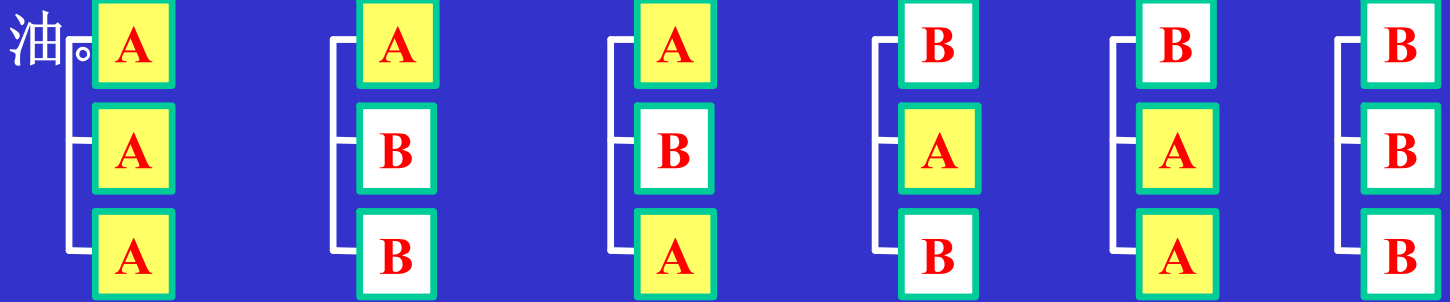
油脂的化学性质

(4) 油脂的酯交换

酯交换是油脂中的酯内或酯之间所进行的酰基交换。

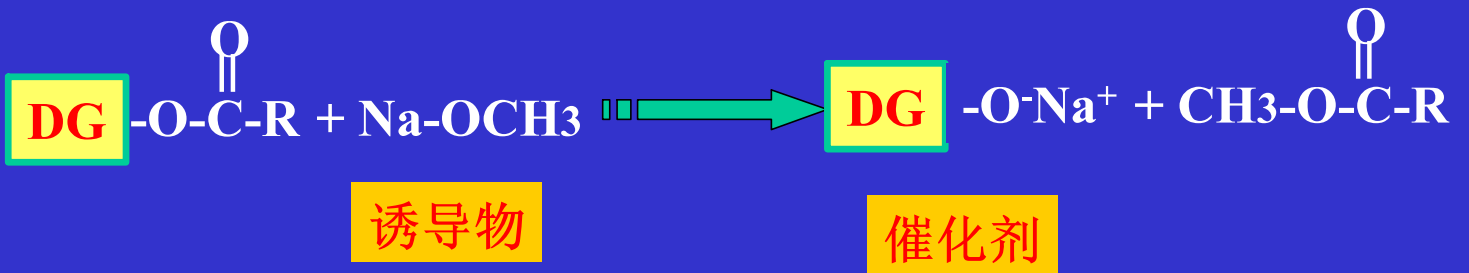
目的在于改善油脂的性质、特别是结晶和熔点。

例如：两种脂肪酸组成的油脂可以组成6个三酰基甘

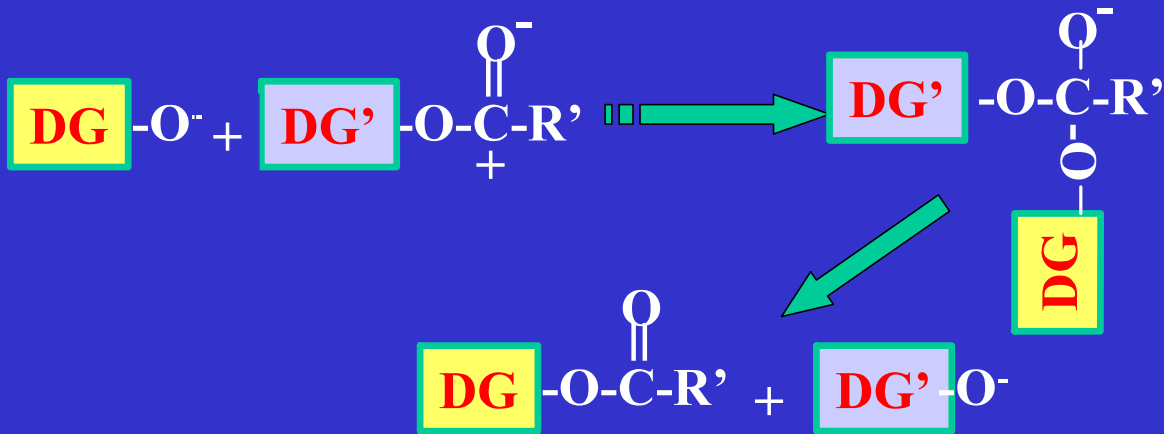


酯交换的机理

(1) 诱导期 (活化期)



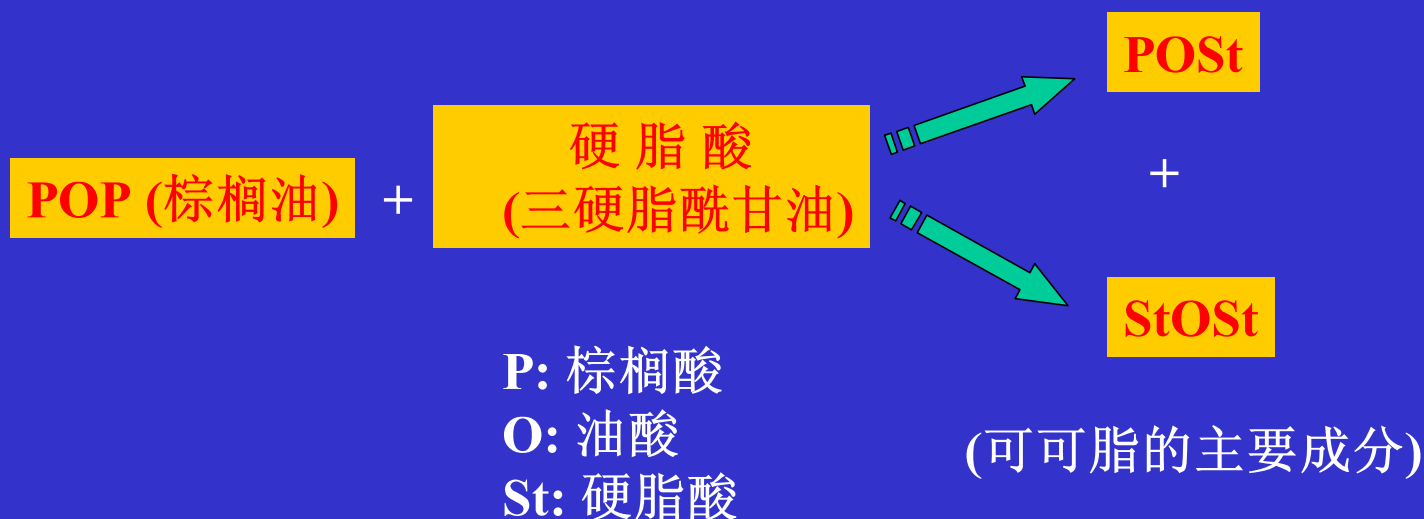
(2) 交换期



酯交换在食品加工中的利用

酯交换广泛应用于代可可脂、起酥油和人造奶油的生产。

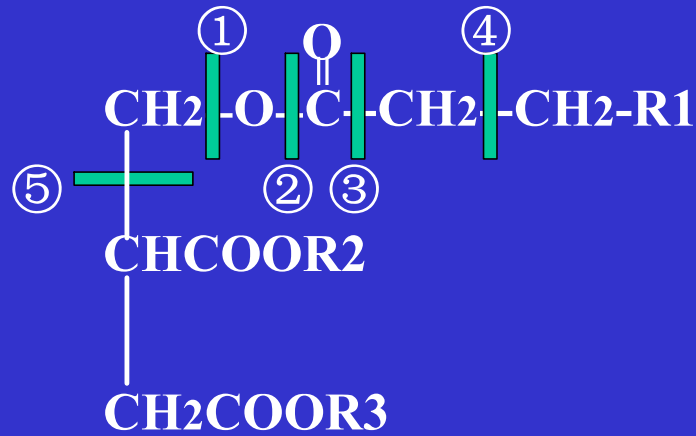
例：棕榈油在脂解酶的作用下、加热到40-60° C、生产具有可可脂香气的代用品。



油脂的化学性质

(5) 油脂的在电离辐射下的化学变化

例：食品在辐照加工时诱导油脂的化学变化



- ① 处断裂：游离脂肪酸、丙二醇二酯、丙烯二醇二酯
- ② 处断裂：醛、二酰基甘油
- ③、④处断裂：烃、三酰基甘油
- ⑤ 处断裂：乙二醇二酯、脂肪酸甲酯

(6) 油脂的氧化与抗氧化

油脂的氧化类型

- 自动氧化
- 光敏氧化
- 酶促氧化

6-1 油脂的自动氧化

油脂在光线或金属等催化下、游离的或酯化的不饱和脂肪酸所发生的氧化反应。

- 自动氧化产物导致含脂食品产生各种不良风味（哈喇味）、降低食品营养价值、危害人体健康。
- 自动氧化过程分为3个阶段：
 - (1) 引发期
 - (2) 传递期
 - (3) 终止期

油脂的自动氧化过程

● 自动氧化过程分为3个阶段：

(1) 引发期：产生游离基 R^\cdot 。



诱发剂

(2) 传递期：



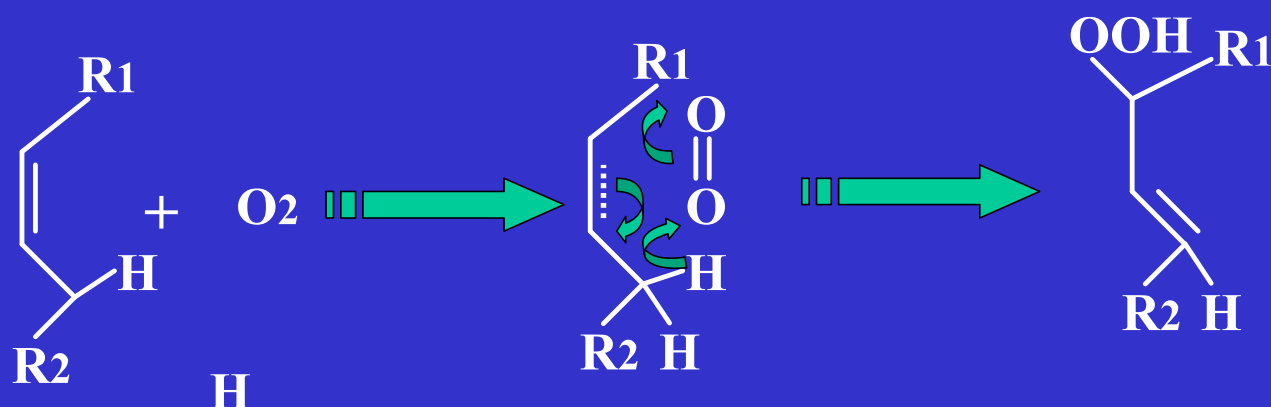
(3) 终止期：



6-2 油脂的光敏氧化

反应机理

- (1) 含油脂食品中存在的一些天然色素(如叶绿素、肌红蛋白)能作为光敏剂使基态氧转变成活性氧(单重态氧)
- (2) 活性氧与双键发生反应形成六员环过渡态、最后双键发生位移生成氢过氧化物。



几种脂肪酸盐的光敏氧化产物组成

	9- OOH	10- OOH	12- OOH	13- OOH	15- OOH	16- OOH
油酸盐	50	50				
亚油酸盐	31	18	18	33		
亚麻酸盐	21	13	13	14	13	25

光敏氧化的特点

- (1) 不产生游离基、与氧浓度无关、没有引发期
- (2) 反应速度极快
- (3) 底物对反应速度的影响大。
 - 亚油酸酯比油酸酯大：10-40倍
 - 亚麻酸酯比亚油酸酯大：2-4倍
- (4) 双键的立体结构发生改变：顺式→反式
- (5) 光敏氧化对引发自氧化起关键性作用

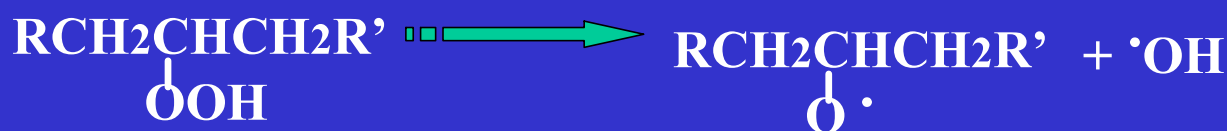
6-3 酶促氧化

自然界中普遍存在的脂肪氧合酶(LOX)、它可以使油脂与氧发生反应产生氢过氧化物。

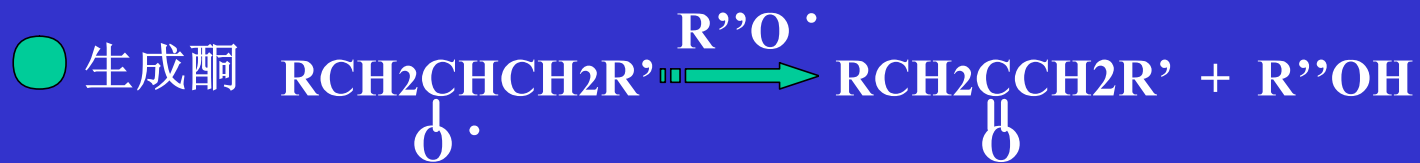
- 植物中的氧合酶具有高度专一性。
- 动物中的氧合酶选择性的氧化花生四烯酸产生前列腺素、凝血素和白三烯等生理活性物质。
- 大豆加工过程产生的豆腥味就是亚麻酸在LOX作用下生成的六碳醛醇所致。

6-4 油脂的酸败

油脂与氧发生的自动氧化、光敏反应、酶促反应所产生的氢过氧化物是油脂氧化的第一个中间产物、极不稳定、当达到一定浓度时就开始分解、生成小分子烃(烯炔)、醇(烯醇)、醛(烯醛)、酮、酸、羟基醛、酮基醛等具有刺激性气味。



氢过氧化物的分解



影响食品中脂类物质氧化速度的因素

(1) 油脂的脂肪酸组成

○饱和脂肪酸/不饱和脂肪酸（速度比：1/10）

饱和脂肪酸：在酶或霉菌存在的特殊条件下发生 β -氧化生成酮酸、甲基酮等。

○不饱和脂肪酸种类

花生四烯酸：亚麻酸：亚油酸：油酸 = 40/20/10/1

○顺式结构比反式结构的脂肪酸容易氧化

○共轭结构比非共轭结构的脂肪酸容易氧化

影响食品中脂类物质氧化速度的因素

(2) 温度

氧化速度随温度的升高而增加。高温促进游离基的产生、也促进氢过氧化物的分解。

****温度影响氧化速度、也影响反应机理。**

○常温下氧化多数发生在与双键相邻的亚甲基上、温度在50度以上时、氧化发生在不饱和双键上、生成环状过氧化物。

影响食品中脂类物质氧化速度的因素

(3) 氧气

- 高浓度时与氧化速度无关。
- 低浓度时、与浓度成正比

(4) 表面积

- 氧化速度与脂暴露在空气中的表面积成正比

影响食品中脂类物质氧化速度的因素

(5) 水分

○在 $A_w < 0.1$ 或 > 0.55 时氧化速度快。

(6) 光、射线、辐射

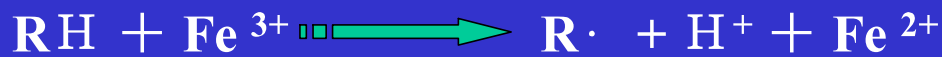
○光和射线是有效的氧化促进剂：促使游离基产生、促使氢过氧化物分解。

影响食品中脂类物质氧化速度的因素

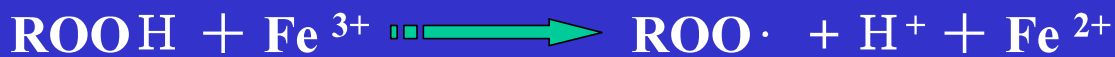
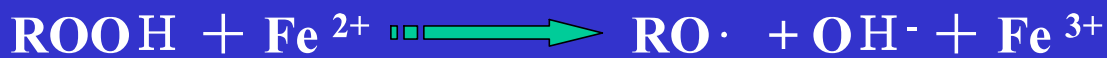
(7) 助氧化剂

过渡金属、特别是二价或多价的金属铜等是主要的助氧化剂。铅>铜>锡>锌>铁>铝>不锈钢>银

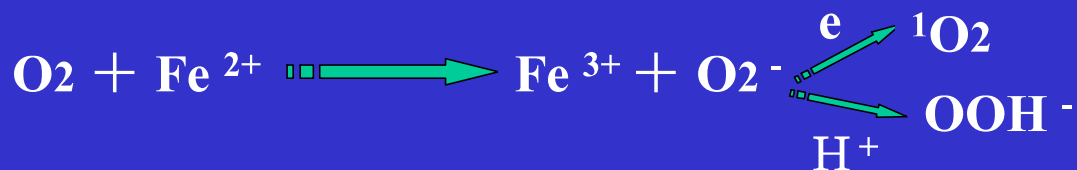
○直接与未氧化物作用



○加速氢过氧化物分解



○激活分子氧形成活性氧和过氧化游离基



6-6 食品抗氧化剂

抗氧化剂作用机理

(1) 游离基清除剂: 氢供体、电子供体



(2) 过氧化物分解剂: 硬脂酸酯、硫代二丙酸的月桂酸酯

(3) 活性氧清除剂: 类胡萝卜素、多酚类、 V_E

(4) 酶抑制剂

(5) 增效剂: 增强抗氧化效果。磷脂、柠檬酸、 V_C