

## 第四章 脂类 (Lipids)

### 概述

#### 一。生理功能:

1. 构成生物体的重要成分:
2. 体温, 保护, 润滑的作用
3. 供给能量:
4. 脂溶性维生素提供和人体所需要的 EFAs
5. 热媒介质: 提供造型功能、赋予食品良好风味和口感、增加食欲

#### 二。组成:

是由高级脂肪酸与甘油或其它高级醇作用生成的酯及其衍生物的总称

除含 95%左右的脂肪酸甘油酯外, 还含有非甘油酯成分: 磷脂, 甾醇, 三萜醇, 脂肪烃, 色素, 脂溶性 Vit 等

#### 三。共同特征

1. 不溶于水而溶于乙醚, 丙酮等有机溶剂
  2. 多数水解时生成游离 FAs
  3. 都是由生物体产生并能为生物体所利用
- ┌油: 室温呈液态, 脂肪酸的烃基多数是不饱和的  
└脂: 室温呈固态, 脂肪酸的烃基多数是饱和的

#### 四。存在

植物组织: 种子, 果仁

动物组织: 皮下组织, 腹腔, 肝和肌肉内的结缔组织中

微生物: 许多细胞中积累

### 第一节 脂类化合物的分类

#### 一。结构组成 (表 5-1)

1. 简单脂类
2. 复合脂类
3. 衍生脂类

#### 二。酰基甘油类

(一)。油酸-甘油酸类:

(二)。亚麻酸类

(三)。月桂酸类

(四)。植物脂类

(五)。动物脂肪类

(六)。乳脂类

(七)。海生动物油类

### 第二节 天然脂肪酸及三酰基甘油的结构和组成

#### 一。天然脂肪酸

天然油脂 主要成分 脂肪酸的甘油三酯

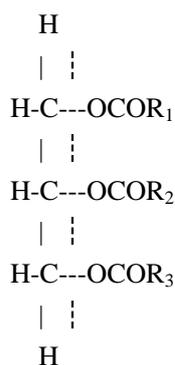
绝大部分偶碳直链, 非共轭脂肪酸为多

不饱和脂肪酸有顺式和反式几何异构体

天然存在大部分-Cis

个别油脂中存在其它官能团: 羧基, 酮基

## 环氧基酸及含杂环基团(呋喃环) 脂肪酸



### (一)。饱和脂肪酸

常见C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub>, 其次C<sub>12</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>20</sub>

#### 1. 命名方法

(1) .与 C 原子相同的烷烃命名一致, -CH<sub>3</sub> 被 -COOH 取代, 根据羧基编号



(2)。C<sub>10</sub>以下饱和脂肪酸用天干命名法, 长链脂肪酸采用俗名表示

四烷酸 丁酸 十八烷酸 硬脂酸 十六 棕榈酸

(3)。用速记表示: C 原子数目后面加冒号, 后再写一个 0, 表示无双键

丁酸 C<sub>4:0</sub> 硬脂酸 C<sub>18:0</sub>

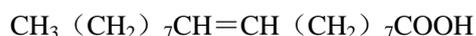
(4)。用英文缩写表示: 棕榈酸 (Palmitic) P

硬脂酸 (Stearic) St 饱和 FAs 代号 S (Saturated acid)

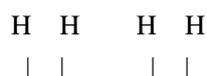
### (二)。不饱和脂肪酸:

#### 1. 重要的~天然存在的:

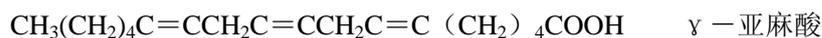
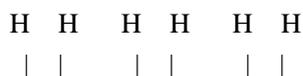
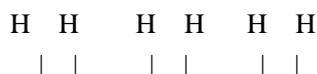
天然存在一烯酸大部分含 10 个或 10 个以上C原子, 以含C<sub>18</sub>油酸分布最广



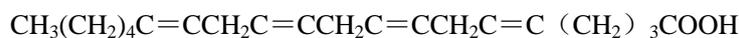
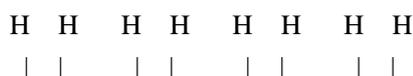
天然油脂中最主要二烯酸为亚油酸 EFA



天然油脂中最主要的三烯酸: α-亚麻酸 γ-亚麻酸



三个双键以上的多烯酸: 花生四烯酸, 人体合成前列腺素的重要前体物质



海洋动物油脂中, 另有几种重要的多烯酸

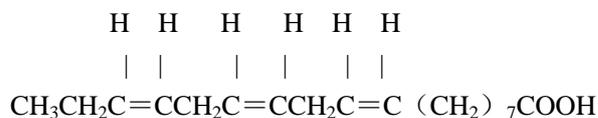
(1)。EFA: 5, 8, 11, 14, 17-二十碳五烯酸 主要鳕鱼肝油中(1.4~9.0%)

(2)。DHA: 4, 7, 10, 13, 16, 19-二十二碳六烯酸 日本沙丁鱼肝油中, 鳕鱼肝油, 鲱

## 鱼油中

### 2. 命名法:

(1)。与C原子数相同的烯烃命名一致，-CH<sub>3</sub>被-COOH取代，根据羧基编号，双键的几何异构体用顺，反表示



顺-9，顺-12，顺-15-十八碳三烯酸

(2)。十碳以下用天干命名，长链用俗名表示

2，4-六碳二烯酸 2，4-己二烯酸

顺-9-十八碳一烯酸 油酸

(3)。速记表示：“C”表示顺式，“t”表示反式

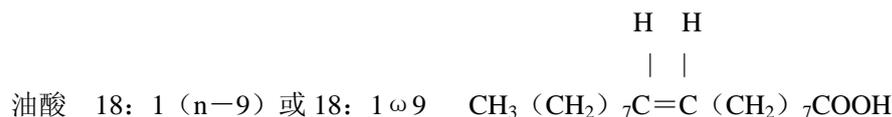
反-9，顺-11-十八碳二烯酸 5t, 9c-18: 2

或用“△”表示双键位置，根据羧基编号

5t, 9c

5t, 9c-18: 2    △    C<sub>18:2</sub>

或用 n, ω 速记法表示双键位置，以脂肪酸甲基端 C 原子数为 1，到最近一个双键 C 原子数为 n 或 ω 值，仅限于顺式双键，多个双键应为五碳双烯形式



H H    H H

| |    | |



不饱和~代号 U (Unsaturated acid) (表 5-2)

### 二、天然三酰基甘油的组成和结构

(一)。三酰基甘油的命名:

1. 标准命名法: S<sub>n</sub> (Stereospecifically numbering) (表 5-2)

命名法则: 甘油处于费歇尔平面的 L 构型时 (A) (中间的羟基位于左边)

从上到下分别为 S<sub>n-1</sub>, S<sub>n-2</sub>, S<sub>n-3</sub>, 如 (B), 可命名为

S<sub>n</sub>-甘油-1-硬脂酸酯-2-油酸酯-3-肉豆蔻酸酯

或 1-硬脂酰-2-油酰-3-肉豆蔻酰-S<sub>n</sub>-甘油

2. α, β 命名法: α 指 S<sub>n-1</sub>, S<sub>n-3</sub> 位, β 是 S<sub>n-2</sub> 位

(二)。天然三酰基甘油中脂肪酸的分布

立体结构分析技术的应用: 脂肪酸在三酰基甘油分子中的分布并非随机, 而有一定的规律可循

1. 植物油脂: 饱和脂肪酸通常在 S<sub>n-1</sub> 和 n-3 位上, 不饱和脂肪酸在 S<sub>n-2</sub> 位上

亚油酸特别集中在 S<sub>n-2</sub> 位上

菜籽油中芥酸通常 S<sub>n-1</sub> 和 n-3 位上

椰子油中 80% 左右三酰基甘油是饱和的, 月桂酸集中在 S<sub>n-2</sub> 上

辛酸在 S<sub>n-3</sub> 位, 肉豆蔻酸, 棕榈酸 S<sub>n-1</sub> 位, S<sub>n-3</sub> 位上量较多

2. 动物油脂:

不同动物, 同一动物不同部位油脂脂肪酸组成和分布各不相同

大多数棕榈酸 S<sub>n-1</sub> 位, 肉豆蔻酸 S<sub>n-2</sub> 位

但猪肉独特 硬脂酸 $S_{n-1}$ 位, 棕榈酸 $S_{n-2}$ 位, 亚油酸 $S_{n-3}$ 位  
乳脂中短链脂肪酸大多在 $S_{n-3}$ 位  
典型海生动物油中, 长链高度不饱和脂肪酸优先位于 $S_{n-2}$

### 第三节 油脂的物理性质

#### 一. 三酰基甘油的同质多晶体

同质多晶现象: 同一种物质具有不同的固体形态

同质多晶体: 不同形态的固体晶体

(一). 晶型形式: 天然油脂一般存在 3~4 种晶型

按照熔点增加的顺序, 分别为玻璃质(亚 $\alpha$ 型或 $\gamma$ 型),  $\alpha$ ,  $\beta'$  和  $\beta$  晶型

其中  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$  真正晶体,  $\gamma$  型不是真正晶体

1.  $\alpha$  晶型: 熔点低, 密度小, 不稳定, 为六方形堆积(H) 脂肪酸侧链无序排列

2.  $\beta$  和  $\beta'$  晶型: 熔点高, 密度大, 稳定  $\beta'$  正交排列(OL) 结晶细密

$\beta$  三斜排列(TLL) 结晶较粗 (图 5-1)

$\beta$ ,  $\beta'$  晶型均为有序排列,  $\beta$  型更有序、朝同一个方向倾斜

脂肪酸排列主要有两种形式

(二). 油脂的晶型取决因素:

1、取决于熔化油脂冷却时的温度和速度

熔化油脂 $\rightarrow$ 缓慢冷却 $\rightarrow$  $\alpha$  晶型 $\rightarrow$ 缓慢加热, 冷却 $\rightarrow$  $\beta'$  晶型 $\rightarrow$ 缓慢加热, 冷却 $\rightarrow$  $\beta$  晶型

$\beta$  晶型熔点  $35^{\circ}\text{C}$  左右, 调温 $\rightarrow$  $\beta$  晶型

2、取决于油脂的种类: 棉籽油, 菜油, 棕榈油等易形成  $\beta'$  晶型

豆油, 花生油, 可可脂, 猪油等易形成  $\beta$  晶型

冬化或冷冻净化:  $\rightarrow$  $\beta$  晶型 除去  $\beta'$  晶型, 避免玻璃质生成

#### 二. 油脂的熔点

(一). 熔点: 物质从固态转变为液态时的温度称为该物质的熔点

凝固点: 从液态转变为固态时的温度

熔化 $\rightleftharpoons$ 凝固

纯化合物的熔点和凝固点理论上相等

具粘滞性及同质多晶体物质其凝固点常低于其熔点

脂肪酸与甘油酯凝固点常比其熔点低  $1\sim 5^{\circ}\text{C}$

(二). 油脂的熔点 (图 5-2)

三酰基甘油的熔点最低 二酰基甘油和一酰基甘油的熔点较高

(三).  $\sim$ 与其脂肪酸的组成有关

1. 组成的脂肪酸饱和度较高, C 原子数目多, 熔点高, 室温下为固体

组成的脂肪酸不饱和度较高, C 原子数目少, 熔点低, 室温下为液体

2. 氢化、反化或非共轭双键异构化成共轭双键等提高熔点

植物油: 不饱和 $\sim$ 高, 室温液态

椰子油, 可可脂为固态

陆地动物油脂含较多 C16 或 C18 饱和 $\sim$ , 室温固态

海产动物油高含 C20 以上的不饱和 $\sim$ , 室温多呈液态

(四). 天然的油脂没有确定的熔点, 仅有一定的熔点范围

1. 天然油脂是混酸三酰基甘油, 各种三酰基甘油熔点不同

2. 三 $\sim$ 是同质多晶型物质, 从  $\alpha$  晶型开始熔化到  $\beta$  晶型熔化终了一个温度阶段。(图 5-3)

### 三。油脂的液晶态（介晶态）和乳状液

#### （一）。液晶相或介晶相：

在固态时，脂类分子在空间有规则的排列成高度有序结构，在液态时，脂类分子处于几乎完全无序的状态。具有液态和固态两方面物理特性的相

#### （二）。液晶产生的原因

分子的两亲性：含有极性和非极性两部分

加热脂类晶体，真正熔点到达前，烃区域首先熔化，转变成类似液态的无序状态。烃链间仅存在相当弱的范德华作用力，极性基团之间存在较强的氢键

#### （三）。在脂类—水体系中，液晶结构的种类（图 5—4）

1. 层状液晶

2. 六方液晶

3. 立方液晶

#### （四）。乳状液

1. 两互不相溶的液相组成的体系，其中一相以液滴形式分散在另一相中

液滴的直径为 0.1~50 $\mu\text{m}$  之间

内相或分散相：以液滴形式存在的相

外相或连续相：液滴分散于其中的介质

液滴分散得越小，两相液间界面积越大

1ml油以 1 $\mu\text{m}$ 直径粒子分散在水内得到  $1.9 \times 10^{12}$  个球粒，总界面 6m<sup>2</sup>

2. 表示方法：o/w 或 w/o 缩写方式

（1）。o/w：油分散在水中 乳，蛋黄酱，冰淇淋，稀奶油

（2）。w/o：水分散在油中 奶油

3. 乳状液热力学上不稳定，一般加入乳化剂克服液滴聚结减少界面积的倾向

乳化剂一般是表面活性物，吸附在界面上，降低表面张力，为聚结提供物理阻力

### 四。油脂的塑性和膨胀

#### （一）。塑性脂肪：由液体油和固体脂均匀融化并经一定加工组成的脂肪

内部许多细小晶体周围被液体包围，固体微粒间空隙很小

液体油无法从固体脂肪中分离出来，固液两相网缠交织在一起

1. 油脂的塑性：在一定压力下，固体脂肪具有抗变形的能力

2. 取决因素

(1).一定温度下固液两相之比

(2).脂肪的晶型：为  $\beta'$  时，油脂的塑性强

起酥油：食用油脂中加入全氢化硬脂，乳化剂，充入一定量的氮气，制成稳定结晶的~

#### （二）。热膨胀：在温度升高时，液体油和固体脂的比容增加

熔化~：固体脂变为液体油时比容增加，或相变膨胀（图 5—5）

## 第四节 油脂在加工贮运过程中的化学变化

### 一。酶解

酶，or 加热

油脂  $\xrightarrow{\hspace{2cm}}$  游离脂肪酸

水解

成熟油料种子收获、贮藏时发生酯解，提取得到植物油用碱中和

有生命动物组织脂肪中不含有游离脂肪酸，动物宰后，E 作用生成一定数量游离脂肪酸

宰后及时熬炼可减少~含量

牛乳中存在酯解 E，生成具有蛤味的低级~

烹饪油炸过程 T176°C以上，食品水分含量较高，发生酯解

游离 FAs>0.5~1.0%时，水解 V 加快

如果游离 FAs 含量过高，油脂发烟点和表面张力降低，影响油炸食品的风味

少数情况有意增加酯解，干酪风味加入微生物和乳酯解 E

面包和酸奶制造时，有控制和选择性酯解

二。热反应

在 150°C 以上的高温下，油脂会发生聚合，缩合和分解反应，使其粘度增高

碘值下降，酸价增高，折光率改变，产生刺激气味，同时营养价值下降

最常见的化学变化有：

(一)。油脂的聚合

1. 热聚合：油脂在真空、CO<sub>2</sub>或N<sub>2</sub>的无氧条件下加热至高温，多烯化合物发生

Diels-Alder 反应形成四代环己烯衍生物 (图 5-6) (图 5-7)