

2001—2012 年天津市大气降水特征及化学成分分析

孙 韧 张文具 董海燕[#] 边玮璐 陈 魁

(天津市环境监测中心, 天津 300191)

摘要 为了解天津市大气降水特征及化学成分变化规律,对 2001—2012 年天津市酸雨监测资料进行了统计分析。结果表明:2001—2012 年,天津市降水 pH 在波动中总体升高,但升高趋势不显著;酸雨率则呈显著下降趋势;降水 pH 从春季到冬季呈直线下降趋势,酸雨率从春季到冬季总体呈上升趋势;2008—2012 年,pH 在 6.0~7.5 的降水样本较多,在这区间,平均降水量越大,则降水 pH 越低,酸性越强,平均电导率和平均降水量则表现出明显负相关,即平均降水量较小时平均电导率较高;2001—2012 年,天津市降水中各离子当量浓度(当量浓度=质量浓度×原子价/化学结构式量)所占比例为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{F}^- > \text{K}^+$;对天津市降水起主导中和作用的阳离子为 Ca^{2+} ,贡献率在 56.4%~77.9%,贡献率春季最高,夏季最低, NH_4^+ 的贡献率在 28.4%~44.0%,夏季最高,冬季最低;从 2001—2012 年天津市降水的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 当量浓度之比的变化来看,该市酸雨类型经历了从硫酸型或燃煤型到混合型的过渡过程。

关键词 大气降水 pH 化学组分 天津

Atmospheric precipitation feature of Tianjin from 2001-2012 and its chemical components analysis SUN Ren, ZHANG Wenju, DONG Haiyan, BIAN Weili, CHEN Kui. (Tianjin Environmental Monitoring Center, Tianjin 300191)

Abstract: The observational data of acid rain in Tianjin from 2001 to 2012 was statistically analyzed to investigate the chemical feature of Tianjin precipitation and its atmospheric pollution characteristics. Results showed that the pH of precipitation presented a general increasing in fluctuation, while the increasing tendency was insignificant and acid rain frequency decreased obviously. The precipitation pH showed a liner decrease from spring to winter while the acid rain frequency was increased generally. From 2008 to 2012, more of precipitation samples were found in pH range of 6.0-7.5, in this interval, the greater the precipitation amount, the lower the precipitation pH was. The average conductivity was negative correlated with average precipitation amount, means the light precipitation had high average conductivity. The ions equivalent concentration (mass concentration valence/molecular weight) in Tianjin precipitation of 2001-2012 followed the order of $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{F}^- > \text{K}^+$. It was Ca^{2+} that playing the major role in balancing precipitation acidity, its contribution was highest in spring and lowest in summer with contribution rate ranged 56.4%-77.9%. The contribution of NH_4^+ was highest in summer and lowest in winter with contribution rate ranged 28.4%-44.0%. From the variation of $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ in Tianjin precipitation in 2001-2012, the type of acid rain had experienced the transition from sulphuric acid type or coal type to a hybrid type.

Keywords: atmospheric precipitation; pH; chemical composition; Tianjin

酸雨是因人类活动(或火山爆发等自然灾害)导致区域降水酸化的现象^[1],它对公众健康、工农业生产、生态环境以及全球气候变化都有重要的影响。我国酸雨污染严重,成为继欧洲和北美之后的第 3 大酸雨区^[2]。2011 年,我国 468 个监测城市(县)中,出现酸雨的占 48.5%;全国出现酸雨的面积约 124 万 km^2 ,占国土总面积的 12.9%^[3]。整体而言,南方地区的酸雨出现频率大于北方地区,但近年来北方地区的酸雨出现频率也在不断加大^[4-5]。如何控制酸雨是多学科、综合性的科学研究,而监测酸雨的发生频率、强度以及范围是研究的基础。我国于

1974 年在北京开始对酸雨进行监测,其后监测工作陆续在其他城市展开。

天津市位于华北平原东部,海河流域下游,主要受季风环境支配,四季分明,属暖温带半湿润大陆季风型气候;降水量年内分配极不均匀,85%的降水量集中在 6—9 月,主要集中在 7 月下旬和 8 月上旬,且受地形、气候等因素影响,降水的时空分布不均,呈现自北向南递减的趋势。天津市北部山区的多年平均降水量为 800 mm,市区及周围近郊为 500 mm 左右^[6]。本研究对 2001—2012 年天津市酸雨监测资料进行了统计分析,讨论了研究区的大气降水化

第一作者:孙 韧,女,1965 年生,硕士,教授级高级工程师,主要从事环境监测与管理工作。[#] 通讯作者。

学特征和主要影响因素。

1 监测与分析方法

1.1 样品采集方法

酸雨监测时间为2001年1月至2012年12月,逢雨(雪)必测。当连续降雨超过24 h时,则将上午09:00至次日09:00的降水视为一个样品;若一天中有几次降雨(雪)过程,则合并为一个样品测定。天津市酸雨监测点位共计9个,分布在中心城区、滨海新区和其他区县,各采样点位远离污染源,四周无遮挡雨、雪的高大树木和建筑物。

采用自动采样器(配置雨量计)采集样品。采样过程遵守《酸沉降监测技术规范》(HJ/T 165—2004)有关要求。每月进行一次实际的平行采样与分析,随时注意监测点位周围发生的变动情况,如新的污染源、建筑工地等。

1.2 样品分析方法

为避免干扰,样品采集后,立即采用电极法测定样品的pH。用DX-120型离子色谱仪(美国戴安公司)分析样品中9种离子(SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+)的浓度。

2 结果与讨论

2.1 降水 pH 及电导率

2.1.1 年际变化趋势

图1显示了2001—2012年天津市的降水pH(年均值,下同)及酸雨率变化趋势。由图1可见,2001—2012年,天津市降水pH在5.36~6.43,其中2001—2007年总体降低,2007—2012年逐渐升高。2001—2007年,仅2002年的降水pH(6.33)大于酸雨临界值(5.6),其余年份均低于或接近5.6,2008—2012年的降水pH也均大于5.6。各年间降

水pH的秩相关系数为0.455,上升趋势不显著。

从酸雨率看,2001—2012年整体呈现波动下降趋势,酸雨率在0.4%~14.1%,最高值出现在2001年,最低值出现在2010年。各年间酸雨率的秩相关系数为-0.811,呈显著下降趋势。可见,近年来天津市酸雨率逐渐降低,但不能就此判定该市的酸雨污染情况有所改善,也有可能是碱性离子中和作用使得降水呈中性,因为空气中扬尘较多在一定程度上会掩盖酸(主要是 SO_2)排放的程度。因此,有必要结合降水中的离子成分分析对天津市的酸雨污染情况进行综合评价。

由图2可见,2001—2012年,天津市降水的电导率(年均值,下同)在7.20~20.19 mS/m,平均为14.40 mS/m,高于我国背景点瓦里关山的降水平均电导率(1.418 mS/m)^[7]。降水电导率主要是由其中水溶性离子组分贡献的,其数值与降水中阴阳离子的总和有关,降水电导率较高反映出研究区大气环境中成分较为复杂。2001—2012年,天津市降水电导率早期波动起伏较大,2007年后整体趋于稳定,近两年又略有下降。

2.1.2 季节变化趋势

以2008—2012年的降水样本数据为例进行分析,以3—5月为春季、6—8月为夏季、9—11月为秋季、12月至次年2月为冬季,共获得有效样本数春季292个、夏季712个、秋季287个、冬季104个,汇总的天津市酸雨率和降水pH的季节变化趋势见图3。

从季节上看,天津市降水pH从春季到冬季呈直线下降趋势,春季降水pH最高,冬季最低;酸雨率则略有不同,秋季最高,春季最低。

笔者认为,这是天津市的降水气候特征及污染排放特征综合作用的结果。天津市及周围地区的土壤主要为偏碱性潮土、褐土和栗钙土,区域森林覆盖

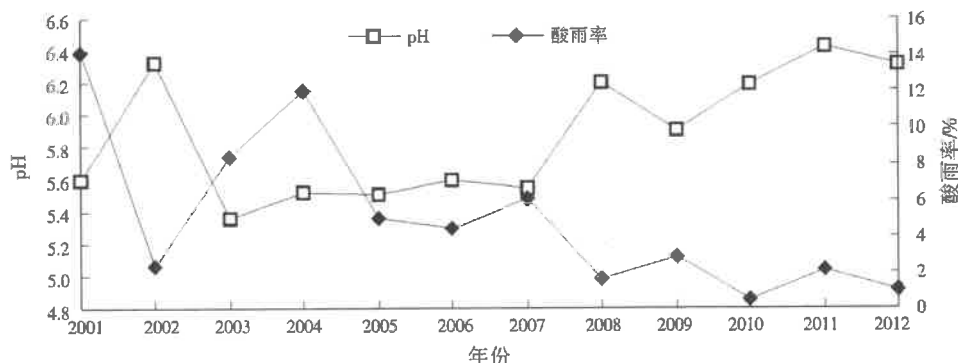


图1 2001—2012年天津市降水pH及酸雨率

Fig. 1 pH and acid rain frequency of Tianjin precipitation from 2001-2012

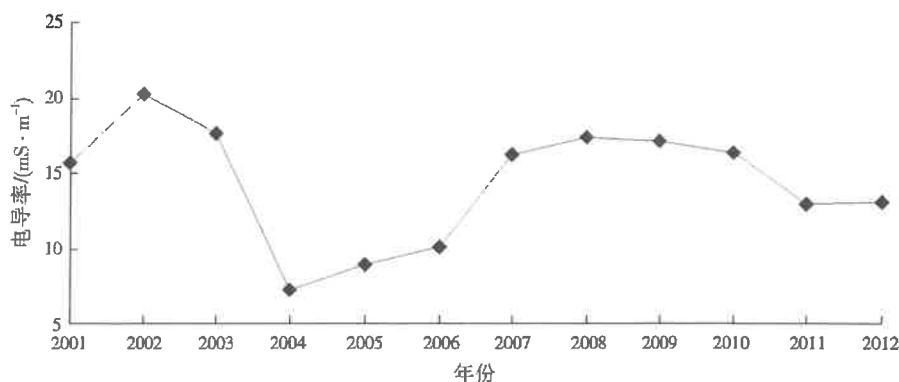


图2 2001—2012年天津市降水电导率变化趋势

Fig. 2 Electrical conductivity of Tianjin precipitation from 2001-2012

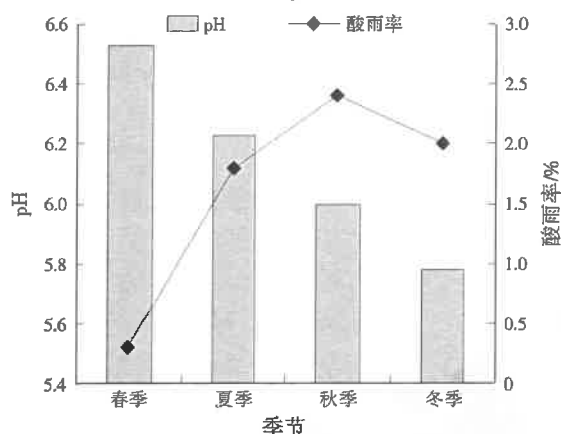


图3 天津市酸雨率和降水 pH 的季节变化趋势

Fig. 3 Seasonal variation of acid rain frequency and precipitation pH

率低,四季降水不均。春季为典型风沙季节、气候干燥、降水偏少,土壤尘中主要成分为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子,降水容易偏碱性,冬季为集中供暖时段,大气中 SO_2 浓度为全年最高, SO_2 融入降水中,使得降水偏酸性。

另外,分析得到天津市的降水电导率在春季最高,为 20.89 mS/m,冬季次之,为 18.64 mS/m,夏、秋季较低,分别为 12.81、14.55 mS/m。

2.2 pH、电导率和降水量的关系

对 2008—2012 年天津市降水样本进行统计,发现天津市降水 pH 小于 5.6 的酸性样本和大于 8.0 的碱性样本均较少(见表 1),降水 pH 主要集中在 6.0~7.5,在这一 pH 区间,呈现平均降水量越大,酸性越强的特征。这也再次反映出空气中碱性浮尘对降水酸性的重要影响,当降水量偏小时,气溶胶和气体的洗脱效率低,碱性浮尘居主导进入降水,使降水 pH 升高;降水量大时,对气溶胶和气体的洗脱效率高,因此在降水初期阶段 pH 会较低^[8],但在降水中后期大气中酸性污染物因持续洗脱浓度降低,使得降水 pH 有所回升。

由表 1 可见, $\text{pH} < 5.6$ 的降水的平均电导率较低;样本数较多的、pH 在 6.0~7.5 的降水的平均电导率和平均降水量表现出明显负相关,线性回归 R^2 达 0.994 7,即平均降水量较小时平均电导率较高; $\text{pH} > 8.0$ 的碱性降水,可能由于降水前后大气环境中悬浮颗粒物较多,降水冲刷过程中溶入较多碱性浮尘,导致平均电导率也相对较高(与 $\text{pH} < 5.6$ 相比)。

表 1 2008—2012 年天津市降水量与降水 pH 的统计分析
Table 1 Quantity and pH of Tianjin precipitation from 2008-2012

降水 pH	样本数 / 个	降水总量 / mm	平均降水量 / mm	平均电导率 / (mS·m ⁻¹)
<5.6	23	411.6	17.896	8.217
5.6~6.0	122	3 284.8	27.131	12.889
6.0~6.5	341	6 921.9	20.299	14.885
6.5~7.0	373	7 418.1	19.888	15.348
7.0~7.5	342	6 070.7	17.751	15.919
7.5~8.0	164	1 838.6	11.211	17.849
>8.0	27	347.5	12.870	12.544

2.3 降水中的主要离子组成分析

2.3.1 主要离子浓度的年变化趋势

由图 4 可见,2001—2012 年天津市降水中主要离子平均当量浓度(当量浓度常用来表征与 1 μg 氢离子化学活性相当的离子的量,当量浓度=质量浓度×原子价/化学结构式量,化学结构式量为原子量或分子量)所占比例为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{F}^- > \text{K}^+$,与合肥等南方城市降水中离子浓度的排序略有不同^[9]。 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 是天津市降水中的主要离子成分,4 种离子的平均当量浓度所占比例总和为 79.0%。

由图 4 和图 5 可见, SO_4^{2-} 是天津市降水中浓度最高的阴离子,平均当量浓度为 375.85 $\mu\text{eq/L}$,平均占比为 32.3%。结合图 5 和图 6 可见,2001—2012

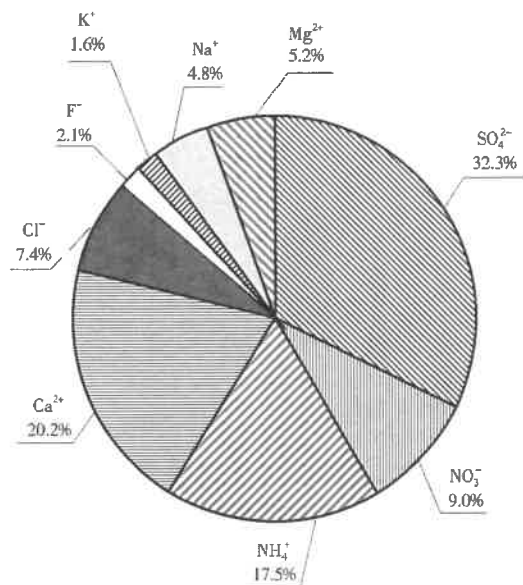


图4 2001—2012年天津市降水中主要离子平均当量浓度所占比例

Fig. 4 Average contribution of equivalent concentration of main ions in Tianjin precipitation from 2001-2012

年SO₄²⁻当量浓度及占比均呈先上升后缓慢下降的趋势。阴离子中NO₃⁻当量浓度仅次于SO₄²⁻，平均为105.42 μeq/L，平均占比为9.0%，其浓度近年来呈现上升趋势，从2001年的82.42 μeq/L上升至2012年的152.10 μeq/L，升幅达84.5%。SO₄²⁻和NO₃⁻均当量浓度之和占阴离子总浓度的81.4%，是降

水致酸的主要因素。而近年来SO₄²⁻当量浓度所占比例先升后降，NO₃⁻当量浓度所占比例缓慢上升，表明天津市大气环境中硝酸盐污染日益显著。

Ca²⁺是天津市降水中浓度最高的阳离子，平均当量浓度为235.33 μeq/L，平均占比为20.2%。自2003年起，Ca²⁺浓度整体呈现缓慢上升的过程，2009年后又有所下降。阳离子中NH₄⁺浓度仅次于Ca²⁺，平均当量浓度为203.38 μeq/L，平均占比为17.5%，其浓度在波动中呈下降趋势。Ca²⁺和NH₄⁺是天津市降水中含有的主要阳离子，两者当量浓度之和占阳离子总浓度的76.5%，是降水的主要中和组分。

2.3.2 主要离子浓度的季节变化趋势

对2008—2012年天津市四季降水离子浓度进行统计分析，发现冬季降水中离子浓度最高，其次为春季，夏季最低，主要表现在SO₄²⁻、Ca²⁺的巨大差异(见图7)。从阴、阳离子平衡方面来看，春季阳离子过剩，阴离子与阳离子当量浓度之比仅为0.81，降水偏碱性；冬季则出现阴离子过剩，阴离子与阳离子当量浓度之比为1.10，降水偏酸性；夏、秋两季阴阳离子基本平衡，阴离子与阳离子当量浓度之比均为0.98。

各离子浓度也表现出明显的季节特征。SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺属于二次颗粒物，其中NO₃⁻和NH₄⁺浓度均为春季最高，夏季最低。SO₄²⁻浓度则夏季低于

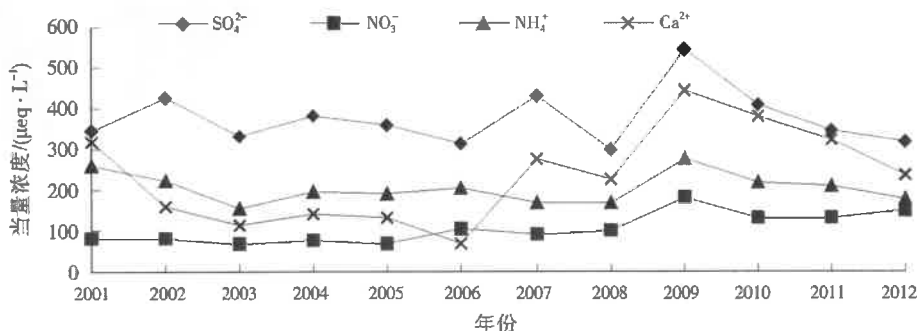


图5 2001—2012年天津市降水中主要离子的当量浓度变化趋势

Fig. 5 Variation trend of equivalent concentration of main ions in Tianjin precipitation from 2001-2012

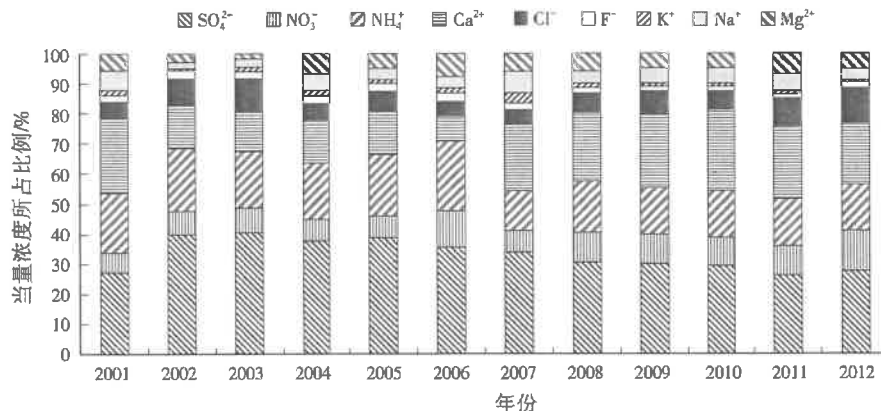


图6 2001—2012年天津市降水中各离子的平均当量浓度所占比例变化

Fig. 6 Contribution of equivalent concentration of main ions in Tianjin precipitation from 2001-2012

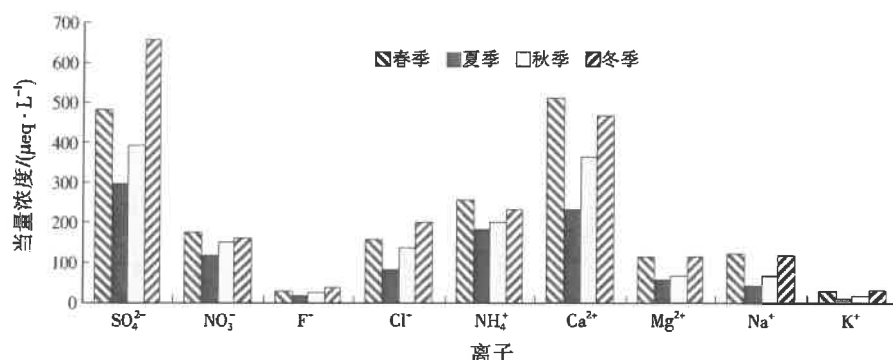


图 7 2008—2012 年天津市降水主要离子当量浓度的季节变化规律

Fig. 7 Seasonal variation of equivalent concentration of main ions in Tianjin precipitation from 2008-2012

冬季,且 SO_4^{2-} 的四季当量浓度占比均在 1/4 以上,其中冬季最高达 32.6%,春季最低为 25.7%。 F^- 和 Cl^- 浓度均为夏季最低,冬季最高。需要指出的是,天津市降水中 Na^+ 与 Cl^- 当量浓度之比在 0.49~0.70, Cl^- 过剩,假设 Na^+ 主要来自海水,说明有部分 Cl^- 来自工业或燃煤。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 当量浓度和所占比例均为春季最高、冬季次之,夏、秋季较低。这两种离子可能与土壤、道路扬尘等有关。

2.3.3 主要阳离子的中和作用

从统计结果看,天津市近年来的酸雨率下降,降水 pH 总体上升,这其中阳离子的中和作用不容忽视。近年来,天津市降水中 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 浓度相当, Ca^{2+} 、 NH_4^+ 的当量浓度之比在 0.33~1.75,2002—2006 年,该比例均小于 1,2007—2012 年则大于 1, Ca^{2+} 浓度明显超过 NH_4^+ ,这与报道的上海、北京等城市的情况略有差异^[10-11]。可见,近年来天津市尘粒中的 Ca^{2+} 对降水酸性的中和作用增强,而 NH_4^+ 浓度相对其他城市也并不低,说明一次颗粒物和二次颗粒物共同影响该市的大气降水 pH,也反映了天津市大气污染问题的复杂性。

采用 POSSANZINI 等^[12]提出的中和因子算法评价天津市降水中主要阳离子的中和作用贡献率,结果见表 2。

表 2 天津市不同季节降水中主要阳离子的中和作用贡献率
Table 2 The contribution of main cations in Tianjin precipitation for balance the acidity %

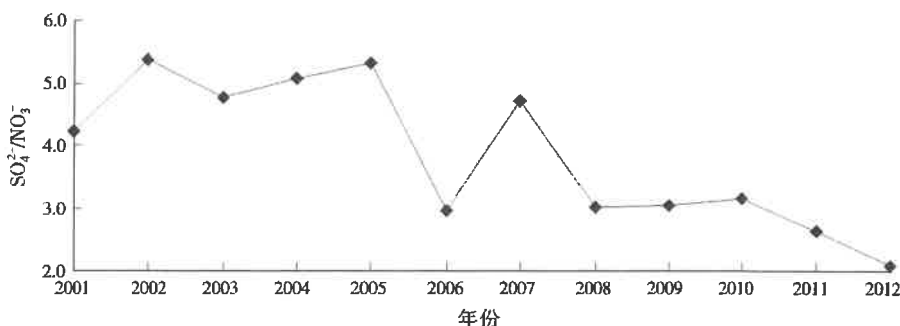
阳离子	贡献率			
NH_4^+	39.1	44.0	37.2	28.4
Ca^{2+}	77.9	56.4	67.2	57.1

由表 2 可见,对天津市降水起主导中和作用的阳离子为 Ca^{2+} ,贡献率在 56.4%~77.9%,春季最高,夏季最低; NH_4^+ 的贡献率在 28.4%~44.0%,夏季最高,冬季最低。可见,该市春季降水 pH 偏高, Ca^{2+} 起了很大的作用。需要特别说明的是,由于计算时考虑起中和作用的阴离子仅为 SO_4^{2-} 和 NO_3^- ,忽略了 Cl^- 等其他阴离子,因而计算结果可能总体偏高。

2.3.4 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的浓度比分析

SO_2 主要来自于矿物燃料(如煤)的燃烧,氮氧化物主要来自于汽车尾气等污染源。我国降水中的阴离子主要是 SO_4^{2-} 、 NO_3^- ,因此通常可根据两者在降水中的浓度来界定酸雨类型:(1) $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^- > 3.0$,为硫酸型或燃煤型;(2) $0.5 < \text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^- \leq 3.0$,为混合型;(3) $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^- \leq 0.5$,为硝酸型或燃油型。由此,可以根据一个地方的酸雨类型来初步判断酸雨的主要影响因素^[13]。

从 2001—2012 年天津市降水的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 变

图 8 2001—2012 年天津市 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 变化趋势Fig. 8 Variation trends of $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ in Tianjin precipitation from 2001-2012

化情况来看,该市酸雨类型经历了从硫酸型或燃煤型到混合型的过渡过程。由图8可见,2001—2012年 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 总体呈现下降趋势,2001—2005年 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 在5.0上下波动,2006年随着 NO_3^- 含量上升, $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 逐渐下降至3.0左右,此后除2007年外, $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 均在3.0左右,2011—2012年进一步下降至低于3.0。这一趋势与近年来我国北方城市大气由煤烟型污染向混合型污染转变的结论一致。 SO_4^{2-} 浓度下降, NO_3^- 浓度上升,表明随着经济的发展,氮氧化物的排放对大气污染的影响越来越明显。

3 结论

(1) 2001—2012年,天津市降水pH在波动中总体升高,但上升趋势不显著;酸雨率则呈显著下降趋势。降水pH从春季到冬季呈直线下降趋势,春季最高,冬季最低;酸雨率从春季到冬季总体呈上升,秋季最高,春季最低;降水的电导率则是春季最高,冬季次之,夏、秋季较低。

(2) 对2008—2012年天津市四季降水情况进行统计分析可见,pH在6.0~7.5的降水样本较多,在这pH区间,平均降水量越大,则降水pH越低,酸性越强。在这pH区间,平均电导率和平均降水量表现出明显负相关,即平均降水量较小时平均电导率较高。

(3) 2001—2012年,天津市降水中各离子当量浓度所占比例为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{F}^- > \text{K}^+$ 。其中, SO_4^{2-} 、 NO_3^- 是降水致酸的主要因素, Ca^{2+} 、 NH_4^+ 则是降水的主要中和部分。冬季降水中离子浓度最高,其次为春季,夏季最低。从阴、阳离子平衡方面看,春季降水偏碱性,冬季则偏酸性,夏、秋两季阴阳离子基本平衡。

(4) 对天津市降水起主导中和作用的阳离子为 Ca^{2+} ,贡献率在56.4%~77.9%,贡献率春季最高,夏季最低; NH_4^+ 的贡献率在28.4%~44.0%,夏季最高,冬季最低。

(5) 从2001—2012年天津市降水的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 变化情况来看,该市酸雨类型经历了从硫酸型或燃煤型到混合型的过渡过程。

参考文献:

- [1] 唐孝炎,张远航,邵敏. 大气环境化学[M]. 北京:高等教育出版社,2006.
- [2] 中国环境年鉴编委会. 中国环境年鉴[M]. 北京:中国环境年鉴出版社,1998:56-57.
- [3] 环境保护部. 2011年中国环境状况公报[EB/OL]. [2013-12-

23]. <http://www.mep.gov.cn/gzfw/xzzx/wdxx/>.

- [4] 孙宏宇. 通辽市2007—2009年酸雨状况分析[J]. 内蒙古气象, 2012(4): 41-42.
- [5] 汤洁,徐晓斌,巴金,等. 1992—2006年中国降水酸度的变化趋势[J]. 科学通报,2010,55(8):705-712.
- [6] 王晓霞,徐宗学,阮本清. 天津市降水量变化趋势的时空分布特征[J]. 干旱区资源与环境,2008,22(9):92-96.
- [7] 汤洁. 瓦里关山降水化学特征的初步分析[J]. 环境科学学报, 2000,20(4):420-425.
- [8] 刘筱琳,李杰,熊万明,等. 南岸区酸雨污染现状及成因分析[J]. 西南师范大学学报:自然科学版,2012,37(7):135-141.
- [9] 唐蓉,王体健,石春娥,等. 合肥市降水化学组成成分分析[J]. 气象科学,2012,32(4):459-465.
- [10] 王璟. 大气降水中离子化学特征及来源分析[J]. 环境科学与管理,2012,37(3):73-79.
- [11] 蒲维维,于波,赵秀娟,等. 北京地区酸雨的天气影响因素及降水化学特征分析[J]. 气象科学,2012,32(3):566-572.
- [12] POSSANZINI M, BUTTINI P, DIPALO V. Characterization of a rural area in terms of dry and wet deposition[J]. Science of the Total Environment, 1988,74(1):111-120.
- [13] 梅雪英,杨扬,方建德. 上海地区酸雨类型格局转变研究[J]. 长江流域资源与环境,2010(9):1075-1079.

编辑:卜岩枫 (修改稿收到日期:2014-03-02)

(上接第52页)

(4) UV/类Fenton体系产生苯酚浓度要明显高于类Fenton体系。

参考文献:

- [1] ZOLLINGER H. Color chemistry synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments[M]. New York: VCH, 1987.
- [2] CHEN Liang, DENG Chunyan, WU Feng, et al. Decolorization of the azo dye Orange II in a montmorillonite/ H_2O_2 system [J]. Desalination, 2011, 281(17):306-311.
- [3] MILLS A, HUNTE S L. An overview of semiconductor photocatalysis[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997, 108(1):1-35.
- [4] 孙根行,刘梅. 非均相Fenton反应处理染料废水[J]. 印染, 2008, 34(15):44-46, 51.
- [5] LIU Yanxiang, ZHANG X, GUO L, et al. Photodegradation of bisphenol A in the montmorillonite KSF suspended solutions [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2008, 47(19):7141-7146.
- [6] BIGI F, CHESINI L, MAGGI R, et al. Montmorillonite KSF as an inorganic, water stable, and reusable catalyst for the Knoevenagel synthesis of coumarin-3-carboxylic acids[J]. Journal of Organic Chemistry, 1999, 64(3):1033-1035.
- [7] KUMAR P, JASRA R V, BHAT T S G. Evolution of porosity and surface acidity in montmorillonite clay on acid activation [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1995, 34(4):1400-1448.
- [8] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, et al. Environmental application of semiconductor photocatalysis[J]. Chemical Review, 1995, 95(1):69-96.
- [9] TURCHI C S, OILLIS D F. Photocatalytic degradation of organic water contaminants mechanisms involving hydroxyl radical attack[J]. Journal of Catalysis, 1990, 122(1):178-192.

编辑:贺锋萍 (修改稿收到日期:2014-01-06)