

УДК 63.5995

***ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОКОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ
ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ РОСТА И РАЗВИТИЯ
РАСТЕНИЙ ТОМАТА SOLANUM LYCOPERSICUM***

Пасхин М.О.

аспирант,

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,

Москва, Россия

Аннотация

Исследовано влияние фотоконверсионного покрытия, нанесённого на тепличное стекло, на основе оксида графена на рост и фотосинтез томатов (*Solanum lycopersicum*). В качестве люминофора использовались наночастицы оксида графена. Покрытия имели интенсивный пик люминесценции в красной области и незначительный пик в синей области. Исследованиями доказано, что фотоконверсионное покрытие, нанесённое на тепличное стекло, повышали урожайность (на 25%) и усиливали фотосинтез (на 30–35%) растений томатов. Предполагается, что стимуляция роста растений обусловлена изменением спектра света, вызванным фотоконверсионным покрытием, нанесённым на тепличное стекло.

Ключевые слова: фотоконверсия, люминесценция, оксид графена, теплицы, *Solanum lycopersicum*

***APPLICATION OF PHOTOCONVERSION COATINGS BASED ON
GRAPHENE OXIDE TO IMPROVE THE GROWTH AND DEVELOPMENT OF
TOMATO PLANT SOLANUM LYCOPERSICUM***

Paskhin M.O.

post-graduate student,

Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,

Moscow, Russia

Abstract

The effect of a graphene oxide-based photoconversion coating, applied on greenhouse glass, on the growth and photosynthesis of tomatoes (*Solanum lycopersicum*) was studied. Graphene oxide nanoparticles were used as a phosphor. It was found that during operation, the luminescence in the red region decreased, and in the blue region it increased, probably due to the photothermal reduction of graphene oxide. It was shown that photoconversion coatings, applied on greenhouse glass, increased the yield (by 25%) and enhanced photosynthesis (by 30–35%) of tomato plants. It is assumed that the stimulation of plant growth is due to a change in the light spectrum caused by photoconversion coatings, applied on greenhouse glass.

Keywords: photoconversion, photoluminescence, graphene oxide, greenhouses, *Solanum lycopersicum*

Введение. На рынке представлено множество люминофоров, которые в той или иной степени подходят для создания фотоконверсионных покрытий для тепличных стёкол. Люминофоры, созданные на основе органических красителей, имеют неоспоримое преимущество благодаря дешевизне, простоте использования и высокому выходу люминесценции [12], но постоянное воздействие света приводит к быстрой необратимой фотодegradации красителя [3]. Другим классом соединений являются металлсодержащие наночастицы [4]. Такие люминофоры обладают повышенной стабильностью, но их сложнее

Дневник науки | www.dnevniknauki.ru | СМИ ЭЛ № ФС 77-68405 ISSN 2541-8327

интегрировать в покрытия, а квантовый выход люминесценции очень низкий [17]. На сегодняшний день не создано фотоконверсионных покрытий, отвечающих всем требованиям, предъявляемым к тепличным системам. Однако регулярно создаются и испытываются новые материалы с улучшенными характеристиками.

Перспективной альтернативой быстро разлагаемым органическим красителям и неэффективным наночастицам на основе соединений металлов может стать использование нанолюминофоров из оксида графена (GO). Благодаря своим свойствам оксид графена имеет широкий спектр применения: электроника, литий-ионные аккумуляторы, абсорбенты, катализаторы (в том числе фото- и электрокатализ) и др. В настоящее время на основе GO получены даже биосовместимые материалы [14], которые открыли возможности их применения в биомедицине и тканевой инженерии. Большой интерес представляют люминесцентные свойства оксида графена. В отличие от графена, который не способен к фотолюминесценции [2], материалы на основе GO способны к фотолюминесценции в широком диапазоне (350–1250 нм), при этом длина волны излучения определяется степенью окисления графена [2], что позволяет получать оксид графена с заданными фотолюминесцентными свойствами. Поэтому мы проверили эффективность применения оксида графена в качестве люминофора в фотоконверсионных покрытиях для теплиц. Исследование проведено с использованием покрытий, содержащих в качестве единственного люминофора GO (ФКП-GO).

Материалы и методы исследований. Получение наночастиц и исследование их свойств. Наночастицы GO получали ультразвуковой обработкой микрочастиц оксида графена (полученных по методу Хаммерса («РусГрафен», Москва, Россия)) в течение одной минуты с частотой 40 кГц при комнатной температуре. Гидродинамический радиус полученных наночастиц

Дневник науки | www.dnevniknauki.ru | СМИ ЭЛ № ФС 77-68405 ISSN 2541-8327

определяли методом динамического рассеяния света с использованием установки Malvern Zetasizer ULTRA RED LABEL (Malvern panalytical Ltd., Вустершир, Великобритания) в водном растворе на углу рассеяния $174,7^\circ$ при температуре 25°C .

Нанесение нанофлуорофра на стеклянную поверхность. Раствор наночастиц в ацетоне (0,8 мг GO/мл) смешивали с жидким компонентом фторопластового полимера (фторопласт-32Л, Санкт-Петербургский лакокрасочный завод, ООО «КРАСКИ СПБ», Санкт-Петербург, Россия) в соотношении 1:100. Смесь перемешивали десять минут до однородного состояния. Наночастицы наносились на чистое, обезжиренное стекло с помощью краскопульты с соплом №4 с расстояния 20 см и давлением 2,5–3,0 атмосфер. Расход смеси составил 33 мл на м^2 поверхности. Покрытия, нанесенные на стекло, были устойчивы к воздействию воды и моющих растворов.

Флуоресценция ФКП. Флуоресценцию фотоконверсионных покрытий, нанесённых на поверхность тепличного стекла, измеряли с использованием спектрофлуориметра Jasco FP-8300 (JASCO Applied Sciences, Виктория, Британская Колумбия, Канада) при комнатной температуре.

Условия выращивания растений. Работа выполнена на растениях томата (*Solanum lycopersicum*) детерминантного сорта «Балконное чудо». Семена высевали в органоминеральную вату, смоченную питательным раствором, которую помещали под контрольное стекло (без люминофоров) или под стекло с фотоконверсионным люминофором. Питательный раствор содержал 0,5 мМ KNO_3 ; 0,67 мМ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; 4,5 мМ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 2,2 мМ K_2SO_4 ; 1 мМ KH_2PO_4 ; и 2 мМ MgSO_4 . Источником освещения служили лампы

накаливания и УФ-лампы с продолжительностью светового дня 16 часов и интенсивностью света ≈ 80 мкмоль фотонов $\text{м}^2 \text{с}^{-1}$ при 25 °С.

Расчет содержания хлорофилла в листьях растений. Содержание хлорофилла в листьях контролировали на протяжении всего эксперимента неинвазивным способом с помощью хлорофиллометра CL-01. Для перевода показаний портативного измерителя содержания хлорофилла в общепринятые единицы (мг Хл/г сырой массы) использовали уравнение, рассчитанное для томатов [8].

Измерение кинетики фотосинтетической активности в листьях растений. Фотосинтетическую активность листьев растений измеряли через 25 дней после прорастания семян. Определяли кинетику фотоиндуцированных изменений флуоресценции хлорофилла *a*, интенсивность транспирации и ассимиляции углекислого газа с помощью флуориметра DUAL-PAM-100, интегрированного с газоанализатором GFS-3000 (Waltz, Эффелрих, Германия) при интенсивности действующего света 140 мкмоль фотонов $\text{м}^2 \text{с}^{-1}$, влажности 50 %, концентрации CO_2 200 ppm и температуре 25 °С. Все измерения проводились в закрытой камере (Д×Ш×В, 1×1×0,5 см) и повторялись не менее трёх раз. Параметры флуоресценции и газообмена рассчитывали с помощью программного обеспечения DUAL-PAM (v.3.20) и GFS-win (v.3.79) соответственно [15].

Статистический анализ. Однофакторный дисперсионный анализ (ANOVA) проводился для определения статистически значимых различий между группами растений с последующим апостериорным сравнением с использованием t-критерия Стьюдента для независимых средних. Различие считали статистически значимым, если $p \leq 0,05$.

Обсуждение результатов исследований. Свойства наночастиц и фотоконверсионного покрытия, на основе оксида графена. Методом динамического светорассеяния было получено, что наночастицы оксида графена имели размер 27 ± 5 нм. Затем наночастицы переносили из водного раствора в ацетон, смешивали с фторопластовым полимером (фторопласт-32Л) и наносили на поверхность стекла. Кроме того, выявлено, что фотоконверсионное покрытие характеризуется наличием двух пиков люминесценции. Первый пик расположен в красной области ($540 \text{ нм} < \lambda_{\text{эм}} < 610 \text{ нм}$), второй пик расположен в синей области спектра ($440 \text{ нм} < \lambda_{\text{эм}} < 490 \text{ нм}$). Люминесценция ФКП в этих диапазонах наблюдалась при возбуждении ультрафиолетовым излучением на длине волны от 300 нм до 400 нм (Таблица 1).

Оксид графена (GO) состоит из частиц графена, модифицированных по краям или внутри углеродной сетки кислородсодержащими функциональными группами в виде эпоксидных, гидроксильных, фенольных, карбоксильных, эфирных и других групп [1]. Массовая доля атомов кислорода в GO может варьироваться от 3% до 40%. GO эффективно используется во многих областях науки, от биомедицины до энергетики [7], а также в сельском хозяйстве [16]. Важно отметить, что в настоящее время получены наноразмерные частицы GO, обладающие высокой биосовместимостью с клетками млекопитающих и растений [5]. В то же время исследования по влиянию GO на растения были сосредоточены на изучении реакции растений на добавление GO вместе с питательным раствором или при опрыскивании.

Оксиды графена обладают весьма разнообразными флуоресцентными свойствами [10]. В зависимости от условий, предварительной обработки и метода синтеза GO может флуоресцировать в красной и инфракрасной областях (характерно для суспензий свежесинтезированных частиц GO), во всем

видимом диапазоне спектра (лист графена после обработки кислородной плазмой), или в синей области (после воздействия ультрафиолета, химических восстановителей или термического отжига в инертной среде), где квантовый выход варьируется в среднем от 4% до 30% [13].

В данной работе наноразмерный ГО обладает интенсивной люминесценцией в красную и слабую люминесценцию в синей части спектра, что позволило изучить влияние фотоконверсионных покрытий на основе оксида графена на рост и фотосинтетическую активность растений томата. К сожалению, нам не удалось найти других примеров применения ГО для создания фотоконверсионных покрытий для теплиц.

Таблица 1 – Свойства наночастиц оксида графена (ГО) и фотоконверсионного покрытия, нанесённого на поверхность тепличного стекла, на основе этих наночастиц (ГО-ФКП).

Свойства	Размер частиц, нм	Пик флуоресценции, нм	Диапазон флуоресценции, нм
ГО-ФКП	27 ± 5	600	540-610
		475	440-490

Поэтому дальнейшие исследования были направлены на проверку влияния разработанных ФКП на рост и развитие растений томата *S. lycopersicum* в лабораторных условиях при искусственном освещении, имитирующем недостаток солнечного света в защищенных почвенных условиях. Изучены морфология, газообмен и фотохимия растений.

Влияние фотоконверсионного покрытия, нанесенного на поверхность тепличного стекла, на основе оксида графена, на морфологию растений.

Показано, что общая площадь листовой поверхности увеличилась у растений *S. lycopersicum*, выращенных под ГО-ФКП, на 26–37% по сравнению с контрольными растениями. Под ГО-ФКП также увеличилось количество

Дневник науки | www.dnevniknauki.ru | СМИ ЭЛ № ФС 77-68405 ISSN 2541-8327

листьев на 8–15%. Однако ФКП не повлияло на содержание хлорофилла в изученных растениях (Таблица 2). Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что разработанные покрытия на основе оксида графена, нанесенные на поверхность стекла, оказывают стимулирующее действие на рост растений томата.

Таблица 2 – Влияние ГО-ФКП на морфологические показатели растений *S. Lycopersicum*

Свойства/группа	Площадь листьев, см ²	Количество листьев	Содержание хлорофилла, мг/г СВ
Контроль	484 ± 41	13.4 ± 0.2	2.68 ± 0.80
ГО-ФКП	613 ± 28*	15 ± 0.6*	2.85 ± 0.75

*Данные являются результатом усреднения минимум девяти измерений. обозначается наличие статистически значимых различий между группами растений ($p \leq 0,05$).

Влияние фотоконверсионного покрытия, нанесенного на поверхность тепличного стекла, на основе оксида графена, на параметры газообмена в растениях. На рисунке 1 показана кинетика изменений интенсивности транспирации и ассимиляции CO₂ в листьях *S. lycopersicum* вызванных действующим светом с интенсивность 140 мкмоль фотонов м² с⁻¹, модулируемый ПАМ-флуориметром. В темноте поглощение CO₂ листьями томата не наблюдалось, но наблюдалось его выделение в пределах 0,23 мкмоль CO₂/м² с - 0,25 мкмоль CO₂/м² с, без статистически значимых различий между изучаемыми группами растений. Этот эффект был связан со светонезависимыми процессами в тканях листа, например, клеточным дыханием и процессами, связанных с циклом Кальвина. Включение света (стрелочка вверх) активировало ассимиляцию CO₂ у всех изученных групп растений томата, что обычно происходит в три фазы: (1) быстрое увеличение интенсивности ассимиляции CO₂ в первые минуты освещения, связанное с

расходом резерва рибулозо-1,5-бисфосфат или других промежуточных продуктов цикла Кальвина; 2) медленный рост в течение первых 7–10 мин освещения, когда происходит фотоактивация Рубиско Рубиско активазой; 3) стационарная фаза, наблюдаемая при достижении максимальной интенсивности ассимиляции CO_2 . На рисунке видно, что при освещении контрольных растений не наблюдалась фаза быстрого роста интенсивности ассимиляции CO_2 , в то время как у растений, выращенных под экспериментальными покрытиями, интенсивность ассимиляции CO_2 в этой фазе достигает 1,4 $\mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2 \text{ s}$ – 1,5 $\mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2 \text{ s}$. Скорость роста интенсивности ассимиляции CO_2 во второй фазе была одинаковой для всех групп растений. Эти данные могут свидетельствовать о разном количестве интермедиатов цикла Кальвина у контрольных и экспериментальных растений. В стационарной фазе максимальная интенсивность скорости ассимиляции была на 25% выше у растений, выращенных под экспериментальными покрытиями с нанокompозитами оксида графена (2,84 $\mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2 \text{ s}$), чем у контрольных растений (2,12 $\mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2 \text{ s}$) (Рис. 1А). Интенсивность транспирации H_2O в темноте была одинаковой для всех групп растений и составляла 0,13 $\text{mmol H}_2\text{O}/\text{m}^2 \text{ s}$ – 0,23 $\text{mmol H}_2\text{O}/\text{m}^2 \text{ s}$, без статистически значимых различий между изучаемыми группами растений. Включение света активировало транспирацию H_2O в листьях всех групп растений. Однако у растений, выращенных под фотоконверсионными покрытиями, активация транспирации происходит практически сразу, тогда как у контрольных растений активация начинается лишь через пять минут. Интенсивность транспирации в конце освещения была одинаковой во всех группах растений и составляла 0,56 $\text{mmol H}_2\text{O}/\text{m}^2 \text{ s}$ – 0,76 $\text{mmol H}_2\text{O}/\text{m}^2 \text{ s}$ (Рис. 1Б). Из рисунка 1 видно, что изменения скорости транспирации и ассимиляции, вызванные постоянным освещением, сопровождаются периодическими осцилляциями. Они возникают из-за

ежеминутного включения насыщающей вспышки, генерируемой ПАМ-флуориметром, работающим в паре с газоанализатором. Несмотря на то, что анализ этих осцилляций, вызванных насыщающими вспышками, не входил в задачи настоящего исследования, мы отметили, что амплитуда таких колебаний была выше у растений, выращенных под ФКП.

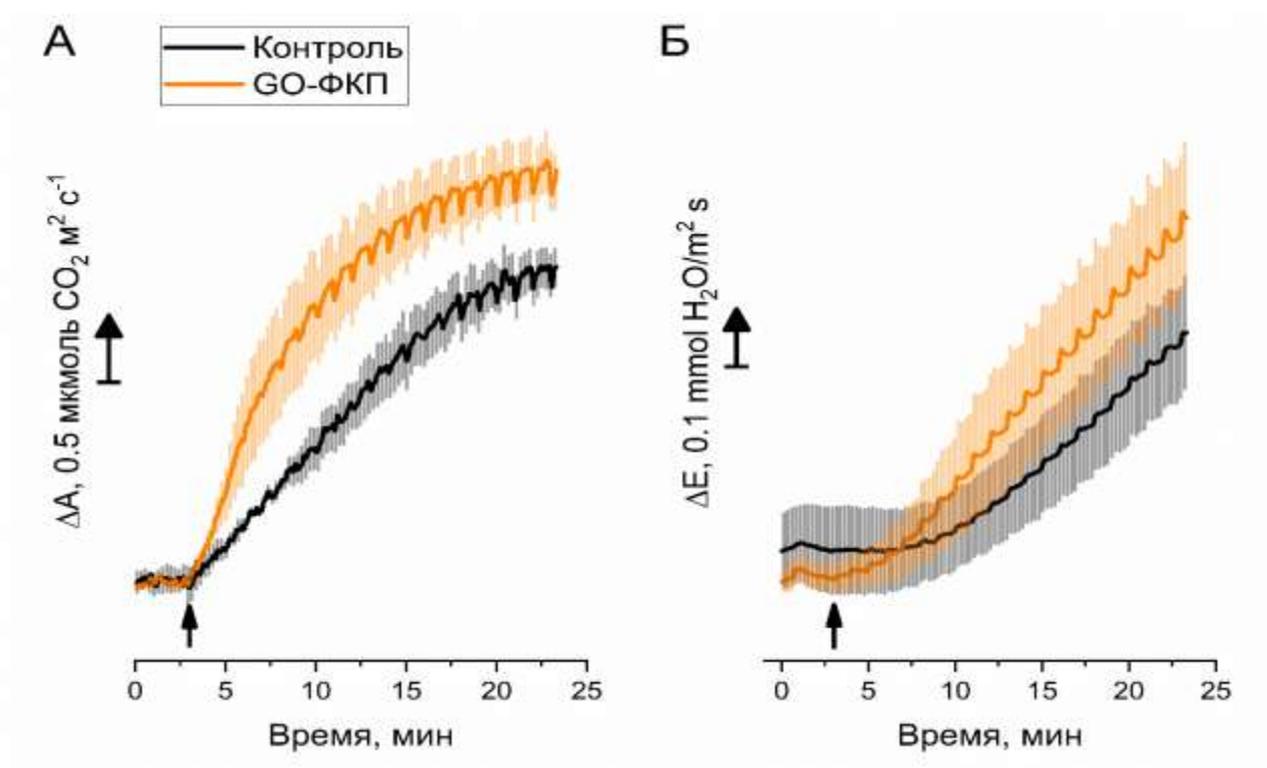


Рисунок 1. Кинетика светоиндуцированных изменений интенсивности ассимиляции CO_2 (А) и транспирации (Б) в листьях *S. lycopersicum*. Измерения проводились с использованием неповреждённых растений при 25 °С, влажности 50 % и концентрации CO_2 200 ppm. \uparrow — момент включения действующего света ($\lambda = 625 \text{ нм}$, 140 μmol фотонов $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Все растения были адаптированы к темноте в течение одного часа.

Влияние фотоконверсионных покрытий, нанесенного на поверхность тепличного стекла, на основе оксида графена, на фотохимию растений. Дальнейшая работа была посвящена регистрации фотоиндуцированных

изменений флуоресценции хлорофилла а, отражающих эффективность переноса электронов в фотосинтетической электрон-транспортной цепи и связанных с ней процессов. Выявлено, что максимальный квантовый выход флуоресценции фотосистемы II (F_v/F_m) во всех группах растений был одинаковой – 0,80–0,81, без статистически значимых различий между ними. Однако другие параметры флуоресценции хлорофилла различались в экспериментальных и контрольных группах растений (рис. 2А). У растений, выращенных под ГО-ФКП, увеличился эффективный квантовый выход фотосистемы II ($Y(II)$) на 28% (Рис. 2Б). ФКП также увеличили скорость линейного транспорта электронов через фотосистему II ($ETR(II)$) на 26% (Рис. 2В). Эти изменения могут указывать на более эффективную темновую стадию фотосинтеза у экспериментальных растений. Квантовый выход нефотохимического тушения флуоресценции хлорофилла а ($Y(NPQ)$) у контрольных растений, в отличие от $Y(II)$ и $ETR(II)$, был выше, чем у растений, выращенных под ФКП. (Рис. 2Г).

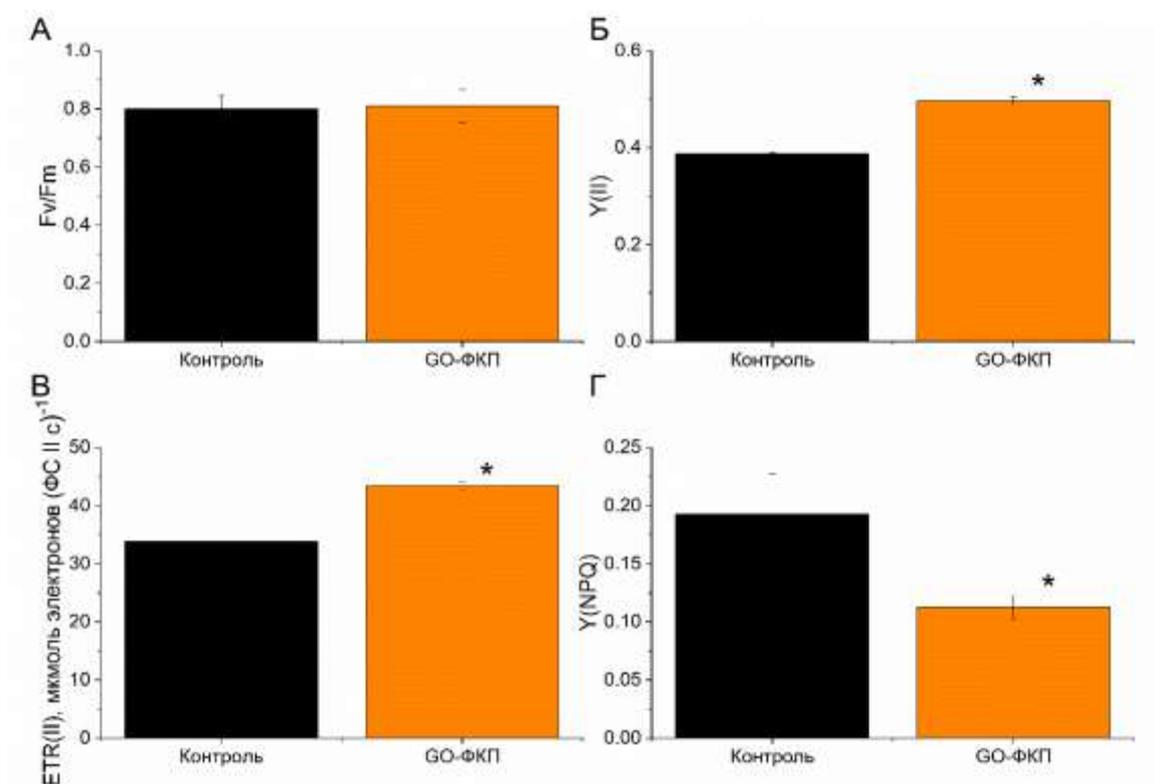


Рисунок 2. Светоиндуцированные изменения параметров максимального квантового выхода фотосистемы II (ФСII) (А), эффективного квантового выхода ФСII (Б), скорости линейного транспорта электронов через реакционный центр ФСII (В) и квантового выхода светоиндуцированного нефотохимического тушения флуоресценции хлорофилла а в ФСII (Г) в листьях *S. lycopersicum*.

Перед измерениями растения адаптировали в темноте в течение 1 часа при температуре 25 °С. Интенсивность насыщающего светового импульса длительностью 300 мс составляла 12 000 мкмоль фотонов м⁻² с⁻¹. * обозначается наличие статистически значимых различий между опытной и контрольной группами растений ($p \leq 0,05$).

Выводы. Повышенная эффективность поглощения солнечной энергии, наблюдаемая у растений томата, выращенных под фотоконверсионным покрытием на основе оксида графена (ФКП-GO) (рис. 1), приводит к увеличению ассимиляции CO₂ (рис. 1А), что в конечном итоге увеличивает продуктивность растений (таблица 2). Полученный результат может быть

Дневник науки | www.dnevnikaui.ru | СМИ ЭЛ № ФС 77-68405 ISSN 2541-8327

обусловлен сразу несколькими изменениями в спектре освещения. Во-первых, фотоконверсионные покрытия эффективно поглощают ультрафиолетовое излучение, которое может оказывать вредное воздействие на растения [9]. С другой стороны, уменьшение интенсивности ультрафиолетового излучения (УФ) сопровождается увеличением интенсивности фотосинтетически активной радиации (ФАР), в красной и синей областях. Известно, что растения проявляют максимальную фотосинтетическую активность при красном и синем свете, причем именно красный и синий свет наиболее эффективно стимулируют фотосинтез в условиях низкой освещенности [6]. Кроме того, красный и синий свет участвуют в регуляции открытия устьиц, тем самым увеличивая интенсивность ассимиляции CO_2 . Однако точный механизм движения устьиц в ответ на красный свет до сих пор неизвестен. Увеличение количества красного света может привести к изменению соотношения красный/дальний красный свет, что впоследствии влияет на функционирование фитохромной системы, которая может регулировать рост растений и влиять на их устойчивость при воздействии на них стрессовых факторов [11].

Таким образом, нами были созданы фотоконверсионные покрытия для тепличного стекла, на основе оксида графена в качестве люминофора, которые положительно влияют на рост и фотосинтез растений томата.

Библиографический список

1. Cai W. и др. Synthesis and solid-state NMR structural characterization of ^{13}C -labeled graphite oxide // *Science* (1979). 2008. Т. 321. № 5897. С. 1815–1817.
2. Chien C. T. и др. Tunable photoluminescence from graphene oxide // *Angewandte Chemie - International Edition*. 2012. Т. 51. № 27. С. 6662–6666.
3. Chiu Y. H. и др. Mechanistic Insights into Photodegradation of Organic Dyes Using Heterostructure Photocatalysts // *Catalysts* 2019, Vol. 9, Page 430. 2019. Т. 9. № 5. С. 430.

4. Gudkov S. V. и др. Development and application of photoconversion fluoropolymer films for greenhouses located at high or polar latitudes // *J Photochem Photobiol B*. 2020. Т. 213. С. 112056.
5. Kiew S. F. и др. Assessing biocompatibility of graphene oxide-based nanocarriers: A review // *Journal of Controlled Release*. 2016. Т. 226. С. 217–228.
6. Mccree K. J. An equation for the rate of respiration of white clover grown under controlled conditions. // *Prediction and measurement of photosynthetic productivity. Proceedings of the IBP/PP Technical Meeting, Trebon, [Czechoslovakia], 14-21 September, 1969*. 1970.
7. Novoselov K. S. и др. A roadmap for graphene // *Nature* 2012 490:7419. 2012. Т. 490. № 7419. С. 192–200.
8. Pashkin M. O. и др. Two Types of Europium-Based Photoconversion Covers for Greenhouse Farming with Different Effects on Plants // *Horticulturae* 2023, Vol. 9, Page 846. 2023. Т. 9. № 7. С. 846.
9. Salama H. M. H., Watban A. A. Al, Al-Fughom A. T. Effect of ultraviolet radiation on chlorophyll, carotenoid, protein and proline contents of some annual desert plants // *Saudi J Biol Sci*. 2011. Т. 18. № 1. С. 79–86.
10. Sun X. и др. Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery // *Nano Research* 2008 1:3. 2008. Т. 1. № 3. С. 203–212.
11. Wang S. и др. Red and Blue LED Light Supplementation in the Morning Pre-activates the Photosynthetic System of Tomato (*Solanum lycopersicum* L.) Leaves and Promotes Plant Growth // *Agronomy* 2022, Vol. 12, Page 897. 2022. Т. 12. № 4. С. 897.
12. Winsel M. Light manipulating additives extend opportunities for agricultural plastic films // *Plastics, Additives and Compounding*. 2002. Т. 4. № 3. С. 20–24.
13. Xu B. и др. The kinetic and thermodynamic adsorption of Eu(III) on synthetic maghemite // *J Mol Liq*. 2016. Т. 221. С. 171–178.
14. Yadav S. и др. An Update on Graphene Oxide: Applications and Toxicity // *ACS Omega*. 2022. Т. 7. № 40. С. 35387–35445.
15. Yamori W., Makino A., Shikanai T. A physiological role of cyclic electron transport around photosystem I in sustaining photosynthesis under fluctuating light in rice // *Scientific Reports* 2016 6:1. 2016. Т. 6. № 1. С. 1–12.

16. Zhang L. и др. Functional Graphene Oxide as a Nanocarrier for Controlled Loading and Targeted Delivery of Mixed Anticancer Drugs // Small. 2010. Т. 6. № 4. С. 537–544.
17. Ziessel R. и др. Highly Efficient Blue Photoexcitation of Europium in a Bimetallic Pt–Eu Complex // Chem Asian J. 2007. Т. 2. № 8. С. 975–982.

Оригинальность 82%