

# 纳米 TiO<sub>2</sub> 光半导体溶胶对植物光合机能的影响

张萍<sup>1</sup>, 崔海信<sup>2</sup>, 张志娟<sup>3</sup>, 钟儒刚<sup>1</sup>

<sup>1</sup>北京工业大学生命科学与生物工程学院, 北京 100124;

<sup>2</sup>中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所, 北京 100081; <sup>3</sup>河南师范大学生命科学学院, 河南新乡 453007)

**摘要:** TiO<sub>2</sub> 半导体颗粒的光催化机理类似于人工模拟光合作用, 笔者初步探讨了其在植物体上对光合机能的影响; 以锐钛型纳米 TiO<sub>2</sub> 光半导体溶胶为材料, 在栽培试验中, 对黄瓜喷施不同浓度的纳米 TiO<sub>2</sub> 溶胶, 然后测定光合参数、根系活力及叶片丙二醛含量的变化; 结果表明, 黄瓜叶片喷施一定浓度的纳米 TiO<sub>2</sub> 溶胶材料后, 在叶片表面形成透明、连续、稳定的 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 能显著促进光合速率的增加, 同时根系活力得到提高。这为纳米 TiO<sub>2</sub> 光半导体材料在农业上的应用提供了一定的理论依据和技术参考。

**关键词:** 纳米; TiO<sub>2</sub>; 光半导体; 光合作用

**中图分类号:** Q6 **文献标识码:** A

## Effects of Nano-TiO<sub>2</sub> Photosemiconductor on Photosynthesis of Cucumber Plants

Zhang Ping<sup>1</sup>, Cui Haixin<sup>2</sup>, Zhang Zhijuan<sup>3</sup>, Zhong Rugang<sup>1</sup>

<sup>1</sup>College of Life Science and Bioengineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124;

<sup>2</sup>Institute of Environment and Sustainable Development in Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081; <sup>3</sup>College of Life Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007)

**Abstract:** The mechanism of TiO<sub>2</sub> semiconductor photocatalysis had similarity with artificial photosynthesis. The effects of nano-TiO<sub>2</sub> photosemiconductor sol on the photosynthesis of cucumber plants had been firstly reported in this paper. Anatase TiO<sub>2</sub> semiconductor used in the experiment was synthesized by sol-gel methods, and its effects on photosynthesis, activities of root systems and contents of leaf cell malondialdehyde had been studied after spray different concentration of nano-TiO<sub>2</sub> sol on cucumber leaves in culturing experiments. The experimental results showed that nano-TiO<sub>2</sub> sol could form perfectly adhesive, transparent, continuing and stable films on the surfaces of leaves by which net photosynthetic rates and activities of root system had been significantly promoted. These results provided some scientific and technical references for application of nanomaterials which using TiO<sub>2</sub> as effective ingredients in agricultural research.

**Key words:** nanometer, TiO<sub>2</sub>, photosemiconductor, photosynthesis

纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒, 具有半导体能带结构<sup>[1]</sup>。当半导体颗粒接受太阳光照射时, 发挥光催化作用, 价带上的电子激发到导带生成高活性电子(e<sup>-</sup>), 在价带上形成带正电荷的空穴(h<sup>+</sup>), 通过不断的电荷分离, 完成光能到电能的转化<sup>[1,2]</sup>。这一过程类似于绿色植物光合作用的原初反应<sup>[3,4]</sup>, 被称为“人工模拟光合作用”。早在 1972 年, 日本东京大学藤岛昭教授就从植物光合作用获得

启示, 首次用 TiO<sub>2</sub> 来代替叶绿素, 达到了 H<sub>2</sub>O 分解为 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的目的<sup>[1]</sup>。苏州大学洪法水教授在体外检测金红石型 TiO<sub>2</sub> 对菠菜光合作用中心的影响<sup>[4]</sup>。然而, 在植物体上, 有关纳米 TiO<sub>2</sub> 光半导体材料对光合作用影响方面的国内外文献报道较少。笔者以黄瓜为试验对象, 初步探讨了纳米 TiO<sub>2</sub> 光半导体材料对植物光合机能的影响, 以期纳米 TiO<sub>2</sub> 半导体材料在农业上的应用

**基金资助:** 国家 863 计划(2006AA10A203)。

**第一作者简介:** 张萍, 女, 1978 年出生, 河南新乡人, 博士后, 主要从事纳米生物技术与环境科学研究。通信地址: 100124 北京市朝阳区平乐园 100 号北京工业大学生命科学与生物工程学院。电话: 010-67391667, E-mail: zplife@bjut.edu.cn。

**通讯作者:** 崔海信, 男, 1963 年出生, 博士生导师, 研究员, 主要从事纳米生物技术和生物环境工程研究。通信地址: 100081 北京市中关村南大街 12 号中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所。电话: 010-62139373, E-mail: haixin\_cui@hotmail.com。

**收稿日期:** 2008-06-14, 修回日期: 2008-06-23。

提供了一定的理论依据和技术参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验时间、地点

栽培试验及光合参数的测定于2006年5—7月在中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所试验站玻璃温室内进行。

### 1.2 试验材料

黄瓜种子为中农118号,购自中国农业科学院蔬菜与花卉研究所。采用育苗钵育苗,在子叶展平期种植

到内径为28cm、高20cm的花盆中,每盆1株,栽培基质为草炭土和蛭石混合物(按3:1混合),采用营养液浇灌,营养液配制参照日本山崎配方<sup>[5]</sup>。植株生长至初花期,开始试验处理。

纳米TiO<sub>2</sub>溶胶通过溶胶-凝胶法制备而成,溶胶中的TiO<sub>2</sub>半导体颗粒主要为锐钛矿相的纳米晶,其中衍射角(2θ)为25.37°、37.91°和48.16°,分别属于锐钛矿相(101)、(004)和(200)晶面的衍射峰,见图1。

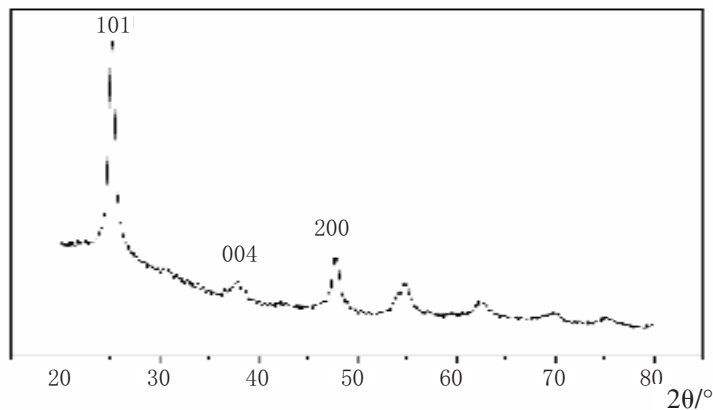


图1 纳米TiO<sub>2</sub>半导体溶胶材料的X-射线衍射图

### 1.3 试验方法

1.3.1 光合参数的测定 试验分为5组,以喷施清水作为对照(CK),其余4组喷施纳米TiO<sub>2</sub>溶胶材料,设置4个TiO<sub>2</sub>浓度梯度,分别为0.3%、0.6%、0.9%和1.2%;每个处理20株,每株黄瓜约喷施2ml,间隔5d喷施1次,于第2次喷施后,在叶面正反面形成一层干燥薄膜即开始光合参数测定。

光合参数测定所用仪器为美国产Li-COR6400便携式光合仪。每个处理随机选取10株,测定上数第3片叶的光合参数。测定时所用光源为人工光源,光强为1000μmol/(m<sup>2</sup>·s),叶室温度控制在25℃;测定项目有净光合速率(Pn)、植物细胞气孔导度(Gs)、胞间CO<sub>2</sub>浓度(Ci)及蒸腾速率(E)。于晴天上午11:00左右开始,每隔1h测定1次,共测定5次。

1.3.2 生理参数的测定 根系活力采用氯化三苯基四氮唑(Triphenyl tetrazolium chloride, TTC)法测定<sup>[6]</sup>;叶片质膜渗透性参考邹琦(2000)的方法,用型号为DDS-11的电导率仪进行测定<sup>[6]</sup>;丙二醛(malondialdehyde, MDA)含量测定参考林植芳等(1984)的方法进行<sup>[7]</sup>。

1.3.3 统计分析 以上所有试验测定均重复3次,数据进行方差分析与邓肯氏显著性检验。

## 2 结果与分析

### 2.1 纳米TiO<sub>2</sub>对光合速率的影响

叶片表面喷施纳米TiO<sub>2</sub>溶胶后,形成一层透明、

连续、稳定的TiO<sub>2</sub>薄膜,对植物光合作用有显著的促进功效( $P < 0.05$ ),并且促进作用随着时间的延长而增加(见图2)。不同TiO<sub>2</sub>浓度处理之间,当浓度大于0.6%时,净光和速率增幅缓慢,差异水平不显著。喷施TiO<sub>2</sub>处理后3h测定光合速率呈现下降趋势,可能与植物体本身的“午休”现象有关。

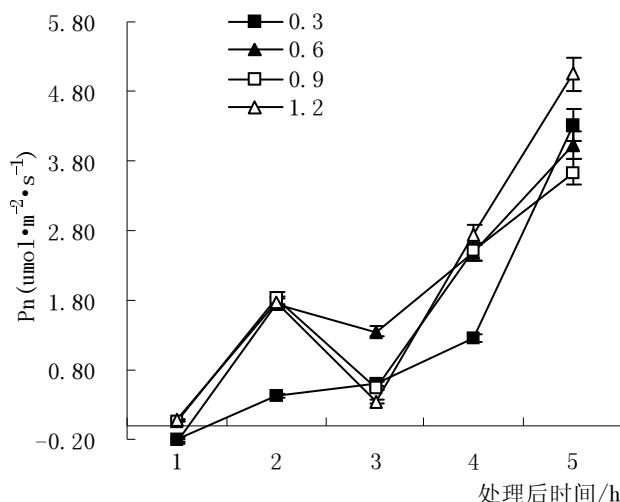


图2 纳米TiO<sub>2</sub>溶胶对植物净光合速率的影响

### 2.2 纳米TiO<sub>2</sub>对叶片气孔导度和蒸腾速率的影响

与对照相比,叶片喷施纳米TiO<sub>2</sub>溶胶材料后,显著促进保卫细胞气孔的张开( $P < 0.05$ ),不同TiO<sub>2</sub>浓度处理之间差异不显著(见图3),同时,叶片蒸腾速率

也显著增加( $P<0.05$ ),其变化趋势与气孔导度的变化趋势基本一致(见图4)。可能受温室中  $\text{CO}_2$  含量及测试者呼出的  $\text{CO}_2$  干扰现象严重,植物体喷施纳米  $\text{TiO}_2$  溶胶后,叶片细胞胞间  $\text{CO}_2$  浓度变化不显著(数据未显示)。

### 2.3 纳米 $\text{TiO}_2$ 对叶片细胞膜及根系活力的影响

喷施纳米  $\text{TiO}_2$  溶胶处理 10d 后,测定根系活力发现,随着喷施浓度的增加根系活力呈上升趋势,其中 0.6%浓度的  $\text{TiO}_2$  处理与对照相比,差异达到显著水平( $P<0.05$ )(见表 1)。

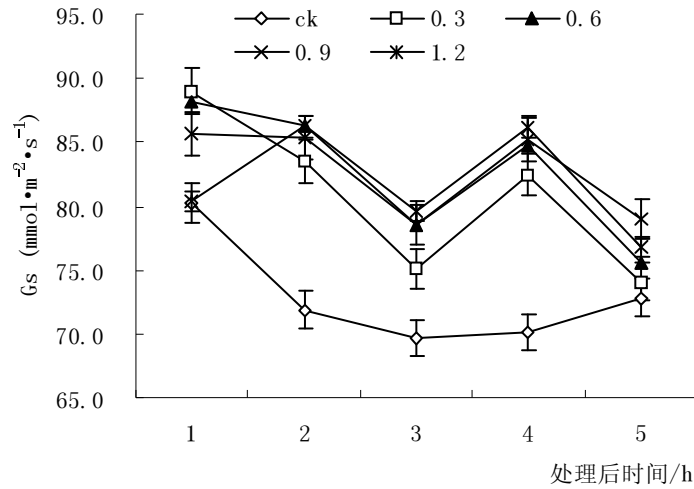


图 3 纳米  $\text{TiO}_2$  溶胶材料对叶片气孔导度的影响

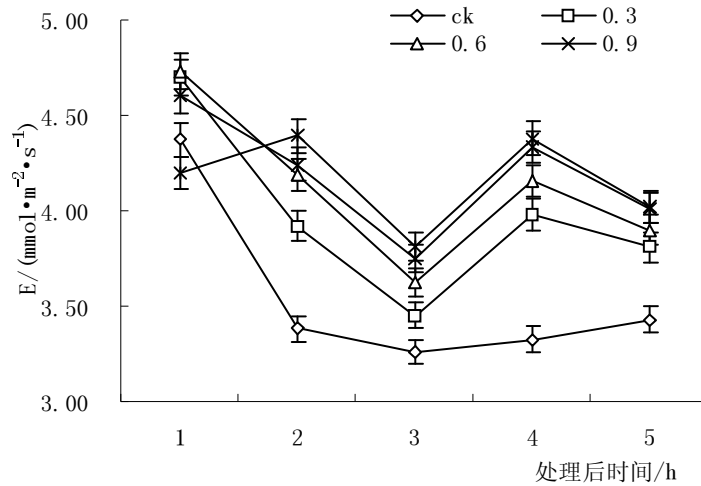


图 4 纳米  $\text{TiO}_2$  溶胶材料对细胞蒸腾速率的影响

表 1 纳米  $\text{TiO}_2$  对叶片细胞膜及根系活力的影响

处理	根系活力 / ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{FW}$ )	MDA / ( $\text{nmol}\cdot\text{g}^{-1}\text{FW}$ )	电导率 / %
CK	523 a	0.162 a	76.3 a
0.3% $\text{TiO}_2$	568 ab	0.157 a	75.2 a
0.6% $\text{TiO}_2$	579 b	0.164 a	78.5 a

注:图中相同字母表示在 5%显著水平上没有显著差异。

MDA 是膜脂过氧化的主要产物之一,对膜和许多生物功能分子均具有破坏作用,其在体内的积累是活性氧自由基毒害作用的表现。从表 1 可见,喷施纳米  $\text{TiO}_2$  溶胶处理后,与对照相比,黄瓜叶片组织中 MDA 含量和电导率变化差异不显著,说明纳米  $\text{TiO}_2$  光催化产生的活性氧自由基对叶片细胞没有破坏作用,叶片

细胞仍然保持较高的稳定性。

### 3 结论与讨论

试验所用溶胶材料的主要活性工作物质为锐钛型纳米  $\text{TiO}_2$  光半导体颗粒。试验结果证明,纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒能促进植物光合作用速率的增加。推测当紫外光照射在纳米  $\text{TiO}_2$  颗粒上时,价带的电子被紫外光所激

发,跃迁到导带形成自由电子( $e^-$ ),经过反应产生氢,而在价带形成一个带正电的空穴 ( $h^+$ ),并氧化水后产生氧,也就是在紫外线的作用下纳米  $TiO_2$  颗粒能够独立光水解形成电子、质子以及氧气,这样分解出来的电子、质子,并行于植物光反应阶段的电子传递,由此提高光合作用的速率。纳米  $TiO_2$  溶胶处理还可以增强植物根系活力,这与叶片细胞气孔导度和蒸腾速率的增加具有一定的相关性,可能这三者共同作用促进了植株吸收水分的能力。

纳米  $TiO_2$  在太阳光照射下光催化产生活性氧自由基,当自由基的量超过机体抗氧化系统的清除能力时,自由基会直接攻击细胞膜系统,造成膜脂过氧化,使细胞膜透性增加<sup>[8]</sup>。该试验结果证明,一定浓度的纳米  $TiO_2$  光半导体溶胶处理植株后,与对照植株相比,叶片组织中 MDA 含量和膜渗透性变化不显著,说明喷施纳米  $TiO_2$  溶胶后活性氧并未对细胞膜系统造成伤害,叶片细胞质膜仍然保持较高的稳定性。笔者前期的研究工作表明,纳米  $TiO_2$  光半导体溶胶材料具有防治植物病害的功效,并且叶片喷施纳米  $TiO_2$  后,光合色素含量显著增加<sup>[9-11]</sup>。基于纳米  $TiO_2$  材料具有防治植物病害和促进光合作用等多方面的生物学效应,显示其在农业生产领域中具有广阔的应用前景。

## 参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photocatalysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature,1972,238(5358):37-38.
- [2] Crabtree RH. A new type of hydrogen bond [J].Science,1998,282:2000-2001.
- [3] 范义积,姜义华,钱月琴.辅酶 II 的无机光还原 I:在近紫外光下某些氧系半导体对辅酶 II 的还原 [J]. 生物化学与生物物理学报,1976,8(3):259-264.
- [4] Hong FS, Yang P, Gao FQ, et al. Effect of nano- anatase  $TiO_2$  on spectral characterization of photosystem II particles from spinach[J]. Chem Res Chin Univ,2005,21(2),196-200.
- [5] 郭世荣.无土栽培学[M].北京:中国农业出版社,2003:111-116.
- [6] 邹琦.植物生理生化试验指导[M].北京:中国农业出版社,2000.
- [7] 林植芳,李双顺,林桂珠,等.水稻叶片的衰老与超氧化物歧化酶及脂质过氧化作用的关系[J].植物学报,1984,26:605-615.
- [8] 王慧忠.自由基种类及其在植物抗病分子调控中的作用[J].山地农业生物学报,2005,24(1):170-175.
- [9] 张萍,崔海信,宋 娜等.纳米  $TiO_2$  半导体溶胶材料防治植物病害的初步研究[J].农业工程学报,2006,22(12):13-16.
- [10] Zhang P, Cui HX, Zhong XL, et al. Effects of nano- $TiO_2$  semiconductor sol on prevention from plant diseases[J]. Nanoscience,2007,12(1):1-6.
- [11] 张萍,崔海信,李玲玲.纳米  $TiO_2$  半导体溶胶材料的光生物学效应初探[J].无机材料学报,2008,23(1):55-60.