

DOI: 10.3969/j.issn.1673-6141.2024.01.001

蒸汽吸附分析仪在气溶胶吸湿性研究中的应用

顾文君^{1,2}, 袁野¹, 陈兰夏迪³, 曹亚楠¹, 彭超^{4,5*}, 唐明金³

(1 安徽省人工影响天气办公室, 安徽 合肥 230031;

2 中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所大气物理化学研究室, 安徽 合肥 230031;

3 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640;

4 广东省环境科学研究院, 大气环境研究所, 广东 广州 510045;

5 粤港澳生态环境科学中心, 大气光化学联合研究实验室, 广东 广州 511363)

摘要: 吸湿性是大气颗粒物最重要的物理化学性质之一, 直接影响着实际大气条件下气溶胶的粒径、形貌、成分、化学反应活性和光学性质, 从而最终影响着气溶胶的环境与气候效应。现有的吸湿性测量技术大多需要假设颗粒物为球形, 且灵敏度较低, 无法准确测定非球形颗粒物或吸湿性较低颗粒物的吸湿性。蒸汽吸附分析仪通过测量颗粒物的质量随相对湿度的变化来研究其吸湿性, 这种新方法不仅对颗粒物的形貌没有要求, 而且具有卓越的灵敏度。本文首先介绍了这种气溶胶吸湿性测量新方法的工作原理和技术特点, 然后重点介绍了这种新方法在大气科学、地球与行星科学、医用气溶胶等多个领域中的应用。最后, 在简要总结蒸汽吸附分析仪在大气颗粒物吸湿性研究上的优越性和局限性的基础上, 对未来可开展的吸湿性研究工作提出了一些设想。

关键词: 吸湿性; 蒸汽吸附分析仪; 大气科学; 地球与行星科学; 医用气溶胶

中图分类号: O642.4; P426

文献标识码: A

文章编号: 1673-6141(2024)01-001-021

Application of vapor sorption analyzer in aerosol hygroscopicity studies

GU Wenjun^{1,2}, YUAN Ye¹, CHEN Lanxiadi³, CAO Yanan¹, PENG Chao^{4,5*}, TANG Mingjin³

(1 Anhui Weather Modification Office, Hefei 230031, China;

2 Laboratory of Atmospheric Physico-Chemistry, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, HFIPS,

Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

3 State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry,

Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

4 Institute of Atmospheric Environment, Guangdong Provincial Academy of Environmental Science, Guangzhou 510045, China;

5 Joint Lab for Atmospheric Photochemistry, Guangdong-Hong Kong-Macau Center for Eco-Environmental Sciences,

Guangzhou 511363, China)

Abstract: As one of the most important physical and chemical properties of atmospheric particulate matter,

基金项目: 国家重点研发计划 (2019YFC1510303), 安徽省气象局创新发展专项 (CXB202304)

作者简介: 顾文君 (1996-), 女, 安徽宿州人, 博士, 工程师, 主要从事大气颗粒物吸湿性研究。E-mail: gwj12271@163.com

收稿日期: 2023-09-13; 修改日期: 2023-11-11

*通信作者。E-mail: chao.peng1027@gmail.com

hygroscopicity can directly affect the particle size, morphology, chemical composition, chemical reactivity, and optical properties of aerosol particles under ambient conditions, thereby ultimately having an impact on the environmental and climatic effects of aerosol particles. Most existing widely used hygroscopicity measurement techniques have low sensitivity and assume that the particles are spherical, making it difficult to accurately determine the hygroscopicity of non-spherical or low-hygroscopic particulate matter. Comparatively, vapor sorption analyzer studies the hygroscopicity of particles by measuring the mass change of particle samples as a function of relative humidity. This new method not only has no requirements for particle morphology, but also has excellent measurement sensitivity. In this paper, the working principle and technical characteristics of this new method for aerosol hygroscopic measurement are introduced firstly, and then the application of this new method in atmospheric science, earth and planetary science, medical aerosol particles, and other fields is described in detail. Finally, based on the brief summary of the advantages and limitations of the vapor sorption analyzer in the study of atmospheric particle hygroscopicity, some future research directions are discussed and prospected.

Key words: hygroscopicity; vapor sorption analyzer; atmospheric science; earth and planetary science; medical aerosol particles

0 引言

大气颗粒物是分散在大气环境中的各种固态和液态颗粒物的总称,根据其来源可分为一次颗粒物和二次颗粒物。其中一次颗粒物主要由自然源和人为源直接排放,而二次颗粒物则是通过大气化学过程由气粒转化所生成。大气颗粒物对空气质量、能见度、地球辐射平衡以及人类健康具有重大影响^[1]。吸湿性作为大气颗粒物重要的理化性质之一,是指颗粒物在不同饱和度下吸附、吸收或者失去水分子的能力^[2]。大气颗粒物吸湿性的强弱会改变颗粒物的粒径、形貌、化学组成、云凝结核活性和冰核活性等,进而对大气非均相反应速率、颗粒物光学性质以及成云致雨等方面产生影响^[2-4]。如:初始粒径 200 nm 左右的硫酸铵颗粒物在 80% 相对湿度 (RH) 时发生潮解,随着相对湿度进一步上升到约 88% 时,消光系数相对于干态下增大了约 4.6 倍,可见硫酸铵的消光能力随着湿度上升而显著增强^[5]。大量研究也表明,气溶胶的消光能力会影响大气能见度,特别是在高相对湿度时影响显著^[6-8],因此研究颗粒物的吸湿性对准确评估其光学性质具有重要意义。

对大气颗粒物吸湿性的研究重点之一是测量不同化合物的潮解相对湿度 (DRH) 和风化相对湿度 (ERH)^[9]。随着相对湿度从低到高变化,干燥颗粒物在某一相对湿度下会突然吸收大量水分,从固态转变为液态,这种相转变过程称为潮解过程,发生潮解时对应的相对湿度称为潮解相对湿度;反之,当相对湿度从高到低变化,液滴中的水分会逐渐挥发,直至在某一相对湿度下由液态转变为固态,该过程称为风化过程,发生风化时对应的相对湿度称为风化相对湿度^[10]。吸湿性研究的另一重点问题则是探究在各个不同相对湿度条件下颗粒物的含水量变化情况,通常用质量吸湿增长因子或粒径吸湿增长因子(颗粒物吸湿后的质量或粒径与干颗粒物的质量或粒径之比)来表示,根据吸湿增长因子的大小可对不同物质吸湿性强弱进行对比^[11]。

不同来源的颗粒物吸湿性质之间有一定的差异, 现阶段已发展起来多种测量技术用于颗粒物的吸湿性研究。值得指出的是, 对当前现有技术的测量原理以及优缺点在本课题组发表的综述文章^[12]中已进行了系统讨论, 故在此只是简要介绍。根据在仪器中测量状态的不同可大致将样品分为两大类, 分别为溶液态样品和颗粒态样品^[12]。对于溶液态样品, 可通过测量给定浓度的水溶液上方空气中的水蒸汽压力来确定其吸湿性, 那么饱和溶液所对应的相对湿度可认为是潮解点^[13]。颗粒态样品可分为沉积在基底上的堆积态颗粒物、悬浮单颗粒物和气溶胶颗粒物^[12]。堆积态颗粒物样品的吸湿性测定技术主要有根据蒸汽压变化、质量变化进行测定的吸湿性测量技术以及一些光谱技术和显微镜测量技术等^[14-18]。单颗粒悬浮状态样品的吸湿性测量技术主要为电力天平、光悬浮和声悬浮技术等^[19-22]。吸湿性差分迁移率分析仪则常用于测量气溶胶颗粒物的吸湿性^[23]。

现有的吸湿性测量技术大多假设测量时颗粒物为球形, 而实际大气颗粒物往往形貌各异; 并且一些吸湿性测量技术偏向于定性研究, 或者是基于一定的假设条件才能将测定的光、电信号进行转化, 无法直接测定得到颗粒物的含水量。此外, 常见大气颗粒物吸湿性测量技术的灵敏度较低, 难以满足一些吸湿能力较低的颗粒物样品(如煤飞灰等)的吸湿性研究。基于以上研究背景, 本文将系统介绍一种通过使用蒸汽吸附分析仪(VSA)测定颗粒物吸湿性的新方法, 分别从测量原理、技术优势和质量保证, 以及在大气科学、地球行星科学和其他领域中的应用等方面进行阐述, 最后根据蒸汽吸附分析仪测量技术的优势和局限性对未来研究工作提出几点展望。

1 蒸汽吸附分析仪: 测量原理、技术优势和质量保证

中国科学院广州地球化学研究所开发了一种使用蒸汽吸附分析仪测定颗粒物吸湿性的新方法, 该方法不需要基于颗粒物球形的假设, 且具有较高的测量灵敏度。在过去的几年工作中, 研究人员使用这一新方法对矿质颗粒物、盐尘暴颗粒物、燃烧飞灰、花粉以及有机含硫化合物等一系列代表性大气颗粒物成分的吸湿性进行了系统研究^[24-29]。下面详细介绍这一测定颗粒物吸湿性的新方法, 包括蒸汽吸附分析仪的测量原理、仪器校准、操作规范、数据分析和质量保证程序等, 这些流程显著提高了气溶胶吸湿性测量的数据质量, 为该颗粒物吸湿性新方法的推广使用奠定了基础。

1.1 原理和优势

VSA 是一种基于热重分析的测量技术, 通过将样品置于湿度和温度可控的腔室中, 以测量样品在不同条件下的质量变化, 进而用于分析样品吸附作用的高性能仪器。当样品在某一相对湿度下的质量出现大幅度上升, 则判断样品在这一湿度条件下发生了潮解。该仪器是由美国 TA 仪器生产制造, 型号为 Q5000SA, 其原理示意图如图 1^[16]所示。该仪器主要由两部分组成: 1) 用于测量样品质量的高精度天平; 2) 可精确调控并在线监测温湿度的湿度室。

图 1^[16]的上半部分为高精度天平室, 用于称量样品在不同湿度条件下的质量变化。在天平室的两端各有 1 根挂钩, 分别悬挂着空的和用于放置样品的石英样品盘, 相对应的两个腔室(黄色部分)分别称为参比室和样品室。在参比室和样品室中各有一个湿度传感器, 可测定两个腔室内的相对湿度, 用于判断实际相对湿度是否满足设定湿度的要求。天平室中的温度可根据实验要求设定, 为避免在温度较低时出现水蒸气冷凝的现象, 通过质量流量计(MFC3)控制通入 10 mL/min 的氮气进行持续吹扫。天平可测量的样品质量

范围为0~100 mg, 灵敏度为0.1 μg , 称量精度为 $\pm 0.1\%$ 。以二水合硫酸钙为例, 有研究表明硫酸钙气溶胶粒子的云凝结核活性非常低^[30]。当环境相对湿度高达95%时, 使用VSA测得二水合硫酸钙吸附水含量与干颗粒物的质量比仅为 $(0.450 \pm 0.004)\%$ (1σ)^[16]。通过对硫酸钙的质量吸湿增长因子的测定表明: 该新方法可以准确识别 $< 0.025\%$ 的相对质量变化^[16]。由于蒸汽吸附分析仪测定的颗粒物为堆积态, 故对所测样品的形貌没有要求; 另一方面, 由于具备高精度天平可测量吸湿性较弱的颗粒物在吸湿过程中的微小质量变化, 因此该分析仪适用范围较为广泛。

图1^[16]的下半部分为湿度室, 用于控制样品所处环境的温度和相对湿度, 其中温度通过热交换器和室壁上的珀尔帖组件共同调节。热交换器包含的贮液罐中存有冷却液, 通过冷却液的循环来为湿度室散热。此外, 共有两路氮气进入湿度室, 其中一路干燥的氮气(由MFC2控制)先通过加湿系统, 再与另一路干燥氮气(由MFC1控制)混合。两路氮气的总流速为200 mL/min, 可通过调节干、湿两路气体的流速比达到所需的相对湿度。混合后的气体将分成两路, 分别进入参比室和样品室, 使得参比室和样品室具备相同的温度及湿度条件。湿度室的温度调节范围非常广泛, 可在5~85 $^{\circ}\text{C}$ 区间内任意调节, 控制精度为0.1 $^{\circ}\text{C}$; 相对湿度可在0~98%之间调节, 控制精度为1%。

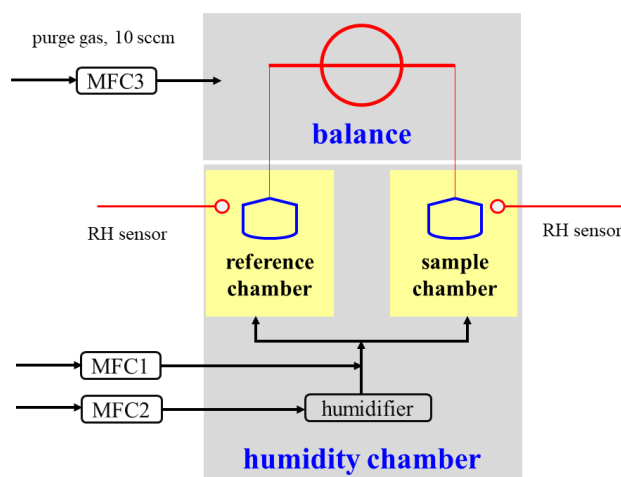


图1 蒸汽吸附分析仪原理示意图^[16]

Fig. 1 Schematic diagram of vapor sorption analyzer^[16]

1.2 质量控制与质量保证

为确保蒸汽吸附分析仪的数据质量, 需要保证仪器相对湿度控制的可靠性和测定样品质量变化的准确性, 为此本研究设定了一套关于VSA相对湿度和质量测定的标定操作流程。氯化钠和硫酸铵作为常见的对流层气溶胶组成物质, 其吸湿性质已经被大量研究, 并广泛用作验证吸湿性和云凝结核活性测量的标准物质^[14,31,32]。在本方法中选择用于VSA标定的化学物质有氯化钠、硫酸铵和硝酸镁等常见无机盐。

准确控制蒸汽吸附分析仪腔室中的相对湿度是确保吸湿性研究顺利开展的关键, 故需要定期对相对湿度进行标定。选择用于相对湿度标定的标准物质如图2(a)所示, 包括: 氯化钠、硫酸铵、氯化钾和溴化钙等, 所选择物质的潮解点分布范围较为广泛, 在室温下从溴化钙的约17%到氯化钾的约84%^[16]。从图2(a)中可以明显看出, 使用VSA测量的6种物质的DRH与已有研究^[33]中报道的DRH非常一致。图2(b)显示了所测量的六水合硝酸镁的DRH随温度的变化(5~30 $^{\circ}\text{C}$), 与文献中报道值相比, 同样具有较好的一致性, 从

而验证了 VSA 控制相对湿度的准确性。在日常工作中, VSA 相对湿度的控制标准为每周进行一种物质的单点标定, 每个月使用所有标准物质进行一次系统标定, 以确保实验过程中湿度控制的可靠性。

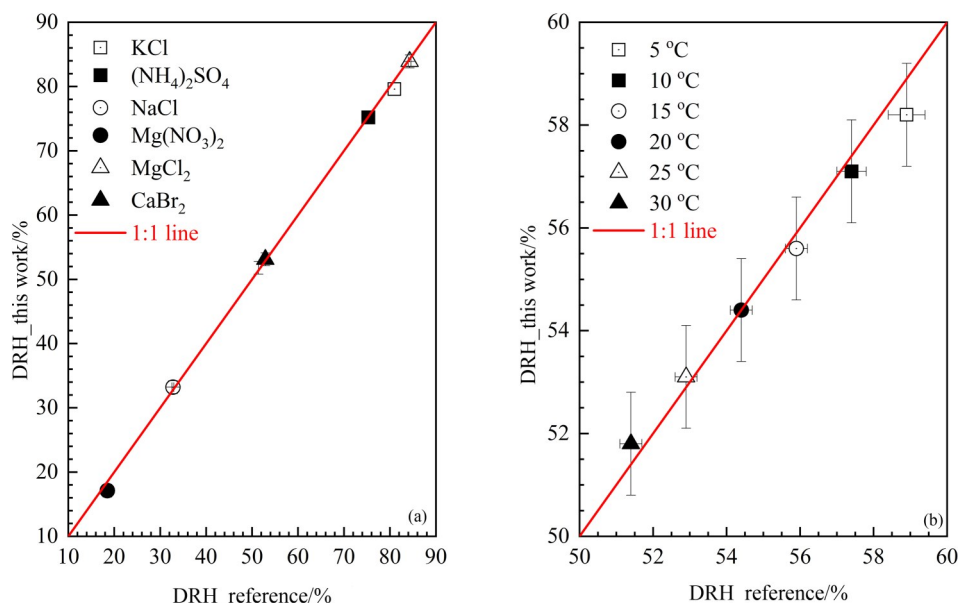


图 2 使用蒸汽吸附分析仪测量的潮解点^[16]与文献报道值^[33]的对比。(a) (NH₄)₂SO₄、NaCl、MgCl₂·6H₂O、Mg(NO₃)₂·6H₂O、CaBr₂和 KCl 在 25 °C 下的潮解点; (b) Mg(NO₃)₂·6H₂O 在 5~30 °C 下的潮解点

Fig. 2 Comparison of DRHs^[16] measured using a vapor sorption analyzer with literature values^[33]. (a) DRHs of (NH₄)₂SO₄, NaCl, MgCl₂·6H₂O, Mg(NO₃)₂·6H₂O, CaBr₂, and KCl at 25 °C; (b) DRHs of Mg(NO₃)₂·6H₂O as a function of temperature from 5 °C to 30 °C

在 1.1 节中提及高精度微量天平可测量的样品质量范围为 0~100 mg, 通常放入样品的质量为 1~10 mg, 防止样品吸湿后质量增长超出天平测量的上限。放入样品的质量大小需要根据样品自身的吸湿性决定, 对于吸湿性较弱的样品 (如高岭土等非膨胀性黏土), 一般可放入 5~15 mg; 对于吸湿性较强的样品 (如氯化钠等可溶性物质), 则样品量小于 5 mg。对于同一物质而言, 放入的质量越大, 则样品在各个湿度下达到吸附平衡所需要的时间就越长, 故样品量适当即可。明确样品在某一温湿度条件下是否达到吸附平衡, 对吸湿性测量来说非常重要。通常对于吸湿性强的物质, 设置的平衡条件为在 30 min 内样品质量变化小于 0.1%; 而对于吸湿性较弱的物质, 则在 30 min 内样品质量变化小于 0.05%。由于样品盘通过挂钩挂高精度微量天平上, 测量环境的扰动会对天平测定造成一定影响, 扰动所致的背景噪音可能会造成样品吸湿增长曲线的波动。因此对于吸湿性较弱的物质, 需要将质量变化条件控制在较小的范围内, 保证测量的稳定。同样对于平衡时间也需要根据样品吸湿增长曲线确定, 若在 30 min 内质量变化小于 0.05% 这一平衡条件下, 样品仍出现一定的吸湿增长趋势, 则应该延长平衡时间至 60 min 或者更长, 直至样品达到吸附平衡。

蒸汽吸附分析仪配备有 50 mg 的砝码用于质量控制, 质量控制的时间间隔为两周。此外, 每个月会进行一次标准物质 (如氯化钠、氯化钾等) 的质量吸湿增长因子的测定, 同步验证高精度天平的可靠性。相对湿度和质量标定工作的定期开展可以共同保障 VSA 用于颗粒物吸湿性测量研究的准确性。

2 在大气科学中的应用

2.1 矿质气溶胶

矿质气溶胶作为对流层中最重要的气溶胶之一,主要来自干旱和半干旱地区,其年排放量高达约 $2 \times 10^{12} \text{ kg}$ ^[34,35]。矿质颗粒物会通过吸收或散射太阳光,以及作为云凝结核或冰核从而直接或间接地改变地球辐射强迫^[36-38];大气中的痕量气体会在矿质气溶胶表面发生非均相反应,从而改变大气颗粒物组成成分,例如氮氧化物或二氧化硫等会在矿质气溶胶表面发生非均相反应生成硝酸盐或硫酸盐^[39-42];此外,矿质颗粒物的沉积是海洋中铁的重要来源,显著影响远洋地区表层海水的初级生产力及吸收二氧化碳的能力,从而在大气化学、气候环境和生物地球化学循环中产生不可忽视的影响^[43]。

吸湿性在很大程度上决定了矿质颗粒物对大气化学和气候环境的影响,已有不少研究对矿质颗粒物的吸湿性进行了测定。但是由于矿质气溶胶形貌不规则、吸湿性普遍较弱,现有技术很难准确测定矿质气溶胶的吸湿性。不仅如此,已有的矿质颗粒物吸湿性结果之间也存在很大差异^[2]。针对以上研究问题,Chen等^[24]通过使用蒸汽吸附分析仪准确测定了21种矿质颗粒物的质量随相对湿度(0~90%)的变化情况,定量阐明了矿质颗粒物的吸湿性。这21种矿质颗粒物包括14种常见矿物(如石英、长石、石灰石和伊利石等)以及7种来自全球不同地区的实际沙尘。对于吸湿性的定量表征,Chen等^[24]的研究不仅给出了不同湿度条件下(尤其是90%高湿度条件下)样品的含水量,还使用参数化模型将吸附水质量与干燥样品的质量比 m_w/m_0 转换为水分子表面覆盖层数 θ ^[2],以更好地说明矿质颗粒物与水分子之间的相互作用情况。该研究发现,所探讨的21种矿质颗粒物的吸湿性普遍较弱,其中粘土矿物和实际沙尘样品的吸湿性强于其他矿质颗粒物。

图3^[24]表示的是在90% RH时,21种矿物样品的 $m_w(90\%)/m_0$ 与 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 比表面积之间的关系以及 $\theta(90\%)$ 与矿物样品粒径之间的关系。由图3(a)可知,当相对湿度为90%时,样品 m_w/m_0 的变化范围为0.001(石灰石)至0.308(蒙脱石)。图3(b)显示,当相对湿度为90%时,样品的 θ 为1.26(白云石)至8.63(吐鲁番降尘)。从图3(a)中还可以看出,RH为90%时矿质颗粒物的含水量随着BET比表面积的增加而增大,这表明具有较大BET比表面积的矿质颗粒物通常表现出更强的吸湿能力,且进一步研究发现Frenkel-Halsey-Hill吸附等温线模型可以较好地描述水分子在矿质气溶胶表面的吸附量随相对湿度的变化。该研究还发现, $m_w(90\%)/m_0$ 与颗粒物中可溶性物质含量无关,这可能是由于所研究的21种矿质颗粒物中可溶性离子成分含量均较低所致(质量占比均小于2%);此外 $\theta(90\%)$ 与矿物样品的粒径之间无明显相关性,表明可能有其他潜在因素,如矿物组成、表界面官能团等对矿质颗粒物表面水分的吸附行为造成影响。

除了从典型沙漠地区排放以外,从干盐湖和盐碱地表面排放也是矿质颗粒物的重要来源,这类矿质颗粒物通常含有一定量的可溶性离子成分,例如氯离子、钠离子等,常被称为盐尘暴颗粒物^[44,45]。相比于传统的矿质气溶胶,目前关于盐尘暴大气颗粒物吸湿性的探索相对较少。为了进一步了解盐尘暴颗粒物的物理化学性质及其对环境和气候的影响,Tang等^[25]购买和采集了13个中国干旱和半干旱盐湖地区的地表土壤样品,使用蒸汽吸附分析仪对样品的吸湿性进行了研究。该研究^[25]测得这13个样品在90% RH条件下,质量吸湿增长因子(相对于<1% RH条件下的样品质量)的变化范围为1.022~6.706,不同样品的吸湿性之间存在很大的差异。通过对不同样品化学成分进行分析发现,吸湿性结果的差异主要由颗粒物所含的矿物组分和水溶性离子成分决定,X射线衍射(XRD)的结果表明吸湿性较强的颗粒物往往含有一定量的硫酸钠和氯

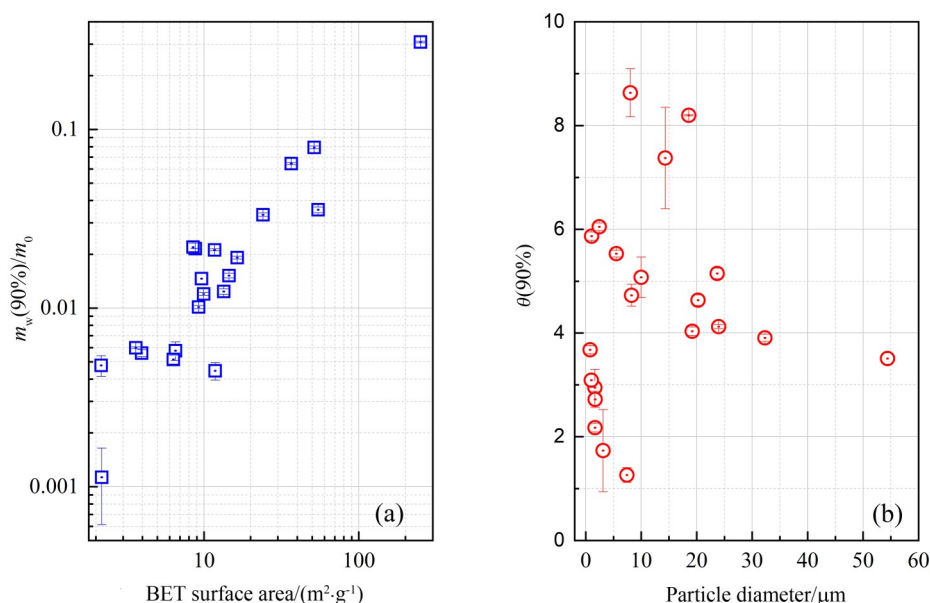


图 3 $m_w(90\%)/m_0$ 与矿物样品 BET 比表面积的关系 (a) 以及 $\theta(90\%)$ 与矿物样品粒径的关系 (b)^[24]

Fig. 3 The dependence of $m_w(90\%)/m_0$ on BET surface areas of 21 types of mineral dust (a) and the dependence of $\theta(90\%)$ on average particle diameters (b)^[24]

化钠;此外,这些颗粒物的吸湿性与水溶性阴阳离子(主要为 Na^+ 、 Cl^- 和 SO_4^{2-})的含量呈现出较好的相关性。该研究基于水溶性阴阳离子的含量,进一步使用气溶胶热力学模型(ISORROPIA-II)模拟了90% RH下样品的吸湿增长因子,结果显示模型预测值总体上与实测结果较为吻合。该研究表明,某些盐尘暴颗粒物可能具有一定甚至较强的吸湿性,大大提高了对不同来源矿质颗粒物的组成和吸湿特性的认识。

2.2 非均相反应对矿质气溶胶吸湿性的影响

从源区排放的矿质气溶胶在大气传输过程中,会与大气中的痕量气体发生非均相反应,使得化学成分发生改变,从而对其理化性质产生影响^[2,30,46,47]。初始矿质颗粒物的吸湿性通常是非常微弱的,比如碳酸钙的吸湿增长因子即使在90%的高相对湿度条件下也仅为1.011^[48]。然而在与酸性气体(如氮氧化物、二氧化硫、甲酸或乙酸等)发生非均相反应后会生成具有更高吸湿性的含钙或者含镁的盐类物质。有研究发现,在一定的湿度环境中,随着碳酸钙颗粒物与气态硝酸发生非均相反应,固体颗粒物最终转化为球形液滴^[47]。为了更好地认识矿质颗粒物在大气中的环境效应,有必要对重要非均相反应后产物的吸湿性进行系统研究。

Guo等^[49]通过使用蒸汽吸附分析仪测量颗粒物在不同相对湿度条件下的质量变化,系统研究了8种代表性矿质颗粒物非均相反应产物的吸湿性。在室温和90%相对湿度下,四水合硝酸钙和六水合硝酸镁的质量吸湿增长因子分别为 2.889 ± 0.020 和 3.171 ± 0.029 ;六水合氯化钙和六水合氯化镁的质量吸湿增长因子分别为 5.194 ± 0.030 和 3.681 ± 0.178 ;四水合乙酸镁的质量吸湿增长因子为 3.100 ± 0.021 。由于乙酸钙在90%~95%湿度范围内发生潮解,故其95% RH下的结果为 5.849 ± 0.064 。对于甲酸钙和甲酸镁,该研究发现这2种物质在25℃下的潮解点可能大于95%。从测定结果可以看出,这8种物质的吸湿性有较大差别,但均强于初始的碳酸盐矿质颗粒物,表明非均相反应能够在不同程度上增强碳酸盐矿物的吸湿性,不同痕量气体的非均相反应对碳酸盐矿物的吸湿性影响不同。这项研究对于认识含钙和含镁盐颗粒物的吸湿特性具有重

要意义,有助于更好地理解矿尘气溶胶的物理化学性质。

Guo等^[49]的研究是通过直接测定非均相反应产物的吸湿性来探究非均相反应对矿质颗粒物吸湿性的影响。然而在实际大气中,环境的相对湿度和反应时长将会影响非均相反应产物的转化程度,而非均相反应产物的含水量对非均相反应的速率和机制有着深远的影响^[50-53]。对于矿质颗粒物来说,其与氮氧化物等酸性气体的非均相反应的转化程度受到外界环境影响,这意味着硝酸盐在矿质颗粒物表面的生成量会有所不同。由于硝酸盐具有较强的吸湿性,其生成量的多少将会显著改变初始矿质颗粒物的吸湿性,因此研究矿质颗粒物的吸湿性随非均相反应程度的变化关系具有一定意义。

Jia等^[54]研究了二氧化氮与碳酸钙在不同环境相对湿度(0~80%)和不同反应时长(3~24 h)条件下的非均相反应,并使用蒸汽吸附分析仪测定了反应前后碳酸钙颗粒物吸湿性的变化。图4^[54]为CaCO₃在不同湿度环境下与 2.5×10^{14} molecule/cm³ NO₂非均相反应后,反应产物在90% RH下吸附水与干燥状态下未反应初始CaCO₃质量比随反应时间的变化情况。由图可知,在20%~80% RH下,与二氧化氮的非均相反应使得碳酸钙颗粒物的吸湿性能显著提高。以40% RH下的反应为例:在与二氧化氮反应之前,碳酸钙的 $m_w(90\%)/m_0$ 仅为0.002;然而在与二氧化氮反应3、12、24 h后[图4(a)],其含水量分别增加到 0.040 ± 0.012 、 0.125 ± 0.035 和 0.452 ± 0.123 。硝酸盐的非均相生成是造成反应后颗粒物吸湿性增加的主要原因,在与二氧化氮反应3、12、24 h后,反应后硝酸盐的生成量与反应前碳酸钙的质量比 $[m(\text{NO}_3^-)/m_0]$ 分别约为0.5%、2.1%和6.5%。这项结果有助于进一步了解碳酸钙颗粒物在对流层传输过程中的吸湿性变化情况^[54]。

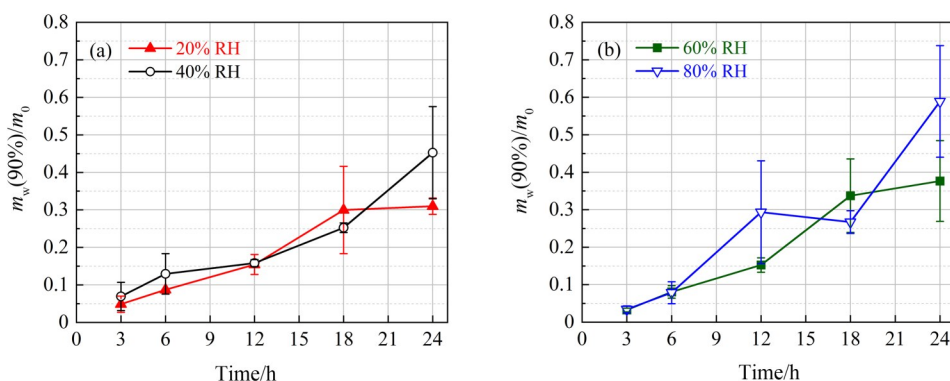


图4 在不同RH下与 2.5×10^{14} molecule/cm³ NO₂非均相反应后CaCO₃的吸湿性 $[m_w(90\%)/m_0]$ 随反应时间变化。

(a) 20% RH和40% RH; (b) 60% RH和80% RH^[54]

Fig. 4 Changes in hygroscopicity $[m_w(90\%)/m_0]$ of CaCO₃ with reaction time after heterogeneous reaction with 2.5×10^{14} molecule/cm³ NO₂ at different relative humidity. (a) 20% RH and 40% RH; (b) 60% RH and 80% RH^[54]

2.3 燃烧飞灰

前面介绍的来源于干旱和半干旱地区排放的传统矿质颗粒物是对流层中气溶胶的一种重要来源。而随着全球城市化和工业化的快速发展,与人为活动有关的颗粒物,如燃煤过程产生的飞灰、垃圾燃烧飞灰、道路施工扬尘和地面扬尘等这一类非传统矿质颗粒物的排放量也在进一步增加^[55-58]。有研究表明,非传统矿质颗粒物的排放是导致PM_{2.5}质量浓度增加的一个重要来源,以煤飞灰为例,其年排放量超过 3×10^{11} kg^[58-60]。非传统矿质颗粒物进入大气之后,同样会参与大气中各种反应过程,影响大气环境、气候和水文循环^[61-64],也有学者提出飞灰可能会增加人体呼吸道疾病的风险^[65]。

然而之前只有一项研究测定了非传统矿质颗粒物的吸湿性。Navea 等^[66]使用石英晶体微量天平和衰减全反射傅里叶变换红外光谱研究了 4 种煤飞灰样品对水的吸附作用, 结果表明, 在 60% 相对湿度下, 不同来源煤飞灰的 m_w/m_0 在 2.23%~15.34% 之间变化, 吸湿性低的原因是因为煤飞灰主要由不溶性物质和粘土矿物组成。该研究发现, 煤飞灰与水之间的相互作用主要发生在颗粒物表面, 且对水的吸附主要是通过铝硅酸盐中羟基官能团的氢键作用。但是该项研究测定的最高相对湿度仅在 60%, 因此对于高相对湿度下非传统矿质颗粒物的吸湿性定量研究尚属空白。

基于以上研究背景, Peng 等^[26]使用蒸汽吸附分析仪和原位扩散反射红外傅立叶变换光谱这两种技术手段, 系统研究了 11 种非传统矿质颗粒物的吸湿性, 其中包括 7 种煤飞灰、2 种城市垃圾燃烧煤飞灰、1 种重油燃烧煤飞灰和 1 种道路扬尘。图 5^[26]给出了非传统矿质颗粒物在不同相对湿度下的 m_w/m_0 。从图中可以观察到这 11 个样品的吸湿性之间有较大差异, 根据吸湿性强弱依次排序为: 城市垃圾燃烧煤飞灰 > 重油燃烧煤飞灰 > 道路扬尘 > 煤飞灰。具体来说, 当相对湿度在 90% 时, 7 种煤飞灰的吸附水含量与干燥样品的质量比仅为 0.0003~0.0030; 而其他 4 种飞灰颗粒物的吸附水含量与干燥样品的质量比在 0.184~0.734 之间。进一步分析发现, 飞灰颗粒物的吸湿性与水溶性离子含量和 BET 比表面积之间表现出正相关性。这项研究表明^[26], 与传统矿质颗粒物相比, 非传统矿质颗粒物的吸湿性表现出较大的差异性, 因此在评估其环境和气候效应影响时应予以多加考虑。

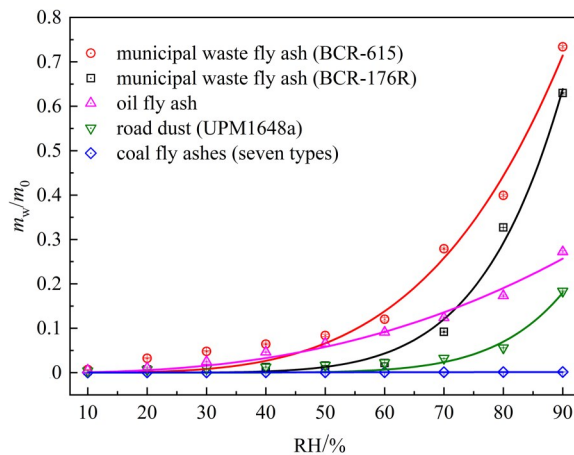


图 5 非传统矿质颗粒物在不同相对湿度下的吸附水含量与干燥样品的质量比 (m_w/m_0)^[26]

Fig. 5 Mass ratios of adsorbed water to dry samples (m_w/m_0) of unconventional mineral particles as a function of relative humidity^[26]

2.4 花粉颗粒物

除了传统和非传统矿质气溶胶之外, 生物气溶胶由于会给人体健康造成危害而引起研究人员的广泛关注^[67-69]。花粉颗粒物作为最重要的生物气溶胶之一, 其年排放量约为 $4.7 \times 10^{10} \sim 8.4 \times 10^{10}$ kg^[70]。吸湿性会改变花粉颗粒物的粒径大小, 进而影响其在环境中的迁移和传输^[71]。但当前对花粉的吸湿性认识还存在不足, 常见的研究大多在室温条件下开展, 而花粉是引发人体过敏的一个重要源头^[72], 吸湿性强弱会改变花粉颗粒物在人体内的沉积位置, 故研究温度 (尤其是人体温度) 对花粉吸湿性的影响具有重要意义。

Tang 等^[27]使用蒸汽吸附分析仪和红外光谱技术系统研究了 6 种代表性风媒植物花粉在不同温度条件下

(5、25、37 °C) 的吸湿增长情况。该研究发现,这6种花粉颗粒物均具有较强的吸湿特性,在25 °C时花粉颗粒物在90% RH下的质量与干燥时相比可增加30%~50%。为了揭示不同风媒植物花粉之间吸湿性差异的原因,研究人员使用傅里叶变换红外光谱技术对不同种类花粉的官能团进行了表征。测量结果如图6^[27]所示,其中在3600~3000 cm^{-1} 波数范围内出现的为O-H基团吸收峰,在2920 cm^{-1} 和2850 cm^{-1} 处观察到与脂类物质相关的C-H伸缩振动^[73]。相比于C-H基团,含有较高水平O-H基团的花粉表现出较高的吸湿性,这表明花粉的吸湿性强弱在很大程度上是由颗粒物中羟基的相对含量所决定的。此外,花粉颗粒物的吸湿性会随着温度的升高而出现小幅度的降低。该研究对于深入认识花粉颗粒物的气候和环境效应具有重要意义,在37 °C下的测量结果为更好地模拟花粉颗粒物在呼吸系统内的传输和沉降以及评估其对人体健康效应的影响提供了非常有价值的基础参数。

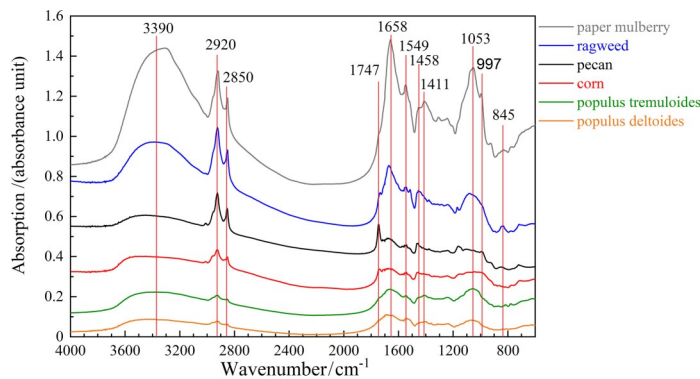


图6 六种花粉的透射红外光谱图^[27]

Fig. 6 Transmission Fourier transform infrared spectroscopy of six pollen species^[27]

以往关于花粉吸湿性的研究都集中在国外的花粉物种上,主要为北美和欧洲地区发现的花粉物种^[74,75]。我国地大物博,花粉种类众多,在国内的大气环境中发现了大量不同种类的花粉颗粒物。通常情况下,一株植物可以产生数十亿花粉颗粒物,在春秋两季是大多树木和植物的花期季节,致使空气中花粉气溶胶浓度更高,更易引发过敏反应^[76,77]。而目前仍缺乏对国内花粉的研究,Chen等^[28]使用蒸汽吸附分析仪首次测定了25 °C和37 °C下在我国广泛分布的11种代表性花粉(6种风媒、5种虫媒)的吸湿性,结果发现这些花粉都具有一定的吸湿能力。花粉颗粒物在90%相对湿度时与干燥条件下质量比范围在 1.325 ± 0.004 到 1.433 ± 0.015 之间。从该项研究结果来看,风媒花粉和虫媒花粉的吸湿性似乎没有表现出显著差异,温度对花粉的吸湿性影响也较小。此外,通过与上述Tang^[27]等及其他国外花粉种类^[74,75]的吸湿性研究对比发现,中国常见花粉种类与欧洲或北美地区常见花粉种类的吸湿性也非常相似,没有表现出明显的国内外花粉吸湿性差异。

2.5 有机含硫化合物

二次有机气溶胶约占全球大气有机气溶胶的70%^[78,79],而有机硫酸酯(OS)作为一类重要的二次有机气溶胶组成成分,其质量浓度最高可达有机气溶胶的30%左右^[80,81],对环境和气候所产生的影响是不可忽视的。但之前仅有2项研究探讨了有机硫酸酯的吸湿性和云凝结核活性^[82,83],使得对有机硫酸酯气溶胶相关性质的科学认识还非常有限。

Peng 等^[29]通过蒸汽吸附分析仪、吸湿性串级差分电迁移率分析仪和云凝结核计数器三种技术联用实现了对 11 种有机硫酸酯的吸湿性测量。研究发现, 不同样品的吸湿性表现出很大的差异: 其中甲基[sodium methyl sulfate (methyl-OS)]、乙基[sodium ethyl sulfate (ethyl-OS)]、辛基[sodium octyl sulfate (octyl-OS)]和羟基丙酮硫酸酯(potassium hydroxyacetone sulfate)具有较强的吸湿性, 如图 7 (a) 所示, 这 4 种物质在 90% RH 下的质量吸湿增长因子分别为 3.652 ± 0.064 、 3.575 ± 0.024 、 1.591 ± 0.004 和 2.202 ± 0.031 ; 而对于十二烷基硫酸酯及 6 种芳香烃类硫酸酯在相对湿度为 90% 时则未表现出显著的吸湿增长。该研究^[29]还使用吸湿性串级差分电迁移率分析仪(H-TDMA)得到了不同样品的粒径吸湿增长因子, 甲基、乙基、辛基硫酸酯气溶胶在不同相对湿度下的测量结果如图 7 (b) 中曲线所示。与蒸汽吸附分析结果相比, 发现 VSA 实验中可以观察到甲基、乙基和辛基硫酸酯出现明显的潮解点; 而在 H-TDMA 实验中, 甲基、乙基和辛基硫酸酯气溶胶呈现连续的吸湿生长, 没有明显的相变。这表明有机硫酸酯样品颗粒物在两种测量方法中可能以不同的相态形式存在, 在 VSA 实验中样品为结晶态, 而在 H-TDMA 实验中, 样品由溶液雾化并干燥到 $< 5\%$ RH 所产生, 从而以无定形状态存在。图 7 (b) 还显示, 样品发生潮解后, 使用 VSA 测量得到的质量变化所计算的吸湿增长因子与直接使用 H-TDMA 测量得到的吸湿增长因子相对吻合。该研究使用两种吸湿性测量技术探讨了有机硫酸酯与水蒸气的相互作用, 较为全面地了解了它们的吸湿特性。

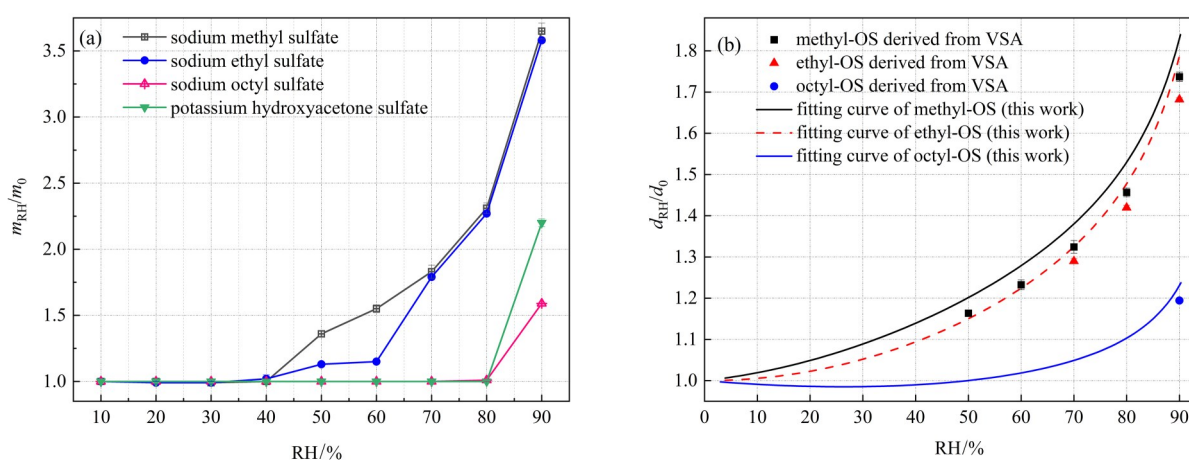


图 7 25 °C 时甲基硫酸钠、乙基硫酸钠、辛基硫酸钠和羟基丙酮硫酸钾在不同相对湿度下的质量吸湿增长因子 (a) 以及 VSA 实验计算所得的甲基、乙基、辛基硫酸酯的吸湿增长因子和 H-TDMA 直接测定结果对比 (b)^[29]

Fig. 7 Mass growth factors as a function of RH at 25 °C for sodium methyl sulfate, sodium ethyl sulfate, sodium octyl sulfate and potassium hydroxyacetone sulfate (a), and comparison between hygroscopic growth factors of methyl-, ethyl- and octyl-OS derived from VSA experiments to those measured using H-TDMA (b)^[29]

3 在地球与行星科学中的应用

目前在地球上许多干旱地区的土壤中检测到了高氯酸盐的存在^[84,85]。有研究提出即使在较低的相对湿度下, 土壤中的高氯酸盐也能够吸收大气中的水蒸气发生潮解, 从而形成稳定的溶液, 在火星土壤中同样也发现了高氯酸盐^[86-88]。众所周知, 火星大气极度干燥, 因此一般情况下纯净液态水不能稳定存在^[87,89]。若能对代表性高氯酸盐的吸湿性有较为全面的认识, 将有助于回答干旱地区和火星上是否有液态水存在的问题^[90]。

Jia 等^[91]研究了 5~30 °C 范围内高氯酸镁和高氯酸钠的吸湿性, 结果如图 8 所示。该项研究发现无水高氯酸镁在低于 1% 的相对湿度下会完全转化为六水合高氯酸镁, 因此无水高氯酸镁并未在图 8 (a) 中显示, 而六水合高氯酸镁的潮解点会从 5 °C 时的 (42.8 ± 0.6)% 降至 30 °C 时的 (40.5 ± 0.5)%。与之相反, 如图 8 (b) 中所示, 无水高氯酸钠在低于 20% 的相对湿度下是稳定存在的; 当相对湿度提高到 30% 时, 无水高氯酸钠转化为一水合高氯酸钠; 此外, 一水合高氯酸钠的潮解点受温度的影响较大, 会从 5 °C 时的 (51.5 ± 1.0)% 降至 30 °C 时的 (43.5 ± 1.0)%。Gu 等^[92]还使用蒸汽吸附分析仪研究了高氯酸钾和四水合高氯酸钙在不同温度 (5~30 °C) 下的相变和吸湿性。研究发现: 即使当相对湿度增加到 95% 时, 高氯酸钾也不会发生潮解; 而四水合高氯酸钙可在较低湿度下发生潮解, 其潮解点受温度的影响较小, 当温度由 5 °C 升高至 30 °C 时, 其潮解点从 (18.5 ± 0.5)% 降至 (16.5 ± 0.5)%。这些研究对上述高氯酸盐的含水量也进行了测定, 相关研究结果对认识火星和干旱环境中的水循环可能具有重要意义。

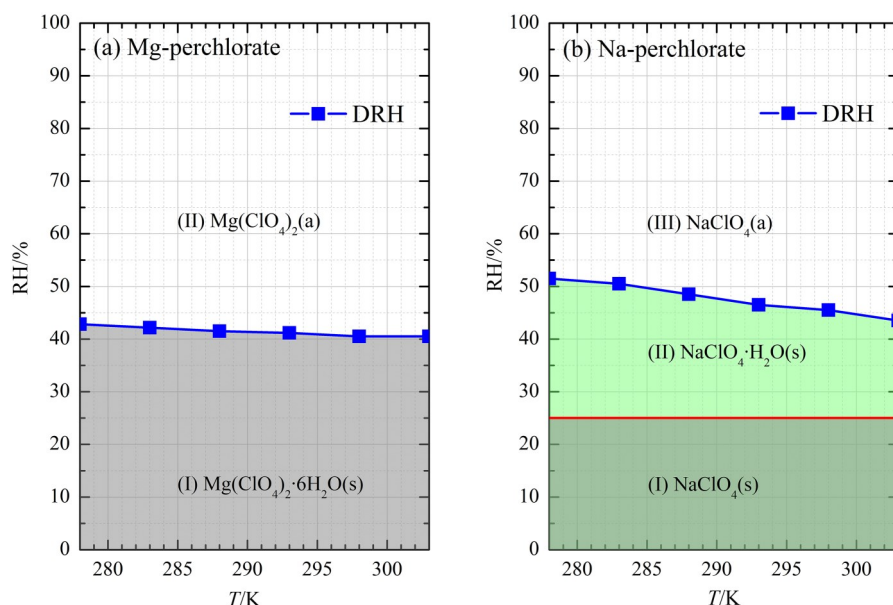


图 8 高氯酸镁体系 (a) 和高氯酸钠体系 (b) 的相变图^[91]

Fig. 8 Phase diagrams for the Mg-perchlorate system (a) and the Na-perchlorate system (b)^[91]

4 在医用气溶胶中的应用

颗粒物的吸湿性质除了影响气候环境等领域外, 在医学领域, 如治疗哮喘和支气管扩张等呼吸系统类疾病的吸入式药物给药方面同样起到重要作用。可吸入药物主要通过雾化吸入器、干粉吸入器或加压计量吸入器给药^[93]。众所周知, 颗粒物在人体呼吸道内的传输以及沉积的药物剂量和位置取决于气溶胶颗粒的大小和呼吸流速^[94,95]。如果吸入的颗粒物是具有吸湿性的, 那么它们的含水量、粒径大小和空气动力学特性则取决于环境相对湿度^[96]。随着颗粒物进入呼吸系统, 环境的相对湿度会越来越高, 其中口腔中的 RH 为 40%, 咽部的 RH 为 60%, 最终靠近深部气道时的 RH 将接近 99.5%^[97]。然而, 当颗粒物因湿度变化而使得粒径等性质发生改变时, 估算吸入式药物在人体内的沉积位置及浓度水平变得复杂^[98]。

迄今为止, 大多数关于吸入式药物在人类呼吸道中的沉积研究都是基于计算预测所得^[97], 或是通过 E-

AIM 模型模拟药物的吸湿增长^[93], 却少有关于这些药物的吸湿性定量研究。本研究通过使用蒸汽吸附分析仪对 10 种常用的治疗哮喘等呼吸疾病的药物进行了不同相对湿度下的含水量测定, 测定温度为 25 °C, 最高相对湿度为 95%。这 10 种药物根据治疗用途不同分为 2 类, 其中一类为治疗支气管哮喘和肺部疾病^[99]的药物, 包括 8 种, 分别是硫酸沙丁胺醇 (Salbutamol sulfate)、噻托溴铵 (Tiotropium bromide)、布地奈德 (Budesonide)、昔美酸沙美特罗 (Salmeterol xinafoate)、丙酸氟替卡松 (Fluticasone propionate)、环索奈德 (Ciclesonide)、特布他林 (Terbutaline) 和氨溴索 (Ambroxol); 另一类药物则是 2 种用于化痰祛痰的药物^[100,101], 分别是乙酰半胱氨酸 (Cysteine) 和 α -糜蛋白酶 (Chymotrypsin)。

对治疗支气管哮喘等的 8 种药物吸湿性测定结果发现: 在室温条件下, 这 8 种药物均表现出弱吸湿性。

图 9 (a) 为硫酸沙丁胺醇和噻托溴铵在不同相对湿度下的质量变化, 可以看出当相对湿度高达 95% 时, 这 2 种药物吸湿后的质量相较于干颗粒物质量也仅增长不到 3%。有研究使用拉曼光谱观察到硫酸沙丁胺醇在 20 °C 下的潮解点为 $(91.9 \pm 2.7)\%$ ^[96], 这与本研究的结果存在一定出入, 从图中可以发现尽管吸水量很少, 硫酸沙丁胺醇颗粒物还是随着湿度上升而缓慢吸水。而其他 6 种药物在这一湿度下并没有表现出吸水特征, 对于含有亲水性基团的药物, 如昔美酸沙美特罗等, 猜测其潮解点可能高于 95%; 对于人工皮质类固醇, 如丙酸氟替卡松和环索奈德等, 可能是由于其含有亲脂性成分则没有表现出吸湿性^[93]。

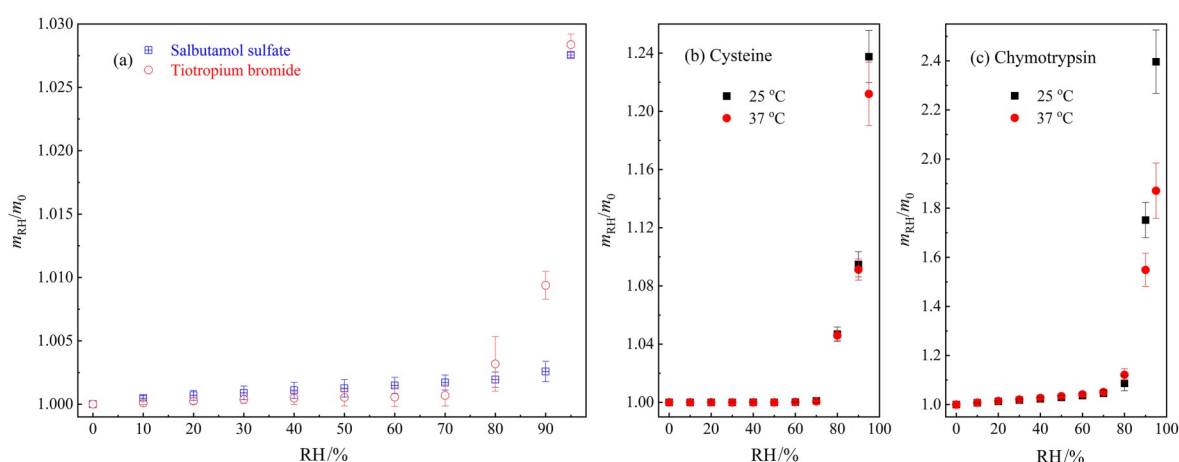


图 9 硫酸沙丁胺醇和噻托溴铵在不同相对湿度下的吸湿增长因子 (a) 以及在 25 °C 和 37 °C 下乙酰半胱氨酸 (b) 和 α -糜蛋白酶 (c) 的吸湿增长因子随相对湿度变化情况

Fig. 9 Mass hygroscopic growth factors of salbutamol sulfate and tiotropium bromide at different relative humidities (a), and mass hygroscopic growth factors of cysteine (b) and chymotrypsin (c) at 25 °C and 37 °C as a function of relative humidity

为什么上述药物的吸湿性都比较微弱呢? 从医学角度来说, 只有当颗粒物尺寸范围在 1~5 μm 时, 在呼吸道内作用的药物才最适合输送到肺部中心区域, 较大的颗粒物无法到达肺部的受体部位, 因而降低药物的吸湿性可以达到良好的肺部给药效果^[102]。另一方面人体肺部的相对湿度和温度条件通常与外部环境有较大差异, 肺部相对更温暖、潮湿。从吸入器到肺部, 颗粒物会随着湿度的变化发生吸湿生长。若可吸入药物的大小和质量出现大幅度增加, 可能会使得颗粒物在呼吸道中的沉积比预期的更高, 进而导致治疗效果降低和副作用发生率的增加 (例如: 皮质类固醇沉积在口咽后的口腔念珠菌感染)^[93,96]。本研究所涉及的两类化痰祛痰药物, 其中对于第一类 β -受体激动剂和糖皮质激素治疗哮喘的药物可以减少气道炎症, 缓解支气管收缩^[99]; 第二类祛痰药物则可用“稀释”痰液, 即降低痰液粘度, 促进粘痰从肺部和支气管排出^[101]。

乙酰半胱氨酸和 α -糜蛋白酶属于祛痰药物,有助于液化分泌物,从而舒缓支气管堵塞,促进呼吸^[103]。然而,关于祛痰类药物的吸湿性目前还没有研究给出定量结果,本研究首次给出了该类药物在不同湿度下的吸湿增长因子,不仅如此,考虑到人体温度与外界环境不同,本研究还探讨了人体温度(37℃)和室温(25℃)两个温度条件下药物吸湿性的差异。

在两个温度条件下,对乙酰半胱氨酸和 α -糜蛋白酶的含水量随相对湿度的变化情况如图9(b)和图9(c)所示。与第一类治疗哮喘的药物不同,这2种药物均表现出较强的吸湿性,其中在25℃时,乙酰半胱氨酸在95% RH下的质量吸湿增长因子为 1.238 ± 0.018 ; α -糜蛋白酶的质量吸湿增长因子为 2.396 ± 0.130 。值得注意的是,在37℃时,结果发现温度的上升会导致祛痰药物吸湿性的降低,其中乙酰半胱氨酸在95% RH下的吸湿性出现小幅度的降低,其吸湿增长因子变为 1.212 ± 0.022 。而温度对于 α -糜蛋白酶影响较大,37℃时吸湿增长因子降低至 1.871 ± 0.113 。本研究对10种常用于治疗哮喘等呼吸疾病药物的吸湿性进行了定量研究,还探讨了温度对药物吸湿性的影响,所测得的吸湿性结果为哮喘药物在人体呼吸道内的传输和沉积模型提供了重要参数,也为更好地认识哮喘类药物在人体内的作用机制奠定了基础。

5 结 论

介绍了一种使用蒸汽吸附分析仪测定颗粒物吸湿性的新方法,该方法通过测定颗粒物质量随相对湿度的变化来研究吸湿性,不仅对颗粒物的形貌没有任何要求,且具有卓越的灵敏度和广泛的温湿度可调节范围。为确保方法的准确可靠性,建立了一套完备的质量控制与质量保证标准操作流程。迄今为止已经将该方法推广应用于大气科学、地球与行星科学和医学等多个领域,对矿质气溶胶、燃烧飞灰、花粉颗粒物、盐湖颗粒物样品、哮喘类药物等多种不同类型颗粒物的吸湿性进行了系统研究,大大提高了对上述颗粒物吸湿性的科学认识。

除了上述应用领域外,还可以将新方法应用在人工影响天气、环境领域、建筑领域,以及和人们生活息息相关的食品和服饰等多个领域。在人工影响天气方面,暖云催化一直是关注的热点问题,而用于催化暖云增雨的物质是需要具有强吸湿性的,因而研究暖云催化剂的吸湿性将为选择出更有效的催化物质提供指导^[104,105]。在环境领域,利用改性的吸湿性材料对大气中的水分进行收集是解决干旱地区缺水问题的可行方案^[106-108]。在建筑领域中,吸湿建筑材料具有调节相对湿度变化的能力,进而影响室内环境^[109,110]。在人们的日常生活中,吸湿性会对冻干果蔬类产品的品质产生影响^[111,112];在服饰领域,通过对不同材料之间的吸湿性对比,选择更吸汗的纺织品有利于提高服装的舒适性^[113,114]。总而言之,物质的吸湿性质能影响到人类生活的方方面面。

基于蒸汽吸附分析仪的颗粒物吸湿性测量方法也存在一定的局限性,目前仪器可控制的温度范围为5~85℃,然而实际大气环境的温度最低可在-73℃,因而若能实现低温下测定颗粒物的吸湿性是非常具有科学意义的。此外,由于VSA是离线仪器,故无法开展实地外场观测试验,这也使得无法对大气复合污染条件下实际颗粒物的吸湿性进行研究。此外,气溶胶的吸湿性与其化学成分紧密相关,其测量可能会受到颗粒物的官能团、相态和粘度等的影响^[12,115]。基于此,提出对未来工作的三点设想:一是通过更新珀耳帖组件并与低温循环器联用使得VSA可控制较低温度,进一步探究低温下颗粒物的吸湿性质;二是通过将大气颗粒物采集到样品膜上,再进行吸湿性、化学组成及矿物组分等的综合分析,进而阐明实际大气颗粒物的物

化性质及对气候环境等的影响。三则是采用多种技术联用, 如对蒸汽吸附分析仪的湿度室进行改进, 结合红外光谱或者显微镜技术等, 用于同时测量不同颗粒物的吸湿性、相态变化或官能团等信息, 进一步加深对气溶胶吸湿性的理解。

参考文献:

- [1] Pöschl U. Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(46): 7520-7540.
- [2] Tang M J, Cziczo D J, Grassian V H. Interactions of water with mineral dust aerosol: Water adsorption, hygroscopicity, cloud condensation, and ice nucleation [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(7): 4205-4259.
- [3] Ramanathan V, Crutzen P J, Kiehl J T, et al. Aerosols, climate, and the hydrological cycle [J]. *Science*, 2001, 294(5549): 2119-2124.
- [4] Kaufman Y J, Tanré D, Boucher O. A satellite view of aerosols in the climate system [J]. *Nature*, 2002, 419(6903): 215-223.
- [5] Zhou J C, Xu X Z, Zhao W X, et al. Simultaneous measurements of the relative-humidity-dependent aerosol light extinction, scattering, absorption, and single-scattering albedo with a humidified cavity-enhanced albedometer [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2020, 13(5): 2623-2634.
- [6] Burgos M A, Andrews E, Titos G, et al. A global view on the effect of water uptake on aerosol particle light scattering [J]. *Scientific Data*, 2019, 6: 157.
- [7] Zhao C S, Yu Y L, Kuang Y, et al. Recent progress of aerosol light-scattering enhancement factor studies in China [J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2019, 36(9): 1015-1026.
- [8] Titos G, Burgos M A, Zieger P, et al. A global study of hygroscopicity-driven light-scattering enhancement in the context of other *in situ* aerosol optical properties [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, 21(17): 13031-13050.
- [9] Peng C, Chen L, Tang M J. A database for deliquescence and efflorescence relative humidities of compounds with atmospheric relevance [J]. *Fundamental Research*, 2022, 2(4): 578-587.
- [10] Martin S T. Phase transitions of aqueous atmospheric particles [J]. *Chemical Reviews*, 2000, 100(9): 3403-3454.
- [11] Liu Y J, Zhu T, Zhao D F, et al. Investigation of the hygroscopic properties of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and internally mixed $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{CaCO}_3$ particles by micro-Raman spectrometry [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, 8(23): 7205-7215.
- [12] Tang M J, Chan C K, Li Y J, et al. A review of experimental techniques for aerosol hygroscopicity studies [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19(19): 12631-12686.
- [13] Cheng Y F, Su H, Koop T, et al. Size dependence of phase transitions in aerosol nanoparticles [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 5923.
- [14] Ma Q X, Liu Y C, He H. The utilization of physisorption analyzer for studying the hygroscopic properties of atmospheric relevant particles [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(12): 4232-4237.
- [15] Gustafsson R J, Orlov A, Badger C L, et al. A comprehensive evaluation of water uptake on atmospherically relevant mineral surfaces: DRIFT spectroscopy, thermogravimetric analysis and aerosol growth measurements [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, 5(12): 3415-3421.

- [16] Gu W J, Li Y J, Zhu J X, *et al.* Investigation of water adsorption and hygroscopicity of atmospherically relevant particles using a commercial vapor sorption analyzer [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2017, 10(10): 3821-3832.
- [17] Schuttlefield J D, Cox D, Grassian V H. An investigation of water uptake on clays minerals using ATR-FTIR spectroscopy coupled with quartz crystal microbalance measurements [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2007, 112(D21): D21303.
- [18] Krueger B J, Ross J L, Grassian V H. Formation of microcrystals, micropuddles, and other spatial inhomogeneities in surface reactions under ambient conditions: An atomic force microscopy study of water and nitric acid adsorption on MgO(100) and CaCO₃(10 $\bar{1}$ 4) [J]. *Langmuir*, 2005, 21(19): 8793-8801.
- [19] Tong H J, Ouyang B, Nikolovski N, *et al.* A new electrodynamic balance (EDB) design for low-temperature studies: Application to immersion freezing of pollen extract bioaerosols [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2015, 8(3): 1183-1195.
- [20] Hopkins R J, Mitchem L, Ward A D, *et al.* Control and characterisation of a single aerosol droplet in a single-beam gradient-force optical trap [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, 6(21): 4924-4927.
- [21] Ettner M, Mitra S K, Borrmann S. Heterogeneous freezing of single sulfuric acid solution droplets: Laboratory experiments utilizing an acoustic levitator [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2004, 4(7): 1925-1932.
- [22] Zhang S J, Xu L, Guo X M, *et al.* Influence of secondary organic coating on hygroscopicity of a sodium chloride core: Based on micro-scale single particle analysis [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(5): 2017-2025.
张淑佳, 徐亮, 郭新梅, 等. 二次有机气溶胶壳对氯化钠核吸湿性的影响: 基于单颗粒微观尺度 [J]. *环境科学*, 2020, 41(5): 2017-2025.
- [23] Swietlicki E, Hansson H C, Hämeri K, *et al.* Hygroscopic properties of submicrometer atmospheric aerosol particles measured with H-TDMA instruments in various environments—A review [J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 2008, 60(3): 432-469.
- [24] Chen L, Peng C, Gu W J, *et al.* On mineral dust aerosol hygroscopicity [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, 20(21): 13611-13626.
- [25] Tang M J, Zhang H H, Gu W J, *et al.* Hygroscopic properties of saline mineral dust from different regions in China: Geographical variations, compositional dependence, and atmospheric implications [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2019, 124(20): 10844-10857.
- [26] Peng C, Gu W J, Li R, *et al.* Large variations in hygroscopic properties of unconventional mineral dust [J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2020, 4(10): 1823-1830.
- [27] Tang M J, Gu W J, Ma Q X, *et al.* Water adsorption and hygroscopic growth of six anemophilous pollen species: The effect of temperature [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19(4): 2247-2258.
- [28] Chen L, Chen Y Z, Chen L L, *et al.* Hygroscopic properties of 11 pollen species in China [J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2019, 3(12): 2678-2683.
- [29] Peng C, Razafindrambina P N, Malek K A, *et al.* Interactions of organosulfates with water vapor under sub- and supersaturated conditions [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, 21(9): 7135-7148.
- [30] Sullivan R C, Moore M J K, Petters M D, *et al.* Effect of chemical mixing state on the hygroscopicity and cloud nucleation properties of calcium mineral dust particles [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9(10): 3303-3316.
- [31] Good N, Coe H, McFiggans G. Instrumentational operation and analytical methodology for the reconciliation of aerosol water uptake under sub- and supersaturated conditions [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2010, 3(5): 1241-1254.

- [32] Tang M J, Whitehead J, Davidson N M, *et al.* Cloud condensation nucleation activities of calcium carbonate and its atmospheric ageing products [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(48): 32194-32203.
- [33] Greenspan L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions [J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 1977, 81A(1): 89-96.
- [34] Huneus N, Schulz M, Balkanski Y, *et al.* Global dust model intercomparison in AeroCom phase I [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(15): 7781-7816.
- [35] Ginoux P, Prospero J M, Gill T E, *et al.* Global-scale attribution of anthropogenic and natural dust sources and their emission rates based on MODIS Deep Blue aerosol products [J]. *Reviews of Geophysics*, 2012, 50(3): RG3005.
- [36] Textor C, Schulz M, Guibert S, *et al.* Analysis and quantification of the diversities of aerosol life cycles within AeroCom [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, 6(7): 1777-1813.
- [37] Sokolik I N, Winker D M, Bergametti G, *et al.* Introduction to special section: Outstanding problems in quantifying the radiative impacts of mineral dust [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2001, 106(D16): 18015-18027.
- [38] Tegen I. Modeling the mineral dust aerosol cycle in the climate system [J]. *Quaternary Science Reviews*, 2003, 22(18/19): 1821-1834.
- [39] Bian H S, Zender C S. Mineral dust and global tropospheric chemistry: Relative roles of photolysis and heterogeneous uptake [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2003, 108(D21): 4672.
- [40] Liao H, Adams P J, Chung S H, *et al.* Interactions between tropospheric chemistry and aerosols in a unified general circulation model [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2003, 108(D1): 4001.
- [41] Bauer S E, Balkanski Y, Schulz M, *et al.* Global modeling of heterogeneous chemistry on mineral aerosol surfaces: Influence on tropospheric ozone chemistry and comparison to observations [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2004, 109(D2): D02304.
- [42] Bauer S E, Koch D. Impact of heterogeneous sulfate formation at mineral dust surfaces on aerosol loads and radiative forcing in the Goddard Institute for Space Studies general circulation model [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2005, 110(D17): D17202.
- [43] Knippertz P, Stuut J B W. *Mineral Dust: A Key Player in the Earth System* [M]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014.
- [44] Abuduwaili J, Gabchenko M V, Xu J R. Eolian transport of salts—A case study in the area of Lake Ebinur (Xinjiang, Northwest China) [J]. *Journal of Arid Environments*, 2008, 72(10): 1843-1852.
- [45] Wang X M, Hua T, Zhang C X, *et al.* Aeolian salts in Gobi Deserts of the western region of Inner Mongolia: Gone with the dust aerosols [J]. *Atmospheric Research*, 2012, 118: 1-9.
- [46] Usher C R, Michel A E, Grassian V H. Reactions on mineral dust [J]. *Chemical Reviews*, 2003, 103(12): 4883-4940.
- [47] Krueger B J, Grassian V H, Laskin A, *et al.* The transformation of solid atmospheric particles into liquid droplets through heterogeneous chemistry: Laboratory insights into the processing of calcium containing mineral dust aerosol in the troposphere [J]. *Geophysical Research Letters*, 2003, 30(3): 1148.
- [48] Zhao D F, Buchholz A, Mentel T F, *et al.* Novel method of generation of $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ and CaCO_3 aerosols and first determination of hygroscopic and cloud condensation nuclei activation properties [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(17): 8601-8616.
- [49] Guo L Y, Gu W J, Peng C, *et al.* A comprehensive study of hygroscopic properties of calcium-and magnesium-containing salts: Implication for hygroscopicity of mineral dust and sea salt aerosols [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19(4): 2115-2133.

- [50] Rubasinghe G, Grassian V H. Role(s) of adsorbed water in the surface chemistry of environmental interfaces [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(30): 3071-3094.
- [51] Tang M J, Schuster G, Crowley J N. Heterogeneous reaction of N_2O_5 with illite and Arizona test dust particles [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(1): 245-254.
- [52] Tang M J, Huang X, Lu K D, *et al.* Heterogeneous reactions of mineral dust aerosol: Implications for tropospheric oxidation capacity [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, 17(19): 11727-11777.
- [53] Wang T, Liu Y Y, Deng Y, *et al.* Adsorption of SO_2 on mineral dust particles influenced by atmospheric moisture [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 191: 153-161.
- [54] Jia X H, Gu W J, Peng C, *et al.* Heterogeneous reaction of CaCO_3 with NO_2 at different relative humidities: Kinetics, mechanisms, and impacts on aerosol hygroscopicity [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2021, 126(11): e2021JD034826.
- [55] Zhang R, Jing J, Tao J, *et al.* Chemical characterization and source apportionment of $\text{PM}_{2.5}$ in Beijing: Seasonal perspective [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, 13(14): 7053-7074.
- [56] Klimont Z, Kupiainen K, Heyes C, *et al.* Global anthropogenic emissions of particulate matter including black carbon [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, 17(14): 8681-8723.
- [57] Zheng B, Tong D, Li M, *et al.* Trends in China's anthropogenic emissions since 2010 as the consequence of clean air actions [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(19): 14095-14111.
- [58] Chen S Y, Zhang X R, Lin J T, *et al.* Fugitive road dust $\text{PM}_{2.5}$ emissions and their potential health impacts [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(14): 8455-8465.
- [59] Ojha K, Pradhan N C, Samanta A N. Zeolite from fly ash: Synthesis and characterization [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2004, 27(6): 555-564.
- [60] Philip S, Martin R V, Snider G, *et al.* Anthropogenic fugitive, combustion and industrial dust is a significant, underrepresented fine particulate matter source in global atmospheric models [J]. *Environmental Research Letters*, 2017, 12(4): 044018.
- [61] Umo N S, Wagner R, Ullrich R, *et al.* Enhanced ice nucleation activity of coal fly ash aerosol particles initiated by ice-filled pores [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19(13): 8783-8800.
- [62] Li W J, Xu L, Liu X H, *et al.* Air pollution-aerosol interactions produce more bioavailable iron for ocean ecosystems [J]. *Science Advances*, 2017, 3(3): e1601749.
- [63] Kanakidou M, Myriokefalitakis S, Tsigaridis K. Aerosols in atmospheric chemistry and biogeochemical cycles of nutrients [J]. *Environmental Research Letters*, 2018, 13(6): 063004.
- [64] Kim D, Xiao Y, Karchere-Sun R, *et al.* Atmospheric processing of anthropogenic combustion particles: Effects of acid media and solar flux on the iron mobility from fly ash [J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2020, 4(5): 750-761.
- [65] Borcharding J A, Chen H H, Caraballo J C, *et al.* Coal fly ash impairs airway antimicrobial peptides and increases bacterial growth [J]. *PLoS One*, 2013, 8(2): e57673.
- [66] Navea J G, Richmond E, Stortini T, *et al.* Water adsorption isotherms on fly ash from several sources [J]. *Langmuir*, 2017, 33(39): 10161-10171.
- [67] Georgakopoulos D G, Després V, Fröhlich-Nowoisky J, *et al.* Microbiology and atmospheric processes: Biological, physical and chemical characterization of aerosol particles [J]. *Biogeosciences*, 2009, 6(4): 721-737.
- [68] Morris C E, Sands D C, Bardin M, *et al.* Microbiology and atmospheric processes: Research challenges concerning the impact of airborne micro-organisms on the atmosphere and climate [J]. *Biogeosciences*, 2011, 8(1): 17-25.

- [69] Zheng Y H, Li J, Chen H X, *et al.* Bioaerosol research: Yesterday, today and tomorrow [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2018, 63 (10): 878-894.
郑云昊, 李菁, 陈灏轩, 等. 生物气溶胶的昨天、今天和明天 [J]. *科学通报*, 2018, 63(10): 878-894.
- [70] Després V R, Alex Huffman J, Burrows S M, *et al.* Primary biological aerosol particles in the atmosphere: A review [J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 2012, 64(1): 15598.
- [71] Sofiev M, Siljamo P, Ranta H, *et al.* Towards numerical forecasting of long-range air transport of birch pollen: Theoretical considerations and a feasibility study [J]. *International Journal of Biometeorology*, 2006, 50(6): 392-402.
- [72] D'Amato G, Spieksma F T M, Liccardi G, *et al.* Pollen-related allergy in Europe [J]. *Allergy*, 1998, 53(6): 567-578.
- [73] Pummer B G, Bauer H, Bernardi J, *et al.* Chemistry and morphology of dried-up pollen suspension residues [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2013, 44(12): 1654-1658.
- [74] Diehl K, Quick C, Matthias-Maser S, *et al.* The ice nucleating ability of pollen: Part I: Laboratory studies in deposition and condensation freezing modes [J]. *Atmospheric Research*, 2001, 58(2): 75-87.
- [75] Pope F D. Pollen grains are efficient cloud condensation nuclei [J]. *Environmental Research Letters*, 2010, 5(4): 044015.
- [76] Fang Y M, Ma C M, Bunting M J, *et al.* Airborne pollen concentration in Nanjing, Eastern China, and its relationship with meteorological factors [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2018, 123(19): 10842-10856.
- [77] Rahman A, Luo C X, Khan M H R, *et al.* Influence of atmospheric PM_{2.5}, PM₁₀, O₃, CO, NO₂, SO₂, and meteorological factors on the concentration of airborne pollen in Guangzhou, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 212: 290-304.
- [78] Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, *et al.* The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: Current and emerging issues [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9(14): 5155-5236.
- [79] Jimenez J L, Canagaratna M R, Donahue N M, *et al.* Evolution of organic aerosols in the atmosphere [J]. *Science*, 2009, 326 (5959): 1525-1529.
- [80] Surratt J D, Gómez-González Y, Chan A W H, *et al.* Organosulfate formation in biogenic secondary organic aerosol [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(36): 8345-8378.
- [81] Tolocka M P, Turpin B. Contribution of organosulfur compounds to organic aerosol mass [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(15): 7978-7983.
- [82] Hansen A M K, Hong J, Raatikainen T, *et al.* Hygroscopic properties and cloud condensation nuclei activation of limonene-derived organosulfates and their mixtures with ammonium sulfate [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(24): 14071-14089.
- [83] Estillore A D, Hettiyadura A P S, Qin Z, *et al.* Water uptake and hygroscopic growth of organosulfate aerosol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(8): 4259-4268.
- [84] Catling D C, Claire M W, Zahnle K J, *et al.* Atmospheric origins of perchlorate on Mars and in the Atacama [J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2010, 115(E1): E00E11.
- [85] Kounaves S P, Stroble S T, Anderson R M, *et al.* Discovery of natural perchlorate in the Antarctic Dry Valleys and its global implications [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(7): 2360-2364.
- [86] Gough R V, Chevrier V F, Baustian K J, *et al.* Laboratory studies of perchlorate phase transitions: Support for metastable aqueous perchlorate solutions on Mars [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2011, 312(3/4): 371-377.
- [87] Martín-Torres F J, Zorzano M P, Valentín-Serrano P, *et al.* Transient liquid water and water activity at Gale crater on Mars [J]. *Nature Geoscience*, 2015, 8(5): 357-361.
- [88] Nuding D L, Davis R D, Gough R V, *et al.* The aqueous stability of a Mars salt analog: Instant Mars [J]. *Journal of*

- Geophysical Research: Planets*, 2015, 120(3): 588-598.
- [89] Smith P H, Tamppari L K, Arvidson R E, *et al.* H₂O at the Phoenix landing site [J]. *Science*, 2009, 325(5936): 58-61.
- [90] Martínez G M, Newman C N, De Vicente-Retortillo A, *et al.* The modern near-surface Martian climate: A review of *in-situ* meteorological data from Viking to Curiosity [J]. *Space Science Reviews*, 2017, 212(1): 295-338.
- [91] Jia X H, Gu W J, Li Y J, *et al.* Phase transitions and hygroscopic growth of Mg(ClO₄)₂, NaClO₄, and NaClO₄·H₂O: Implications for the stability of aqueous water in hyperarid environments on Mars and on Earth [J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2018, 2(2): 159-167.
- [92] Gu W J, Li Y J, Tang M J, *et al.* Water uptake and hygroscopicity of perchlorates and implications for the existence of liquid water in some hyperarid environments [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(74): 46866-46873.
- [93] Davidson N, Tong H J, Kalberer M, *et al.* Measurement of the Raman spectra and hygroscopicity of four pharmaceutical aerosols as they travel from pressurised metered dose inhalers (pMDI) to a model lung [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2017, 520(1/2): 59-69.
- [94] Kleinstreuer; C, Zhang; Z, Li Z. Modeling airflow and particle transport/deposition in pulmonary airways [J]. *Respiratory Physiology & Neurobiology*, 2008, 163(1-3): 128-138.
- [95] Malvè M, Sánchez-Matás C, López-Villalobos J L. Modelling particle transport and deposition in the human healthy and stented tracheobronchial airways [J]. *Annals of Biomedical Engineering*, 2020, 48(6): 1805-1820.
- [96] Tong H J, Fitzgerald C, Gallimore P J, *et al.* Rapid interrogation of the physical and chemical characteristics of salbutamol sulphate aerosol from a pressurised metered-dose inhaler (pMDI) [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(98): 15499-15502.
- [97] Broday D M, Georgopoulos P G. Growth and deposition of hygroscopic particulate matter in the human lungs [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2001, 34(1): 144-159.
- [98] Hiller F C, Mazumder M K, Wilson J D, *et al.* Aerodynamic size distribution, hygroscopicity and deposition estimation of beclomethasone dipropionate aerosol [J]. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 2011, 32(1): 605-609.
- [99] Umetsu D T, McIntire J J, Akbari O, *et al.* Asthma: An epidemic of dysregulated immunity [J]. *Nature Immunology*, 2002, 3(8): 715-720.
- [100] Dickstein B. Enzyme lysis of asthmatic sputum. A review and progress report [J]. *Annals of Allergy*, 1959, 17: 784-801.
- [101] Simon S W, Harmon G A. Comparison of various expectorant drugs employing a new method for determining sputum viscosity [J]. *Journal of Allergy*, 1961, 32(6): 493-500.
- [102] Labiris N R, Dolovich M B. Pulmonary drug delivery. Part I: Physiological factors affecting therapeutic effectiveness of aerosolized medications [J]. *British Journal of Clinical Pharmacology*, 2003, 56(6): 588-599.
- [103] Shubin H, Sherson J S, Weissman D. Trypsin therapy in pulmonary diseases, 1955-1960 [J]. *Diseases of the Chest*, 1961, 40(2): 148-153.
- [104] Mather G K, Terblanche D E, Steffens F E, *et al.* Results of the South African cloud-seeding experiments using hygroscopic flares [J]. *Journal of Applied Meteorology*, 1997, 36(11): 1433-1447.
- [105] Silverman B A. A critical assessment of hygroscopic seeding of convective clouds for rainfall enhancement [J]. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 2003, 84(9): 1219-1230.
- [106] An H, Chen Y, Wang Y, *et al.* High-performance solar-driven water harvesting from air with a cheap and scalable hygroscopic salt modified metal-organic framework [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 461: 141955.
- [107] Lu K J, Liu C J, Liu J, *et al.* Hierarchical natural pollen cell-derived composite sorbents for efficient atmospheric water harvesting [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(29): 33032-33040.

- [108] Nandakumar D K, Zhang Y X, Ravi S K, *et al.* Solar energy triggered clean water harvesting from humid air existing above sea surface enabled by a hydrogel with ultrahigh hygroscopicity [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(10): e1806730.
- [109] Talukdar P, Olutmayin S O, Osanyintola A F, *et al.* An experimental data set for benchmarking 1-D, transient heat and moisture transfer models of hygroscopic building materials. Part I: Experimental facility and material property data [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2007, 50(23, 24): 4527-4539.
- [110] Gómez-Arriaran I, Sellens-Fernández I, Odriozola-Maritorea M, *et al.* A PC-tool to calculate the moisture buffer value [J]. *Energy Procedia*, 2017, 133: 68-75.
- [111] Sagar V R, Kumar P S. Recent advances in drying and dehydration of fruits and vegetables: A review [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2010, 47(1): 15-26.
- [112] Wu J X, Zhang L, Fan K. Recent advances in ultrasound-coupled drying for improving the quality of fruits and vegetables: A review [J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2022, 57(9): 5722-5731.
- [113] Chen S G, Zhang S B, Galluzzi M, *et al.* Insight into multifunctional polyester fabrics finished by one-step eco-friendly strategy [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 634-642.
- [114] Wang Y F, Xia G, Yu H, *et al.* Mussel-inspired design of a self-adhesive agent for durable moisture management and bacterial inhibition on PET fabric [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(35): e2100140.
- [115] Sun J X, Liu L, Xu L, *et al.* Key role of nitrate in phase transitions of urban particles: Implications of important reactive surfaces for secondary aerosol formation [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2018, 123(2): 1234-1243.