



油脂食品的劣化 及其防止

商业部科技情报研究所



油脂食品的劣化 及其防止

商业部科技情报研究所

前 言

本书译自日文《油脂食品的劣化及其防止》1979年版。作者太田静行，日本北里大学水产学部水产利用学教授、农学博士。

本书共12章，系统地介绍了油脂食品（油脂及含油脂食品）的劣化现象，油脂的自动氧化、油脂的水解、高温加热油的劣化、油脂氧化生成物的毒性、储藏中的气味变化、油脂劣化程度的测定、油脂食品的包装、影响油脂劣化的各种因素及其防止方法等。对油脂食品的生产人员、科研人员及有关院校师生均有一定的参考价值。

本书在选定和翻译过程中曾得到商业部粮油工业局王瑞元局长、谢阶平工程师和商业部科学研究院刘兴信工程师的热情支持，并蒙谢阶平工程师和商业部谷化所应册红同志作了技术校订，在此一并表示谢意。

由于我们专业水平有限，译误之处诚请指正。

丁 纯 孝
周 奇 文

1985年2月

目 录

第一章 油脂及油脂食品的劣化现象	(1)
1·1 室温下油脂的劣化现象	(2)
1·1·1 油脂气味的劣化与毒性的产生	(2)
1·1·2 着色	(3)
1·2 高温加热时的油脂劣化现象	(4)
第二章 油脂的自动氧化	(5)
2·1 油脂的自动氧化反应	(5)
2·1·1 自动氧化中的连锁反应机理	(5)
2·1·2 氢过氧化物的生成	(6)
2·1·3 立体构象问题	(9)
2·1·4 氢过氧化物以外的过氧化物	(10)
2·2 油脂自动氧化的二次生成物	(12)
2·3 自动氧化的初期反应的动态考察	(13)
2·3·1 支配全反应速度的主要因素	(13)
2·3·2 氢过氧化物的分解	(14)
2·4 油脂以外的脂质的劣化	(15)
2·4·1 复合脂质	(15)
2·4·2 不皂化物	(17)
第三章 油脂保存中出现的气味	(23)
3·1 酸败与回味的区别	(23)
3·2 回味臭	(24)
3·2·1 回味臭的特征	(24)
3·2·2 大豆油的回味臭成分	(24)
3·2·3 回味臭的原因物质	(26)
3·2·4 氢化植物油的回味臭	(28)
3·2·5 极度氢化油的劣化臭	(29)
3·3 酸败臭	(30)
3·4 紫外线臭	(33)
3·5 各种臭气成分的产生机理	(34)
3·5·1 自动氧化的机理	(34)

3.5.2	各种醛的产生	(34)
3.5.3	羰基化合物的分解	(36)
3.5.4	癸炔-1的产生机理	(38)
3.5.5	2-戊基呋喃的生成	(38)
3.5.6	芳香族化合物的生成	(39)
3.5.7	酸性化合物的生成	(40)
3.5.8	1-辛烯醇-3的产生	(40)
3.6	各类醛的气味的特征	(41)
3.7	自动氧化以外的机理引起的油脂气味劣化	(42)
3.7.1	水解产生的气味	(42)
3.7.2	酮的酸败及内酯的生成	(43)

第四章 影响食品中油脂劣化的诸因素 (48)

4.1	使用的油脂	(49)
4.1.1	油脂的种类与脂肪酸组成	(49)
4.1.2	抗氧化剂与增效剂	(52)
4.1.3	促氧化剂	(52)
4.1.4	煎炸油的劣化程度	(52)
4.2	食品素材	(54)
4.2.1	淀粉及其它	(56)
4.2.2	蛋白质	(56)
4.2.3	水分	(57)
4.2.4	共存物质	(59)
4.3	食品的物理性质	(69)
4.3.1	原料的状态	(69)
4.3.2	干燥处理等原料预处理法	(70)
4.3.3	被复的效果	(70)
4.4	保存条件的影响	(70)
4.4.1	温度的影响	(70)
4.4.2	光线的影响	(71)
4.4.3	氧气浓度的影响	(73)

第五章 抗氧化剂与促氧化剂 (78)

5.1	抗氧化剂	(78)
5.1.1	抗氧化剂的种类及其机能	(79)
5.1.2	抗氧化剂的作用机理	(79)
5.1.3	食品中允许使用的抗氧化剂	(81)
5.1.4	天然抗氧化剂	(82)
5.1.5	类黑精	(88)

5.1.6 香辛料	(89)
5.2 增效剂	(95)
5.2.1 增效剂的种类与机能	(95)
5.2.2 实用增效剂	(96)
5.3 促氧化剂	(97)
5.3.1 金属	(97)
5.3.2 羟基血红素化合物与脂肪氧化酶	(100)

第六章 包装材料 (110)

6.1 与包装有关的油脂物理性	(110)
6.1.1 油脂的膨胀系数	(110)
6.1.2 气体对油脂的溶解度	(111)
6.2 油脂类食品包装时包装材料的各种问题	(112)
6.2.1 包装材料的各种性质	(112)
6.2.2 包装材料的性质与油脂劣化的关系	(116)
6.2.3 包装内的氧量	(122)
6.3 油脂类食品的包装材料选择	(123)
6.3.1 容器的大小与内容量	(123)
6.3.2 包装材料的性质与油脂的贮藏性	(123)
6.3.3 用于各种食品的包装材料实例	(124)
6.4 油脂类制品的贮藏与容器	(125)
6.4.1 紧密包装	(125)
6.4.2 含气包装	(128)

第七章 油脂的水解 (132)

7.1 在接近室温条件下的油脂水解	(132)
7.1.1 各种食品中的油脂水解	(132)
7.1.2 影响水解速度的各种因素	(140)
7.1.3 油脂的构成脂肪酸组分与游离脂肪酸组分的差别	(140)
7.1.4 水解产生的臭味	(141)
7.1.5 脂肪酸的气味	(143)
7.1.6 油脂的水解与油脂的劣化	(143)
7.2 磷脂的水解	(143)
7.2.1 参与磷脂水解的酶	(143)
7.2.2 各种类脂物的水解难易程度	(144)
7.2.3 影响水解的各种因素	(145)
7.3 高温条件下发生的油脂水解	(148)
7.3.1 加热油中生成的酸性物质	(149)
7.3.2 影响煎炸油水解的因素	(150)

7.3.3 各种油脂对水解的特性.....	(153)
7.3.4 防止煎炸油水解的方法.....	(155)

第八章 油脂劣化程度的测定方法 (160)

8.1 油脂氧化程度的测定方法	(160)
8.1.1 过氧化值.....	(160)
8.1.2 羰基值.....	(161)
8.1.3 TBA法.....	(166)
8.1.4 其它各种方法.....	(167)
8.1.5 特定化合物的定量.....	(168)
8.1.6 油脂劣化程度的简易测定方法.....	(169)
8.1.7 官能试验法.....	(169)
8.1.8 以氧为指标的方法.....	(170)
8.2 油脂的分离方法.....	(171)
8.3 油脂的稳定性试验方法	(171)
8.3.1 AOM	(171)
8.3.2 耐热试验.....	(173)
8.3.3 光线照射法.....	(173)
8.3.4 重量法.....	(174)
8.3.5 ASTM氧弹法.....	(174)
8.3.6 DSC法.....	(174)

第九章 高温加热油的劣化 (176)

9.1 煎炸油的劣化现象	(176)
9.1.1 起泡性的变化.....	(176)
9.1.2 煎炸油着色.....	(181)
9.1.3 煎炸油的发烟与发臭.....	(181)
9.1.4 煎炸制品贮藏稳定性的下降.....	(184)
9.1.5 伴随煎炸油劣化产生的实用上的各种现象.....	(185)
9.2 炸锅中的煎炸油变质机理	(185)
9.2.1 热氧化.....	(186)
9.2.2 聚合.....	(186)
9.2.3 分解.....	(187)
9.2.4 水解.....	(190)
9.3 影响煎炸油劣化的各种因素	(191)
9.3.1 煎炸油的种类、商标等.....	(191)
9.3.2 加热方法.....	(194)
9.3.3 从被炸物中洗提出的成分.....	(196)
9.4 煎炸油的稳定性试验法	(199)

9.4.1	煎炸稳定性试验法	(199)
9.4.2	起泡试验法	(200)
9.5	防止煎炸油劣化的方法	(201)
9.5.1	遮断煎炸油表面的空气	(201)
9.5.2	煎炸条件的选择	(202)
9.6	煎炸食品的贮藏性	(204)
9.6.1	煎炸食品的贮藏性与煎炸油的劣化程度	(204)
9.6.2	使用劣化油的煎炸食品贮藏性差的原因	(205)
9.7	煎炸油的使用限度	(209)
9.7.1	关于煎炸油使用限度的各种观点	(209)
9.7.2	拟定煎炸油使用限度的难度	(211)
9.8	煎炸油的再生法	(212)
9.8.1	持续性起泡的改进方法	(212)
9.8.2	游离脂肪酸等的去除方法	(213)
9.8.3	废油等的用途	(213)

第十章 薄膜状油脂的劣化 (217)

10.1	炒菜	(217)
10.1.1	煎炒食品用油	(218)
10.1.2	煎炒食品时原材料的温度变化	(219)
10.2	薄膜状态下的油脂变化	(220)
10.2.1	煎炒食品用油的各种变化	(220)
10.2.2	影响薄膜状态油脂劣化的各种因素	(221)
10.2.3	薄膜状态油脂劣化的实质	(229)

第十一章 油脂氧化生成物的毒性 (231)

11.1	酸败油脂的毒性	(231)
11.1.1	酸败的油脂的毒性	(231)
11.1.2	由方便面中油引起的中毒	(233)
11.1.3	过氧化氢链烯醛	(233)
11.1.4	酮脂肪酸	(237)
11.1.5	亚油酸甲酯氧化生成物的毒性	(238)
11.1.6	含劣化油食品中的有毒成分量	(238)
11.2	高温加热油的毒性	(239)
11.2.1	煎炸条件下的加热劣化油毒性成分	(240)
11.2.2	环状化合物	(241)
11.2.3	低分子分解生成物	(243)

第十二章 防止油脂劣化的方法对策 (246)

12·1 使用油脂的选择.....	(246)
12·1·1 脂肪酸组分的考虑	(246)
12·1·2 有效地使用抗氧化剂	(247)
12·2 氧的问题.....	(247)
12·2·1 包装内的氧量	(247)
12·2·2 包装材料的透氧性	(248)
12·2·3 从包装内除掉氧的方法	(248)
12·2·4 惰性气体充填包装的现状	(248)
12·3 适当的保管条件.....	(252)
12·4 油脂食品的劣化与流通机构.....	(253)
12·5 油脂食品的法规.....	(253)
12·5·1 油脂类食品法规的制定经过	(253)
12·5·2 关于油脂食品的法规标准	(254)
12·5·3 这个标准在实施上的问题	(254)

第一章 油脂及油脂食品的劣化现象

食用油脂是煎炸油和色拉油等食用油脂的总称。食用油脂还可以进一步加工成人造奶油、起酥油和粉状油脂。奶油是从牛奶中分离出脂肪后加工而成的。这些油脂制品称作油脂的二次加工品。1)

这些食用油脂可用来煎炸、烹炒食品或作为蛋黄酱等调味汁的原料，还可与小麦粉混合加工糕点和面包。此外，还可用来加工油渍食品，鱼肉香肠、火腿等食品，食用油脂的应用范围极其广泛。

鱼肉、畜肉或其加工品在冷藏、冷冻过程中，程度不同地含有油脂。油脂以各种状态存在于这些食品或食品原料中，例如，在蛋黄酱等乳化食品中，油脂呈水包油滴型的乳状分散液，而在炸马铃薯片和油炸煎饼等油炸食品中，油脂主要以食品表面吸收和吸附的形式存在。另外在鱼肉和畜肉中，脂质的的一部分不是以游离状态存在于细胞中，而是以与蛋白质结合的脂蛋白的形式存在于生体膜中。

食用油脂或含有油脂的食品，从生产到消费需要一定时间，有时需要长期贮存。在贮存期间，油脂或油脂食品进行以氧化为主体的各种反应，在外观、实用和营养上发生各种变化。这些变化几乎都朝着坏的方面发展。因此这些现象被称作油脂的劣化(deterioration 2)-15)。

油脂的劣化形式和程度因温度不同存在很大差异。具体说来，油炸食品需要160—180℃的温度，有时需要进行250℃的高温处理，油脂在如此高温中长时间油炸食品，而煎炸油和油炸食品一般都要在室温条件下保存。在这种情况下就不能单纯认为室温中的油脂劣化速度快，而必须考虑到高温处理对油脂劣化的影响。

考察油脂及油脂食品的劣化及防止措施时，应将高温中的食品和室温中的食品分开考虑。

表1.1 整理了油脂在室温和高温中的劣化现象，同时归纳了劣化反应的机理、影响劣化的各种因素，劣化的防止方法等。

表1.1 油脂的劣化现象

温度	现象	机理	影响劣化诸因素	劣化防止方法	实际问题	劣化程度的测定
室温	气味的劣化 (回味的酸败) 色泽变化 出现毒性	氧化 自动氧化 其它氧化 加水分解	使用油脂种类 (脂肪酸组成等) 微量成分 劣化的程度 水分(水分活性) 构成食品的原料 添加物 pH值	高稳定性油脂的利用 隔绝氧气	酸败程度的测定方法 POV的规定	表8.1

续表1.1

温度	现象	机理	影响劣化诸因素		劣化防止方法	实际问题	劣化程度的测定
室温			保存条件	油的存在状态 温度 光 有无氧气 (包括材料 氮气置换 其它酶、微生物的作用	考虑保存条件 (缩短保存期)		
高温	起 泡 着 色 发 烟 制品品质劣化, 出现毒性	热氧化, 热聚合, 热分解, 加水分解, 混入其它成分。	油脂 油炸条件 食品的性质	脂肪酸组成 油的使用情况 微量成分 { 氧化促进物质 氧化抑制物质 温度 表面积 脂肪的回转率 $\leftrightarrow$ 吸油量 附着水分及产生的水分 溶出成分及微细粒子	使用高稳定性油脂; 利用氧化抑制物质 扩大回转率 防止热氧化 防止加水分解 去除杂质 防止导热面过热	油炸品装置的配备 煎炸油的使用界限 { 食品品质 营养 废油的处理 (再生法 除去法	粘度 折射率 色度 1 V AV 氧化酸 共扼酸

1.1 室温下油脂的劣化现象

食用油脂和油脂类食品长时间保存会产生各种气味,降低商品价值,而且还会产生毒性。

1.1.1 油脂气味的劣化与毒性的产生

油脂或高油食品最初即使没有臭味,可是长时间储存便会产生各种气味,使商品价值降低。油脂在贮存过程中产生的气味被称作酸败臭 (rancid flavor) 和回味臭 (flavor rever-Sion)。油脂在最初氧化所产生的气味叫回味臭,油脂氧化进入一定的状态所产生的气味叫酸败臭。9), 10)

装在塑料容器中的煎炸油等还会产生青草臭和鱼腥臭。煎炸鱼虾后的油如果用作色拉调味汁会产生令人厌恶的气味,这种气味就是回味臭,大豆油经常出现回味臭现象;这类油脂稍有氧化便会产生回味臭。

不饱和的油脂容易产生酸败臭,而且气味强烈。由于不饱和脂肪酸带有双键,因而不饱和脂肪酸比饱和脂肪酸易于氧化,尤其是带2个以上双键的不饱和酸比带1个双键的不饱和酸的氧化速度快。特别是鱼油中的五烯酸和六烯酸等高不饱和脂肪酸的氧化速度极快。不饱和脂肪酸氧化时会产生过氧化物。过氧化物有各种类型,一般的油脂产生的大部分是氢过氧化物。

油脂存放时间太长会使营养劣变,劣变程度严重便会产生毒性。毒性的主体是各种过氧化物。

不饱和脂肪酸的氧化形式称作自动氧化¹²⁾。不饱和脂肪酸开始氧化后,便发生连锁反应,连续产生氢过氧化物。过氧化物没有气味,可是过氧化物不很稳定,因此产生过氧化物后,

一部分便开始分解。过氧化物分解后便会产生令人不快的气味。这种气味的成分极为复杂，其主要成分是醛类。油脂氧化后不仅气味变劣，口味也变坏，这种口味劣化也与醛类有关。

过氧化物不仅能分解，还能聚合生成大分子物质（见图 2.2），从数量上看，聚合部分多于分解部分。油脂氧化聚合后会形成象树脂一样的硬膜。涂布后的油漆能够形成硬的涂膜，正是利用了油脂聚合这一性质。

奶油或椰子油制品等固体脂，放置时间久了会产生肥皂一样的气味，这种气味不是由于油脂氧化产生的，而与加水分解有关。

油脂的氧化程度不但与油脂本身的不饱和程度有关，还与油脂存放的环境有关。例如温度不同，油脂氧化的程度也不同，高温条件下的氧化速度比低温条件下快。油炸点心在冬季长时间放置没什么问题，可是在夏季高温条件下放置，不注意便会产生强烈的气味。另外，光线也是促进油脂氧化的因素，有时光线的影响比温度的影响还要大。炸马铃薯片等食品放在日光下很快就会产生强烈的气味。

综上所述，食用油脂及油脂类食品由于空气中氧气的作用会氧化、变质，可是瓶装和罐装色拉油，冷库中贮藏的人造奶油和奶油却很少发生气味劣化等问题。而油炸煎饼和油炸马铃薯片等油炸食品却常常产生酸败臭。这是用于油炸食品一般为多孔质，表面积增加，固而与空气接触面积增大。影响油脂食品劣化的诸因素如表 1.1 所示，在油脂食品的贮藏过程中必须充分考虑这些因素。特别是油炸食品，由于煎炸油在高温中长时间加热，使油脂发生各种变化，降低了在常温条件下的保存性，因此在贮存时必须充分注意。

为了防止油脂食品的劣化，必须着眼于影响油脂劣化的各种因素，主要考虑以下 3 点：使用高稳定性油脂，隔绝氧气，选择保存条件。

1.1.2 着色

油脂在室温中的劣化现象，除了气味劣化和产生毒性外，色泽也常常发生变化。大豆油等植物油脱臭后颜色极清淡。保存中色泽逐渐变浓，而后，色泽又变成清淡。鱼肉等食品含高不饱和脂肪酸的油脂，同时也含蛋白质和糖分，因此这类食品在气味劣化的同时，色泽也变深。

食用油脂的精炼一般包括脱胶、脱酸、脱色、脱臭等工序，油脂的色泽在精炼过程中逐渐变浅，最终制品的色泽一般为淡黄或金黄色。油脂的色泽是判断油脂精炼度和油脂品质的重要标志。

脱臭后的精炼油的色泽很淡，而后逐渐着色。着色的速度因保存条件不同而异，达到最高色度少则数小时，长则半年左右时间。这种着色现象被称作“返色”。

油脂达到最高着色度以后，色泽又变淡，可是风味开始劣变。空气、温度和光线影响油脂的返色。例如存在空气（氧）的情况下，很快出现返色现象。另外，保存温度较高时，也很快出现返色现象。可是无论在什么温度条件下，最高着色度大体上是相同的。另外，油中的微量金属，例如铁、铜等能促进油脂返色。

返色现象的本质是由于生育酚氧化后生成色满-5,6-醌类色素（生育酚醌）。可是单凭生育酚醌还不能解释清楚返色现象。

返色的最高值与油脂浸出前的大豆的水分含量有关，从含水量大的大豆中制取的油脂，返色快。

目前主要是通过大豆进行返色研究，可是返色现象不仅限于大豆油，其它油脂也都存在

返色现象。

在油脂精炼技术不完备时，油脂的返色现象是衡量油脂是否合格的标准之一，今天油脂精炼技术日臻完备，返色在实用上已不成其重大的问题。

1.2 高温加热时的油脂劣化现象

通常油炸食品的适宜温度为160—180℃，可是在炸马铃薯片和油炸方便面时，是在130—140℃的低温中进行，而油炸煎饼是在260—270℃的极高温中进行，因而实际油炸温度为130—270℃。油脂在如此高温中长时间加热，引起以氧化为主的各种反应，使油脂在外观上和实用上发生各种变化。这种变化也包括营养上的问题。

煎炸油的劣化在实用上最引人注目的是油脂的起泡性。此外还引起油脂发烟、着色和保存稳定性降低等问题。煎炸油劣化后营养价值降低，氧化程度严重会生成氧化聚合油，出现毒性。

这些现象是通过煎炸油的热氧化、热聚合、热分解和水解产生的。此外煎炸油的起泡性还要考虑油脂中的磷脂因素。

油脂的劣化现象与许多因素有关，在某种场合油脂变化快，而在另外的场合又能抑制油脂的劣化。防止油脂劣化有各种方法，这些方法都是针对影响油脂劣化的各种因素研究出来的。

使用什么样的油炸设备，煎炸油的使用寿命，不能使用的废油如何处理，这些都是与煎炸油脂劣化有关的实际问题。

文 献

- 1) 太田静行，‘食用油脂’，学建書院（1976）
- 2) 小山吉人，‘食品包装研究の動向，特に油脂食品’，食品工業，13，(16)95(1970)
- 3) 湯本悦二，‘油脂食品の酸化・褐変と包装による防止効果’，第3回食品包装研究資料集，p.1（1969）
- 4) 太田静行，‘食用油脂の安定性’，油化学，18，634（1970）
- 5) 光永新二，島村馬次郎，‘食用油脂の酸化とその評価’，油化学，7，275(1958)
- 6) 梶本五郎，向井克憲，‘食品の加工調理のための油脂の知識（1～3）’，缶詰技術，4，460，516，585（1968）
- 7) 太田静行，‘揚げ物に関する諸問題’，油化学，12，436（1963）
- 8) 原田一郎，菰田太郎，‘食用油の色もどり’，油化学，19，655（1970）
- 9) 太田静行，‘食用油脂の臭’，油化学，17，1（1968）
- 10) 加藤秋男，‘油の臭気成分’，油化学，19，620（1970）
- 11) 八木一文，秋谷年见，‘食品の酸化とその防止’，p.99，光琳書院（1967）
- 12) 宮川高明，‘油脂の自動酸化’，油化学，14，662（1965）
- 13) W. O. Lundberg，‘Autoxidation and Antioxidants’，John Wiley and Sons，Inc.（1961）
- 14) 太田静行，‘揚げ物油の劣化現象’，油化学，14，748（1965）
- 15) 金田尚志ら，‘水産脂質の酸化’，日水誌，36，820（1970）

第二章 油脂的自动氧化

前章已经提到，油脂和油脂食品在长期保存过程中产生各种气味，而且会产生毒性。油脂在贮存过程中产生的气味被称作“回味臭”和“酸败臭”。有关气味问题将在第3章中详述。

油脂的劣化现象从本质上讲是由油脂的自动氧化引起的。

2.1 油脂的自动氧化反应

自动氧化 (autoxidation) 是油脂在分子态氧的作用下，在常温中缓慢发生的氧化反应。在化学反应中，参与反应的物质或其生成物本身在反应中起到催化剂的作用，那么这种反应叫作自动催化反应 (autocatalysis)。随着反应的进行，催化剂的数量发生变化。容易被氧化的有机化合物与氧或空气接触时，开始时吸收氧气不大明显，稍后吸收强烈。这种休眠期被称为诱导期或感应期 (induction period)，这种经过一定时间后氧化速度加快的现象，是促进氧化的催化剂随着时间的增长才能发生作用的结果。自动氧化是自动催化反应的一种具有代表性的反应。

Kummetow认为油脂的自动氧化至少有五种状态 (Phase)。其概要模式如图2.1所示。图2.1的反应简单说来：1) 生成氢过氧化物，2) 氢过氧化物的分解有很大差别。后者不一定与氧化有关，因此有人认为自动氧化只应该限定前者，可是实际上两种反应是相互作用的，同时进行的，因而一般所说的自动氧化包括这两种反应¹⁾⁻⁸⁾。

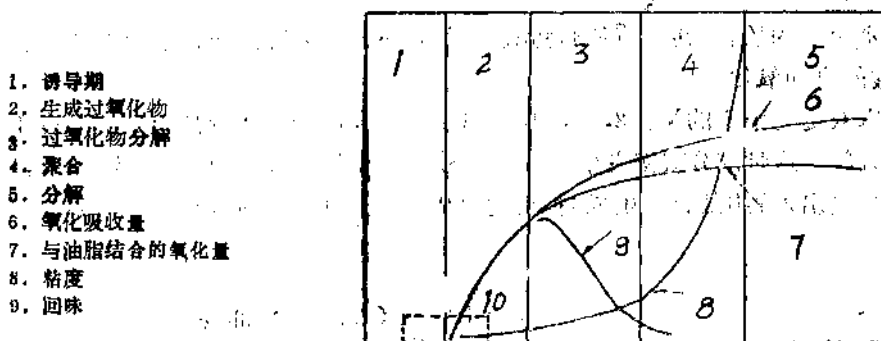


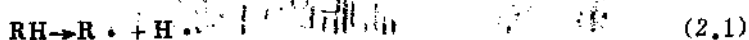
图2.1 油脂自动氧化的概要模式

2.1.1 自动氧化中的连锁机理

油脂的自动氧化是油脂在常温中与空气接触而发生的自然现象。自动氧化呈连锁反应：

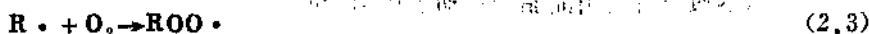
1) 引发 (initiation)

靠近双键的CH₂基中的氢在热、光和金属等刺激下，分离出来形成游离基。而且在氢过氧化物存在时，氢过氧化物中的氢也被分离出来形成游离基，这就是引发。不饱和脂质用RH来表示，则：



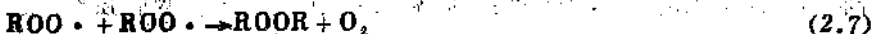
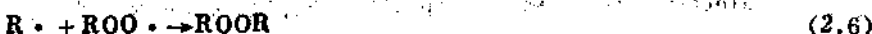
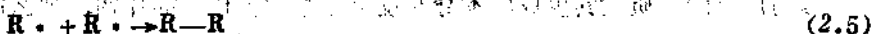
2) 增长 (Propagation)

空气中的氧与游离基结合形成过氧化游离基，这种游离基与从其它脂肪酸中分离出来的氢结合，形成氢过氧化物。另外，分离出氢的脂肪酸分子形成新的基，反复进行同一反应，形成氢过氧化物。通过反复进行连锁反应，使不饱和脂肪酸不断变成氧化物。



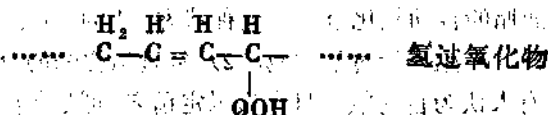
3) 终止 (termination)

氢过氧化物不断累积，原始的不饱和酸减少，原子团之间互相结合生成稳定的非基性化合物，连锁反应停止。其生成物向二次化转移。



2.1.2 氢过氧化物的生成

不饱和油脂自动氧化的结果生成油脂的过氧化物。这种过氧化物几乎都是氢过氧化物。

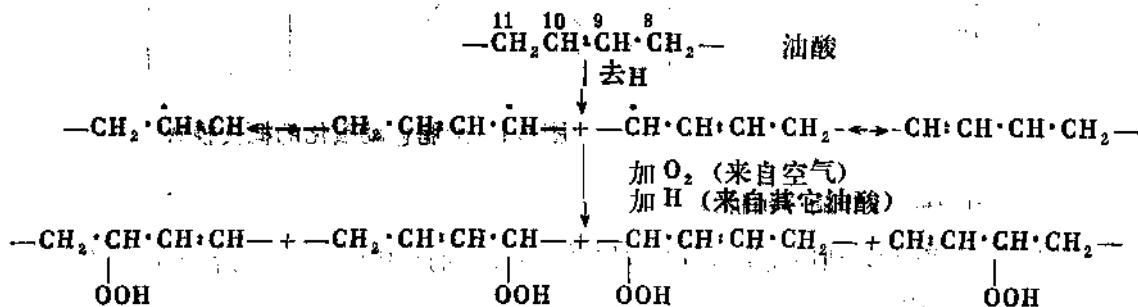


在与双键邻接的碳原子上生成氢过氧化基 (—OOH)。而且在生成氢过氧化基时，油脂的双键不减少。

油脂自动氧化的场合，其基质是脂肪酸的碳链。下面主要介绍不饱和脂肪酸的自动氧化。

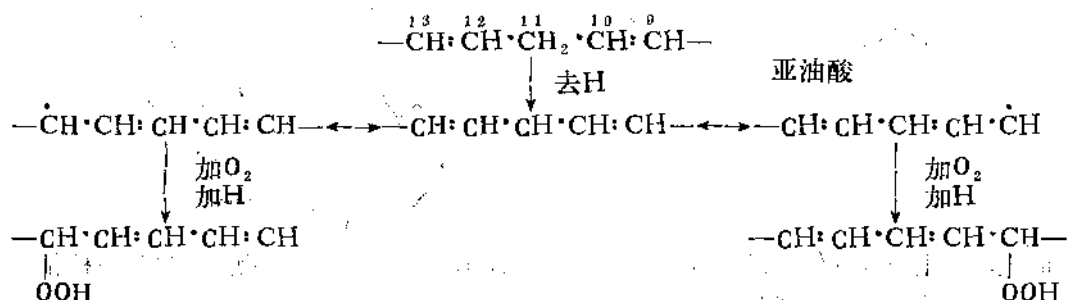
1) 油酸的自动氧化

首先是以双键为中心的No. 8, 9, 10, 11中的碳上的一个H分离出来，形成4种原子团异构体的混合物。这时部分双键发生转移。这种原子团与空气中的氧分子O₂结合，并与其它油酸分子中分离出来的H结合，生成4种氢过氧化物。这4种氢过氧化物基本等量，均为反式型。



2) 亚油酸的自动氧化

亚油酸的氧化速度比油酸快12—20倍。亚油酸氧化时，由于No11的亚甲基（-CH₂）夹在双键之间，因此容易进行氧化反应。亚油酸的自动氧化首先是No11的CH₂的H分离出来，与O₂、H结合，生成2种氢过氧化物混合物。这些混合物为共轭二烯酸，在常温氧化时呈反-反式型。

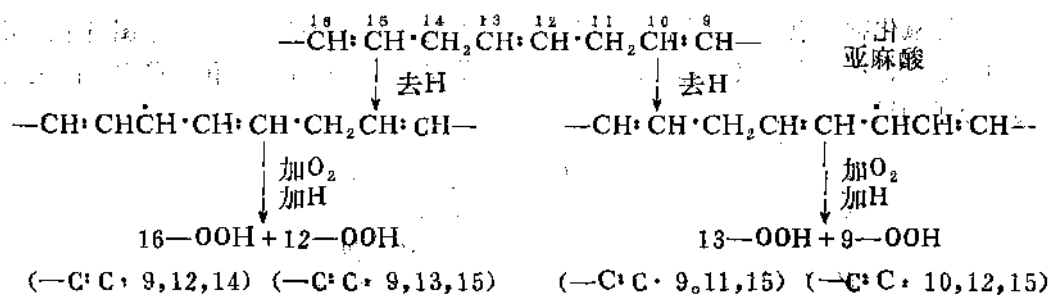


3) 亚麻酸的自动氧化

亚麻酸的氧化速度比亚油酸的氧化速度还要快。亚麻酸的亚甲基夹在两个双键之间，处于No11与No14的位置上，因此从亚甲基上脱离出来的H较多。亚麻酸氧化时，No11与No14的亚甲基中的H脱离出来，生成一次生成物：4种三烯氢过氧化物。

亚麻酸氧化时，在生成氢过氧化物的同时，迅速发生二次反应，因此要想正确地分离一次生成物是极困难的。但是可以确认4种三烯氢过氧化物在理论上是等量生成的。

亚麻酸的氢过氧化物比油酸和亚油酸的氢过氧化物容易分解（这也正是难分离的原因），其原因之一是其结构中存在活性亚甲基。活性亚甲基上的氢脱离出来后，生成带共轭三烯构造的二氢过氧化物，二氢过氧化物的反应活性极大。因此，亚麻酸生成一氢过氧化物的量很少。



4) 高不饱和酸

对于花生四烯酸和廿二碳六烯酸等高不饱和脂肪酸的自动氧化，目前尚不能确认其中间产物，然而可以认为其氧化过程与亚油酸和亚麻酸的氧化过程相似。

在高不饱和脂肪酸的氧化过程中，其初期氧化生成物是带共轭双键的氢过氧化物，通过硫代巴比土酸的显色反应分析，三烯以上的高不饱和酸氧化生成5节环的过氧化物。

