

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2025.80636

油茶籽油熔融层结晶分提工艺 及产物脂质特性研究

刘兆凡¹ 刘佳保¹ 李 航¹ 黄宗海¹ 何新益¹ 李 云^{2,3}

(1. 天津农学院食品科学与生物工程学院, 天津 300384; 2. 上饶师范学院生命科学学院, 江西 上饶 334000;
3. 贵州布依丽吉油茶实业有限公司, 贵州 黔西南 562400)

摘要: [目的] 针对油茶籽油传统分提工艺存在局限的问题, 开发一种基于结晶动力学理论的熔融层结晶新工艺。[方法] 以油茶籽油原油为原料, 通过激光散射法测定其介稳区宽度与成核诱导期, 结合差示扫描量热法分析其高熔点组分的热特性。在此基础上, 设计熔融层结晶梯度降温分提工艺, 并对比分析结晶前后油茶籽油的脂肪酸组成、脂质组成、等温热特性及结晶动力学特征。[结果] 油茶籽油介稳区宽度随着降温速率增大显著扩大, 成核诱导期在 -20°C 为关键成核动力学转折点。DSC 分析显示, 高熔点组分的凝固点为 -17.8°C , 熔点为 -6.8°C 。分提后油茶籽油中饱和脂肪酸显著提升至 26.99%, 并选择性富集脂质链长 L50~L54 及低不饱和度 u2 类脂质; 结晶动力学表明, 油茶籽油的结晶模式由原油的均相成核转变为异相成核。[结论] 介稳区、诱导期等结晶动力学参数可用于指导油茶籽油熔融层结晶分提工艺。

关键词: 油茶籽油; 介稳区; 诱导期; 熔融层结晶; 脂质特性

Fractionation of *Camellia oleifera* seed oil by molten layer crystallization and lipid characteristics of its products

LIU Zhaofan¹ LIU Jiabao¹ LI Hang¹ HUANG Zonghai¹ HE Xinyi¹ LI Yun^{2,3}

(1. Department of Food Science and Biotechnology, Tianjin Agriculture University, Tianjin 300384, China;
2. College of Life Science, Shangrao Normal University, Shangrao, Jiangxi 334000, China;
3. Guizhou Buyiliji Oil Tea Industry Co., Ltd., Qianxinan Prefecture, Guizhou 562400, China)

Abstract: [Objective] To address the limitations of the traditional fractionation process of *Camellia oleifera* seed oil, a novel molten layer crystallization process based on crystallization kinetics theory is developed. [Methods] Using crude *C. oleifera* seed oil as the raw material, the metastable zone width and nucleation induction period are investigated by laser scattering technology, while the thermal properties of its high-melting-point constituents are characterized by differential scanning calorimetry (DSC). Based on these findings, a gradient cooling and fractionation process for molten layer crystallization is designed. Subsequently, a comparative analysis is conducted to evaluate the fatty acid profile, lipid composition, isothermal thermal properties, and crystallization kinetics of *C. oleifera* seed oil before and after fractionation. [Results] The metastable zone width of *C. oleifera* seed oil significantly expands with increasing cooling rate, and the nucleation induction period at -20°C represents the critical transition point for the nucleation kinetics. DSC analysis reveals that the high-melting-point constituents possess a solidification point of -17.8°C and a melting point of -6.8°C . Following fractionation, the saturated fatty acid content in *C. oleifera* seed oil increased markedly to 26.99%. Furthermore, lipid chain lengths ranging from L50 to L54 and low-unsaturation class u2 lipids are selectively enriched. Crystallization kinetics analysis indicates a shift in the primary crystallization

基金项目: 贵州省科技计划项目(编号: 黔科合支撑[2023]一般 483); 天津市科技计划项目(编号: 23YDTPJC00950)

通信作者: 何新益(1974—), 男, 天津农学院教授, 博士。E-mail: hedevid@163.com

李云(1973—), 女, 上饶师范学院高级工程师, 硕士。E-mail: liyun@zkyjk. Com

收稿日期: 2025-08-22 改回日期: 2025-12-03

引用格式: 刘兆凡, 刘佳保, 李航, 等. 油茶籽油熔融层结晶分提工艺及产物脂质特性研究[J]. 食品与机械, 2026, 42(1): 10-20.

Citation: LIU Zhaofan, LIU Jiabao, LI Hang, et al. Fractionation of *Camellia oleifera* seed oil by molten layer crystallization and lipid characteristics of its products[J]. Food & Machinery, 2026, 42(1): 10-20.

mechanism from homogeneous nucleation in the *C. oleifera* seed oil to heterogeneous nucleation. [Conclusion] Crystallization kinetic parameters, such as metastable zone and induction period, can effectively guide the crystallization and fractionation process of the molten layer in *C. oleifera* seed oil production.

Keywords: *Camellia oleifera* seed oil; metastable zone; induction period; molten layer crystallization; lipid characteristics

油茶籽油(*Camellia oleifera* oil)作为中国南方特色木本油料,含有80%以上的不饱和脂肪酸,其脂肪酸组成与橄榄油相似,被誉为“东方橄榄油”^[1],在降低心血管疾病风险、改善代谢综合征等方面具有显著健康价值^[2-3]。此外,其富含油酸、维生素E及角鲨烯等活性成分,具有抗氧化、免疫调节等功效^[4-5]。然而,油茶籽油复杂的甘油三酯组成导致其在低温贮存过程中高熔点组分易析出晶体,形成浑浊或沉淀,严重影响其感官品质与加工适性^[6]。为解决此问题,工业上常用冬化(传统干法分提)技术,但该技术在处理高不饱和和油脂时存在明显的局限:由于油脂体系黏度高、成核介稳区宽,导致结晶过程可控性差,同时易形成细小、蓬松的晶体,导致过滤等固液分离不彻底^[7]。

熔融层结晶(melt layered crystallization, MLC)技术基于组分熔点差异,利用冷却表面与熔体平衡温度的温差驱动晶体生长,从而实现固液分离^[8]。与传统冬化技术相比,MLC具有高效、节能以及层结晶不需要过滤操作、干燥剂和溶剂去除等优势。该技术的工艺基础在于对结晶动力学的精准控制,其参数包括介稳区宽度、成核诱导期以及热特性。目前,基于动力学参数的MLC分提技术已被应用于棕榈油以及牛油等动植物油脂加工领域中。刘天阔^[9]研究发现,熔融层结晶技术在棕榈油分提中表现更优,并系统探讨了其相平衡与介稳区性质。Liu等^[10]将熔融层结晶技术应用于牛油分提中,并利用差示扫描量热法(DSC)分析了牛油多组分体系的结晶与熔融特性。但有关MLC技术在油茶籽油分提中的研究尚未见报道。

油茶籽油的主要营养组分是由脂肪酸甘油三酯组成,在油茶籽油中发挥着重要的作用,对其品质和稳定性具有显著影响^[11]。此外,油茶籽油中还含有磷脂、固醇与生育酚等微量脂质,共同构成了油脂的复杂脂质体系,并影响其氧化稳定性和结晶行为。Yang等^[12]研究表明,微量脂质(甘油二酯、磷脂等)可作为结晶调节剂,显著改变主体甘油三酯的结晶动力学与晶体网络结构。目前,主要通过气相色谱法(GC)、超高效液相色谱—串联质谱(UPLC-MS/MS)、DSC等技术表征油脂的脂质特性^[13]。

研究拟将MLC技术应用于油茶籽油的分提,并融合介稳区、诱导期与DSC热分析进行分提工艺设计,以克服传统冬化依赖经验、可控性差的局限。利用GC、UPLC-MS/MS及Avrami结晶动力学模型,评价分提前后油脂的脂肪酸组成、脂质组成及结晶动力学特性,明确MLC分提对油茶籽油脂质特性的调控规律,为油茶籽油的高值

化精准加工提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

油茶籽油原油:贵州布依丽吉油茶实业有限公司;

乙二醇、乙腈、异丙醇、异辛烷、乙醇:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

氢氧化钾、硫酸氢钠:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

甲酸、甲酸铵:色谱纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

37种混合脂肪酸标品、十一碳酸甘油三酯:纯度 $\geq 99\%$,上海安谱实验科技股份有限公司;

脂质标准品:纯度 $\geq 99\%$,美国MCE公司。

1.1.2 主要仪器设备

程序控温低温恒温槽:CK-4005GD型,宁波新芝生物科技股份有限公司;

低温恒温反应浴:DFY-5/40型,天津科诺仪器设备有限公司;

熔融层结晶罐:定制,天津市易普佳科技有限公司;

激光发射仪:1026可调焦型,广州易捷光电科技有限公司;

DSC差示扫描量热仪:DSC 200 F3型,瑞士梅特勒—托利多公司;

分析电子天平:FA2204B型,上海佑科仪器仪表有限公司;

高效液相色谱仪:LC-30A型,岛津(香港)有限公司;

质谱仪:6600型,AB Sciex(香港)有限公司;

气相色谱仪:7890B型,美国安捷伦公司。

1.2 方法

1.2.1 介稳区宽度方法的建立和测定 采用激光散射法检测首批晶核的出现。开启激光发射仪和记录仪,调节激光方向使激光束透过待测定体系,同时被激光接收器接收,信号接收器信号转化为数字显示,当油脂首批晶核出现,穿过油脂体系的激光强度会使接收器读数骤降,此时温度即油脂出现结晶的温度。

将800 g油茶籽毛油注入结晶罐至2/3容积处。将夹套温度升至25℃,熔化预处理并恒温0.5 h;将结晶管温度降至-40℃并保持0.5 h。设置夹套层恒温循环介质初始温度为10, 5, 0, -5, -10℃,同时以0.50, 0.75, 1.00, 1.25,

1.50 °C/min 速率降温,共 25 组试验,通过激光记录仪实时监测结晶过程。根据经典成核理论框架,冷却速率与介稳区宽度的对应关系为

$$\ln \Delta T_{\max} = \frac{1-m}{m} \ln \left(\frac{dc^*}{dT} \right) - \frac{\ln K_N}{m} + \frac{1}{m} \ln \beta, \quad (1)$$

式中:

$\Delta T_{\max}$ ——介稳区宽度,°C;

β ——降温速率,°C/min;

m ——表观成核级数。

通过对相同饱和温度下的数据进行拟合分析,可获得表观成核级数 m 。

1.2.2 诱导期测定 将 800 g 油茶籽毛油注入结晶罐至 2/3 容积处。将夹套温度升至 25 °C,预处理并恒温 0.5 h;将夹套层恒温至 0 °C,设置不同结晶层温度梯度(−5, −10, −15, −20, −25, −30, −35 °C),恒温 0.5 h 后,即将结晶管插入结晶罐中,同步启动计时,通过激光记录仪监测结晶起始时间。从插入结晶管到首批晶核出现的时间间隔为油茶籽油在该条件下的成核诱导期。

1.2.3 DSC 热特性测定 称取 10 mg 油茶籽油毛油样品置于坩埚中,空坩埚作为空白对照,DSC 程序:50 °C 保温 10 min,以 1 °C/min 冷却至 −40 °C,恒温 10 min,以 1 °C/min 升温至 50 °C,得到油茶籽油的热特性曲线。

1.2.4 MLC 分提工艺条件的选择 称取 800 g 油茶籽油毛油,注入熔融层结晶罐至 2/3 容积处,启动如图 1 所示的装置示意图。将夹套层升至 25 °C,保持 0.5 h。将夹套层按 5 °C/min 降至 −5 °C,将结晶管温度降至 0 °C,恒温 2 h。通过分析介稳区宽度、成核诱导期及 DSC 热特性确定较优梯度降温程序。

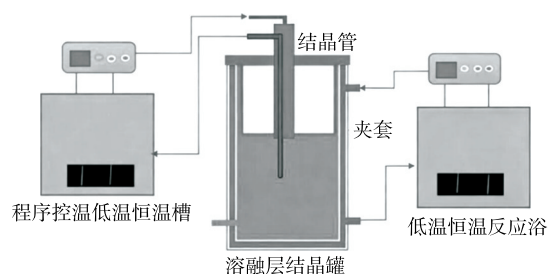


图 1 油茶籽油熔融层结晶分提装置示意图

Figure 1 Molten layer crystallization and fractionation device for *C. oleifera* seed oil

1.2.5 脂质特性测定

(1) 脂肪酸组成:参照 GB 5009.168—2016。

(2) 脂质组成:参照李国龙等^[14]的方法。

1.2.6 等温结晶过程测定 称取 10 mg 样品,50 °C 加热 5 min,以 5 °C/min 冷却至预设温度,并在该温度下结晶。继续保持预设温度,直到热流与时间图中的一致。

1.2.7 结晶动力学模型构建 使用 DSC 测定结晶动力学。称取 10 mg 样品置于坩埚中,50 °C 保温 10 min,以 5 °C/min 分别冷却至 −45, −40, −35, −30, −25, −20 °C,以 5 °C/min 加热至 50 °C。对结晶峰进行相对结晶度分析,使用 Avrami 方程进行拟合,得到晶体生长参数[式(2)和式(3)]。

$$\ln [-\ln (1-f)] = \ln k + n \ln t, \quad (2)$$

$$t_{1/2} = (0.693/k)^{1/n}, \quad (3)$$

式中:

k ——结晶速率常数;

n ——Avrami 常数, min^{-n} ;

$t_{1/2}$ ——半数结晶时间, min。

1.3 数据分析

所有试验均重复 3 次以上。采用 SPSS 17.0 软件进行数据分析及组间比较,使用 Origin 2021 软件进行数据处理,结果以平均值±标准差表示。

2 结果与分析

2.1 油茶籽油介稳区宽度测定与模型构建

由表 1 和图 2 可知,相同外层温度下,介稳区宽度随着降温速率的增大显著增加^[15]。当外层温度升高时,介稳区宽度明显增大,与 Lu 等^[16]观察到的现象一致,进一步证实了介稳区宽度随冷却速率增大而变宽是油脂 MLC 分提中的一个普遍规律。

由表 2 可知,在所有饱和温度下,拟合曲线的决定系数(R^2)均>0.994,表明该模型能够精确地描述油茶籽油介稳区宽度随降温速率的变化规律,模型构建合理。表观成核级数 m 随饱和温度升高呈递减趋势,表明低温条件更有利于成核过程的发生,在低温条件下, m 值较大,说明成核速率对过饱和度的变化更敏感,较小的过饱和度即可触发成核;高温时 m 值降低,成核驱动力需更高过饱和度和补偿界面能的增加^[17]。张文豪等^[18]研究表明,介稳区宽度随着降温速率的增大和搅拌速率的减小而变宽,且表观成核级数 m 大小受温度的影响,与试验结果相似。

与 GB/T 24892—2010 相比,传统熔点测定提供的是热力学平衡态下的单一物性参数,而试验方法能够动态捕捉非平衡结晶过程中的关键参数。

2.2 油茶籽油的结晶成核诱导期

由表 3 和图 3 可知,油茶籽油的诱导期随温度变化呈显著差异,当温度<−20 °C 时,诱导期随温度升高的变化较为平缓;当温度>−20 °C 时,诱导期呈明显增长趋势。因此,确定 −20 °C 为临界温度。低于临界温度,高驱动力确保了快速成核;高于临界温度,驱动力不足,导致诱导期急剧增加^[19]。这可能是温度升高加剧了分子热运动,分子从无序状态转化为稳定晶核所需的时间延长。

表1 油茶籽油介稳区测定数据

Table 1 Measured data for metastable zone of *C. oleifera* seed oil

外层温度/℃	内层温度/℃	降温速率/(℃·min ⁻¹)	出现结晶温度/℃	介稳区宽度/℃
-10	-40	0.50	-30.9	20.9
-10	-40	0.75	-32.2	22.2
-10	-40	1.00	-33.1	23.1
-10	-40	1.25	-33.6	23.6
-10	-40	1.50	-34.5	24.5
-5	-40	0.50	-30.9	25.9
-5	-40	0.75	-32.2	27.2
-5	-40	1.00	-33.2	28.2
-5	-40	1.25	-33.9	28.9
-5	-40	1.50	-34.6	29.6
0	-40	0.50	-30.8	30.8
0	-40	0.75	-32.1	32.1
0	-40	1.00	-33.1	33.1
0	-40	1.25	-33.9	33.9
0	-40	1.50	-34.5	34.5
5	-40	0.50	-30.8	35.8
5	-40	0.75	-32.1	37.1
5	-40	1.00	-33.1	38.1
5	-40	1.25	-33.8	38.8
5	-40	1.50	-34.5	39.5
10	-40	0.50	-30.9	40.9
10	-40	0.75	-32.1	42.1
10	-40	1.00	-33.1	43.1
10	-40	1.25	-33.8	43.8
10	-40	1.50	-34.7	44.7

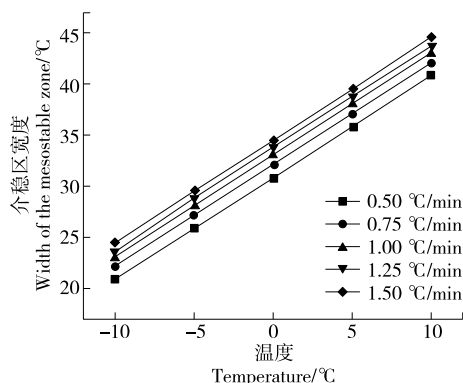


图2 降温速率对油茶籽油介稳区宽度的影响

Figure 2 Effects of cooling rate on metastable zone width of *C. oleifera* seed oil

Miyagawa等^[20]研究发现,多种植物油的诱导期均随温度升高而显著延长,与试验结果相似。

表2 油茶籽油 $\ln \Delta T_{\max}$ 与 $\ln \beta$ 的关系拟合参数值[†]Table 2 Fitting parameters for the relationship between $\ln \Delta T_{\max}$ and $\ln \beta$ of *C. oleifera* seed oil

$T/^\circ\text{C}$	a	b	m	R^2
-10	$0.139\ 8 \pm 0.012^a$	$2.565\ 2 \pm 0.036^e$	$0.389\ 8 \pm 0.005^a$	0.994
-5	$0.121\ 0 \pm 0.003^b$	$2.842\ 7 \pm 0.021^d$	$0.351\ 8 \pm 0.014^b$	0.999
0	$0.104\ 0 \pm 0.008^c$	$3.073\ 7 \pm 0.074^c$	$0.325\ 3 \pm 0.017^c$	0.999
5	$0.098\ 1 \pm 0.043^d$	$3.274\ 7 \pm 0.034^b$	$0.305\ 4 \pm 0.004^d$	0.999
10	$0.079\ 5 \pm 0.006^e$	$3.439\ 1 \pm 0.045^a$	$0.290\ 7 \pm 0.011^e$	0.995

[†] 同列小写字母不同表示各样品间差异显著($P < 0.05$)。

表3 油茶籽油诱导期相关数据[†]Table 3 Induction period of *C. oleifera* seed oil

起始温度/℃	终始温度/℃	诱导时间/min
25	-5	725.3 ± 6.38^a
25	-10	402.6 ± 5.96^b
25	-15	206.7 ± 4.32^c
25	-20	111.9 ± 3.32^d
25	-25	40.5 ± 2.11^e
25	-30	23.6 ± 1.88^f
25	-35	16.4 ± 1.25^f

[†] 同列小写字母不同表示各样品间差异显著($P < 0.05$)。

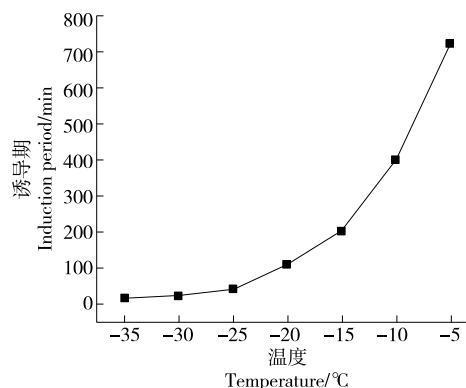


图3 油茶籽油成核诱导期

Figure 3 Nucleation induction period of *C. oleifera* seed oil

2.3 油茶籽油 MLC 分提工艺优化

由图4可知,油相凝固点为 $-33.7\ ^\circ\text{C}$,熔点为 $-14.2\ ^\circ\text{C}$,高熔点固油凝固点为 $-17.8\ ^\circ\text{C}$,熔点为 $-6.8\ ^\circ\text{C}$ 。结合介稳区宽度随冷却速率增大而显著扩宽以及成核诱导期在 $-20\ ^\circ\text{C}$ 出现转折点的动力学特征,确定了以下梯度降温程序:夹套层温度为 $-5\ ^\circ\text{C}$,结晶层降至 $0\ ^\circ\text{C}$ 恒温2 h养晶;结晶管以 $0.5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率降至 $-10\ ^\circ\text{C}$;以 $0.2\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率降至 $-15\ ^\circ\text{C}$;以 $0.1\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率降至 $-17\ ^\circ\text{C}$;以 $0.01\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率降至 $-17.8\ ^\circ\text{C}$;恒温6 h养晶。

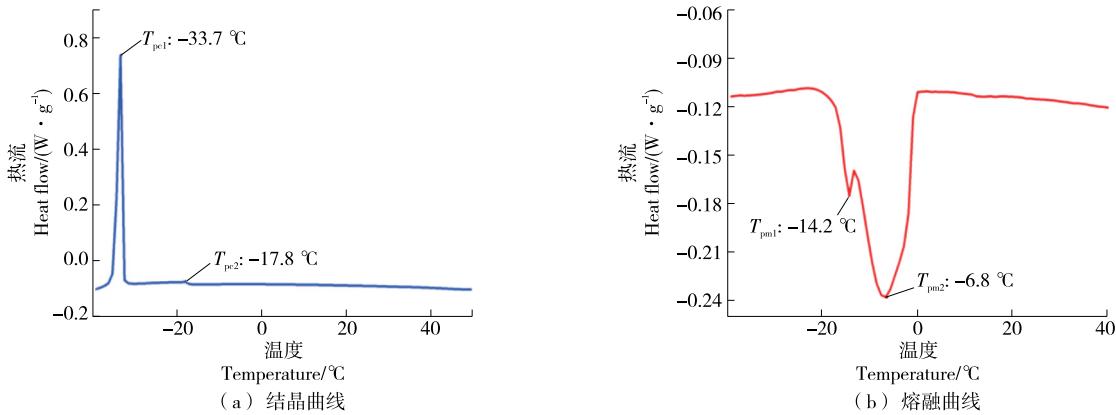


图 4 油茶籽油热特性 DSC 曲线

Figure 4 DSC curves of thermal characteristics of *C. oleifera* seed oil

2.4 油茶籽油 MLC 分提对脂质特性的影响

2.4.1 脂肪酸组成 由表 4 可知,通过熔融层结晶处理后,固油中饱和脂肪酸占比显著增至 26.99%,棕榈酸占比增幅最大,由 13.31% 增至 24.71%,可能是分提过程中导致高熔点饱和脂肪酸在低温时优先形成晶体,从而富集于固油中^[21]。类似地,硬脂酸在固油中占比 2.28%,略高于原油,进一步印证了高熔点饱和脂肪酸在分提过程中向固油迁移的规律。MLC 技术利用组分间的熔点差异实现了脂肪酸的选择性分离,使固油富集高熔点饱和脂肪酸^[22]。

表 4 油茶籽油原油及分提高熔点固油脂肪酸组成[†]
Table 4 Fatty acid composition of crude *C. oleifera* seed oil and fractionated high-melting-point solid oil

脂肪酸	脂肪酸占总脂肪酸比例(脂肪酸组成)/%	
	高熔点固油	原油
棕榈酸	24.71±0.42 ^a	13.31±0.33 ^b
棕榈烯酸	0.10±0.03	0.11±0.01
硬脂酸	2.28±0.04	2.23±0.09
油酸	67.68±0.48 ^a	76.71±0.48 ^b
亚油酸	4.74±0.13 ^a	6.92±0.25 ^b
花生一烯酸	0.34±0.06 ^a	0.49±0.06 ^b
亚麻酸	0.15±0.02 ^a	0.23±0.02 ^b
饱和脂肪酸	26.99±0.26 ^a	15.54±0.47 ^b
单不饱和脂肪酸	68.12±0.52 ^a	77.31±0.59 ^b
多不饱和脂肪酸	4.89±0.31 ^a	7.15±0.41 ^b

[†] 同行小写字母不同表示各样品间差异显著($P<0.05$)。

2.4.2 脂质亚类数量 由图 5 可知,高熔点固油和原油脂质亚类在组成上无差异,共鉴定四大类 23 个亚类共计 135 种脂质成分。不同亚类的脂质在数量和含量上相差较大,其中,甘油酯 34 种,甘油三酯 27 种,甘油三酯占总

脂质的 20%;甘油磷脂 65 种,脂肪酸 24 种,鞘脂 12 种。Zeng 等^[23]在油茶籽油中鉴定出 5 类脂质和 30 个脂质亚类,并明确指出甘油三酯和甘油二酯为主要脂质,与试验结果相似。

2.4.3 脂质含量 由表 5 可知,油茶籽油高熔点固油和原油的脂质总含量分别为 619.56,706.83 μg/g。其中,甘油酯含量最高,在高熔点固油和原油中分别为 613.49,700.77 μg/g,表明甘油酯类是油茶籽油中主要脂质大类;鞘脂含量最低。从脂质亚类上看,23 个亚类脂质中甘油二酯、甘油三酯和脂肪酸含量最高,是主要的脂质种类。

2.4.4 不同碳链长度脂质含量 由表 6 可知,油茶籽油原油及高熔点固油的脂质分子碳链长度主要集中于 L50~L54,L55~L59,L35~L39 3 个区间。其中碳链长度≥50 的脂质分子占比>96%,表明油茶籽油主要由长链脂质分子构成。李庆杨等^[24]研究表明,油茶籽油中脂质单体分子的碳链长度主要集中在 L35~L54,与试验结果相似。与油茶籽油原油相比,高熔点固油中碳链长度为 L50~L54 的脂质相对占比提高了近 2%,说明熔融层结晶分提对该链长范围的脂质具有选择性分离作用。

2.4.5 不同饱和度脂质含量 由表 7 可知,油茶籽油中含量最多的脂质分子不饱和度为 u2 和 u3,二者占总含量的 80% 以上。分提后,高熔点固油中不饱和度 u2 占比显著高于原油,可能是 u2 类脂质双键较少,分子结构更接近饱和状态,熔点相对较高,在熔融层结晶的低温阶段更易形成稳定的晶格,因而优先析出并富集于高熔点固油中^[25]。与之相反,u4~u7 等高饱和度组分在固油中的相对占比均低于原油,进一步印证了高不饱和度脂质结晶能力弱,倾向残留于液相的分提特性。

2.4.6 主要亚类脂质总含量 由表 8 可知,高熔点固油总脂质含量低于原油,可能是熔融层结晶分提后蜡质、磷脂、固醇类等高熔点非亚类脂质富集在高熔点固油中,降低了总脂质含量。其中,总磷脂含量在分提前后几乎不

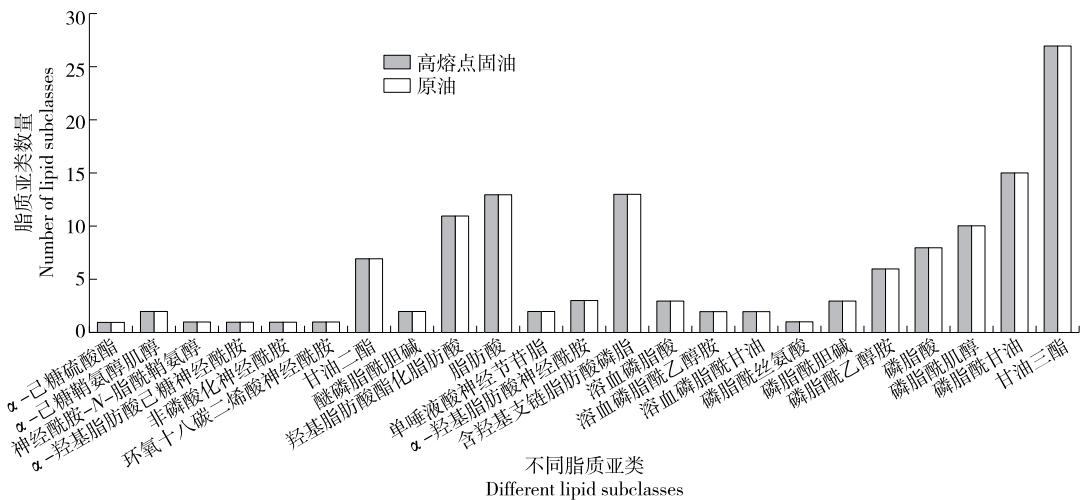


图5 油茶籽油原油及分提高熔点固油脂质亚类数量

Figure 5 Different lipid subclasses of crude *C. oleifera* seed oil and fractionated high-melting-point solid oil

表5 油茶籽油原油及分提高熔点固油脂质含量[†]

Table 5 Lipid content of crude <i>C. oleifera</i> seed oil and fractionated high-melting-point solid oil		μg/g	
大类	亚类	高熔点固油	原油
甘油酯	甘油二酯	14 315.22±30.57 ^a	17 571.53±31.75 ^b
	甘油三酯	599 174.50±42.65 ^a	683 200.31±48.95 ^b
甘油磷脂	溶血磷脂酸	3.93±0.07	3.90±0.03
	溶血磷脂酰乙醇胺	0.41±0.02 ^a	0.30±0.03 ^b
	溶血磷脂酰甘油	1.29±0.04	1.31±0.03
	磷脂酸	29.28±0.18 ^a	33.49±0.21 ^b
	磷脂酰胆碱	3.99±0.11 ^a	5.17±0.12 ^b
	酰磷脂酰胆碱	0.33±0.09 ^a	0.46±0.04 ^b
	磷脂酰乙醇胺	7.76±0.10 ^a	8.59±0.12 ^b
	磷脂酰甘油	38.02±0.35 ^a	36.63±0.36 ^b
	磷脂酰肌醇	34.26±0.28 ^a	37.43±0.30 ^b
	磷脂酰丝氨酸	0.01±0.00	0.02±0.00
	含羟基支链脂肪酸磷脂	34.91±0.12 ^a	37.69±0.27 ^b
脂肪酸	脂肪酸	5 879.09±30.57 ^a	5 853.10±32.85 ^b
	羟基脂肪酸酯化脂肪酸	11.46±0.12 ^a	13.22±0.14 ^b
鞘脂	单唾液酸神经节苷脂	3.28±0.21	3.33±0.27
	α-羟基脂肪酸己糖神经酰胺	7.87±0.52 ^a	8.80±0.36 ^b
	α-己糖鞘氨醇肌醇	2.38±0.11 ^a	2.48±0.16 ^b
	α-己糖硫酸酯	0.76±0.13 ^a	0.57±0.10 ^b
	神经酰胺-N-脂酰鞘氨醇	0.05±0.01	0.05±0.01
	α-羟基脂肪酸神经酰胺	8.68±0.14 ^a	9.81±0.35 ^b
	非磷酸化神经酰胺	0.33±0.06	0.32±0.12
	环氧十八碳二烯酸神经酰胺	0.21±0.18 ^a	0.17±0.09 ^b

[†] 同行小写字母不同表示各样品间差异显著 ($P<0.05$)。

变,表明熔融层结晶对磷脂的分离效果有限,这可能与磷脂的极性和稳定性有关^[26]。而甘二酯和甘三酯虽然在固油中含量显著低于原油,但其相对占比变化不显著,表明熔融层结晶处理对油茶籽油中主要甘油酯组成影响相对

表 6 油茶籽油原油及分提高熔点固油不同碳链长度脂质含量[†]

Table 6 Lipid content of different carbon chain lengths in crude *C. oleifera* seed oil and fractionated high-melting-point solid oil

脂质链长	高熔点固油		原油	
	含量/(μg·g ⁻¹)	相对占比/%	含量/(μg·g ⁻¹)	相对占比/%
L16~L19	5 839.16±28.69 ^a	0.94	5 802.93±29.45 ^a	0.82
L20~L24	46.00±6.19 ^b	0.01	56.38±5.87 ^d	0.01
L25~L29	3.84±0.13 ^b	0.00	4.73±0.24 ^e	0.00
L30~L34	504.32±29.87 ^e	0.08	635.60±25.67 ^c	0.09
L35~L39	13 862.84±30.28 ^c	2.24	16 995.22±35.76 ^a	2.40
L40~L44	65.44±9.14 ^e	0.01	65.48±8.64 ^d	0.01
L45~L49	552.43±28.73 ^a	0.09	612.68±26.16 ^c	0.09
L50~L54	32 548.40±32.48 ^b	5.25	23 318.52±38.49 ^a	3.30
L55~L59	564 806.61±42.36 ^a	91.16	657 853.18±52.13 ^a	93.07
L60~L64	1 325.69±20.15 ^e	0.21	1 480.60±19.65 ^b	0.21
L65~L70	3.28±0.72 ^d	0.00	3.33±0.64 ^e	0.00

† 同列小写字母不同表示各样品间差异显著($P<0.05$)。

表 7 油茶籽油原油及分提高熔点固油不同饱和度脂质含量比较[†]

Table 7 Comparison in lipid content of different saturations in crude *C. oleifera* seed oil and fractionated high-melting-point solid oil

脂质不饱和度	高熔点固油		原油	
	含量/(μg·g ⁻¹)	相对占比/%	含量/(μg·g ⁻¹)	相对占比/%
u0	3 071.43±28.69 ^d	0.50	3 518.45±18.69 ^f	0.50
u1	42 857.22±30.47 ^b	6.92	37 180.57±29.48 ^c	5.27
u2	292 028.54±47.89 ^a	47.13	275 973.55±48.65 ^a	39.09
u3	223 621.03±42.13 ^a	36.09	313 007.86±44.63 ^a	44.34
u4	45 920.61±32.65 ^b	7.41	56 992.7±38.19 ^b	8.07
u5	6 433.69±33.87 ^c	1.04	11 520.69±35.67 ^d	1.63
u6	5 353.78±18.27 ^c	0.86	7 405.06±21.87 ^c	1.05
u7	271.73±3.45 ^e	0.04	399.08±4.56 ^g	0.06

† 同列小写字母不同表示各样品间差异显著($P<0.05$)。

表 8 油茶籽油原油及分提高熔点固油中主要亚类脂质总含量[†]

Table 8 Total content of major lipid subclasses in crude *C. oleifera* seed oil and fractionated high-melting-point solid oil

种类	高熔点固油	原油
总磷脂	6.07±0.45	6.06±0.32
甘二酯	14.32±0.64 ^a	17.57±0.78 ^b
甘三酯	599.17±9.87 ^a	683.20±8.86 ^b
总脂质	619.56±21.06 ^a	706.83±22.12 ^b

† 同行小写字母不同表示各样品间差异显著($P<0.05$)。

较小^[27],而对蜡质、磷脂、固醇类等高熔点杂质具有良好的富集去除效果。

2.5 油茶籽油及分提高熔点固油等温结晶分析

由图 6 可知,油茶籽油经过熔融层结晶分提后,其高熔点固油的结晶行为发生显著变化。在相同的结晶温度下,固油的结晶放热峰明显变窄,峰形变得更加尖锐。同时结晶完成所需要的时间随着等温结晶温度的升高而缩短。此外,油茶籽油原油在-16℃、高熔点固油在-14℃时结晶峰消失,说明分提后的固油完全熔化的温度高于原油。

油茶籽油原油组分复杂,含有多种混合甘油三酯和

低饱和度脂肪酸,导致其结晶时成核与生长不同步,表现为宽缓的结晶峰。而分提过程富集高熔点的饱和甘油三酯,组分趋于单一化,使其在低温下更易形成有序晶体,从而表现为尖锐的结晶峰、更高的热流变化以及更集中、显著的放热过程^[28]。

2.6 油茶籽油及分提高熔点固油的结晶动力学模拟

由表9可知,原油的Avrami指数 n 值接近于3,表明其晶体主要以三维球晶模式生长,成核方式以均相成核为主,受温度影响较小。分提高熔点固油的 n 值为1~2,表明其晶体以二维异相成核为主导,趋向于瞬时成核但晶体生长维度受限。

分提高熔点固油在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时结晶速率常数 k 值最高,

且在同一温度下普遍高于原油,这源于其组分单一、成核位点丰富。但随温度降低,二者的 k 值均下降,且高熔点固油的下降趋势更显著,符合低温抑制分子运动的普遍规律^[29]。

油茶籽油原油组分复杂,均相成核需克服较大能耗;而高熔点固油富集了高熔点组分,体系中的微量杂质或自身特定组分可作为有效晶种,促进异相成核的发生^[30],加快成核速率,但晶体生长维度受到了限制^[31]。Toda^[32]综述了Avrami指数 n 变化能够有效反映晶体生长维度与成核方式的转变,而结晶速率常数 k 则直观地表征了结晶过程的快慢。Avrami方程的拟合过程如图7和图8所示,所有拟合的 R^2 值均较高,表明该模型能较好地描述其结晶行为。

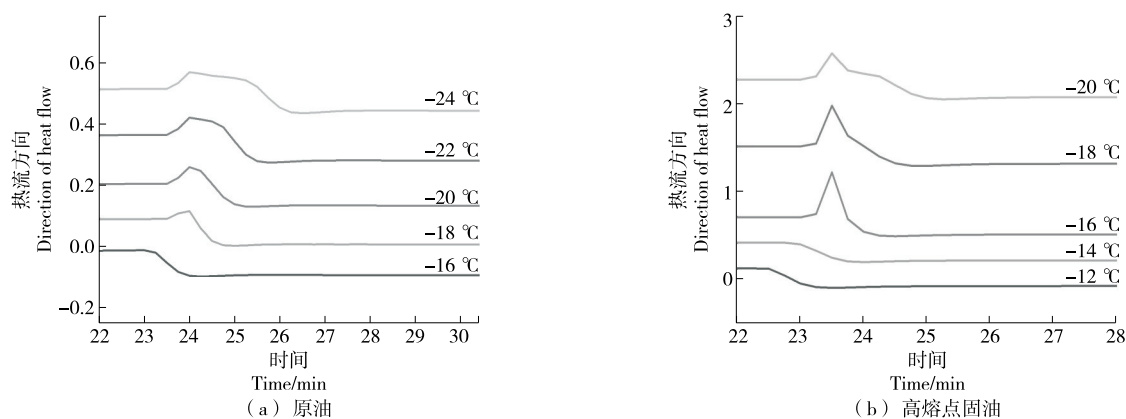


图6 油茶籽油原油和分提高熔点固油等温结晶曲线

Figure 6 Isothermal crystallization curves of crude *C. oleifera* seed oil and fractionated high-melting-point solid oil

表9 不同温度下油茶籽油原油、高熔点固油的动力学参数[†]

Table 9 Kinetic parameters of crude *C. oleifera* seed oil and fractionated high-melting-point solid oil at different temperatures

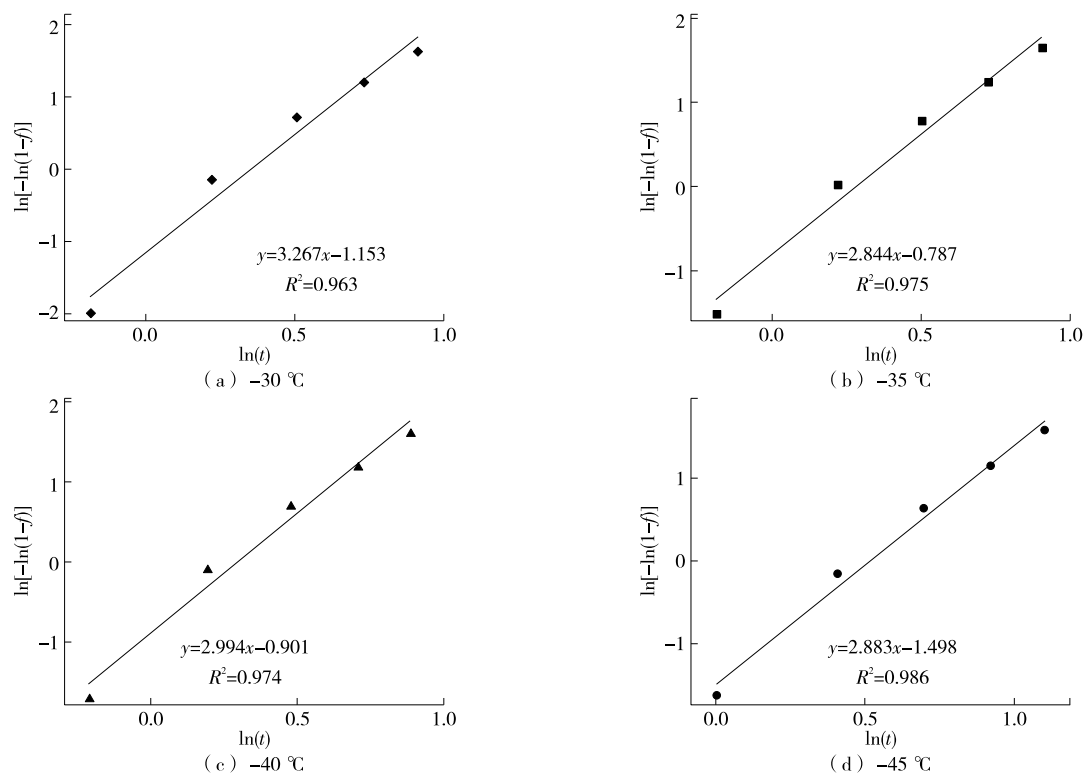
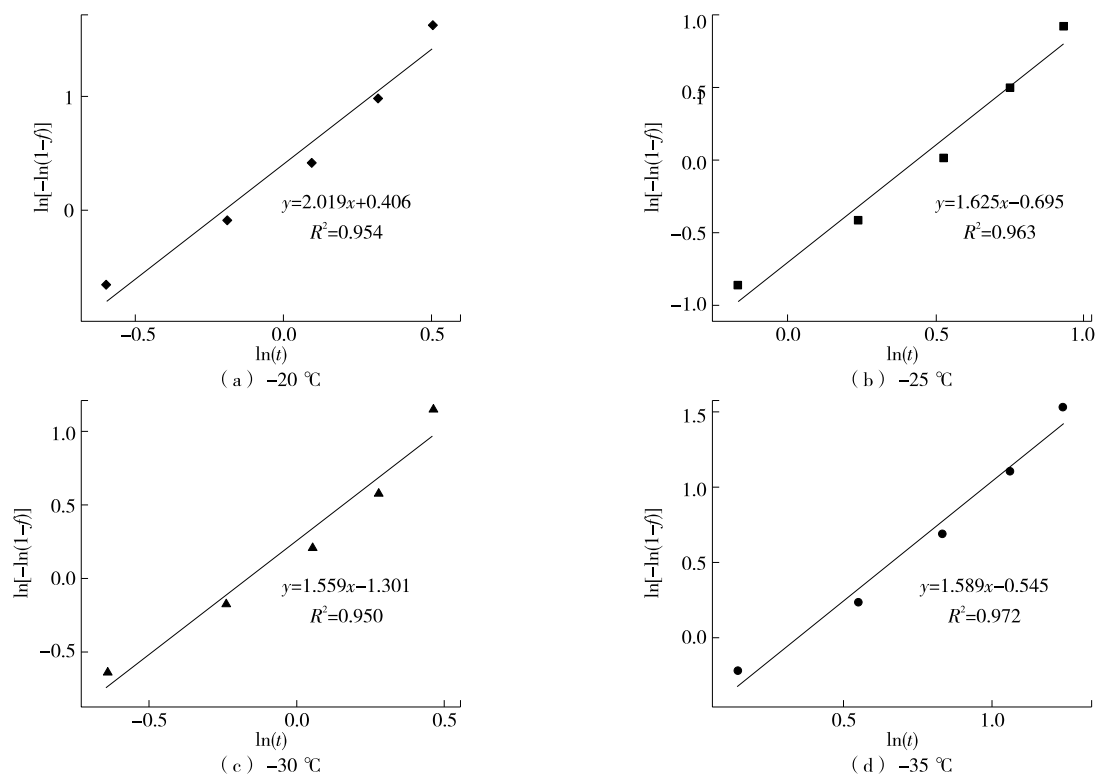
样品	温度/ $^{\circ}\text{C}$	n	K/min^{-n}	$t_{1/2}/\text{min}$	R^2
原油	-30	3.267 ± 0.105^a	0.316 ± 0.026^c	1.271 ± 0.021^b	0.963
	-35	2.844 ± 0.124^d	0.455 ± 0.008^a	1.157 ± 0.036^d	0.975
	-40	2.994 ± 0.089^b	0.406 ± 0.049^b	1.195 ± 0.075^c	0.974
	-45	2.883 ± 0.113^c	0.223 ± 0.056^d	1.481 ± 0.114^a	0.986
高熔点固油	-20	2.019 ± 0.143^a	1.500 ± 0.004^a	0.682 ± 0.021^d	0.954
	-25	1.625 ± 0.097^b	0.499 ± 0.015^c	1.223 ± 0.042^b	0.963
	-30	1.559 ± 0.151^d	0.272 ± 0.046^d	1.821 ± 0.012^a	0.950
	-35	1.589 ± 0.147^c	0.580 ± 0.043^b	1.118 ± 0.015^c	0.972

[†] 同列小写字母不同表示各样品间差异显著($P < 0.05$)。

3 结论

通过系统分析油茶籽油的结晶动力学,明确了介稳区宽度与降温速率呈正相关,并确定了 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为成核诱导期的关键转折点。基于此动力学边界及DSC揭示的油

茶籽油高熔点组分的热特性(凝固点为 $-17.8\text{ }^{\circ}\text{C}$,熔点为 $-6.8\text{ }^{\circ}\text{C}$),设计并优化了熔融层结晶的梯度降温分提工艺。熔融层结晶的分提工艺条件为夹套层温度 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$,结晶层降至 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温2 h养晶;结晶层以 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降至

图 7 油茶籽油原油 Avrami 方程拟合 R^2 过程Figure 7 Fitting R^2 using Avrami equation for crude *C. oleifera* seed oil图 8 油茶籽油分提高熔点固油 Avrami 方程拟合 R^2 过程Figure 8 Fitting R^2 using Avrami equation for fractionated high-melting-point solid oil

-10℃;以0.2℃/min降至-15℃;以0.1℃/min降至-17℃;以0.01℃/min降至-17.8℃,恒温养晶6h,可实现油茶籽油高熔点固油的高效分离。分提后高熔点固油中饱和脂肪酸占比为26.99%,棕榈酸占比增幅最大,由13.31%增至24.71%。脂质组学分析进一步表明,高熔点固油和原脂质亚类在组成上无差异,但高熔点固油选择性富集脂质链长L50~L54的脂质占比约提高了2%,低不饱和度u2类脂质占比提高8.04%,总脂质含量降低12.3%;结晶动力学证实,高熔点固油相变速率显著加快,结晶速率常数 k 显著高于原油,结晶峰更尖锐;Avrami指数为1~2,证明晶体生长模式以二维异相成核主导。该研究仍存在不足之处,例如主要聚焦于工艺原理与脂质组成调控,而未深入探讨分提产物在特定食品体系中的功能特性,也未阐明熔融层结晶分提对有益微量元素含量的影响,后续将着力研究分提后产物的功能特性以及微量元素变化,构建分提条件、脂质组成、功能特性、结晶结构的关联性研究。

参考文献

- [1] 李东,张琼,何新益,等.花椒风味油茶籽油制备及挥发性物质分析[J].食品与机械,2023,39(5):166-172.
LI D, ZHANG Q, HE X Y, et al. Preparation and volatile compounds analysis of Camellia seed oil with Zanthoxylum flavor[J]. Food & Machinery, 2023, 39(5): 166-172.
- [2] SHE J R, LI Q Y, CUI M K, et al. Profiling of phenolic composition in camellia oil and its correlative antioxidant properties analysis[J]. Frontiers in Nutrition, 2024, 11: 1440279.
- [3] 刘海,郭少海,杨远春,等.隔板对油茶籽液压制油效率的影响[J].食品与机械,2025,41(2):101-107.
LIU H, GUO S H, YANG Y C, et al. Effect of different partition plates on the efficiency of oil extraction from Camellia seeds under hydraulic pressing[J]. Food & Machinery, 2025, 41(2): 101-107.
- [4] 周范琳,陈堪,张团结,等.油茶籽油提取和包埋技术研究进展[J].食品科学,2025,46(6):354-370.
ZHOU F L, CHEN G, ZHANG T J, et al. Advances in extraction and encapsulation technologies for camellia seed oil[J]. Food Science, 2025, 46(6): 354-370.
- [5] 吴秋彤,孟鑫,王美丽,等.3种植物油脂体外抗氧化及降血脂活性分析[J].食品与机械,2025,41(10):121-125.
WU Q T, MENG X, WANG M L, et al. Antioxidation and hypolipidemia functions of three oils *in vitro*[J]. Food & Machinery, 2025, 41(10): 121-125.
- [6] SALAS J J, BOOTELLO M A, PIISPA E, et al. The effect of enzymatic interesterification on the high oleic-high stearic sunflower oil fractionation and the physico-chemical properties of stearins[J]. LWT-Food Science and Technology, 2023, 184: 115042.
- [7] LU X C, YAN Y Z, ZHANG Q, et al. Nucleation behavior investigation of cinnamic acid in pure organic solvents: induction time, metastable zone width and molecular dynamics simulations[J]. Journal of Molecular Liquids, 2024, 397: 124143.
- [8] 陆超.棕榈油熔融层结晶分离技术的研究[D].天津:天津大学,2020:3-7.
LU C. The study on fractionation of palm oil using melt layer crystallization[D]. Tianjin: Tianjin University, 2020: 3-7.
- [9] 刘天阔.棕榈油熔融层结晶相平衡及介稳区性质的研究[D].天津:天津大学,2018:39-58.
LIU T K. Study on the layer melting crystallization phase equilibrium and mesostatic properties of palm oil[D]. Tianjin: Tianjin University, 2018: 39-58.
- [10] LIU S S, LI D, HE X Y, et al. Study on crystallization kinetics of dry fractionation products of beef tallow[J]. International Journal of Food Engineering, 2021, 17(12): 945-958.
- [11] 刘旭东,曾文权,李力,等.油茶籽油生物活性成分、风味物质及脂质组成研究进展[J].生物质化学工程,2024,58(6):1-13.
LIU X D, ZENG W Q, LI L, et al. Research progress on the bioactive components, flavor compounds and lipid composition of *Camellia oleifera* seed oil[J]. Biomass Chemical Engineering, 2024, 58(6): 1-13.
- [12] YANG D B, LEE Y Y, LU Y X, et al. Internal factors affecting the crystallization of the lipid system: triacylglycerol structure, composition, and minor components[J]. Molecules, 2024, 29(8): 1847.
- [13] HU Q, ZHANG J K, HE L, et al. Revealing oxidative degradation of lipids and screening potential markers of four vegetable oils during thermal processing by pseudotargeted oxidative lipidomics[J]. Food Research International, 2024, 175: 113725.
- [14] 李国龙,陈佳昕,史鑫波,等.酸枣仁油的脂质组成与功能特性初步分析[J].中国粮油学报,2024,39(6):141-145.
LI G L, CHEN J X, SHI X B, et al. Lipid composition and preliminary functional analysis of semen ziziphi spinosae oil[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2024, 39(6): 141-145.
- [15] TORKIAN M, MANTEGHIAN M, SAFARI M. Caffeine metastable zone width and induction time in anti-solvent crystallization[J]. Journal of Crystal Growth, 2022, 594: 126790.
- [16] LU C, LIU X X, XIA Y F, et al. Determination of metastable zone width and nucleation induction period of palm oil and its olein/stearin in melting layer crystallization[J]. Chemical Engineering & Technology, 2020, 43(3): 422-428.
- [17] SANGWAL K, SMITH K W. On the metastable zone width of 1, 3-dipalmitoyl-2-oleoylglycerol, tripalmitoylglycerol, and their mixtures in acetone solutions[J]. Crystal Growth &

- Design, 2010, 10(2): 640-647.
- [18] 张文豪, 杨立斌, 沙作良, 等. 七水氯化钨结晶介稳区的测定和初级成核分析[J]. 无机盐工业, 2019, 51(7): 43-47.
- ZHANG W H, YANG L B, SHA Z L, et al. Determination of crystalline metastable zone and primary nucleation analysis of lanthanum chloride heptahydrate[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2019, 51(7): 43-47.
- [19] CHEN T, ZHANG Q, LIANG R L, et al. Nucleation behaviors of p-coumaric acid in four solvents from induction time and metastable zone width: experiments and simulations[J]. Journal of Molecular Liquids, 2024, 407: 125104.
- [20] MIYAGAWA Y, YOSHIDA M, CHIZAWA Y, et al. Induction periods for lipid crystallization of various vegetable oils[J]. Journal of Oleo Science, 2019, 68(1): 45-52.
- [21] 邢田, 韩玲, 余群力, 等. 牛油的干法分提工艺优化及其对脂肪酸组成的影响[J]. 食品与发酵科技, 2020, 56(6): 1-6.
- XING T, HAN L, YU Q L, et al. Optimization of tallow dry separation process and its effect on fatty acid composition[J]. Food and Fermentation Sciences & Technology, 2020, 56(6): 1-6.
- [22] GOMES DA SILVA M, RAMPONI RODRIGUES DE GODOI K, PAVIE CARDOSO L, et al. Effect of stabilization and fatty acids chain length on the crystallization behavior of interesterified blends during storage[J]. Food Research International, 2022, 157: 111208.
- [23] ZENG W Q, LIU X D, CHAO Y, et al. The effect of extraction methods on the components and quality of *Camellia oleifera* oil: focusing on the flavor and lipidomics[J]. Food Chemistry, 2024, 447: 139046.
- [24] 李庆杨, 沈丹玉, 莫润宏, 等. 基于脂质组学的油茶籽油脂质轮廓与功能特性分析[J]. 中国粮油学报, 2023, 38(7): 133-139.
- LI Q Y, SHEN D Y, MO R H, et al. Lipid profile and functional analysis of camellia oil based on lipidomics[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2023, 38(7): 133-139.
- [25] EL IDRISSI Z L, ELOUAFY Y, EL MOUDDEN H, et al. Investigation of roasting and photo-oxidative stability of cold-pressed peanut oil: lipid composition, quality characteristics, and antioxidant capacity[J]. Food Bioscience, 2023, 55: 103046.
- [26] HU Q, ZHANG J K, HE L, et al. New insight into the evolution of volatile profiles in four vegetable oils with different saturations during thermal processing by integrated volatolomics and lipidomics analysis[J]. Food Chemistry, 2023, 403: 134342.
- [27] 高文浩, 尹乾隆, 王筱迪, 等. 基于脂质组学技术探究热处理和发酵对乳脂质的影响[J]. 食品科学, 2022, 43(14): 48-59.
- GAO W H, YIN Q L, WANG X D, et al. Lipidomics analysis revealed the effects of heat treatment and fermentation on milk lipids[J]. Food Science, 2022, 43(14): 48-59.
- [28] BORRIELLO A, ANTONELLA MIELE N, MASI P, et al. Effect of fatty acid composition of vegetable oils on crystallization and gelation kinetics of oleogels based on natural wax[J]. Food Chemistry, 2022, 375: 131805.
- [29] YANG D B, ZHANG Y N, LEE Y Y, et al. Batch and continuous enzymatic interesterification of beef tallow: interesterification degree, reaction relationship, and physicochemical properties[J]. Food Chemistry, 2024, 444: 138635.
- [30] SEILERT J, HOFFMANN T, RAPPOLT M, et al. On the relevance of inhomogeneity in saturated fatty acid compositions for the crystallization kinetics of fat blends[J]. Soft Matter, 2025, 21(23): 4 650-4 665.
- [31] WANG T, YANG R N, YANG G L, et al. Effect of monoglyceride on crystallization behavior and physical properties of cottonseed oil stearin[J]. LWT-Food Science and Technology, 2024, 199: 116145.
- [32] TODA A. Crystallization kinetics, Avrami analysis, and fast-scanning DSC of polymers[J]. Polymer, 2025, 332: 128522.