

# 光学学报

## 干燥方法对人工制备生物气溶胶消光性能的影响

王新宇<sup>1,2,3</sup>, 胡以华<sup>1,2,3\*</sup>, 杨星<sup>1,2,3\*\*</sup>, 顾有林<sup>1,2,3\*\*\*</sup>, 何海浩<sup>1,2,3</sup>, 丁婉莹<sup>1,2,3</sup>, 王鹏<sup>4</sup>

<sup>1</sup>国防科技大学脉冲功率激光技术国家重点实验室, 安徽 合肥 230037;

<sup>2</sup>国防科技大学先进激光技术安徽省实验室, 安徽 合肥 230037;

<sup>3</sup>国防科技大学电子制约技术安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230037;

<sup>4</sup>中国科学院合肥物质科学研究院中国科学院强磁场与离子束物理生物学重点实验室, 安徽 合肥 230037

**摘要** 通过建立具有丰富结构细节的生物颗粒形态模型,利用Kramers-Kronig算法、离散偶极子近似方法和蒙特卡罗算法计算了冷冻干燥和热风烘干两种干燥方法对BB0819生物气溶胶消光性能的影响,并通过傅里叶变换和红外光谱方法分析了由两种干燥方法所得孢子形成的生物气溶胶内部组成和蛋白质结构的差异,进一步解释了消光性能变化的原因。通过气溶胶室实验证明了仿真结果的可靠性,实验结果显示:在中红外波段,选用冷冻干燥孢子所形成的生物气溶胶可在3 min内将平均透过率从11.95%降至9.14%;在远红外波段,选用热风烘干孢子所形成的生物气溶胶可在3 min内将平均透过率从34.38%降至26.03%。研究结果阐明了干燥方法对人工制备生物气溶胶消光性能的影响,为在制备过程中提升生物气溶胶消光性能提供了有效参考。

**关键词** 材料; 生物气溶胶; 消光性能; 散射; 吸收; 干燥方法

中图分类号 O436 文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS230942

### 1 引言

生物气溶胶是由大气中漂浮的微小生物颗粒,如细菌、真菌、病毒、花粉等形成的胶体体系。生物气溶胶颗粒可以散射和吸收太阳辐射、通信信号以及光学信号,且可以悬浮在空气中随风远距离传播,因此在气候变化、光通信和光学遥感探测等领域具有重要作用,并在功能材料、环境保护和疾病传播与防控等研究领域引起广泛关注。

生物气溶胶颗粒因其形态多样性和成分丰富性,能够吸收和散射多个波段的入射光,因此在光学材料研究中具有巨大的发展潜力。Hu等<sup>[1]</sup>通过实验测试证明了生物气溶胶具有显著的宽波段光学衰减能力。与其他光学材料一样,材料中的水含量<sup>[2]</sup>和环境中的相对湿度<sup>[3]</sup>都会影响生物气溶胶的宽波段光学衰减性能。因此,水对生物气溶胶消光性能的影响是研究的关键点之一。然而,在生物气溶胶人工制备过程中,材料中水的存在难以避免:在液体培养基中生长的生物在过滤和纯化后需要进行干燥以除去多余的水分,而在固体培养基中生长的生物需要在溶液中清洗以去除残留的培养基组分,因此在材料收集过程中也需进行干燥。尽管干燥是人工制备生物气溶胶过程中的必要

步骤,但是不同干燥方法对生物气溶胶消光性能的影响鲜有报道。

常见的干燥方法包括自然晾晒、干空气干燥、热风烘干、微波干燥、冷冻干燥、远红外干燥和微波干燥等。关于不同干燥方法的比较,现有研究重点关注了不同干燥方法对食品、中药和植物等的组分含量、生物活性和其他物理化学性质的影响<sup>[4-5]</sup>,比如Ciuzyńska等<sup>[6]</sup>研究了干燥技术对于胡萝卜物理性质的影响,Liaotrakoon等<sup>[7]</sup>研究了干燥过程对3种草药粉末的理化特性的影响。关于微生物方面,Şen等<sup>[8]</sup>分析了不同干燥处理方法对苏丹娜型葡萄中真菌群落和赭曲霉毒素A的影响,Chen等<sup>[9]</sup>研究了脱水 and 干燥方法对微藻产品的总能耗和生产成本的影响,Abdallah等<sup>[10]</sup>分析了冷却、冷冻和干燥保存方法对4种酵母菌的形态学性质和存活率的影响。目前,关于干燥方法对材料消光性能影响的研究成果鲜有报道。

本文选取冷冻干燥和热风烘干两种生物培养过程中常用的干燥方法,对虫生真菌BB0819孢子进行干燥,对比干燥后所形成生物气溶胶的光学衰减性能。通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析方法、离散偶极子近似(DDA)方法和蒙特卡罗算法,研究了干燥方法对生物气溶胶消光性能的影响,并通过气溶胶室实

收稿日期: 2023-05-08; 修回日期: 2023-06-14; 录用日期: 2023-06-28; 网络首发日期: 2023-08-12

基金项目: 国家自然科学基金(61871389, 62075241)、安徽省自然科学基金(1408085MKL47)、安徽省先进激光技术实验室基金(20191003)、国防科技大学科研项目重大项目(ZK18-01-02)、国防科技大学自主创新科学基金(22-ZZCX-07)

通信作者: \*skl\_hyh@163.com; \*\*yangxing17@nudt.edu.cn; \*\*\*ylgu0912@163.com

验结果验证了仿真数据的可靠性。

## 2 材料与方 法

### 2.1 材料制备

BB0819 孢子是常见的虫生真菌孢子之一,已被证明具有显著的宽波段消光性能<sup>[1]</sup>。因此,选择 BB0819 孢子作为研究对象来研究干燥方法对人工制备生物气溶胶消光性能的影响。

在本研究中,选择冷冻干燥和热风烘干这两种常

见的微生物处理方法对 BB0819 孢子进行干燥。制备过程分为孢子悬液制备、固态培养基培养、干燥和孢子收集 4 个主要步骤。孢子均采用固态发酵的培养方式。所用斜面和平板培养基均为马铃薯葡萄糖琼脂(PDA)培养基(马铃薯 200 g,葡萄糖 20 g,琼脂 20 g)。固态发酵培养基的成分为:麸皮 8 g、豆饼 8 g,液固比为 2:1。所用培养基均在 121 °C 和  $1.0 \times 10^5$  Pa 的条件下灭菌 20 min。BB0819 孢子的制备流程如图 1 所示。

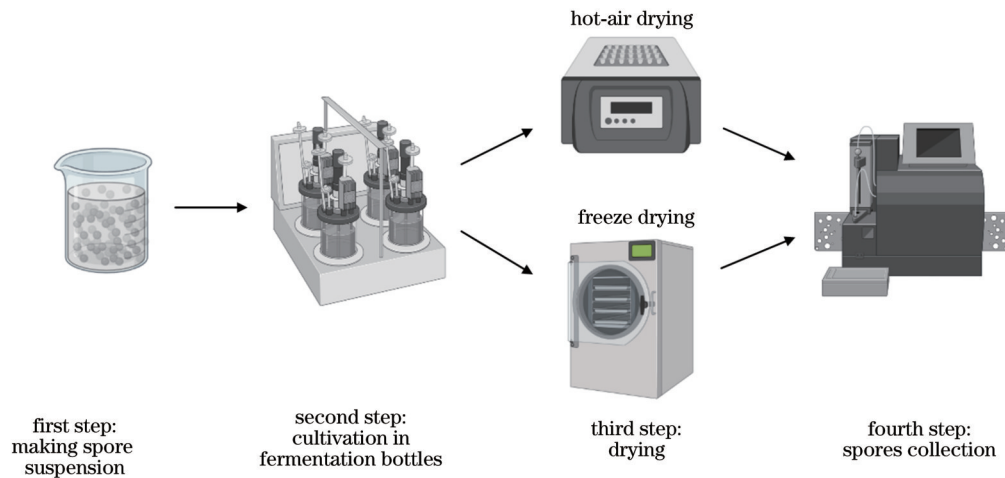


图 1 BB0819 孢子制备流程

Fig. 1 Flowchart for BB0819 spores preparation process

首先,取出准备好的 BB0819 斜面培养基,每个培养基用 40 mL 灭菌水冲洗,制备孢子悬液。将无菌玻璃珠加入孢子悬液,以打碎孢子并达到充分混合悬液的效果。

其次,将调配好的固态培养基装入发酵瓶中,使得各瓶中培养基的疏松度和高度一致,以确保各瓶具有相同的通气量。密封后,将培养基放入高压灭菌锅中,在 121 °C 下灭菌 30 min。培养基准备就绪后,将  $2 \times 10^{-4}$  mL 孢子悬液均匀涂抹在培养基表面上,在 37 °C 下培养 3 d。

然后,对培养基上的 BB0819 孢子分别采用不同的方法干燥:1)热风烘干——将孢子和培养基混合物放入烤箱中,以 60 °C 温度烘干 72 h(之所以设定 60 °C 的温度,是因为温度超过 60 °C 会使 BB0819 失活,而本文的研究对象是活性 BB0819 孢子);2)冷冻干燥——先将孢子和培养基在 -25 °C 预冷冻 2 h,再将其抽真空,用冷冻干燥机以 -70 °C 的温度进行急速冷冻 60 h。之所以采用急速冷冻,是因为当温度迅速降低时,通常在细胞壁内外出现大量微小的冰晶或玻璃体态水,二者的形成有利于保护细胞壁免受破坏。随后,使用升华干燥方法去除冻结水分。由于冰直接升华需要吸热,因此需要适当加热,保持冷冻干燥机中的温度接近但又低于 BB0819 孢子的共熔点。

最后,收集孢子。将干燥的孢子和培养基一起加

入分离器的分离仓中,装载量约为分离仓容积的 1/2。启动分离器使分离仓中的搅拌杆旋转,同时电风扇向上鼓风,使孢子克服重力悬浮在空气中并通过连接管进入收集袋中,而培养基则由于较大的重力而下落。经过几次重复操作,确认孢子收集完全后,将孢子通过 300 目筛网过筛,以获得纯净且粒径较为均一的孢子。

### 2.2 颗粒形态建模

通过两种干燥方法得到的 BB0819 孢子的扫描电子显微镜(SEM)图像(Magn 5000×)如图 2 所示。可以看到,BB0819 孢子的形态呈边缘凸中央凹的圆饼型,单个孢子的形态与红细胞相似,粒径尺度为 1.5~2 μm。对比冷冻干燥和热风烘干两种干燥方式,可以发现:由冷冻干燥方法得到的孢子颗粒更加饱满、表面更加平整,孢子形态保持较好;由热风烘干方法得到的部分孢子形态被破坏,颗粒表面有明显褶皱,颗粒变得干瘪而不饱满,甚至个别孢子已经破裂。总体来看,通过热风烘干和冷冻干燥方法得到的 BB0819 孢子颗粒形态和尺度较为相近,但在颗粒饱满度、表面平整度和颗粒完整度上存在差异。

现有研究对生物孢子颗粒的仿真大多采用球状、椭球状、柱状、链状等规则形状。然而,这些规则形状与孢子实际形态存在明显差异。为了更精确地建模,参照 SEM 图像中孢子的实际形态特征(图 2 虚线框中展示),对两种干燥方法得到的孢子建立了颗粒形态模

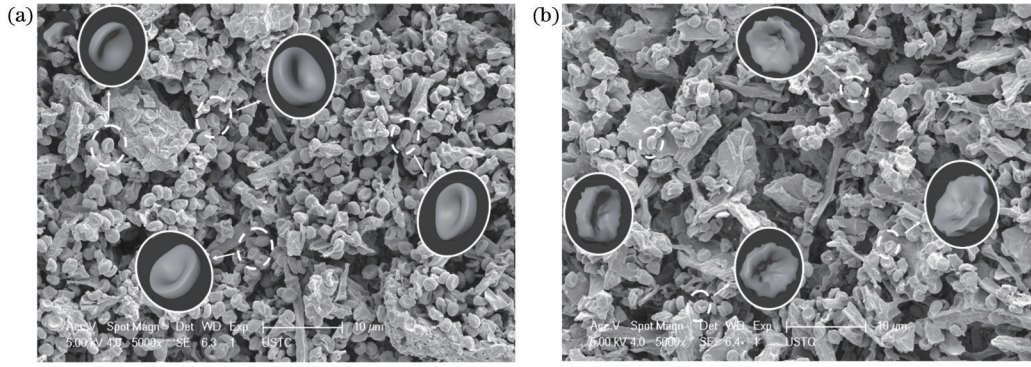


图 2 冷冻干燥和热风烘干 BB0819 孢子的 SEM 图像和形态建模(虚线框中展示了 BB0819 孢子的实际形貌,实线框中绘制的是仿真的形态模型)。(a)冷冻干燥;(b)热风烘干

Fig. 2 SEM images and morphology model of freeze-dried and hot-air dried BB0819 spores (actual morphology of BB0819 spores is outlined by the dashed line box, and the simulated morphology model is drawn inside the solid line box). (a) Freeze-dried BB0819 spores; (b) hot-air dried BB0819 spores

型,具体模型如图 2 实线框所示。本研究对冷冻干燥后的孢子建模为中间凹陷的圆饼状,对热风烘干后的孢子建模为中间凹陷的圆饼状且表面更加粗糙,存在皱褶。

### 2.3 傅里叶变换红外光谱测试和分析方法

首先,称量 0.1 g 冷冻干燥和热风烘干后的 BB0819 孢子,使用压片机将样品制成压片,以确保测试光谱数据的高稳定性。采用  $3.92 \times 10^4$  N 的压力值和 15 s 的保压时间,以确保样品具有较好的压实度和压片质量。使用上述方法压制的 BB0819 孢子压片的厚度和直径分别为 2 mm ( $\pm 0.1$  mm) 和 10 mm。然后,使用附有衰减全反射(ATR)附件的傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS50, Thermo Fisher Scientific, 美国)对样品进行 FT-IR 光谱测试,ATR 附件所使用的晶体材料为金刚石。光谱采集范围为  $400 \sim 4000$   $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数为 32 次,分辨率为  $0.482$   $\text{cm}^{-1}$ ,扫描间隔为  $0.482$   $\text{cm}^{-1}$ ,每个样品测量 3 次并计算平均光谱。

在现有研究中,FT-IR<sup>[11-13]</sup>和二维相关红外光谱(2DCOS)<sup>[14]</sup>已被广泛应用于分子的鉴定和蛋白质二级结构的表征。FT-IR 是一种检测生物分子的有力工具,由于每种官能团具有独特的分子振动模式,光谱特征峰可以清楚地展现各个官能团的特征<sup>[15]</sup>。官能团的分子结构可以通过光谱的位置、宽度和强度等参数来确定<sup>[16]</sup>。2DCOS 是描述分子体系结构变化的有效工具<sup>[17-23]</sup>。在本研究中,使用 2D Shige 软件构建 2DCOS,该软件提供与外部扰动对应的特征峰之间的相关信息,给出了分子变化的特征信息,且具有较高的灵敏度。

### 2.4 光学参数计算方法

复折射率(CRI)是光学材料的一个关键参数。根据测试的红外光谱,利用 Kramers-Kronig(K-K)算法计算材料的复折射率<sup>[24]</sup>。材料的反射相移谱  $\Theta(\lambda)$  可

表示为

$$\Theta(\lambda) = \frac{\lambda}{\pi} P \int_0^{\infty} \ln R(\lambda') / (\lambda'^2 \lambda^2) d\lambda', \quad (1)$$

式中: $P$ 为柯西主值函数; $R(\lambda)$ 为测得的反射谱; $\lambda$ 和 $\lambda'$ 分别为波长和波长的积分项。复折射率的计算公式为

$$n(\lambda) = \frac{1 - R(\lambda)}{1 + R(\lambda) + 2\sqrt{R(\lambda)} \cos \Theta(\lambda)}, \quad (2)$$

$$k(\lambda) = \frac{2\sqrt{R(\lambda)} \cos \Theta(\lambda)}{1 + R(\lambda) + 2\sqrt{R(\lambda)} \cos \Theta(\lambda)}, \quad (3)$$

$$m(\lambda) = n(\lambda) + ik(\lambda), \quad (4)$$

式中: $n(\lambda)$ 为复折射率实部; $k(\lambda)$ 为复折射率虚部; $m(\lambda)$ 为复折射率。式(2)、(3)中的 $R(\lambda)$ 为材料在全波段上的理论光谱反射率,这样计算出的复折射率谱才是准确可靠的。但在实际测量中,因为仪器等条件的限制,测量出材料在全波段上的反射率很难实现,本研究采用常数外推法将测量得到的反射谱拓展到所需要的积分范围。

结合复折射率的计算结果,通过 DDA 方法<sup>[25-27]</sup>计算 BB0819 孢子的单次散射参量。DDA 方法的基本原理是用离散且相互作用的偶极子组来近似实际的粒子<sup>[28-32]</sup>。当满足复折射率条件  $|m - 1| \leq 3$  时,DDA 方法适用于任何几何形状的散射体,散射体可以是各向异性和非均匀的<sup>[33]</sup>。根据 DDA 方法,材料的消光截面、吸收截面和散射截面的计算公式<sup>[34-36]</sup>为

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{|E_0|^2} \sum_{i=1}^M \text{Im}(E_{inc,i}^* \cdot P_i), \quad (5)$$

$$C_{abs} = \frac{4\pi k}{|E_0|^2} \sum_{i=1}^M \left\{ \text{Im} [P_i \cdot (\alpha_i^{-1})^* \cdot P_i^*] - \frac{2}{3} k^3 |P_i|^2 \right\}, \quad (6)$$

$$C_{sca} = C_{ext} - C_{abs} = \frac{k^4}{|E_{inc}|^2} \int \sum_{i=1}^M [P_i - n(n \cdot P_i)] \exp(-ikn \cdot r_i) d\Omega, \quad (7)$$

式中: $C_{ext}$ 为消光截面; $C_{abs}$ 为吸收截面; $C_{sca}$ 为散射截

面;  $E_0$  为入射电场;  $\lambda$  为入射电磁波的波长;  $k = 2\pi/\lambda$ ;  $\Omega$  为立体角微元;  $n$  为电磁波散射的方向矢量;  $M$  为偶极子个数;  $P_i$  为第  $i$  个偶极子的偶极矩;  $\alpha_i$  ( $i = 1, 2, \dots, M$ ) 为第  $i$  个偶极子的极化率;  $E_{inc,i}$  为入射电场强度;  $r_i$  为第  $i$  个偶极子与散射体中心的距离。

利用 DDA 方法计算出单个 BB0819 孢子的消光截面、散射截面和吸收截面后,通过蒙特卡罗算法<sup>[37]</sup>,对 BB0819 孢子生成的生物气溶胶的透过率等参数进行仿真计算,并假设气溶胶中所有 BB0819 孢子均匀分布,粒子数密度为  $\rho$ ,光程为  $L$ 。

### 2.5 生物气溶胶消光性能测试系统

为了测试两种干燥方法得到的 BB0819 生物气溶胶的透过率,设计了一个生物气溶胶消光性能测试系统,如图 3 所示。该系统的主体为一个气溶胶室 ( $4\text{ m} \times 3\text{ m} \times 2.4\text{ m}$ ),在气溶胶室两侧放置两对光源和探测器,以测量生物气溶胶在中红外和远红外波段

的透过率。两个待测波段的光源均为黑体 (HFX-300A, 福源光电, 中国), 其温度可以设置在  $5 \sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ , 本实验中工作温度设定在  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 。中红外和远红外波段的探测器分别是中红外热像仪 (SC7700 M, FLIR, 美国) 和远红外热像仪 (VarioCAM HD, InfraTec, 德国), 在本实验中接收波段分别为  $3.7 \sim 4.2\text{ }\mu\text{m}$  和  $7.5 \sim 14\text{ }\mu\text{m}$ 。每对光源和检测器之间的光程为  $4\text{ m}$ 。每次称取  $40\text{ mg}$  生物材料, 并将其装填在气溶胶室的充填口。使用氮气 (输出压力为  $0.5\text{ MPa}$ ) 将材料喷射入气溶胶室。在气溶胶室的 4 个角落放置风扇, 用于加速生物材料扩散, 使生物材料均匀分散在气溶胶室的封闭空间内并生成生物气溶胶。记录探测器在气溶胶生成前后接收到的光信号功率, 并根据这些数据计算出透过率。使用高精度温湿度记录器 (174H, Testo, 德国) 记录气溶胶室内温度和相对湿度的实时变化。

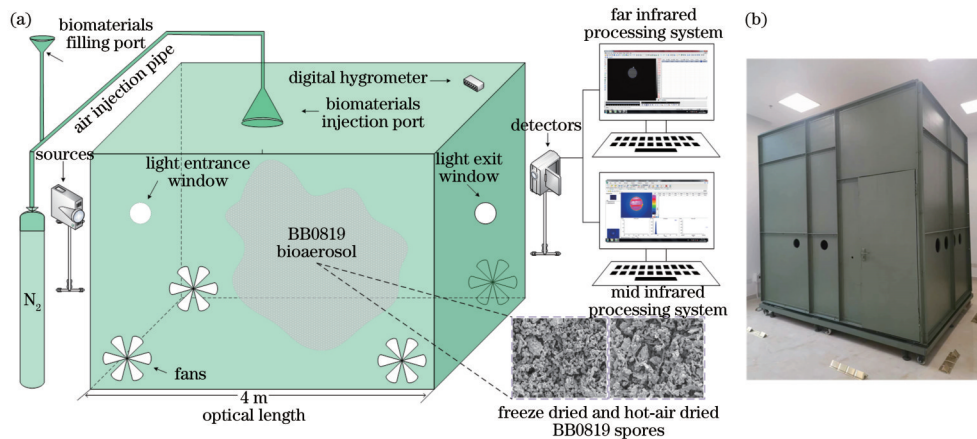


图 3 生物气溶胶消光性能测试系统。(a)生物气溶胶消光性能测试系统示意图;(b)气溶胶室实物图

Fig. 3 Bioaerosol extinction performance testing system. (a) Schematic of bioaerosol extinction performance testing system; (b) aerosol chamber

## 3 结果与讨论

### 3.1 干燥方法与材料消光性能相关的内部组成的影响

干燥过程可能会破坏孢子内部组成,造成吸收性官能团、蛋白质二级结构和各种成分含量变化,从而影响孢子的光学吸收。为了研究两种干燥方法对 BB0819 孢子内部组成、官能团和蛋白质二级结构的影响,进行了 FT-IR 红外特征峰识别、蛋白质二级结构分析和 2DCOS 光谱分析。两种干燥方法处理后的 BB0819 孢子特征峰如图 4(a) 所示,其中:将原始光谱的纵坐标从反射率转换为吸光度,这是因为官能团的组成和结构是通过特征峰的位置、宽度和强度差异判定的,并不关注强度的具体值;为了便于对比两种干燥方法,将两组谱线放在一幅图上。

如图 4(a) 所示,使用两种不同方法干燥后的 BB0819 孢子在红外光谱中的特征峰相似,但部分特

征峰发生略微偏移且强度也略有差异,这表明经过不同干燥过程, BB0819 孢子所包含的具有光学吸收作用的官能团种类相似,但含量略有差异。具体差异体现在:冷冻干燥孢子在  $1039\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰强度明显更高,此特征峰是由多糖的  $\text{C}=\text{O}$  和  $\text{C}-\text{C}$  键的伸缩振动引起的,说明冷冻干燥的孢子中多糖含量更高;热风烘干孢子在  $1547\text{ cm}^{-1}$  和  $1649\text{ cm}^{-1}$  附近的特征峰更强,  $1547\text{ cm}^{-1}$  处特征峰属于酰胺 II 带,源于酰胺基中  $\text{N}-\text{H}$  键振动,在  $1649\text{ cm}^{-1}$  附近的特征峰位于酰胺 I 带,来源于蛋白类化合物酰胺基中的  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动,说明热风烘干孢子中蛋白质含量更高;两种 BB0819 孢子在  $2921\text{ cm}^{-1}$  附近的特征峰位置发生略微偏移,该特征峰来源于包含饱和脂肪酸中甲基/亚甲基的对称/不对称伸缩振动,是微生物孢子脂肪酸类化合物的典型峰,说明利用两种干燥方法得到的孢子的脂肪酸含量存在差异。两种干燥方法处理后的孢子在其他位置的特征峰差异不大,如:位于

3364  $\text{cm}^{-1}$ 附近的特征峰,源于多糖羟基和蛋白酰胺的 N—H 伸缩振动,这表明两种 BB0819 孢子的主要成分是多糖、三萜和甾醇类化合物,由于分子内/分子间氢键或结合水的影响,该处的特征峰明显偏移,因此峰形较宽;1459  $\text{cm}^{-1}$ 和 1399  $\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰归属于脂肪酸中甲基变角振动、弯曲振动、亚甲基的变形振动或羧酸根 C=O 键相关振动,这些吸收峰主要

来源于微生物孢子的各种细胞膜、细胞壁结构以及孢子中所含的脂肪酸;1240  $\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰同样位于酰胺带,主要来源于蛋白结构中 C—N 伸缩振动,同时包含和 DNA、RNA 及含磷多糖等结构密切相关的 P=O 结构;1152  $\text{cm}^{-1}$ 和 1079  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度较高,是由多糖类物质 C=O 键和 C—C 键伸缩振动导致的。

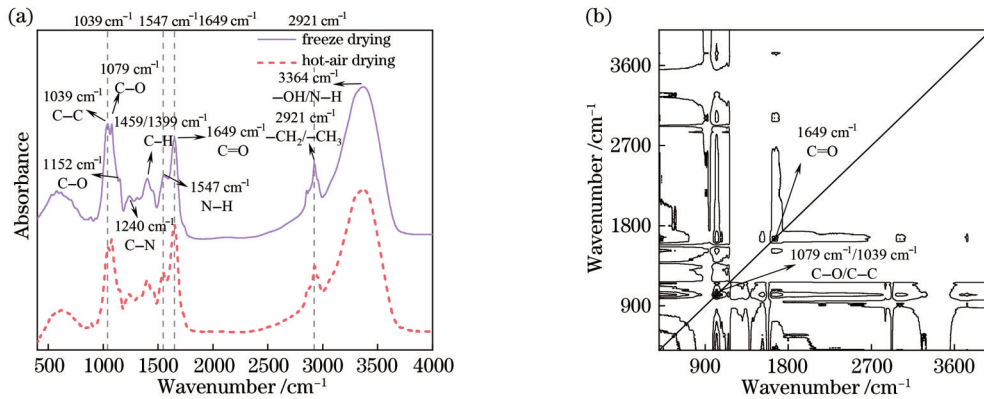


图 4 FT-IR 光谱特征峰识别和 2DCOS 结果。(a)FT-IR 光谱特征峰识别;(b)2DCOS 结果

Fig. 4 Results of FT-IR spectral peaks identification and 2DCOS. (a) FT-IR spectral peaks identification; (b) results of 2DCOS

从 2DCOS 的结果可以更好地比较两种干燥方法得到的 BB0819 孢子的差异,如图 4(b)所示。两种 BB0819 孢子的光谱差异体现在 2DCOS 图中等高线密集区域,主要集中在 1079  $\text{cm}^{-1}$ /1039  $\text{cm}^{-1}$  和 1649  $\text{cm}^{-1}$  波段,这些波段源于 C—O、C—C 和 C=O 键的分子振动。

为了进一步定量对比两种 BB0819 孢子各组分含量的差异,使用 Peakfit v4.12 的 Gauss AMP 函数对两种孢子的 FT-IR 光谱进行分峰拟合,以确定两种样品主

要成分(蛋白质、多糖、脂肪酸等)吸光度的变化。将 2800~2950  $\text{cm}^{-1}$  波段峰位相对强度相加,使其代表脂肪酸类化合物;以酰胺 I 带(1650  $\text{cm}^{-1}$  附近)相对强度代表蛋白质物质;将 1000~1150  $\text{cm}^{-1}$  波段峰位相对强度相加,使其代表多糖类化合物,以反映物质含量的变化情况。蛋白、多糖和脂肪酸类物质的吸光度拟合结果如图 5(a)所示。另外,对红外图谱酰胺 I 带进行分峰拟合,以确定蛋白二级结构的变化情况,拟合结果如图 5(b)所示,各波段处蛋白质二级结构的拟合图谱如图 6 所示。

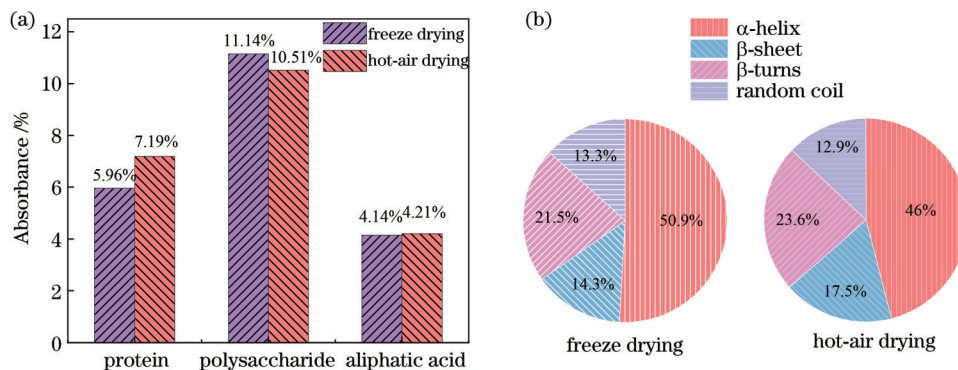


图 5 主要成分和蛋白质二级结构的吸光度拟合结果。(a)主要成分吸光度;(b)蛋白质二级结构吸光度

Fig. 5 Absorbance fitting results of main components and protein secondary structure. (a) Absorbance of main components; (b) absorbance of protein secondary structure

通过上述拟合结果,可得到如下三点结论:

1) 与冷冻干燥的 BB0819 孢子相比,热风烘干的 BB0819 孢子中蛋白吸光度更高,约为 7.19%。蛋白质含量的增高可提升孢子在 6~8  $\mu\text{m}$  波段的光学吸收能力。虽然热风烘干后的 BB0819 孢子蛋白含量相对

更高,但蛋白质二级结构的拟合结果表明热风烘干后孢子中蛋白的  $\alpha$ -helix 结构的吸光度下降了约 5%。 $\alpha$ -helix 是维系蛋白构型的主要结构,表明热风烘干过程虽未使蛋白含量降低,但对蛋白结构的稳定性产生了较大影响。冷冻干燥处理可更好地维持样本蛋白结

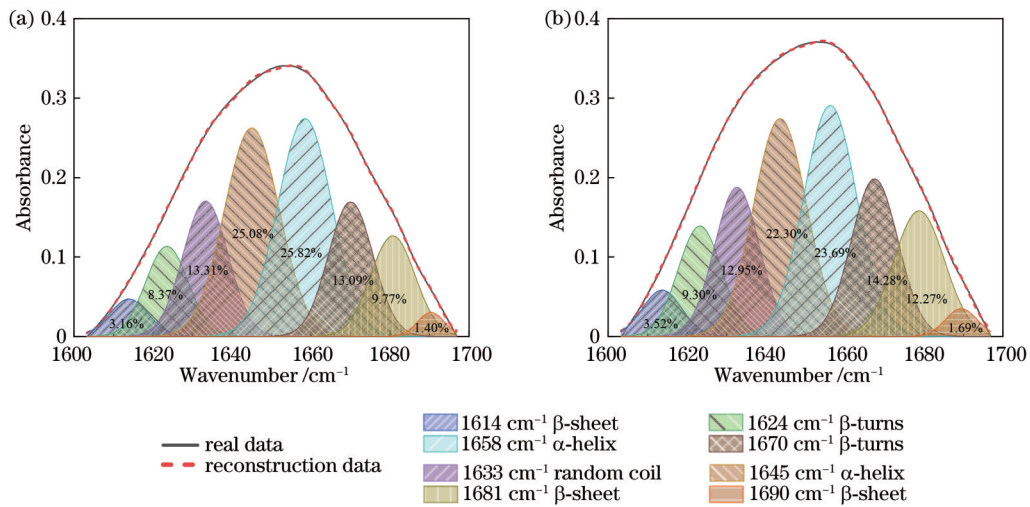


图 6 两种孢子在各波段处蛋白质二级结构拟合结果。(a)冷冻干燥的BB0819孢子;(b)热风烘干的BB0819孢子

Fig. 6 Fitting results of protein secondary structure in various wavebands for two spores. (a) Freeze dried BB0819 spores; (b) hot-air dried BB0819 spores

构的原有特征。这是因为外界环境温度变化时,对微生物的影响主要体现在细胞的蛋白质中。高温对蛋白氢键结构的稳定性影响更为强烈,细胞中蛋白质的结构变化会更加明显,而低温对蛋白质的斥水键强度影响显著,使得蛋白质与其他分子的作用方式或亲和力发生变化,从而导致其含量略有降低。蛋白结构的稳定性可能会影响孢子消光性能的稳定性。

2)与冷冻干燥相比,热风烘干后的BB0819孢子中多糖结构的吸光度略有下降(从11.14%降至10.51%),表明热风烘干过程会对多糖结构造成影响。这种变化可能是因为热风烘干过程中温度的上升导致多糖类物质(主要为肽聚糖层)发生明显变性,从而使材料内部的多糖基团含量有所变化。多糖中含有丰富的C=O和C—C键,这些化学键的伸缩振动在10 μm左右有较强的吸收峰,可能会影响孢子在10 μm左右的光学吸收性能。

3)两种干燥方法得到的BB0819孢子中脂肪酸的吸光度差异并不明显。这是因为脂肪酰基链需要较高的能量刺激(高温、高压)才会被“融化”,最终导致峰移至更高的波数,但脂肪酸结构仍能保持稳定。因此,无论是热风烘干还是冷冻干燥,都无法达到破坏脂肪酸结构的条件,对脂肪酸影响较小。脂肪酸的含量会影响孢子在3~5 μm波段的光学吸收性能。

### 3.2 干燥方法对材料光学参数的影响

基于测试的FT-IR光谱数据,利用K-K算法计算材料的复折射率,结果如图7(a)、(b)所示;使用DDA方法计算单个孢子颗粒的消光截面、吸收截面和散射截面,结果如图7(c)~(e)所示;假设两种BB0819孢子均在某个空间中均匀扩散并形成生物气溶胶,其粒子数密度 $\rho$ 为300 cm<sup>-3</sup>,孢子颗粒半径为2 μm,光程 $L$ 为4 m,通过蒙特卡罗算法仿真得到2.5~15.4 μm波段

两种BB0819生物气溶胶的透过率,结果如图7(f)所示。

从图7(a)、(b)可以看到,两种孢子的复折射率实部和虚部的取值范围分别为1.3~1.7和0~0.4。在2.5~15.4 μm波段,冷冻干燥的BB0819孢子的复折射率实部取值 $n$ 整体上小于热风烘干的孢子。然而,除了少部分波段(如4.3~4.4 μm、9~10 μm波段)外,冷冻干燥孢子的复折射率虚部均大于热风烘干孢子。尽管数值上存在差异,但两种BB0819孢子的复折射率曲线的变化规律相似,吸收系数 $k$ 的峰值均集中在4.4 μm、6.3 μm和9.7 μm处。

从图7(c)~(e)可以看到:在2.5~9.2 μm和10.3~15.4 μm波段,热风烘干的BB0819孢子的吸收截面明显大于冷冻干燥的孢子,这可能是因为热风烘干孢子中含有更多的蛋白质,而蛋白质在相应波段有较强的光学吸收作用;在9.2~10.3 μm波段,冷冻干燥孢子的吸收截面更大,这可能是源于冷冻干燥孢子含有更多的多糖,多糖中的C—O和C—C键的伸缩振动提高了孢子在该波段的光学吸收性能。在散射截面方面,冷冻干燥孢子在2.5~15.4 μm波段的散射截面整体上大于热风烘干孢子。兼顾散射和吸收性能的影响后:在2.5~10.3 μm波段,冷冻干燥孢子的消光截面更大,单个孢子的消光性能更强;在10.3~15.4 μm波段,热风烘干孢子的消光截面更大,单个孢子的消光性能更强。

从图7(f)可以看到,当孢子在空间中均匀分布,粒子数浓度为300 cm<sup>-3</sup>,光程为4 m时,两种方法干燥后的BB0819孢子形成的生物气溶胶均表现出良好的光学衰减能力。在2.5~10.3 μm波段,两种生物气溶胶均可以将入射光的透过率衰减至20%以下,其中大部分低于15%。在10.3~15.4 μm波段内,冷冻干燥的孢子可以将透过率衰减到20%~35%,而热风烘干的

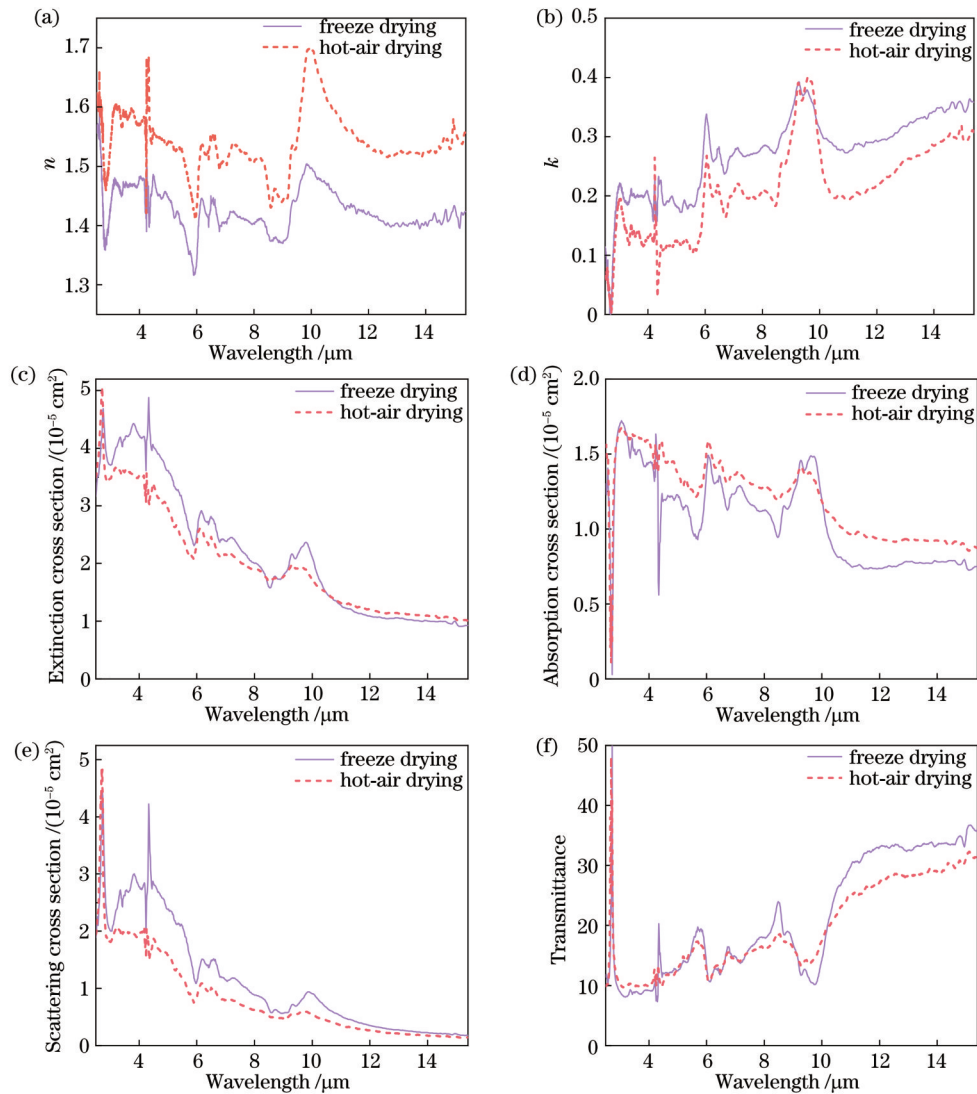


图7 复折射率计算结果和DDA方法、蒙特卡罗算法的仿真结果。(a)复折射率实部;(b)复折射率虚部;(c)消光截面;(d)吸收截面;(e)散射截面;(f)透过率

Fig. 7 Results of CRI and simulation results of DDA method and Monte Carlo algorithm. (a) Real part of CRI; (b) imaginary part of CRI; (c) extinction cross section; (d) absorption cross section; (e) scattering cross section; (f) transmittance

孢子可以将透过率衰减到30%以下。

总体而言,蒙特卡罗算法的仿真结果显示:在 $2.5\sim 4\ \mu\text{m}$ 和 $9.2\sim 10.3\ \mu\text{m}$ 波段,大量冷冻干燥孢子悬浮于空中所形成的生物气溶胶的光学衰减性能优于热风烘干孢子形成的生物气溶胶;在 $4\sim 9.2\ \mu\text{m}$ 波段,两种生物气溶胶的消光性能相似,而热风烘干孢子所形成生物气溶胶的消光性能略好;在 $10.3\sim 15.4\ \mu\text{m}$ 波段,热风烘干孢子所形成生物气溶胶的光学衰减性能明显优于冷冻干燥孢子所形成的生物气溶胶。

### 3.3 气溶胶室实验结果分析

为了验证仿真计算结果的准确性,本研究将两种方法干燥后的孢子喷洒在气溶胶室内,形成生物气溶胶,并利用生物气溶胶消光性能测试系统,测试了两种生物气溶胶在中红外(MIR)和远红外(FIR)波段的透过率[实验环境:温度为 $(26.3\pm 0.8)\ ^\circ\text{C}$ ,相对湿度为

$47.3\%\pm 0.5\%$ ]。在此实验中,分别对两种生物气溶胶在中红外和远红外波段的透过率进行3次测试。每次实验从喷洒材料开始,持续3 min。根据探测器记录的数值,计算了两种生物气溶胶在中红外和远红外波段的透过率,结果如图8所示。

从图8可以看到,同一波段内每种孢子形成的生物气溶胶在3次实验中的透过率测试结果相对集中,表明实验系统具有较强的可靠性且实验数据可复现。从实验结果可以看到,两种生物气溶胶在中红外波段均可将入射光透射率降至10%左右,在远红外波段可将入射光透射率降至25%~35%,且衰减效果可持续3 min。在中红外波段,冷冻干燥孢子所形成的生物气溶胶表现出更强的光学衰减性能,而在远红外波段,热风烘干孢子所形成的气溶胶光学衰减性能更为优越,这一规律与仿真结果一致。实验数据显示:在中红外

波段,选用冷冻干燥孢子所形成的生物气溶胶可在 3 min 内将平均透过率从 11.95% 降至 9.14%;在远红

外波段,选用热风烘干孢子所形成的生物气溶胶可在 3 min 内将平均透过率从 34.38% 降至 26.03%。

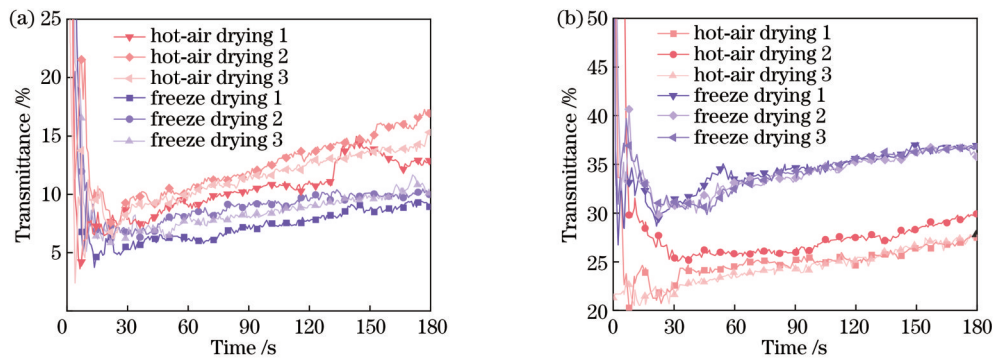


图 8 气溶胶室实验透过率的测试结果。(a)中红外波段;(b)远红外波段

Fig. 8 Test results of transmittance in the aerosol chamber. (a) MIR band; (b) FIR band

为了得到更为准确的数据结果,对每个波段中每种生物气溶胶的 3 次实验数据进行了平均处理,并将实验前 1、2、3 min 的平均透过率数据绘制成箱线图,以清晰地展示不同时间段内实验数据的分布情况。为了更好地比较实验结果和仿真模型的准确性,把气溶胶在相应波段的透过率仿真值进行平均并绘制成折线图,如图 9 所示。

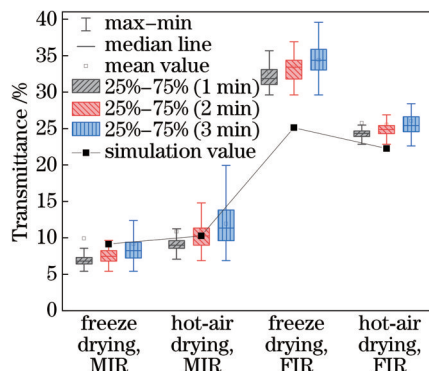


图 9 仿真数据和实验结果对比

Fig. 9 Comparison between simulated data and experimental results

从图 9 可以看到,仿真和实验数据都说明冷冻干燥孢子所形成的生物气溶胶在中红外波段的光学衰减性能更强,而在远红外波段的衰减性能更弱。尽管在变化规律方面实验结果与模拟结果一致,但在数值上存在一定差异,尤其是冷冻干燥孢子所形成的生物气溶胶在远红外波段的透过率实验结果与仿真结果差异较大。这可能是因为仿真中主要将孢子视为粒径一致的颗粒,并假设其在空间上均匀分布且具有一定的粒子数密度,而在实际实验测试中,生物孢子颗粒存在一定的粒径分布,并且孢子颗粒可能会出现凝聚及分布不均匀的情况,统一的粒子数密度并不能完整描述气溶胶中的粒子分布情况。

## 4 结 论

干燥是人工制备生物气溶胶过程中的必不可少的步骤之一,而且会影响人工制备生物气溶胶的消光性能。本文建立了结构细节更为丰富的生物孢子颗粒形态模型,仿真分析了冷冻干燥和热风烘干两种方法制备的 BB0819 孢子的光学参数差异,并通过气溶胶室实验验证了仿真数据的可靠性。结果显示:冷冻干燥孢子所形成的生物气溶胶具有含量更高的多糖和更稳定的蛋白质结构,因此在远红外波段有更好的消光性能;热风烘干孢子所形成的生物气溶胶含有更多的蛋白质,因此在中红外波段有更好的消光性能。在中红外波段,选用冷冻干燥孢子所形成的生物气溶胶可在 3 min 内将平均透过率从 11.95% 降至 9.14%;在远红外波段,选用热风烘干孢子所形成的生物气溶胶可在 3 min 内将平均透过率从 34.38% 降至 26.03%。研究结果阐明了干燥方法对人工制备生物气溶胶消光性能的影响,为通过制备过程提升生物气溶胶消光性能提供了有效参考。

## 参 考 文 献

- [1] Hu Y H, Zhao X Y, Gu Y L, et al. Significant broadband extinction abilities of bioaerosols[J]. Science China Materials, 2019, 62(7): 1033-1045.
- [2] Zhao X Y, Hu Y H, Gu Y L, et al. The effect of water content of microbial material on the extinction performance of infrared band[J]. Proceedings of SPIE, 2018, 10826: 1082610.
- [3] Wang X Y, Hu Y H, Gu Y L, et al. Effects of relative humidity on the broadband extinction performance of bioaerosol[J]. Optics Express, 2019, 27(17): 23801-23813.
- [4] Bai Y F, Wang W Q, Zhang Y Y, et al. Effects of different delignification and drying methods on fiber properties of moso bamboo[J]. Polymers, 2022, 14(24): 5464.
- [5] Kasunmala I G G, Navarathne S B, Wickramasinghe I. Effect of drying methods on antioxidant activity of *Syzygium caryophyllatum* (L.) fruit pulp[J]. International Journal of Fruit Science, 2021, 21(1): 634-644.
- [6] Ciurzyńska A, Janowicz M, Karwacka M, et al. The effect of hybrid drying methods on the quality of dried carrot[J]. Applied



- Sciences, 2022, 12(20): 10588.
- [7] Liaotrakoon W, Liaotrakoon V, Wongsangthama W. Impact of different drying methods on nutritional, colour change, solubility and microbial count of selected herbal plant powders [J]. International Journal of Food Studies, 2022(2): 275-286.
- [8] Şen L, Ocak İ, Nas S, et al. Effects of different drying treatments on fungal population and ochratoxin A occurrence in sultana type grapes[J]. Food Additives & Contaminants A, 2016, 33(9): 1444-1455.
- [9] Chen C L, Chang J S, Lee D J. Dewatering and drying methods for microalgae[J]. Drying Technology, 2015, 33(4): 443-454.
- [10] Abdallah R, Rizk I, Hassan A, et al. A comparative study between different preservation methods on the viability of some yeast cultures[J]. Arab Universities Journal of Agricultural Sciences, 2021, 29(2): 667-676.
- [11] Ribeiro M C S, Senesi G S, Cabral J S, et al. Evaluation of rice varieties using LIBS and FTIR techniques associated with PCA and machine learning algorithms[J]. Applied Optics, 2020, 59(32): 10043-10048.
- [12] El-Hussein A, Yousef I, Kasem M A. Exploiting FTIR microspectroscopy and chemometric analysis in the discrimination between Egyptian ancient bones: a case study[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2020, 37(11): A110-A120.
- [13] Li N, Wang Y, Xu K X. Fast discrimination of traditional Chinese medicine according to geographical origins with FTIR spectroscopy and advanced pattern recognition techniques[J]. Optics Express, 2006, 14(17): 7630-7635.
- [14] Sefara N L, Magtoto N P, Richardson H H. Structural characterization of  $\beta$ -lactoglobulin in solution using two-dimensional FT mid-infrared and FT near-infrared correlation spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy, 1997, 51(4): 536-540.
- [15] Gurbanov R, Ozek NS, Tunçer S, et al. Aspects of silver tolerance in bacteria: infrared spectral changes and epigenetic clues[J]. Journal of Biophotonics, 2018, 11(5): e201700252.
- [16] Gurbanov R, Tunçer S, Mingu S, et al. Methylation, sugar puckering and Z-form status of DNA from a heavy metal-acclimated freshwater *Gordonia* sp[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B, 2019, 198: 111580.
- [17] Karthikeyan S, Gurbanov R, Unal D. Pb intoxicated biomolecular changes in *Cladonia convoluta* studied using 2DCOS infrared spectroscopy coupled with chemometric analysis [J]. Vibrational Spectroscopy, 2022, 119: 103341.
- [18] Noda I, Ozaki Y. Two-dimensional correlation spectroscopy-applications in vibrational and optical spectroscopy[M]. England: John Wiley & Sons, 2004.
- [19] Noda I, Dowrey A, Marcott C, et al. Generalized two-dimensional correlation spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy, 2000, 54(7): 236-248.
- [20] Noda I. Determination of two-dimensional correlation spectra using the Hilbert transform[J]. Applied Spectroscopy, 2000, 54(7): 994-999.
- [21] Noda I. Generalized two-dimensional correlation method applicable to infrared, Raman, and other types of spectroscopy [J]. Applied Spectroscopy, 1993, 47(9): 1329-1336.
- [22] Noda I. Modified two-dimensional correlation spectra for streamlined determination of sequential order of intensity variations[J]. Journal of Molecular Structure, 2016, 1124: 197-206.
- [23] Park Y, Jin S L, Noda I, et al. Emerging developments in two-dimensional correlation spectroscopy (2D-COS) [J]. Journal of Molecular Structure, 2020, 1217: 128405.
- [24] Gu Y L, Hu Y H, Zhao X Y, et al. Determination of infrared complex refractive index of microbial materials[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2018, 217: 305-314.
- [25] Moradi I, Stegmann P, Johnson B, et al. Implementation of a discrete dipole approximation scattering database into community radiative transfer model[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2022, 127(24): e2022JD036957.
- [26] Yang Y, Ma N N, Duan J J, et al. Light scattering by pores in YAG transparent ceramics simulated by DDA model[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 104(1): 256-262.
- [27] Nees N, Pflug L, Mann B, et al. Multi-material design optimization of optical properties of particulate products by discrete dipole approximation and sequential global programming [J]. Structural and Multidisciplinary Optimization, 2022, 66(1): 1-25.
- [28] 赵佳佳, 顾芳, 张加宏, 等. 单颗粒气溶胶的吸湿增长模型及散射特性研究[J]. 光学学报, 2020, 40(5): 0501001.
- Zhao J J, Gu F, Zhang J H, et al. Hygroscopic growth model and scattering characteristics of single-particle aerosols[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(5): 0501001.
- [29] 顾芳, 张加宏, 陈云云, 等. 双颗粒凝聚气溶胶的吸湿增长模型及散射特性[J]. 光学学报, 2021, 41(3): 0301001.
- Gu F, Zhang J H, Chen Y Y, et al. Hygroscopic growth model and scattering characteristics of two-particle agglomerated aerosol[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(3): 0301001.
- [30] 贺锦涛, 王明军, 张佳琳. 团聚核壳蓝藻粒子的蓝绿激光散射和吸收特性研究[J]. 光学学报, 2021, 41(17): 1729001.
- He J T, Wang M J, Zhang J L. Blue-green laser scattering and absorption properties of agglomerated core-shell cyanobacteria particles[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(17): 1729001.
- [31] 范哲源, 王园园, 李卫军, 等. 不同数值模式模拟黑碳气溶胶光学特性的差异分析[J]. 光学学报, 2023, 43(6): 0601004.
- Fan Z Y, Wang Y Y, Li W J, et al. Difference analysis of optical characteristics of black carbon aerosol simulated by different numerical models[J]. Acta Optica Sinica, 2023, 43(6): 0601004.
- [32] 邵莉, 司江南, 邓晓旭. 非晶硅纳米圆柱团超表面的双峰近完美吸收效应[J]. 光学学报, 2021, 41(22): 2224001.
- Shao L, Si J N, Deng X X. Dual-peak near-perfect absorption of amorphous silicon nanocylinder cluster metasurface[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(22): 2224001.
- [33] Wang X Y, Hu Y H, Gu Y L, et al. Analysis of factors affecting the broadband extinction performance of bioaerosol[J]. Optik, 2020, 201: 163527.
- [34] Draine B T, Flatau P J. User guide for the discrete dipole approximation code DDSCAT 7.3[EB/OL]. (2013-05-26)[2023-03-02]. <https://arxiv.org/abs/1305.6497>.
- [35] Lattuada M, Wu H, Morbidelli M. Radial density distribution of fractal clusters[J]. Chemical Engineering Science, 2004, 59(21): 4401-4413.
- [36] Min M, Dominik C, Hovenier J W, et al. The 10  $\mu\text{m}$  amorphous silicate feature of fractal aggregates and compact particles with complex shapes[J]. Astronomy & Astrophysics, 2006, 445(3): 1005-1014.
- [37] Jacques S L. Modeling tissue optics using Monte Carlo modeling: a tutorial[J]. Proceedings of SPIE, 2008, 6854: 68540T.

# Effect of Drying Methods on Extinction Properties of Artificial Bioaerosols

Wang Xinyu<sup>1,2,3</sup>, Hu Yihua<sup>1,2,3\*</sup>, Yang Xing<sup>1,2,3\*\*</sup>, Gu Youlin<sup>1,2,3\*\*\*</sup>, He Haihao<sup>1,2,3</sup>, Ding Wanying<sup>1,2,3</sup>, Wang Peng<sup>4</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology, National University of Defense Technology, Hefei 230037, Anhui, China;

<sup>2</sup>Advanced Laser Technology Laboratory of Anhui Province, National University of Defense Technology, Hefei 230037, Anhui, China;

<sup>3</sup>Anhui Province Key Laboratory of Electronic Restriction, National University of Defense Technology, Hefei 230037, Anhui, China;

<sup>4</sup>Key Laboratory of Ion Beam Bioengineering, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230037, Anhui, China

## Abstract

**Objective** Bioaerosols are colloid systems formed by tiny biological particles floating in the atmosphere, such as bacteria, fungi, viruses, and pollen. Bioaerosol particles can scatter and absorb solar radiation, communication signals, and optical signals, and can also be suspended in the air and spread long distances with the wind. Therefore, they exert an effect on many fields such as climate change, optical communication, and optical remote sensing. They have also attracted widespread attention in research areas such as functional materials, environmental protection, and disease transmission and prevention. Bioaerosol particles have diverse morphologies and rich compositions and can absorb and scatter incident light in multiple wavelengths. Additionally, their artificial cultivation techniques are relatively mature, with low cultivation costs, simple operation, and short cultivation periods. As a result, the artificially prepared bioaerosols have great development potential in the research on optical functional materials. Drying is an essential step in the artificial preparation of bioaerosols, and it can affect the broadband extinction performance of artificially prepared bioaerosols. However, the influence of different drying methods on the extinction performance of bioaerosols has not been studied. Our paper aims to investigate the influence of different drying methods on the extinction performance of artificially prepared bioaerosols and provide references for improving the extinction performance of bioaerosols through preparation.

**Methods** BB0819 spores are one of the common entomopathogenic fungal spores and have been proven to have significant broadband extinction performance. Therefore, BB0819 spores are selected as the research object to investigate the effect of drying methods on the extinction performance of artificially prepared bioaerosols. In our study, two common microbial treatment methods, freeze drying and hot-air drying, are chosen to dry BB0819 spores. The preparation process consists of four main steps, including spore suspension preparation, solid culture medium cultivation, drying, and spore collection. To investigate the effect of the two drying methods on the broadband extinction performance of BB0819 bioaerosol, we build a model with detailed structural information on bio-particle morphology, and the Kramers-Kronig algorithm, discrete dipole approximation, and Monte Carlo simulation methods are adopted to calculate the extinction performance. Furthermore, Fourier transform infrared spectrum and two-dimensional correlation infrared spectrum are employed to analyze the internal composition and protein structure differences of bioaerosols after drying, explaining the changes in extinction performance. The reliability of the simulation results is confirmed through experimental validation in an aerosol chamber, where transmittance data is obtained for bioaerosols produced by different drying methods in the mid-infrared and far-infrared wavelengths.

**Results and Discussions** The drying process can disrupt the internal composition of spores. This leads to changes in the absorption functional groups, protein secondary structures, and various component contents, which in turn affects the optical absorption of spores. Compared with freeze drying, hot-air drying results in a higher protein absorbance in BB0819 spores, about 7.19%. The increased protein content can enhance the optical absorption ability of spores in the 6–8  $\mu\text{m}$  wavelength range. Although the protein absorbance in BB0819 spores is relatively higher after hot-air drying, the fitting results of protein secondary structure indicate that the protein absorbance of  $\alpha$ -helix structure in spores decreases by about 5%. The  $\alpha$ -helix is the main structure maintaining protein conformation, indicating that although the protein content is not reduced by hot-air drying, it has a significant influence on the stability of protein structure. Additionally, the rising temperature during hot-air drying leads to significant denaturation of polysaccharide substances (mainly peptide polysaccharide layer) and changes in the content of polysaccharide groups inside the material. Polysaccharides contain abundant C—O and C—C bonds, and the stretching and vibration of these chemical bonds have a strong absorption peak at

around  $10\ \mu\text{m}$ , which may affect the optical absorption performance of spores around  $10\ \mu\text{m}$ . As shown in Figs. 7(c)–(f), in the  $2.5\text{--}10.3\ \mu\text{m}$  wavelength range, freeze-dried spores have a larger extinction cross-section and stronger extinction performance for individual spores, while in the  $10.3\text{--}15.4\ \mu\text{m}$  wavelength range, hot-air dried spores have a larger extinction cross-section and stronger extinction performance for individual spores. Both BB0819 bioaerosols dried by the two drying methods show significant optical attenuation ability. In the  $2.5\text{--}10.3\ \mu\text{m}$  wavelength range, both bioaerosols can attenuate the transmittance of incident light to below 20%, with most of them below 15%. In the  $10.3\text{--}15.4\ \mu\text{m}$  wavelength range, freeze-dried spores can attenuate the transmittance to between 20% and 35%, while hot-air dried spores can attenuate the transmittance below 30%.

**Conclusions** Drying is an essential step in the artificial preparation of bioaerosols, and it affects the broadband extinction performance of artificially prepared bioaerosols. Research results show that bioaerosols after freeze drying have higher content of polysaccharides and more stable protein structures, which leads to better extinction performance in the far-infrared band. Bioaerosols obtained through hot-air drying contain more proteins for better extinction performance in the mid-infrared band. In the mid-infrared band, selecting bioaerosols obtained by freeze-dried spores can reduce the average transmittance from 11.95% to 9.14% within three minutes, while in the far-infrared band, adopting bioaerosols obtained by hot-air dried spores can reduce the average transmittance from 34.38% to 26.03% within three minutes. We clarify the effects of drying methods on the extinction properties of artificially prepared bioaerosols and provide references for improving their extinction properties through preparation.

**Key words** materials; bioaerosol; extinction properties; scattering; absorption; drying methods