

分析与监测

UPLC-MS/MS 测定水源水中 17 种氨基酸及其应用

王钰芳¹, 贝 尔², 邱 玉², 汪 隽², 齐 飞¹, 陈 超²

(1. 北京林业大学 环境科学与工程学院, 北京 100083; 2. 清华大学环境学院 环境模拟与
污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘 要: 氨基酸是水中重要的含氮有机物,也是部分含氮消毒副产物的前体物。为了解国内实际水源水中溶解性氨基酸的存在情况,建立了超高效液相色谱串联质谱(UPLC-MS/MS)直接测定水中 17 种氨基酸的检测方法,并对不同流域水源水中的溶解态氨基酸存在情况进行了研究。该方法的线性范围为 1~200 nmol/L,检出限为 0.2~1.5 nmol/L,相关系数(R^2)均大于 0.99,方法精密度在 0.11%~4.66%之间,加标回收率在 88.31%~114.92%之间,满足水环境中氨基酸分析的要求,为地表水的氨基酸浓度检测提供了简便、可靠的方案。采用该方法检测实际样品的结果表明,长江、汉江、东江和千岛湖水中溶解性氨基酸总浓度分别为 1 296、1 348、885 和 55 nmol/L。

关键词: 水源水; 氨基酸; 超高效液相色谱串联质谱

中图分类号: TU991 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2020)08-0106-08

Determination of 17 Amino Acids in Source Water by UPLC-MS/MS and Its Application

WANG Yu-fang¹, BEI Er², QIU Yu², WANG Jun², QI Fei¹, CHEN Chao²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China; 2. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Amino acids are important part of nitrogen-containing organic matters in water and precursors of nitrogen-containing disinfection by-products. In order to understand the existence of dissolved amino acids in source water of China, a method for determining 17 amino acids in water by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS) was established, and the occurrence of amino acids in different source waters was studied. The results showed that the linear range of the method was 1–200 nmol/L, the detection limit was 0.2–1.5 nmol/L, the coefficient of correlation (R^2) was greater than 0.99, the precision of the method was from 0.11% to 4.66%, and the recovery ratio of the spiking samples were from 88.31% to 114.92%, which could meet the requirements of amino acids detection in water environment. This method provided a simple and reliable plan for the detection of amino acid concentration in surface water. The results of the actual sample showed that the total concentrations of dissolved amino acids in the Yangtze, Hanjiang, Dongjiang and

基金项目: 国家自然科学基金资助面上项目(21777079)

通信作者: 齐飞

E-mail: qifei@bjfu.edu.cn

陈超

E-mail: chen_water@tsinghua.edu.cn

Qiandao Lake waters were 1 296 nmol/L, 1 348 nmol/L, 885 nmol/L and 55 nmol/L, respectively.

Key words: source water; amino acids; UPLC-MS/MS

1 研究背景

氨基酸是维持人体各项机能必不可少的营养物质,但是在饮用水系统中,氨基酸中的氨基在氯胺或次氯酸钠的作用下,能够生成一氯代有机氯胺和二氯代有机氯胺,经过进一步的水解、取代等反应能生成卤乙腈、卤代酰胺、卤代硝基甲烷等含氮消毒副产物^[1-2]。例如,天冬氨酸、冬酰胺和谷氨酸在消毒过程中具有较大的二氯乙腈(DCAN)生成潜能^[3-4],天冬氨酸与酪氨酸经过氯消毒后能产生较高浓度二氯乙酰胺(DCAcAm)^[5]。另有研究发现,虽然氨基酸经过消毒后难以直接生成亚硝胺类消毒副产物,

但是经微生物代谢培养后能够释放较高浓度亚硝胺前体物^[6]。

不同地区水体中的氨基酸种类和浓度存在较大差异,地表水中总溶解性氨基酸浓度约为100~500 μg/L(以氨基酸平均分子质量为128 u计,平均浓度约为781~3 906 nmol/L)^[7]。不同地区氨基酸种类与浓度如表1所示^[8-14]。水体中氨基酸浓度的变化规律与水厂原水中卤乙腈含量的变化情况相似^[15],两者具有一定的相关性。因此,检测水源水中氨基酸的分布情况对控制饮用水中消毒副产物的生成具有重要意义。

表1 不同地区氨基酸种类与浓度

Tab.1 Amino acid types and concentrations in different regions

地区	形态	主要氨基酸种类	单个氨基酸平均浓度	总氨基酸浓度
深圳若干水库 ^[10]	溶解态	半胱氨酸、天冬氨酸、亮氨酸	0~10.8 nmol/L	7.83~806.2 nmol/L
太湖 ^[8]	溶解态	组氨酸、精氨酸、酪氨酸	0.1~12.9 nmol/L	13.5~53.4 nmol/L
美国 Huron 河 ^[11]	溶解态	甘氨酸、天冬氨酸、酪氨酸、苏氨酸	0.1~5.3 μg/L	10.4~19.4 μg/L
长江各段 ^[9]	颗粒态	甘氨酸、天冬氨酸、丙氨酸、谷氨酸	—	1 100~5 600 nmol/L
渤海湾 ^[12]	颗粒态	天冬氨酸、谷氨酸、丙氨酸	0.35~23.98 μg/L	64.43~171.91 μg/L
俄罗斯河流 ^[13]	颗粒态	甘氨酸、丙氨酸、天冬氨酸、谷氨酸	—	3 200 nmol/L
美国 Colorado 河 ^[14]	溶解态	精氨酸、脯氨酸、谷氨酸	1.1~28.9 μg/L	126 μg/L

氨基酸的检测方法有分光光度法、高效液相色谱法、毛细管电泳法、化学发光法等,见表2。目前,普遍采用样品衍生化进行前处理,高效液相色谱进行检测。衍生化前处理会带来一定误差,且处理方式复杂,分析时间较长,难以满足水体中氨基酸的高

频次、大规模采样和检测。此外,水源水中氨基酸的浓度量级以 nmol/L 为主,传统氨基酸分析方法检出限并不满足检测要求。笔者建立了超高效液相色谱串联质谱(UPLC-MS/MS)直接测定水中17种氨基酸,可快速准确地检测水源水中氨基酸。

表2 传统氨基酸分析方法

Tab.2 Traditional amino acid analysis method

项 目	方法	衍生试剂	可检测种类	检出限	缺点
分光光度法 ^[16]		茚三酮	1	0.06 mg	检测种类单一,分析时间长
高效液相色谱法 ^[17]	柱后衍生	OPA	19	0.13~2.00 μmol/L	分析时间长,专一性强
毛细管电泳法(CE) ^[18-19]	CE-ESI-MS	FTTC	19 15	0.3~11 μmol/L 3.5~35 nmol/L	酸性氨基酸检出限高,分析时间长达50 min
近红外光谱法 ^[20]			总含量		需要通过建模测定含量
离子色谱法 ^[21]	IPAD		18	0.3 μmol/L	分析时间长达52 min
气相色谱法 ^[22]		三氟乙酰丙酮、氯甲酸乙酯	19	0.1~0.3 μg/L	衍生化处理方式复杂

2 仪器与方法

2.1 仪器与材料

三重四极杆(5500 Qtrap, Sciex 公司);超高效液相色谱(ExionLC AD, Sciex 公司);Milli-Q超纯水

系统(Millipore 公司);T-50 溶剂过滤器(天津津腾);GM-1.0A 隔膜真空泵(天津津腾);C18 色谱柱(Waters 公司,2.1×100 mm,1.7 μm)。

17 种氨基酸混合标准液(Sigma-Aldrich 公司):

天冬氨酸、丙氨酸、甘氨酸、丝氨酸、苏氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、谷氨酸、精氨酸、组氨酸、脯氨酸、甲硫氨酸、缬氨酸、胱氨酸、赖氨酸,溶于0.1 mol/L 盐酸溶液,除胱氨酸浓度为1.25 mmol/L外,其余氨基酸浓度为2.5 mmol/L。异亮氨酸、亮氨酸单标(50 mg/mL, Sigma-Aldrich 公司)。

甲醇和乙腈(LC-MS级, J. T. Baker 公司); 甲酸(LC-MS级, Sigma-Aldrich 公司); 0.45 μm 滤膜(PTFE, 0.45 μm , Merck Millipore 公司)。

2.2 水样采集方法

实际水样为不同地区水厂取水口附近水源水, 采集于2018年7月—2019年1月, 采样点信息见表3。采样前应准备采样器、冷藏箱、冰袋等冷藏工具。采样时, 应注意将采样瓶沉入水中, 使瓶口位于水面下10~30 cm处, 控制使水样缓缓流入采样瓶, 直至水样完全灌满。水样采集完毕后立即经针式过滤器过滤并保存在2 mL 棕色样品瓶中, 样品瓶放入冷藏箱内(4 $^{\circ}\text{C}$), 贴上标签并用纸箱或黑色塑料袋密封以避免其受到阳光直射, 存放时间不超过2 d。

表3 采样点基本信息

Tab.3 Sampling location information

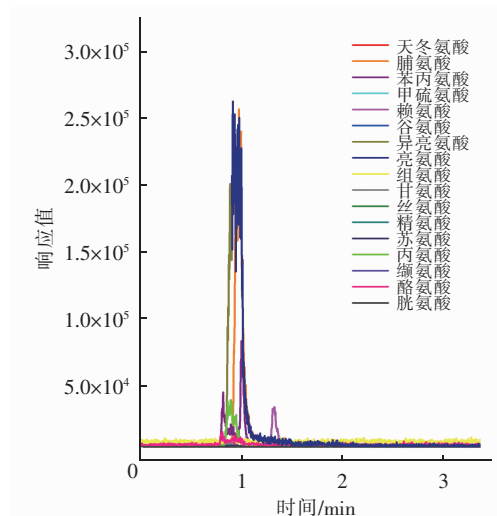
采样时间	名称	类型	地区
2018年7月	长江	河流	华中地区
2018年7月	汉江	河流	华中地区
2018年8月	东江	河流	珠三角地区
2019年1月	千岛湖	湖泊/水库	长三角地区

3 方法研究

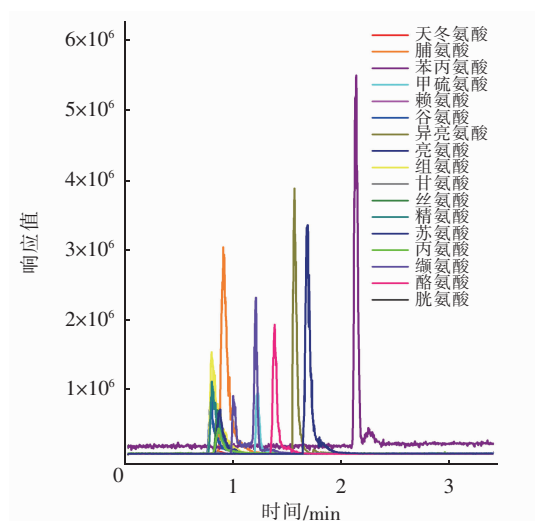
3.1 色谱条件

考察了不同流动相对17种氨基酸保留时间和峰面积的影响。配制250 nmol/L的混标储备液样品, 取1 mL在以下不同流动相条件下进入仪器进行检测。①A相:0.1%甲酸水溶液, B相:乙腈; ②A相:0.1%甲酸水溶液, B相:0.1%甲酸乙腈溶液; ③A相:0.2%甲酸水, B相:0.2%甲酸乙腈溶液; ④A相:0.2%甲酸水, B相:0.2%甲酸10%甲醇90%乙腈溶液; ⑤A相:0.2%甲酸水, B相:0.2%甲酸20%甲醇80%乙腈溶液。经过对比之后发现:水相和有机相中同时加入甲酸比单独水相中加甲酸的响应值高;水相和有机相中同时加入0.2%甲酸比加入0.1%甲酸的响应值高;有机相中加入一定比例的甲醇能够提高17种氨基酸的分离度(见图1)。最终选择了氨基酸的峰形和分离效果相对较好的⑤A

相:0.2%甲酸水, B相:0.2%甲酸20%甲醇80%乙腈溶液作流动相。



a. A相:0.1%甲酸水溶液, B相:乙腈



b. A相:0.2%甲酸水, B相:0.2%甲酸20%甲醇80%乙腈溶液

图1 不同流动相条件下的氨基酸总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of amino acids under different mobile phases

选定流动相后,通过调试不同流速(0.2~0.35 mL/min)、柱温(25、30、35 $^{\circ}\text{C}$),并进行了多组梯度洗脱程序实验后,最终在流速为0.3 mL/min、柱温为35 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,得到了17种氨基酸的最佳分离效果、峰形和响应值。梯度洗脱中,流动相初始比例为A:B=95%:5%,4 min内渐变为10% A,保持1.5 min,6 min时A相比比例为95%,保持3 min,方法总分析时间为9 min。进样量为10 μL ,进样前色谱柱平衡2 h以上。

3.2 质谱条件

氨基酸分析所用的电离方式为电喷雾离子源 (ESI),采用 Q1 MS 模式方式和 Q3 MS 模式确认 17 种氨基酸母离子对,同时对碰撞能量 (CE)、去簇电压 (DP) 等参数进行优化。由于异亮氨酸和亮氨酸是同分异构体,MRM 模式无法完成区分两种物质,因此采用配制异亮氨酸和亮氨酸单标分别进行检测的方法,根据两者的保留时间 (RT) 进行区分。

优化完毕后,17 种氨基酸的母离子均为 $[M + H]^+$ 型,质谱条件参数如表 4 所示。

表 4 17 种氨基酸测定中优化的质谱条件参数

Tab.4 Optimized MS/MS parameters for 17 amino acids determination

项 目	时间/min	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)		去簇电压/V	碰撞能量/eV
			定量离子	定性离子		
赖氨酸	0.77	147	84	130	112	28
组氨酸	0.78	156	110	83	71	16
精氨酸	0.79	175	70	116	70	28
丙氨酸	0.83	90	44	22	60	22
天冬氨酸	0.83	134	88	116	80	26
胱氨酸	0.83	241	74	120	80	25
甘氨酸	0.83	76	30	58	20	35
丝氨酸	0.84	106	60	88	60	15
苏氨酸	0.85	120	74	102	51	14
谷氨酸	0.86	148	84	130	149	20
脯氨酸	0.89	116	70	80	54	11
缬氨酸	1.19	118	72	55	43	18
甲硫氨酸	1.20	150	104	122	52	9
酪氨酸	1.35	182	136	119	79	17
异亮氨酸	1.54	132	86	69	54	14
亮氨酸	1.66	132	86	69	54	14
苯丙氨酸	2.11	166	120	103	49	25

4 方法学考察

4.1 标准曲线、检测限和定量限

将氨基酸混合标准液加纯水稀释成 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0、10、20、50、100、200 nmol/L 一系列梯度浓度样品,取 1 mL 经 0.2 μ m 滤膜过滤后直接进样。在已优化测定条件下,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标,进行线性拟合。通过系列低浓度的

氨基酸标准样品的检测结果,按信噪比 $S/N = 3$ 计算各氨基酸的最低检测限 (LOD),以信噪比 $S/N = 10$ 计算各氨基酸的定量限 (LOQ),结果见表 5。可见,17 种氨基酸在 1 ~ 200 nmol/L 范围内线性关系良好, R^2 为 0.991 6 ~ 0.999 2,各氨基酸的检出限为 0.2 ~ 1.5 nmol/L,能够满足对地表水中低含量溶解态氨基酸的检测要求。

表 5 17 种氨基酸标准曲线、检测限和定量限

Tab.5 Calibration curves, LODs, and LOQs of 17 different amino acids

项 目	回归方程	相关系数 (R^2)	线性范围/(nmol · L ⁻¹)	LOD/(nmol · L ⁻¹)	LOQ/(nmol · L ⁻¹)
赖氨酸	$y = 2\,628.4x - 2\,181$	0.998 6	5 ~ 200	1.5	5
组氨酸	$y = 8\,144.5x + 10\,655$	0.997 2	5 ~ 200	0.3	1
精氨酸	$y = 8\,590.7x - 25\,176$	0.993 7	5 ~ 200	0.2	0.5
丙氨酸	$y = 286.68x + 1\,588.1$	0.997 3	5 ~ 200	0.6	2
天冬氨酸	$y = 33.728x - 179.58$	0.991 6	10 ~ 200	1.5	5
胱氨酸	$y = 1\,601.6x - 639.77$	0.998 4	2.5 ~ 200	0.3	1
甘氨酸	$y = 43.51x + 242.56$	0.996 0	5 ~ 200	0.3	1
丝氨酸	$y = 1\,961.8x + 3\,330.1$	0.997 8	5 ~ 200	0.6	2
苏氨酸	$y = 2\,009.5x + 10\,176$	0.997 9	5 ~ 200	0.3	1
谷氨酸	$y = 1\,680.2x + 6\,464.9$	0.997 8	5 ~ 200	0.3	1

续表5 (Continued)

项 目	回归方程	相关系数(R^2)	线性范围/($\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	LOD/($\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	LOQ/($\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$)
脯氨酸	$y = 8\,224.3x + 7\,014.4$	0.999 1	5 ~ 200	0.6	2
缬氨酸	$y = 4\,844.4x + 5\,702.5$	0.994 7	5 ~ 200	0.3	1
甲硫氨酸	$y = 4\,975.7x - 9\,905$	0.999 2	5 ~ 200	0.3	1
酪氨酸	$y = 7\,649.4x + 15\,020$	0.998 1	5 ~ 200	0.3	1
异亮氨酸	$y = 10\,446x - 12\,531$	0.998 9	5 ~ 200	0.3	1
亮氨酸	$y = 10\,208x + 1\,617$	0.999 1	5 ~ 200	0.3	1
苯丙氨酸	$y = 23\,206x - 78\,201$	0.999 2	5 ~ 200	0.3	1

4.2 方法精密度和加标回收率

对 100 nmol/L 氨基酸溶液连续进样 6 次, 计算所得结果的相对标准偏差, 得出其精密度。在某地表水样品中分别加入 50、100 和 200 nmol/L 标准溶液进行加标回收试验, 每个样品平行测定 3 次, 计算回收率和相对标准偏差。结果见表 6。可见, 方法精密度在 0.11% ~ 4.66% 之间, 17 种氨基酸的加标回收率在 88.31% ~ 114.92% 之间, 相对标准偏差在 0.44% ~ 3.78% 之间。

表 6 17 种氨基酸测定结果的精密度、加标回收率

Tab. 6 Precision and recovery rate of standard addition of 17 different amino acids %

项 目	RSD ($n=6$)	50 nmol/L		100 nmol/L		200 nmol/L	
		回收率	RSD	回收率	RSD	回收率	RSD
赖氨酸	1.69	101.97	0.85	97.60	3.65	101.1	2.11
组氨酸	1.72	95.57	2.07	107.57	1.78	114.92	2.35
精氨酸	4.66	98.07	1.48	88.73	3.32	99.17	1.09
丙氨酸	2.89	91.01	3.78	99.87	2.80	88.31	1.75
天冬氨酸	0.11	95.31	1.01	90.54	1.20	97.72	2.64
胱氨酸	0.81	90.82	2.42	96.21	1.50	105.56	1.95
甘氨酸	2.83	111.40	0.54	93.43	0.44	100.71	3.61
丝氨酸	0.32	101.39	2.56	93.76	1.23	101.46	1.68
苏氨酸	0.42	104.52	2.21	101.25	1.90	99.23	2.40
谷氨酸	3.24	108.86	0.98	101.31	3.29	91.58	0.74
脯氨酸	3.27	98.96	1.18	104.47	1.66	111.18	2.44
缬氨酸	3.77	103.11	1.87	111.06	0.89	93.81	1.98
甲硫氨酸	1.89	92.65	1.36	101.26	2.44	97.56	1.59
酪氨酸	1.09	102.81	2.53	105.39	1.79	100.46	2.42
异亮氨酸	1.89	90.02	0.78	99.61	1.31	99.18	0.85
亮氨酸	1.64	101.55	2.55	96.03	1.65	107.51	1.83
苯丙氨酸	3.34	97.43	2.90	100.13	0.48	102.49	1.44

5 氨基酸在实际水源水中的存在情况

利用建立并优化后的氨基酸检测方法分析长江、汉江、东江和千岛湖水源水中氨基酸的存在情况, 结果如图 2 所示。

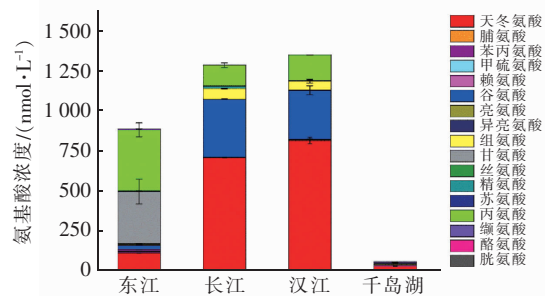


图 2 水源水中氨基酸浓度

Fig. 2 Concentration of amino acids in source water

四个水体中氨基酸的总浓度分别为 1 296、1 348、885 和 55 nmol/L。汉江作为长江的支流, 汇入长江后氨基酸浓度被稀释, 导致长江中的氨基酸浓度略低于汉江。长江、汉江和东江容易受沿岸人类活动影响, 如工业废水、生活污水的排放等, 导致水中氨基酸浓度较高。而千岛湖在水源地保护作用下, 水体本身比较干净, 浮游植物或浮游生物是水中氨基酸的主要来源。由于冬天温度较低, 表层水体中浮游植物生物量不多, 对氨基酸的贡献较少, 因此相较于其他三个水体, 千岛湖中氨基酸含量最低。

从氨基酸组成来看, 长江和汉江中氨基酸的组成情况基本相似, 这是因为汉江采样点位于长江采样点上游 5 km, 水质差距不大。含量较高的氨基酸分别是丙氨酸、天冬氨酸、组氨酸和精氨酸, 这之前对长江水体的研究结果相同^[9]。东江水体中氨基酸种类相对丰富, 含有除丝氨酸、酪氨酸、脯氨酸和胱氨酸以外的其他 13 种氨基酸, 单个氨基酸浓度范围在 0.3 ~ 381 nmol/L 之间, 含量最高的分别为丙氨酸、甘氨酸和天冬氨酸。经过比较后发现, 这三种水体中的氨基酸组成情况与其各自水域附近的土壤中的氨基酸组成情况非常相似^[23], 由此可以推测水中氨基酸受到了水域附近土壤的影响。由于长江、汉江和东江流域植被覆盖率较高, 土壤中腐殖质含量较高, 而氨基酸能够以结合态的形式存在土壤

的腐殖质中^[24]。当土壤受到水流、雨水等冲刷进入水体后,土壤中的腐殖质就会影响水中的氨基酸组成。有学者对美国东南部当地水体中的氨基酸进行了调查研究,同样发现由于植被茂密,土壤中腐殖质含量非常高,导致其水中天冬氨酸含量高达2 015 nmol/L^[25],同样佐证了土壤中的腐殖质是水中氨基酸的来源之一的结论。

水中氨基酸可按其极性分为疏水性氨基酸和亲水性氨基酸,亲水性氨基酸可按其酸碱性分为中性氨基酸、碱性氨基酸和酸性氨基酸。天冬氨酸和谷氨酸是酸性氨基酸,在长江和汉江氨基酸总量中占80%以上(见图3)。而在东江中酸性、碱性、中性氨基酸占比分别为15.3%、1.5%和36.9%,这反映出长江与汉江和东江中浮游生物群落存在显著差异。因为不同氨基酸在不同生物体内存在情况不同,例如,甘氨酸在硅藻细胞壁中的含量相对丰富^[26],东江水中甘氨酸含量较高可能是由于硅藻等藻类引起的;而天冬氨酸在维管植物组织和大型水生植物中占15%左右,谷氨酸在浮游动物中含量也相对更多^[26],这些动植物则可能是长江、汉江水中天冬氨酸和谷氨酸浓度较高的原因。此外,酸性氨基酸和中性氨基酸是水中浮游植物死亡后体内组织被分解过程中的中间产物,它们的含量被认为能反映水体中内部来源对氨基酸的贡献量。因此,夏季水中浮游动植物增多同样可能导致长江和汉江中产生高含量酸性氨基酸。总的来说,实际水体中氨基酸成分会受到人类活动、土壤侵蚀、生物体结构、生物代谢等因素的影响,氨基酸在不同流域、不同时间的含量都具有很大差异。因此建立简便准确的氨基酸检测方法对分析水中的氨基酸存在情况有重要意义。

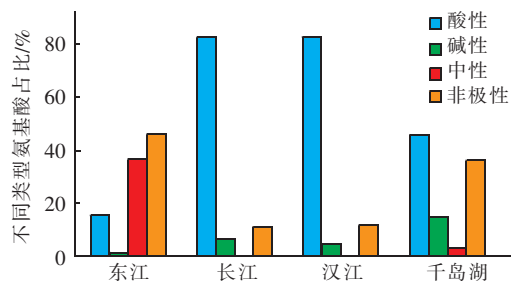


图3 不同类型氨基酸占比

Fig.3 Proportion of different amino acids

6 结论

采用超高效液相色谱串联质谱(UPLC-MS/MS)测定水中17种氨基酸,样品不需要经过复杂前

处理,简单便捷。方法检出限在0.2~1.5 nmol/L之间,相关系数(R^2)大于0.99,方法回收率为88.31%~114.92%,满足水环境中氨基酸分析的要求。对若干水源水中的氨基酸进行检测后发现,长江、汉江和东江中总氨基酸浓度较高,与江河水受土壤侵蚀程度较高有关。其中,天冬氨酸、谷氨酸、甘氨酸、丙氨酸等单个氨基酸含量相对较高,可能与江河水中的藻类、大型水生植物和浮游动物活动有关。冬季千岛湖中氨基酸总浓度较低,与湖库水在冬季枯水期受土壤侵蚀较小和藻类浓度较低有关。

参考文献:

- [1] Shah A D, Mitch W A. Halonitroalkanes, halonitriles, haloamides, and N-nitrosamines: A critical review of nitrogenous disinfection byproduct formation pathways [J]. Environ Sci Technol, 2012, 46(1): 119-131.
- [2] Fang J Y, Yang X, Ma J, et al. Characterization of algal organic matter and formation of DBPs from chlor(am)ination [J]. Water Res, 2010, 44(20): 5897-5906.
- [3] 王超, 胡洪营, 王丽莎, 等. 典型含氮有机物的氯消毒副产物生成潜能研究 [J]. 中国给水排水, 2006, 22(15): 9-12.
Wang Chao, Hu Hongying, Wang Lisha, et al. Chlorination byproducts formation potentials of typical nitrogenous organic compounds [J]. China Water & Wastewater, 2006, 22(15): 9-12 (in Chinese).
- [4] Mitch W A, Krasner S W, Westerhoff P. Occurrence and Formation of Nitrogenous Disinfection By-products [R]. Denver, Co, USA: Water Research Foundation, 2009.
- [5] Chu W H, Gao N Y, Deng Y. Formation of haloacetamides during chlorination of dissolved organic nitrogen aspartic acid [J]. J Hazard Mater, 2010, 173(1/3): 82-86.
- [6] 贝尔. 水源水中亚硝胺消毒副产物前体物分布及微生物来源研究 [D]. 北京: 清华大学, 2016.
Bei Er. Study on Occurrence of Precursors of Nitrosamine By-products in Source Water and Their Origin from Microorganism [D]. Beijing: Tsinghua University, 2016 (in Chinese).
- [7] Bond T, Templeton M R, Graham N. Precursors of nitrogenous disinfection by-products in drinking water—A critical review and analysis [J]. J Hazard Mater, 2012, 235/236: 1-16.
- [8] 姚昕, 朱广伟, 秦伯强. 太湖北部水体溶解性氨基酸分布特征及其环境意义 [J]. 中国环境科学, 2010, 30

- (10):1402-1407.
- Yao Xin, Zhu Guangwei, Qin Boqiang, *et al.* Distribution of dissolved amino acids and its environmental significance in water of Taihu Lake, China [J]. *China Environmental Science*, 2010, 30 (10): 1402-1407 (in Chinese).
- [9] 沈冰良. 长江有机氮的输送和转化[D]. 上海:华东师范大学, 2014.
- Shen Bingliang. Organic Nitrogen Transport and Transformation in Yangtze River - Amino Acid as an Example [D]. Shanghai: East China Normal University, 2014 (in Chinese).
- [10] 刘伟, 蔡广强, 卢小艳, 等. 典型南方水源氨基酸浓度变化与去除 [J]. *环境科学*, 2016, 37 (10): 3877-3883.
- Liu Wei, Cai Guangqiang, Lu Xiaoyan, *et al.* Concentration variation and removal of amino acids in typical drinking sources in the south of China [J]. *Environmental Science*, 2016, 37 (10): 3877-3883 (in Chinese).
- [11] Lee J H, Na C, Ramirez R L, *et al.* Cyanogen chloride precursor analysis in chlorinated river water [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40 (40): 1478-1484.
- [12] 张星君, 纪明侯. 渤海湾、黄河口和长江口海域海水中颗粒氨基酸含量的分布 [J]. *海洋科学集刊*, 2004 (46): 91-99.
- Zhang Xingjun, Ji Minghou. Studies on the distribution of the contents of particulate amino acids in the sea water of Bohai Bay, Yellow River estuary and Changjiang River estuary [J]. *Studia Marina Sinica*, 2004 (46): 91-99 (in Chinese).
- [13] Dittmar T, Fitznar H P, Kattner G. Origin and biogeochemical cycling of organic nitrogen in the eastern Arctic Ocean as evident from D- and L-amino acids [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65 (22): 4103-4114.
- [14] Chinn R, Barrett S E. Occurrence of amino acids in two drinking water sources [J]. *Acs Symposium Series*, 2000, 761: 96-108.
- [15] 高乃云, 赵璐, 楚文海. 饮用水中典型含氮消毒副产物卤乙腈的质量浓度分布 [J]. *同济大学学报: 自然科学版*, 2012, 40 (2): 251-255.
- Gao Naiyun, Zhao Lu, Chu Wenhai. Concentration distribution of typical nitrogenous disinfection by-products HANs in drinking water [J]. *Journal of Tongji University: Natural Science*, 2012, 40 (2): 251-255 (in Chinese).
- [16] 范婉萍, 吴婕. 用分光光度法测定含氨基酸类制品中的氨基酸含量 [J]. *中国测试*, 2007, 33 (3): 117-119.
- Fan Wanping, Wu Jie. Determination of amino acid content in products by spectrophotometric method [J]. *China Measurement Technology*, 2007, 33 (3): 117-119 (in Chinese).
- [17] 师君丽, 李勇, 逢涛, 等. 柱后衍生-高效液相色谱法测定烟草中游离氨基酸 [J]. *分析试验室*, 2013, 32 (5): 57-60.
- Shi Junli, Li Yong, Pang Tao, *et al.* Determination of free amino acids in tobacco by high performance liquid chromatography with post column derivatization [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2013, 32 (5): 57-60 (in Chinese).
- [18] Soga T, Heiger D N. Amino acid analysis by capillary electrophoresis electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Anal Chem*, 2000, 72 (6): 1236-1241.
- [19] 丁娟娟, 金葆康, 康经武. 毛细管电泳-激光诱导荧光用于中药制剂中氨基酸成分的分析 [J]. *化学学报*, 2009, 67 (9): 945-950.
- Ding Juanjuan, Jin Baokang, Kang Jingwu. Determination of amino acid in formula of traditional Chinese medicine using capillary electrophoresis coupled with laser-induced fluorescence detection [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67 (9): 945-950 (in Chinese).
- [20] 石岩, 王钢力, 林瑞超. 近红外技术测定冬虫夏草中氨基酸含量 [J]. *药物分析杂志*, 2007, 27 (1): 90-92.
- Shi Yan, Wang Gangli, Lin Ruichao. NIR determination of amino acid from *Cordyceps sinensis* (Berk) Sacc [J]. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2007, 27 (1): 90-92 (in Chinese).
- [21] 梁宝爱. 食醋中多种氨基酸检测方法的研究——离子色谱法 [J]. *食品工程*, 2013 (1): 50-52.
- Liang Baoai. Research of detection method on many kinds of amino acid in vinegar—Ion chromatography method [J]. *Food Engineering*, 2013 (1): 50-52 (in Chinese).
- [22] Khuhawar M Y, Majidano S. GC analysis of amino acids using trifluoroacetylacetone and ethyl chloroformate as derivatizing reagents in skin samples of psoriatic and Arsenicosis patients [J]. *Chromatographia*, 2011, 73 (7):

(下转第118页)