

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017082401

刘立超, 李静, 李征, 等. Cu<sup>2+</sup> 对富里酸 (FA) 形态结构与其三卤甲烷生成能力的影响[J]. 环境化学, 2018, 37(2): 249-254.

LIU Lichao, LI Jing, LI Zheng, et al. Effect of Cu<sup>2+</sup> on the structure of fulvic acid (FA) and its subsequent trihalomethane formation potential[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(2): 249-254.

## Cu<sup>2+</sup> 对富里酸 (FA) 形态结构与其三卤甲烷生成能力的影响\*

刘立超<sup>1</sup> 李 静<sup>1\*\*</sup> 李 征<sup>2</sup> 吉庆华<sup>3</sup>

(1. 河北工业大学土木与交通学院, 天津, 300401; 2. 中国市政工程华北设计研究总院第一设计研究院, 天津, 300074;  
3. 中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

**摘 要** 水体中存在的金属离子会干扰活性氯与有机物的反应, 进而影响其消毒副产物的生成情况. 本文采用紫外可见光谱、红外光谱以及超滤膜分级 (UF) 等表征方法, 研究 Cu<sup>2+</sup> 在氯化过程中对富里酸 (FA) 的形态结构及其消毒副产物——三卤甲烷生成能力 (THMsFP) 的影响. 结果显示, 氯化过程中, Cu<sup>2+</sup> 对各个分子量范围 FA 的 THMsFP 均有促进作用, 其中分子量范围在 10—30 kDa 的 FA 受 Cu<sup>2+</sup> 影响最大. 这主要是由于 Cu<sup>2+</sup> 可与 FA 中酚、醇等含氧官能团发生络合作用, 同时也通过该结构加速 FA 的水解, 催化 HOCl 和 HOBr 与 FA 发生氧化和取代反应, 从而促进 THMs (尤其是溴代产物) 的生成.

**关键词** Cu<sup>2+</sup>, 三卤甲烷生成能力, 超滤, 分子量, 富里酸, 饮用水消毒副产物.

## Effect of Cu<sup>2+</sup> on the structure of fulvic acid (FA) and its subsequent trihalomethane formation potential

LIU Lichao<sup>1</sup> LI Jing<sup>1\*\*</sup> LI Zheng<sup>2</sup> JI Qinghua<sup>3</sup>

(1. School of Civil Engineering and Transportation, Hebei University of Technology, Tianjin, 300401, China;  
2. China First Design & Research Institute, North China Municipal Engineering Design & Research Institute, Tianjin, 300074, China; 3. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

**Abstract:** Formation of disinfection by-products (DBPs) and the reactions between hypochlorite and organic matter are affected by the metal ions in the chlorination process. The major objective of the present study was to investigate the role of Cu<sup>2+</sup> on the species transformation and structure variation of fulvic acid (FA) and trihalomethanes formation potential (THMsFP) when FA was chlorinated. The THMsFP were measured at different Cu(II) concentrations. The transformation of organics during chlorination was characterized by UV-visible absorption spectroscopy (UV-Vis), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) and ultra-filtration (UF). Cu(II) showed different promotion effects on THMsFP of the organics with different molecular weight (MW), and more significant THMsFP increment was observed for the medium weight fraction (10—30 kDa) than for the other fractions. As indicated from the results of UV-Vis and FTIR, the complexation of FA and Cu(II) mainly occurred at the functional sites such as phenols or alcohols. Cu(II) catalyzed the hydrolysis of FA and the chlorination reactions accountable for the promotion of THMsFP (especially for the brominated products).

2017 年 8 月 24 日收稿 (Received: August 24, 2017).

\* 河北省高等学校科学技术研究项目 (QN2014081) 资助.

Supported by Science and Technology Research Project of Hebei Higher Education (QN2014081).

\*\* 通讯联系人, Tel: 17720169187, E-mail: tdhjlj@163.com

Corresponding author, Tel: 17720169187, E-mail: tdhjlj@163.com

**Keywords:**  $\text{Cu}^{2+}$ , trihalomethanes formation potential (THMsFP), ultra-filtration (UF), molecule weight (MW), fulvic acid (FA), drinking water disinfection by-products.

饮用水中消毒副产物(DBPs)以其潜在致癌效应引起国内外的广泛关注,为此,水处理人员对DBPs的生成机理和控制方法进行了广泛的研究<sup>[1-2]</sup>.然而,天然水体中除了存在DBPs的有机前驱体-天然有机物(NOM)外,也存在大量金属离子.目前,由于工业污染及长距离管道输送水源水等因素,导致天然水体或水源水体中金属离子种类和数量有一定程度的增长.这些金属离子可与水中有机物发生吸附、络合或催化等反应,从而影响消毒工艺中DBPs的生成<sup>[3-4]</sup>.但是,由于DBPs前驱物结构形态复杂多变,金属离子对消毒过程中的影响效果到目前为止还没有统一结论,也未能明确揭示金属离子的影响机制.

铜离子作为典型重金属离子,可与腐殖质类物质发生络合吸附反应<sup>[5]</sup>,且对氧化反应有明显催化能力.李波等<sup>[6]</sup>研究了铜的均相和非均相催化对氯化消毒的影响,表明 $\text{Cu}^{2+}$ 对挥发性DBPs有一定促进作用;Liu等<sup>[7]</sup>发现 $\text{Cu}^{2+}$ 在氯化过程中可催化生成羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ), $\cdot\text{OH}$ 可将腐殖质氧化分解生成小分子有机物的同时,提高其DBPs的生成能力<sup>[8]</sup>.Fu等通过 $\text{Cu}^{2+}$ 在氯化多种小分子有机物的研究中发现 $\text{Cu}^{2+}$ 主要通过与酚羟基和羧基等官能团反应,从而促进DBPs的生成<sup>[9]</sup>.

由于NOM结构复杂,氯化过程中反应途径众多,为进一步研究 $\text{Cu}^{2+}$ 对NOM的影响范围和方式,本研究以富里酸(FA)作为典型DBPs前驱物质,以 $\text{Cu}^{2+}$ 为影响因子,以三卤甲烷(THMs)作为典型的消毒副产物,研究 $\text{Cu}^{2+}$ 对FA的THMs生成能力(THMsFP)的影响,并对氯化反应过程中的物质结构进行表征,考察氯化反应前后物质的形态结构转化规律,研究 $\text{Cu}^{2+}$ 对氯化反应的影响机制,通过对比不同分子量FA的THMsFP,分析氯化过程中 $\text{Cu}^{2+}$ 影响FA的分子量范围,探讨控制 $\text{Cu}^{2+}$ 影响THMs生成的方法.

## 1 材料与方法 (Materials and methods)

### 1.1 试剂与仪器

FA购自江莱生物科技有限公司,硫代硫酸钠(优级纯)、次氯酸钠(分析纯)均购自天津大茂化学试剂厂,溴化钾(光谱纯)购自天津市精细化工研究所,甲基叔丁基醚(色谱纯)购自Fisher公司,THMs标准溶液(三氯甲烷、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、三溴甲烷)购于Chemservice公司.

实验仪器包括:pHSJ-4A精密pH计(天津盛邦,中国)、TOC-VCPH型有机碳测定仪(岛津,日本)、7890B型GC-ECD气相色谱(Agilent, USA)<sup>[10]</sup>、UV-5800PC型紫外-可见分光光度计(上海元析,中国)、NEXUS 670型FT-IR光谱仪(Thermo Nicolet, USA).

### 1.2 实验方法

**$\text{Cu}^{2+}$ 影响氯化反应:**取一定量的试验水样( $\text{DOC} = 6.0 \pm 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{UV}_{254} = 0.12 \pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Br}^- = 1.0 \pm 0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),改变 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度加入 $\text{NaClO}$ ,使得投加量 $\text{Cl}_2:\text{DOC}$ 为6:1(质量浓度比),加入pH 7的磷酸盐缓冲溶液,在25℃条件下避光反应24 h后用硫代硫酸钠终止反应.

**分子量分级氯化反应:**利用超滤杯(Model 8200, Amicon Corp., Beverly, MA)进行分级<sup>[11]</sup>,取分级后的水样添加 $\text{KBr}$ 和 $\text{CuCl}_2$ ,使其 $\text{DOC} = 6.0 \pm 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Br}^- = 1.0 \pm 0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Cu}^{2+} = 1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,用 $\text{NaOH}$ 和稀盐酸溶液调节pH为7,进行氯化反应.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度对THMsFP的影响

pH值为7时,水中 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度对THMsFP浓度及其组成的影响如图1所示.可以看出,随 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度逐渐升高,THMsFP浓度不断增加,当 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度达到 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其THMsFP由 $102.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $196.9 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ;再增大 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度,THMsFP浓度略有降低.以上数据表明, $\text{Cu}^{2+}$ 的存在可有效促进消毒副产物的生成,并在 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度为 $2.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其促进作用达到最大,该结论与李波等研究结果一致<sup>[6]</sup>.进一步分析THMs中的三氯甲烷、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷和三溴甲烷的生成率,则发现,当 $\text{Cu}^{2+}$ 达到

2.5 mg·L<sup>-1</sup>时,以上 4 种物质的增加百分比分别为 49.6%、91.3%、148.7%和 146.7%。由此可见,相对于氯代产物而言,溴代产物更容易被 Cu<sup>2+</sup> 催化生成。这主要是由于 Cu<sup>2+</sup> 可通过与腐殖质类物质的酚羟基和羰基等络合,促进腐殖质的水解和烯醇化反应,并通过与腐殖质类物质的某些官能团结合,加速水中的 HOBr 与腐殖质的反应,从而影响溴代产物的生成<sup>[12]</sup>。

## 2.2 紫外可见光谱分析

腐殖质类物质含有大量共轭双键和各种含氧、氮元素的官能团,这些官能团的电子跃迁可在紫外区或可见区引起吸收<sup>[13]</sup>。单位 DOC 的 FA 与其氯化产物的紫外可见吸收曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出,FA 在 254—280 nm 之间存在吸收平台,表明 FA 中存在 C=C 共轭结构(苯环或聚合苯环结构)。氯化反应后,氯化产物在紫外可见区的吸收依然存在,但吸收强度均有所减弱,表明氯化可有效破坏 FA 的结构,改变其官能团的紫外吸收特性,但并不能将 FA 中有机结构完全降解,其产物中仍然存在多种官能团,并且这些官能团在紫外可见区仍有吸收。

进一步分析图 2 的数据,Cu<sup>2+</sup> 存在与否,FA 在紫外区和可见区吸收的降低速率有所不同,以其在 254 nm 处的吸收,以及在 253 nm 和 203 nm 处吸收强度的比值( $E_{253}/E_{203}$ )为例<sup>[14]</sup>(表 1),Cu<sup>2+</sup> 存在下,UV<sub>254</sub> 的吸收略高于 FA,说明 Cu<sup>2+</sup> 的存在干扰了 FA 中 C=C 共轭结构在紫外区的吸收。对比氯化前后有机物的 UV<sub>254</sub> 差值( $\Delta UV_{254}$ )时发现,Cu<sup>2+</sup> 存在的  $\Delta UV_{254}$  高于无 Cu<sup>2+</sup> 的  $\Delta UV_{254}$ ,说明 Cu<sup>2+</sup> 的存在增强了氯化反应对 C=C 共轭结构的破坏程度,起到了一定催化作用。有 Cu<sup>2+</sup> 存在时 FA 的  $E_{253}/E_{203}$  高于无 Cu<sup>2+</sup> 的 FA,也表明由于 Cu<sup>2+</sup> 的络合作用,导致 FA 的紫外吸收发生变化;氯化后,氯化产物的  $E_{253}/E_{203}$  均有所增高,而 Cu<sup>2+</sup> 存在时的氯化产物  $E_{253}/E_{203}$  明显增高于无 Cu<sup>2+</sup>,则说明氯化过程中,不仅仅破坏了 C=C 共轭不饱和结构,同时发生氧化和取代等反应,在芳香结构上生成一定量的如酯基、羟基、羧基、羰基的取代基;而 Cu<sup>2+</sup> 的存在促进了这些含氧官能团的生成,这与 Fu 等通过 ESR 检测,在铜离子氯化腐殖质过程中检测到·OH<sup>[9]</sup>,从而可能发生自由基的加成反应,生成含氧官能团的结论是一致的<sup>[15]</sup>。

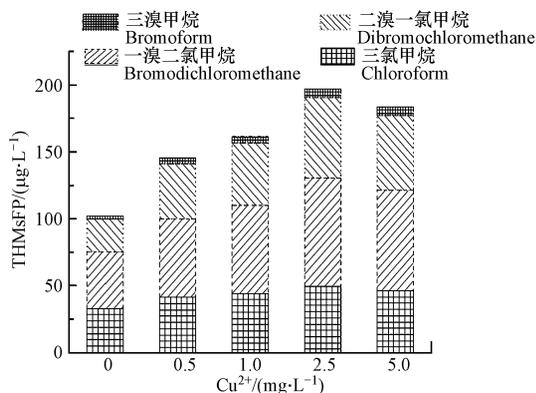


图 1 Cu<sup>2+</sup> 浓度对 THMsFP 的影响

Fig.1 Effect of Cu<sup>2+</sup> concentration on THMsFP

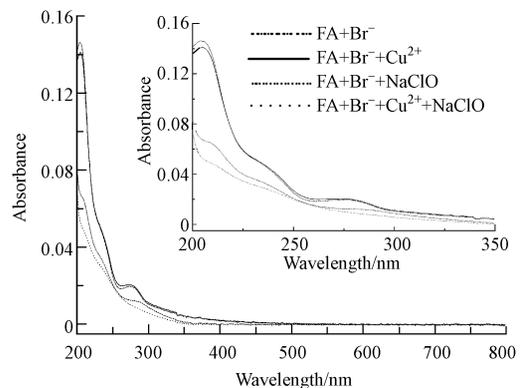


图 2 氯化消毒前后的紫外可见光谱图

Fig.2 UV-Vis spectra in the process of chlorination presence or absence of Cu<sup>2+</sup>

表 1 氯化反应前后有机物的吸光度变化表

Table 1 The variation of organic's absorbance during chlorination in the presence or absence of Cu<sup>2+</sup>

	FA	FA+Cu <sup>2+</sup>	FA <sup>-</sup> +Cu <sup>2+</sup> +NaClO	FA+NaClO
UV <sub>254</sub>	0.021	0.023	0.018	0.018
$E_{253}/E_{203}$	0.149	0.168	0.324	0.265

## 2.3 FTIR 光谱分析

Cu<sup>2+</sup> 可与 FA 发生络合作用,改变其官能团结构和数量;活性氯与 FA 发生氯化反应,破坏有机物的结构,降低其分子量,并改变有机物官能团的相对含量。因此,为明确 Cu<sup>2+</sup> 对 FA 氯化过程的影响,采用 FTIR 光谱对氯化前后物质进行分析比较。如图 3 所示,FA 的主要特征吸收位于 3000—2700 cm<sup>-1</sup>(在甲基和亚甲基中的 C—H 伸缩振动),1650—1600 cm<sup>-1</sup>(芳香结构中 C=C 伸缩振动,N—H 的变形振动),

1380—1400  $\text{cm}^{-1}$  (反对称羧基  $\text{COO}^-$  伸缩振动, 或脂肪烃中  $\text{C}-\text{H}$  弯曲振动), 1200—1100  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{OCH}_3$ 、醇类和糖类的  $\text{C}-\text{O}$  伸缩振动, 脂肪官能团的  $\text{C}-\text{C}$  伸缩振动或芳香环  $\text{C}-\text{H}$  面内变形振动)<sup>[15]</sup>.

当 FA 中存在  $\text{Cu}^{2+}$  时, FA 在 3000—2700  $\text{cm}^{-1}$  和 1610  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰明显减弱, 且发生红移. 780  $\text{cm}^{-1}$  (酚、醇、醚等  $\text{C}-\text{O}$  官能团) 吸收峰消失. 表明 FA 与  $\text{Cu}^{2+}$  的络合作用主要与 FA 中酚、醇等含氧官能团有关<sup>[16]</sup>.

经过氯化处理后, 产物中均保留有在 1650—1600  $\text{cm}^{-1}$  和 1384  $\text{cm}^{-1}$  处的特征吸收, 表明降解产物中虽然生成了饱和脂肪烃类结构, 但不饱和  $\text{C}=\text{C}$  结构没有完全被降解. 该结果与紫外可见光谱的结果相一致. 与 FA 原样相比, 产物在 900—1000  $\text{cm}^{-1}$  (端基  $\text{C}=\text{C}$  结构) 处吸收强度明显增强, 同时产物在 1610  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰红移至 1638  $\text{cm}^{-1}$ , 表明 FA 中的多重聚合苯环结构被破坏, 生成稀烃类不饱和  $\text{C}=\text{C}$  结构<sup>[17]</sup>. 产物在 1720—1700  $\text{cm}^{-1}$  (在羧基中的不对称  $\text{C}=\text{O}$  和酮类中的羰基  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动) 和 1250—1100  $\text{cm}^{-1}$  吸收强度增强, 说明 FA 在氯化过程中生成一定的羰基结构, 同时伴随有酚、醇、醚等官能团生成<sup>[15]</sup>. 这些官能团的生成和不饱和  $\text{C}=\text{C}$  的破坏, 使得产物的官能团比例发生变化 (与图 2 中的结果相一致); 此外氯化产物在 600—650  $\text{cm}^{-1}$  出现明显吸收, 表明发生氯代或者溴代反应生成  $\text{C}-\text{Cl}$ 、 $\text{C}-\text{Br}$  结构 (与图 1 结果相符合).  $\text{Cu}^{2+}$  存在的氯化产物中在 1720—1700  $\text{cm}^{-1}$  和 1250—1100  $\text{cm}^{-1}$  相对吸收强度 (与 1650—1600  $\text{cm}^{-1}$  相比) 明显低于无  $\text{Cu}^{2+}$  的产物, 该现象与紫外可见光谱结果不一致, 这可能是由于  $\text{Cu}^{2+}$  与氯化产物中的含氧官能团发生络合反应, 从而影响其在 FTIR 光谱的吸收.

#### 2.4 $\text{Cu}^{2+}$ 对不同分子量 FA 的 THMsFP 的影响

为进一步研究  $\text{Cu}^{2+}$  对 FA 的影响, 采用超滤膜分级的方法对 FA 进行分子量分级, 并分析不同分子量范围 FA 的 THMsFP 生成情况 ( $\text{pH} = 7.0$ ). 如图 4 所示,  $\text{Cu}^{2+}$  存在条件下, 不同分子量级别 FA 的 THMsFP 有明显不同. 分子量范围分别为 <5 kDa、5—10 kDa、10—30 kDa、30—100 kDa、>100 kDa 和 FA 的 THMsFP 分别由 102.4、101.3、95.4、99.2、107.0、100.6  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  增加至 183.4、227.1、243.3、204.3、223.9、212.3  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 各自增加的百分比分别为 79.0%、124.2%、155.1%、105.9%、109.3%、111.0%. 以上数据说明, 虽然  $\text{Cu}^{2+}$  对各分子量范围 FA 的 THMsFP 生成均有促进作用, 但促进作用基本按照 10—30 kDa、5—10 kDa、>100 kDa、30—100 kDa、<5 kDa 的顺序逐渐递减,  $\text{Cu}^{2+}$  促进最强的部分发生在 10—30 kDa 部分, 其促进作用大小与 FA 的分子量大小无明显相关关系.

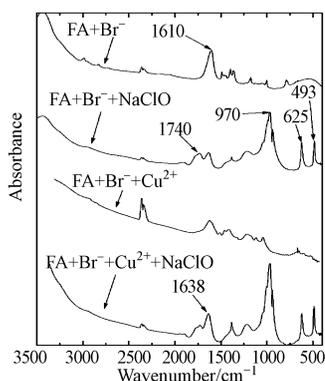


图 3 氯化前后的 FTIR 图

Fig.3 FTIR spectra in the process of chlorination in the presence or absence of  $\text{Cu}^{2+}$

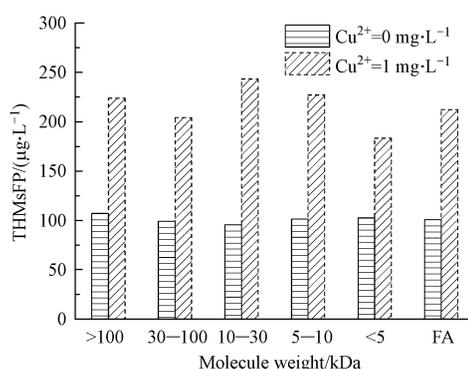


图 4  $\text{Cu}^{2+}$  对不同分子量范围 FA 的 THMsFP 的影响

Fig.4 THMsFP of different FA UF fractions in the presence or absence of  $\text{Cu}^{2+}$

将不同分子量范围的 THMsFP 和 SUVA 进行对比分析可知 (图 5), 无  $\text{Cu}^{2+}$  存在时, SUVA 与其 THMsFP 的相关系数  $R^2$  为 0.156 (图 5a), 表明氯化过程中不同分子量范围有机物的 THMs 的生成与 SUVA 之间没有明显的相关性, 该结论与李静的结论相符合<sup>[11]</sup>, 即有机物的芳香不饱和结构不是影响 THMs 生成的主要因素. 如图 5b 所示,  $\text{Cu}^{2+}$  存在时, THMsFP 的增加量与其 SUVA 的相关系数  $R^2$  达到 0.8913, 可推测  $\text{Cu}^{2+}$  对 THMs 的促进作用与有机物的芳香结构含量有一定关系,  $\text{Cu}^{2+}$  在氯化过程中对生成 THMs 的促进作用主要通过芳香结构上的官能团与  $\text{HOCl}$  和  $\text{HOBr}$  发生反应来完成<sup>[7]</sup>.

此外, 进一步分析不同分子量范围 FA 的 DOC 比例, 也发现分子量为 10—30 kDa 部分占 FA 总量的

26.8%,说明 10—30 kDa 部分有机物在 FA 中占据相当的比例.已有研究表明,混凝处理 FA 可有效降低其分子量大于 10 kDa 以上的有机物<sup>[18]</sup>,由此可见,如果在水处理过程中采用混凝处理,可有效降低金属 Cu<sup>2+</sup>对氯化消毒副产物的促进作用,从而降低饮用水氯化消毒副产物 THMs 的生成.

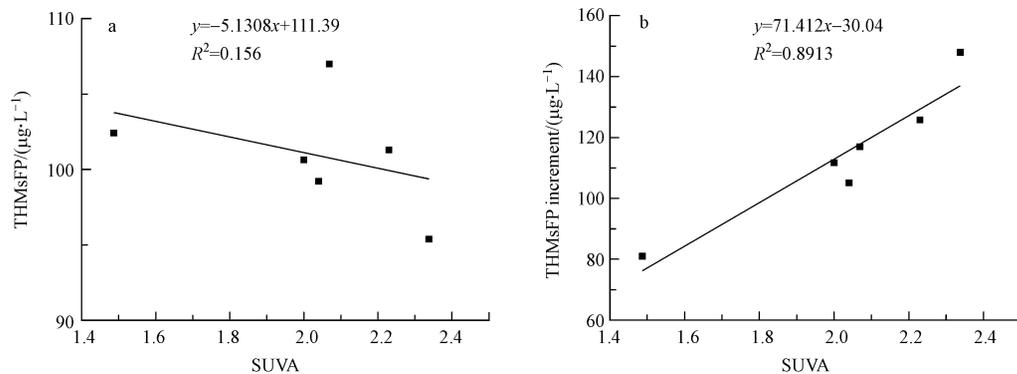


图 5 SUVA 和 THMsFP 线性关系图(无 Cu<sup>2+</sup>,图 5a); THMsFP 增长量与 SUVA 相关关系图(Cu<sup>2+</sup>为 1 mg·L<sup>-1</sup>,图 5b)

Fig.5 The correlation between SUVA and THMsFP (absence of Cu<sup>2+</sup>,5a) or increment of THMsFP of UF fraction in FA(Cu<sup>2+</sup> = 1 mg·L<sup>-1</sup>,5b)

### 3 结论(Conclusion)

(1)氯化过程中,Cu<sup>2+</sup>对三卤甲烷的生成有一定的促进作用,当 pH 值为 7,Cu<sup>2+</sup>为 2.5 mg·L<sup>-1</sup>时对 THMs 的促进作用最强,且 Cu<sup>2+</sup>对溴代甲烷的促进作用高于氯代甲烷.

(2)氯化过程中,氯化反应可破坏 FA 的分子结构,降解多重聚合苯环结构,降低其 C=C 不饱和结构含量,增加脂肪烃结构数量,生成具有一定的羰基结构及具有酚、醇、醚等官能团的氯代或溴代有机产物.Cu<sup>2+</sup>可与 FA 中酚、醇等含氧官能团发生络合作用,并通过该结构加速 FA 的水解和烯醇化反应,促使 HOCl 和 HOBr 与 FA 发生氧化和取代反应,从而促进氯化过程中 THMs 的生成.

(3)Cu<sup>2+</sup>对消毒分子量范围在<5 kDa,5—10 kDa,10—30 kDa,30—100 kDa,>100 kDa 的 FA 均具有促进作用,最强促进作用发生在 10—30 kDa 范围.促进作用大小与分子量大小无关,与 SUVA 具有一定的线性关系,说明 Cu<sup>2+</sup>主要通过芳香结构上的某些官能团促进 FA 与 HOCl 和 HOBr 发生反应,从而生成 THMs.

#### 参考文献(References)

- [ 1 ] 廖宗蓉. 剩余消毒剂的损耗及消毒副产物的控制研究[J]. 工业与环保,2017,43(7): 79-82.  
LIAO Z R. Study on the loss of residual disinfectors and disinfection by-products control [ J ]. Industrial Safety and Environmental Protection,2017,43(7): 79-82( in Chinese ).
- [ 2 ] 叶必雄,王五一,杨林生,等. 二氧化氯与氯联合消毒对饮用水中消毒副产物的影响[J]. 环境化学,2011,30(7): 1236-1240.  
YI B X,WANG W Y,YANG L S,et al. Effect of combined disinfection with chlorine and chlorine dioxide on the formation of disinfection by-products in drinking water[J]. Environmental Chemistry,2011,30(7): 1236-1240( in Chinese ).
- [ 3 ] BLATCHLEY E R, MARGETAS D, DUGGIRALA R. Copper catalysis in chloroform formation during water chlorination [ J ]. Water Research,2003,37(18): 4385-4394.
- [ 4 ] 廖伟伶. 给水管道管材对水质的影响及防腐措施[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版),2012,9(11): 93-98.  
LIAO W L. The effect of water-supply pipeline materials on water quality and their corrosion-prevention measures[J]. Journal of Chongqing Technology and Business University ( Natural Science Edition ),2012,29(11): 93-98( in Chinese ).
- [ 5 ] 张宏,蒋菊,刘燕梅,等. 油菜秸秆髓芯对水中铜离子吸附作用及其机理[J]. 环境工程学报,2015,9(12): 5865-5873.  
ZHANG H,JIANG J,LIU Y M,et al. Adsorption behavior and mechanism of rape straw pith core to Cu<sup>2+</sup> from water solution[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering,2015,9(12): 5865-5873( in Chinese ).
- [ 6 ] 李波,曲久辉,刘会娟,等. 铜均相和非均相催化氯化消毒反应研究[J]. 环境科学学报,2007,27(12): 1962-1967.  
LI B,QU J H,LIU H J,et al. Study on catalytic effects of copper homogeneous and heterogeneous system on chlorinated disinfection reaction

- [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2007, 27(12): 1962-1967 (in Chinese).
- [7] LIU X W, CHEN Z L, WANG L L, et al. Effects of metal ions on THMs and HAAs formation during tannic acid chlorination[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 211: 179-185.
- [8] LI J, LIU H J, ZHAO X, et al. Effect of preozonation on the characteristic transformation of fulvic acid and its subsequent trichloromethane formation potential: Presence or absence of bicarbonate[J]. *Chemosphere*, 2008, 71(9): 1639-1645.
- [9] FU J, QU J H, LIU R P, et al. Cu(II)-catalyzed THM formation during water chlorination and monochloramination: A comparison study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(1): 58-65.
- [10] EPA, EPA Method 551.1. Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/Herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection. EPA/600/R-95-131, US Environmental Protection Agency[S]. Washington D C, 1998.
- [11] 李静. 腐殖质形态转化对消毒副产物生成势的影响[D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 2008.  
LI J. Effect of species transformation of humic substances on its disinfection by-products formation potential[D]. Beijing: Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, 2008 (in Chinese).
- [12] HU J. Enhanced formation of bromate and brominated disinfection byproducts during chlorination of bromide-containing waters under catalysis of copper corrosion products[J]. *Water Research*, 2016, 98: 302-308.
- [13] CHEN J, GU B, LE BOEUF E J, et al. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions[J]. *Chemosphere*, 2002, 48(1): 59-68.
- [14] KIM H C, YU M J. Characterization of aquatic humic substances to DBPs formation in advanced treatment processes for conventionally treated water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143(1-2): 486-493.
- [15] SILVERSTEIN R M, WEBSTER F. X spectrometric identification of organic compounds(6th ed.) [M]. New York: Wiley, 1998: 25-36.
- [16] 杨贯羽, 张敬华, 邹卫华, 等. 梧桐树叶吸附铜离子前后红外光谱分析比较[J]. *光谱实验室*, 2006, 23(2): 390-392.  
YANG G Y, ZHANG J H, ZOU W H, et al. Comparison of infrared spectra of native phoenix tree's leaf before and after adsorbed copper cation[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2006, 23(2): 390-392 (in Chinese).
- [17] CHANG C N, MA Y S, ZING F F. Reducing the formation of disinfection by-products by pre-ozonation [J]. *Chemosphere*, 2002, 46(1): 21-30.
- [18] 赵赫. 混凝去除消毒副产物前驱体的形态匹配机制研究[D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心, 2009.  
ZHAO H. Mechanism of disinfection byproduct precursors control by aluminum coagulation based on speciation matching[D]. Beijing: Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, 2009 (in Chinese).