

- of odor and flavor of compounds[J]. *Curr Pharm Des*, 2022, 28(34): 2771-2784.
- [25] Zhou H Y, Luo D H, GholamHosseini H, et al. Identification of chinese herbal medicines with electronic nose technology: Applications and challenges[J]. *Sensors (Basel)*, 2017, 17(5): 1073.
- [26] Zhao H X, Wang L J, Jia Y J, et al. Accumulation of the bitter substance quercetin mediated by the overexpression of a novel seed-specific gene F1RDE2 in Tartary buckwheat[J]. *Plant Physiol Biochem*, 2024, 207: 108402.
- [27] Shi Q Q, Li X, Du J T, et al. Association of bitter metabolites and flavonoid synthesis pathway in jujube fruit[J]. *Front Nutr*, 2022, 9: 901756.
- [28] Soares S, Brandão E, Guerreiro C, et al. Tannins in food: Insights into the molecular perception of astringency and bitter taste[J]. *Molecules*, 2020, 25(11): 2590.
- [29] 毕洪娟. 菜用甘薯遗传多样性分析及茎叶苦涩味关键代谢物筛选[D]. 武汉: 华中农业大学, 2023.
- [30] 张 华, 邢书东. 侧柏炭炮制程度的研究[J]. *山东医药工业*, 2002, 21(4): 8-9.

黄姜纤维素氮掺杂碳量子点制备及其在铁离子检测中的应用

郭露月, 杨成宇, 付思莹, 周金伟, 宋小兵, 刘荣生, 夏国华*, 杨欢*
(江苏大学药学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 目的 制备黄姜纤维素氮掺杂碳量子点, 并考察其在铁离子检测中的应用。方法 以纤维素为碳源, 尿素为氮源, 水热法制备碳量子点, 评估其形态、结构、元素组成、光学特性, 并测定不同铁离子浓度下荧光光谱变化。结果 碳量子点呈类球形, 平均粒径为 3.91 nm, 得率为 3.31%, 荧光量子产率为 19.3%, 表面富含羟基、羰基、氨基等活性基团, 具有良好的水溶性和生物相容性。它在紫外光照射下发出明亮的蓝色荧光, 在 360 nm 激发波长处荧光强度最高, 并且与铁离子浓度呈负相关性。结论 黄姜纤维素氮掺杂碳量子点对铁离子具有高灵敏度的检测特性和选择性, 在其他重金属离子检测领域中有着较好的应用前景。

关键词: 黄姜; 纤维素; 氮掺杂碳量子点; 制备; 水热法; 铁离子

中图分类号: R944

文献标志码: A

文章编号: 1001-1528(2025)07-2184-06

doi:10.3969/j.issn.1001-1528.2025.07.008

Preparation of nitrogen-doped carbon quantum dots from *Dioscorea zingiberensis* cellulose and their application on detection of iron ions

GUO Lu-yue, YANG Cheng-yu, FU Si-ying, ZHOU Jin-wei, SONG Xiao-bing, LIU Rong-sheng, XIA Guo-hua*, YANG Huan*

(College of Pharmacy, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

KEY WORDS: *Dioscorea zingiberensis* C. H. Wright; cellulose; nitrogen-doped carbon quantum dots; preparation; hydrothermal method; iron ions

收稿日期: 2024-09-24

基金项目: 国家自然科学基金(81873196); 常州市基础 Research 计划(CJ20220161)

作者简介: 郭露月(2000—), 女, 硕士, 研究方向为中药学。Tel: (0511) 85038451, E-mail: gly20000611@163.com

* 通信作者: 夏国华(1977—), 男, 博士, 高级实验师, 研究方向为中药学。Tel: (0511) 85038451, E-mail: xgh-78131@yeah.net

杨欢(1980—), 男, 博士, 教授, 研究方向为中药学。Tel: (0511) 85038451, E-mail: yanghuan1980@ujs.edu.cn

盾叶薯蓣 *Dioscorea zingiberensis* C. H. Wright 为薯蓣科薯蓣属多年生草本植物,以根茎(即黄姜)入药,其性凉,味甘、苦,具有清肺止咳、祛湿通淋、通络止痛、解毒消肿等功效^[1],主要活性成分为薯蓣皂苷,并且药材经粉碎、分离皂苷浆后所产生的大量残渣中纤维素含量高达50%^[2-3]。研究表明,纤维素生物降解性、生物相容性、可持续性良好,同时具有低毒、低密度、高结晶度、来源广泛等优点,可与前驱体掺杂进行表面功能化,以其为原料制备的碳量子点在生物成像、药物运输、化学传感、光催化等领域具有较好的应用前景^[4]。

碳量子点是一种纳米级的准球形碳基材料,不仅继承了传统半导体量子点优良的发光性能,还有着毒性低、生物相容性强、水溶性好、化学稳定性高等显著优势。近年来,随着工业化的持续进行,土壤、大气和水资源中重金属离子广泛存在,故开发出高灵敏度的检测技术以测定其浓度对于环境保护和人类健康至关重要^[5-7]。本实验以黄姜残渣中的纤维素为原料,通过氮掺杂技术制备粒径小、水溶性好、荧光特性强的碳量子点,并用于检测铁离子浓度,为环境监测和医学检验提供了新的解决方案,也为中药资源综合利用提供了新的研究途径。

1 材料

1.1 仪器 QE-5A型组织捣碎机(无锡超声电子设备有限公司);ALPHA 1-2 LD型冻干机(德国Christ公司);AL104型电子分析天平(瑞士Mettler-Toledo公司);50 mL水合反应釜(上海秋佐科学仪器有限公司);KQ-600DE型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);RE-52A型旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器厂);ESCALAB250Xi型X射线光电能谱仪(美国Thermo Fisher Scientific公司);HT7800型透射电子显微镜(日立高新技术公司);UV-2450型紫外-可见光谱仪(日本岛津公司);Nicolet Avatar-370型傅里叶红外光谱仪(美国热电公司);UV-7504型紫外-可见分光光度计(上海欣茂仪器有限公司);TGL-16M型台式高速冷冻离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司);WFH-204B型手提式紫外分析仪(杭州齐威仪器有限公司)。

1.2 药材与试剂 新鲜黄姜于2020年6月采集于湖北省恩施土家族苗族自治州建始县,经江苏大学药学院陈钧教授鉴定为薯蓣科薯蓣属植物盾叶薯蓣 *Dioscorea zingiberensis* C. H. Wright 的根茎,洗去表面泥沙,置于-70℃低温冰箱中保存。尿素、Fe

(NO₃)₃、硫酸奎宁等均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。

2 方法与结果

2.1 纤维素分离与纯化 称取药材1 kg,切成约2.5 cm小段,加入约6 L纯水,8 000 r/min匀浆10 min,浆液分别用粗(100目)、细(200目)平筛将其中的残渣筛出,纯水洗涤,收集滤渣,在40℃下烘干,即得粗品^[8]。称取100 g,研磨,200目过筛,收集细粉,以料液比1:20加入纯水,90℃水浴磁力搅拌30 min,趁热抽滤,反复水洗滤渣以除去糖、酚等杂质,滤渣加纯水重悬,再加入1 mol/L H₂SO₄,90℃水浴加热,磁力搅拌30 min,重复2次,抽滤,滤渣水洗至中性以除去果胶质,重悬于6% NaOH溶液中,200 W、60℃超声处理30 min以除去半纤维素,最后加入2%次氯酸钠溶液以除去木质素,干燥^[9]。

2.2 碳量子点制备 采用水热法,选择“2.1”项下纤维素作为碳源,尿素作为氮源,两者按10:7比例混合,加入150 mL去离子水形成混悬液,超声处理10 min以使其分散均匀,转移至高压反应釜中,在210℃下连续加热6 h,冷却至室温,取出固液混合物,转移至50 mL EP管中,10 000 r/min离心5 min,将上清液转移至1 500 Da透析袋中透析48 h,每8 h更换1次去离子水,透析完成后袋中溶液以0.22 μm微孔滤膜过滤,收集滤液,冻干,即得(棕黑色固体),在4℃下保存。再计算得率Y,公式为 $Y = \frac{m}{m_1 + m_2}$ (m为碳量子点质量,

m₁为碳源质量,m₂为氮源质量),结果为3.31%。

2.3 荧光量子产率测定 采用参比法^[10],选择硫酸奎宁作为参照标准物质,取适量溶于去离子水中,制成1 mol/L溶液(在360 nm激发波长下荧光量子产率为54%)。为了降低自吸收效应的影响,需将碳量子点、硫酸奎宁溶液的吸光度控制在0.10以下,以360 nm为激发波长,测定两者荧光发射峰面积,计算荧光量子产率Φ,公式^[11]为 $\Phi = \Phi_s \frac{A_s F Y^2}{A F_s Y_s^2} \times 100\%$ [S为参照标准物质,A为吸光度,F为积分面积,Y为折光系数(1.33)]。

2.4 形貌特征观察 将碳量子点溶于去离子水中,超声处理30 min以确保其均匀分散,滴加到铜网上,自然风干,观察其微观结构,并对粒径分布进行分析,结果见图1。由此可知,碳量子点形态近似球形;粒径在3.5~4 nm范围内(计数约60个

点), 平均值为 3.91 nm, 表明该制剂属于纳米材料, 在水中能形成均匀分散的溶液, 并且未出现明显的团聚现象。

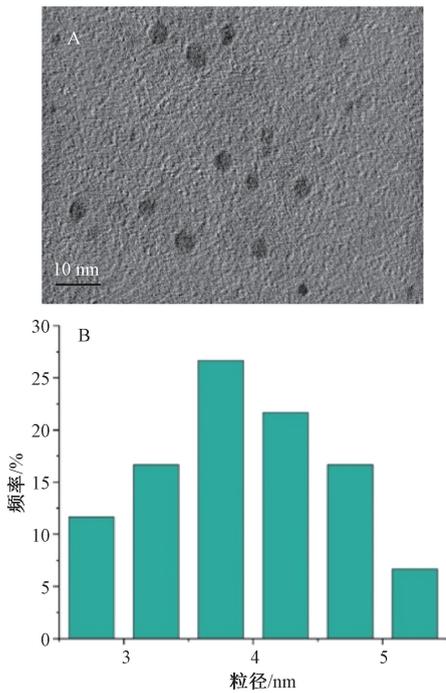


图1 黄姜纤维素氮掺杂碳量子点透射电镜图 (A)、粒径分布 (B)

Fig.1 Transmission electron microscopy image (A) and particle size distribution (B) of nitrogen-doped carbon quantum dots from *D. zingiberensis* cellulose

2.5 选择性检测 先配制 300 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 碳量子点溶液, 再分别配制 10 mmol/L Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 溶液作为干扰因素, 在 EP 管中加入等体积碳量子点溶液和离子液体, 纯水制成 1 mmol/L, 以 360 nm 为激发波长, 测定荧光强度, 结果见图 2。由此可知, 各金属离子均能使碳量子点荧光强度降低, 以铁离子更明显 (下降约 50%), 可能与后者表面结构和电子结构有关^[12]。

2.6 铁离子浓度 在“2.5”项下碳量子点溶液中加入不同体积铁离子溶液, 使其浓度范围在 0~100 $\mu\text{mol}/\text{L}$ 之间, 超纯水稀释, 充分混合均匀, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下静置反应, 测定荧光强度, 结果见图 3, 可知随着铁离子浓度增加荧光强度呈现递减的趋势。以铁离子浓度为横坐标 (X), 铁离子、参照标准物质荧光强度比值为纵坐标 (Y) 进行拟合, 得回归方程为 $Y = 0.011\ 2X + 0.096\ 19$ ($R^2 = 0.992\ 8$), 表明碳量子点具备作为探针检测水溶液

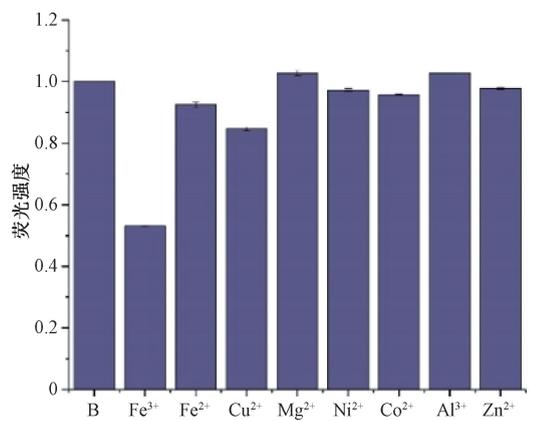


图2 黄姜纤维素氮掺杂碳量子点选择性

Fig.2 Selectivity of nitrogen-doped carbon quantum dots from *D. zingiberensis* cellulose

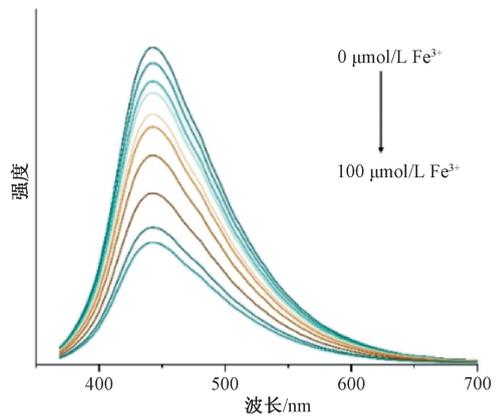


图3 黄姜纤维素氮掺杂碳量子点荧光光谱

Fig.3 Fluorescence spectra for nitrogen-doped carbon quantum dots from *D. zingiberensis* cellulose

中铁离子浓度的潜力。

2.7 红外光谱 以 KBr 为空白背景, 将碳量子点干燥 12 h 以除去水分, 与 KBr 粉末按 1 : 100 或 1 : 200 比例混合, 压片制样并扫描检测, 设定波数 4 000~400 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32 次, 结果见图 4。由此可知, 在 3 378 cm^{-1} 附近可见吸收峰, 归属为 O-H 伸缩振动峰, 推测碳量子点表面可能含有羟基; 3 147、2 934 cm^{-1} 处吸收峰归属于 N—H、C—H 伸缩振动^[13], 1 596、1 402 cm^{-1} 处的归属于 N—H 变形振动, 而 1 150、1 032 cm^{-1} 处的可能与 C—H 伸缩振动相关, 表明碳源在高温高压的水热反应过程中发生了变化, 形成了以碳为核心、带有不同官能团的结构。综上所述, 碳量子点表面含有羟基、氨基等官能团, 使其具有良好的水溶性, 也证实氮被成功掺杂到其中。

2.8 紫外-可见吸收光谱 以去离子水为空白对照, 制成适当浓度的碳量子点溶液, 置于比色皿

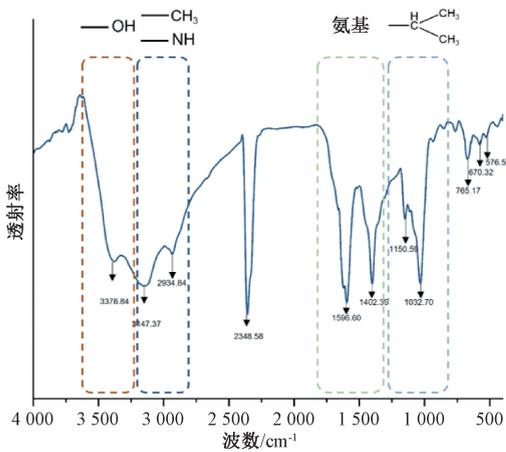


图4 黄姜纤维素氮掺杂碳量子点红外图谱
Fig. 4 Infrared spectrum for nitrogen-doped carbon quantum dots from *D. zingiberensis* cellulose

存在差异^[14]。

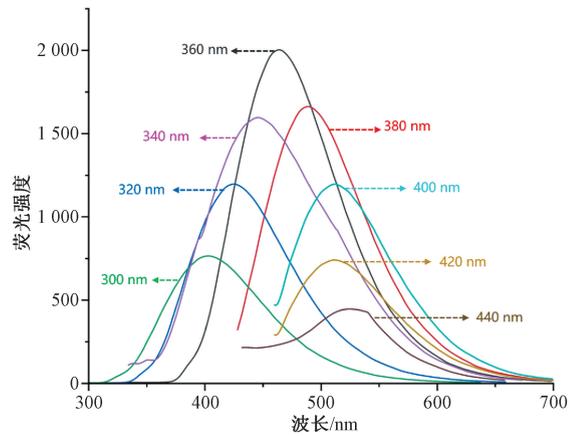


图6 黄姜纤维素氮掺杂碳量子点荧光发射光谱
Fig. 6 Fluorescence emission spectra for nitrogen-doped carbon quantum dots from *D. zingiberensis* cellulose

中, 设定波长 200~600 nm, 结果见图 5。由此可知, 碳量子点在 335 nm 处有 1 个较弱的吸收峰, 可能与 C=N 或 C=O 键的 N→π* 电子跃迁有关^[13]。另外, 溶液呈淡黄色, 在自然光下清澈透明, 无悬浮杂质, 表明碳点分散均匀, 具有良好的水溶性; 在黑暗环境下采用 365 nm 手持紫外灯照射时, 可发出明亮的蓝色荧光。

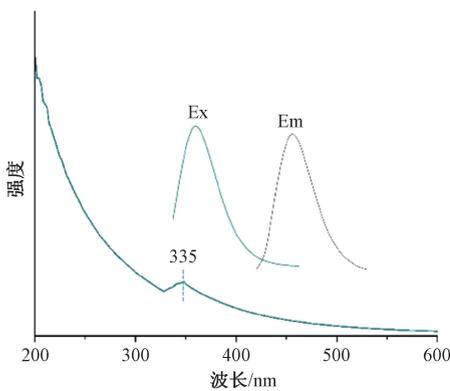


图5 黄姜纤维素氮掺杂碳量子点紫外-可见吸收光谱
Fig. 5 Ultraviolet-visible absorption spectrum for nitrogen-doped carbon quantum dots from *D. zingiberensis* cellulose

2.10 X 射线光电子能谱 将碳量子点置于烘箱中干燥 6 h, 取出, 研磨至粉末状, 均匀铺展在样品板上, 设定能量扫描范围 0~5 000 eV, 最佳能量分辨率≤0.45 eV; 最佳灵敏度 106 cps (0.6 eV Ag 3d5/2), 最佳空间分辨率≤3 μm (快速平行成像), 分析室最佳真空度<5×10⁻¹⁰ mbar (1 mbar = 0.1 kPa), 结果见图 7A。由此可知, 在 285.28、399.46、532.29 eV 处有 3 个明显的峰, 分别对应碳 (C)、氮 (N)、氧 (O)。

再采用 XPS Peak 软件对原始图谱进行 C1s 峰、O1s 峰、N1s 峰的峰值分析和拟合处理, 结果分别见图 7B~7D。由此可知, C1s 峰由 284.93 eV 的 C-O-C 峰、283.40 eV 的 C-C 峰、286.52 eV 的 O-C=O 峰、285.39 eV 的 C-O-C 峰组成, O1s 峰由 531.59 eV 的 C=O 峰、529.62 eV 的 C-O 峰、531.04 eV 的 C=O 峰组成, 与红外光谱一致, 推测可能含有羟基, 而 N1s 峰由 397.75、398.66 eV 的芳香环-N 峰及 400.09 eV 的 C-NH₂ 峰组成。

综上所述, 碳量子点表面含有羟基、羰基、氨基等官能团, 它们不仅决定了该制剂化学性质, 也赋予了其优异的荧光性能和水溶性。

2.9 荧光发射光谱 制备 100 μg/mL 碳量子点溶液, 在 300~440 nm 波长范围内以 20 nm 为 1 个区间, 设定激发光、发射光带宽 10 nm, 结果见图 6。由此可知, 激发波长为 360 nm 时荧光发射强度最大, 其峰值位于 460 nm 左右; 碳量子点最大荧光发射峰发生显著红移, 荧光强度随着激发波长变化呈现先增强后减弱的趋势, 可能是因为碳点结构不均匀, 粒径大小不一致, 导致发光机制和发光中心

2.11 稳定性实验 取“2.5”项下碳量子点溶液适量, 分别加入 pH 值 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 的缓冲液; 另取供试品溶液适量, 置于石英比色皿中, 在自然光下静置, 每隔 2 h 测定 1 次荧光发射光谱, 连续 12 h, 设定激发光、发射光带宽 10 nm, 结果见图 8。由此可知, 随着 pH 值增加荧光强度逐渐变大, 为 6~8 时达到最大值, 之后逐渐下降; 在 12 h 内荧光强度稳定, 未明显降低。

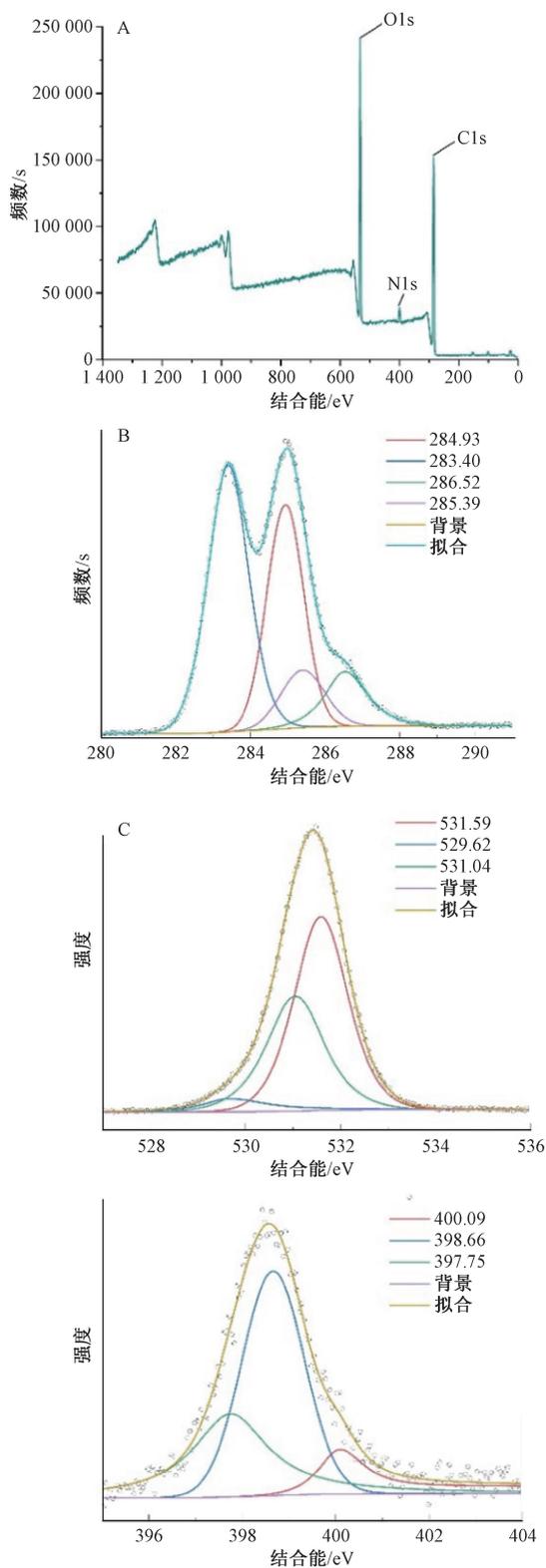


图7 黄姜纤维素氮掺杂碳量子点 X 射线光电子能谱

Fig.7 X-ray photoelectron spectra for nitrogen-doped carbon quantum dots from *D. zingiberensis* cellulose

3 讨论与结论

碳量子点是一种由天然生物质制备而成的新型碳基纳米材料,制备方法环保经济,可通过杂原子

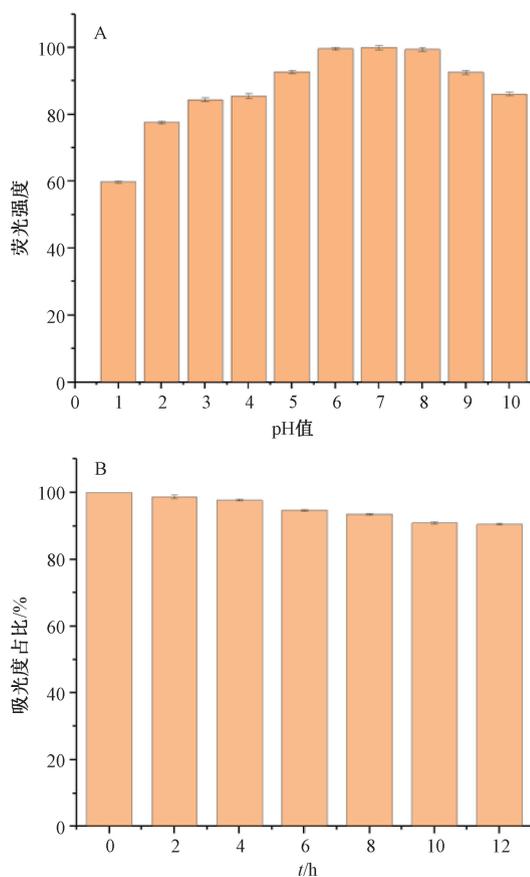


图8 黄姜纤维素氮掺杂碳量子点 pH (A)、时间 (B) 稳定性

Fig.8 pH (A) and temporal stability (B) of nitrogen-doped carbon quantum dots from *D. zingiberensis* cellulose

掺杂和功能表面化来提高量子产率和光学性能^[12]。与传统的半导体量子点相比,碳量子点具有良好的水溶性、光稳定性、化学多样性和生物相容性,而且毒性低^[15-16],在生物成像、药物传递、医学检验、光催化等领域均具有良好的发展潜力^[17-20]。

本实验通过水热法成功制备姜黄纤维素氮掺杂碳量子点,可用于检测水中铁离子浓度,并且以纤维素为碳源,尿素为氮源,发现碳量子点得率为3.31%,荧光量子产率为19.3%。另外,碳量子点表面富含羟基、氨基、羰基等基团,赋予了其良好的水溶性和荧光特性,在紫外光照射下可发出明亮的蓝色荧光,同时在 pH 6~8 下表现出良好的荧光稳定性。本实验发现,碳量子点对铁离子具有较高的灵敏度和选择性,前者荧光强度随着后者浓度升高而降低,并且两者呈强线性关系,可能是由于铁离子更倾向于与碳量子点表面带有负电荷的含氮和含氧官能团发生相互作用,导致荧光猝灭^[21],从而使后者具备作为探针来检测水中前者浓度的

潜力。

综上所述,本实验制备黄姜纤维素氮掺杂碳量子点,发现它对铁离子有着高效率的检测性能,该方法简便快捷,为碳量子点的进一步功能化、特性研究奠定了基础,也为其他中药资源的综合利用研究开辟了新的方向。

参考文献:

[1] 毕淮龙, 乔亚茹, 化文平. 盾叶薯蓣中薯蓣皂苷元生物合成途径研究进展[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(11): 142-144.

[2] 陶晓赛, 陈志红, 谢彩侠, 等. 基于 HPLC 和 NIRS 建立快速检测盾叶薯蓣中 3 种皂苷含量的方法[J]. 天然产物研究与开发, 2020, 32(2): 305-316.

[3] 张立伟. 微生物法生产黄姜皂苷关键技术研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.

[4] 李燕峰. 纤维素基碳量子点的制备及其应用研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2023.

[5] 贺晓宇, 范哲锋. 氮氯共掺碳量子点对橙汁中酒石黄的检测[J]. 分析实验室, 2022, 41(10): 1202-1207.

[6] 李 妍. N 掺杂的生物基荧光碳点的制备及其检测性能研究[D]. 牡丹江: 牡丹江师范学院, 2024.

[7] Liang G X, Zhao K R, He Y S, *et al.* Carbon dots and gold nanoparticles doped metal-organic frameworks as high-efficiency ECL emitters for monitoring of cell apoptosis[J]. *Microchem J*, 2021, 171: 106787.

[8] 周金伟. 酶催化和离子液体水解转化盾叶薯蓣皂苷及黄姜淀粉基抗菌膜的开发[D]. 镇江: 江苏大学, 2022.

[9] 李 晨, 蒋雨欣, 郑卓含, 等. 中药渣纳米纤维素的制备及其对有害气体的吸附研究[J]. 环境科学与管理, 2022,

47(11): 114-119.

[10] Choi M R, Lee B. Synthesis of cationic carbon quantum dot-based dual emission fluorescence sensor for detecting perchlorate anions in aqueous solutions[J]. *Opt Mater*, 2022, 134: 113190.

[11] Pontes S M A, Rodrigues V S F, Carneiro S V, *et al.* One-pot solvothermal synthesis of full-color carbon quantum dots for application in light emitting diodes[J]. *Nano-Struct Nano-Objects*, 2022, 32: 100917.

[12] 刘琴心. 基于碳量子点的金属离子检测[J]. 化工设计通讯, 2022, 48(7): 86-88.

[13] 王佳利. 氮掺杂荧光碳点的制备及其在金属离子检测中的应用[D]. 长春: 长春工业大学, 2022.

[14] 林禹晴. 生物源碳量子点荧光光谱特性与水环境污染快速检测效果研究[D]. 长春: 吉林大学, 2022.

[15] 吴冰宇, 靳爱玲, 韩梦丹, 等. 碳量子点的光学性质及其应用研究进展[J]. 山西化工, 2022, 42(3): 34-35; 44.

[16] 张 超, 袁 涛, 覃姣兰, 等. 芒果叶碳量子点的制备及其荧光性能研究[J]. 化工技术与开发, 2022, 51(12): 13-17.

[17] 杨成宇. 黄姜残渣中淀粉和纤维素的资源化研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2023.

[18] 刘坤峰. 基于碳量子点构建荧光探针及在真菌毒素和重金属检测中的应用[D]. 无锡: 江南大学, 2023.

[19] 罗坤顺, 汪祖华, 朱 月, 等. 冬凌草甲素荧光碳量子点的制备及其在生物成像中的应用[J]. 广东化工, 2024, 51(7): 58-61; 54.

[20] 张立康. 基于碳量子点光学性的重金属离子检测技术[D]. 长春: 吉林大学, 2023.

[21] 朱晓焯. 杂原子掺杂碳量子点的制备及其在检测方面的应用[D]. 秦皇岛: 河北科技师范学院, 2023.