



荧光硅量子点作为叶面光肥提高生菜对光能利用率的机理研究

潘晓琴, 李常健, 张浩然, 郑胤建, 董日月, 李唯, 宋世威, 杨暹, 刘应亮, 雷炳富

引用本文:

潘晓琴, 李常健, 张浩然, 等. 荧光硅量子点作为叶面光肥提高生菜对光能利用率的机理研究[J]. *发光学报*, 2020, 41(7): 863–872.

PAN Xiao-qin, LI Chang-jian, ZHANG Hao-ran, et al. Mechanism of Fluorescent Silicon Quantum Dot as Foliar Light Fertilizer to Improve Lettuce's Utilization of Light Energy[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(7): 863–872.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/fgxb20204107.0863>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧化锌量子点和碳量子点及其复合物的制备与发光性能的研究

Preparation and Optical Properties of Zinc Oxide, Carbon and Their Quantum Dot Mixture

发光学报. 2017, 38(10): 1287–1294 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173810.1287>

Sr₃Al₂O₆ : Tb³⁺, Yb³⁺ 荧光粉的近红外量子剪裁效应

Near-infrared Quantum Cutting of Sr₃Al₂O₆ : Tb³⁺, Yb³⁺ Phosphors

发光学报. 2017, 38(4): 423–429 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173804.0423>

一步水热法合成的石墨烯量子点及其在锰离子探测中的应用

One-step Hydrothermal Synthesis of Graphene Quantum Dots and The Application for Mn²⁺ Detection

发光学报. 2015, 36(4): 413–418 <https://doi.org/10.3788/fgxb20153604.0413>

氮掺杂高量子产率荧光碳点的制备及其体外生物成像研究

Preparation of N-doped Fluorescent Carbon Dots with High Quantum Yield for In-vitro Bioimaging

发光学报. 2017, 38(12): 1567–1574 <https://doi.org/10.3788/fgxb20173812.1567>

ZnS.Mn/SiO₂量子点的表面聚乙烯吡咯烷酮修饰及其应用于海水中铅离子检测

ZnS.Mn/SiO₂ Quantum Dots Modified with PVP as Fluorescent Sensor for Pb²⁺ Ions in Sea Water

发光学报. 2014(7): 858–865 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143507.0858>

文章编号: 1000-7032(2020)07-0863-10

荧光硅量子点作为叶面光肥提高生菜对 光能利用率的机理研究

潘晓琴^{1,2*}, 李常健¹, 张浩然^{1,3}, 郑胤建⁴, 董日月¹, 李 唯^{1,3}, 宋世威²,
杨 暹², 刘应亮^{1,3}, 雷炳富^{1,3*}

- (1. 华南农业大学材料与能源学院 生物基材料与能源教育部重点实验室/广东省光学农业工程技术研究中心, 广东 广州 510642;
2. 华南农业大学 园艺学院, 广东 广州 510642; 3. 岭南现代农业科学与技术广东省实验室, 广东 广州 510642;
4. 中国农业科学院 都市农业研究所, 四川 成都 610213)

摘要: 采用水热法制备了荧光硅量子点。通过透射电镜、红外光谱、X 射线光电子能谱、光致激发和发射光谱及荧光衰减曲线等手段对样品形貌及发光性能进行了研究。通过生菜种植实验,研究了荧光硅量子点作为叶面光肥提高生菜对光能利用效率的效应。实验结果表明,透射电镜测得所制备的荧光硅量子点尺寸均一,平均尺寸为 3.6 nm。傅里叶红外变换光谱及 X 射线光电子能谱表明该量子点表面具有丰富的含氧官能团,因而具有优异分散性。光致荧光光谱表明,该量子点的最佳激发和发射峰位分别为 385 nm 和 450 nm,且不具备激发波长依赖特性。荧光硅量子点与生菜的离体叶绿体复合后发现,荧光强度下降但激发态寿命基本不变,同时,复合物对 2,6-二氯酚靛酚的还原速率提高。以上结果表明,荧光硅量子点与叶绿体复合时产生了内滤效应,生菜的叶绿体吸收了硅量子点发射的蓝光用于光合作用,从而使生菜的干鲜重均得到了显著性提高。通过叶绿素荧光成像实验进一步验证了喷施荧光硅量子点叶面光肥时生菜的光合作用速率得到了提高。

关键词: 硅量子点; 叶面光肥; 内滤效应; 光能利用率

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/fgxb20204107.0863

Mechanism of Fluorescent Silicon Quantum Dot as Foliar Light Fertilizer to Improve Lettuce's Utilization of Light Energy

PAN Xiao-qin^{1,2*}, LI Chang-jian¹, ZHANG Hao-ran^{1,3}, ZHENG Yin-jian⁴,
DONG Ri-yue¹, LI Wei^{1,3}, SONG Shi-wei², YANG Xian², LIU Ying-liang^{1,3}, LEI Bing-fu^{1,3*}

- (1. Key Laboratory for Biobased Materials and Energy of Ministry of Education/Guangdong Provincial Engineering Technology Research Center for Optical Agriculture, College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;
2. College of Horticulture, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;
3. Guangdong Laboratory of Lingnan Modern Agriculture, Guangzhou 510642, China;
4. Institute of Urban Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Chengdu 610213, China)

* Corresponding Author, E-mail: tleibf@scau.edu.cn

Abstract: Fluorescent silicon quantum dots (SiQDs) were prepared by hydrothermal reaction method. The morphology and fluorescence properties of SiQDs were investigated by transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), photoluminescence (PL) excitation and emission spectra and excited-state decay

收稿日期: 2020-05-02; 修订日期: 2020-05-13

基金项目: 国家自然科学基金(21671070); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(Y2020XK02)资助

Supported by National Natural Science Foundation of China(21671070); Central Public-Interest Scientific Institution Basal Research Fund(Y2020XK02)

curve. By lettuce cultivation experiment, the effect of SiQDs as foliar light fertilizer to improve light energy utilization of lettuce was studied. TEM image showed that the average size of the SiQDs is 3.6 nm with the uniform size. These results of FTIR and XPS demonstrated abundant oxygen-containing functional groups on SiQDs surface, which contributed to its excellent water dispersibility. The PL spectrum of SiQDs demonstrated that the optimal emission of the SiQDs is 450 nm when excited at 385 nm, which is also independent of excitation wavelength. When combined with chloroplast (CLP) *in vitro*, the PL intensity of the SiQDs decreased, but the PL lifetime did not change significantly. Furthermore, reduction rate of 2,6-dichlorophenolindophenol (DCPIP) in this combined system was increased. All these results above reveal that inner-filtration effect happens in SiQDs/CLP combined system. CLP can absorb the blue light emitted from SiQDs for photosynthesis to increase the total yield of fresh and dry weight of lettuce significantly. The chlorophyll fluorescence imaging results further demonstrated the increased maximum photosynthetic rate

Key words: fluorescent silicon quantum dot; foliar light fertilizer; inner-filter effect; utilization of light energy

1 引 言

光合作用是将太阳能直接转化为三磷酸腺苷(ATP)和生物质等产物形式的化学能的生化过程。植物对光能的利用率高低,直接影响植株的形态构建及其生物积累量,如何综合运用纳米材料、微电子及园艺设施等手段提高植物对光能的利用效率,一直以来备受研究人员的关注,成为相关研究领域的热点和难点。提高植物光能利用率的方法大体上可分为两类:一类通过植物外部环境进行调节,如人工施加补光剂^[1]、使用高效LED灯^[2]、覆盖转光农膜^[3]等方法;另一类是通过植物本身的基因改造进行改善^[4-5]。后者虽意义重大但耗时长且风险高,前者研究成果转化效率更快,带来的即时经济效益更高。因此,近年来,基于覆盖转光农膜或喷施叶面光肥用于提高植物对光能利用效率的研究方兴未艾^[3,6-7]。

近年来,纳米材料及纳米技术用于植物组织成像、叶面肥、金属离子示踪、生物传感等方面的应用已有不少报道^[8-11]。非重金属荧光量子点是一类新型的光致发光纳米材料,具有物化稳定性好、毒性低、发光量子效率高、制备工艺简单等独特的优点,近年来受到人们的广泛关注,已经在生物医学、光电器件、传感器、催化和植物光合作用等领域显示出广泛的应用前景。尤其是,由于它们的毒性低、发光效率高、水溶性好等特性,在植物领域的应用成为一个新的热点问题,包括植物细胞成像、植物栽培、基因表达或作为增强光合作

用的介质等,受到了广泛的关注^[12-13]。在众多研究的荧光量子点中,荧光碳量子点(Carbon dots, CDs)是在植物应用方面研究的热门材料之一,已有的报道包括在绿豆芽上研究 CDs 在植物体内的转运^[14]、在生菜上研究 CDs 对光合作用的补光作用等^[15]。与碳量子点相比,硅量子点(Silicon quantum dots, SiQDs)的原料丰富,光谱吸收范围宽、低毒且生物相容性好,其光学性质较 CDs 而言相对稳定,多被用于制成生物探针^[16-17],但在植物种植上的应用则少见报道^[18-19],且 SiQDs 的转光功能对植物光合作用的影响方式也尚不清楚。

在光合作用过程中,叶绿体光合作用仅能利用可见光范围的光能,具有高选择性。紫外或近紫外光不仅难以被植物利用,甚至会造成植物的氧化损伤从而阻碍植物生长。当植物遭受紫外胁迫时,适当增加光谱中的蓝光含量可以降低植物对紫外光的敏感性,从而减缓胁迫作用^[20]。大部分 SiQDs 能够吸收紫外光并转化为红蓝光,具有改变光环境从而保护和提高植物的光能利用率的潜力。值得注意的是, SiQDs 中含有大量的 Si 元素,而 Si 元素在一些逆境胁迫下对植物生长同样起着改善的作用,如减轻小麦稻瘟病造成的光合能力降低^[21]、缓解干旱胁迫对光合作用的抑制等^[22]。因此,将 SiQDs 作为叶面肥施用,既能利用其光肥功能,又兼备 Si 元素本身对植物生长的积极作用。

基于上述考虑,本研究选取了一种高分散性、

纳米尺寸均一且光学性能稳定的高亮 SiQDs, 提取模式植物生菜的叶绿体, 从能量转移层面上解释了 SiQDs 提高叶绿体光能转化速率的内在机理, 并将 SiQDs 作为叶面光肥, 通过植物工厂内的生菜种植实验, 验证了其对生菜种植的增产效应。

2 实 验

2.1 样品制备

参考 Gong 等的方法制备 SiQDs^[23]。称取 11.6 g 柠檬酸钠加入到 240 mL 纯水中, 混合搅拌的同时持续通入氮气 20 min。加入 60 mL N-氨基- γ -氨丙基二甲氧基硅烷(DAMO), 继续通入氮气 40 min。将混合液倒入 500 mL 反应釜中, 200 °C 条件下反应 12 h。冷却至室温, 使用截留量为 1 000 u 的透析袋透析 24 h(平均 4 ~ 5 h 换一次水), 透析袋中液体即为目标样品液。旋蒸浓缩样品液后取 40 mL 进行冷冻干燥, 计算可得其浓度为 40.16 mg · mL⁻¹。

2.2 叶绿体的提取

参考 Pan 等的方法提取叶绿体(CLP)^[8]。先配置蔗糖磷酸缓冲液, 包含 0.4 mol/L 蔗糖、10 mmol/L 氯化钾、30 mmol/L 磷酸氢二钠和 20 mmol/L 磷酸二氢钾, 配置完毕后将缓冲液置于冰箱中预冷到 4 °C。使用研磨机将生菜叶片破碎, 在蔗糖磷酸缓冲液中提取叶绿体, 而后用 4 层纱布将提取液过滤至棕色样品瓶中, 得到叶绿体粗提液, 全程在黑暗环境下操作并使用冰浴尽量使叶绿体处于 4 °C 的条件下。将粗提液在 1 000 r · min⁻¹、4 °C 条件下离心 3 min, 弃底部沉淀取上层液体, 再在 3 000 r · min⁻¹、4 °C 条件下离心 3 min, 得底部沉淀叶绿体。将所得叶绿体再次分散于蔗糖磷酸缓冲液中, 得叶绿体悬浮液。取 0.1 mL 叶绿体悬浮液分散于 4.9 mL 无水乙醇中, 测其在 OD650 的吸光值, 计算可得其浓度为 398.21 mg · L⁻¹。

2.3 样品表征

使用透射电子显微镜(Transmission Electron Microscopy, TEM; 型号: JEOL-2010)及 Nano Measurer 对样品形貌及粒径大小进行表征测量。使用傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR; 型号: Nicolet 6700)和 X 射线电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS; 型号: Thermo Scientific Escalab 250Xi)对样品进行官能团鉴定。使用荧光光谱仪(型号: Hitachi

F-7000)测试样品的激发、发射荧光(Photoluminescence, PL)光谱。使用荧光光谱仪(型号: Edinburgh Instruments FLS 1000)表征样品的荧光寿命及绝对量子效率, 测试前将溶液稀释到在最佳激发波长处的吸收值小于 0.1 即可。使用紫外分光光度计(型号: Hitachi UV-2550)测试样品的紫外-可见吸收光谱。

2.4 希尔反应

希尔反应用于测量光合作用过程中光系统 II 的电子传递速率。使用 2,6-二氯酚靛酚(2,6-Dichloropheno-lindopheno, DCPIP)的还原速率来表示。分别配置 4 mL 浓度为 0, 10, 100, 200 mg · mL⁻¹ 的 SiQDs 蔗糖-磷酸缓冲液分散液, 再加入 4 mL 叶绿体悬浮液, 4 °C 共处理 1 h 后分别加入 2.0 mL 120 μ mol/L DCPIP。使用光强为 7.0 mW · cm⁻² 的氙灯照射 5 min, 每隔 1 min 记录一次溶液在 OD600 的吸光值。

2.5 生菜应用

生菜种植: 品种为“意大利耐抽薹生菜”, 一种散叶不结球类型生菜, 购于广东省农科院蔬菜研究所。种植地点为华南农业大学校内广东省光学农业工程技术研究中心的植物工厂。营养液配方为华南农业大学叶菜通用配方, 环境温度为 20 ~ 23 °C, 光源为通用白色 LED 灯, 光照 18 h 黑暗 6 h。光照的同时辅以波长为 365 nm 的紫外灯光照 4 h。

生菜处理: 幼苗长至 3 叶 1 心时, 将幼苗转移到水培架上定植 10 d。将样品液配制成浓度为 0, 5, 50, 100 mg · L⁻¹ 的 SiQDs 水分散液, 使用喷瓶将不同浓度的样品液均匀地喷施于生菜叶面上, 每组 3 个重复, 每隔 2 d 处理一次, 14 d 后采收, 测定相关指标。其中, 在生菜处理的第 11 d, 取生菜的第 4 片叶用于叶绿素荧光(IMAGE PAM)成像实验, 测试快速光饱和曲线, 成像实验前对生菜进行暗处理 20 min。

2.6 数据处理

采用 SPSS 15.0 软件进行数据统计分析, 经邓肯多重比较检验对试验数据进行差异显著性分析($P < 0.05$), 利用 Origin 8.0 对数据拟合、绘图。

3 结果与讨论

3.1 SiQDs 的形貌粒径

如图 1 所示, 所制备的 SiQDs 具有良好的分

散性,呈类球形,尺寸分布均匀。取 100 个纳米粒子测量其尺寸可知该样品的平均粒径为 3.6 nm (见图 1 插图)。SiQDs 的 TEM 图像说明,柠檬酸钠作为强还原剂,可以在高温高压条件下与 DAMO 反应,自组装形成纳米粒径小、尺寸分布均匀且高分散性高的 SiQDs。

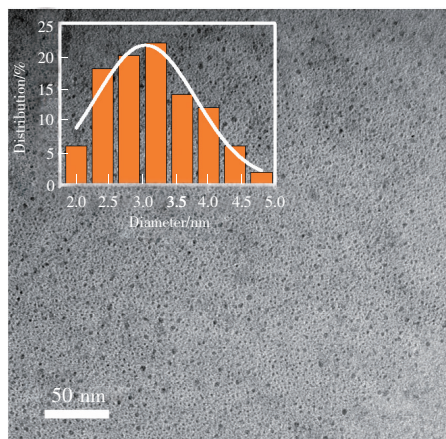


图 1 SiQDs 的 TEM 图像(插图为 SiQDs 尺寸分布图)

Fig. 1 TEM image of SiQDs(inset: size distribution)

3.2 FTIR 光谱

图 2 的 FTIR 光谱分别在 3 448, 1 650, 1 120, 902 cm^{-1} 处显示出 4 个吸收峰。在 3 448 cm^{-1} 处的宽吸收峰属于—OH 及 N—H 的伸缩振动吸收峰^[18]。在 1 650 cm^{-1} 处的尖峰属于 C=ONH 单位中 C=O 键的伸缩振动吸收峰^[24]。在 1 120 cm^{-1} 处的吸收峰是由 Si—O—Si 键的伸缩振动和弯曲振动引起的^[19],而在 902 cm^{-1} 的吸收峰则归因于 Si—N 伸缩振动^[18]。

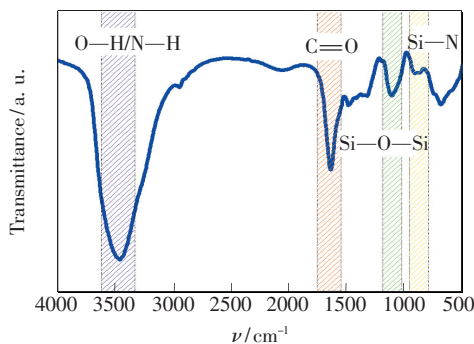


图 2 SiQDs 的 FTIR 光谱

Fig. 2 FTIR spectrum of SiQDs

3.3 PL 光谱

将 SiQDs 液稀释到一定浓度后测其荧光激发发射光谱。如图 3 所示,该材料在 380 nm 波长激发下荧光强度最大,最佳发射为 450 nm,属于蓝

色荧光。随着激发波长的延长, SiQDs 的荧光发射强度呈现先升高后下降的趋势,而最佳发射并没有出现红移或蓝移的现象,表明该材料不存在激发依赖效应^[15]。结合图 4(a)可知,该材料在最佳发射下出现的两个激发峰与其紫外-可见吸收光谱相对应,与大部分碳点的吸收光谱类似^[25]。此外,测得该材料的绝对量子效率为 64.2%,其荧光发射强度特性为实现良好的转光提供了保障。

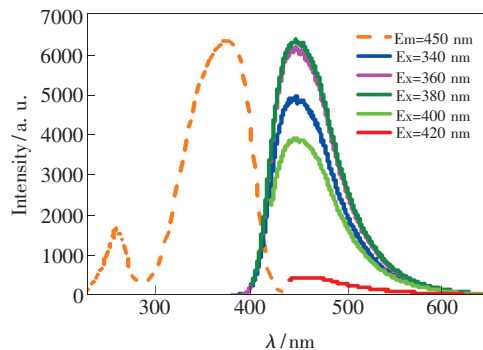


图 3 SiQDs 的激发和发射光谱

Fig. 3 PL excitation and emission spectra of SiQDs

3.4 XPS 能谱

如图 4(b)所示,合成的 SiQDs 表面由 Si、C、N 及 O 等元素组成。其中, O1s 在 530.3, 531.7, 532.4 eV 出现的 3 个峰分别归属于 Si—O 键及 C—OH/C—O—C 键(图 4(c))^[26-27]。图 4(d)中 C1s 被分成的 4 个峰则分别为 283.9 eV 的 C—Si 键、284.6 eV 的 C—C/C=O 键、285.4 eV 的 C—N 键和 286.2 eV 的 C—OH 键^[25]。图 4(e)的 Si2p 则被分成 3 个峰,分别为 101.6 eV 的 Si—N 键、102.2 eV 及 103.0 eV 处的 Si—O 键^[18,26]。图 4(f)中 N1s 能谱图也有 3 个峰,分别是 398.7 eV 的吡啶氮、399.7 eV 的吡咯氮和 400.8 eV 的 N—H 键^[28-29]。此外, SiQDs 的紫外-可见吸收光谱在 254 nm 及 358 nm 处也出现了两个吸收峰(图 4(f)), 分别归因为 C—N 键的 $n \sim \pi^*$ 跃迁及 C=O 键的 $n \sim \pi^*$ 跃迁^[30-31]。

3.5 SiQDs 对叶绿体的影响

植物光合作用发生在叶绿体细胞器上。叶绿体上的光合色素可以吸收红蓝光,而后通过光合作用将吸收的光能转化为化学能并储存在植物组织中^[32]。如图 5(a)所示,叶绿体光合作用的有效吸收范围为 400 ~ 720 nm 的可见光。本研究制备的 SiQDs 可以吸收紫外光然后发射蓝光,且材

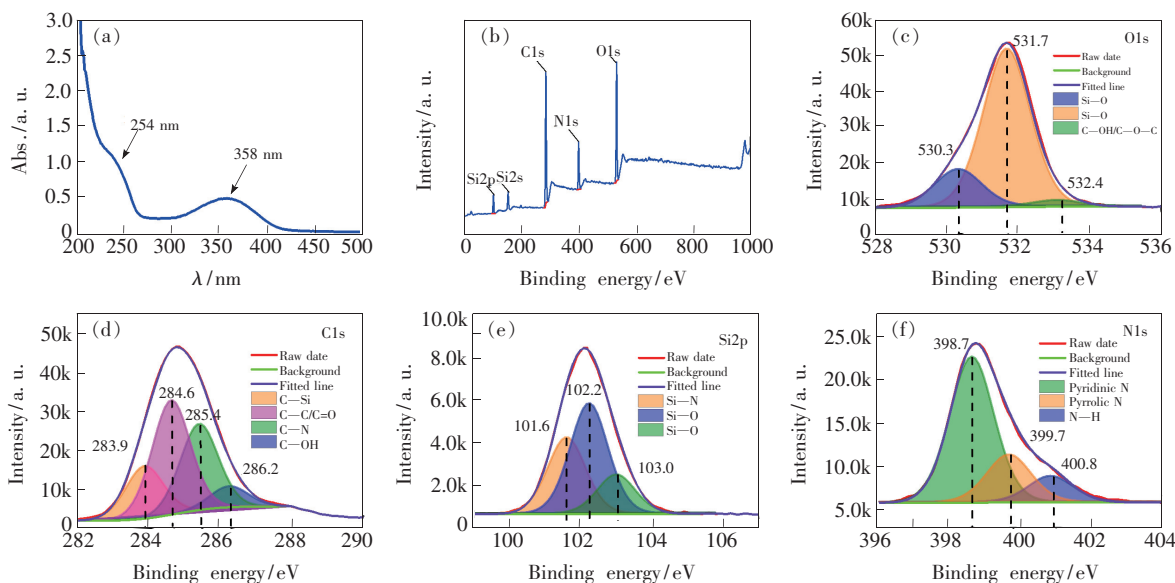


图 4 (a)紫外-可见吸收光谱;(b)~(f)SiQDs 的 XPS 图及 O1s、C1s、Si2p 和 N1s 的分峰拟合能谱图。

Fig. 4 (a)UV-visible absorption spectrum. (b)–(f)XPS and separation peaks of O1s, C1s, Si2p and N1s of SiQDs.

料所发的蓝光正好处于生菜叶绿体光合作用的有效吸收范围内(图 5(b)),说明 SiQDs 可以将生菜叶绿体光合作用无法有效利用的紫外光吸收转换为光合作用能有效利用的蓝光。向 SiQDs 水分散液中添加不同含量叶绿体悬浮液后,观察其荧光

光谱,可以发现,随着叶绿体溶液添加量的增多, SiQDs 的荧光发射强度下降,并分别在 450 nm 及 513 nm 附近出现 2 个发射峰(图 5(c)),且两个发射峰间的凹陷处正好对应了图 5(b)的空白处,说明 SiQDs 发射的蓝光被叶绿体有效吸收。680

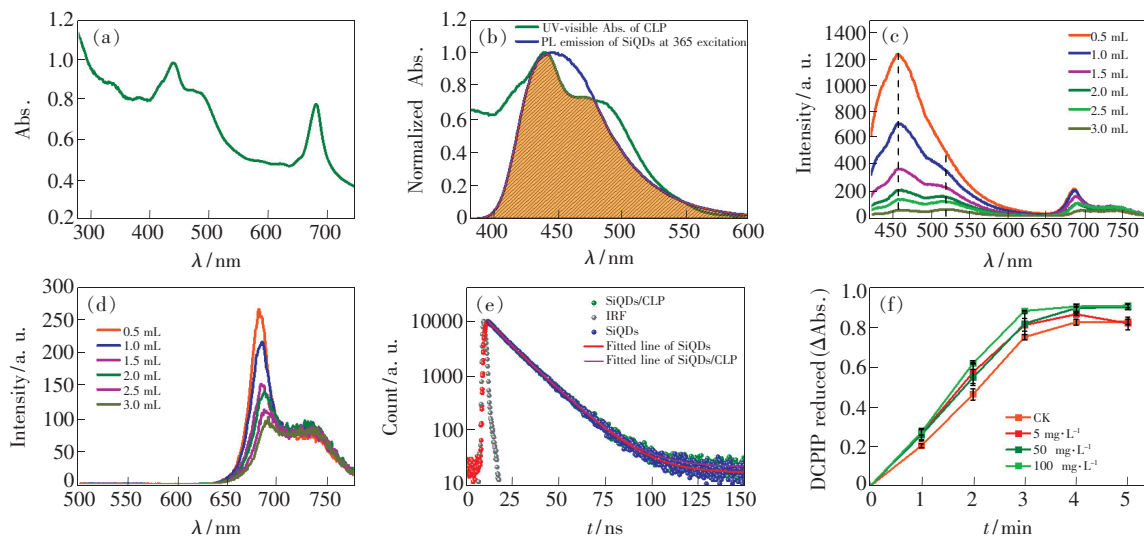


图 5 (a)叶绿体的紫外-可见吸收光谱图;(b)归一化的叶绿体可见光吸收光谱及 SiQDs 在 365 nm 激发下的荧光光谱;(c)添加不同体积叶绿体悬浮液后 SiQDs 在 400 nm 激发下的荧光光谱(总体积 4 mL, SiQDs 浓度 $500 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$);(d)不同浓度叶绿体在 400 nm 激发下的荧光光谱;(e)SiQDs 及 SiQDs/叶绿体在 450 nm 处监测的荧光寿命曲线;(f)不同浓度 SiQDs 对叶绿体还原 DCPIP 的影响(用 $\Delta\text{Abs.}$ 来表示 DCPIP 还原速率)。

Fig. 5 (a)UV-visible absorption spectrum of chloroplast. (b)Normalized spectrum of UV-Vis Abs of CLP and PL emission of SiQDs at 365 excitation. (c)PL emission spectra of SiQDs with variable volume of CLP at 400 nm excitation(total volume at 4 mL, SiQDs concentration at $500 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$). (d)PL spectra of variable concentration of CLP at 400 nm excitation. (e)Excited-state lifetime decay profiles of SiQDs and SiQDs/CLP monitored at 450 nm emission. (f)DCPIP reduction by CLP with variable concentration of SiQDs (expressed by $\Delta\text{Abs.}$).

nm 与 730 nm 处的两个荧光峰的降低是由体系浓度增大导致的叶绿体聚集产生的荧光猝灭(图 5(d))。图 5(e)展示的是 SiQDs 及含有 3 mL 体积的 SiQDs/叶绿体混合液的荧光寿命。拟合计算后可知,加入叶绿体前后 SiQDs 的荧光寿命分别为 13.48 ns 和 13.46 ns, SiQDs/叶绿体的荧光寿命没有明显缩短(表 1)。当荧光体浓度较大或与其他吸光物质共存时,荧光体或其他吸光物质对激发光或发射光的吸收导致荧光减弱但寿命却没有发生变化的现象,称为内滤效应。以上结果表明,叶绿体通过内滤效应吸收了 SiQDs 发射的蓝光。

表 1 SiQDs 与 SiQDs/CLP 荧光寿命的多指数拟合数据
Tab.1 Excited-state lifetime fitting data of SiQDs and SiQDs/CLP

样品	τ_1/ns	A_1	τ_2/ns	A_2	τ/ns	χ^2
SiQDs	14.27	7 612.27	7.38	1 915.71	13.48	0.999
SiQDs/CLP	14.35	7 316.28	8.01	2 123.42	13.46	0.999

计算公式: $\tau = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2) / (A_1\tau_1 + A_2\tau_2)$ 。

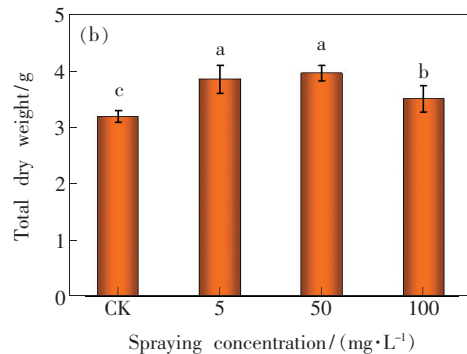
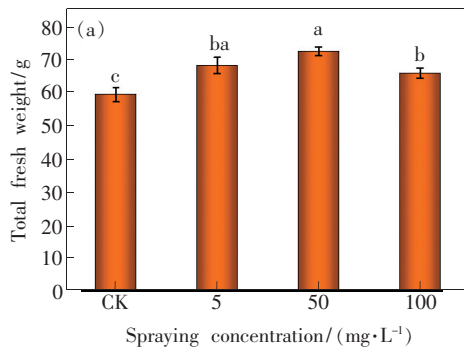


图 6 不同浓度 SiQDs 处理后生菜的生物量。(a)总鲜重;(b)总干重。

Fig. 6 Biomass of lettuces treated with different SiQDs concentration. (a) Total fresh weight. (b) Total dry weight.

3.7 SiQDs 对生菜光合作用的影响

为了弄清楚 SiQDs 对生菜生长的促进作用是否与光合作用有关,采用快速光饱和曲线进行了表征和计算。如图 7 所示,随着喷施浓度的提高,电子转移速率也得到了提高。这个趋势与图 5(f)一致,且 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的处理组与 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的处理组也没有显著性差异。两者相互印证,初步说明 SiQDs 对生菜生长的促进作用是与 SiQDs 转光作用提高光合电子传递速率有关的。对曲线拟合结果进行计算分析得到了表 2 的数据。由表 2 可知,较对照组而言, SiQDs 处理均提高了生菜的最大光合速率,且随着处理浓度的提高而增大,说明

为了验证叶绿素是否将吸收的蓝光用于光合作用,我们设计了实验,通过观察不同浓度 SiQDs 对叶绿体还原 DCPIP 的影响规律加以讨论。如图 5(f)所示,随着 SiQDs 浓度的提高,DCPIP 的被还原量增多,代表着光合电子传递链上的电子传递速率加快^[33]。因此可以认为,叶绿体吸收的蓝光促进了生菜的光合作用。

3.6 SiQDs 对生菜生长的影响

如图 6 所示,喷施不同浓度的 SiQDs 水分散液后,生菜的干重及鲜重较喷施清水的对照组而言均有显著性提高,其中以浓度为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的效果最佳。在鲜重方面,浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的处理组与浓度为 $50, 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的处理组没有显著性差异, $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的处理组与 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的处理组有显著性差异(图 6(a))。而在干重方面,尽管较对照组有了显著性的提高,但 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的处理组与 $5, 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 处理组相比却有显著性下降(图 6(b))。表明低浓度 SiQDs 水分散液喷施处理生菜可以提高生菜的干鲜重,而高浓度处理会抑制这种促进效果。

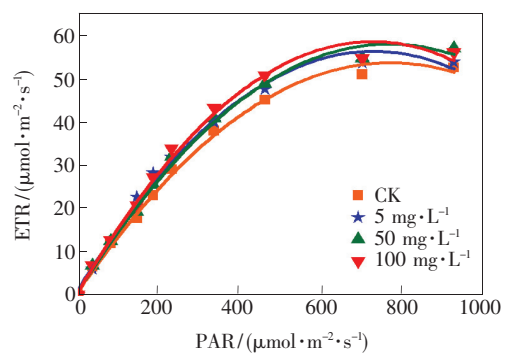


图 7 不同浓度 SiQDs 处理后生菜快速光饱和曲线
Fig. 7 Rapid light curves of lettuces treated with different SiQDs concentrations

表 2 不同浓度 SiQDs 处理后生菜的光合特性拟合结果

Tab.2 Fitting data of photosynthetic characteristics of lettuce treated with different SiQDs concentrations

处理组/(mg · L ⁻¹)	拟合方程	最大 P _n /(μmol · m ⁻² · s ⁻¹)	R ²
CK	$y = 0.93 + 0.14x - 8.93E-5x^2$	53.82	0.996
5	$y = 1.37 + 0.15x - 1.04E-4x^2$	56.45	0.992
50	$y = 0.96 + 0.15x - 9.72E-5x^2$	58.17	0.995
100	$y = 0.93 + 0.16x - 1.10E-4x^2$	58.71	0.992

适当浓度 SiQDs 作为叶面光肥施用,可以提高生菜的最大光合速率。

4 讨 论

荧光硅量子点的光学特性与材料的尺寸、表面官能团及分散性等有关。首先是尺寸对发光的影响。TEM 结果、PL 光谱的对称性和激发不依赖现象都表明,荧光硅量子点的纳米尺寸均一,光学性质稳定,是开展植物应用的有利条件之一。同时,材料的纳米粒径小于 5 nm,也有利于从叶面气孔吸收进入植物体内,从而更好地与叶绿体协同作用提高光能利用率^[8,14,25,34]。其次是表面的官能团对荧光强度的影响。本方法制备的 SiQDs 表面含有丰富的—NH 官能团,荧光强度高^[35],绝对量子效率高达 64.2%,表明该材料的发光效率高,能有效地将植物光合作用不能有效利用的紫外光转换为能被吸收后用于光合作用的蓝光。最后是材料的分散性。在本试验中,FT-IR、XPS 和紫外-可见吸收光谱测试 3 种方法结果

相互验证,表明该方法制备的 SiQDs 表面富含多种亲水性含氧官能团,对分散于水溶液中的材料起到保护壳的作用,是 SiQDs 具有优异的水分散性的主要原因^[26]。

SiQDs 具有转光功能。CDs 作为补光天线可以通过能量共振转移的方式,将能量传递给叶绿体从而提高叶绿体光合效率^[36]。但这种传递方式会受限于供体与受体间的距离,发生条件比较苛刻^[37]。在本实验中,如图 8 所示,SiQDs 与叶绿体间的能量传递方式为内滤效应,属于辐射能量传递,不受距离限制^[38]。将 SiQDs 作为叶面光肥应用于生菜种植时,既体现了 Si 元素本身对光合作用起到的促进作用^[39],又利用了硅点的转光功能,从而促进了生菜的光能利用效率。即便 SiQDs 没有进入叶片细胞内与叶绿体结合,也能将能量传递给叶绿体。

5 结 论

本文采用水热反应制备了性能优异的 SiQDs。其优异的分散性则要得益于表面丰富的含氧官能团。当该量子点与叶绿体共存时,会发生内滤效应,提高叶绿体的电子传递速率。通过生菜种植实验证实了适宜浓度的 SiQDs(50 mg · L⁻¹)作为叶面光肥能显著提高生菜的干鲜重含量及最大光合速率。因此,本研究认为,SiQDs 利用荧光硅量子点的转光功能及硅元素的独特作用,作为叶面光肥应用于生菜种植是可行且有效的,更具体的生物机理研究尚需要后续开展更为完善的植物应用试验进行验证。

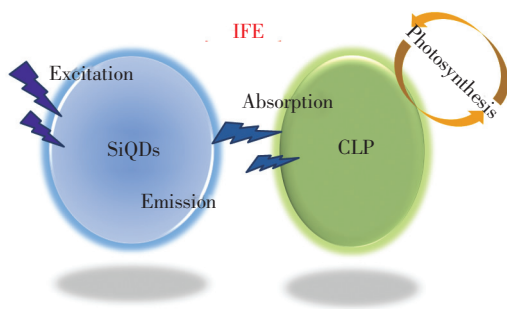


图 8 SiQDs 促进 CLP 光合作用示意图

Fig.8 Schematic diagram of SiQDs enhancing photosynthesis in CLP

参 考 文 献:

- [1] RUANGRAK E, KHUMMUENG W. Effects of artificial light sources on accumulation of phytochemical contents in hydroponic lettuce [J]. *J. Hortic. Sci. Biotechnol.*, 2019, 94(3):378-388.

- [2] CHEN W B,ZHANG X J,ZHOU J X,*et al.*. Glass-ceramics with thermally stable blue-red emission for high-power horticultural LED applications [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2020,8(12):3996-4002.
- [3] WU W B,ZHANG Z B,DONG R Y,*et al.*. Characterization and properties of a $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ -based light-conversion agricultural film [J]. *J. Rare Earth.*, 2020,38(5):539-545.
- [4] WOLF B M,BLANKENSHIP R E. Far-red light acclimation in diverse oxygenic photosynthetic organisms [J]. *Photosynth. Res.*, 2019,142(3):349-359.
- [5] TRIPATHI S,HOANG T N Q,HAN Y J,*et al.*. Regulation of photomorphogenic development by plant phytochromes [J]. *Int. J. Mol. Sci.*, 2019, 20(24):6165.
- [6] YU Y J,WANG Y T,LIU W J,*et al.*. Exploration of highly efficient light conversion agents for agricultural film based on the bay-substituted perylene diimides derivatives [J]. *Dyes Pigm.*, 2018,159:483-490.
- [7] AACHARYA R,CHHIPA H. 15-nanocarbon fertilizers:implications of carbon nanomaterials in sustainable agriculture production [M]. ABD-ELSALAM K A. *Carbon Nanomaterials for Agri-food and Environmental Applications*. Amsterdam: Elsevier, 2020:297-321.
- [8] PAN X Q,LI D N,FANG Y P,*et al.*. Enhanced photogenerated electron transfer in a semiartificial photosynthesis system based on highly dispersed titanium oxide nanoparticles [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020,11(5):1822-1827.
- [9] YAO B W,HUANG H,LIU Y,*et al.*. Carbon dots:a small conundrum [J]. *Trends Chem.*, 2019,1(2):235-246.
- [10] 姜杰,李士浩,严一楠,等. 氮掺杂高量子产率荧光碳点的制备及其体外生物成像研究 [J]. *发光学报*, 2017, 38(12):1567-1574.
- JIANG J,LI S H,YAN Y N,*et al.*. Preparation of N-doped fluorescent carbon dots with high quantum yield for *in-vitro* bioimaging [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2017,38(12):1567-1574. (in Chinese)
- [11] 武建露,闫桂琴. 基于氮掺杂碳量子点/DNA 自组装纳米探针检测鱼精蛋白 [J]. *发光学报*, 2018,39(6): 870-876.
- WU J L,YAN G Q. Detection of protamine based on nitrogen doped carbon quantum dot/DNA self-assembled nano probe [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2018,39(6):870-876. (in Chinese)
- [12] DONG R Y,LI Y J,LI W,*et al.*. Recent developments in luminescent nanoparticles for plant imaging and photosynthesis [J]. *J. Rare Earth.*, 2019,37(9):903-915.
- [13] LI D N,LI W,ZHANG H R,*et al.*. Far-red carbon dots as efficient light-harvesting agents for enhanced photosynthesis [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020,12(18):21009-21019.
- [14] LI W,ZHENG Y J,ZHANG H R,*et al.*. Phytotoxicity,uptake,and translocation of fluorescent carbon dots in mung bean plants [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016,8(31):19939-19945.
- [15] LI W,WU S S,ZHANG H R,*et al.*. Enhanced biological photosynthetic efficiency using light-harvesting engineering with dual-emissive carbon dots [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2017,28(44):1804004.
- [16] CHEN Y,SUN L N,LIAO F,*et al.*. Fluorescent-stable and water-soluble two-component-modified silicon quantum dots and their application for bioimaging [J]. *J. Lumin.*, 2019,215:116644.
- [17] GAO G,JIANG Y W,SUN W,*et al.*. Fluorescent quantum dots for microbial imaging [J]. *Chin. Chem. Lett.*, 2018, 29(10):1475-1485.
- [18] LI Y J,LI W,ZHANG H R,*et al.*. Biomimetic preparation of silicon quantum dots and their phytophysiology effect on cucumber seedlings [J]. *J. Mater. Chem. B*, 2019,7(7):1107-1115.
- [19] LI Y J,LI W,ZHANG H R,*et al.*. Amplified light harvesting for enhancing Italian lettuce photosynthesis using water soluble silicon quantum dots as artificial antennas [J]. *Nanoscale*, 2020,12(1):155-166.
- [20] HOFFMANN A M,NOGA G,HUNSCHE M. High blue light improves acclimation and photosynthetic recovery of pepper plants exposed to UV stress [J]. *Environ. Exp. Bot.*, 2015,109:254-263.
- [21] AUCIQUE-PÉREZ C E,DE MENEZES SILVA P E,MOREIRA W R,*et al.*. Photosynthesis impairments and excitation energy dissipation on wheat plants supplied with silicon and infected with *Pyricularia oryzae* [J]. *Plant Physiol. Biochem.*, 2017,121:196-205.
- [22] ZHANG Y,SHI Y,GONG H J,*et al.*. Beneficial effects of silicon on photosynthesis of tomato seedlings under water stress [J]. *J. Integr. Agric.*, 2018,17(10):2151-2159.

- [23] GONG T, LI Y J, LEI B F, *et al.*. Preparation and oxygen sensing properties of water-soluble silicon nanoparticles assembled SBA-15 [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2019, 111:1-6.
- [24] LI W, ZHANG H R, CHEN S, *et al.*. Preparation and properties of carbon dot-grafted $\text{CaAl}_2\text{O}_9:\text{Mn}^{4+}$ color-tunable hybrid phosphor [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2016, 4(3):427-434.
- [25] LEW T T S, WONG M H, KWAK S Y, *et al.*. Rational design principles for the transport and subcellular distribution of nanomaterials into plant protoplasts [J]. *Small*, 2018, 14(44):1802086.
- [26] SHARMA B, TANWAR S, SEN T. One pot green synthesis of Si quantum dots and catalytic Au nanoparticle-Si quantum dot nanocomposite [J]. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, 7(3):3309-3318.
- [27] HAN Y X, CHEN Y L, FENG J, *et al.*. One-pot synthesis of fluorescent silicon nanoparticles for sensitive and selective determination of 2,4,6-trinitrophenol in aqueous solution [J]. *Anal. Chem.*, 2017, 89(5):3001-3008.
- [28] MIAO X L, YUE X Y, JI Z Y, *et al.*. Nitrogen-doped carbon dots decorated on $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ photocatalyst with improved visible light photocatalytic activity and mechanism insight [J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2018, 227:459-469.
- [29] WEN Y M, JIA Q Y, NAN F C, *et al.*. Pheophytin derived near-infrared-light responsive carbon dot assembly as a new phototheranotic agent for bioimaging and photodynamic therapy [J]. *Chem. —An Asian J.*, 2019, 14(12):2162-2168.
- [30] 王诗琪, 涂雨菲, 刘之晓, 等. 微波法制备掺氮碳点及其用作探针检测铁离子 [J]. *发光学报*, 2019, 40(6):751-757.
- WANG S Q, TU Y F, LIU Z X, *et al.*. Microwave synthesis of nitrogen-doped carbon dots and its application in detection of ferric ions [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2019, 40(6):751-757. (in Chinese)
- [31] LIANG H Q, TAI X M, DU Z P, *et al.*. Enhanced photocatalytic activity of ZnO sensitized by carbon quantum dots and application in phenol wastewater [J]. *Opt. Mater.*, 2020, 100:109674.
- [32] HOPE A B. Electron transfers amongst cytochrome *f*, plastocyanin and photosystem I: kinetics and mechanisms [J]. *Biochim. Biophys. Acta (BBA)—Bioenerg.*, 2000, 1456(1):5-26.
- [33] KOPNOV F, COHEN-OFRI I, NOY D. Electron transport between photosystem II and photosystem I encapsulated in sol-gel glasses [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50(51):12347-12350.
- [34] LARUE C, CASTILLO-MICHEL H, STEIN R J, *et al.*. Innovative combination of spectroscopic techniques to reveal nanoparticle fate in a crop plant [J]. *Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc.*, 2016, 119:17-24.
- [35] DU L Q, LI Z P, YAO J L, *et al.*. Enzyme free glucose sensing by amino-functionalized silicon quantum dot [J]. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2019, 216:303-309.
- [36] CHANDRA S, PRADHAN S, MITRA S, *et al.*. High throughput electron transfer from carbon dots to chloroplast: a rationale of enhanced photosynthesis [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(7):3647-3655.
- [37] WANG J G, WANG J C, MU X J. Physical mechanism of concentration-dependent fluorescence resonance energy transfer [J]. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2020, 231:118143.
- [38] ZHANG Y H, NIE Y F, ZHU R F, *et al.*. Nitrogen doped carbon dots for turn-off fluorescent detection of alkaline phosphatase activity based on inner filter effect [J]. *Talanta*, 2019, 204:74-81.
- [39] LAVINSKY A O, DETMANN K C, REIS J V, *et al.*. Silicon improves rice grain yield and photosynthesis specifically when supplied during the reproductive growth stage [J]. *J. Plant Physiol.*, 2016, 206:125-132.



潘晓琴(1996-),女,广东潮州人,硕士,2020年于华南农业大学获得硕士学位,主要从事半导体材料对蔬菜光合作用的影响的研究。
E-mail: 3215263951@qq.com



雷炳富(1977-),男,广东茂名人,博士,教授,博士研究生导师,2007年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,主要从事光-光/电-光转换功能材料及其在设施农业领域的工程化应用、农业环境中重金属离子污染物检测及氧气等的光学传感材料合成与性能的研究。
E-mail: tleibf@scau.edu.cn

青年编委介绍:

雷炳富,《发光学报》第一届青年编委,博士,教授/博士生导师,广东省“珠江学者”特聘教授。2007 年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位,先后就职于暨南大学、华南农业大学。2007—2009 年获 JSPS 资助,在大阪大学从事博士后研究。2008—2009 年在美国 Georgia Southern University 开展访问学者研究。调入华南农业大学工作以来,坚持以应用为导向的研究理念,在多年从事发光材料研究基础上,利用华南农业大学的涉农学科优势和跨学科紧密合作的团队,围绕现代生态光学农业研究领域,在以下两个方向开展系列研究工作:(1) 设施农用光转换材料、人工植物光源用发光材料及农业工程化应用。开展新型农用稀土发光材料的探索、性能调控以及作物在光作用下的生物效应研究与工程应用特性研究,努力实现发展一类新兴的“光学农业”产业。(2) 农业环境中重金属离子污染物检测及氧气等的光学传感材料合成与性能研究。主要在多孔硅基、铝基骨架中组装荧光碳点、稀土有机配合物和过渡金属配合物等发光探针,进行有机/无机杂化功能材料的分子设计、组装以及材料合成,构建一系列气体或金属离子传感和检测材料,实现对农业生产各环节中多种检测物的快速有效检测。在本领域以第一作者和/或通讯作者发表 SCI 论文 180 多篇,被国内外同行引用 3 500 余次,H 指数 32,申请及授权发明专利 30 多件。代表性的研究成果发表在 *Adv. Mater.*, *Adv. Funct. Mater.*, *Angew. Chem. Int. Ed*, *Small* 和 *J. Mater. Chem. C* 等系列国际期刊上。先后获得 2019 年“中国商业联合会科技进步奖一等奖”、“广东省科学技术奖二等奖”等奖励。作为课题负责人主持及完成 10 多项科研项目,包括国家自然科学基金面上项目 3 项、青年项目 1 项,广东省自然科学基金团队项目 1 项。