

# 食品生物化学

## 食品生物化学电子教材

### ● 脂类

#### 一、概述

##### 1. 脂类 Lipids

不溶于水而溶于乙醚、石油醚、氯仿、丙酮等有机溶剂；大多具有酯的结构，并以脂肪酸形成的酯最多；都是由生物体产生，并能由生物体所利用（与矿物油不同）；例外：卵磷脂、鞘磷脂和脑苷脂类。卵磷脂微溶于水而不溶于丙酮，鞘磷脂和脑苷脂类的复合物不溶于乙醚。

##### 2. 脂类的分类 Classification

按物理状态：脂肪（常温下为固态）和油（常温下为液态）。

按来源：乳脂类、植物脂、动物脂、海产品动物油、微生物油脂。

按不饱和程度：

干性油：碘值大于 130，如桐油、亚麻籽油、红花油等；

半干性油：碘值介于 100-130，如棉籽油、大豆油等；

不干性油：碘值小于 100，如花生油、菜子油、蓖麻油等。

按构成的脂肪酸分：单纯酰基油，混合酰基油。

按化学结构分：见表 4-1。

表 4-1 脂质的分类

主类	亚类	组成
简单脂质 simple lipids	酰基甘油	甘油+脂肪酸（占天然脂质的 95%左右）
	蜡	长链脂肪醇+ 长链脂肪酸
复合脂质 complex lipids	磷酸酰基甘油	甘油+脂肪酸+磷酸盐+含氮基团
	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
	神经节苷脂类	鞘氨醇+脂肪酸+碳水化合物
衍生脂质 derivative lipids	类胡萝卜素，类固醇，脂溶性维生素等	

##### 3. 脂类的生物学意义 Function of Lipids

# 食品生物化学

## (1) 脂肪在食品中的功能

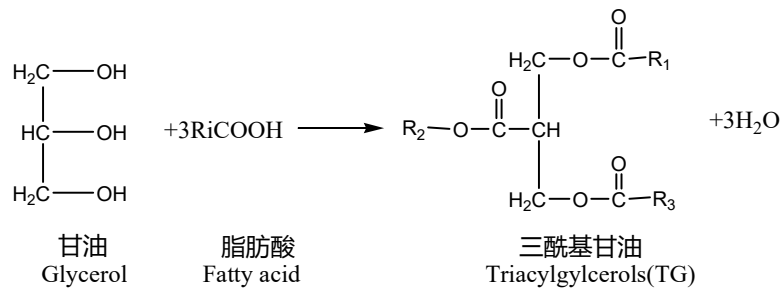
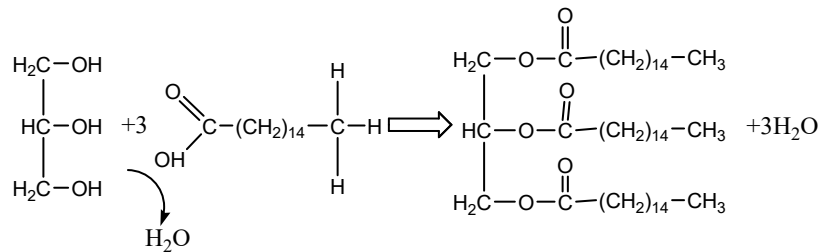
热量最高的营养素(39.58kJ/g)；提供必需脂肪酸；脂溶性维生素的载体；提供滑润的口感，光润的外观，塑性脂肪还具有造型功能；赋予油炸食品香酥的风味，是传热介质；

## (2) 脂质在生物体中的功能

组成生物细胞不可缺少的物质；能量贮存最紧凑的形式；有润滑、保护、保温等功能。

## 1. 脂肪的结构 Structure of Fats

Fat 是甘油与脂肪酸生成的一酯，二酯和三酯。



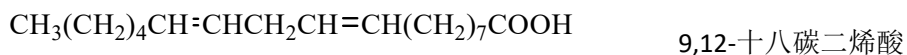
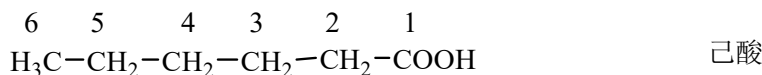
R1= R2 = R3，单纯甘油酯；Ri 不完全相同时，混合甘油酯；R1≠R3，C 2 原子有手性，天然油脂多为 L 型；碳原子数多为偶数，且多为直链脂肪酸。

## 2. 命名 Nomenclature

### (1) Nomenclature of Fatty Acid( FA)

#### ① 系统命名法

选择含羧基的最长碳链为主链，按照与其相同碳原子数的烃定名为某酸（将烃中的甲基以 -COOH 代替）



#### ② 数字命名法 n: m (n-碳链数, m-双键数) 例: 18:0 18:1 18:2 18:3

脂肪酸

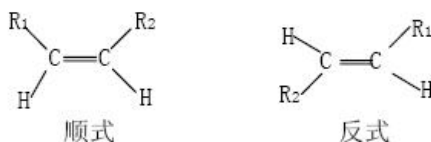
从分子甲基端的第一个双键位置区别不饱和脂肪酸，甲基碳叫ω (Omega) 碳，所以亚油酸 CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOH，即称 9, 12-十八碳二烯酸，也叫

# 食品生物化学

18: 2 $\omega$ 6 酸或 18:2(n-6)

顺反结构:

通常用顺式 (cis) 和反式 (trans) 表明双键的几何构型, 它们分别表示烃基在分子的同侧或异侧。



脂肪酸的顺式构型是天然存在的形式, 而反式构型在热力学上是有利的, 有两个顺式双键的亚油酸称为顺-9, 顺-12-十八碳二烯酸, 但是如果连接的四个基团完全不同就会产生困难, 像以下的构型。

### ③俗名或普通名

- 油酸 (oleic acid) (18:1 $\omega$ 9)
- 亚油酸 (linoleic acid) (18:2  $\omega$ 6)
- 硬脂酸 (stearic acid) (18:0)
- 棕榈酸 (palmitic) (16:0)
- 花生酸 (arachidic acid) (20:0)

### ④英文缩写

#### 4-2 一些常见脂肪酸的命名

数字命名	系统命名	俗名或普通名	英文缩写
4: 0	丁酸酞酸	Butyric acid	B
6: 0	己酸己酸	Caproic acid	H
8: 0	辛酸辛酸	Caprylic acid	Oc
10: 0	癸酸癸酸	Capric acid	D
12: 0	十二酸月桂酸	Lauric acid	La
14: 0	十四酸肉豆蔻酸	Myristic acid	M
16: 0	十六酸棕榈酸	Palmitic acid	P
16: 1	9-十六烯酸棕榈油酸	Palmitoleic acid	Po
18: 0	十八酸硬脂酸	Stearic acid	St
18: 1 $\omega$ 9	9-十八烯酸油酸	Oleic acid	O
18: 2 $\omega$ 6	9,12-十八二烯酸亚油酸	Linoleic acid	L
18: 3 $\omega$ 3	9,12,15-十八三烯酸 $\alpha$ -亚麻酸	Linolenic acid	$\alpha$ -Ln
18: 3 $\omega$ 6	6, 9,12-十八三烯酸 $\gamma$ -亚麻酸	Linolenic acid	$\gamma$ -Ln
20: 0	二十酸花生酸	Arachidic acid	Ad
20: 4 $\omega$	6, 5,8,11,14-二十碳四烯酸花生四烯酸	Arachidonic acid	An
20: 5 $\omega$ 3	5,8,11,14,17-二十碳五烯酸	Eicosapentanoic acid	EPA
22: 1 $\omega$	9, 13-二十二烯酸芥酸	Erucic acid	E
22: 6 $\omega$ 3	4,7,10,13,16,19-二十二碳六烯酸	Docosahexanoic acid	DHA

### 3. 食用油脂的营养价值评价

油脂的消化率: 与其熔点有密切关系。油脂的消化率和吸收速度直接说明了油脂的利用率, 消化率高, 吸收速度快的油脂, 利用率就高。

# 食品生物化学

**油脂稳定性：**油脂在空气中长时间放置或受不利因素影响发生变质酸败，不仅有异味，且营养价值下降，因其中的维生素、脂肪酸被破坏，发热量下降，甚至产生有毒物质，不宜食用。

**脂肪酸和维生素的种类和含量：**油脂中必需脂肪酸含量高、脂溶性维生素高，被认为营养价值高。植物油是必需脂肪酸亚油酸的主要来源。某些植物油中含的谷固醇能抑制胆固醇在肠的吸收，有利于防止高血脂症和动脉粥样硬化。

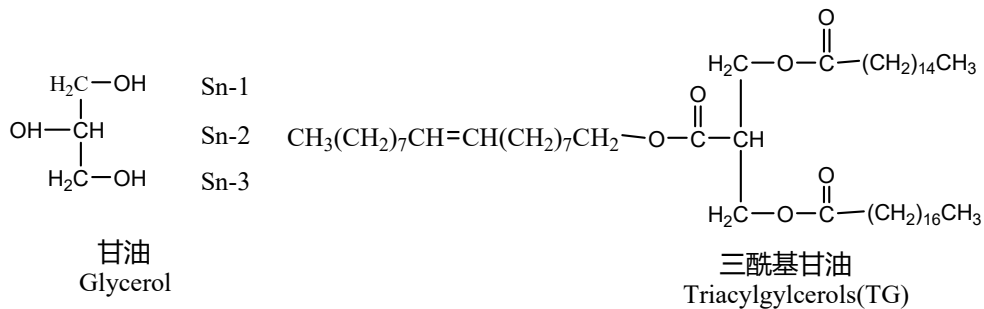
## 4 脂肪酸摄入的健康比例

(1) WHO,FAO,中国营养协会推荐

饱和脂肪酸：单不饱和脂肪酸：多不饱和脂肪酸 = 1:1:1

其中多不饱和脂肪酸 —— n-6 脂肪酸:n-3 脂肪酸 = 5~10 : 1

(2) 三酰基甘油命名



Sn 命名法 (Stereospecific Numbering)

碳原子编号自上而下为 1~3, C2 上的羟基写在左边

①数字命名:Sn-16:0-18:1-18:0

②英文缩写命名:Sn-POST

③中文命名:Sn-1-棕榈酸-2-油酸-3-硬脂酸甘油酯

## 5. 天然油脂中脂肪酸的分布

(1) 动物脂中脂肪酸的分布

乳脂：

含短链脂肪酸(C4 ~ C12)，少量的支链、奇数碳 FA。

高等陆生动物脂：

含有较多的 P 和 St。链长以 C18 居多。mp 较高。

水产动物油脂：

多为不饱和脂肪酸。

两栖类、爬行类、鸟类和啮齿动物：

FA 的组成介于水产动物和陆产高等动物之间。

(2) 植物油中脂肪酸的分布

果仁油及种籽油中含有较多的棕榈酸、油酸、亚油酸。后者还含有较多的亚麻酸。芥酸仅存在于

十字花科植物种籽中。

## 脂肪的物理性质

1. 气味和色泽

# 食品生物化学

纯净的食用脂类几乎是无气味的，它们除作为风味化合物前体外，还可以通过它对口感以及风味成分挥发性和阈值（threshold value）的影响调节许多食品的总风味。

多数油脂无挥发性，气味多由非脂成分引起的。

## 2. 熔点和沸点

没有敏锐的 mp 和 bp; mp:游离脂肪酸>甘油一酯>二酯>三酯; mp 最高在 40-55℃之间。

碳链越长，饱

和度越高，则 mp 越高; mp<37℃时，消化率>96%; bp: 180-200℃之间，bp 随碳链增长而增高。

表 4-3 几种常用食用油脂的熔点与消化率的关系

脂肪	熔点(°C)	消化率(%)
大豆油	-8 ~ -18	97.5
花生油	0~3	98.3
向日葵油	-16 ~19	96.5
棉籽油	3-4	98
奶油	28~36	98
猪油	36~50	94
牛脂	42~50	89
羊脂	44~55	81
人造黄油	—	87

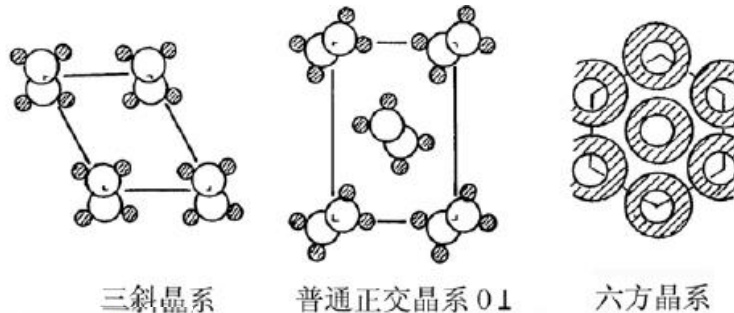
## 3. 稠度

影响因素：脂肪中固体组分的比例；晶体的数目、大小和种类；液体的粘度；温度处理；机械作用

### (1) 结晶特性

同质多晶是化学组成相同而晶体结构不同的一类化合物，但融化时可生成相同的液相。未熔化的固态可以从一种同质多晶转变成另外一种，这取决于它们各自的稳定性。在整个存在期间，无论温度变化与否，两种晶型如果一种是稳定的而另一种是亚稳定的，则称这两种晶型是单向转变的（monotropic），即只能向更稳定的形式转变。两种晶型，当它们都有一定的稳定范围时，称为双向转变的（enantiotropic），即无论哪一种变体都是稳定的，在固态中的转变向哪一方进行取决于温度。它们的相对稳定性改变时的温度称为转变点（transition point），已知某些脂肪酸衍生物中存在双变晶现象，但天然脂肪总是单向转变的。

脂肪的亚晶胞最常见的堆积方式：三斜(β型)；正交(β'型)；六方(α型)



三酰甘油

# 食品生物化学

一般说来，三酰甘油由于它们的碳链较长，表现出烃类的许多特征。它们有三种主要同质多晶型即 $\alpha$ 、 $\beta'$ 和 $\beta$ ，其中 $\alpha$ 型最不稳定， $\beta$ 型有序程度最高，因此最稳定。

甘油三酯在晶格中分子排列成椅式

由一种脂肪酸构成的三酰基甘油，例如 StStSt，当其熔融物冷却时，可结晶成密度最小，熔点最低的 $\alpha$ 型。若进一步使 $\alpha$ 型冷却，则链更紧密的堆积，并逐渐转变为 $\beta$ 型。如果 $\alpha$ 型加热至熔点，可迅速转变成最稳定的 $\beta$ 型。 $\alpha$ 型熔融物冷却并保持温度高于熔点几度，可直接得到 $\beta$ 型。加热 $\beta$ 型至熔点温度，则发生熔融，并转变成稳定的 $\beta$ 型。

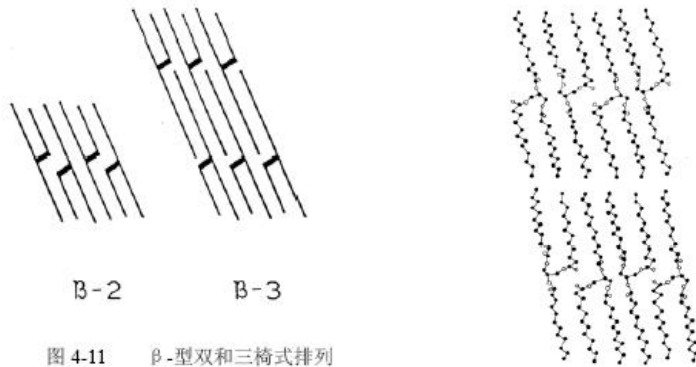


图 4-11  $\beta$ -型双和三椅式排列

三月桂酸甘油酯晶格中的分子排列

表 4-4 同酸甘油酯同质多晶体的特性

特性	$\alpha$		$\beta'$		$\beta$
堆积方式	正六方		正交		三斜
熔点	$\alpha$	<	$\beta'$	<	$\beta$
密度	$\alpha$	<	$\beta'$	<	$\beta$
有序程度	$\alpha$	<	$\beta'$	<	$\beta$

X-射线衍射结果表明， $\alpha$ 型脂肪酸侧链为无序排列， $\beta'$ 型和 $\beta$ 型显示有规则的排列， $\beta$ 型是按同一方向排列的。

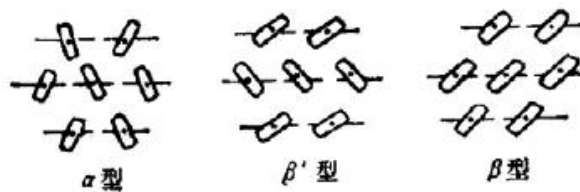


图 4-8  $\alpha$ 、 $\beta'$ 和 $\beta$ 三种晶型的有序性示意图

易结晶成 $\beta$ 型的脂肪：大豆、花生、玉米、橄榄、椰子油和红花油，以及可可脂和猪油等。

易形成稳定的 $\beta'$ 型晶体：棉籽油、棕榈油、菜籽油、乳脂和牛脂以及改性猪油。

$\beta'$ 型晶体适合于制备起酥油、人造奶油，可用于焙烤食品中，因为它们有助于大量的小气泡的掺合，使产品产生更好的可塑性和奶油化性质。

# 食品生物化学

调温：利用结晶方式改变油脂的性质，使得到理想的同质多晶型和物理状态，以增加油脂的利用性和应用范围。

可可脂中，StOst（30%）、POSt（40%）和POP（15%）是三种主要的甘油酯，已鉴定出6种同质多晶型（I-VI），其熔点依顺序增大。I型最不稳定，熔点最低。V型最稳定，是所需要的结构，因为它使巧克力涂层外观明亮光滑，通过适当的调温可以得到这种晶型，即成型前加温使部分结晶的物料在32℃左右保持一段时间，然后迅速冷却并在16℃左右贮存。不适当的调温或在高温下贮存，都会使巧克力的β-3V型结晶转变为熔点较高的β-3VI型，结果都会导致巧克力表面起霜，即表面沉积小的脂肪结晶，使外观呈白色或灰色。巧克力起霜与β-3V型变成β-3VI型有关。

## (2) 熔点特性

### ① 熔化

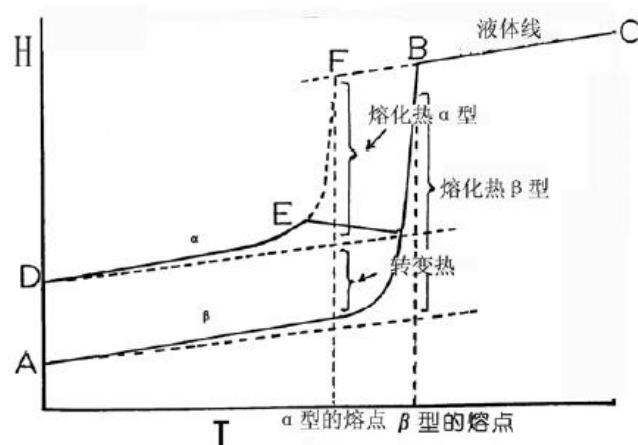


图 4-12 稳定（β）和不稳定（α）多晶型物的熔化热焓曲线

图中表示简单三酰基甘油的稳定β型和亚稳态α型的热焓曲线。

固态变为液态时吸热，曲线A, B, C表示β型的热焓随着温度上升而增加。在熔点时吸热（熔化热）温度不上升，直至全部固体转变成液体时温度才继续上升（最终在B点熔化）。

从不稳定的多晶型转变成稳定形式时放出热量（图中从E点开始延长至曲线AB）热焓或膨胀熔化曲线。

# 食品生物化学

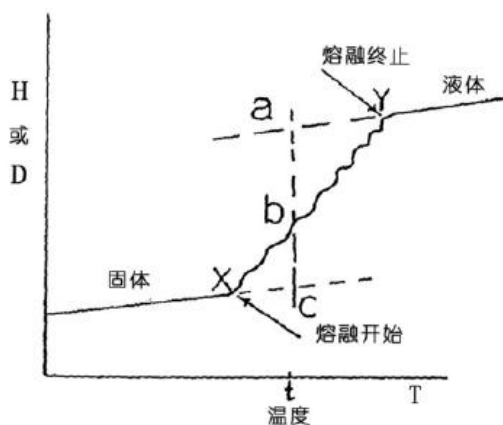


图 4-13 甘油酯混合物熔化热 (H) 或膨胀 (D) 曲线

在不同温度时，塑性脂肪（软化脂肪）的固体和液体比例可通过差示扫描量热法、核磁共振和绘制量热曲线，或者按与图 4-13 相似的熔化膨胀曲线进行测定。例如，用膨胀计测定比容时，从足够低的温度确定固体线的起始点和在足够高的温度确定液体线的起始点，由两者之间的间隔确定熔化曲线，于是可用外推法得到固体线和液体线。由图 4-13 所示，可计算出任何温度下的固体和液体比例 ( $ab/bc$ )， $ab/ac$  和  $bc/ac$  分别表示在温度  $t$  时的固体分数和液体分数，固体与液体比称为固体脂肪指数 (SFI)，它与脂肪在食品中的功能性有重要关系。

## ② 油脂的塑性

概念：固体脂肪在一定外力作用下，当外力超过分子间的作用力时，开始流动，但是当外力停止后，脂肪恢复原有的稠度。（在一定外力下，固体脂肪具有的抗变形的能力。）

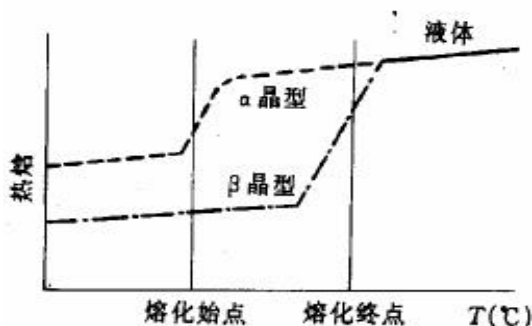


图 2.3-4 稳定( $\beta$ 晶型)和不稳定( $\alpha$ 晶型)结晶油脂的热熔熔化曲线

SFI 适当；脂肪的晶型： $\beta'$ 型；熔化温度范围宽则脂肪的塑性越大；  
塑性脂肪：涂抹性；可塑性；起酥作用；面团体积增加。

## 起酥油(Shortening)

结构稳定的塑性油脂，在  $40^{\circ}\text{C}$  不变软，在低温下不太硬，不易氧化。

## (3) 液晶

固态脂类的分子在三维空间形成高度有序的结构，而在液态中，由于分子间的作用力

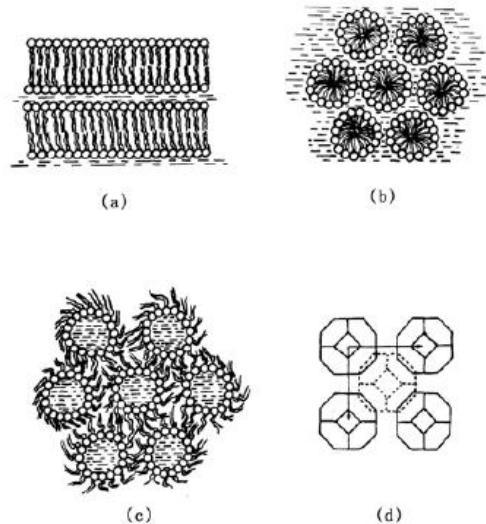


# 食品生物化学

减弱，分子自由运动成为完全无序状态。介于液态和晶态为介晶相（mesomorphic phase）或液晶(liquid crystal)。

固态脂类的分子在三维空间形成高度有序的结构，而在液态中，由于分子间的作用力减弱，分子自由运动成为完全无序状态。介于液态和晶态为介晶相（mesomorphic phase）或液晶(liquid crystal)。

介晶结构主要有层状、六方型和立体型三种。



脂类的介晶结构。(a) 层状；(b) 六方型 I；(c) 六方型 II；(d) 立方型

## ①层状结构

这种结构相当于生物膜的双层膜，是由被水隔开的双层脂类分子构成[图(a)]。

粘性和透明度比其他介晶结构小；类双层间大约有  $16\text{\AA}$  厚的水层；层状液晶相在加热时易转变成六方型 II 或立方介晶相。

## ②六方型

六方型 I：在这种结构中，脂类按正六方形排列成圆柱体，圆柱体内充满液态烃链，圆柱体之间的空隙被水所占据[图(b)]。

六方型 II：圆柱体内部充满水并且被兼亲物质的极性基团所包围，烃链向外伸延构成圆柱体之间的连续相[图(c)]。

## ③立方型或粘性各向同性型：

单酸甘油酯水体系中立方相的结构。在这些体系中存在封闭水区，根据体心立方晶格中空间充满堆积的多面体，可提出一个立方介晶相模型[图 (d)]。

立方介晶相通常是很粘滞和完全透明的；不具有同层状和六方型液晶完全一样的特征。

## (4) 影响稠度因素

脂肪中固体脂比例；结晶粒度及晶种数量；液体的粘度；处理温度；机械作用。

## 4. 乳状液和乳化剂

乳状液一般是由两种不互溶的液相组成的分散体系。其中一相是以直径  $0.1-50\mu\text{m}$  的液滴分散在另一

相，以液滴或液晶的形式存在的液相称为“内”相或分散相，使液滴或液晶分散的相称为“外”相或连续相。

乳浊液：

# 食品生物化学

水包油型(O/W, 水为连续相。如: 牛乳)

油包水型(W/O, 油为连续相。如: 奶油)

影响乳状液稳定性的因素

## (1) 界面张力

大多数乳化剂是两亲化合物 (amphiphilic compounds), 它们浓集在油-水界面, 明显地降低界面张

力和减少形成乳状液所需要的能量, 因此添加表面活性剂可提高乳状液的稳定性。

降低界面张力是使乳状液保持稳定的重要方法之一。

添加表面活性剂可降低界面张力, 但界面自由能仍然是正值, 因此, 还是处在热力学的不稳定状态。

## (2) 电荷排斥力

乳状液保持稳定主要取决于乳状液小液滴的表面电荷互相排斥作用, 胶体稳定性的 DLVO 理论: 分散的颗粒受到两种作用力, 即范德华吸引力和颗粒表面双电层所产生的静电斥力。

## (3) 细微固体粉末的稳定作用

与分散的油滴大小相比, 是非常小的固体颗粒, 其界面吸附可以在液滴的周围形成物理垒 (physical barrier), 使乳状液保持稳定, 同时, 从界面驱出固体颗粒需要吸收能量, 因为这样会引起油/水界面增大。

粉末状硅胶、各种粘土、碱金属盐和植物细胞碎片。

## (4) 大分子物质的稳定作用

各种大分子物质, 包括某些树胶和蛋白质, 都能在乳状液液滴的周围形成厚膜, 因此, 对聚结产生

物理垒当蛋白质被吸附时可出现伸展并在界面取向, 使非极性基团朝着油相排列, 同时它们的极性基团朝

着水相排列。对乳状液起稳定作用主要取决于蛋白质薄膜的流变学 (粘弹性) 性质和厚度。

多数大分子乳化剂是水溶性蛋白质, 它们一般有助于 O/W 型乳状液的形成并使其保持稳定。蛋白质

溶液分散体在油中一般是不稳定的。因此, 增强乳状液稳定性最有效的方法是使被吸附的大分子膜分散在

连续相中, 而且这种膜应该具有凝胶样的弹性。

## (5) 液晶的稳定作用

液晶对乳状液稳定性具有重要作用, 在乳状液 (O/W 或 W/O) 中, 乳化剂、油和水之间的微弱相互作用,

均可导致油滴周围形成液晶多分子层, 这种界面能垒使得范德华力减弱和乳状液的稳定性提高, 当液

晶粘度比水相粘度大得多时, 这种结构对于乳状液稳定性将起着更加明显的作用。

液晶多分子层类型在很大程度上依赖于乳化剂的性质。例如, 乳化剂和油水为 1:1 时, 聚山梨酸

酯 (polysorbates) 和水形成六方型 I 液晶。当有三酰甘油酯存在时, 可转变成层状液晶。

有水 and 油存在时,

# 食品生物化学

硬脂酰乳酸钠（和水形成层状液晶）和不饱和单酰甘油（和水形成粘稠的各向同性结构）都能生成六方型

II 液晶。如果油的添加量过多，可以和界面液晶形成 O/W 型乳状液。

## （6）连续相粘度

任何一种能使乳状液连续相粘度增大的因素都可以明显地推迟絮凝和聚结作用的发生。明胶和多种树胶，其中有的并不是表面活性物质，但由于它们能增加水相粘度，所以对于 O/W 型乳状液保持稳定性是极为有利的。

## （7）乳化稳定性：

1) 分层或沉降：由于重力作用，使密度不相同的相产生分层或沉降，沉降速度遵循斯托克斯

（Stokes）定律。当油珠半径愈大，两相密度差愈小，且沉降速度愈快。在油珠形成簇时，按此方程计算

得到的结果可能出现极大的偏差，因此，在计算时应该用簇半径代替油珠半径。

在油珠形成簇时，按此方程计算得到为两相密度的差的结果可能出现极大的偏差，因此，计算时应该

用簇半径代替油珠半径。

2) 絮凝或群集：乳状液絮凝时，脂肪球成群的而不是各自地运动。未均质的牛奶，脂肪球容易絮凝，絮凝会加快分层速度，但不能使包围每个脂肪球的界面膜破裂，因此，脂肪球原来的大小不会改变。球表面的静电荷量不足，斥力减少，是引起絮凝的主要原因。

3) 聚结：这是乳状液失去稳定性的最重要的途径，它使界面膜破裂，脂肪球相互结合，界面面积减小，严重时导致均匀脂相和均匀水相之间产生平面界面。聚结过程中脂肪球先互相接触，然后通过絮凝、分层或沉降以及布朗运动最终发生聚结。

乳状液絮凝时，脂肪球成群的而不是各自地运动。未均质的牛奶，脂肪球容易絮凝，絮凝会加快分层速度，但不能使包围每个脂肪球的界面膜破裂，因此，脂肪球原来的大小不会改变。

## 5. 乳化剂

### （1）乳化剂

食品工业中目前可利用的乳化剂，其结构和性质都不相同，乳化剂可分为阴离子型、阳离子型或非离子型；天然的或合成的；表面活性剂、粘度增强剂或固体吸附剂等，乳化剂的疏水性和亲水性是其最主要的性质。食品加工中常利用乳化剂控制脂肪球滴聚集，提高乳状液的稳定性；在焙烤食品中能够保持软度，防止“老化”，并通过与面筋蛋白相互作用，起到强化面团的作用；此外，还可控制脂肪结晶和改善以脂类为基质产品的稠度。

### 固体吸附剂

### （2）乳化作用

减小两相间的界面张力；增大分散相之间的静电斥力；增大连续相的粘度或生成有弹性的厚膜；微小的

固体粉末的稳定作用；形成液晶相

### （3）乳化剂的选择

亲水--亲脂平衡(Hydrophilic-LipophilicBalance; HLB)；

HLB 值具有代数加和性；

# 食品生物化学

通常混合乳化剂比具有相同 HLB 值的单一乳化剂的乳化效果好。

格里木 (Griffim) 计算 HLB 方法

$$HLB = 20\left(1 - \frac{S}{A}\right)$$

多元醇、脂肪酸酯的 HLB:

式中 S 表示酯的皂化值, A 是脂肪酸的酸值在某些情况下皂化值不容易准确测定但可按式计算,

$$HLB = \frac{E + P}{5}$$

式中 E 代表氧化乙烯的重量百分数, P 代表多元醇的重量百分数。

当氧化乙烯是唯一存在的亲水基团时, 则方程式可简化为:

普通乳化剂的 HLB 值见表 4-5。

表 4-5 某些乳化剂的 HLB 和 ADI

乳化剂	HLB 值	ADI (mg/kg 体重)
一硬脂酸甘油酯	3.8	不限制
一硬脂酸一缩二甘油酯	5.5	0~25
一硬脂酸三水缩四甘油酯	9.1	0~25
琥珀酸一甘油酯	5.3	
二乙酰酒石酸一甘油酯	9.2	0~50
硬脂酰乳酸钠	21.0	0~20
三硬脂酸山梨糖醇酐酯 (司班 15)	2.1	0~25
一硬脂酸山梨糖醇酐酯 (司班 60)	4.7	0~25
一油酸山梨糖醇酐酯 (司班 80)	4.3	
聚氧乙烯山梨糖醇酐一硬脂酸酯 (吐温 60)	14.9	0~25
丙二醇一硬脂酸酯	3.4	0~25
聚氧乙烯山梨糖醇酐一油酸酯 (吐温 80)	15.0	0~25

乳化剂在水中的溶解度取决于其 HLB 值的大小。通常, HLB 值范围在 3~6 之间的乳化剂形成 W/O 型

乳状液, 数值在 8~18 之间则有利于形成 O/W 型乳状液, 见表 4-6。

表 4-6 HLB 值与适用性

HLB 值	适用性
1.5~3	消泡剂
3.5~6	W/O 型乳化剂
7~9	湿润剂
8~18	O/W 型乳化剂
13~15	洗涤剂
15~18	溶化剂

# 食品生物化学

## (4) 食品中的稳定剂

### 1) 甘油酯

甘油酯是一类广泛用于食品工业的非离子型乳化剂。单酰甘油酯（单酰甘油）可直接将甘油和脂肪或精炼脂肪在碱性催化剂存在下进行反应获得。商品单酰甘油酯通常是脂肪酸单酯、二酯和三酯的混合物，单酰甘油酯约占 45%，但用分子蒸馏法可以制备含 90% 以上单酰甘油酯的产品。蒸馏的单酰甘油酯通常用于加工人造黄油、快餐食品、低热量涂布料、松软的冷冻甜食和食用面糊等产品。

增加单酰甘油酯中醇基部分的游离羟基数目，可以提高亲水性。因此，脂肪酸和聚甘油进行酯化反应可制成 HLB 值范围广泛的聚甘油酯。甘油聚合可生成含 30 个以上甘油单位的聚甘油链。

单酰甘油-水系统的相特性，对单酰甘油的最适功能性是非常重要的。单酰甘油酯如 12:0 和 16:0 脂肪酰甘油酯是层状液晶，而较长碳链脂肪酸酯通常形成六方型 II 或立方型液晶，当含水量低时，不饱和单酰甘油在室温下可生成层状液晶；含水量增加到约 20%，即形成粘性各向同性相；在温度超过 70℃ 时，可转变成六方型 II；如果含水量增加到 40% 以上，粘性各向同性相成为凝胶块状物，而且很难使其均匀地分布。

商业上生产的蒸馏单酰甘油酯通常是水溶性混合物，以便在使用时能在食品中均匀分布。中和游离脂肪酸或者添加少量离子型化合物可以明显提高蒸馏单酰甘油的溶胀性。用缓冲液调节 pH7 时，可得到均匀透明的稀释分散体系，当体系冷却时形成稳定的凝胶。

25% 左右的饱和蒸馏单酰甘油酯混合物水溶液加热至大约 65℃，生成的液晶相用醋酸或丙酸酸化至 pH3，然后用刮板式热交换器冷却，这样即可制成结晶水合物产品，这种产品是极小的单酰甘油酯β结晶在水中的稳定分散体系，具有特别光滑的质地，可用于食品焙烤工业。

### 2) 乳酰单酰甘油

用羟基羧酸酯化单酰甘油酯能增加单酰甘油酯的疏水性，例如，甘油、脂肪酸和乳酸可制成乳酰单酰甘油。

丁二酸和苹果酸也可按相似的方法酯化单酰甘油酯。石酸酐反应生成乙酰化酒石酸单酰基甘油。

二乙酰酒石酸酯和二乙酰丁二酸酯在水中均可形成一定溶胀度的层状液晶，它们和蒸馏单酰甘油酯一样，当添加 NaOH 时，其吸水能力将急剧增大。苹果酸酯可形成含水量达到 20% 的立方液晶相，在温度较高及含水较多时，则形成六方型 II 液晶相，丁二酸酯不能和水形成液晶相，但具有液晶性。

### (3) 硬脂酰乳酸钠 (SSL)

SSL 这种离子型乳化剂是一种强亲水性表面活性剂，能在油滴和水之间形成稳定的液晶相，因此可用来产生十分稳定的/W 型乳状液。由于这类乳化剂对淀粉有很强的配位能力，所以硬脂酰乳酸钠盐和钙盐一般用于焙烤和淀粉工业。

### 3) 乙二醇或丙二醇脂肪酸单酯

乙二醇或丙二醇脂肪酸单酯同样也广泛用于焙烤食品，亲水性更强的酯可以脂肪酸和二元醇制成。

### 4) 脱水山梨醇脂肪酸酯

脱水山梨醇脂肪酸酯通常是脂肪酸的山梨醇酐或脱水山梨醇的混合酯，山梨醇首先脱水生成己糖醇酐或己糖二酐，然后和脂肪酸进行酯化反应，所生成的产物在商业上叫做司班 (spans)。

# 食品生物化学

这些乳化剂可促进 W/O 型乳状液的形成，脱水山梨醇酯和环氧乙烷反应生成亲水性更强的化合物，

聚氧乙烯链通过醚键与羟基加成，生成聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯，商品名称为吐温（Tweens）。

## 5) 卵磷脂

大豆卵磷脂和蛋黄中的磷脂是天然乳化剂，主要形成 O/W 型乳状液，蛋黄含 10% 的磷脂，可用作蛋黄酱、色拉调味汁和蛋糕乳状液的稳定剂。商品大豆卵磷脂是一种磷脂的混合物，包含有大约等量的磷脂酰胆碱（卵磷脂，PC）和磷脂酰乙醇胺（脑磷脂，PE），以及部分磷脂酰肌醇及磷脂酰丝氨酸。粗卵磷脂一般含有少量甘油三酯、脂肪酸、色素、碳水化合物以及甾醇。在冰淇淋、蛋糕、糖果和人造奶油等加工工业中用作乳化剂，添加量一般为 0.1%~0.3%，商品卵磷脂是油脂加工的副产品，根据在乙醇中溶解度不同的分级结晶原理可以得到含不同磷脂组成和不同 HLB 特性的卵磷脂乳化剂。

蛋黄中含 10% 的磷脂，可用作蛋黄酱、色拉调味汁和蛋糕乳状液的稳定剂。

## 6) 各种植物树胶

各种植物中的水溶性树胶，属于 O/W 型乳状液的乳化剂，由于能增大连续相的粘度和（或者）在小

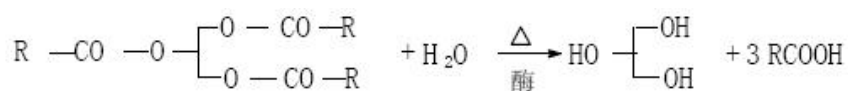
油珠周围形成一层稳定的膜，使聚结作用受到抑制。这类物质包括阿拉伯树胶、黄蓍胶、汉生胶、果胶、

琼脂、甲基和羧甲基纤维素以及鹿角藻胶（carrageenan），在糖类化合物这一章的有关内容中已经作过介

绍。此外，蛋白质的乳化剂功能，将在第五章详细讨论。

## 一、脂解

脂类化合物在酶作用或加热条件下发生水解，释放出游离脂肪酸。活体动物组织中的脂肪实际上不存在游离脂肪酸，然而动物在宰杀后由于酶的作用可生成游离脂肪酸，动物脂肪在加热精炼过程中使脂肪水解酶失活，可减少游离脂肪酸的含量。



## 二、氧化

脂类氧化是食品败坏的主要原因之一，它使食用油脂，含脂肪食品产生各种异味和臭味，

# 食品生物化学

统称为酸败。另外，氧化反应能降低食品的营养价值，某些氧化产物可能具有毒性，在某些情况下，脂类进行有限度氧化是需要的，例如产生典型的干酪或油炸食品香气。

对脂类氧化产物和脂类的氧化机理已作过广泛研究。食品脂类的氧化非常复杂，用较简单的模拟体系虽然可查明例如油酸酯、亚油酸酯和亚麻酸酯等不饱和脂类的氧化反应机理，但应用于更复杂的食品脂类体系情况就更为复杂。

## (一) 自动氧化 (Autoxidation)

自动氧化作用是脂类与分子氧的反应，是脂类氧化变质的主要原因，同时人们也开始认识到光敏氧化反应的作用及其与自动氧化之间的相互关系。在食品中，脂类氧化分为酶催化氧化和非酶氧化。非酶氧化包括自动氧化和光敏氧化。

### 1、自动氧化反应的一般特性

脂类自动氧化的自由基历程可简化成三步（即引发、传递和终止）见图 4-1：

因为  $RH + O_2 \rightarrow$  自由基是热力学上难以反应的一步（活化能约  $146\text{kJ/mol}$ ），所以通常靠催化方法产生最初几个引发正常传递反应所必须的自由基，如氢过氧化物的分解，金属催化或光的作用可导致第一步引发反应，当有足够量自由基形成时，反应物  $RH$  的双键  $\alpha$  碳原子上的氢被除去，生成烷基自由基  $R\cdot$ ，开始链反应传递，于是氧在这些位置 ( $R\cdot$ ) 发生加成，生成过氧自由基  $ROO\cdot$ ；这样， $ROO\cdot$  又从另一些  $RH$  分子的  $\alpha$  亚甲基上除去氢形成氢过氧化物  $ROOH$  和新的  $R\cdot$ ；然后新的  $R\cdot$  自由基与氧作用重复以上反应步骤。由于  $R\cdot$  的共振稳定，反应序列通常伴随着双键位置的转移，因此通常生成含共轭双烯基的异构氢过氧化物。

一旦这些自由基相互结合生成稳定的非自由基产物，则链反应终止。

脂类自动氧化的主要初产物氢过氧化物是相对不稳定的，能参与很多复杂的分解和相互作用的反应，产生无数个分子量、风味阈值及生物学意义不同的化合物（图 4-2）。

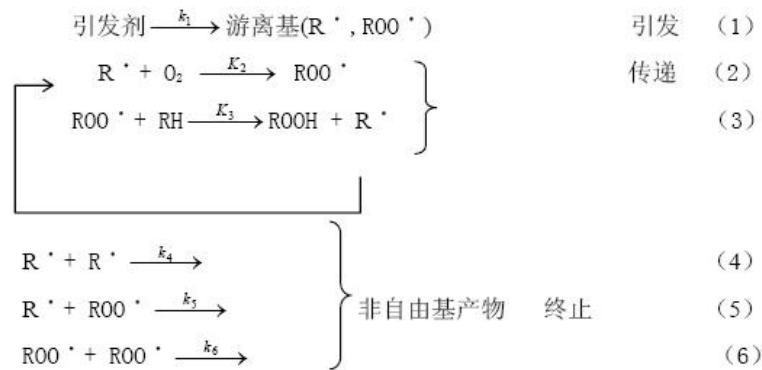


图 4-1 自由基历程

# 食品生物化学

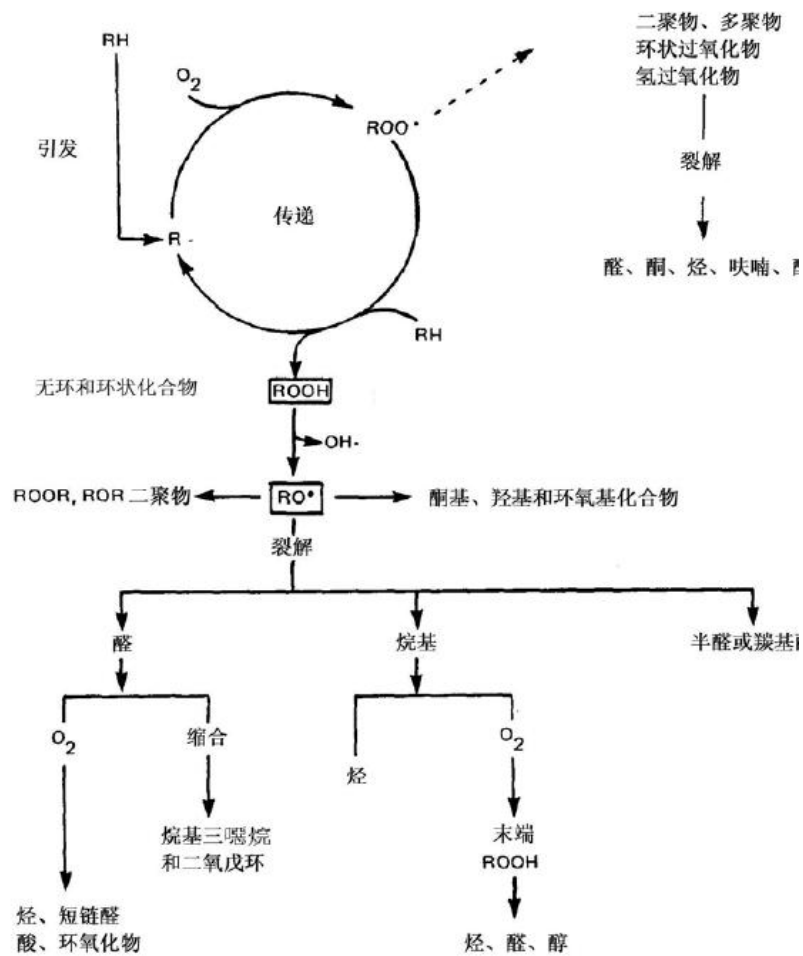


图 4-2 脂类自动氧化的图解

## 2、氢过氧化物的形成

氢过氧化物是脂类自动氧化的主要初期产物,已用现代分析技术定性和定量分析了来自油酸酯、亚油酸酯和亚麻酸酯的各种氢过氧化物异构体。

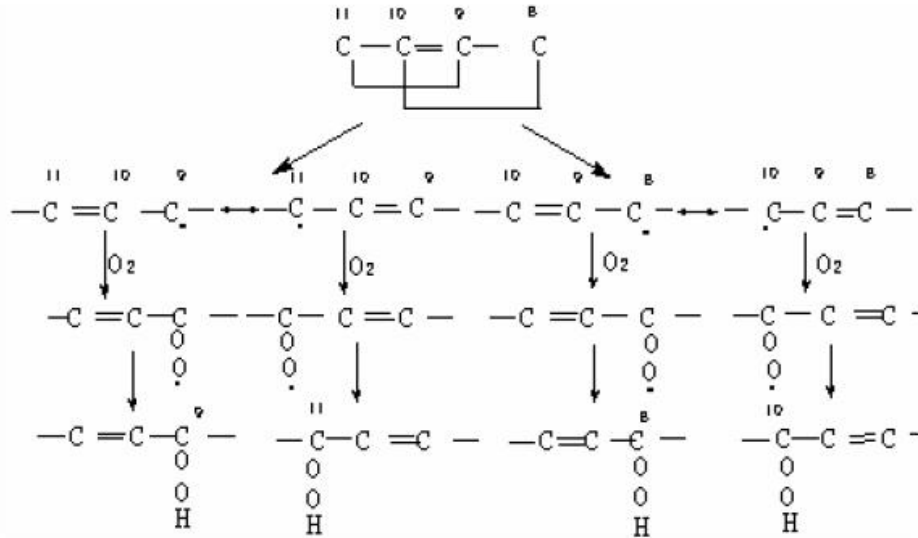
(1) 油酸酯: 油酸酯的碳 8 和 11 的氢, 可导致两个烯丙基中间产物的形成, 氧攻击每个基团的末端碳原子, 生成 8、9、10 和 11 烯丙基氢过氧化物的异构体混合物。

反应中形成的 8 和 11 氢过氧化物略微多于 9 和 10 异构体。在 25℃时, 8 和 11 氢过氧化物中, 顺式和反式数量相等, 但 9 和 10 的异构体主要是反式。

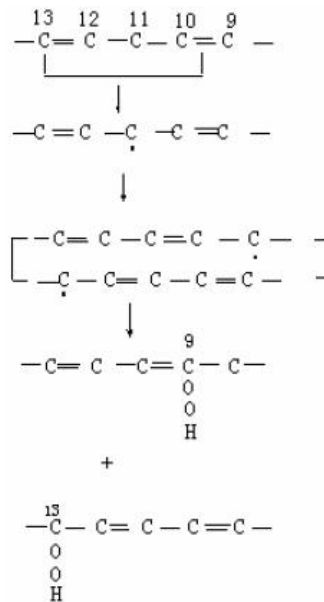




# 食品生物化学



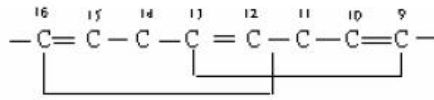
(2) 亚油酸酯：亚油酸酯的 1, 4 戊二烯结构比油酸酯的丙烯体系对氧化作用更为敏感（约 20 倍），两个邻近双键使 11 碳亚甲基活化程度增大一倍。在此位置脱氢生成戊二烯自由基中间产物，与分子氧反应生成等量的共轭 9-和 13-二烯氢过氧化物的混合物。9 和 13-顺式、反式-氢过氧化物可以通过互变异构和某些几何异构化形成反式、反式-异构体。因此，两种氢过氧化物（9 和 13）中的每一种都有顺、反和反、反式存在。



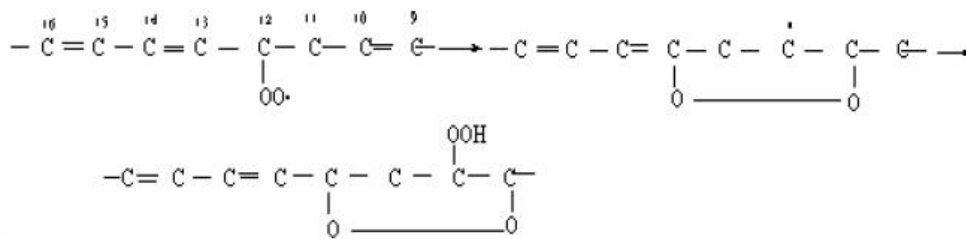
(3) 亚麻酸酯：亚麻酸酯分子中存在二个 1, 4-戊二烯结构，碳 11 和 14 两个活性亚甲基脱氢产生二个戊二烯基。



# 食品生物化学



氧攻击每个自由基的末端碳，结果生成异构 9-, 12-, 13-和 16-氢过氧化物混合物，这四种氢过氧化物中的每种都有几何异构体，每种都具有顺式、反式或反式、反式构型，而共轭双烯体系中，隔离双键总是顺式。在反应中形成的 9-, 16-氢过氧化物明显多于 12-和 13-异构体，因为氧优先与碳 9 和碳 16 反应，而 12-和 13-氢过氧化物较快的分解，或 12-和 13-氢过氧化物按如下所示反应得通过 1, 4 环化形成六元环过氧化物的氢过氧化物，或通过 1, 3 环化形成像前列腺素的环过氧化物。

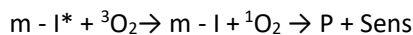
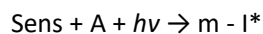


### 3、单重态氧的氧化作用

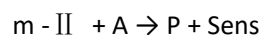
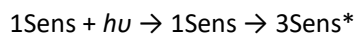
正如以上所讨论的，不饱和脂肪酸氧化的主要途径为自催化自由基历程（自动氧化），它可以阐明氢过氧化物（ROOH）形成和分解的链反应。然而，很难解释开始进行反应时所必需的起始自由基是怎样产生的，活性单重态氧（ $^1O_2$ ）可引发油脂光氧化变质，则是较满意的解释。

#### (二) 光敏氧化

单重态氧可以通过各种方式产生，最重要的是通过食品中天然色素的光敏作用，因此，单重态氧引起的脂类氧化又称光敏氧化。已知有两种光敏氧化途径，第一种是在吸收光以后，敏化剂（Sens）和底物（A）起反应生成中间产物，然后中间产物（m）和基态（三重态）氧反应生成氧化产物（P）



第二种途径，在光辐照下与敏化剂起反应的是分子氧而不是底物。

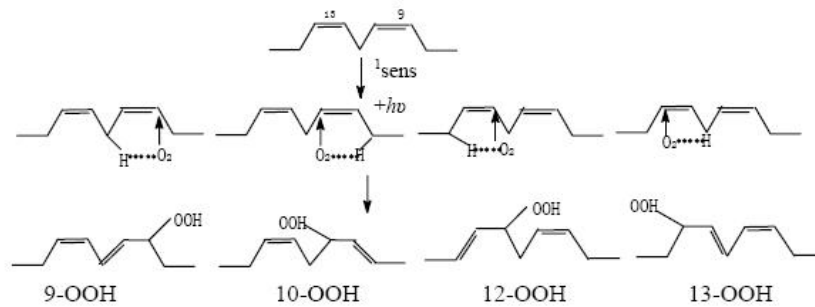


(\*为激发态)

光敏氧化的机理与自动氧化不同，它是通过“烯”反应进行氧化。

# 食品生物化学

下面是亚油酸酯的光敏氧化机理：



含脂肪的食品中，一些天然色素例如叶绿素和肌红蛋白，都可以作为光敏剂，产生  $^1\text{O}_2$ ，此外人工合成色素赤鲜红（erythrosine）也是活性光敏化剂。 $\beta$ -胡萝卜素是最有效的  $^1\text{O}_2$  猝灭剂，生育酚、原花青素、儿茶素也具有这种作用，合成抗氧化剂例如 BHT 和 BHA 也是有效的  $^1\text{O}_2$  猝灭剂。

单重态氧形成氢过氧化物与自由基自动氧化的反应机制不相同，其中最重要的是“烯”反应，它包括形成一个六元环过渡态，氧插入双键端，而后移位生成反式构型烯丙基 10-氢过氧化物，因此，油酸酯生成 9 和 10-氢过氧化物（而不是自由基自动氧化产生的 8，9，10 和 11-氢过氧化物），亚油酸酯生成 9，10，12 和 13-氢过氧化物（而不是 9，13），亚麻酸酯形成的是 9，10，12，13，15 和 16-氢过氧化物混合物（不是 9，12，13 和 16）。

实验证明，在脂类光敏氧化过程中单重态氧是自由基活性引发剂，根据单重态氧产生的氢过氧化物的分解特点可用来解释脂类氧化生成的某些产物。然而，一旦形成初始氢过氧化物，自由基链反应将成为主要反应历程。

天然色素例如叶绿素和肌红蛋白，都可以作为光敏剂，产生  $^1\text{O}_2$ 。

人工合成色素赤鲜红（erythrosine）也是活性光敏化剂。

$\beta$ -胡萝卜素是最有效的  $^1\text{O}_2$  猝灭剂，生育酚、原花青素、儿茶素也具有这种作用，合成抗氧化剂例如

BHT 和 BHA 也是有效的  $^1\text{O}_2$  猝灭剂。

### (三) 酶促氧化 Enzyme-Induced Oxidation

脂类的酶促氧化途径，是从脂解开始的，得到的多不饱和脂肪酸被脂肪氧合酶或环氧酶氧化分别生成氢过氧化物或环过氧化物。过去认为脂肪氧合酶只限于对植物中脂类的氧化，而现在已证明动物中也存在脂肪氧合酶体系。植物和动物脂肪氧合酶都具有区域专一性（即催化特定碳原子氧化）和立体专一性（形成对应的氢过氧化物）。接下去的反应包括酶裂解氢过氧化物及环过氧化物，生成各种各样的分解产物，它们常常是许多天然产物产生特征风味的原因。在有其他成分如蛋白质或抗氧化物质存在时，脂类与非脂类的氧化产物反应，不仅可以终止氧化反应（酶或非酶的），而且还能影响反应速率，例如某些非酶褐变产物具有抗氧化剂的作用。蛋白质的碱性基团可催化脂类氧化，并与氧化生成的羰基化合物发生醇醛缩合反应，最终也生成有抗氧化能力的褐色素。而脂类氧化生成的氢过氧化物能使含硫蛋白质发生氧化，造成食品营养成分的大量损失。脂类的次级氧化产物可引发蛋白质游离基反应或者与赖氨酸的  $\epsilon$ -氨基形成席夫氏碱加成产物，此外，游离糖类化合物也可加快乳状液中脂类的氧化速度。

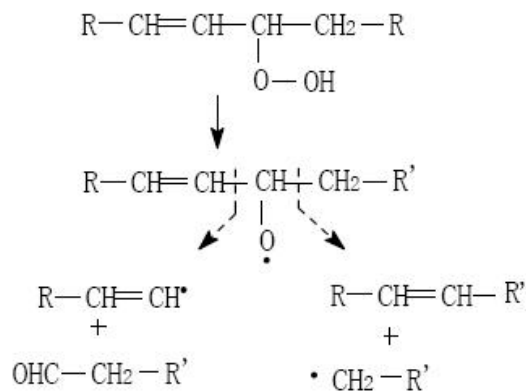
# 食品生物化学

## (四) 氢过氧化物的分解

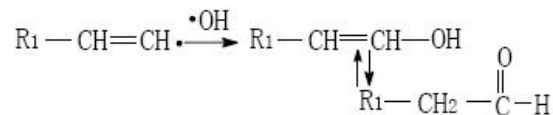
氢过氧化物按几步进行分解,生成很多种分解产物。每种氢过氧化物产生一系列起始分解产物,它们的特征依其在母体分子的位置而定,其中有的还能进一步分解和氧化。氢过氧化物在分解过程中可产生大量自由基。许多可能的反应途径的复杂性,使氧化产物变得非常复杂,以致在大多数情况下完全不了解它们的氢过氧化物的来源。

氢过氧化物极不稳定,一经形成就开始分解,在自动氧化的第一步,生成速度超过分解速度,而在随后的几步反应中则相反。

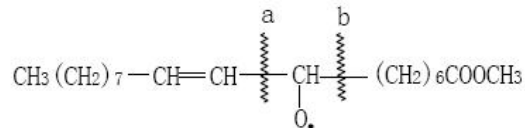
氢过氧化物分解均裂按下面示意图进行。第一步是氧-氧键断裂,产生一个烷氧自由基和羟基自由基。



氢过氧化物分解的第二步是烷氧自由基两端的任一端的碳-碳键位置发生断裂。一般说来,酸性一侧(羧基或酯)断裂生成醛和酸(或酯),在烃(或甲基)一边断裂生成烃和含氧酸(或氧代酯)。如果这种断裂产生的是乙烯基,则形成醛,反应如下:

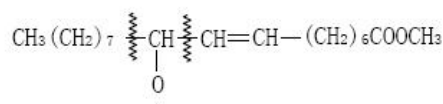
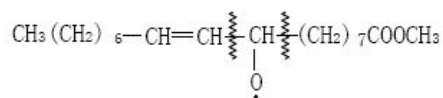


例如,油酸甲酯的8-氢过氧化物异构体,在烃基一侧a断裂即生成癸醛和8-氧代辛酸甲酯;在酯基一侧(b)断裂则形成2-十一烯醛和庚酸甲酯。

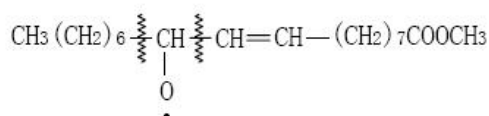


可以预计其余三种油酸酯的氢过氧化物都各自按同样方式产生四种有代表性的产物,即9-氢过氧化物产生壬醛,9-氧代壬酸甲酯,2-癸烯醛和辛酸甲酯;10-氢过氧化物生成辛烷,10-氧代8-壬烯酸甲酯,壬醛和9-氧代壬酸甲酯。

# 食品生物化学



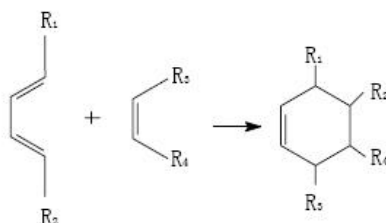
11-氢过氧化物可产生庚烷，11-氧代-9-十五烯酸甲酯、辛醛和10-氧代癸酸甲酯。



## (五) 形成二聚和多聚化合物

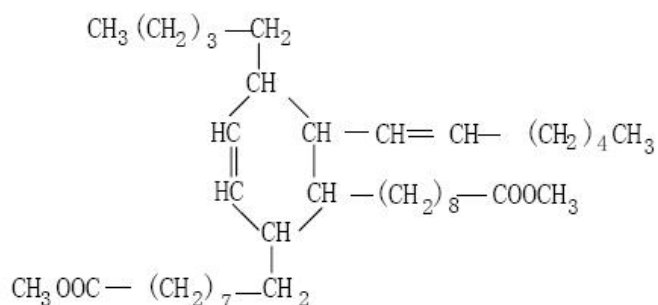
二聚和多聚反应是脂类在加热过程和氧化反应中的主要反应，通常还伴随碘值降低以及分子量、粘度和折光指数增大。

在低氧压时脂类的两个酰基之间可以按不同的方式形成碳-碳键。双键和共轭二烯通过狄尔斯-阿德耳（Diels-Alder）反应生成四取代环己烯。



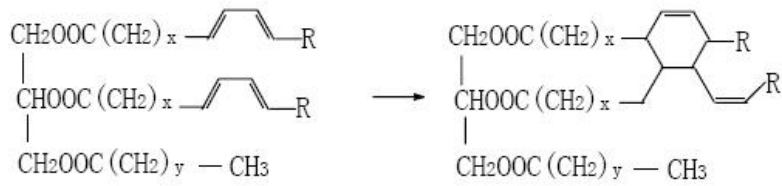
1, 4-Diels-Alder 反应

例如，亚油酸酯在热氧化时产生一个共轭双键，然后与另一个亚油酸酯分子（或油酸酯）反应，形成环状二聚物。



就酰基甘油而言，两个三酰基甘油分子的酰基或者分子内的两个酰基发生二聚反应。

# 食品生物化学



自由基和双键发生加成反应还可以生成二聚自由基，这种二聚自由基能够夺取另一个分子的氢原子，或者攻击另一个双键，形成无环或环状化合物，油酸酯和亚油酸酯的二聚反应分别表示在图 4-3 和 4-4 中。在不同酰基甘油的酰基之间也可以发生类似的反应，生成二聚和三聚三酰基甘油。

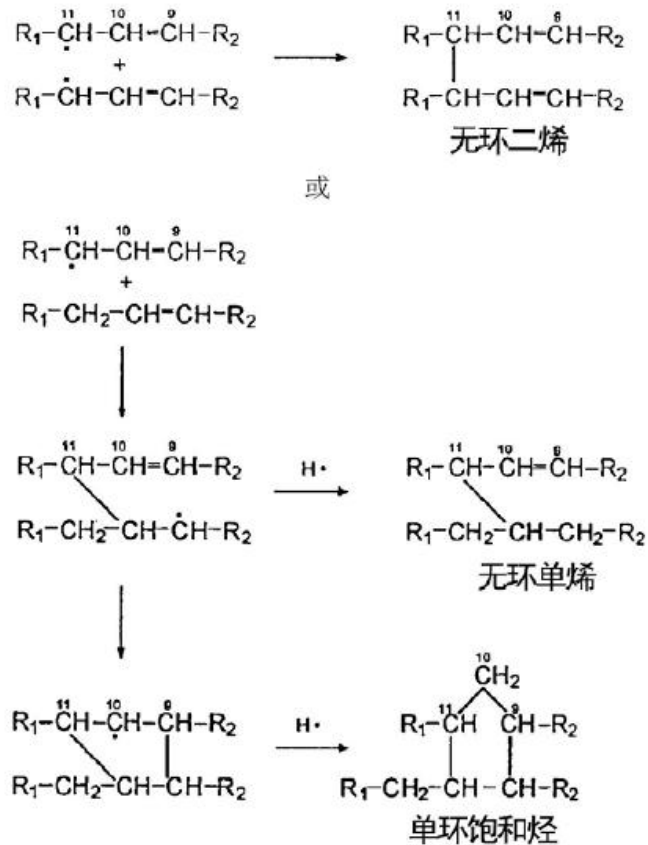


图 4-3 油酸酯二聚反应



# 食品生物化学

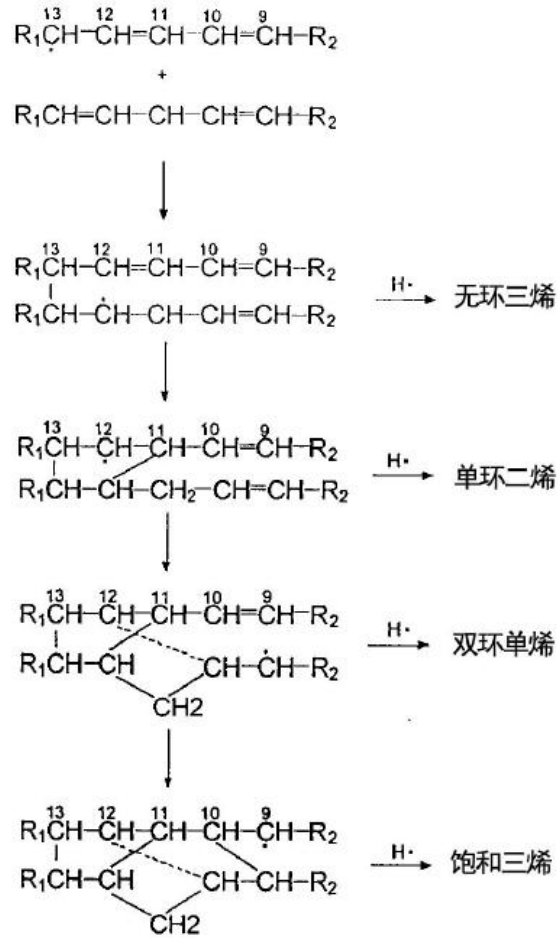


图 4-4 亚油酸酯二聚合反应

同一分子的自由基在双键上发生加成反应可生成环状单体，碳链较长的多不饱和脂肪酸易环化，如图 4-5 中所示的花生四烯酸的环化反应。

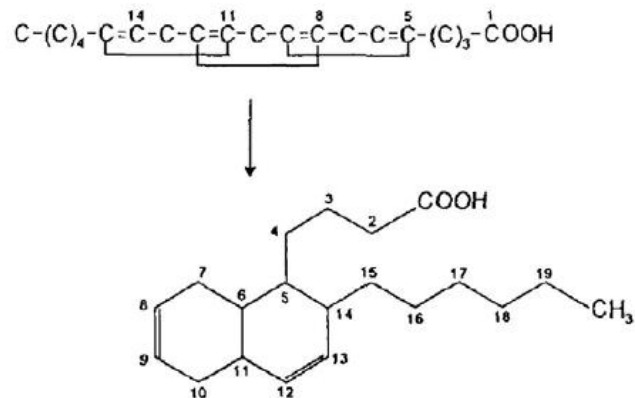


图 4-5 花生四烯酸环化反应

# 食品生物化学

## 三、脂类氧化的测定

### 1. 过氧化值

过氧化物是脂类自动氧化的主要初级产物，常用碘法测定。该法基于过氧化物使碘化钾释放出碘或将亚铁氧化成为高铁。

测定过氧化物的含量，一般用每千克脂肪中氧的毫摩尔数（ $\text{mmol O}_2/\text{kg}$ ）表示。

### 2. 硫代巴比妥酸法（thiobarbituric acid, TBA）

这是广泛用于评价脂类氧化程度的方法之一。不饱和体系的氧化产物与 TBA 反应生成有颜色的化合物，例如两分子 TBA 与一分子丙二醛反应形成粉红色物质，因而可用于比色测定

但并非所有脂类氧化体系中都有丙二醛存在，很多链烷醛、链烯醛和 2, 4-二烯醛也能与 TBA 试剂反应产生黄色色素（450nm），但只有二烯醛才产生红色色素（530nm），因此，需要在两个最大吸收波长（黄色 450nm，红色 530nm）下进行测定。

除了脂肪氧化体系中存在的那些化合物以外，还发现其他化合物也能够和 TBA 试剂反应生成特征红色色素，因而干扰测定，例如蔗糖和木材熏烟中的某些化合物与 TBA 反应显红色。因此，腌制和熏制的鱼肉加工品用 TBA 试剂检测脂肪的氧化程度时应进行校正。若一部分丙二醛已经与氧化体系中的蛋白质发生反应，则分析结果偏低，此外，风味评分与 TBA 值往往不一致，因一定量的油脂氧化所产生的 TBA 相对值因食品种类而异。但是，在很多情况下，TBA 检验法仍可用对一种试样的不同氧化状态进行比较。

### 3. 总羰基化合物和挥发性羰基化合物的测定

总羰基化合物的测定方法通常是基于脂类的氧化产物醛和酮能与 2, 4-二硝基苯肼反应生成腙的这一原理。但是在检验条件下，不稳定底物的分解也可产生羰基化合物，例如氢过氧化物从而干扰定量测定的结果。为使这种干扰降低至最小程度，在测定前预先使氢过氧化物还原为非羰基化合物或在低温下进行反应。在氧化的脂肪中，羰基化合物的主要部分是分子量较大和不能直接产生香味的那些化合物。

现已能用各种技术分离和测定挥发性羰基化合物，最普通的方法是在常压或减压下蒸馏回收挥发性分解产物，然后将蒸馏液和适当的试剂反应测定羰基化合物的含量。

### 4. 茴香胺（anisidine, 甲氧基苯胺）值

在醋酸存在时，茴香胺与醛反应显黄色，如果醛化合物含有一个和羰基共轭的双键，则使 350nm 波长处摩尔吸收值增大，因此，茴香胺值主要是测定 2-链烯醛。一般用氧化值(OV)（即  $2 \times \text{过氧化值} + \text{茴香胺值}$ ）评价油脂的氧化。

### 5. 克雷斯特试验（Kreis test）

商业、卫生监督部门最初用于评价脂肪氧化的一种检验方法。

在盐酸酸性条件下脂肪的氧化产物 1, 2-环氧丙醛（丙二醛异构体）和间苯三酚反应显红色。但是无氧化异味的的新鲜油脂试样在加入克雷斯特试剂后也可能出现颜色，并且各个实验室之间很难得到一致的检验结果。

### 6. 碘值：碘值用来表示油脂的不饱和程度。

### 7. 光谱法：紫外光谱法，234nm（共轭双烯）；红外光谱





## 食品生物化学

8. 环氧己烷检验法：卤化氢和环氧乙烷基团发生加成反应。
9. 荧光法：羰基化合物与具有游离氨基的某些细胞组分相互作用，形成有荧光的化合物。
10. 色谱法：液相色谱、气相色谱、薄层色谱、高效液相色谱和凝胶渗透色谱。对挥发性、极性或聚合的化合物能同时完成分离和定量测定。
11. 感观评价
  - (1) 史卡尔 (Schaal) 烘箱试验法：置油脂试样于 65℃ 左右的烘箱内，定期取样检验，直至出现氧化性酸败为止。也可以采用感官检验或测定过氧化值的方法判断油脂是否已经酸败。
  - (2) 活性氧法 (AOM)：油脂试样保持在 98℃ 条件下，不断通入恒定流速空气，然后测定油脂达到一定过氧化值所需的时间。
  - (3) 酸败法：如 AOM 法一样，不断通入恒定流速的空气到油中，通常在 100℃ 进行试验，测定氧化产物电导值的增加，用时间表示脂类氧化“诱导期”的长短，判断氧化作用。
  - (4) 吸氧法：按密闭容器内出现一定的压力降所需的时间测定油脂试样的吸氧量，或在一定氧化条件下测定油脂吸收预先确定的氧量的时间，作为衡量油脂稳定性的方法。这种检验特别适用于抗氧化剂的活性研究。

### 四、影响食品中脂类氧化速率的因素

#### 1. 脂肪酸组成

脂肪酸的双键数目、位置和几何形状都会影响氧化速率。花生四烯酸、亚麻酸、亚油酸和油酸的相对氧化速率近似为 40: 20: 10: 1。顺式酸比对应的反式异构体更容易氧化，含共轭双键的比非共轭双键的活性更高，室温下饱和脂肪酸自动氧化非常缓慢，当油脂中不饱和酸已氧化酸败时，饱和脂肪酸实际上仍保持原状不变。但是，在高温下，饱和脂肪酸将发生明显的氧化。

#### 2. 游离脂肪酸与对应的酰基甘油的比例：

游离脂肪酸的氧化速率略大于甘油酯中结合型脂肪酸，天然脂肪中脂肪酸的无规分布使其氧化速率降低。脂肪和油中存在少量游离脂肪酸并不会明显影响氧化稳定性，但是，当商品油脂中存在较大量游离脂肪酸时，将使炼油设备或贮存罐中具有催化作用的微量金属与脂肪酸的结合量增加，从而加快脂类的氧化速率。

#### 3. 氧浓度：

如前所述，油脂体系中供氧充分时，氧分压对氧化速率没有影响，而当氧分压很低时，氧化速率与氧压成正比。但氧分压对速率的影响还与其他因素有关，例如温度、表面积等。

#### 4. 温度：

一般说来，脂类的氧化速率随着温度升高而增加，按氧分压对氧化速率的影响，温度同样是一个很重要的因素。当温度较高时，氧化速率随着氧浓度增大而增加的趋势不明显，因为温度升高，氧的溶解度降低。

#### 5. 表面积：

脂类的氧化速率与它和空气接触的表面积成正比关系，但是，当表面积与体积比例增大时，降低氧分压对降低氧化速率的效果不大。在 O/W 水包油乳状液中，氧化速率决定于氧向油相中的扩散速率。

#### 6. 水分：

在脂类的模拟体系和各种含脂肪食品中，已证明脂类氧化速率主要取决于水活度。在含水量很低 ( $a_w$  值约低于 0.1) 的干燥食品中，当水分含量增加到这说明水的保持效应可降低金属催化剂的催化活性，同时可以猝灭自由基，促进非酶褐变反应 (产生具有抗氧化作用的

# 食品生物化学

化合物)和(或)阻止氧同食品接触。在水活度较高时( $a_w=0.55-0.85$ ),氧化速度又加快进行,可能是增加了体系中催化剂的流动性引起的

## 7. 分子取向

脂类分子的取向对其氧化有着重要的影响。例如在  $37^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{pH}7.4$  和催化剂  $\text{Fe}^{2+}$   $\text{Fe-Vc}$  存在的水相中,研究多不饱和脂肪酸(PUFA)的氧化稳定性,发现氧化稳定性随不饱和度的增加而增加,实际与预期的结果相反,这说明 PUFA 的氧化与在水相中存在的构象有关。脂类分子的取向对氧化速率的影响以亚油酸酯为例说明,亚油酸酯有两种取向,一种是有序状态(以单分子层吸附在硅胶表面),另一种为体相结构。在  $60^{\circ}\text{C}$ 时,亚油酸乙酯处在单分子层时比体相状态能结合更多的氧,因此氧化速率也就大得多;但是在  $180^{\circ}\text{C}$ 的结果则相反,这是由于体相状态的亚油酸乙酯分子与自由基结合的运动速率明显高于单分子层,从而抵销了因结合氧能力的差异带来的影响。两种取向的主要分解产物虽然不完全相同,但它们都来自氢过氧化物的经典分解产物。

## 8. 物理状态

胆固醇氧化的近期研究表明,物理状态对脂类氧化速率的影响也是非常重要的。将固态和液态的微晶胆固醇膜碎片悬浮在水溶液介质中,研究了在不同温度、时间、 $\text{pH}$  和缓冲液等各种条件中的氧化稳定性,结果氧化类型和反应速率与条件有关,其中胆固醇的物理状态是最显著的影响因素,实际上其他因素是通过基质和介质的物理状态影响胆固醇氧化。

## 9. 分子的淌度和玻璃化转变

脂类的氧化速率与分子的淌度(即迁移速率或流动性)有关。在玻璃化转变温度以下时,分子的运动受到扩散限制,致使氧化速率低。高于玻璃化转变温度时,温度对分子的淌度影响明显,此时氧化速率与温度有极大的相关性。

## 10. 乳化作用

在 O/W 水包油的浮浊液中,或者是油滴分散在水介质中的食品,氧化时氧必须扩散至水相,通过油-水界面方可与脂类结合,因此氧化速率与许多因素的相互作用有关,即乳化剂的类型和浓度,油滴的大小,界面的表面积,水相粘度,水相介质的组成和多孔性,以及  $\text{pH}$  等。

## 11. 助氧化剂

过渡金属元素,特别是那些氧化-还原电位对脂类氧化适宜的二价或多价金属元素是主要的助氧化剂,例如  $\text{Co}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$  和  $\text{Ni}$ 。如果体系中有这些元素存在,甚至浓度低至  $0.1\text{ppm}$  时,也可以使诱导期缩短和氧化速率增大。大多数食用油脂中都含有微量的重金属,主要来自油料作物生长的土壤、动物体以及加工、贮存所用的金属设备和包装容器。所有食品包括流体食品(蛋、奶、果汁)中均天然存在游离的和结合形式的微量金属。

## 12. 抗氧化剂

**能延缓和减慢油脂 V 氧化的物质。**

## 五、抗氧化剂

# 食品生物化学

抗氧化剂是一类能延缓或减慢油脂氧化的物质,已报道有几百种具有抗氧化活性的天然和合成化合物,在食品中使用,它们应是廉价、安全的,对食品的品质如色泽、风味、质地不产生较显著的影响。

## 1. 抗氧化效果和作用机制

抗氧化剂作用机制是阻止引发阶段自由基的形成或中断自由基的链传递反应,推迟自动氧化。过氧化物分解剂或金属螯合剂或单重态氧抑制剂,都可以阻止自由基的引发,但由于不能从体系中完全消除微量过氧化物和金属引发剂,所以目前仍集中对自由基受体所起的作用进行研究。

自由基清除剂

$^1\text{O}_2$  淬灭剂

金属螯合剂

氧清除剂

ROOH 分解剂

酶抑制剂

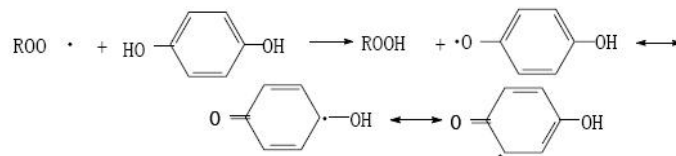
酶抗氧化剂

紫外线吸收剂

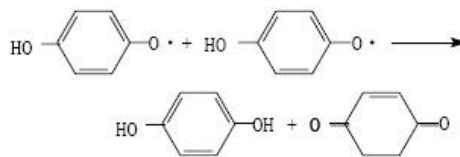
### A. 自由基清除剂(氢供体)

酚类( $\text{AH}_2$ ): 氢供体,可清除自由基。酚羟基越多,抗氧化能力越强;生成比较稳定的自由基;酚羟基邻位有叔丁基,空间位阻阻碍了 $\text{O}_2$ 的进攻。

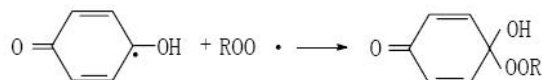
例如:氢醌与过氧化自由基反应,形成稳定的半醌共振混合物。



半醌自由基中间体能够进行许多种反应,形成更稳定的产物,它们又可以互相反应形成二聚物、歧化物(dismutate),重新形成原抑制剂分子的醌类化合物:



或者与另一个 $\text{ROO} \cdot$ 游离基反应:



### B. 金属螯合剂: 柠檬酸、酒石酸、抗坏血酸。

一般说来,金属螯合剂能部分钝化微量金属元素的催化作用,这些金属通常是以脂肪酸

# 食品生物化学

盐的形式存在于油脂中,金属螯合剂产生的增效作用可以极大地增强自由基受体的抗氧化性质。柠檬酸、酒石酸、磷酸、多磷酸盐和抗坏血酸是常用的金属螯合剂。

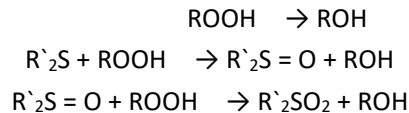
C. 氧清除剂: 抗坏血酸

D.  $^1\text{O}_2$  淬灭剂

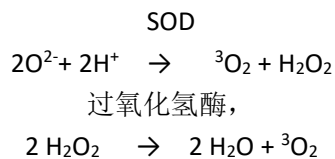


$\alpha$ -胡萝卜素,  $\beta$ -胡萝卜素。

E. ROOH 分解剂



F. 酶抗氧化剂



G. 增效剂(Synergim)

几种抗氧化剂之间产生协同效应,其效果好于单独使用一种抗氧化剂。

增效机理:

酚类+螯合剂

酚类+酚类

2. 常用的抗氧化剂

(1) 天然抗氧化剂

a. 生育酚 Tocopherols

生育酚是一种自然界分布最广的天然抗氧化剂,是植物油中主要的抗氧化剂,动物脂肪中只有少量存在。生育酚共有七种成分,它们是母育酚(tocol)的甲基取代物,其中 $\alpha$ 、 $\gamma$ 和 $\delta$ 三种异构体在植物油中含量最多。抗氧化活性: $\delta > \gamma > \beta > \alpha$ 。耐热、耐光和安全性高,可用在油炸油中。

b. 茶多酚(Tea Polyphenols)

包括 EGCG, EGC, ECG, EC。EGCG 最有效。

c. L-抗坏血酸(L-Ascorbic Acid)

水溶性抗氧化剂;清除氧;有螯合剂的作用;还原某些氧化产物;保护巯基-SH 不被氧化。

d. 愈创树脂

是一种热带木本植物分泌出的树脂。由于它含有相当多的酚酸,所以在动物脂肪中的抗氧化效果比在植物油中更显著。这种树脂带红棕色,在油中的溶解度很小,并产生异味。

e. 磷脂

f. 番茄红素

B. 合成抗氧化剂

a. BHA

脂溶性、耐热、遇  $\text{M}^{n+}$  不着色、能抗微生物;有酚的气味, BHA 有一定的毒性。

b. BHT

# 食品生物化学

无 BHA 那种异味，价廉，抗氧化能力强。

## c. PG

抗氧化性能优于 BHT 和 BHA；但口感不好，遇金属离子着色。

## d.D-异抗坏血酸及其钠盐

### 3. 抗氧化剂使用的注意事项

#### A. 抗氧化剂应尽早加入

#### B. 使用要注意剂量

不能超出其安全剂量

有些抗氧化剂，用量不合适会促氧化。

#### C. 选择抗氧化剂应注意溶解性

#### D. 常将几种抗氧化剂合用

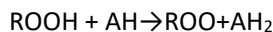
#### E. 用量较低时即可达到抗氧化的目的

### 4. 促氧化

有些抗氧化剂用量与抗氧化性能并不完全是正相关关系，有时用量不当，反而起到促氧化作用。

#### A. 低浓度酚可清除自由基

#### B. 高浓度酚有促氧化作用



$\alpha$ -、 $\beta$ -生育酚有促氧化现象

#### C. 低浓度 Vc( $10^{-5}$ mol/L) 促氧化。

#### D. $\beta$ -胡萝卜素

浓度为  $5 \times 10^{-5}$  mol/L 时，抗氧化性最强；若浓度更高，则促氧化。

低氧压时( $\text{PO}_2 < 150\text{mmHg}$ )，抗氧化；高氧压时促氧化。

## 六、过氧化脂质的危害

导致机体损伤，细胞破坏，人体衰老。导致食品的外观、质地、营养质量及风味变劣，会产生致突变的

物质。

①几乎能和食品中的任何成分反应，使食品品质降低。

②ROOH 几乎可与人体内所有分子或细胞反应，破坏 DNA 和细胞结构。

③脂质在常温及高温下氧化均有有害物产生。

## 七、油脂在高温下的化学反应

热分解、热聚合、缩合、水解、氧化反应等。油脂经长时间加热，粘度 $\uparrow$ ，碘值 $\downarrow$ ，酸价 $\uparrow$ ，发烟点 $\downarrow$ ，泡沫量 $\uparrow$ 。

### 1. 热分解

食品加热过程产生各种化学变化，从风味、外观、营养价值和毒性观点考虑，其中某些变化是很重要的，因为加热时食品中的营养成分不但发生分解，而且营养素某些抗氧化剂按 100 倍以上允许用量进行动物试验，结果证明目前允许使用的各种抗氧化剂是安全的。但也有报道 BHT 能引起动物组剂的大量研究中，发现许多生物材料中存在着抗氧化物质，例如香辣味植物、油料种子、柑桔果肉和皮、燕麦、茶叶、葡萄籽、莲藕、向日葵壳、可可壳、大豆、红豆，以及动物和微生物蛋白的水解液加热和非酶褐变的产物等。

#### (1) 饱和脂肪类的非氧化热反应

饱和脂肪酸在很高温度下加热才会进行大量的非氧化分解，因此，在  $200 \sim 700^\circ\text{C}$  加热饱

# 食品生物化学

和三酰基甘油和脂肪酸甲酯，能检出所生成的分解产物，主要包括烃、酸和酮。近来已用非常灵敏的测定方法检出在真空和 180℃ 下加热三酰基甘油 1h 后所生成的热解产物。

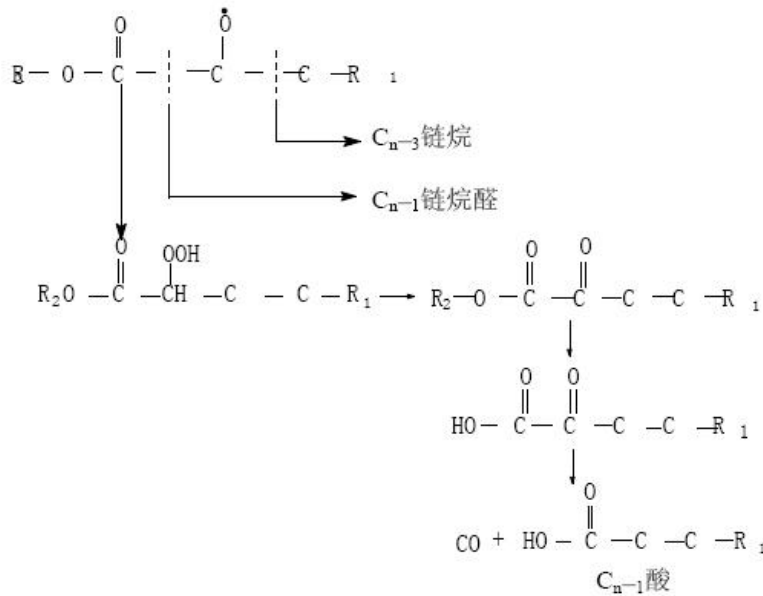
## (2) 饱和脂肪类的热氧化反应

饱和脂肪酸及其酯类比不饱和的同类物要稳定得多，然而，当加热至 150℃ 以上时，饱和脂类也会发生氧化，并生成多种产物，主要包括同系列的羧酸、2-链烷酮、直链烷醛、内酯、正烷烃和 1-链烯。

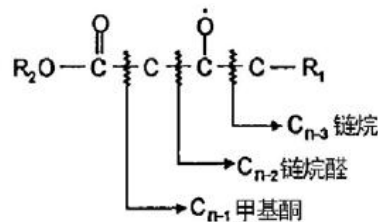
偶数碳链 (C6—C16) 脂肪酸系列的三酰基甘油在 180℃ 或 250℃ 空气中加热 1 小时后生成的氧化产物中，烃系列产物与无氧条件下加热得到的产物相同，产生的主要烃类化合物都是 C<sub>n-1</sub> 链烷，只不过前者的生成量较多。通常在加热氧化时生成的 2-链烷酮比链烷醛更多，其中 C<sub>n-1</sub> 甲基酮是最多的羰基化合物。除与脂肪酸碳数相同的内酯外，其余内酯都是 γ 内酯，在碳数与母体相同的内酯中，γ 和 δ 内酯化合物的数量较多。

饱和脂肪酸加热氧化形成氢过氧化物，脂肪酸的全部亚甲基都可能受到氧的攻击，一般在 α、β 和 γ 位置优先被氧化。氧攻击 α 碳形成 C<sub>n-1</sub> 脂肪酸 (通过形成 α-酮酸), C<sub>n-1</sub> 链烷醛和 C<sub>n-2</sub> 烃。

这些产物进一步逐步氧化可形成一系列分子量较小的酸，这些酸本身发生氧化，生成具有它们自身特征的分解产物,形成少量短链烃、内酯和羰基化合物。

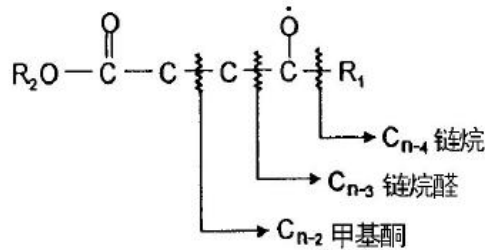


脂肪酸 β-碳的氧化可生成 β-酮酸，脱羧后形成 C<sub>n-1</sub> 甲基酮，烷氧基中间体在 α 和 β 碳间裂解生成 C<sub>n-2</sub> 链烷醛，在 β 和 γ 碳间断裂则生成 C<sub>n-3</sub> 烃。



氧攻击 γ 位置时生成 C<sub>n-4</sub> 烃、C<sub>n-3</sub> 链烷醛和 C<sub>n-2</sub> 甲基酮

# 食品生物化学



此外，当 $\gamma$ 位置形成氢过氧化物时，生成的羧基经环化可得到  $C_n\gamma$ -内酯。

### (3) 不饱和脂肪酸酯非氧化热反应

不饱和脂肪酸在无氧条件下加热，主要反应是形成二聚化合物，此外，还生成一些低分子量物质，但是，这些反应都需要在较剧烈的热处理条件下才能发生，因此，油酸甲酯在  $200^\circ\text{C}$  以下无明显分解，若在氩气环境中  $280^\circ\text{C}$  加热 65h，除生成烃、短链和长链脂肪酸酯、直链二羧酸二甲酯以外，还形成二聚物，其中很多化合物是由靠近双键位置的 C-C 键均裂产生的自由基和（或）自由基的结合所形成的。二聚化合物包括无环单烯和二烯二聚物以及具有环戊烷结构的饱和二聚物，它们都是通过双链的 $\alpha$ -亚甲基脱氢后形成的烯丙基产生的，这类自由基经过歧化反应可形成单烯酸或二烯酸，或与  $C=C$  发生分子间或分子内的加成反应。亚油酸甲酯在上述同样的条件下加热，将生成更复杂的二聚物混合物，包括饱和三环、单不饱和双环，二不饱和单环和三不饱和的无环二聚物，以及含一个或二个双链的脱氢二聚物。亚油酸乙酯在  $180^\circ\text{C}$  真空下加热 1h 仅生成微量的挥发性分解产物，这些化合物的含量非常小。

### (4) 不饱和脂肪酸酯热氧化反应

不饱和脂肪酸比对应的饱和脂肪酸更易氧化，在高温下氧化分解反应进行得很快。虽然在高温和低温的氧化存在某些差异，但两种情况下的主要反应途径是相同的。根据双键的位置可预测氢过氧化物中间体的形成和分解，实际上这些反应能在较宽的温度范围内发生。从加热过的脂肪中已分离出很多种分解产物，脂肪

在高温下生成的主要化合物，具有脂肪在室温下自动氧化产生的那些化合物的典型特征。高温下氢过氧化物的分解和次级氧化速度非常快，在多种因素作用的净平衡下，可测定出自动氧化过程中一定时间内某一分解产物的数量。温度、氢过氧化物的分子结构、油脂自动氧化程度和分解产物本身的稳定性等因素，都将对产物的最终定量组成产生较大的影响。由于这些因素不仅影响 C-C 键的断裂，而且还影响许多与 C-C 键断裂相竞争的其他分解反应，后者反应还包括 C-O 断裂，它可导致氢过氧化物位置异构化、环氧化，形成二氢过氧化物及分子内环化和二聚反应。以上是不饱和脂肪酸热氧化聚合的作用机理。不饱和脂肪酸在空气中高温加热可生成氧二聚物或氢过氧化物的聚合物、氢氧化物、环氧化物、羰基以及环氧醚化合物。对这些化合物的精确结构及各种氧化参数，对生成这些化合物的反应所产生的影响，仍然有许多是不了解的。由于高效液相色谱分离技术的发展和在食品中得到应用，人们对氧化聚合反应的研究重新产生了兴趣。

## 2. 热聚合

- ┌ 非氧化热聚合
- └ 氧化热聚合

聚合反应导致油脂粘度增大，泡沫增多。

### (1) 非氧化热聚合

# 食品生物化学

Diels-Alder 反应

(2) 氧化热聚合

如:二聚体

(3) 缩合

## 八、辐解 Radiolysis

### 1. 辐解的作用机理

物质吸收电离辐射, 首先形成离子和激化分子, 由于激化分子和离子的分解, 或者它们和邻近的分

子发生反应, 引起化学降解, 激化分子不仅可解离成自由基, 还能继续解离成更小的分子或自由基, 而离

子之间主要是中和反应。激化分子解离或离子反应所形成的自由基, 在高浓度自由基区可以互相结合, 或

者在介质中扩散并与其他分子发生反应。

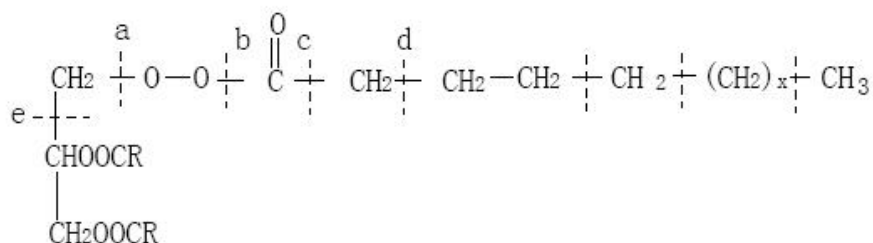
### 2. 脂肪的辐解作用

辐解诱导的反应结果并不是化学键无规断裂的统计分布, 这些反应是按照最佳途径进行的, 这些途

径主要受分子结构影响。正如所有含氧化合物一样, 饱和脂肪的氧原子电子缺乏, 所以最先在羰基附近的

位置发生断裂。

在三酰基甘油分子中, 羰基附近的五个位置优先发生裂解, 而脂肪酸其余碳-碳键裂解是完全无规的。



在 a,b,c,d 和 e 位置发生裂解可形成烷基、酰基、酰氧基和酰氧亚甲基自由基, 另外, 还有能代表对应甘油残基的自由基。由于脱氢可使自由基反应终止, 靠失去氢原子形成的不饱和键, 只能较低程度终止自由基反应。因此, 酰氧基-次甲基键 $\alpha$ 的断裂可产生游离脂肪酸和丙二醇二酯或丙烯二醇二酯, 酰基-氧键 b 断裂则形成一个碳链长度与母体脂肪酸相等的醛和一个二酰基甘油, 在位置 c 或 d 断裂可生成比母体脂肪酸少一个或二个碳原子的烃和一个三酰基甘油, 甘油基骨架的碳原子之间发生 e 断裂, 则生成母体脂肪酸甲酯和乙二醇二酯。另外, 因自由基再结合, 又可生成各种辐解产物, 如烷基自由基相互结合能形成链更长的烃或二聚烃:

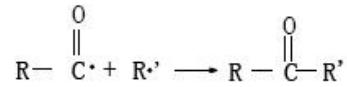


酰基自由基与烷基自由基结合可生成酮:

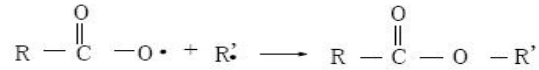




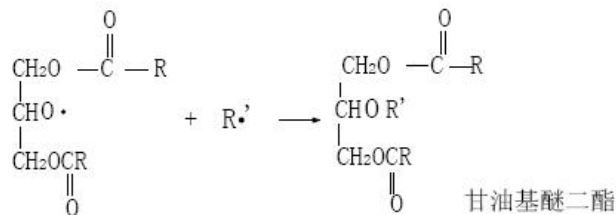
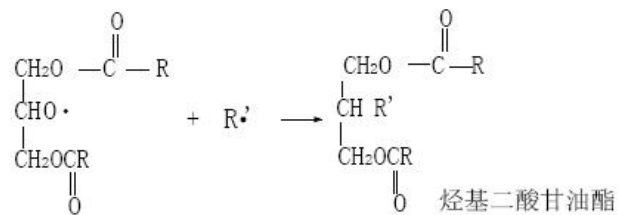
# 食品生物化学



酰氧自由基与烷基自由基结合生成酯：



烷基自由基与各种甘油残基自由基结合生成烷基二酸甘油酯，甘油基醚二酯。



### 3. 含脂肪的和多组分的食品：

脂肪和其他组分都一起受到辐射。其他共存物质的稀释效应使这些产物的浓度大为降低。非脂类成

分的辐解以及这些成分与脂类的相互作用，产生另外的一些变化。

辐射可降低含脂肪食品的稳定性，主要是由于抗氧化因子被破坏，因此最好是在隔绝空气的环境中进行辐射和在辐射后向食品中添加抗氧化剂。另一方面，也曾发现在某种情况下辐射能产生有利于提高食品稳定性的保护因子。

### 4. 辐射与热效应的比较

产生的许多化合物与加热时形成的产物有些相似。

在加热或热氧化的脂肪中已鉴定的分解产物比经过辐射的脂肪要多得多。

近来有人在脂肪酸酯和三酰基甘油的研究中发现，即使剂量高达 25000krad，所得到的挥发性和非挥发性产物的种类和数量都比在 180℃加热油炸 1h 得到的要少得多。

### 5. 生物效应

辐射可引起脂溶性维生素部分破坏，其中以生育酚最为敏感，大量试验证明按巴氏灭菌剂量辐射的含脂肪食品不存在毒性危险。

# 食品生物化学

## 一、.精炼 Refining

Degumming (脱胶)

Deacidification (脱酸)

Bleaching (脱色)

Deodorization (脱臭)

精炼后油的品质提高, 但 Fat-Soluble Vitamins 和胡萝卜素损失。

## 二、油脂的改性

### (一) 氢化

#### 1. 氢化机理

一般认为脂肪氢化的机理是不饱和液体油脂和被吸附在金属催化剂表面的原子氢之间的反应。反应包括三个步骤: 首先, 在双键(图 4-6 中)两端任何一端形成碳-金属复合物; 然后这种中间体复合物与催化剂所吸附的氢原子反应, 形成不稳定的半氢化态即图 4-6 中的(2)或(3), 处于这种状态的烯烃只用了一个键与催化剂连接, 因而可以自由旋转; 第三步是这种半氢化合物与另一个氢原子反应, 同时和催化剂分离, 形成饱和的产物[图 4-6 (4)]。相反, 另一种不饱和脂类加氢的情况是失去氢原子, 恢复双键结构, 但重新形成的双键的位置可以和原来的未氢化的化合物相同, 也可能是原来双键位置的异构体, 或者几何异构体[图 4-6 中(5)和(6)]。

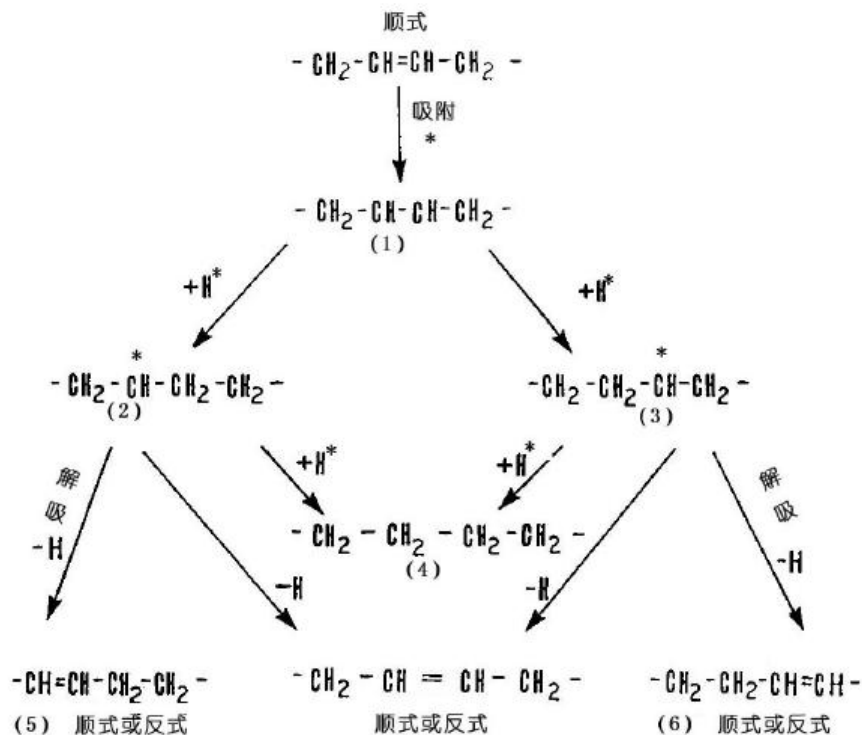


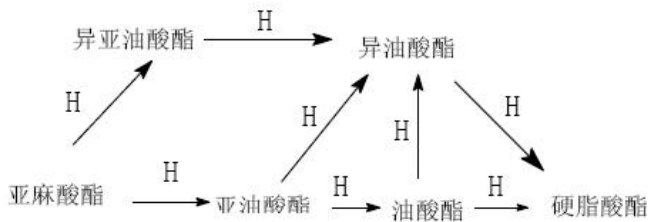
图 4-6 半-氢化-氢化反应图 \*代表金属键

#### 2. 氢化选择

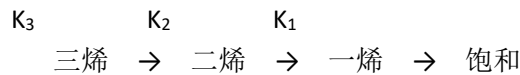
油脂氢化过程, 不仅使双键加成变成饱和键, 而且还可以改变双键的位置或使双键的顺式构型转变成为反式构型, 形成的异构体称为异酸(isoacid)。因此, 油脂部分氢化生成的复杂混合产物, 依赖于被氢化的双键类型和异构化程度, 以及这些反应的相对速度。下面是

# 食品生物化学

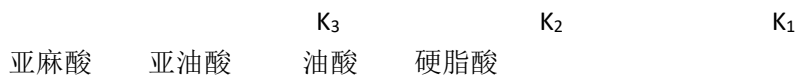
亚麻酸酯氢化时可能发生的反应。



所谓选择性是指不饱和度比较大的脂肪酸与不饱和度小的脂肪酸的相对氢化速率。按布里特 (Albright) 定义的“选择性比”可定量地用式子表示：亚油酸氢化生成油酸的速率/油酸氢化形成硬脂酸的速率。根据氢化过程的起始和终止时的脂肪酸组成以及氢化时间可计算出反应速率常数



$S_{ij} = K_i / K_j$  可衡量产物的选择性。



$$S_{21} = K_2 / K_1 = 0.159 / 0.013 = 12.2$$

### 3. 油脂氢化后的优点

稳定性增加；颜色变浅；风味改变；便于运输和贮存；制造起酥油、人造奶油等。

### 2. 油脂氢化后的缺点

多不饱和脂肪酸含量降低；脂溶性维生素被破坏；双键的位移和反式异构体的产生。

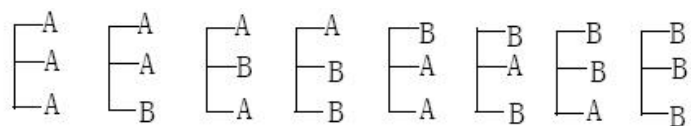
## (二) 酯交换(Interesterification)

天然脂肪中脂肪酸在甘油酯分子中是规则分布的，每种脂肪酸都趋向于分布在一定的  $S_n$  位置，这种规则分布受环境和动、植物部位等因素的影响而变化。一种脂肪的物理特性在很大程度上依赖于组成它的脂肪酸的性质（链长和不饱和度），而且还取决于它们在三酰基甘油分子中的分布。某些天然脂肪中脂肪酸的分布方式限制了它们在工业上的应用。因此酯交换是提高油脂的稠度和适用性的一种加工方法，酯交换还包括脂肪酸重排，使之在脂肪的不同三酰基甘油分子间无规分布。

### 1、酯交换原理

酯交换是指酯和酸（酸解）、酯和醇（醇解）或酯和酯（酯基转移作用）之间发生的酰基交换反应。酯和酯的交换反应与工业油脂酯交换反应有关（又称无规分布作用），它包括在一种三酰基甘油分子内的酯交换和不同分子间的酯交换反应。

如果一种脂肪只含 A 和 B 二种脂肪酸，根据机率法则，可能有下面八种三酰基甘油分子(n3)。



不论这两种酸在原来脂肪的三酰基甘油分子中怎样分布，例如 AAA 和 BBB 或 ABB、ABA、BBA，但在酯交换反应中可使脂肪酸在一种三酰基甘油分子内和三酰基甘油分子间进行“改

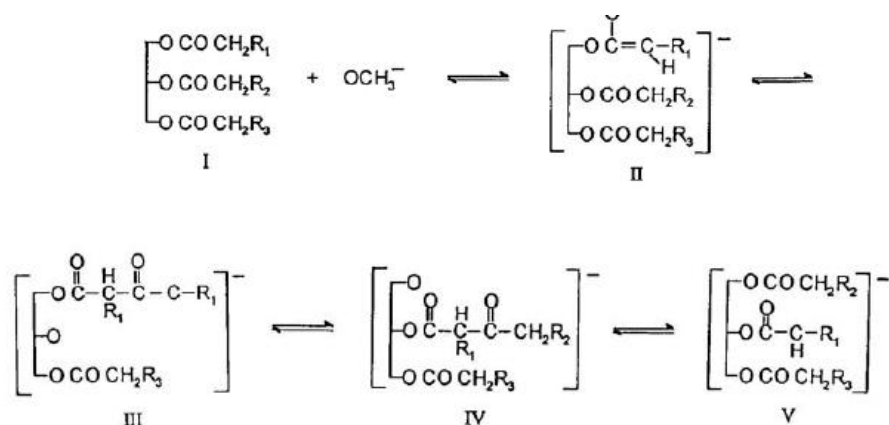
# 食品生物化学

组”(shuffling)，直至形成各种可能的结合形式并最终达到平衡为止。不同种类的甘油酯分子的比例取决于原来脂肪中每种脂肪酸含量，并且可按前面讨论过的 1, 2, 3 无规分布假设计算求得。

## 2. 酯交换反应机理

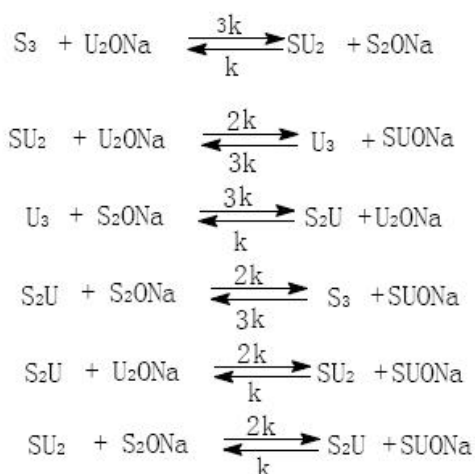
### (1) 形成烯醇化离子

三酰基甘油 I                  烯醇化离子 II                  β-酮酯 III  
β-酮酯 IV                  分子内酯化产物 V



### (2) 羰基加成

烷基化离子在极化的酯酸基上发生加成反应，形成二酯酰甘油盐 (diglycerinate) 中间产物，此中间产物再和另一个甘油酯分子起反应，除去一个脂肪酸分子，形成一个新的三酰基甘油分子；进一步反应再生成一个二酯酰甘油盐。



### (3) 随机酯交换

#### 1. 卵磷脂 Lecithin



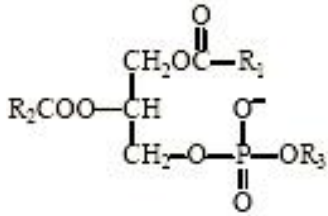
# 食品生物化学

甘油磷脂(glycerol phospholipids)

非甘油磷脂

卵磷脂属甘油磷脂

非甘油磷脂



$R_3 = -H$  为磷脂酸(phosphatidic acid, PA)

$R_3 = -CH_2CH_2N^+(CH_3)_3$  为磷脂酰胆碱

(phosphatidylcholine, PC)

$R_3 = -CH_2CH_2NH_2$  为磷脂酰乙醇胺

(phosphatidylethanolamine, PE)

磷脂作用：构成生物膜的成分；参与脂肪的代谢；具有健脑、增强记忆力的作用；作乳化剂；作抗氧化剂。

## 2. 胆固醇 Cholesterol

以环戊烷多氢菲为骨架的物质，称为类固醇 (Steroids)

植物固醇：

麦角固醇

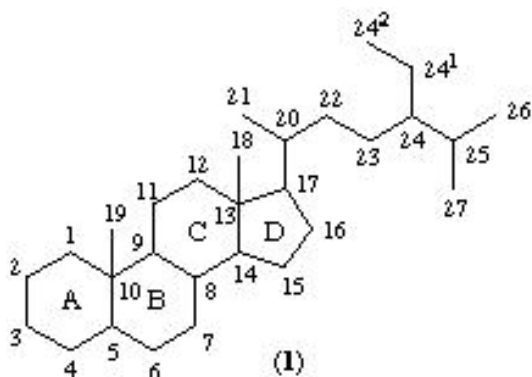
豆固醇

谷固醇

动物固醇：

胆固醇

胆固醇碳的排布



胆固醇作用：细胞膜的组成成分之一，是合成性激素和肾上腺素的原料；可在胆道中沉积为胆结石，在血管壁上沉积引起动脉硬化；胆固醇在食品加工中几乎不被破坏；高血清胆固醇是引起心血管疾病的危险因素。



# 食品生物化学

表 4-9 一些食品中的胆固醇含量

食品	小牛脑	蛋黄	猪肾	猪肝
含量 (mg/100g)	2000	1010	410	340
食品	黄油	猪肉 (瘦)	牛肉 (瘦)	鱼 (比目鱼)
含量 (mg/100g)	240	70	60	50

### 3. 脂肪替代物 (简介)

#### (1) 脂肪替代品

以脂质和合成脂肪酸酯为基质

#### (2) 脂肪模拟品

以蛋白质和碳水化合物为基质

## 食品中脂肪含量的测定

1. 索氏提取法测定粗脂肪
2. 酸性乙醚提取法
3. 碱性乙醚提取法
4. 氯仿-甲醇提取法
5. 巴布科克法和盖勃法

## 小结

1. 概念: 脂质、脂肪、脂肪酸、必需脂肪酸、同质多晶、调温、SFI、酸价、碘值。
2. 脂肪的亚晶胞最常见的堆积方式: 六方( $\alpha$ 型)、正交( $\beta'$ 型)、三斜( $\beta$ 型), 稳定性依次递增。
3. 易形成塑性油脂的条件: SFI 适当, 脂肪的晶型为 $\beta'$ 型, 熔化温度范围宽则脂肪的塑性越大。
4. 塑性油脂具有涂抹性、可塑性、起酥作用、使面团体积增加。
5. 影响油脂稠度的因素: 脂肪中固体脂比例、结晶粒度及晶种数量、液体的粘度、处理温度、机械作用。
6. 乳状液类型: 水包油型(O/W, 水为连续相)、油包水型(W/O, 油为连续相)。
7. 乳状液失去稳定性导致: 分层、絮凝、聚结。
8. 乳化剂的类型: 减小两相间的界面张力、增大分散相之间的静电斥力、增大连续相的粘度或生成有弹性的厚膜、微小的固体粉末的稳定作用、形成液晶相。
9. 食品中常见的乳化剂: 甘油酯及其衍生物、蔗糖脂肪酸酯、山梨醇酐脂肪酸酯及其衍生物、丙二醇脂肪酸酯、磷脂。
10. 油脂氧化的初级产物是 ROOH, 生成 ROOH 途径有自动氧化、光敏氧化、酶促氧化。
11. 自动氧化历程中 ROOH 的形成: 先在不饱和脂肪酸双键的 $\alpha$ -C 处引发自由基, 自由基共振稳定, 双键可位移。参与反应的是  $^3O_2$ ,
12. 光敏氧化历程中 ROOH 的形成: Sen 诱导出  $^1O_2$ ,  $^1O_2$  进攻双键上的任一碳原子, 形成 ROOH, 双键位移。生成的 ROOH 品种数为:  $2 \times \text{双键数}$ ;  $V_{\text{光敏氧化}} \approx 1500 V_{\text{自动氧化}}$
13. 影响脂肪氧化的因素: 反应物的结构、温度、Aw、食物的表面积、光照、催化剂、抗氧



## 食品生物化学

化剂。

14.抗氧化剂的类型：自由基清除剂、1O<sub>2</sub> 淬灭剂、金属螯合剂、氧清除剂、ROOH 分解剂、酶抑制剂、酶抗氧化剂、紫外线吸收剂。

15.抗氧化与促氧化：有些抗氧化剂用量与抗氧化性能并不完全是正相关关系，有时用量不当，反而起到促氧化作用。

16.油脂经长时间加热，粘度↑，碘值↓，酸价↑，发烟点↓，泡沫量↑。

17.油炸食品中香气的形成与油脂在高温下的某些反应有关。

18.油脂在高温下过度反应，则是十分不利的。加工中宜控制  $t < 150^{\circ}\text{C}$ 。

19.油脂氢化的优点：稳定性↑、颜色变浅、风味改变、便于运输和贮存、制造起酥油和人造奶油等。

20.油脂氢化的不足：多不饱和脂肪酸含量↓、脂溶性维生素被破坏、双键的位移并产生反式异构体。

2.卵磷脂的作用：构成生物膜的成分、参与脂肪的代谢、具有健脑、增强记忆力的作用、作乳化剂、作抗氧化剂。

22.胆固醇：细胞膜的组成成分之一，是合成性激素和肾上腺素的原料；可在胆道中沉积为胆结石，在血管壁上沉积引起动脉硬化；胆固醇在食品加工中几乎不被破坏；高血清胆固醇是引起心血管疾病的危险因素。

23.常见的粗脂肪的测定方法：索氏提取法、酸性乙醚提取法、碱性乙醚提取法、氯仿-甲醇提取法、巴布科克法和盖勃法。