

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.13.005

我国南方典型自来水厂中游离氨基酸浓度及去除特性

李颖强^{1,2}, 麻庆广^{1,2}, 刘则华^{1,2}, 陈 颀³, 吴颖娟³, 梁景堂³,
党 志^{1,2}

(1. 华南理工大学 环境与能源学院, 广东 广州 510006; 2. 华南理工大学 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广东 广州 510006; 3. 中山公用水务有限公司, 广东 中山 528403)

摘 要: 游离氨基酸是自来水中含氮消毒副产物的重要前体物,也是引起自来水异味的重要原因之一。基于LC-MS/MS方法调查了我国南方8个典型水厂中15种氨基酸的浓度水平和去除特性,以期含氮消毒副产物和异味控制提供参考。结果表明,8个水厂中总游离氨基酸浓度最高的是G和H水厂,浓度分别为222.9、219.2 nmol/L;最低的是A水厂,相应浓度为107.6 nmol/L。H和D水厂对总游离氨基酸的去除率最高,分别为61.8%和56.7%;C水厂的去除率最低,为30.4%。在8个水厂中去除率最高的游离氨基酸为天冬氨酸和缬氨酸,分别为74.3%和60.6%;去除率最低的为色氨酸,仅为22.6%。在水厂加氯消毒环节,去除率最高的3种氨基酸分别为天冬氨酸、丝氨酸和异亮氨酸,相应去除率分别为21.9%、17.2%和15.0%;去除率最低的3种氨基酸分别为丙氨酸、苏氨酸和苯丙氨酸,去除率分别为5.4%、7.1%和7.2%。天冬氨酸是氯消毒中反应活性最高的氨基酸,常规水处理工艺对总游离氨基酸的平均去除率约为46.5%。

关键词: 自来水厂; 游离氨基酸; 浓度水平; 去除特性; 氯气消毒

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2022)13-0028-08

Concentration Level and Removal of Fifteen Free Amino Acids in Eight Drinking Water Treatment Plants in South China

LI Ying-qiang^{1,2}, MA Qing-guang^{1,2}, LIU Ze-hua^{1,2}, CHEN Sa³, WU Ying-juan³,
LIANG Jing-tang³, DANG Zhi^{1,2}

(1. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Key Laboratory of Pollution Control & Ecosystem Restoration in Industry Cluster <Ministry of Education>, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3. Zhongshan Public Water Co. Ltd., Zhongshan 528403, China)

Abstract: Amino acids (AAs) are important nitrogenous organics in water, which are also important precursors of many nitrogenous disinfection byproducts that cause odor problem in drinking water. This work investigated the occurrence and removal of 15 AAs in eight drinking water treatment plants (DWTPs) in South China based on LC-MS/MS. The data showed that G and H DWTPs had the highest total concentrations with respective concentrations of 222.9 nmol/L and 219.2 nmol/L, while the A

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21577040、21107025); 中山公用水务有限公司项目[ZPW-2020-A(水)-010]
通信作者: 刘则华 E-mail: zehualiu@scut.edu.cn

DWTP had the lowest concentration of 107.6 nmol/L. H and D DWTPs shared the highest removal efficiencies for total free AAs, which were 61.8% and 56.7%, respectively. C DWTP had the lowest removal efficiency of 30.4%. The total average removal efficiencies of aspartic acid and valine in the eight DWTPs were 74.3% and 60.6%, which were the top two among 15 AAs. On the other hand, the corresponding removal of tryptophan was only 22.6%, which had the lowest removal. During the post chlorination process, aspartic acid, tyrosine and *L*-isoleucine had the highest removal efficiencies with respective removals of 21.9%, 17.2% and 15.0%, while phenylalanine, glutamic acid and valine had the lowest removals of 5.4%, 7.1% and 7.2%. Aspartic acid was the most reactive AA in chlorine disinfection. The average removal efficiency of the total fifteen free AAs by conventional disinfection process was about 46.5%.

Key words: drinking water treatment plant; free amino acid; concentration level; removal characteristic; chlorination

地表水环境中的溶解性有机氮(DON)污染日益严重,尤其是那些接收生活污水、工业废水、农业径流以及富营养化水体的地表水^[1-2]。游离氨基酸(FAAs)是DON的重要成分,大约占DON的15%~35%^[3-4]。另一方面,氨基酸是消毒副产物(DBPs)的重要前体物质,当水厂进行氯气消毒时,水中的氨基酸与氯反应而产生氯代氨基酸、二氯乙腈、卤乙酸、卤代烃、卤代酰胺、N-氯肽等DBPs,其中有不少具有生物毒性^[5-10]。与此同时,氨基酸在消毒时还可造成饮用水散发异味^[11]。因此,为确保饮用水安全,了解氨基酸在水厂中的浓度水平和去除情况具有重要意义。

然而,目前的研究大多是探讨地表水中主要氨基酸的浓度水平,极少研究它们在水厂中的浓度水平和去除特性。例如,Dotson等人^[12]调查了美国各州水域溶解性结合态氨基酸的浓度,总氨基酸浓度在0.80~171 µg/L。Yao等人^[13]调查了太湖水中结合态氨基酸的分布,其总氨基酸浓度为13.5~53.4 nmol/L。Li等人^[14]调查了珠江段结合态氨基酸浓度为0.28~1.06 µmol/L。Brosillon等人^[15]调查了法国巴黎三个水厂中游离氨基酸浓度,发现总氨基酸浓度在2.2~167 nmol/L。因此,笔者调查了我国南方8个典型水厂中15种游离氨基酸的浓度水平及其去除特性。

1 材料和方法

1.1 标准品和试剂

最初选择20种氨基酸作为目标物质,但是由于精氨酸和半胱氨酸是极性氨基酸,几乎不能在反相

固相萃取柱中保留。与此同时,固相萃取前需要调节水样pH至2.8以获得满意的回收率,但谷氨酰胺、赖氨酸和天冬酰胺的回收率异常低。因此,最终选用15种氨基酸作为目标物,包括丙氨酸、天冬氨酸、甘氨酸、谷氨酸、组氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、甲硫氨酸、苯丙氨酸、脯氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、酪氨酸和缬氨酸。上述氨基酸的标准品均购买自上海ANPEL实验室技术有限公司。每种氨基酸的纯度至少为99%。内标采用*L*-threonine-2,3- d_2 和leucine- d_3 ,购自上海IsoReag公司。甲醇(MeOH)和乙腈(ACN)为HPLC级,购自Fisher Scientific(美国)。氢氧化铵(14 mol/L)、甲酸(纯度为99%)和浓盐酸(32%)从Sigma Aldrich(美国)购得。用超纯水机制备超纯水(18.2 MΩ·cm),并配制试剂级溶液。用0.1 mol/L的HCl溶液分别配制15个氨基酸的1 mmol/L单标原液和*L*-threonine-2,3- d_2 、leucine- d_3 标准原液。

1.2 样品采集和前处理

采集南方某市8个水厂的原水、待滤水、滤后水、氯气消毒后水样,分别记作A、B、C、D、E、F、G、H水厂,供水量为(10~40)×10⁴ m³/d。其中除F水厂为多次取样外,其他7个水厂取样1次。G、H水厂位于西江水源的支流、地处城区附近,周围有诸多生活及工业建筑物;其余各水厂都位于西江主流域,江面开阔,流速较为湍急,周边城市建筑较为稀少。各水厂的水质参数如表1所示。

各水厂均采用混凝/沉淀/过滤常规处理工艺,采取前置加氯以及滤后水加氯方式进行消毒,出厂

水中余氯不低于0.3 mg/L。水样采用干净的PET瓶收集,采样后立即用50%的稀盐酸将pH调至3以下。所有水样在3 h内送至实验室,在抽真空下用0.45 μm 玻璃纤维过滤器过滤。所有水样在分析前均存放在-30 $^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中。

表1 各自来水厂的水质参数

Tab.1 Water quality parameters of each drinking water treatment plant

水厂	pH	总氮/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	氨氮/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	总磷/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
A	8.3	2.01	0.14	0.01
B	8.1	1.93	0.12	0.21
C	8.3	2.03	0.19	0.04
D	8.0	1.67	0.12	0.02
E	8.4	1.32	0.17	0.03
F	8.2	1.64	0.16	0.04
G	8.1	2.59	0.29	0.06
H	8.3	2.53	0.32	0.09

选用强阳离子交换固相萃取柱(CNW SCX SPE Cartridge, 500 mg, 6 mL, Waters)。固相萃取柱先加入4.5 mL甲醇溶液进行活化,接着加入9 mL的乙酸水溶液(pH=2.8)进行平衡,两者都以2 mL/min的流速通过萃取柱。随后,在真空条件下以2 mL/min的流速将20 mL调节好pH的水样匀速地通过萃取柱。然后,用4.5 mL含4.5%甲醇(pH=2.8)的乙酸水溶液冲洗固相萃取柱,将萃取柱在真空下干燥30 min。紧接着用8 mL含5%氢氧化铵的甲醇溶液洗脱,流速为2 mL/min。提取液在40 $^{\circ}\text{C}$ 下用氮气吹干,用1 mL超纯水复溶。最后,将提取的样品转入1.5 mL棕色琥珀瓶中,准备进行UPLC-MS/MS分析。

1.3 UPLC-MS/MS分析

色谱系统由Shimadzu LC-20ADXR系列和AB Sciex API 4000三四极串联质谱仪组成,配有ESI离子源。色谱柱为Acquity UPLC BEH C18柱(100 mm \times 2.1 mm \times 1.7 μm)。流动相A为0.2%甲酸水溶液;流动相B为甲醇:乙腈=20%:80%,且含有0.2%甲酸。梯度程序开始为5%流动相B,2.5 min内线性上升到40%,然后在3 min之内线性上升到70%,接着在0.5 min内上升到90%,并且平衡2 min。在梯度程序的最后阶段,流动相B在0.5 min内返回到初始条件5%,并且维持2 min。整个分离过程约10.5 min,流动相流速为0.3 mL/min,柱温为35 $^{\circ}\text{C}$,

进样量为5.0 μL 。

串联质谱检测采用ESI正离子模式,选择定时多反应监测模式。通过单标液和目标化合物混合进样相结合,得到最佳的质谱分析条件。离子源温度为150 $^{\circ}\text{C}$,离子喷射电压为2 500 V,入口电压为10 V。碰撞和脱溶剂气体采用氮气。碰撞压力、离子源1和离子源2的气压分别为6、50、50 psi(1 psi=6.895 kPa)。

该方法得到了令人满意的标准曲线($R^2>0.991$),标准添加回收率为69.8%~117.9%,RSD为0.3%~13.2%。方法的检测限(LOD)和定量限(LOQ)分别为0.01~0.27和0.04~0.91 nmol/L。目前国内关于水体中氨基酸的检测较少,特别是水体中的游离氨基酸。倪梦婷^[6]采用高效液相色谱(HPLC)结合柱前衍生和固相萃取技术,检测了14种氨基酸,但其检测限高达0.3~0.72 mg/L。Xiang等人^[17]采用相同方法分析了浙江水源水中13种氨基酸,其检测限为0.4~2.09 mg/L。Yang等人^[18]使用SPE结合GC-MS方法,检测了浙江某市水源水中10种氨基酸,其检测限为2.9~13.9 $\mu\text{g/L}$ 。王钰芳等人^[19]使用UPLC-MS/MS直接进样测定17种氨基酸,其检测限为0.2~1.5 nmol/L。但笔者的前期研究发现,对西江水采用直接进样分析方法存在明显的基质干扰问题,其抑制或增强效应范围为57%~133%^[20],所以本研究采用固相萃取(SPE)结合UPLC-MS/MS的方法,这样既可以省去复杂繁琐的衍生化过程,又能够有效解决水体基质干扰的问题,从而获得满意的回收率;与此同时,该方法还具备更低的检出限和定量限。

2 结果与讨论

2.1 水厂中游离氨基酸浓度水平

对8个水厂进行了全过程取样分析,结果见表2。原水中总游离氨基酸浓度最高的是G和H水厂,浓度分别为222.9、219.2 nmol/L。可能是因为这两个水厂位于西江的支流,该支流从城区穿过,沿岸存在生活区和工业区,由于接纳生活污水以及工业废水,从而造成原水中游离氨基酸浓度最高。相反,A水厂原水中的总游离氨基酸浓度最低,为107.6 nmol/L。原因是该水厂位于西江流经该市河段的上游,此处江面宽阔,流量大,对氨基酸起到了很好的稀释作用,并且周边建筑物相对较少,因而

该厂原水中的氨基酸浓度最低。由此可知,水流稀释作用及接纳的水体水质对于水厂原水中的总游离氨基酸浓度影响较大。

表2 8个水厂原水中15种游离氨基酸的浓度水平
Tab.2 Concentration of fifteen FAAs in raw water of eight drinking water treatment plants

nmol·L ⁻¹									
名称	A	B	C	D	E	F	G	H	平均
甘氨酸	13.1	20.7	16.6	13.0	15.1	12.7	46.8	46.6	23.1
丙氨酸	9.0	10.1	8.4	10.7	13.7	12.1	14.5	21.9	12.6
缬氨酸	9.9	9.4	11.3	8.2	8.0	9.6	19.1	14.5	11.3
亮氨酸	12.3	16.0	15.6	14.1	14.0	20.0	31.3	16.8	17.5
异亮氨酸	9.3	10.0	5.8	8.6	8.8	18.3	21.9	11.0	11.7
苯丙氨酸	2.9	5.4	10.3	7.7	9.8	9.9	6.7	4.2	7.1
色氨酸	5.7	6.5	9.3	7.5	6.1	15.9	7.4	13.7	9.0
酪氨酸	3.1	3.6	10.6	7.2	9.9	10.2	9.2	4.4	7.3
天冬氨酸	4.1	3.9	7.1	7.3	4.9	1.9	1.6	3.6	4.3
谷氨酸	2.4	2.2	0.7	0.7	0.8	1.6	1.4	0.8	1.3
甲硫氨酸	0.7	0.7	1.4	1.0	1.3	2.3	2.3	1.5	1.4
丝氨酸	20.0	17.8	36.5	25.9	39.9	18.1	44.0	58.1	32.5
苏氨酸	3.2	1.9	8.6	6.8	7.5	1.2	7.9	10.8	6.0
脯氨酸	6.9	7.6	6.8	5.9	7.2	2.6	7.3	9.3	6.7
组氨酸	5.1	2.8	7.4	3.6	3.1	2.0	1.8	2.0	3.5
总和	107.6	118.4	156.3	128.3	150.0	138.5	222.9	219.2	155.1

在15种游离氨基酸中,平均浓度排名前5的为丝氨酸、甘氨酸、亮氨酸、丙氨酸和异亮氨酸,平均浓度分别为32.5、23.1、17.5、12.6、11.7 nmol/L。Dotson等人^[12]对美国加利福尼亚两个水厂原水中的氨基酸进行测定,发现甘氨酸、丙氨酸和丝氨酸是主要的溶解性氨基酸,平均浓度分别为13.0、10.0、9.0 μg/L。Yang等人^[18]对浙江某市3个水厂的测定结果显示,主要的游离氨基酸是丙氨酸、丝氨酸和脯氨酸,平均浓度分别为10.1、3.3、3.0 μg/L。笔者的研究结果与他们的相似。然而刘伟等人^[21]在研究南方某市水源水时发现,主要的游离氨基酸是谷氨酸、天冬氨酸和亮氨酸,平均浓度分别为1.40、0.46、0.2 nmol/L。这可能是因为天冬酰胺与谷氨酰胺水解为天冬氨酸与谷氨酸,所以导致天冬氨酸和谷氨酸的浓度最高。

2.2 水厂中氨基酸的去除规律

这8个水厂的工艺大致相同,主要去除单元均为预加氯、混凝/沉淀、过滤、二次加氯消毒。各游离氨基酸在水厂不同单元中的去除情况见图1,原水中氨基酸总浓度均大于出水,其中H、D水厂对总游离氨基酸的去除率最高,分别为61.8%和56.7%;C水厂的去除率最低,为30.4%。整体上看,常规水处理工艺对总游离氨基酸的平均去除率为46.5%,混凝/沉淀、过滤、消毒三个处理单元的平均去除率分别为22.2%、14.4%和9.9%。这表明预加氯和混凝/沉淀对游离氨基酸的去除起到了关键性的作用,这与Yang等人^[18]的研究结果一致。

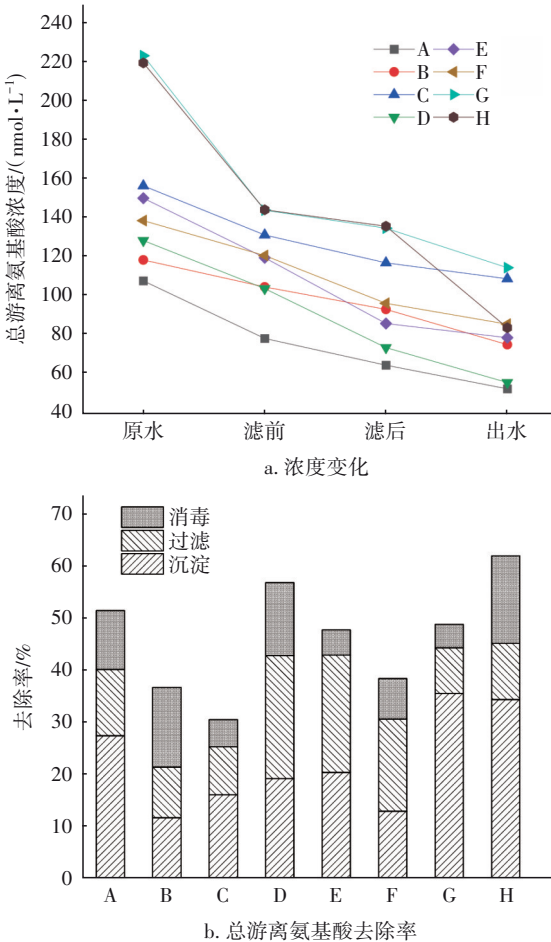


图1 水厂各处理单元总游离氨基酸的浓度变化和去除率
Fig.1 Concentration change and removal of total free amino acids in each unit of water treatment plant

从对游离氨基酸的去除率来看,最高的是天冬氨酸、缬氨酸、苏氨酸和脯氨酸,8个水厂的平均去除率分别达74.3%、60.6%、59.1%和56.4%(见图2);而原水中浓度较高的几种氨基酸,即丝氨酸、甘

氨酸、丙氨酸、亮氨酸在8个水厂中的平均去除率分别为54.6%、48.7%、47.3%和31.8%(见图3)。

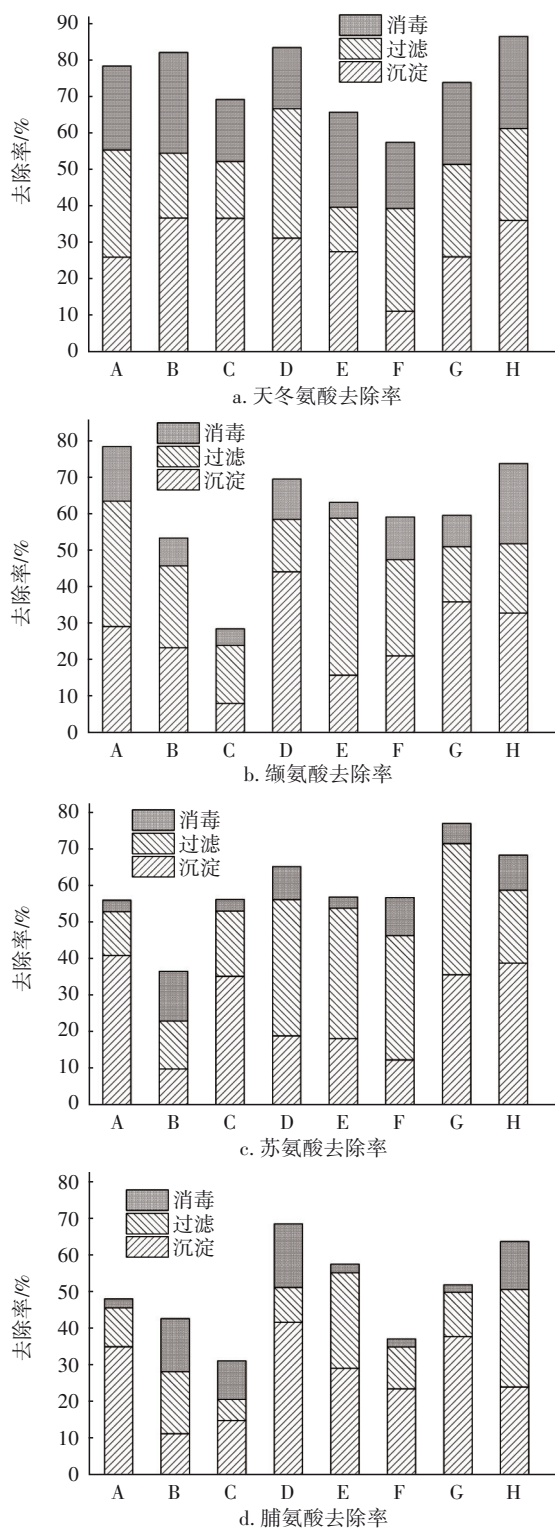


图2 水厂各处理单元对天冬氨酸、缬氨酸、苏氨酸和脯氨酸的去除率

Fig.2 Removal rate of aspartic acid, valine, threonine and proline in each unit of water treatment plant

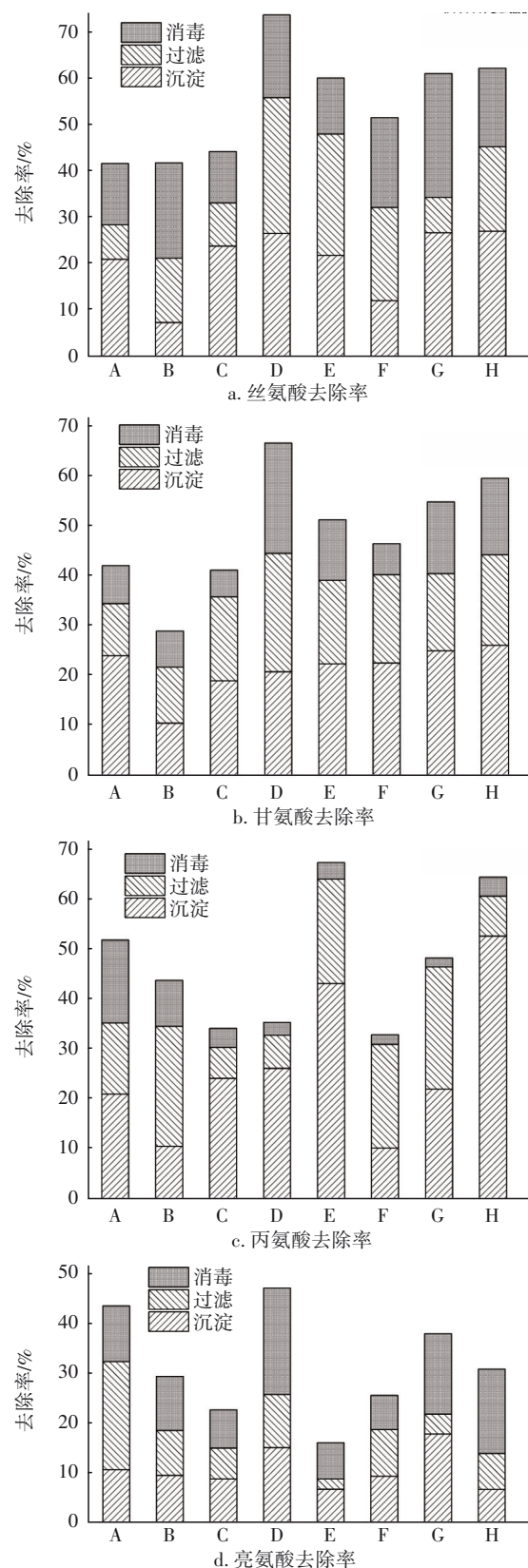


图3 各单元对丝氨酸、甘氨酸、丙氨酸和亮氨酸的去除率

Fig.3 Removal rates of serine, glycine, alanine and leucine in each unit of water treatment plant

从生成消毒副产物的潜力看,酪氨酸和色氨酸物质分别含有芳香族侧链、吡啶杂环结构,Dotson等^[12]和王超等^[22]认为其是三卤甲烷、三氯乙酸和三氯硝基甲烷的主要前体物。在本研究中,酪氨酸、色氨酸在8个水厂中的平均去除率分别为42.8%和22.6%(见图4)。

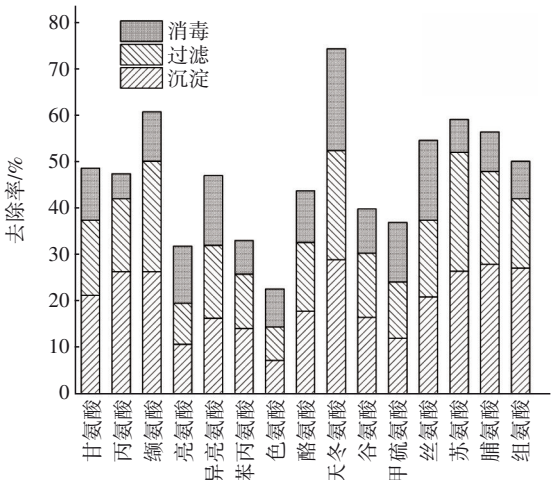


图4 各处理单元对15种氨基酸的去除率

Fig.4 Removal rates of 15 amino acids in each treatment unit

同时Kajino等人^[23-25]认为异亮氨酸、组氨酸、苯丙氨酸和谷氨酸是导致氯消毒产生异味的重要前体物。在本研究中,这四者在8个水厂中的平均去除率分别为47.0%、54.6%、33.1%和39.8%。此外,How等人^[6]通过研究发现甲硫氨酸是氯消毒反应中最活泼的氨基酸之一,其在8个水厂中的平均去除率为36.9%,上述7种氨基酸在各水厂不同单元的去除率见表3。

综合8个水厂不同单元对15种氨基酸的平均去除情况,加氯消毒环节去除效果最好的是天冬氨酸,去除率高达21.9%,同时其总去除率也是最高的,为74.3%。其次是丝氨酸和异亮氨酸,分别为17.2%和15.0%。在加氯消毒环节去除效果最差的三者是丙氨酸、苏氨酸、苯丙氨酸,去除率分别为5.4%、7.1%和7.2%。

为避免单次取样对测定结果的影响,对F水厂进行了连续5次取样,取样频率为1次/月。15种氨基酸在氯消毒环节的去除率见图5。平均去除率最高的是天冬氨酸、谷氨酸和酪氨酸,分别为16.4%、14.7%和14.5%;平均去除率最低的是丙氨酸、脯氨酸和甲硫氨酸,分别为5.1%、5.1%和8.5%。

表3 7种氨基酸在水厂各处理单元的去除率

Tab.3 Removal rates of seven amino acids in each unit of water treatment plant %

项目		A	B	C	D	E	F	G	H
酪氨酸	沉淀	27.0	9.2	7.9	20.8	17.6	6.5	28.1	24.9
	过滤	25.3	4.4	10.3	10.3	18.5	21.6	6.3	22.1
	消毒	19.9	7.5	8.1	18.6	3.8	5.1	8.8	16.6
	总和	72.2	21.1	26.3	49.7	39.9	33.2	43.2	63.5
色氨酸	沉淀	6.8	7.4	3.5	3.6	10.5	13.2	5.2	7.8
	过滤	2.9	11.8	5.0	4.0	4.8	16.2	7.3	5.6
	消毒	9.0	4.6	7.4	4.4	6.6	8.1	6.9	18.3
	总和	18.7	23.8	15.9	12.0	21.9	37.5	19.4	31.7
异亮氨酸	沉淀	8.9	7.8	10.4	23.0	23.5	14.0	25.0	17.5
	过滤	26.1	7.4	13.3	25.2	16.8	14.9	15.0	7.3
	消毒	21.7	18.3	10.2	16.0	8.7	9.0	19.0	17.0
	总和	56.7	33.5	33.9	64.2	49.0	37.9	59.0	41.8
组氨酸	沉淀	21.1	7.5	24.0	26.7	22.0	12.2	26.9	27.2
	过滤	7.4	13.9	9.3	29.2	26.1	20.1	7.6	18.2
	消毒	13.2	20.5	11.1	17.8	12.0	19.3	26.7	16.8
	总和	41.7	41.9	44.4	73.7	60.1	51.6	61.2	62.2
苯丙氨酸	沉淀	25.9	23.2	3.2	5.2	12.6	10.5	16.1	16.5
	过滤	23.8	12.3	10.8	6.9	9.8	5.8	13.4	11.1
	消毒	8.2	11.2	6.9	6.0	5.4	7.2	4.3	8.4
	总和	57.9	46.7	20.9	18.1	27.8	23.5	33.8	36.0
谷氨酸	沉淀	22.0	13.4	6.2	13.3	27.5	3.5	22.2	23.6
	过滤	11.3	15.0	8.9	4.1	12.7	12.9	22.6	22.8
	消毒	10.7	4.7	13.9	8.0	8.5	13.8	11.5	4.8
	总和	44.0	33.1	29.0	25.4	48.7	30.2	56.2	51.2
甲硫氨酸	沉淀	11.5	10.4	8.1	9.8	7.5	22.8	15.2	10.6
	过滤	6.8	17.4	19.4	11.7	15.2	13.4	9.7	3.1
	消毒	7.0	20.5	10.2	14.3	10.6	9.2	18.5	12.0
	总和	25.3	48.3	37.7	35.8	33.3	45.4	43.4	25.7

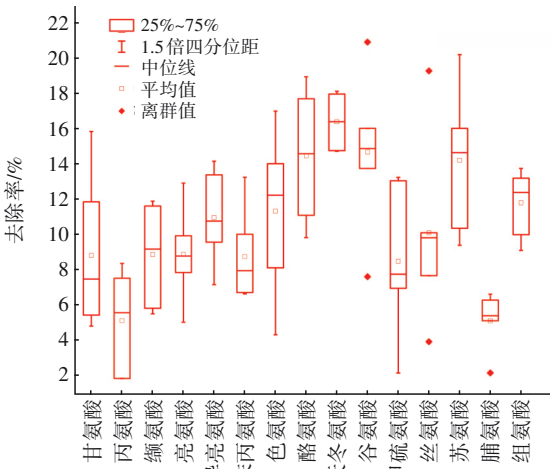


图5 15种氨基酸在F水厂氯消毒环节的去除率

Fig.5 Removal rates of 15 amino acids in the chlorine disinfection process of F drinking water treatment plant

天冬氨酸被认为是三氯硝基甲烷的前体物^[22], 酪氨酸和谷氨酸被认为是三卤甲烷(THMs)的重要前体物^[12,25], 这三种氨基酸在氯消毒中的去除率越高, 意味着产生消毒副产物的风险越大。

3 结论

① 在8个水厂中, 原水中游离氨基酸总浓度最高的是G和H水厂, 分别为222.9、219.2 nmol/L; A水厂原水中的游离氨基酸总浓度最低, 为107.6 nmol/L。平均浓度最高的5种游离氨基酸分别为丝氨酸、甘氨酸、亮氨酸、丙氨酸和异亮氨酸, 平均浓度分别为32.5、23.1、17.5、12.6和11.7 nmol/L。

② H和D水厂对总游离氨基酸的去除率最高, 分别为61.8%和56.7%; C水厂的去除率最低, 为30.4%。整体上看, “预加氯+混凝/沉淀+过滤+二次加氯消毒”工艺对总游离氨基酸的平均去除率为46.5%。其中混凝/沉淀、过滤、消毒三个处理单元的平均去除率分别为22.2%、14.4%和9.9%。

③ 8个水厂中平均去除率最高的是天冬氨酸、缬氨酸、苏氨酸和脯氨酸, 分别为74.3%、60.6%、59.1%和56.4%; 最低的是色氨酸、亮氨酸、苯丙氨酸, 平均去除率分别为22.6%、31.8%和33.1%。

④ 综合8个水厂的去除情况, 加氯消毒环节去除效果最好的是天冬氨酸, 去除率高达21.9%, 同时其总去除率也是最高的, 为74.3%。其次是丝氨酸和异亮氨酸, 分别为17.2%和15.0%。加氯消毒环节的去除效果最差的三者是丙氨酸、苏氨酸、苯丙氨酸, 去除率分别为5.4%、7.1%和7.2%。

⑤ 在F水厂的氯消毒环节, 平均去除率最高的是天冬氨酸、谷氨酸和酪氨酸, 分别为16.4%、14.7%和14.5%; 平均去除率最低的是丙氨酸、脯氨酸和甲硫氨酸, 分别为5.1%、5.1%和8.5%。

⑥ 天冬氨酸、酪氨酸、谷氨酸在水厂中的去除率较高, 相应地产生消毒副产物的风险也更大。但是关于反应活性高的氨基酸在真实水体浓度下的消毒副产物生成研究却很少, 因此建议开展真实水厂处理环境下的氯消毒试验, 考察消毒副产物的生成情况, 从而掌握最佳的消毒条件。

参考文献:

[1] WESTERHOFF P, MASH H. Dissolved organic nitrogen in drinking water supplies: a review [J].

Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA, 2002, 51(8): 415–418.

[2] THURMAN E. Organic Geochemistry of Natural Waters [M]. London: Org. Geochem, 1985.

[3] HAGEDORN F, SCHLEPPI P, PETER W. Export of dissolved organic carbon and nitrogen from gleysol dominated catchments—the significance of water flow paths [J]. Biogeochemistry, 2000, 50: 137–161.

[4] CHU W, GAO N, KRASNER S W, *et al.* Formation of halogenated C-, N-DBPs from chlor(am)ination and UV irradiation of tyrosine in drinking water [J]. Environmental Pollution, 2012, 161: 8–14.

[5] CONYERS B, FRANK E, SCULLY J. N-chloroaldimines. 3. Chlorination of phenylalanine in model solutions and in a wastewater [J]. Environmental Science & Technology, 1993, 27(2): 261–266.

[6] HOW Z T, LINGE K L, BUSETTI F, *et al.* Organic chloramines in drinking water: an assessment of formation, stability, reactivity and risk [J]. Water Research, 2016, 93: 65–73.

[7] HUANG R P, LIU Z H, YIN H, *et al.* Bisphenol A concentrations in human urine, human intakes across six continents, and annual trends of average intakes in adult and child populations worldwide: a thorough literature review [J]. Science of the Total Environment, 2018, 626: 971–981.

[8] SHAH A D, MITCH W A. Halonitroalkanes, halonitriles, haloamides, and N-nitrosamines; a critical review of nitrogenous disinfection byproduct formation pathways [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(1): 119–131.

[9] YU Y, RECKHOW D A. Formation and occurrence of N-nitro-2,2-dichloroacetamide, a previously overlooked nitrogenous disinfection byproduct in chlorinated drinking waters [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(3): 1488–1497.

[10] BOND T, TEMPLETON M R, GRAHAM N. Precursors of nitrogenous disinfection by-products in drinking water—a critical review and analysis [J]. Journal of Hazardous Material, 2012, 235/236: 1–16.

[11] HOW Z T, LINGE K L, BUSETTI F, *et al.* Formation of odorous and hazardous by-products from the chlorination of amino acids [J]. Water Research, 2018, 146: 10–18.

[12] DOTSON A, WESTERHOFF P. Occurrence and removal of amino acids during drinking water treatment

- [J]. Journal of American Water Works Association, 2009, 101: 101-115.
- [13] YAO X, ZHU G, GAO B, *et al.* Spatial distribution of dissolved amino acids in Lake Taihu, China [J]. Acta Ecologica Sinica, 2013, 33(18): 5802-5807.
- [14] LI X, LIU Z, CHEN W, *et al.* Production and transformation of dissolved and particulate organic matter as indicated by amino acids in the Pearl River Estuary, China [J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2018, 123(12): 3523-3537.
- [15] BROSILLON S, LEMASLE M, RENAULT E, *et al.* Analysis and occurrence of odorous disinfection by-products from chlorination of amino acids in three different drinking water treatment plants and corresponding distribution networks [J]. Chemosphere, 2009, 77(8): 1035-1042.
- [16] 倪梦婷. 水环境中氨基酸-含氮消毒副产物生成研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2015.
- NI Mengting. The Nitrogenous Disinfection By-products Formation of Amino Acids in Water Environment [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2015 (in Chinese).
- [17] XIANG S, CHEN J, LU S, *et al.* Simultaneous determination of multiple amino acids and their occurrence in drinking water systems in Zhejiang Province, China [J]. Desalination and Water Treatment, 2020, 207: 99-107.
- [18] YANG Y, YU Q, ZHOU R, *et al.* Occurrence of free amino acids in the source waters of Zhejiang Province, China, and their removal and transformation in drinking water systems [J]. Water, 2019. DOI: 10.3390/w12010073.
- [19] 王钰芳, 贝尔, 邱玉, 等. UPLC-MS/MS 测定水源水中 17 种氨基酸及其应用 [J]. 中国给水排水, 2020, 36(8): 106-112.
- WANG Yufang, BEI Er, QIU Yu, *et al.* Determination of 17 amino acids in source water by UPLC-MS/MS and its application [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(8): 106-112 (in Chinese).
- [20] 李颖强. 十五种氨基酸的分析方法及其在自来水厂中的去除和二氯乙腈生成潜能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2022.
- LI Yingqiang. Analysis of 15 Kinds of Amino Acids and Study on Their Removal and Formation Potential of Dichloroacetonitrile in Waterworks [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2022 (in Chinese).
- [21] 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).
- [22] 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).
- [23] KAJINO M, MORIZANE K, UMETANI T, *et al.* Odors arising from ammonia and amino acids with chlorine during water treatment [J]. Water Science and Technology, 1999, 40(6): 107-114.
- [24] HRUDEY S E, GAC A, DAIGNAULT S A. Potent odour-causing chemicals arising from drinking water disinfection [J]. Water Science and Technology, 1988, 20(8/9): 55-61.
- [25] BRUCHET A, COSTENTIN E, LEGRAND M F, *et al.* Influence of the chlorination of natural nitrogenous organic compounds on tastes and odors in finished drinking waters [J]. Water Science and Technology, 1992, 25(2): 323-333.

作者简介: 李颖强(1995-), 男, 四川内江人, 硕士研究生, 研究方向为微污染物质分析及去除。

E-mail: ai378580798@qq.com

收稿日期: 2022-03-12

修回日期: 2022-04-09

(编辑: 李德强)