

文章编号: 1000-7032(2021)08-1172-10

## 荧光碳点调控植物光合作用研究进展

李亚东, 许晓凯, 李 唯, 胡超凡, 庄健乐, 张学杰, 雷炳富\*, 刘应亮\*

(1. 华南农业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510642;  
2. 岭南现代农业科学与技术广东省实验室, 广东 广州 510642)

**摘要:** 碳点(CDs)作为一种碳基纳米材料,因其粒径小、水溶性好、生物相容性高、无毒性、制备简便、原料来源广等优势,吸引了众多研究人员的关注,已在医学成像技术、环境监测、化学分析、催化剂制备、能源开发等诸多领域表现出较好的应用前景。近些年,CDs开始被应用于农业领域,尤其对植物光合作用具有优异的调控作用。一方面,CDs具有良好的光学性能,可以向叶绿体传递能量或转换光能,提高光合电子的传递速率,进而加快光合作用中光能向活跃的化学能的转化。另一方面,CDs还可以促进植物叶绿素的合成、上调光合作用相关酶的活性,提高植物对光能的捕获能力以及对CO<sub>2</sub>的固定速率。鉴于CDs在农业生产中的应用前景,本文从CDs的性质和植物的生理过程出发,系统地综述了CDs在调控植物光合作用中的研究进展,并对目前限制CDs应用的问题进行了总结,为其未来的发展提供了参考。

**关键词:** 碳点; 植物; 光合作用; 农业

中图分类号: O482.31 文献标识码: A DOI: 10.37188/CJL.20210019

## Progress of Carbon Dots Regulating Plant Photosynthesis

LI Ya-dong, XU Xiao-kai, LI Wei, HU Chao-fan, ZHUANG Jian-le,  
ZHANG Xue-jie, LEI Bing-fu\*, LIU Ying-liang\*

(1. College of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;  
2. Guangdong Laboratory of Lingnan Modern Agriculture, Guangzhou 510642, China)

\* Corresponding Authors, E-mail: tleibf@scau.edu.cn; lliuyi@scau.edu.cn

**Abstract:** Carbon dots (CDs), a kind of carbon nanomaterials, have various superiorities, such as small size, good water solubility, high biocompatibility, non-toxicity, simple preparation, and wide raw material sources, thereby attracting more and more attentions from researchers in medical imaging technology, environmental monitoring, chemical analysis, catalyst preparation, energy development. In recent years, CDs have begun to be applied in the field of agriculture, especially in regulating the plant photosynthesis. On the one hand, CDs, due to their good optical properties, can transfer energy or convert light to chloroplasts to improve the electron transport rate, thus accelerating the transformation of light energy to active chemical energy in photosynthesis. On the other hand, CDs can also promote the synthesis of chlorophyll and the activity of photosynthesis-related enzymes, thereby improving the ability of plants to capture light energy and CO<sub>2</sub> assimilation. In view of the application prospect of CDs in agriculture, this paper systematically reviewed the research progress of CDs in regulating plant photosynthesis based on the property of CDs and the physiological process of plants. Subsequently, the current problems restricting the application of CDs were summarized. This paper provides reference for the future development of CDs in agriculture.

收稿日期: 2021-01-07; 修订日期: 2021-01-23

基金项目: 国家自然科学基金(21571067, 21671070)资助项目

Supported by National Natural Science Foundation of China(21571067, 21671070)

**Key words:** carbon dots; plant; photosynthesis; agriculture

# 1 引 言

农业生产是有人类文明出现以来最重要的人类活动, 不仅为人类提供源源不断的食物, 同时还为许多工业生产提供了丰富的原材料。通过不断的技术革新, 世界粮食产量逐年增长, 相比于 20 年前, 世界范围内营养不良的人口数量已经减少了一半 (<http://www.fao.org/faostat/zh/#data>)。但是, 仍然有将近 10 亿人的温饱问题无法解决<sup>[1]</sup>。为了提高粮食产量, 农业生产过程中会使用大量的农药和化肥, 用于保证农作物对营养的需求及抵抗有害生物的入侵和不良气候环境的胁迫。长期大量地使用这些化学制品, 虽然为保证粮食产量做出了巨大的贡献, 但也增加了农业生产的成本, 牺牲了环境生态安全和耕地质量, 造成了严重的空气、水和土壤污染, 破坏了土壤的结构和生物多样性<sup>[2-4]</sup>。大量研究已经证明, 目前农业生产对环境的影响正在逐年升高, 而产出-投入比和农业生产的弹性正在逐年降低<sup>[5]</sup>。为了农业生产的绿色可持续发展, 亟待解决的问题就是减少农药和化肥等化学制品的使用。

据报道, 植物的生物量有超过 90% 产自于光合作用<sup>[6]</sup>。植物的叶片细胞中含有大量可以进行光合作用的叶绿体, 叶绿体内分布有类囊体。类囊体通常是几十个垛叠在一起, 其膜上有

光合色素和电子传递系统<sup>[7]</sup>。当植物叶片受到光照时, 类囊体膜上的反应中心色素分子受光激发而发生电荷分离, 将光能转化为电能, 产生的高能电子推动类囊体膜上光系统 I 和光系统 II 的电子传递, 造成水分子的裂解放氧和还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸 (NADPH) 的生成。同时在水裂解和电子传递的过程中形成了跨膜的质子动力势, 进而推动光合磷酸化生成三磷酸腺苷 (ATP)。活跃的 NADPH 和 ATP 可以为暗反应中 CO<sub>2</sub> 的固定提供能量。最终, 叶绿体吸收的光能通过电能的形势转化为活跃的的化学能, 用于 CO<sub>2</sub> 的固定, 生成生物质<sup>[7]</sup>。因此, 理论上可以通过调控植物光合作用速率提高作物产量<sup>[6,8]</sup>。

纳米材料的快速发展为许多社会问题提供了更好的解决方案, 包括农业和环境领域<sup>[9-11]</sup>。根据光合作用的原理, 利用荧光材料调节光合作用中的光捕获、电子传递和能量转化被认为是一种理想的提高植物光合效率的方法, 例如有机荧光分子<sup>[12-13]</sup> 和无机金属荧光量子点<sup>[14]</sup> 等。但是有机荧光分子的荧光发射不稳定, 易猝灭<sup>[15-16]</sup>, 限制了其实际应用。相比于有机分子, 无机金属荧光量子点具有较宽的光谱范围、高效的激发能量转化和相对稳定的荧光发射, 但是荧光量子点中往往含有重金属离子成分, 对生物体的毒性较高<sup>[17-18]</sup>。

碳点 (CDs) 是一种荧光碳纳米材料, 粒径 < 10

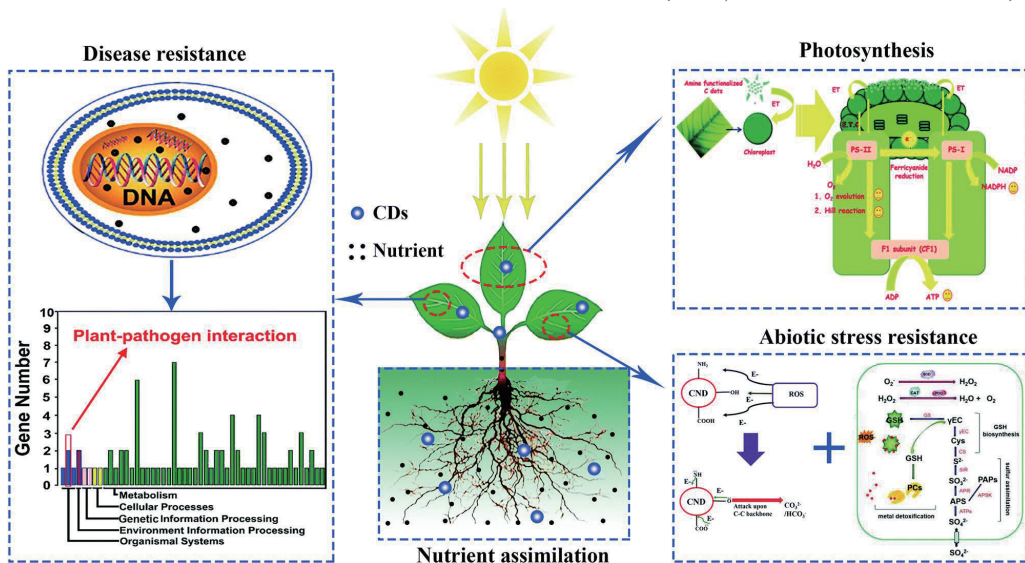


图 1 CDs 在调控植物不同生理过程中的作用<sup>[20]</sup>

Fig. 1 Effect of CDs in the regulation of different physiological processes in plants<sup>[20]</sup>

nm,具有优异的光学性能、良好的水溶性、低毒性、环境友好性、生物相容性、原料来源广、制备成本低等诸多优点<sup>[19]</sup>。目前,众多研究报道表明 CDs 在促进植物生长、提高植物抗逆性和光合作用等方面具有巨大应用潜力(图 1)<sup>[20]</sup>。CDs 优异的光致发光特性使之既是电子供体,也是电子受体,成为一种良好的能量传递中间体<sup>[21]</sup>。在植物光合作用中,研究人员发现 CDs 的荧光发射光谱与叶绿体的光吸收谱重合时,CDs 的激发能可以被叶绿体捕获,进而加快类囊体膜上的光合电子传递速率,促进植物的光合作用和生长速率<sup>[22-24]</sup>。同时,CDs 还对光合作用中叶绿素的合成和 CO<sub>2</sub> 的固定发挥积极的促进作用<sup>[23,25-26]</sup>。本文将从 CDs 的合成原料、光学性质以及作用机理出发,系统地综述 CDs 调控植物光合作用的研究进展,并对目前亟需解决的问题及未来的发展趋势进行展望。

## 2 不同来源 CDs 对光合作用的影响

CDs 的制备原料来源十分广泛,包括生物质和碳材料等大块物质的剥离 (Top-down) 和小分子有机试剂的聚合-碳化 (Bottom-up) 两种制备路径<sup>[19]</sup>。研究发现,两种方式制备的 CDs 均可以对植物光合作用产生积极的调控作用。

Chandra 等利用抗坏血酸和 2,2'-(乙烯二氧)双(乙胺)为原料,通过微波法制备了一种生物相容的胺功能化的荧光 CDs,分离产量达到了克级。该 CDs 表面富含氨基(-NH<sub>2</sub>)、羟基(-OH)和部分残留的-COO<sup>-</sup>,使其可以通过静电作用或共价键结合的方式与叶绿体膜(表面呈电负性)发生强结合。该 CDs 的荧光发射为蓝色(400~550 nm),与叶绿体在蓝光区域的光吸收谱重合。因此,叶绿体可以捕获 CDs 被激发的光子,并以电子的形式传递到光合系统,进而加快光合电子传递速率,提高光合效率<sup>[22]</sup>。Budak 等利用柠檬酸、尿素和硼酸,通过微波法制备了富含硼和氮的石墨量子点,可使光合色素在 670 nm 处的荧光增强 20%,说明该石墨量子点可作为人工光合生物天线系统的重要组成部分<sup>[27]</sup>。

Li 等利用电化学刻蚀法剥离石墨棒制备了一种 CDs,对水稻植株进行叶面喷施后,发现其可以提高水稻光合作用中 CO<sub>2</sub> 固定所需关键酶 1,5-二磷酸核酮糖羧化酶/加氧酶 (RuBisCO 酶) 的

活性,加快碳水化合物的合成,最终使水稻幼苗的生物量提高了 14.8%<sup>[28]</sup>。随后该研究团队又将该 CDs 加入 MS 培养基中培养 8 种双子叶植物,结果表明其生物量均增加 20% 以上<sup>[26]</sup>。在本课题组的研究中,利用一种中药材生物质黄柏制备了一种具有红、蓝光双荧光发射的 CDs,其荧光发射光谱与植物光合作用所吸收利用的光谱相吻合。利用该 CDs 处理叶绿体后,其光合效率提高了 2.8 倍。根施处理罗马生菜后,其叶片的光合电子速率提高了 25%<sup>[23]</sup>。

两种路径制备的 CDs 均可以提高植物光合作用效率,说明 CDs 的制备原料和方法对其调控植物光合作用并不发挥决定作用。

## 3 CDs 的光学性质对光合作用的影响

随着对 CDs 研究的逐步深入,其发光机理开始被人们逐渐熟知,目前主要有三种解释:(1)共轭  $\pi$ -键的能带跃迁。对于具有较大共轭  $\pi$  键和表面官能团较少的 CDs 来说,其荧光发射主要来源于其内核的 sp<sup>2</sup> 结构共轭  $\pi$  电子的量子限域效应,并且 CDs 内核尺寸越大,其荧光发射峰位置越红移<sup>[29]</sup>。(2)表面缺陷态。当 CDs 表面含有 sp<sup>2</sup> 和 sp<sup>3</sup> 杂化碳衍生的基团,或环氧基、羟基和羧基等含氧基团时,这些基团会引入缺陷,在带隙中形成新的能级。这些新的能级会捕获光生电子,进而激子在缺陷位点复合而发出荧光<sup>[30-31]</sup>。(3)荧光分子或荧光团。在利用一些小分子制备 CDs 时,随着碳化温度升高和时间延长,其表面会形成某些荧光分子或荧光团,从而使 CDs 发射荧光<sup>[32]</sup>。一般这种 CDs 的荧光量子效率(QY)较前两种更高。

植物光合作用的最初动力来源于光照,两个强吸收区分别为 640~660 nm 的红光区和 430~450 nm 的蓝光区。被光激发后,反应中心色素分子发生电荷分离,将光能转化为电能,推动类囊体膜上的光合电子传递,进而引起水分子的裂解产氧及 NADPH 和 ATP 的生成,为 CO<sub>2</sub> 固定提供能量。因此,相较于 CDs 的制备原料和方法,其光学性质在调控植物光合作用中应发挥更重要的作用。

### 3.1 CDs 的发光中心

目前报道的 CDs 的荧光发射几乎覆盖了整

个可见光区, 并且其荧光发射具有高度可调节性。虽然对光合作用有效的可见光波长为 400 ~ 700 nm, 但是叶绿素对光波吸收最强的区为蓝光区 (430 ~ 450 nm) 和红光区 (640 ~ 660 nm)。在理论上, 如果 CDs 荧光发射光谱与植物光合作用的吸收光谱相吻合, CDs 的激发能便可被叶绿体重吸收用于光合作用, 从而提高光合效率。

蓝色荧光发射的 CDs 是最常见的, 在最早的研究中, Chandra 等就利用蓝色荧光发射的 CDs 研究其对植物光合作用的调控<sup>[22]</sup>。他们发现 CDs 的荧光发射光谱与光合作用吸收利用的蓝光区光谱几乎完全重合, 将该 CDs 与离体叶绿体复合后, 二者之间会发生能量共振转移, CDs 被激发的光子可以被叶绿体捕获吸收用于光合作用, 使光系统 I (PS-I) 和光系统 II (PS-II) 的光合电子传递速率分别提高 26% 和 74.3%。最终增加了叶绿体的产氧量、NADPH (提高了 191.52 mmol/mg 叶绿体) 和 ATP (~8.7 倍) 的生成。

蓝光的能量较高, 可将叶绿素分子激发到第二单线态, 而能量较弱的红光可将叶绿素分子激发到第一单线态。虽然处于第二单线态的叶绿素分子具有更高的能量, 但是超过的部分不能被转移到光合反应中心, 而是以热的形式耗散掉<sup>[33]</sup>。因此, 光合作用对红光能量的利用率要高于对蓝光的。虽然利用红色荧光 CDs 调控植物光合作用的研究尚未见报道, 但是本课题组在前期的研究中制备了一种具有红色和蓝色双发射的荧光 CDs, 其发射光谱与光合作用的吸收光谱重合。将该 CDs 与叶绿体复合后, 叶绿体 PS-I 和 PS-II 的光合电子传递速率被显著加快 (促进效果优于仅具有蓝光发射的 CDs), 使 ATP 的生成量提高了 2.8 倍。用于根施培养罗马生菜后, 其叶片中的光合电子传递速率提高了 25%, 并增加了植株的生物量<sup>[23]</sup>。该 CDs 对叶绿体 ATP 产量的提高低于前文提到的蓝色荧光发射 CDs (~8.7 倍), 应该是二者的 QY 不同或不同批次试验条件不同导致的。不同荧光发射的 CDs 对光合作用的影响需要进一步在同一批次的试验中加以验证, 以规避其他因素对结果的影响。

虽然远红光 (>685 nm) 不能被光合作用吸收利用, 还会使光合量子产率急剧下降, 但是当远红光和红光 (650 nm) 同时照射时, 其量子产率会显著升高, 并且超过二者单独照射时量子产

率之和, 该现象被称为爱默生效应 (Emerson effect)<sup>[33]</sup>。在本课题组的研究中, 利用还原性谷胱甘肽的甲酰胺溶液通过微波法制备了一种具有紫外吸收、远红外发射的荧光 CDs, 其发射峰位于 625 ~ 800 nm (中心峰位为 683 nm)。在离体叶绿体和生菜中, 通过对紫外辐射的转换, 该 CDs 加快了光合电子传递速率和光合效率, 其促进效果优于仅有蓝光或红光发射的 CDs。最终, 使生菜的鲜重和干重分别提高了 51.14% 和 24.60%。由于该 CDs 的荧光发射峰较宽 (625 ~ 800 nm), 覆盖了红光和远红光, 因此作者将该 CDs 对光合作用的促进效果归因于爱默生效应<sup>[34]</sup>。

### 3.2 CDs 的量子效率 (QY)

光照是光合作用所需能量的最初来源。光照强度是影响光合作用的一个重要因素。在光合作用中存在两个光照强度节点: 光补偿点 (Light compensation point) 和光饱和点 (Light saturation point)。当叶片的光合生产速率与呼吸消耗速率相等时, 即净光合速率为零时的光照强度称为光补偿点。当光合速率达到最大值时的光照强度称为光饱和点。当光照强度低于光补偿点时, 净光合效率为负值; 当光照强度高于光饱和点时, 光合效率不再提高, 甚至会生成活性氧, 破坏光合结构, 造成光抑制作用。只有光照强度介于光补偿点和光饱和点之间时, 光合效率会随着光照强度的升高而提高<sup>[33]</sup>。

在我们的研究中, 通过调控 CDs 中氮元素的掺杂量, 制备了 QY 梯度变化的 CDs, 并且研究了 CDs 对光合作用的 QY 效应。结果发现, 该 CDs 可以均匀分布于离体叶绿体和水稻叶片中, 在光的激发下可以将紫外光转换为蓝光, 进而被叶绿体捕获用于光合作用。但是, 只有 QY 适中的 CDs (QY = 46.42%) 才会对光合作用产生积极的促进作用。我们认为, CDs 的存在会对叶绿体对光的捕获产生一定的干扰作用。当 QY 较低时, CDs 转光作用无法补偿干扰作用, 造成对光合作用的抑制; 当 QY 较高时, CDs 的转光作用太强, 使得叶绿体接收到的总光照强度超过了其光饱和点, 对其光合作用产生了抑制作用<sup>[25]</sup>。

因此, 当在农业生产中利用 CDs 调控植物光合作用时, 应根据当地的实际太阳辐射强度, 选择适当 QY 的 CDs, 以防对植物光合作用造成不利影响。

## 4 CDs 调控光合作用机理

### 4.1 电子传递

植物的光合作用一般可分为两个阶段:类囊体膜上的光反应(Light reaction)阶段和叶绿体基质中的碳同化( $\text{CO}_2$  assimilation),其中光反应包含光能的吸收转换、电子的传递和光合磷酸化(图2)。当绿色植物叶片受到光照时,类囊体膜上的天线色素分子吸收光子后被激发,随

后将能量传递给中心色素分子引起光化学反应,通过类囊体膜上的电子传递链从水分子中夺得电子并最终传递给  $\text{NADP}^+$ ,引起水分子裂解放氧和  $\text{NADPH}$  的生成。同时,ATP 合酶利用电子传递形成的质子跨膜动力势合成 ATP。活跃的  $\text{NADPH}$  和 ATP 可以为暗反应中  $\text{CO}_2$  的固定提供能量。最终,叶绿体吸收的光能通过电能的形势转化为活跃的化学能,用于  $\text{CO}_2$  的固定,生成生物质<sup>[7]</sup>。

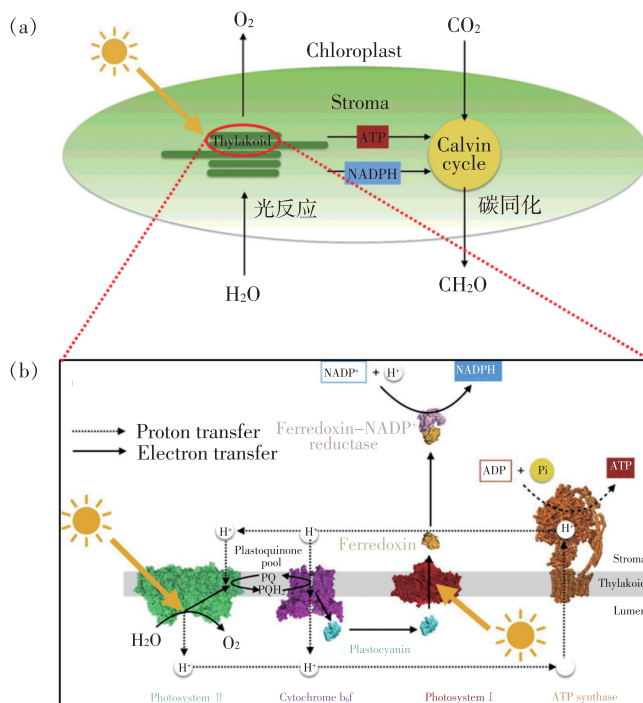


图2 (a)叶绿体内光合作用:光合作用的光反应发生在类囊体膜上,而暗反应发生在叶绿体基质上;(b)光合电子和质子传递链:从水到  $\text{NADP}^+$  形成  $\text{NADPH}$  的线性电子转移途径导致在类囊体膜上形成质子梯度,ATP 合酶利用这种梯度来制造 ATP<sup>[7]</sup>。

Fig. 2 (a)Photosynthesis in chloroplast: The light reactions of photosynthesis take place in the thylakoid membrane, whereas the dark reactions are located in the chloroplast stroma. (b)Photosynthetic electron and proton transfer chain; the linear electron transfer pathway from water to reduce  $\text{NADP}^+$  to  $\text{NADPH}$ , forming a proton gradient across the thylakoid membrane that is used by the ATP synthase enzyme to produce ATP<sup>[7]</sup>.

CDs 可同时作为电子供体和电子受体,目前关于其调控植物光合作用的研究提出的作用机理主要围绕 CDs 向叶绿体的光转换和能量传递展开。一般来讲,大多数 CDs 的荧光发射位于蓝光区,并且 CDs 具有较强的荧光发射可协调性,可以做到与光合作用吸收光谱的重合。因此,在被光激发后 CDs 的能量可以传递给叶绿体,或者发挥转光作用,使叶绿体吸收捕获到更多的光能,加快类囊体膜上的电子传递速率,进而提高光合效率<sup>[22-23,25,35]</sup>。Chandra 等首次利用离体的叶绿体

与 CDs 复合后证明了 CDs 在光合作用中向叶绿体的能量传递作用<sup>[22]</sup>。随后,其他研究者在不同 CDs 和不同植株上进一步验证了 CDs 的这一作用<sup>[23,34]</sup>。但是,在我们的一项研究中发现,将柠檬酸和乙醇胺制备的 CDs 与叶绿体复合后,CDs 并不能向叶绿体进行能量传递,而是在叶绿体中发挥了光转化的作用(紫外光-蓝光),进而加快了光合电子的传递速率,最终提高了光合效率<sup>[25]</sup>。由此可以看出,CDs 在光合作用光反应中的作用可能与 CDs 的种类有关,有待进一步研究

分析,以确定除了 CDs 的光学性质外影响光反应的其他因素。

#### 4.2 RuBisCO 酶活性

在植物光合作用中光反应将光能转换为活跃的的化学能,为后续 CO<sub>2</sub> 的固定过程提供能量。在高等植物的碳同化过程中,卡尔文循环(Calvin cycle)是植物合成有机物的重要生理过程<sup>[36]</sup>。核酮糖-1,5-二磷酸羧化酶(RuBisCO)是卡尔文循环中 CO<sub>2</sub> 固定的关键酶,可以催化 1,5-二磷酸核酮糖与 CO<sub>2</sub> 结合生成 3-磷酸甘油酸。

CDs 在植物光合作用中除了可以发挥自身优异的光学性质外,还可以上调 RuBisCO 酶活性,提高植物对 CO<sub>2</sub> 的固定速率<sup>[25-26,37]</sup>。Wang 等研究发现,经 CDs 催芽萌发后的绿豆幼苗,其 RuBisCO 酶活性相较于对照组提高了 30.9%,进一步研究发现 CDs 与 RuBisCO 酶结合后,后者的二级结构发生了变化。因此,作者认为 CDs 通过改变酶的二级结构提高了其活性,进而加快了 CO<sub>2</sub> 的固定<sup>[37]</sup>。Zhang 等研究发现植物的 RuBisCO 酶活性会受到 CDs 手性的影响,相较于 L-CDs, D-CDs 对 RuBisCO 活性的提高效果更佳<sup>[38]</sup>。CDs 提高 RuBisCO 酶活性的作用在水稻、拟南芥和三叶草中都得以验证<sup>[25-26]</sup>。除了影响 RuBisCO 酶活性外,Li 等研究发现 CDs 在植物体内会被辣根过氧化物酶催化降解为植物激素类似物和 CO<sub>2</sub>。前者可调控植物的生长,而后者会参与卡尔文循环作为原料合成有机物<sup>[26,28]</sup>。

#### 4.3 叶绿素合成

叶绿素是光合作用过程中重要的色素,负责光能的捕获,并参与后续光能向化学能的转化。植物叶绿素含量的增加有利于光合作用中光吸收效率的提高和碳水化合物的生成。叶绿素含量已成为光合作用相关研究的关键指标。

在 CDs 调控植物光合作用的研究中,CDs 对叶绿素含量的影响可能与其种类有关。Li 等利用电化学刻蚀石墨棒制备的 CDs 处理水稻、拟南芥和三叶草之后,发现虽然该 CDs 可以显著提高植物的 RuBisCO 酶活性、碳水化合物的含量以及最终植物的生物量,并不会显著影响植物叶片中叶绿素的含量<sup>[26,28]</sup>。然而,同一研究团队的 Wang 等将利用石墨电解刻蚀得到的 CDs 与氨水进行水热反应,用于催芽处理绿豆幼苗后,绿豆叶片中的叶绿素含量相较于对照组

提高了 14.8%,并促进了植株光合系统的电子传递速率和光合效率以及 RuBisCO 酶活性<sup>[37]</sup>。一般认为利用电化学刻蚀法制备得到的 CDs 表面官能团含量较少,且其 QY 较低。经过氨化之后,不仅在 CDs 表面引入了氨基,还可以提高 CDs 的 QY。由于植物叶绿素的合成与光照息息相关<sup>[23]</sup>,因此,我们推断 CDs 对植物叶绿素含量的作用会受到其表面官能团和 QY 影响。在我们的研究中,利用中药材黄柏制备的具有红蓝光双发射的 CDs,表面具有丰富的官能团,其在水中蓝光和红光的 QY 达到了 8.6% 和 6.0%。将其用于培养罗马生菜之后,其叶片中叶绿素 a、叶绿素 b、类胡萝卜素以及总叶绿素含量均较对照组得到了显著提高<sup>[23]</sup>。随后,我们利用柠檬酸和乙醇胺制备的 CDs,表面同样具有丰富的羧基、羟基和氨基等官能团,相对 QY 达到了 46.42%,将其叶面喷施水稻后同样可以提高叶片中叶绿素的含量<sup>[25]</sup>。Li 等研究证明了 CDs 表面的亲水官能团可以吸附培养基质中的营养元素,一同被植物吸收和同化,并且 CDs 在植物体内会被酶水解为植物激素类似物,用于调控植物生长<sup>[26]</sup>。CDs 表面的官能团会使其在植物体内易于转运,以及与其他分子相结合,使其更易于参与植物体内的反应过程和降解代谢。这些研究证实了 CDs 表面官能团和 QY 在植物叶绿素合成中发挥的作用,但具体的作用方式需要进一步研究证明。

## 5 CDs 调控其他光合生物的光合作用

除了绿色植物外,可以进行光合作用的生物还包括一些藻类,它们具有优越的特性,已被认为是一种很有潜力的生物能源和生物质原料。

CDs 同样可以调控藻类的光合作用,并且其调控机理与绿色植物相似。Zhang 等在小球藻(*Chlorella vulgaris*)的培养液中加入 CDs,发现 CDs(0~20 μg/mL)不仅不会对小球藻产生毒性,而且还可以保护小球藻免受紫外辐射的影响。同时,CDs(10 μg/mL)还可以提高小球藻的叶绿素含量、RuBisCO 酶活性,进而提高碳水化合物的含量和小球藻的生长速率。另外,作者还发现 CDs 可被辣根过氧化物酶降解为 CO<sub>2</sub>,参与卡尔文循环生成有机物<sup>[39]</sup>。类似地,Xue 等制备了一种红色荧光发射的 CDs,将其用于培养小球藻(*Chlorella regularis*, FACHB-729),发现该

CDs(1 mg/L)同样可以提高小球藻的叶绿素含量、碳水化合物含量,并且可以提高光系统II的活性。另外,作者还发现,经 CDs(1 mg/L)处理后小球藻中有关光捕获复合体的基因表达量被显著上调<sup>[40]</sup>。

对比绿色植物和藻类,不难发现 CDs 对不同光合生物体的光合作用的调控机理基本是一致的。首先,CDs 可以提高光合生物中叶绿素的生物合成,提高其对光能的吸收和转化能力。其次,CDs 自身优异的光学性能可以在光反应中发挥光转换和能量传递的作用,加快光反应中的电子传递速率,促进光能向活跃的化学能(NADPH 和 ATP)转化。最后,CDs 可以通过改变 CO<sub>2</sub> 固定关键酶 RuBisCO 酶的二级结构,提高其活性,进而促进 CO<sub>2</sub> 固定。总之,CDs 调控光合生物的光合作用机理并不是单一模式的,而是全方位的整体性调控,避免了“木桶效应”,展现了其在农业生产中的巨大应用潜力。并且,CDs 调控光合作用不受作用对象的影响,对不同植物和藻类均可以发挥积极的作用。

## 6 总结与展望

目前,世界农业生产需要提高粮食产量,以满足人们的生存需求和工业发展需要。传统的提高和保证粮食产量的措施基本已经发挥到极致,继续提高粮食产量的潜力不大,并且已经给农业生产造成了沉重的负担,给环境生态安全带来了极大的威胁。因此,农业生产亟需进行改革,发展绿色、环境友好的技术保障粮食的产量和安全。

农作物的生长依赖于光合作用。虽然目前 CDs 通过调控植物光合作用促进植物生长的研究尚且处于萌芽阶段,但是其已经展现出巨大的应用潜力。从叶绿素合成,到光能的吸收和转化、电子传递,再到 CO<sub>2</sub> 的固定,CDs 可以整体性地提高植物的光合作用,并且不受作物种类的影响。此外,除了光合作用外,研究还发现,CDs 还可以调控植物的抗逆性,保护植物免受不良环境和有害生物的影响<sup>[28,41-42]</sup>,提高植物对营养物质的同化能力<sup>[26,28]</sup>,提高土壤中固氮菌的活性,增强土壤肥力<sup>[43]</sup>,甚至还具有抗菌活性<sup>[44-45]</sup>。由此可见,CDs 在农业生产中具有十分巨大的应用潜力。但是仍存在一些尚待解决的问题:

### (1) 低成本、高产率合成 CDs

虽然目前关于 CDs 的研究十分火热,但是低成本、高产率合成 CDs 依然是其发展亟需解决的关键

问题。大多数研究者都在关注 CDs 的性能,而对制备方法的改进的研究相对薄弱。即使一些研究者将 CDs 的产量提高到了克级甚至千克级,但其产率较低,或者产率很高、产量很低,均不适用于产业化生产。并且 CDs 的制备一般需要高温、高压条件,对制备工艺要求较高,尤其是某些具有特定性能的 CDs。因此,CDs 的低成本、高产率、简便化制备是其产业化和应用所面临的最大困境。

### (2) CDs 的类型、粒径、表面官能团等对调控植物光合作用的影响

目前,研究人员在 CDs 调控植物光合作用中的研究主要针对其光学性能促进光反应、植物叶绿素和光合作用相关酶活性的变化,而 CDs 的结构与光合作用之间的构-效关系的研究处于空白状态。众所周知,CDs 的各种性能大多源自其结构,尤其是表面官能团,而且 CDs 易于调控结构和功能化。因此,CDs 的结构与其调控光合作用的性能之间可能存在某种联系,需要进一步研究证明。

### (3) CDs 调控植物光合作用的分子机理以及向生长和产量的转化率

目前关于 CDs 调控植物光合作用的研究仍然停留在植物生理水平,对 CDs 调控植物光合作用的分子机理尚未见报道。该部分内容也是后续的一大研究方向。另外,目前 CDs 对植物光合作用的调控仍然止步于光合作用本身,或部分延伸到植株的生物量。而 CDs 通过调控光合作用对植物生长速率和粮食产量的贡献率才是该项研究的最终目的,但是依然未见相关报道。

### (4) CDs 在植物体内的代谢途径与产物

为了实现 CDs 在农业生产中的实际应用,CDs 的生物毒性评价不容忽视,这就必须要明确 CDs 在植物体内的代谢途径以及产物。由于 CDs 粒径极小,自身荧光较强,为利用透射电镜和拉曼光谱在植物体内的观察和检测带来了不便。同时,由于植物体内的物质组成复杂,而 CDs 的使用剂量较低,使得利用质谱或核磁进行检测带来不便。因此,CDs 在植物体内的代谢可能需要研究人员利用多种技术手段和灵活的试验设计进行研究。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:  
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210019>.

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] PULIZZI F. Nano in the future of crops [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2019,14(6):507.
- [ 2 ] RAHMAN M M, NAHAR K, ALI M M, *et al.* Effect of long-term pesticides and chemical fertilizers application on the microbial community specifically anammox and denitrifying bacteria in rice field soil of Jhenaidah and Kushtia district, Bangladesh [J]. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2020,104(6):828-833.
- [ 3 ] QIAN L L, ZHANG C D, ZUO F, *et al.* Effects of fertilizers and pesticides on the mineral elements used for the geographical origin traceability of rice [J]. *J. Food Compos. Anal.*, 2019,83:103276.
- [ 4 ] MENCHEN A, DE LAS HERAS J, ALDAY J J G. Pesticide contamination in groundwater bodies in the Júcar River European Union Pilot Basin (SE Spain) [J]. *Environ. Monit. Assess.*, 2017,189(4):146.
- [ 5 ] LOWRY G V, AVELLAN A, GILBERTSON L M. Opportunities and challenges for nanotechnology in the agri-tech revolution [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2019,14(6):517-522.
- [ 6 ] WU A, HAMMER G L, DOHERTY A, *et al.* Quantifying impacts of enhancing photosynthesis on crop yield [J]. *Nat. Plants*, 2019,5(4):380-388.
- [ 7 ] JOHNSON M P. Photosynthesis [J]. *Essays Biochem.*, 2016,60(3):255-273.
- [ 8 ] MENON K K G, SRIVASTAVA H C. Increasing plant productivity through improved photosynthesis [J]. *Proc. Plant Sci.*, 1984,93(3):359-378.
- [ 9 ] KAH M, KOOKANA R S, GOGOS A, *et al.* A critical evaluation of nanopesticides and nanofertilizers against their conventional analogues [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2018,13(8):677-684.
- [ 10 ] ADISA I O, PULLAGURALA V L R, PERALTA-VIDEA J R, *et al.* Recent advances in nano-enabled fertilizers and pesticides: a critical review of mechanisms of action [J]. *Environ. Sci.: Nano*, 2019,6(7):2002-2030.
- [ 11 ] KAPHLE A, NAVYA P N, UMAPATHI A, *et al.* Nanomaterials for agriculture, food and environment: applications, toxicity and regulation [J]. *Environ. Chem. Lett.*, 2018,16(1):43-58.
- [ 12 ] MILANO F, TANGORRA R R, OMAR O H, *et al.* Enhancing the light harvesting capability of a photosynthetic reaction center by a tailored molecular fluorophore [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012,51(44):11019-11023.
- [ 13 ] ZENG Y, ZHOU X, QI R L, *et al.* Photoactive conjugated polymer-based hybrid biosystems for enhancing cyanobacterial photosynthesis and regulating redox state of protein [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2021,31(8):2007814.
- [ 14 ] NABIEV I, RAKOVICH A, SUKHANOVA A, *et al.* Fluorescent quantum dots as artificial antennas for enhanced light harvesting and energy transfer to photosynthetic reaction centers [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010,49(40):7217-7221.
- [ 15 ] GUST D, MOORE T A, MOORE A L. Mimicking photosynthetic solar energy transduction [J]. *Acc. Chem. Res.*, 2001,34(1):40-48.
- [ 16 ] BALZANI V, CREDI A, VENTURI M. Photochemical conversion of solar energy [J]. *ChemSusChem*, 2008,1(1-2):26-58.
- [ 17 ] VALIZADEH A, MIKAEILI H, SAMIEI M, *et al.* Quantum dots: synthesis, bioapplications, and toxicity [J]. *Nanoscale Res. Lett.*, 2012,7(1):480-1-14.
- [ 18 ] WANG Y C, HU R, LIN G M, *et al.* Functionalized quantum dots for biosensing and bioimaging and concerns on toxicity [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013,5(8):2786-2799.
- [ 19 ] GHOSAL K, GHOSH A. Carbon dots: the next generation platform for biomedical applications [J]. *Mater. Sci. Eng.: C*, 2019,96:887-903.
- [ 20 ] LI Y, XU X, WU Y, *et al.* A review on the effects of carbon dots in plant systems [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2020,4(2):437-448.
- [ 21 ] HE J H, CHENG Y Y, ZHANG Q Q, *et al.* Carbon dots-based fluorescence resonance energy transfer for the prostate specific antigen (PSA) with high sensitivity [J]. *Talanta*, 2020,219:121276.
- [ 22 ] 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.



- [23] 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.*, 2018, 28(44):1804004.
- [24] GONG Y, ZHAO J. Small carbon quantum dots, large photosynthesis enhancement [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2018, 66(35):9159-9161.
- [25] LI Y D, PAN X Q, XU X K, *et al.* Carbon dots as light converter for plant photosynthesis; augmenting light coverage and quantum yield effect [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2020, 410:124534.
- [26] LI H, HUANG J, LIU Y, *et al.* Enhanced RuBisCO activity and promoted dicotyledons growth with degradable carbon dots [J]. *Nano Res.*, 2019, 12(7):1585-1593.
- [27] BUDAK E, AYKUT S, PAŞAĞLU M E, *et al.* Microwave assisted synthesis of boron and nitrogen rich graphitic quantum dots to enhance fluorescence of photosynthetic pigments [J]. *Mater. Today Commun.*, 2020, 24:100975.
- [28] LI H, HUANG J, LU F, *et al.* Impacts of carbon dots on rice plants: boosting the growth and improving the disease resistance [J]. *ACS Appl. Bio Mater.*, 2018, 1(3):663-672.
- [29] TIAN Z, ZHANG X T, LI D, *et al.* Full-color inorganic carbon dot phosphors for white-light-emitting diodes [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2017, 5(19):1700416-1-9.
- [30] DU J L, WANG H Y, WANG L, *et al.* Insight into the effect of functional groups on visible-fluorescence emissions of graphene quantum dots [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(11):2235-2242.
- [31] ZHANG Y Q, HU Y S, LIN J, *et al.* Excitation wavelength independence; toward low-threshold amplified spontaneous emission from carbon nanodots [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(38):25454-25460.
- [32] SHEN Z, ZHANG C, YU X L, *et al.* Microwave-assisted synthesis of cyclen functional carbon dots to construct a ratiometric fluorescent probe for tetracycline detection [J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(36):9636-9641.
- [33] 李合生. 现代植物生理学 [M]. 第3版. 北京:高等教育出版社, 2012.  
LI H S. *Modern Plant Physiology* [M]. 3rd ed. Beijing:High Education Press, 2012. (in Chinese)
- [34] 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.
- [35] XU X K, MAO X P, ZHUANG J L, *et al.* PVA-coated fluorescent carbon dot nanocapsules as an optical amplifier for enhanced photosynthesis of lettuce [J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2020, 8(9):3938-3949.
- [36] PAUL M. Photosynthesis. Plastid biology, energy conversion and carbon assimilation [J]. *Ann. Bot.*, 2013, 111(3):ix.
- [37] WANG H B, ZHANG M L, SONG Y X, *et al.* Carbon dots promote the growth and photosynthesis of mung bean sprouts [J]. *Carbon*, 2018, 136:94-102.
- [38] ZHANG M L, HU L L, WANG H B, *et al.* One-step hydrothermal synthesis of chiral carbon dots and their effects on mung bean plant growth [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(26):12734-12742.
- [39] ZHANG M L, WANG H B, SONG Y X, *et al.* Pristine carbon dots boost the growth of *Chlorella vulgaris* by enhancing photosynthesis [J]. *ACS Appl. Bio. Mater.*, 2018, 1(3):894-902.
- [40] XUE R, FU L, DONG S S, *et al.* Promoting *Chlorella* photosynthesis and bioresource production using directionally prepared carbon dots with tunable emission [J]. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2020, 569:195-203.
- [41] LI Y D, GAO J M, XU X K, *et al.* Carbon dots as a protective agent alleviating abiotic stress on rice (*Oryza sativa* L.) through promoting nutrition assimilation and the defense system [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(30):33575-33585.
- [42] XIAO L, GUO H Y, WANG S X, *et al.* Carbon dots alleviate the toxicity of cadmium ions ( $Cd^{2+}$ ) toward wheat seedlings [J]. *Environ. Sci.: Nano*, 2019, 6(5):1493-1506.
- [43] WANG H B, LI H, ZHANG M L, *et al.* Carbon dots enhance the nitrogen fixation activity of azotobacter chroococcum [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(19):16308-16314.
- [44] LI H, HUANG J, SONG Y X, *et al.* Degradable carbon dots with broad-spectrum antibacterial activity [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10(32):26936-26946.
- [45] ZHU C, LI H, WANG H B, *et al.* Negatively charged carbon nanodots with bacteria resistance ability for high-performance antibiofilm formation and anticorrosion coating design [J]. *Small*, 2019, 15(23):1900007-1-9.



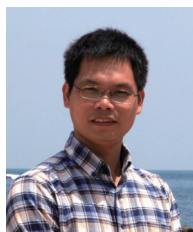
李亚东(1992 -),男,河北元氏县人,博士研究生,2018年于石河子大学获得硕士学位,主要从事碳点调控植物光合作用和抗逆性的研究。

E-mail: liyadong1510@126.com



刘应亮(1960 -),男,湖南隆回人,博士,教授,博士研究生导师,主要从事光功能材料——新型发光材料的探索、光学性能及其在农业和能源领域的应用,新型碳材料——生物质碳材料的设计制备、光电性能及其在能源和农业领域应用的研究。

E-mail: tliuy@scau.edu.cn



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,主要从事设施农业用光转换材料、纳米农业用光电功能材料、碳基农业功能材料、农业环境检测及传感材料的研究。

E-mail: tleibf@scau.edu.cn