DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20260102001
引用格式: 张艺凡, 李建鹏, 李琳, 等. 3-氯-1,2-丙二醇棕榈酸双酯单体制备及对映体稳定性分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(14): 213–221.
Zhang Yifan, Li Jianpeng, Li Lin, et al. Preparation of 3-monochloropropane-1,2-diol ester enantiomer and analysis of enantiomer stability [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(14): 213–221. (in Chinese with English abstract).

3-氯-1,2-丙二醇棕榈酸双酯单体制备及对映体稳定性分析

张艺凡[1,2], 李建鹏[3], 李 琳[1], 赵梦莹[1], 范 蓓[1,2], 史 琳[3*], 李敏敏[1,2*]
(1. 中国农业科学院农产品加工研究所, 北京 100193; 2. 中国农业科学院国家南繁研究院, 三亚 572024, 3. 沈阳农业大学食品学院, 沈阳 110000)

摘 要: 目的 建立 3-氯-1,2-丙二醇棕榈酸双酯(3-monochloropropane-1,2-diol esters, 3-MCPDE)对映体高纯度手性单体制备方法, 并系统研究 3-MCPDE 对映体在有机溶剂中的稳定性特征。**方法** 利用制备型高效液相色谱, 以 ChiralCore Amy-Z 手性柱(10 mm×250 mm, 5 μm)为分离柱, 乙醇为流动相进行等度洗脱, 实现 3-MCPDE 对映体的制备分离; 采用超高效合相色谱-串联质谱法(ultra performance convergence chromatography-tandem mass spectrometry, UPC^2-MS/MS)评估 3-MCPDE 对映体在异丙醇、甲醇、乙腈、正己烷和乙醇 5 种溶剂中, 于不同温度(4 ℃与 25 ℃)与光照条件下储存 42 d 的稳定性; 通过降解动力学曲线计算降解率与对映体分数, 分析温度与光照的影响规律。**结果** 成功制备纯度大于等于 95%的 3-MCPDE 手性单体。稳定性研究表明, 3-MCPDE 在所有溶剂中均发生降解, 降解率依次为: 乙醇>正己烷>异丙醇>乙腈>甲醇; 降解过程呈双相特征, 包括 0~24 h 的快速降解阶段及后期缓慢衰减阶段; 温度是影响降解的关键因素, 25 ℃下降解普遍高于 4 ℃; 光照在甲醇、乙醇等极性溶剂中促进作用更明显; 所有条件下两对映体降解行为一致, 对映体分数始终为 0.50, 未出现立体选择性现象。**结论** 本研究揭示了 3-MCPDE 对映体在不同溶剂中的非立体选择性降解规律, 建立了高效的手性单体制备方法, 推荐将标准品置于甲醇中 4 ℃避光保存。研究结果为开展对映体水平的安全性评估提供了方法支持, 对深入解析 3-MCPDE 手性单体的毒理机制具有重要意义。

关键词: 3-氯-1,2-丙二醇棕榈酸双酯; 溶剂稳定性; 单体制备
中图分类号: TS201 **文献识别码:** A **文章编号:** 2095–0381(2026)14–0213–09

Preparation of 3-monochloropropane-1,2-diol ester enantiomer and analysis of enantiomer stability

ZHANG Yi-Fan[1,2], LI Jian-Peng[3], LI Lin[1], ZHAO Meng-Ying[1], FAN Bei[1,2], SHI Lin[3*], LI Min-Min[1,2*]

收稿日期: 2026-01-02
基金项目: 国家自然科学基金项目(32272443)
第一作者: 张艺凡(1998—), 女, 博士, 主要研究方向为食品科学。E-mail: jingdaping@gmail.com
***通信作者:** 史琳(1982—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为功能食品及天然产物中活性物质的研发。E-mail: linnashi@126.com
李敏敏(1986—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。E-mail: liminmin@caas.cn

(1. *Institute of Food Science and Technology*, *Chinese Academy of Agricultural Sciences*, *Beijing* 100193, *China*; 2. *National Nanfan Research Institute*, *Chinese Academy of Agricultural Sciences*, *Sanya* 572024, *China*; 3. *College of Food Science*, *Shenyang Agricultural University*, *Shenyang* 110000, *China*)

ABSTRACT: Objective To establish a method for preparing high-purity chiral monomers of 3-monochloropropane-1,2-diol esters (3-MCPDE) and systematically study the stability characteristics of 3-MCPDE enantiomers in organic solvents. **Methods** Using preparative high performance liquid chromatography with a ChiralCore Amy-Z chiral column (10 mm×250 mm, 5 μm) as the separation column and ethanol as the mobile phase for isocratic elution, the preparative separation of 3-MCPDE enantiomers was achieved. The stability of 3-MCPDE enantiomers stored for 42 d in 5 kinds of solvents (isopropanol, methanol, acetonitrile, n-hexane and ethanol) under different temperatures (4 °C and 25 °C) and light conditions was evaluated using ultra performance convergence chromatography-tandem mass spectrometry (UPC^2-MS/MS). Degradation rates and enantiomer fraction values were calculated from degradation kinetic curves to analyze the influence patterns of temperature and light. **Results** Successfully prepared chiral monomer 3-MCPDE with a purity of 95% or higher. Stability studies showed that 3-MCPDE underwent significant degradation in all solvents, with degradation rates in the order: ethanol>n-hexane>isopropanol>acetonitrile>methanol. The degradation process exhibited a typical biphasic pattern, consisting of a rapid degradation phase within 0–24 h followed by a slower attenuation phase. Temperature was a key environmental factor affecting the degradation rate, with generally higher degradation at 25 °C than at 4 °C. Light exposure showed a more pronounced promoting effect in polar solvents like methanol and ethanol. Under all experimental conditions, the degradation behaviors of the 2 enantiomers were highly consistent, with the enantiomer fraction value consistently remaining at 0.50, indicating no stereoselective phenomenon was observed. **Conclusion** This study reveals the non-stereoselective degradation pattern of 3-MCPDE enantiomers in different solvents, establishes an efficient method for the preparation of chiral monomers, and recommends storing the standards in methanol at 4 °C in the dark. These findings provide methodological support for enantiomer-level safety assessment and are of great significance for in-depth elucidation of the toxicological mechanisms of 3-MCPDE chiral monomers.

KEY WORDS: 3-monochloropropane-1,2-diol esters; solvent stability; monomer preparation

0 引 言

3-氯-1,2-丙二醇棕榈酸双酯(3-monochloropropane-1,2-diol esters, 3-MCPDE)是食品加工过程中产生的重要污染物，1978 年，在酸水解植物蛋白中首次发现 3-MCPDE[1–2]。后续研究表明，植物油精炼过程是 3-MCPDE 形成的关键环节，棕榈油因原料中高氯化物含量及特定精炼工艺成为污染重灾区，其 3-MCPDE 水平常超出欧盟限量标准[3–4]。除食用油外，该污染物在婴儿配方奶粉、油炸食品及乳制品中广泛分布[5–6]，对消费者健康构成潜在威胁。

3-MCPDE 具有多器官毒性效应，包括肾脏毒性、生殖毒性等[7–11]，其对神经、免疫及呼吸系统的损伤亦被证实[12]。值得关注的是，3-MCPDE 是一种手性化合物，具有两种对映异构体。手性分子是指与其镜像不相同不能互相重合的具有一定构型或构象的分子，手性化合物空间构型的差异常导致其生物活性与毒性显著不同[13–14]。然而，由于缺乏高效的手性分离分析方法，当前毒理学研究均以外消旋混合物为对象，无法阐明其对映体毒性差异及构效关系。因此，获得高光学纯度的 3-MCPDE 对映体单体并探究其溶剂稳定性，是解析对映体特异性毒理机制的前提。

在某些手性农药或药物的对映体中，往往只有单一构型具有目标生物活性，而另一构型则可能无效甚至表现出更强的毒性效应[14]。据此可以推断，3-MCPDE 的对映体极有可能在肾毒性、生殖毒性等关键毒理学终点上存在量效乃至本质的区别。

鉴于这种潜在的、尚未被揭示的对映体特异性毒性差异，仅以外消旋混合物为对象的传统毒理学评估显然无法全面、准确地反映其真实风险。精准解析单一构型的毒性效应的前提条件是获得高纯度的对映体单体。然而，手性化合物在样品前处理、分离纯化及储存过程中，其构型可能因外界环境(如溶剂极性、温度、pH 等)的影响而发生消旋或降解，这将干扰后续毒理实验结果分析。因此，系统开展 3-MCPDE 对映体在不同条件下的降解行为与稳定性研究，是确保后续获得可靠对映体毒性数据的必要前提。

当前主要采用间接法和直接法两种技术路线检测

3-MCPDE。间接法检出限可达 5.0~15.0 μg/kg, 但存在步骤烦琐、易受游离态干扰及水解不完全等问题[15–16]。直接显著简化前处理流程, 然而受限于标准品匮乏、油脂基质干扰及检出限偏高等瓶颈[17–18]。此外, 傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)结合化学计量学、电化学传感器等新兴技术虽为快速筛查提供新思路, 却尚未成熟[19–21]。总体而言, 现有方法在特异性定量、抗干扰能力与分析效率方面仍面临挑战, 发展高精度、高通量的直接检测技术是未来重要方向。谱柱中保留行为

针对上述科学问题, 本研究聚焦于 3-MCPDE 对映体的溶剂稳定性与单体制备, 拟建立高效手性分离纯化方法, 获得高纯度单体; 系统探究不同溶剂体系中对映体的构型稳定性及转化规律; 为后续对映体特异性毒理研究及食品安全风险评估提供物质基础与技术支撑。

1　材料与方法

1.1　材料与试剂

异丙醇、甲醇、乙腈(质谱级, 美国赛默飞世尔科技公司); 正己烷、甲酸(色谱级, 中国上海阿拉丁生化科技有限公司); 乙醇(色谱级, 中国上海麦克林生化科技股份有限公司); 3-氯-1,2-丙二醇棕榈酸双酯标准品(纯度大于 99%, 中国天津阿尔塔科技有限公司)。

1.2　实验仪器

分析天平(精度 0.01 mg, 中国赛多利斯科学仪器有限公司); SCI-VS 涡旋振荡器(美国赛默飞世尔科技公司); Waters ACQUITY UPC^2 超高效合相色谱(Ultra performance convergence chromatography, UPC^2)仪(美国 water 公司)、Xevo TQ-XS 三重四极杆质谱仪(美国 Waters 公司); Agilent 1260 II半制备液相色谱仪(美国 Agilent 公司); ChiralCore Amy-Z 手性制备柱(10 mm×250 mm, 5 μm)[纳谱分析技术(苏州)有限公司]; CHIRALPAK IA (4.6 mm×250 mm, 5 μm)色谱柱[大赛璐药物手性技术(上海)有限公司]。

1.3　实验方法

1.3.1　对映体稳定性检测

将 3-MCPDE 标准品用甲醇配制成 100.0 mg/kg 浓度的母液。为考察不同溶剂极性对 3-MCPDE 降解行为的影响, 选取了 5 种覆盖不同极性范围的有机溶剂进行稀释处理: 分别采用强极性质子性溶剂甲醇[极性参数(P')=5.1]、乙醇(P'=4.3)、异丙醇(P'=3.9), 中等极性非质子性溶剂乙腈(P'=6.2), 以及非极性溶剂正己烷(P'=0.1), 将上述母液统一稀释至 0.5 mg/kg 的工作浓度。所选溶剂的 P'涵盖了从强极性(甲醇、乙腈)到中等极性(乙醇、异丙醇)直至非极性(正己烷)的完整梯度, 旨在系统研究不同溶剂环境中 3-MCPDE 的稳定性及降解规律, 为后续建立降解动力学与溶剂理化性质间的构效关系提供实验依据。每种基质分为两个温度储存(4 ℃和 25 ℃), 每个温度下分为光照和避光两个条件储存, 储存时间为 0~42 d, 设置 12 个取样点: 0、1/12、1/2、1、3、5、7、9、14、21、28、42 d, 每个取样点设置 3 个平行, 样品在–20 ℃下保存。降解率计算如公式(1)所示:

$$\text{降解率}/\% = \frac{(\text{初始含量} - \text{储存后含量})}{\text{初始含量}} \times 100\% \quad (1)$$

主要对映体占总对映体的比例, 计算如公式(2)所示:

$$\mathrm{EF} = \frac{E_1}{E_1 + E_2} \quad (2)$$

式中: E_1 为主要对映体的浓度, mg/kg; E_2 为次要对映体的浓度, mg/kg。

1.3.2　手性单体制备

称取 3-氯-1,2-丙二醇棕榈酸双酯标准品适量, 置于 10 mL 容量瓶中, 用异丙醇(质谱级)溶解并定容至刻度, 涡旋混合 2 min, 配制成浓度为 3.0 mg/g 的样品储备液。经 0.22 μm 有机系微孔滤膜过滤后, 作为制备样品溶液备用。采用 Agilent 1260 II半制备液相色谱系统进行手性单体的分离纯化。

1.3.3　色谱条件

(1) Agilent 1260 II半制备液相色谱条件

色谱柱: ChiralCore Amy-Z 手性制备柱(10 mm×250 mm, 5 μm); 流动相为乙醇(色谱级); 等度洗脱, 流速 1.5 mL/min; 柱温箱温度设定为 30 ℃; 检测波长 215 nm; 进样量为 500 μL。在此色谱条件下, 收集目标对映体馏分(出峰时间分别为 12.22 min 和 13.64 min), 经浓缩、定容后, 利用超高效合相色谱-串联质谱法(ultra performance convergence chromatography-tandem mass spectrometry, UPC^2-MS/MS)验证对映体纯度。

(2) UPC^2 条件

色谱柱: CHIRALPAK IA (4.6 mm×250 mm, 5 μm)色谱柱, 进样量 2 μL, 流动相为 95% CO_2 与 5%含 0.1% (V:V)甲酸的甲醇溶液, 以 1.5 mL/min 流速进行等梯度洗脱 10 min, 柱温保持在 30 °C, 系统背压控制在 11.03 MPa (1600 psi), 柱后补偿溶剂选用 0.3 mL/min 的甲醇溶液。

(3) MS 条件

电喷雾电离源, 正离子模式; 采集方式为多反应监测模式; 毛细管电压: 4000 V 和 3500 V; 雾化器压力: 15 psi; 干燥气温度: 300 ℃; 干燥气流速: 14 L/min; 鞘气温度: 260 ℃; 鞘气流速: 11 L/min。3-MCPDE, 母离子 m/z 604.50, 子离子 m/z 331.20, 锥孔电压 35 V, 碰撞能 17 eV, 子离子 m/z 551.50, 锥孔电压 35 V, 碰撞能 18 eV。

1.4　数据处理

本研究中所有实验测定均重复 3 次, 测定结果表示为平均值±标准偏差。使用 Origin Pro 2016 作图。结果使用 SPSS Statistics 27 软件进行计算和统计分析, P<0.05 则认

为所检验的差别有统计学意义。

2 结果与分析

2.1 手性单体制备

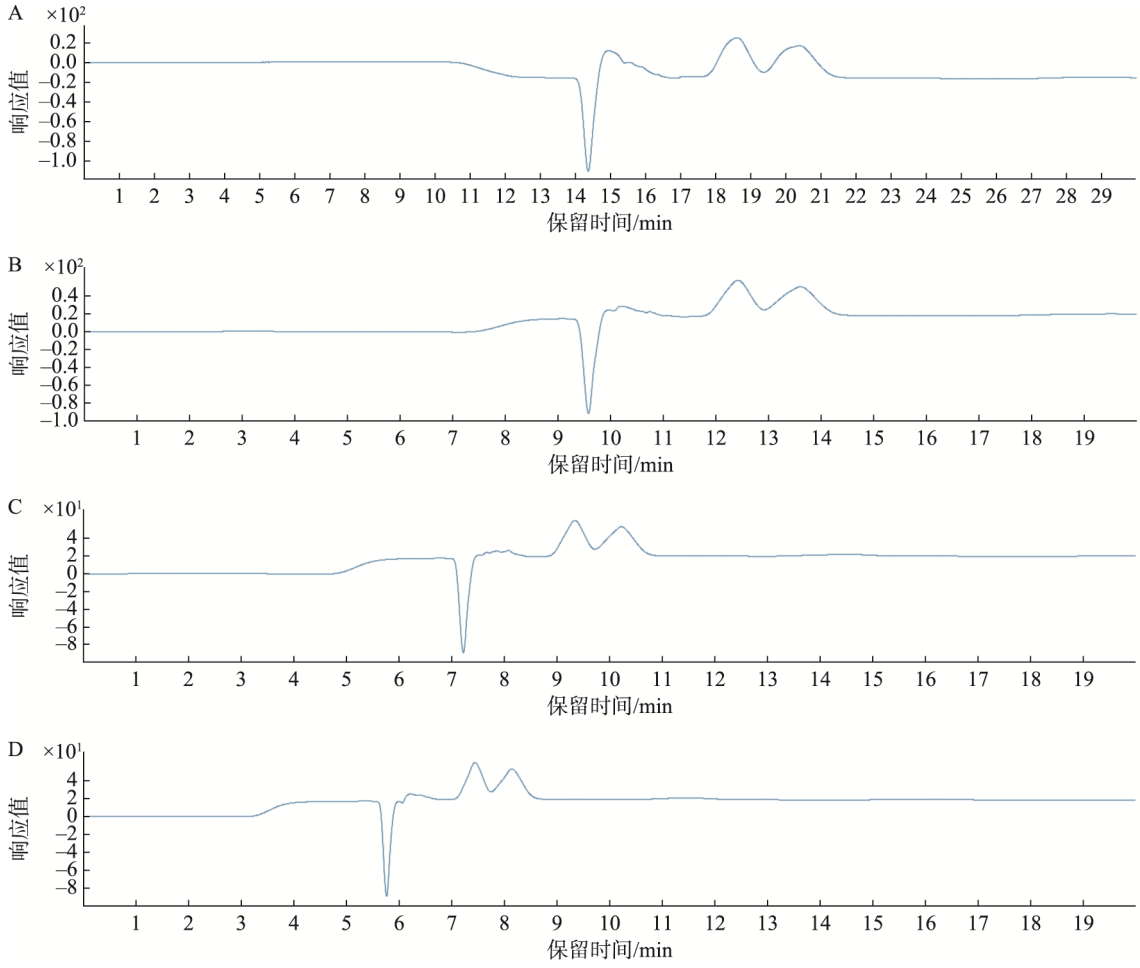
本研究基于手性色谱原理构建分离体系，选用 ChiralCore Amy-Z 手性制备柱(10 mm×250 mm, 5 μm)制备柱为分离制备色谱柱，该色谱柱具备较大柱径特性，促进分子间充分接触并强化对映体相互作用。该类直链淀粉衍生物手性固定相，其表面的多糖衍生物通过形成手性微环境能够与对映体分子产生差异性的氢键、π-π 作用和偶极-偶极相互作用，以及空间位阻效应[22]。3-MCPDE 对映体由于空间构型的微小差异，在与固定相发生上述作用时，其结合自由能存在差异，从而导致在色谱柱中保留行为的不同，最终实现分离。对 200、205、210、215、220 nm 5 种波长进行筛选，在表 1 中可以看出，在 215 nm 波长下 L1 和 L2 峰面积更高，表明在 215 nm 波长下响应值更高。对 1.0、1.5、2.0、2.5 mL/min 流速进行筛选，分离度分别为 0.75, 0.75, 0.70 和 0.69，由色谱图可以看出，在分离度相同的情况下，流速 1.5 mL/min 的分析时间更短(图 1)，因此选择流速 1.5 mL/min。

随后对制备的两种单体进行纯度鉴定，参考 Leigh 等[23]，方法采用 UPC^2-MS/MS 技术测定浓度，结果显示两种单体纯度均不低于 95%(图 2A、B)。两者 ^{1}H NMR 谱图几乎完全重合，说明其化学结构相同、组成一致(图 2C、D)，这与对映体在非手性环境中具有相同核磁行为的规律一致。L1 和 L2 旋光数据分别为 L1: [α]=+0.229 (c=17.5)、L2: [α]=−0.229 (c=17.5)，

表 1 波长筛选

Table 1 Wavelength filtering

波长/nm	L1 峰高/mAU	L1 峰面积/(mAU・s)	L2 峰高/mAU	L2 峰面积/(mAU・s)
200	17.08768	305.37674	3.18339	73.61107
205	6.92878	196.69501	3.66714	115.84091
210	5.10687	81.84309	3.94599	81.21134
215	24.31378	395.23029	17.75091	389.72882
220	20.46268	328.62872	14.97515	329.62930



注: A. 流速 1.0 mL/min; B. 流速 1.5 mL/min; C. 流速 2.0 mL/min; D. 流速 2.5 mL/min。

图 1 不同流速的色谱图

Fig.1 Chromatograms of different flow rates

表明二者互为对映体, 其中 L1 为右旋体, 记为(+)-3-MCPDE, L2 为左旋体, 记为(–)-3-MCPDE。手性单体的毒性差异与其空间构型密切相关, 本研究建立的拆分方法为后续毒理学研究提供了高纯度物质基础。这一结果对于深入理解 3-MCPDE 的生物活性及其手性单体之间的毒性差异具有重要意义。此项研究的成果, 可为后续学者在研究 3-MCPDE 的手性单体时提供了数据支持和方法论指导。

2.2　稳定性分析

甲醇溶剂中 3-MCPDE 的稳定性结果如图 3 所示。在 42 d 储存后, 其含量降至 230.97~253.72 μg/kg, (+)-3-MCPDE 与(–)-3-MCPDE 的降解率分别为 49.7%~53.7%和 49.3%~53.6%, 低于异丙醇体系, 说明 3-MCPDE 在甲醇中更为稳定, 可能与甲醇极性较强、抑制了某些非极性路径的降解反应有关[24]。起始与终点对映体分数均为 0.50, 表明降解过程仍无立体选择性。其降解动力学呈现两阶段特征, 初始 0~12 h 为快速降解期, 在 4 °C 光照下(+)-3-MCPDE 降解率达 6.3%; 之后转为缓慢衰减, 日均降解率低于 1.5%。温度是主要影响因素, 25 °C 避光条件下(+)-3-MCPDE 降解率为 53.6%, 高于 4 °C 避光条件下的 50.3%, 表明 3-MCPDE 的降解受到温度影响, 这与文献[25]的报道结果一致。光照在高温下作用不明显, 25 °C 光照与避光组 42 d 残留量接近; 而在 4 °C 时, 光照使(–)-3-MCPDE 降解率提升 3.5%, 说明低温下(–)-3-MCPDE 对光解更为敏感。

乙醇溶剂中的降解结果如图 4 所示。42 d 后对映体含量降至 144.08~215.57 μg/kg, 降解率为 57.0%~71.2%, 在 5 种溶剂中最高。起始与终点对映体分数均为 0.50, 无立体选择性。降解过程为典型双相模式: 24 h 内 25 °C 光照组对映体 1 降解 38.8%, 之后日均降解 0.7%。温度效应非常显著, 25 °C 避光组(+)-3-MCPDE 降解率 70.8%, 远高于 4 °C 避光组的 57.6%。光照作用因温度而异: 4 °C 下光照组降解略高, 25 °C 下光照组降解优势更加明显, 说明乙醇作为光敏溶剂可能在高温下更有效地传递光能, 促进 3-MCPDE 分解。对映体间差异小于 1.5%, 25 °C 光照下(–)-3-MCPDE 降解略快, 可能与手性-溶剂相互作用有关。

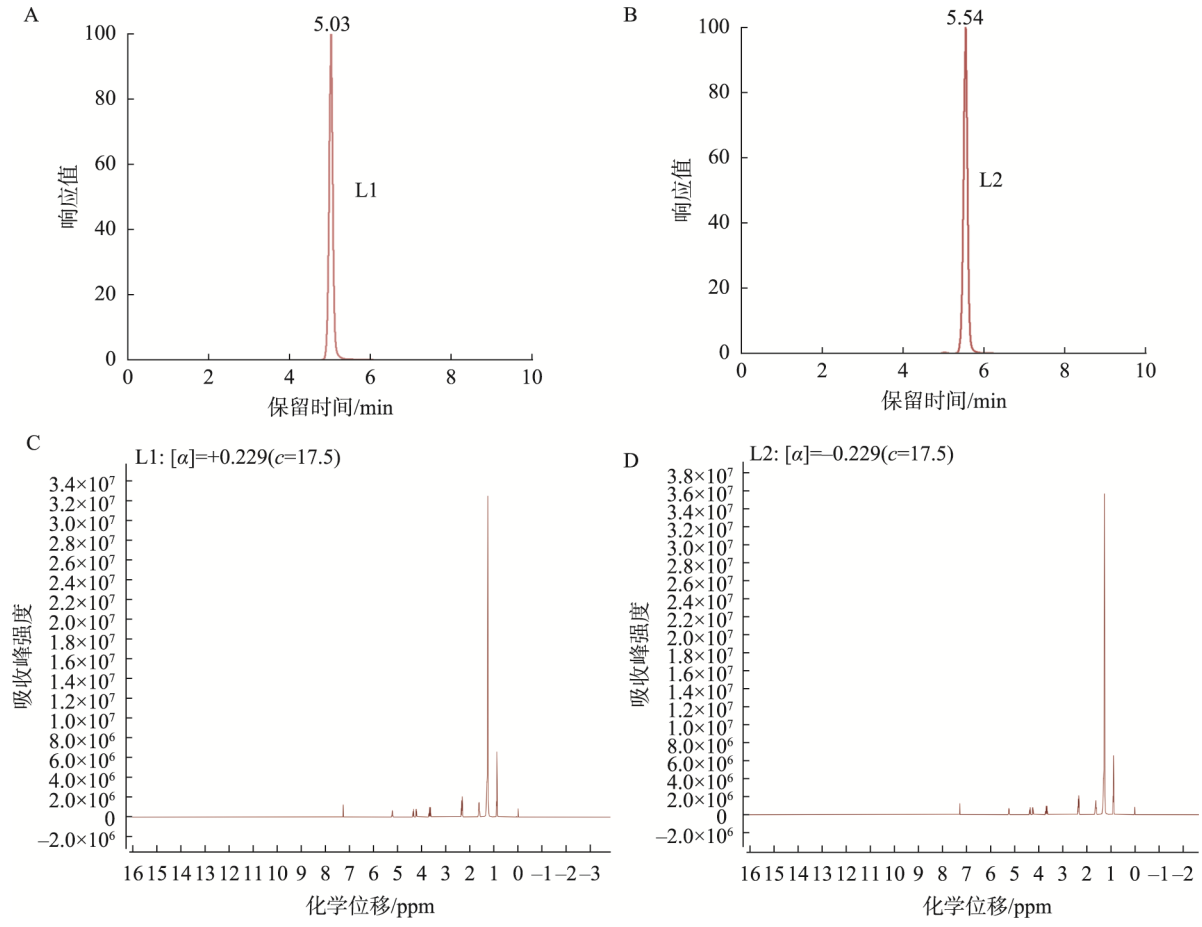


图 2　手性 3-MCPDE 单体制备色谱图及核磁共振谱图

Fig.2　Chromatogram and nuclear magnetic resonance spectrum of chiral 3-MCPDE monomer preparation

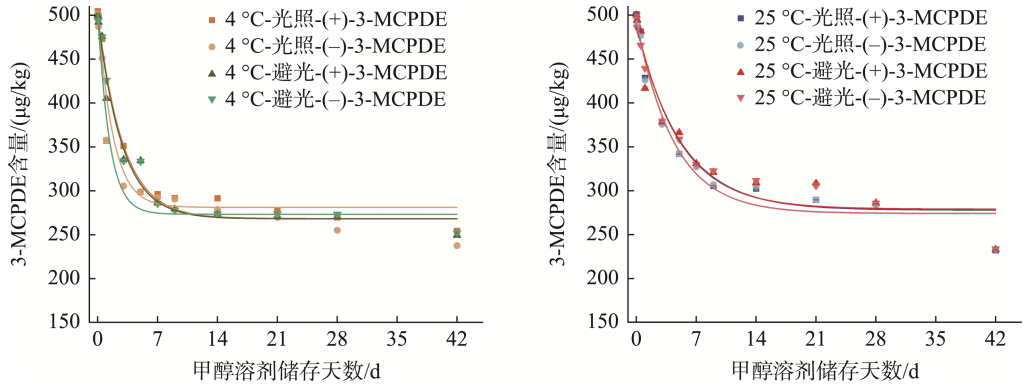


图 3 甲醇溶剂下 42 d 不同处理条件的 3-MCPDE 手性对映体含量变化

Fig.3 Changes in chiral enantiomer content of 3-MCPDE under different treatment conditions for 42 days in methanol solvent

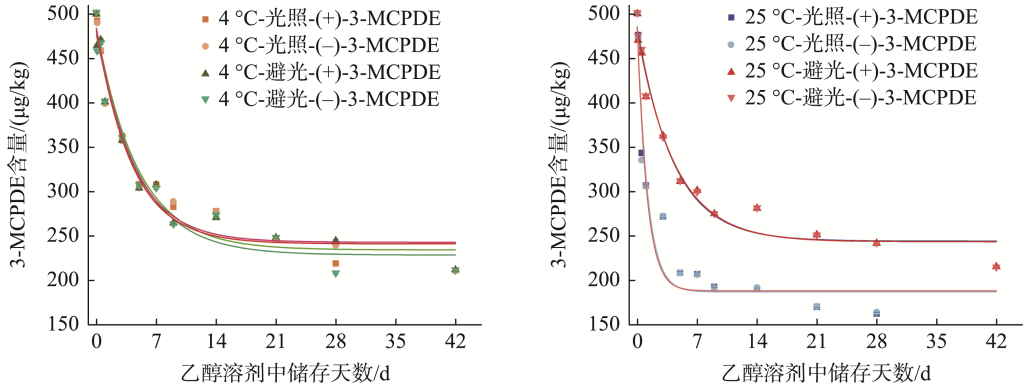


图 4 乙醇溶剂下 42 d 不同处理条件的 3-MCPDE 手性对映体含量变化

Fig.4 Changes in chiral enantiomer content of 3-MCPDE under different treatment conditions for 42 days in ethanol solvent

异丙醇溶剂中3-MCPDE对映体的稳定性分析结果如图5所示。在不同处理条件下，两种对映体含量均随储存时间延长而持续下降，在 42 d 时达到最低值 173.66~177.79 μg/kg，降解率为 64.5%~65.4%。这一降解幅度高于其他部分溶剂体系，可能与异丙醇本身的羟基自由基反应活性有关[21]。研究表明，异丙醇在光或热条件下可经由自由基路径发生降解，此类机制可能同时促进了其中溶解的 3-MCPDE 的分解[26]。在光照影响方面，4 °C 条件下光照与避光处理的(+)-3-MCPDE 降解率分别为 65.4%和 64.5%，(–)-3-MCPDE 分别为 65.2%和 64.8%，差异较小。在 25 °C 条件下，光照与避光组降解率也较为接近，(+)-3-MCPDE 分别为 65.1%和 65.3%，(–)-3-MCPDE 分别为 65.1%和 64.9%。整体而言，光照并未对异丙醇中 3-MCPDE 的降解产生影响，该结果与部分光降解研究中所报道的异丙醇体系在非催化条件下对光照不敏感的现象相符[27]。就温度的影响而言，在避光条件下，25 °C 时(+)-3-MCPDE 的降解率为 65.3%，略高于 4 °C 时的 64.5%；(–)-3-MCPDE 在 25 °C 与 4 °C 下分别为 64.9%和 64.8%。在光照条件下，温度升高也未明显引起降解加速，(+)-3-MCPDE 在 25 °C 与 4 °C 下降解率分别为 65.1%和 65.4%，(–)-3-MCPDE 分别为 65.1%和 65.2%，表明在实验温度区间内，温度变化对 3-MCPDE 在异丙醇中降解的促进作用有限。(+)-3-MCPDE 与(–)-3-MCPDE 的降解行为高度一致，42 d 时降解率差异均小于 0.5%，且起始与终点对映体分数值均为 0.50，说明未出现立体选择性降解。该结果符合一般非手性溶剂体系中手性污染物对映体等量降解的理论预期[28–29]。

乙腈溶剂中的降解行为如图 6 所示。初始浓度为 500.34~502.77 μg/kg 的 3-MCPDE 在 42 d 后降至 193.83~216.56 μg/kg，(+)-3-MCPDE 与(–)-3-MCPDE 的降解率分别为 56.7%~61.3%与 56.9%~61.2%，整体高于甲醇而低于异丙醇，起始与终点对映体分数均为 0.50，无立体选择性。降解过程同样分为两阶段；24 h 内迅速下降，如 25 °C 避光组(+)-3-MCPDE 降解 41.2%，之后日均降解率仅为 0.7%。温度效应显著，25 °C 避光条件下(+)-3-MCPDE 降解率为 61.3%，高于 4 °C 避光组的 57.4%。光照影响较弱，4 °C 下差异不足 3%。对映体间降解速率在 25 °C 光照下(–)-3-MCPDE 略高，4 °C 避光下(+)-3-MCPDE 略高，说明降解路径受温度-光照-手性三重因素微调，但整体仍以热降解为主导。

正己烷溶剂中的降解情况如图 7 所示。42 d 后对映体含量降至 151.26~175.12 μg/kg，降解率为 64.8%~69.8%，在 5 种溶剂中仅次于乙醇。起始与终点对映体分数均为 0.50，表明无非立体选择性。其降解亦呈现快速初期(24 h

内 25 °C 避光组(+)-3-MCPDE 降解 59.8%)与后期缓降(日均 0.5%)的双相特征。温度效应极为明显，25 °C 避光组(+)-3-MCPDE 降解率 69.1%，明显高于 4 °C 避光组的 65.2%。光照影响呈温度依赖性，4 °C 下避光组降解率略高于光照组，25 °C 下则相反。对映体间差异小于 1.0%，说明在该非极性介质中，两者降解行为高度统一。

溶液标准物质的稳定性与其溶剂选择有着密切关系，开展溶剂的稳定性研究具有重要实际意义[30]。通过综合对比 5 种有机溶剂中 3-MCPDE 对映体的降解行为可知，乙醇中降解率最高，达 57.0%~71.2%；正己烷次之，为 64.8%~69.8%；乙腈与异丙醇居中，分别为 56.7%~61.3% 与 64.5%~65.4%；甲醇中最稳定，降解率仅 49.3%~53.7%。所有溶剂体系均表现出明显的温度依赖性，25 °C 下的降解速率普遍较 4 °C 高 10.0%~15.0%，其中正己烷与乙腈在高温下降解尤为明显。光照的影响具有溶剂特异性：在极性质子溶剂甲醇与乙醇中，光照对降解的促进更为明显，最大

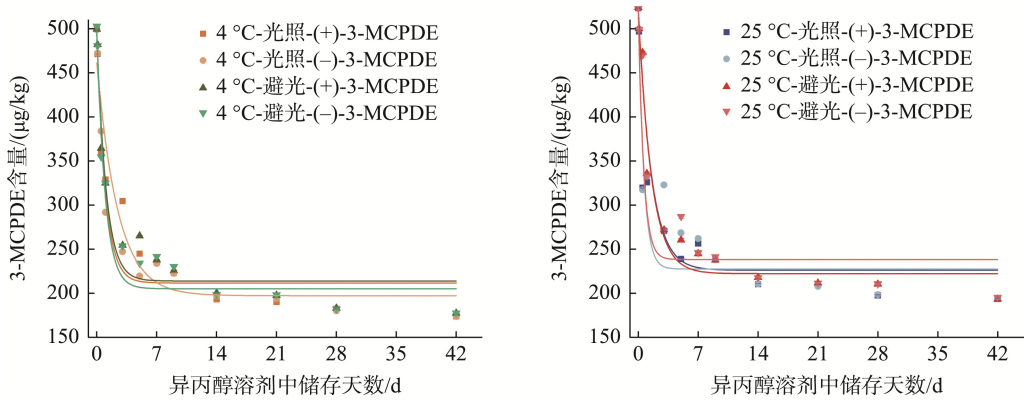


图 5　异丙醇溶剂下储存 42 d 不同处理条件的 3-MCPDE 手性对映体含量变化

Fig.5　Changes in chiral enantiomer content of 3-MCPDE under different treatment conditions for 42 days in isopropyl alcohol solvent

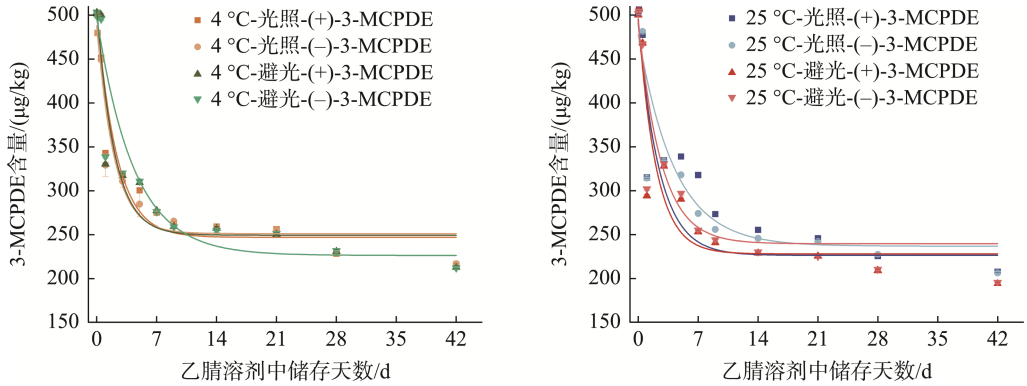


图 6　乙腈溶剂下 42 d 不同处理条件的 3-MCPDE 手性对映体含量变化

Fig.6　Changes in chiral enantiomer content of 3-MCPDE under different treatment conditions for 42 days in acetonitrile solvent

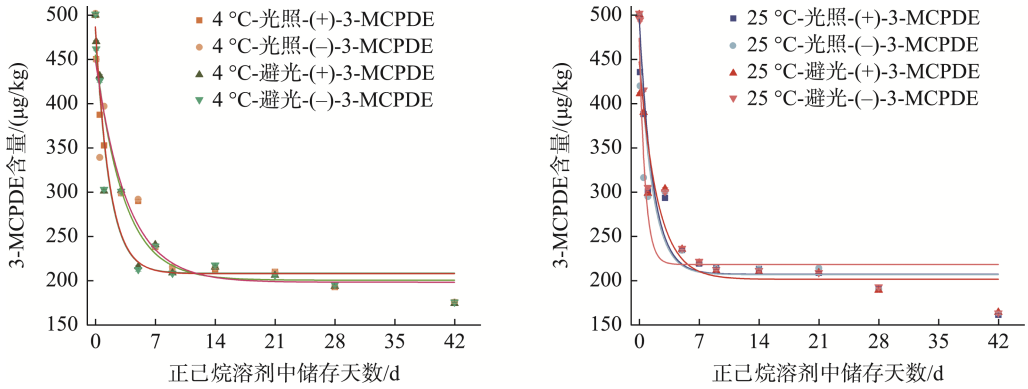


图 7　正己烷溶剂下 42 d 不同处理条件的 3-MCPDE 手性对映体含量变化

Fig.7　Changes in chiral enantiomer content of 3-MCPDE under different treatment conditions for 42 days in n-hexane solvent

可提升 5.0%~8.0%; 而在非极性溶剂正己烷与乙腈中影响较弱, 差异小于 3.0%。对映体选择性方面, 所有条件下起始与终点对映体分数均稳定于 0.50, 未检出立体选择性行为, 与部分手性污染物在环境介质中呈现对映体差异的报道不同, 说明 3-MCPDE 在不同溶剂中的降解主要受非手性机制控制, 反应路径在两对映体间基本一致。

综合 5 种溶剂中 3-MCPDE 的降解行为, 其降解速率顺序(乙醇>正己烷>异丙醇>乙腈>甲醇)并非由单一因素(如极性)决定。研究表明, 该降解过程主要由自由基机制主导, 温度升高及光照(尤其在极性溶剂中)可显著加速自由基的产生与链式反应。乙醇中降解率最高可能与其 α-H 易被提取生成高活性自由基有关; 正己烷虽为非极性溶剂, 但其较高的链转移常数能有效维持自由基反应, 导致降解率亦居前列; 甲醇和乙腈因链转移能力较弱或化学惰性, 降解相对缓慢。在所有溶剂体系中, 两对映体降解行为高度一致(对映体分数为 0.50), 表明降解反应主要发生在远离手性中心的酯键或氯甲基等位点。对映体与溶剂分子的相互作用是否对称, 取决于溶剂本身是否具有手性。在非手性溶剂中, 一对对映体与溶剂分子之间的相互作用是对称且相同的, 因此它们在非手性溶剂中的物理性质(如溶解度)相同。在手性溶剂中, 相互作用不再对称。由于手性溶剂本身具有特定的空间构型, 它会与左旋或右旋对映体产生不同程度的分子识别和作用力, 从而导致两者在性质上出现差异。而乙醇、正己烷、异丙醇、乙腈和甲醇, 这些分子都是非手性分子, 不存在立体选择性。这一发现为后续手性毒理学研究中采用外消旋混合物进行风险评估提供了科学依据, 即在该类纯溶剂体系下的理化稳定性研究中, 无需考虑对映体特异性降解。

基于上述结果, 根据 JJF 1343—2022《标准物质的定值及均匀性、稳定性评估》技术规范, 为最大限度维持 3-MCPDE 标准品的稳定性, 建议将其配制于甲醇溶剂中, 并在 4 °C 以下避光保存, 此类条件可有效延缓其降解并维持初始对映体组成。该推荐也与相关标准物质制备与储存中常用的低温、避光、选用极性溶剂的原则相符。

3 结 论

本研究系统评估了 3-MCPDE 在 5 种常见有机溶剂中的对映体稳定性, 并成功建立了手性单体制备方法。研究结果表明, 3-MCPDE 的降解动力学受溶剂种类影响, 其降解程度由高至低依次为乙醇、正己烷、异丙醇、乙腈及甲醇, 所有体系下的降解过程均呈现典型的快速初始阶段与缓慢后期阶段。温度被证实为影响降解速率的关键环境因子, 而光照的促进作用则表现出溶剂依赖性, 在极性溶剂中更为明显。值得注意的是, 在所有实验条件下, 两种对映体的降解行为高度一致, 未观察到立体选择性现象, 对映体分数始终保持为 0.50, 这一发现为后续开展独立的对映体毒理学研究提供了至关重要的前提保障。基于稳定性结果, 建议将 3-MCPDE 标准品置于甲醇溶剂中并于 4 ℃下避光保存。在手性单体制备方面, 以 ChiralCore Amy-Z 手性柱和乙醇等度洗脱, 成功实现了两种对映体的基线分离, 获得了纯度不低于 95%的单体, 为后续的构效关系研究奠定了物质基础。然而, 本工作亦存在一定局限, 例如实验均在纯溶剂体系中进行, 其结论在复杂食品真实基质中的适用性有待进一步验证; 同时, 对降解的详细化学机制与无立体选择性的深层原因尚未深入探讨。在未来研究中, 可聚焦于 3-MCPDE 在油脂等真实基质中的降解行为与机制, 利用所制备的高纯度手性单体深入开展对映体水平上的差异毒性及其分子机制探索, 并持续发展更高效、灵敏的油脂基质中手性 3-MCPDE 分析检测方法, 为食品安全风险评估提供更为精准的科学依据。

参考文献

[1] Perestrelo S, Schwerbel K, Hessel-Pras S, et al. Occurrence levels of chloropropanols and glycidyl esters in German diets: data from the first total diet study [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2025, 148: 108144.

[2] Velíšek J, Davidek J, Hajšlová J, et al. Chlorohydrins in protein hydrolysates [J]. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuch and Forschung, 1978, 167: 241–244.

[3] 刘玉兰, 王璐阳, 马宇翔, 等. 不同油脂精炼过程中氯离子、3-氯丙醇酯和缩水甘油酯含量的变化[J]. 中国油脂, 2020, 45(10): 10–15.
Liu Yulan, Wang Luyang, Ma Yuxiang, et al. Changes of chloride ion, 3-MCPD esters and glycidyl esters contents during different oil refining processes [J]. China Oils and Fats, 2020, 45(10): 10–15.

[4] Nidzam M S, Hossain M S, Ismail N, et al. Influence of the degumming process parameters on the formation of glyceryl esters and 3-MCPDE in refined palm oil: optimization and palm oil quality analyses [J]. Foods, 2022, 11(1): 124.

[5] Tran S C, Nguyen N H, Vu T N, et al. Risk assessment of 3-MCPD esters and glycidyl esters from the formulas for infants and young children up to 36 months of age [J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2023, 40: 723–732.

[6] Nguyen K H, Fromberg A, Duedahl-Olesen L, et al. Processing contaminants in potato and other vegetable crisps on the Danish market: levels and estimation of exposure [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 108: 104411.

[7] Huang Guoren, Wu Yanbei, Liu Man, et al. Potential biomarkers for early detection of 3-MCPD dipalmitate exposure in Sprague-Dawley rats [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68: 9594–9602.

[8] Sevim Ç, Özkaraca M, Kara M, et al. Apoptosis is induced by sub-acute exposure to 3-MCPD and glycidol on Wistar albino rat brain cells [J]. Environmental Toxicology and Pharmacology, 2021, 87: 103735.

[9] Yang Puyu, Zhang Yaqiong, Li Yanfang, et al. Proteomic analyses of 3-monochloropropanediol 1-monooleate and 1-monostearate induced testicular toxicity in a 90 day Sprague-Dawley rats' study [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, 69: 4542–4549.

[10] Mossoba M E, Mapa M S T, Araujo M, et al. *In vitro* toxicological assessment of free 3-MCPD and select 3-MCPD esters on human proximal tubule HK-2 cells [J]. Cell Biology and Toxicology, 2020, 36: 209–221.

[11] Buhrke T, Schultrich K, Braeuning A, et al. Comparative analysis of transcriptomic responses to repeated-dose exposure to 2-MCPD and 3-MCPD in rat kidney, liver and testis [J]. Food and Chemical Toxicology, 2017, 106: 36–46.

[12] Wei Tao, Liu Wenting, Zheng Zhe, et al. Bibliometric analysis of research trends on 3-monochloropropane-1, 2-diol esters in foods [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2022, 70: 15347–15359.

[13] Liu Zhou, Zhang Siyuan, Cheng Ming, et al. Highly enantioselective recognition of S-ibuprofen by a host–guest induced chiral nanochannel [J]. Analyst, 2022, 147: 1803–1807.

[14] 闫志惠, 范蓓, 李琳, 等. 基于氧化应激对手性三唑类杀菌剂诱导斑马鱼毒性效应的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(13): 193–202.
Yan Zhihui, Fan Bei, Li Lin, et al. Advances in oxidative stress-based adversarial triazole fungicide induced toxic effects in Danio rerio [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(13): 193–202.

[15] European Commission. Commission Regulation (EU) 2020/1322 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of 3-monochloropropanediol (3-MCPD), 3-MCPD fatty acid esters and glycidyl fatty acid esters in certain foods [S]. 2020.

[16] Miyazaki K, Koyama K. An improved enzymatic indirect method for simultaneous determinations of 3-MCPD esters and glycidyl esters in fish oils [J]. Journal of Oleo Science, 2017, 66(10): 1085–1093.

[17] Hidalgo-Ruiz J L, Romero-González R, Martínez Vidal J L, et al. Determination of 3-monochloropropanediol esters and glycidyl esters in fatty matrices by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2021, 1639: 461940.

[18] Goh K M, Maulidinai M, Rudiyanto R, et al. Rapid assessment of total MCPD esters in palm-based cooking oil using ATR-FTIR application and chemometric analysis [J]. Talanta, 2019, 198: 215–223.

[19] Merkle S, Ostermeyer U, Rohn S, et al. Formation of ester bound 2- and 3-MCPD and esterified glycidol in deep-fried and pickled herring products [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2018, 120: 1700464.

[20] Yuan Yang, Wang Jiaxin, Ni Xinjiong, et al. A biosensor based on hemoglobin immobilized with magnetic molecularly imprinted nanoparticles and modified on a magnetic electrode for direct electrochemical determination of 3-chloro-1,2-propandiol [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019, 834: 233–240.

[21] Pramanik S K, Joarder S, Das S, et al. Photodegradation of oryzalin in aqueous isopropanol and acetonitrile [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2016, 51: 287–297.

[22] Ohji T, Ohnishi A, Ogasawara M. Application of polysaccharide-based chiral high-performance liquid chromatography columns for the separation of regio-, E/Z-, and enantio-isomeric mixtures of allylic compounds [J]. ACS Omega, 2022, 7: 5146–5153.

[23] Leigh J, MacMahon S. Occurrence of 3-monochloropropanediol esters and glycidyl esters in commercial infant formulas in the United States [J]. Food Additives and Contaminants: Part A, 2017, 34: 356–370.

[24] Acree W E. Comments on “role of solubility and solvation thermodynamics on the stability of *L*-phenylalanine in aqueous methanol and ethanol solutions” [J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 271: 209–210.

[25] Ermacora A, Hrncirik K. Study on the thermal degradation of 3-MCPD esters in model systems simulating deodorization of vegetable oils [J]. Food Chemistry, 2014, 150: 158–163.

[26] Tran Q T P, Chuang Y-H, Tan S, et al. Degradation kinetics and pathways of isopropyl alcohol by microwave-assisted oxidation process [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60: 12461–12473.

[27] Dehmani Y, Bouzekri O, Lamhasni T, et al. Catalytic oxidation of isopropanol: a critical review [J]. Journal of Molecular Liquids, 2025, 426: 127331.

[28] 周志强, 王鹏, 刘东晖. 手性农药分析与环境行为[M]. 北京: 高等教育出版社, 2019: 230–236.
Zhou Zhiqiang, Wang Peng, Liu Donghui. Analysis and environmental behavior of chiral pesticides [M]. Beijing: Higher Education Press, 2019: 230–236.

[29] Arenas M, Martín J, Santos J L, et al. Enantioselective behavior of environmental chiral pollutants: a comprehensive review [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2022, 52: 2995–3034.

[30] 李先江, 涂梦灵, 朱云霄. 乙腈中噻虫嗪溶液标准物质的研制[J]. 农药学学报, 2024, 26(5): 1019–1024.
Li Xianjiang, Tu Mengxiao, Zhu Yunxiao. Development of thiamethoxam solution reference material in acetonitrile [J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2024, 26(5): 1019–1024.

(责任编辑: 曹岱琳 韩晓红)