

基于傅里叶变换红外光谱和化学计量学的蓖麻油脱水过程中 羟值和共轭亚油酸含量的快速监测

闫枫丹 王琰 李文龙 许盼盼 彭丹 李军*

(河南工业大学粮油食品学院省部级科研平台, 郑州 450001)

摘 要 脱水蓖麻油的羟值和共轭亚油酸含量水平是衡量脱水蓖麻油性能的两个重要指标,对其进行监测可更好地实现工业化生产高质量的脱水蓖麻油。传统化学测定方法存在试剂消耗量大、测定时间长且难以实现在线监测等缺陷,而傅里叶变换红外光谱(FTIR)作为一种新型无损检测技术,具备检测成本低和检测速度快等优势。本研究通过采集 FTIR 信息对脱水蓖麻油的羟值和共轭亚油酸含量进行相关指标的分析,建立了一种快速检测脱水蓖麻油性能指标的方法。对羟值范围为 21.9~161.4 mg KOH/g 和共轭亚油酸含量 $\leq 37.5\%$ 的脱水蓖麻油样品进行 FTIR 扫描,对比了不同预处理方法对检测数据的影响。结果表明,正交散射校正(OSC)预处理能够显著提高模型预测精度;羟值和共轭亚油酸含量模型的最佳建模波段分别为 3200~3800 cm^{-1} 和 800~1200 cm^{-1} ,最佳建模方法为偏最小二乘法(PLS)。在上述优化条件下,两个指标的最优预测模型的决定系数均大于 0.99。

关键词 傅里叶变换红外光谱;脱水蓖麻油;羟值;共轭亚油酸;化学计量学

蓖麻油是高度可再生且最具商业用途的化工原料^[1]。蓖麻油中蓖麻油酸含量极高,约占其脂肪酸组成的 90%左右,是制备油墨和润滑剂等工业产品的重要原料^[2]。蓖麻油是一种不可食用的工业植物油,含有羟基、不饱和碳碳双键和酯基等活性基团,可以通过不同的化学反应(如酯交换、环氧化、脱水、热解和加氢等^[3-6])生成蓖麻油衍生物。蓖麻油酸是蓖麻油的主要组成成分,其分子中的羟基发生脱水反应生成的脱水蓖麻油是制备粘合剂、涂料和油漆的理想原料。然而,制备的脱水蓖麻油的性能与蓖麻油的脱水程度及脱水过程中形成的共轭双键含量^[7]之间密切相关。因此,羟值与共轭二烯含量的变化是监测蓖麻油脱水过程的关键指标,对评价脱水蓖麻油制备工艺优劣和掌握产品性能至关重要。

现有的羟值测定方法有仪器分析法、化学分析法以及仪器分析与化学分析相结合的方法^[8-10],其中,最常用的方法是化学分析法中的化学酰化法,也是美国分析化学家协会(AOAC)标准(965.32)^[11]和我国出入境检验检疫行业标准 SN/T 0801.20—1999^[12]推荐的方法。然而,该方法采用的酰化剂吡啶对人体健康危害极大,并具有致癌性^[13]。此外,化学酰化法反应时间长、终点难判断,导致实验误差较大且无法实现实时监测。常用的共轭二烯含量测定方法有马来酸酐法^[14]、极谱法^[15]、紫外分光光度计法^[16]和气相色谱法^[17]等。其中,马来酸酐法^[14]是最早建立的方法,其原理是利用亲双烯体马来酸酐与共轭二烯发生 Diels-Alder 反应测定二烯烃的含量。该方法存在反应时间长、步骤多且反应不完全等缺点,因此不能准确检测油品中共轭二烯烃的含量。与马来酸酐法相比,极谱法检测速度快,操作简便,并且具有较好的重复性。王小伟等^[15]采用极谱法测定了汽油中共轭二烯烃的含量。采用紫外分光光度计法测定油品中的共轭二烯烃的含量时,由于油品中可能存在其它具有紫外吸收的成分,导致该方法干扰较大,测定灵敏度不高。徐亚贤等^[16]利用共轭二烯烃的 2 个共轭的 π 键在紫外光谱区有强烈吸收的特点,采用分光光度法测定了油品中的共轭二烯烃的含量。气相色谱法测定共轭二烯烃的含量具有灵敏度高的优势,

2024-06-27 收稿; 2025-06-05 接受

河南省留学人员择优项目(No. 21240013)、河南工业大学粮油食品学院省部级科研平台开放课题项目(No. GO202306)和学生学术及科技创新培育项目(No. GJXY202406)资助。

* E-mail: lijun1989730@haut.edu.cn

但设备成本高,并且样品需进行前处理,耗时较长^[17]。

红外光谱法(IR)是一种用于测定分子结构和鉴定化合物的高效的常规分析方法,具有成本低、检测时间短、对样品无损害以及需样量少等特点,已得到广泛应用。然而,IR 技术对混合物的分析尤其是定量分析存在一定的局限性,需要结合化学计量学方法获得高精度的分析结果^[18-21]。目前,已有研究者采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)方法测定油脂中羟值、不饱和度和共轭二烯烃的含量。Godoy 等^[22]采用 FTIR 技术快速测量羟基化大豆油中的羟基含量。虞佳等^[23]采用 FTIR 技术结合化学计量学方法对植物油种类进行鉴别,发现可通过特征吸收峰的吸光强度变化鉴别混合植物油。庄小丽等^[24]采用判别分析法结合近红外光谱数据区分特级初榨橄榄油和普通橄榄油,并通过偏最小二乘法(PLS)建立定量分析模型,对掺入其它廉价植物油的橄榄油进行掺假量预测。Yi 等^[25]采用 FTIR 技术结合化学计量学方法测定葵花籽油经高温短时蒸煮前后的过氧化值、酸值和脂肪酸组成等品质参数,实验结果表明,棕榈酸、油酸和亚油酸的预测值与实际值标准误差分别为 0.15%、2.05%和 2.30%,模型的预测效果较好。目前,将 FTIR 技术用于蓖麻油脱水过程中羟值和共轭二烯含量的定性分析与定量分析的研究相对较少。

本研究通过 FTIR 技术对蓖麻油和脱水蓖麻油复配的具有不同脱水程度和共轭化程度的样品进行直接扫描,通过分析其特征峰,结合化学法测定羟值和共轭二烯(共轭亚油酸)含量,采用化学计量学方法分析样品的脱水和共轭程度,实现了对脱水蓖麻油性能的快速监测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ALPHA 傅里叶变换红外光谱仪(德国布鲁克公司);BSA224S 电子天平(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司);LT1001E 精密电子天平(常熟市天量仪器有限责任公司);DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司);RV8 旋转蒸发仪(德国 IKA 集团)。

蓖麻油和脱水蓖麻油(武汉林赛化工有限公司);无水硫酸钠、邻苯二甲酸氢钾和甲基异丁酮(化学纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);冰乙酸(分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司);乙酸酐(分析纯,西陇科学股份有限公司);氢氧化钾、甲醇和乙醇(95%)(分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司);酚酞(分析纯,天津市致远化学试剂有限公司);三氟化硼乙醚(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);甲醇钠溶液(30%甲醇溶液,5 mol/L,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司);正己烷(色谱纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 脱水蓖麻油样品的制备

蓖麻油/脱水蓖麻油以质量比 0:60~60:0 进行梯度混合,共制备 61 组样品。样品羟值范围为 21.9~161.4 mg KOH/g,共轭亚油酸含量范围为 0~37.5%。随机选取 45 组样品为建模集,剩余 16 组为验证集。

1.2.2 蓖麻油和脱水蓖麻油的脂肪酸组成测定

根据 GB 5009.168—2016《食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定》^[26]对蓖麻油/脱水蓖麻油样品进行甲酯化处理后采用气相色谱检测。气相色谱条件:进样量 1 μ L(分流比 10:1);DB-Fast FAME 色谱柱(30 m $\times$ 250 μ m $\times$ 0.25 μ m);载气为氮气(流速 1 mL/min);进样口和氢火焰离子化检测器温度为 260 $^{\circ}$ C;程序升温,起始温度为 170 $^{\circ}$ C,以 2 $^{\circ}$ C/min 的升温速率升至 210 $^{\circ}$ C,保持 20 min;空气和氢气流速分别为 400 和 40 mL/min;进样口压力 247.0 kPa。

1.2.3 蓖麻油和脱水蓖麻油的羟值测定

称取 2 g 蓖麻油和 10 g 脱水蓖麻油(因后者羟值较低,需增加样品量以提高检测灵敏度),采用 5 mL 乙酸酐-乙酸(12:3, V/V)混合溶液与 2 mL 甲基异丁酮作为复合溶剂溶解样品。测定样品羟基时,其它参数和操作步骤与 Li 等^[27]报道的羟值测定方法一致。

1.2.4 脱水蓖麻油样品的 FTIR 光谱扫描

样品预处理:将待测样品置于 45 $^{\circ}$ C 恒温水浴 30 min 确保样品混合均匀;扫描参数:以 4 cm^{-1} 的分

分辨率从 4000 cm^{-1} 扫描至 400 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次; 校准与重复: 空气背景校准, 每个样品重复扫描 3 次。

1.3 数据处理

对原始光谱分别进行正交散射校正(Orthogonal scatter correction, OSC)、多元散射校正(Multiplicative scatter correction, MSC)、标准正态变量变换(Standard normal variate, SNV)和归一化(Normalize)预处理, 采用支持向量回归(Support vector regression, SVR)、主成分回归(Principal component regression, PCR)和偏最小二乘法(Partial least squares, PLS)分别对样品的羟值和共轭亚油酸含量指标建立校正模型, 通过交叉验证均方根误差(Root mean square error of cross-validation, RMSECV)、相对分析误差(Ratio of standard deviation to RMSECV, RPD)、预测集均方根误差(Root mean square error of prediction, RMSEP)和决定系数(R^2)评价模型性能。其中, RPD 数值越大, RMSECV 与 RMSEP 数值越小, R^2 越趋近于 1, 表明模型性能越优, 相关计算公式如下:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_i^n (y_i - y_m)^2} \quad (1)$$

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n_c}} \quad (2)$$

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n_p}} \quad (3)$$

$$\text{RPD} = \frac{\text{SD}}{\text{RMSECV}} \approx \sqrt{\frac{1}{(1 - R^2)}} \quad (4)$$

其中, y_i 、 $\hat{y}_i$ 、 y_m 分别为实测值、预测值和平均值, n_p 和 n_c 分别为验证集和校正集的样品数, SD 为样品标准差。采用 Unscrambler 10.4 软件(CAMO 公司)对上述数据进行处理。

2 结果与讨论

2.1 蓖麻油和脱水蓖麻油的脂肪酸组成分析

本研究以蓖麻油和脱水蓖麻油为原料进行不同比例的复配以模拟其不同脱水程度和共轭化程度, 两种原料的脂肪酸组成如表 1 所示。蓖麻油的主要脂肪酸组成是蓖麻油酸(87.34%), 同时含有少量的非共轭亚油酸、油酸、硬脂酸和棕榈酸, 这与 Omari 等^[28]的报道一致。脱水蓖麻油的主要脂肪酸组成是非共

表 1 蓖麻油和脱水蓖麻油的脂肪酸组成

Table 1 Fatty acid composition of castor oils and dehydrated castor oils

脂肪酸 Fatty acid	相对含量 Relative content/%	
	蓖麻油 Castor oil	脱水蓖麻油 Dehydrated castor oil
棕榈酸 Palmitic acid	1.22 ± 0.05	1.36 ± 0.03
硬脂酸 Stearic acid	1.46 ± 0.06	1.51 ± 0.03
油酸 Oleic acid	4.04 ± 0.17	3.97 ± 0.04
非共轭亚油酸 Non-conjugated linoleic acid	5.63 ± 0.23	44.88 ± 0.07
共轭亚油酸 Conjugated linoleic acid	—	37.46 ± 0.01
蓖麻油酸 Ricinoleic acid	87.34 ± 0.49	10.24 ± 0.04

轭亚油酸(44.88%)、共轭亚油酸(37.46%)和蓖麻油酸(10.24%),同时含有少量的油酸、硬脂酸和棕榈酸。与蓖麻油的脂肪酸组成相比,脱水蓖麻油的脂肪酸组成中蓖麻油酸含量大幅度减少,而非共轭亚油酸和共轭亚油酸含量大幅度增加,且减少和增加的幅度基本相等。这表明蓖麻油中的蓖麻油酸在发生羟基脱水(消除反应)时,分子中的羟基可与相邻碳原子上的氢原子脱水生成共轭双键或非共轭双键。

2.2 脱水蓖麻油的 FTIR 光谱分析

不同脱水程度的蓖麻油的 FTIR 光谱如图 1 所示, 3450 cm^{-1} 左右为羟基的伸缩振动峰, $950\sim 990\text{ cm}^{-1}$ 范围内为共轭双键的摇摆振动峰。本研究以羟值和共轭亚油酸含量表示脱水蓖麻油的脱水程度和共轭化程度。随着蓖麻油脱水程度升高,脱水蓖麻油的羟值减小,共轭亚油酸含量增加。 3450 cm^{-1} 处的谱峰是脂类中羟基的吸收峰,随着脱水程度升高,FTIR 光谱中羟基吸收峰强度逐步降低; 983 、 968 和 946 cm^{-1} 处的谱峰为共轭双键的特征峰,随着脱水程度升高,FTIR 光谱中共轭双键吸收峰强度逐步增大。

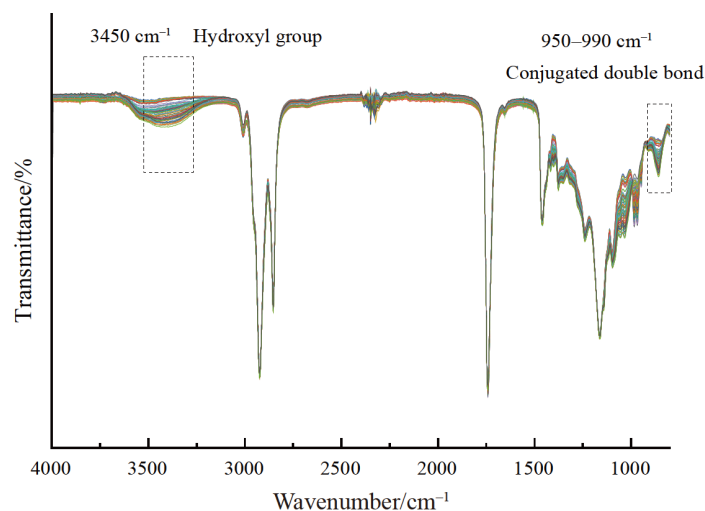


图1 脱水蓖麻油样品的傅里叶变换红外(FTIR)光谱图

Fig.1 Fourier transform infrared (FTIR) spectra of dehydrated castor oils

梯度选取部分脱水蓖麻油样品,分别考察其羟值和共轭亚油酸含量与光谱扫描数据之间的相关性,发现存在较好的线性相关性,羟值与光谱扫描数据的线性方程为 $y=9.2905x+13.1710$ ($R^2=0.9995$),共轭亚油酸含量与光谱扫描数据的线性相关方程为 $y=-0.0249x+0.3992$ ($R^2=0.9999$),说明 FTIR 技术可用于蓖麻油脱水过程中羟值和共轭亚油酸含量指标的监测。

2.3 光谱预处理

光谱数据采集受仪器状态、参数波动和环境温湿度等因素影响,常引起基线漂移与噪声干扰,导致模型稳定性降低。因此,需通过预处理优化光谱质量。本研究系统地评估了 4 种预处理(OSC、MSC、SNV 和 Normalize)方法对光谱处理后的效果,并基于 PLS 构建了样品羟值与共轭亚油酸含量指标的预测模型。模型性能评价结果见表 2。

由表 2 可知,OSC 预处理方法通过消除样品中无关的光谱干扰,有效增强了目标指标(羟值和共轭亚油酸含量)的响应信号,显著提升了模型预测精度,羟值模型的 RMSECV 相比于原始数据降低了 24.11%,RPD 提高了 31.77%,共轭亚油酸含量模型的 RMSECV 相比于原始数据降低了 28.17%、RPD 提高了 39.21%。Normalize 方法主要针对线性扫描检测中由仪器响应差异或光程变化引起的信号强度偏移,通过将光谱数据缩放到特定范围(如[0, 1]或单位方差),实现不同样本之间光谱强度的可比性,主要用于消除光源波动和检测器灵敏度差异导致的信号漂移。与原始数据相比,Normalize 方法处理后数据并未有明显改善,反而有所降低。SNV 方法是一种广泛应用于光谱分析的预处理技术,主要用于消除样品因颗粒大小和光散射等因素引起的光谱基线漂移和强度差异,以提升建模的准确性。MSC 预处理方法通过将各样品光谱与平均光谱进行回归分析以实现校正,其与 SNV 预处理方法均能有效抑制样品的

物理差异及光散射干扰(如检测位点偏移和光程变化等),从而增强光谱与目标组分的相关性。然而,两种方法对本研究模型预测性能的提升有限(表 2)。基于 OSC 预处理方法对目标组分特征峰的优选能力(表 2),本研究选择 OSC 为最佳预处理方法。

表 2 不同光谱预处理下 PLS 模型的预测结果分析

Table 2 Predictive performance of PLS-based models with different spectral preprocessing

指标 Indicator	预处理方法 Preprocessing method	因子数 nPC	交叉验证均方根误差 RMSECV	预测决定系数 R^2	相对分析误差 RPD
羟值 Hydroxyl value	原始数据 Original data	7	21.555 mg KOH/g	0.7185	1.89
	Normalize	7	21.923 mg KOH/g	0.7439	1.85
	SNV	7	20.534 mg KOH/g	0.7567	1.98
	MSC	7	23.462 mg KOH/g	0.7426	1.73
	OSC	7	16.358 mg KOH/g	0.8418	2.49
共轭亚油酸含量 Conjugated linoleic acid content	原始数据 Original data	7	0.057%	0.7298	1.92
	Normalize	7	0.058%	0.7276	1.88
	SNV	7	0.061%	0.6808	1.80
	MSC	7	0.067%	0.6384	1.63
	OSC	7	0.041%	0.8765	2.68

注(Note): nPC, 因子数(Number of principle components); SNV, 标准正态变量变换(Standard normal variate); MSC, 多元散射校正(Multiplicative scatter correction); OSC, 正交散射校正(Orthogonal scatter correction); RMSECV, 交叉验证均方根误差(Root mean square error of cross-validation); RPD, 相对分析误差(Ratio of standard deviation to RMSECV); PLS, 偏最小二乘法(Partial least squares)。

2.4 波长的选择

合理选择波长可以抑制非目标变量,提升建模效率。基于 FTIR 光谱特征分布,针对羟值与共轭亚油酸含量波段进行选择划分,以 OSC 预处理方法和 PLS 建模方法构建模型(RMSECV、 R^2 和 RPD 为评价指标),其结果如图 2 和表 3 所示。

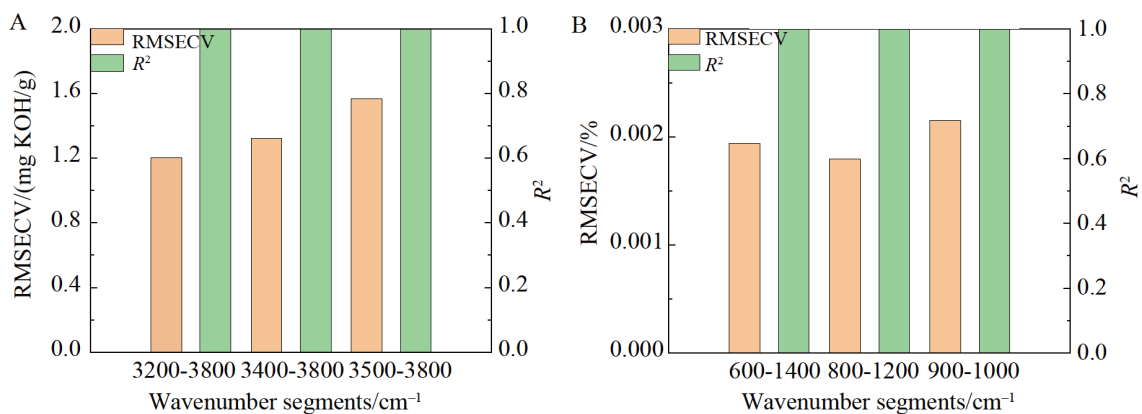


图2 不同波段下脱水蓖麻油羟值(A)和共轭亚油酸含量(B)模型的 RMSECV 和 R^2

Fig.2 RMSECV and R^2 of hydroxyl value (A) and conjugated linoleic acid content (B) models of dehydrated castor oils under different wavenumber segments

由图 2 和表 3 可知,建模波段对目标指标的建模结果影响相对较大,羟值在波段 320~3800 cm^{-1} 区域的建模效果较好,其 RMSECV、 R^2 和 RPD 值分别为 1.203、0.9991 和 33.78,与其它波段相比,RPD 提高了 9.72%以上。共轭亚油酸含量的最佳建模波段为 800~1200 cm^{-1} ,其 $R^2 > 0.99$,与波段 900~1000 cm^{-1} 相比, RMSECV 降低了 16.47%, RPD 提高了 19.72%;相比于波段 600~1400 cm^{-1} 的预测准确度略有提升,

表 3 不同波段下脱水蓖麻油羟值和共轭亚油酸含量模型的 RPD

Table 3 RPD of hydroxyl value and conjugated linoleic acid content models of dehydrated castor oils under different wavenumbers segments

指标 Indicator	波数 Wavenumber/cm ⁻¹	相对分析误差 RPD
羟值 Hydroxyl value	3200~3800	33.78
	3400~3800	30.79
	3500~3800	25.95
共轭亚油酸含量 Conjugated linoleic acid content	600~1400	56.24
	800~1200	60.80
	900~1000	50.78

表明该波段在保留目标信息的同时有效排除了非目标信息的干扰(如 600~1400 cm⁻¹ 的冗余噪声)。综上,本研究分别选择 3200~3800 cm⁻¹ 和 800~1200 cm⁻¹ 作为羟值和共轭亚油酸含量的建模波段。

2.5 模型选择及验证

通过 PLS、PCR 和 SVR 3 种建模方法对 OSC 预处理后且在上述选定波段的光谱数据与目标指标进行关联处理,建立目标指标的定量模型(表 4)。结果表明,PLS 模型性能最优,其羟值和共轭亚油酸含量模型的 RPD 值分别为 33.78 和 60.80,预测能力较 SVR 法显著提升。由于羟值与共轭亚油酸含量与光谱响应间呈强线性关系,SVR 法通过核函数映射处理非线性问题^[29]的特性反而会导致模型预测性能下降。PCR 模型对羟值的预测性能与 PLS 相当,但 PCR 模型的共轭亚油酸含量预测精度低于 PLS 模型。PCR 与 PLS 的不同之处在于,PCR 方法在压缩阶段不考虑来自因变量数据的任何信息,而 PLS 方法则从光谱中提取信息,尽可能与因变量数据有较大的协方差,从而使 PLS 模型的预测精度更好^[30]。

表 4 基于不同建模方法的脱水蓖麻油羟值和共轭亚油酸含量模型预测结果的比较

Table 4 Comparison of predictive performance of hydroxyl value and conjugated linoleic acid content models of dehydrated castor oils with different modeling methods

指标 Indicator	建模方法 Modeling method	因子数 nPC	核函数 Index	交叉验证均方根 误差 RMSECV	预测决定系数 R ²	相对分析误差 RPD
羟值 Hydroxyl value	PLS	2	/	1.203 mg KOH/g	0.9991	33.78
	PCR	2	/	1.205 mg KOH/g	0.9991	33.74
	SVR[C, G]	/	[10, 0.0003]	4.262 mg KOH/g	0.9900	9.54
共轭亚油酸含量 Conjugated linoleic acid content	PLS	7	/	0.002%	0.9998	60.80
	PCR	1	/	0.002%	0.9997	53.90
	SVR[C, G]	/	[2154, 0.0010]	0.010%	0.9955	11.46

注(Note): PCR, 主成分回归 (Principal component regression); SVR, 支持向量回归 (Support vector regression)。

采用上述目标指标的定量模型对 16 个不同脱水程度蓖麻油样品进行羟值和共轭亚油酸含量预测(图 3 和表 5),以验证模型的准确性和稳定性。由图 3 可知,PLS 法建立的目标指标的模型预测性能最佳,其 RMSEP 值较 SVR 法预测精度分别显著提高了 73.88%和 87.32%;目标指标的 PCR 模型预测性能与 PLS 法相当;SVR 模型预测精度低于 PLS 和 PCR 模型。对比脱水蓖麻油羟值和共轭亚油酸含量的测定值与预测值之间的平均相对误差结果(表 5)可以发现,羟值和共轭亚油酸含量的 PLS 和 PCR 预测结果相差不大,均小于对应的 SVR 预测结果。这说明 FTIR 检测脱水蓖麻油羟值和共轭亚油酸含量是可行的。

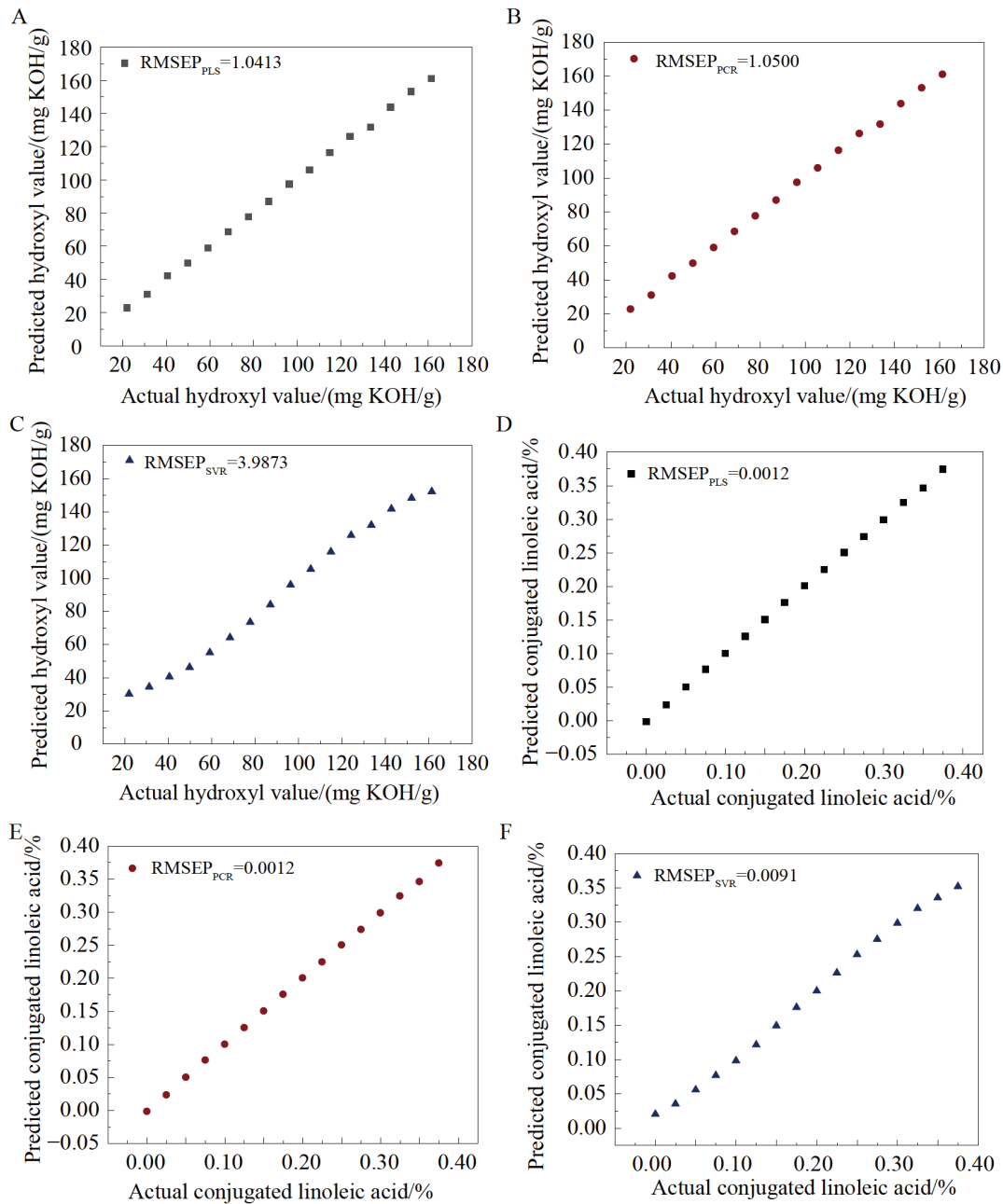


图3 不同模型对未知脱水蓖麻油样品羟值(A~C)和共轭亚油酸含量(D~F)的预测结果

Fig.3 Prediction results of hydroxyl value (A–C) and conjugated linoleic acid content (D–F) of unknown dehydrated castor oil samples by different models

表 5 未知脱水蓖麻油样品羟值和共轭亚油酸含量的测定值与预测值间的平均相对误差

Table 5 Average relative error between measured and predicted values of hydroxyl value and conjugated linoleic acid content of unknown dehydrated castor oils

指标 Indicator	测定值与预测值间的平均相对误差 Average relative error between the measured value and the predicted value/%		
	PLS	PCR	SVR
羟值 Hydroxyl value	1.07	1.07	5.60
共轭亚油酸含量 Conjugated linoleic acid content	0.81	0.81	4.79

3 结论

本研究以蓖麻油和脱水蓖麻油为原料进行复配模拟不同脱水程度和共轭化程度的样品,对其进行 FTIR 扫描,并结合化学计量学方法将光谱数据和化学测定数据进行关联处理,建立目标指标的快速预测模型。结果表明,最佳预处理方法为 OSC,其预测决定系数 R^2 分别为 0.8418 和 0.8765; 最优波段分别为 $3200\sim 3800\text{ cm}^{-1}$ 和 $800\sim 1200\text{ cm}^{-1}$,其 R^2 分别为 0.9991 和 0.9998; 最佳建模方法为 PLS,其 R^2 分别为 0.9991 和 0.9998。本研究建立的羟值和共轭亚油酸含量指标预测模型能够有效地评价脱水蓖麻油的性能。

References

- [1] OGUNNIYI D S. *Bioresour. Technol.*, 2006, 97(9): 1086-1091.
- [2] MUBOFU E B. *Sustainable Chem. Processes*, 2016, 4(1): 11.
- [3] AKHABUE C E, OKWUNDU O S. *Biofuels*, 2019, 10(6): 729-736.
- [4] SUDHA G S, KALITA H, MOHANTY S, NAYAK S K. *Macromol. Res.*, 2017, 25(5): 420-430.
- [5] YAN Cui-Xia, DING Jian-Fei, MA Tian-Lin, SHAO Rong, XU Wei. *Chem. Ind. Times*, 2017, 31(4): 22-26.
严翠霞, 丁建飞, 马田林, 邵荣, 许伟. *化工时刊*, 2017, 31(4): 22-26.
- [6] MA J Z, DUAN L M, LU J, LYU B, GAO D G, WU X H. *Sci. Rep.*, 2017, 7(1): 3742.
- [7] DUAN Li-Min, MA Jian-Zhong, LU Juan, WU Xiong-Hu, DUAN Xu-Bin. *Leather Sci. Eng.*, 2015, 25(2): 18-22, 47.
段力民, 马建中, 鲁娟, 吴雄虎, 段徐宾. *皮革科学与工程*, 2015, 25(2): 18-22, 47.
- [8] TAVASSOLI-KAFRANI M H, CURTIS J M, VAN DE VOORT F R. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2014, 91(6): 925-933.
- [9] HEIKKA R A, IMMONEN K T, MINKKINEN P O, PAATERO E Y O, SALMIT O. *Anal. Chim. Acta*, 1997, 349(1-3): 287-294.
- [10] FERNANDES E, VICENTE J, CRUZ R, NELE M, NUNES E, COSTA-FELIX R. *Polym. Test.*, 2014, 33: 16-20.
- [11] AOAC965.32—1969. Hydroxyl Value of Oils and Fats. Association of Official Analytical Chemists, Official Method. <https://doi.org/10.1093/9780197610145.003.3497>.
- [12] SN/T 0801.20—1999. Animal and Vegetable Oils and Fats for Import and Export—Method for the Determination of Hydroxyl Value. Entry-exit Inspection and Quarantine Industry Standard of the People's Republic of China.
进出口动植物油脂羟值检验方法. 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准. SN/T 0801.20—1999.
- [13] TAN JUN, LEI Xin-Gang. *Modern Chem Res.*, 2025, (10): 15-17.
谭军, 雷新钢. *当代化工研究*, 2025, (10): 15-17.
- [14] SUO Ya, ZHU Yu-Fei. *Clean Coal Technol.*, 2016, 22(4): 112-116.
索娅, 朱豫飞. *洁净煤技术*, 2016, 22(4): 112-116.
- [15] WANG Xiao-Wei, TIAN Song-Bai. *Pet. Process. Petrochem.*, 2008, 39(4): 56-61.
王小伟, 田松柏. *石油炼制与化工*, 2008, 39(4): 56-61.
- [16] XU Ya-Xian, ZHANG Long, LIU Yu, LV Jiu-Zhuo. *Petrochem. Technol.*, 1999, 28(10): 704-708.
徐亚贤, 张龙, 刘彧, 吕九琢. *石油化工*, 1999, 28(10): 704-708.
- [17] YADAV A, CHATTOPADHYAY K, SINGH R, MONDAL S. *Pet. Sci. Technol.*, 2018, 36(21): 1805-1811.
- [18] MO Xin-Xin, SUN Tong, LIU Mu-Hua, YE Zhen-Nan. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2017, 45(11): 1694-1702.
莫欣欣, 孙通, 刘木华, 叶振南. *分析化学*, 2017, 45(11): 1694-1702.
- [19] AL-ALAWI A, VAN DE VOORT F R, SEDMAN J. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2004, 81(5): 441-446.
- [20] FAN Lu, WANG Mei-Mei, YANG Hong-Wei, YANG Fu-Le, WU Na-Na. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2007, 35(3): 390-392.
范璐, 王美美, 杨红卫, 杨福勒, 吴娜娜. *分析化学*, 2007, 35(3): 390-392.
- [21] FENG Rui-Ting, LI Hong-Da, YANG Zhi-Chao, LIU Yu-Mu. *Laser Optoelectron. Prog.*, 2025, 62(1): 134-144.
冯瑞婷, 李宏达, 杨智超, 刘雨穆. *激光与光电子学进展*, 2025, 62(1): 134-144.
- [22] GODOY S C, FERRÃO M F, GERBASE A E. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2007, 84(6): 503-508.
- [23] YU Jia, WU Chun. *J. Nat. Sci. Heilongjiang Univ.*, 2022, 39(2): 246-252.
虞佳, 武春. *黑龙江大学自然科学学报*, 2022, 39(2): 246-252.
- [24] ZHUANG Xiao-Li, XIANG Yu-Hong, QIANG Hong, ZHANG Zhuo-Yong, ZOU Ming-Qiang, ZHANG Xiao-Fang. *Spectrosc. Spectral Anal.*, 2010, 30(4): 933-936.
庄小丽, 相玉红, 强洪, 张卓勇, 邹明强, 张孝芳. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(4): 933-936.
- [25] YI Y, YAO J, XU W, WANG L M, WANG H. *RSC Adv.*, 2019, 9(47): 27347-27360.
- [26] GB 5009.168—2016. National Food Safety Standards. Determination of Fatty acids in Foods. National Standards of the People's Republic of China.
食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定. 中华人民共和国国家标准. GB 5009.168—2016.

- [27] LI J, LI W L, YE Z H, SUN Y W, GONG W J, WANG Y M, BI Y L. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2024, 101(12): 1343-1355.
- [28] OMARI A, MGANI Q A, MUBOFU E B. *Green Sustainable Chem.*, 2015, 5(4): 154-163.
- [29] YUAN Jing-Ze, LU Qi-Peng, WANG Jing-Li, DING Hai-Quan, GAO Hong-Zhi, WU Chun-Yang, LI Wan-Xia. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2017, 45(9): 1291-1296.
袁境泽, 卢启鹏, 王静丽, 丁海泉, 高洪智, 吴春阳, 李晚侠. *分析化学*, 2017, 45(9): 1291-1296.
- [30] SETIOWATY G, MAN Y B C. *Food Chem.*, 2003, 81(1): 147-154.

Rapid Monitoring of Hydroxyl Value and Conjugated Linoleic Acid Content During Dehydration of Castor Oils Based on Fourier Transform Infrared Spectrometry Coupled with Chemometrics

YAN Feng-Dan, WANG Yan, LI Wen-Long, XU Pan-Pan, PENG Dan, LI Jun*

(Food Engineering Technology Research Center/Key Laboratory of Henan Province, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract The hydroxyl value and conjugated linoleic acid content of dehydrated castor oils are two important indicators that reflect its properties. Thus, monitoring the two indicators can better realize the industrial production of high-quality dehydrated castor oils. However, traditional chemical measurement methods have many disadvantages in determination of the two indicators, including large reagent consumption, long determination time, and cannot achieve rapid monitoring. Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) is a new and non-destructive detection method that is low-cost and can achieve rapid detection. In this work, FTIR technique was employed to collect spectral information of dehydrated castor oils and analyze the relationship between FTIR spectral information and hydroxyl value and conjugated linoleic acid content, and a rapid detection method for detecting the property indicators of dehydrated castor oils was thus established. FTIR scanning was performed on dehydrated castor oils with a hydroxyl value of 21.9–161.4 mg KOH/g and a conjugated linoleic acid content of less than 37.5%. Among different preprocessing methods, orthogonal scatter correction (OSC) could improve the prediction accuracy of the resulting model, by which the optimal modeling data segments for hydroxyl value and conjugated linoleic acid content were 3200–3800 cm^{-1} and 800–1200 cm^{-1} , respectively, and the optimal modeling method was partial least squares (PLS). The coefficients of determination of the optimal models for hydroxyl value and conjugated linoleic acid content were all above 0.99.

Keywords Fourier transform infrared spectrometry; Dehydrated castor oils; Hydroxyl value; Conjugated linoleic acid; Chemometrics

(Received 2024-06-27; accepted 2025-06-05)

Supported by the Funding Project for Excellent Study Abroad Scholars in Henan Province (No. 21240013), the Food Engineering Technology Research Center/Key Laboratory of Henan Province (No. GO202306) and the Educational and Teaching Reform Research and Practice (No. GJXY202406).