DOI:10.12171/j.1000−1522.20240329

制备具有荧光示踪功能的硼掺杂银杏叶碳量子点木材防腐剂

黄　鑫　　徐国祺　　马耀辉
（东北林业大学机电工程学院，黑龙江 哈尔滨 150040）

摘要:【目的】环境友好型木材防腐剂的开发中，示踪功能对于木材防腐效果的评价研究具有重要意义。为充分发挥银杏叶的抗菌性能、硼砂的阻燃性能以及碳量子点的荧光示踪功能，制备一种新型硼掺杂银杏叶碳量子点（B-CQDs）木材防腐剂，以丰富环境友好型木材防腐剂体系，拓宽碳量子点抗菌性和荧光示踪应用。**【方法】**以绿色生物质银杏叶为碳源，硼砂为硼元素掺杂剂，通过水热法一步合成 B-CQDs 木材防腐剂，进行单因素实验探究最优制备工艺。采用荧光光谱、紫外可见光光谱、透射电子显微镜（TEM）、傅里叶变换红外光谱（FTIR）、X-射线光电子能谱（XPS）等测试方法对其性能进行表征。以白腐菌彩绒革盖菌和褐腐菌密黏褶菌作为供试菌种，通过抑菌圈试验对不同质量分数的 B-CQDs 木材防腐剂抑菌效果进行综合评价。**【结果】**以荧光强度为参考指标，B-CQDs 木材防腐剂最佳制备条件：水热反应时间 3.0 h，水热反应温度 180 ℃，银杏叶用量 0.5 g，银杏叶与硼砂质量比 5∶1。B-CQDs 呈类球状，平均粒径为 2.41 nm，分散性较好。B-CQDs 木材防腐剂具有激发波长依赖性和荧光稳定性，在 365 nm 紫外光照射下发出明亮蓝色荧光。FTIR 与 XPS 分析的元素组成和官能团信息一致，表明硼元素成功掺入碳量子点。木材腐朽真菌抑菌圈试验结果表明：随着 B-CQDs 木材防腐剂质量分数的增加，其对 2 种木材腐朽真菌的抑制效果逐渐增强，B-CQDs 木材防腐剂抑制效果优于未掺杂的碳量子点木材防腐剂。当 B-CQDs 木材防腐剂的质量分数为 0.80% 时，彩绒革盖菌和密黏褶菌的抑菌圈直径均达到最大值，分别为 54.15 和 63.59 mm。**【结论】**本研究成功制备了 B-CQDs 木材防腐剂。该防腐剂具有光致发光特性和荧光示踪功能，且对彩绒革盖菌和密黏褶菌 2 种常见的木腐真菌均有较好的抑制作用，具备作为环境友好型荧光示踪木材防腐剂的潜力。

关键词：木材防腐；荧光；示踪；碳量子点；银杏叶；硼掺杂；木腐菌
中图分类号：S781.52　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1000−1522(2025)01−0116−10
引文格式：黄鑫，徐国祺，马耀辉. 制备具有荧光示踪功能的硼掺杂银杏叶碳量子点木材防腐剂［J］. 北京林业大学学报，2025，47(1)：116−125. Huang Xin, Xu Guoqi, Ma Yaohui. Developing a wood preservative based on boron doping *Ginkgo biloba* leaf carbon quantum dots with fluorescent tracer function［J］. Journal of Beijing Forestry University, 2025, 47(1): 116−125.

Developing a wood preservative based on boron doping *Ginkgo biloba* leaf carbon quantum dots with fluorescent tracer function

Huang Xin　Xu Guoqi　Ma Yaohui
(College of Mechanical and Electrical Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, Heilongjiang, China)

Abstract:［**Objective**］In the development of environment-friendly wood preservatives, its tracer function is of great significance to the evaluation of wood preservative effect. A new type of wood preservative based on boron doping *Ginkgo biloba* leaf carbon quantum dots (B-CQDs) was prepared, aiming to make full use of antifungal properties of *Ginkgo biloba* leaves, flame retardant properties of borax and fluorescent tracer function of carbon quantum dots. B-CQDs will enrich the environment-friendly wood preservative system,

收稿日期：2024−10−08　**修回日期：**2024−12−10
基金项目：国家自然科学基金项目（31500470），黑龙江省自然科学基金项目（C2016014）。
第一作者：黄鑫。主要研究方向：木材防腐。Email：huangxin@nefu.edu.cn　地址：150040 黑龙江省哈尔滨市香坊区和兴路 26 号东北林业大学机电工程学院。
责任作者：徐国祺，副教授。主要研究方向：木材保护与改良。Email：xuguoqi_2004@126.com　地址：同上。
本刊网址：http://j.bjfu.edu.cn；http://journal.bjfu.edu.cn

and broaden the antifungal properties and fluorescent tracer applications of carbon quantum dots. [**Method**] The wood preservative of B-CQDs was one-step hydrothermal synthesized by green biomass *Ginkgo biloba* leaves as carbon source and borax as boron dopant. The optimum preparation process was investigated by single factor experiment. It was characterized by fluorescence spectrum, UV-visible spectrum, transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The antifungal effects with different mass fractions of B-CQDs were evaluated by antifungal zone test with white rot fungi *Trametes versicolor* and brown rot fungi *Gloeophyllum trabeum* as the tested fungi. [**Result**] Taking the fluorescence intensity as test index, the optimum preparation conditions of B-CQDs were hydrothermal reaction time 3.0 h, hydrothermal reaction temperature 180 ℃, dosage of *Ginkgo biloba* 0.5 g, and mass ratio of *Ginkgo biloba* leaves to borax 5∶1. B-CQDs were semispherical with better dispersion. The average particle size was 2.41 nm. B-CQDs wood preservatives had excitation wavelength dependence and fluorescence stability, emitting bright blue fluorescence under ultraviolet light at 365 nm. The element composition and functional group information analyzed by FTIR and XPS were consistent, which indicated that boron elements were successfully incorporated into carbon quantum dots. The results of antifungal zone test of wood rot fungi showed that with the increase of mass fraction of B-CQDs, the control effect against two kinds of wood rot fungi had gradually improved. Among them, the antifungal effect of B-CQDs wood preservatives was better than non-doped carbon quantum dot wood preservatives. When the mass fraction of B-CQDs increased to 0.80%, the diameter of antifungal zone of the two groups reached the maximum, which were 54.15 and 63.59 mm, respectively. [**Conclusion**] The preparation of B-CQDs wood preservative is studied successfully. It has photoluminescence characteristics and fluorescent tracer function. The preservative has good antifungal effect on two kinds of common wood rot fungi (*Trametes versicolor* and *Gloeophyllum trabeum*). It has the potential to be used as environment-friendly wood preservative with the function of fluorescent tracer.

Key words: wood preservation; fluorescence; tracer; carbon quantum dots; *Ginkgo biloba* leaves; boron doping; wood rot fungi

木材是一种具有较好加工性能的天然固碳材料，随着“双碳”战略的不断推进，林业产业积极响应绿色低碳的发展方式。但是，木材由于自身的特殊结构组分，在生长、储存或加工使用期间对腐朽菌、霉菌或细菌等微生物侵染的抵抗能力较弱[1]，其中腐朽菌带来的危害最为严重，对腐朽菌造成的危害进行防治是提高木材利用率的重要手段之一。传统的木材防腐技术一般存在对环境的负面影响大，有效作用周期短，不可降解等弊端，不符合新形势下对木材防腐剂的要求。因此，环境友好型木材腐朽防治研究的开展非常必要，也是目前研究的热点之一。荧光示踪技术在木材防腐效果评价中具有重要意义，可以揭示处理材与木材防腐剂之间的相互作用关系，判断木材防腐剂的分布范围等，有助于进一步改进防腐技术和探究防腐作用机理，因此开发一种具有荧光示踪功能的木材防腐剂可完善木材防腐处理技术的综合评价体系。

碳量子点是一种尺寸小于 10 nm 的新型零维碳纳米材料[2]。CQDs自 2004 年被发现[3]以来，凭借其良好的水溶性、低毒性、环境友好、成本低、生物相容性等诸多优点[4]，被广泛应用于生物成像[5]、药物载体[6]、电化学传感器[7]等诸多领域。碳量子点是荧光示踪技术中的重要材料，能够在不同领域中实现荧光标记，实时监测目标物。目前，很多生物质材料、化学材料都可以作为制备碳量子点的前驱体[8]。在众多的前驱体中，中药因其自身不仅可作为绿色前体合成碳量子点，还具备独特的药用价值[9]，中药碳量子点表现出优异的抗菌性[10]，受到学者的广泛关注。银杏（*Ginkgo biloba*）叶是一种具有很高药用价值的植物，主要活性成分包括黄酮类化合物、萜类内酯、聚戊烯醇类等[11]，因此银杏叶可以作为碳量子点前驱体，并有望使其保持抗菌性能。杂原子掺杂是提高碳量子点荧光量子产率的一种有效方法[12]。硼原子与碳原子半径接近，无机硼酸盐多年来一直被用作室内木材防腐剂，防治真菌效果显著[13]。但在室外应用时，无机硼酸盐处理材中的硼被浸湿后会逐渐流失，这会导致防腐效果减弱[14]。硼砂是一种常见的无机硼酸盐，应用广泛且成本较低，常用作阻燃剂，可有效预防火灾。硼砂也可作为中药解毒防腐，已有研究表明硼砂对木腐菌表现出良好的抑菌效果[15]。

因此，将银杏叶作为前体碳源，硼砂（$Na_2B_4O_7\cdot$

$10H_2O$)作为掺杂剂，制备硼掺杂银杏叶碳量子点木材防腐剂，并初探此木材防腐剂对两种常见木腐菌(彩绒革盖菌和密黏褶菌)的抑菌效果。此制备方法力求将各材料联合增效，同时发挥碳量子点荧光性能和硼砂阻燃性[16]优势，期望在木材腐朽防治过程中发挥硼掺杂银杏叶碳量子点抑菌性能的同时，将其作为荧光示踪剂，进一步对木材防腐剂分布范围和处理情况进行示踪观察，在防腐效果研究的基础上通过荧光示踪功能探究其防腐机理。

1 材料与方法

1.1 材 料

银杏叶粉末购于安徽益生源药业有限公司，硼砂购于天津市凯通化学试剂有限公司，硫酸奎宁(ST，质量分数 98%)购于上海麦克林生化科技有限公司，琼脂购于北京博奥拓达科技有限公司，葡萄糖购于天津市永大化学试剂有限公司，所有试剂均为分析纯。

供试的木腐菌为白腐菌彩绒革盖菌(*Trametes versicolor*)和褐腐菌密黏褶菌(*Gloeophyllum trabeum*)，均购于中国普通微生物菌种保藏管理中心。

1.2 研究方法

1.2.1 硼掺杂银杏叶碳量子点木材防腐剂的制备

以银杏叶为原料[17]采用一步水热合成法制备硼掺杂银杏叶碳量子点(boron-doped *Ginkgo biloba* leaves carbon quantum dots，B-CQDs)木材防腐剂，具体制备路线见图 1。用电子天平称取 0.50 g 银杏叶固体粉末(过 100 目筛)、0.10 g 硼砂(borax，BX)，倒入 150 mL 烧杯中，加入 30 mL 蒸馏水，置于超声波清洗机中，超声分散处理 10 min(功率为 1 kW)，用玻璃棒搅拌均匀后，倒入 50 mL 反应釜聚四氟乙烯内胆中，密封反应釜后放入电热鼓风干燥箱恒温 180 ℃ 加热 3 h。取出自然冷却至室温(25 ℃)后，将反应液置于离心机中以 10 000 r/min 转速下进行离心处理 15 min，去除大颗粒部分，取上清液，经 0.22 μm 滤膜过滤，去除难溶物质，得到黄褐色荧光碳量子点溶液。冷冻干燥成固体粉末，该粉末为 B-CQDs 木材防腐剂，将其置于 4 ℃ 冰箱中保存备用。以荧光强度为参数开展优化，考察水热反应时间(1、2、3、4 h)、水热反应温度(140、160、180、200 ℃)和银杏叶用量(0.4、0.5、1.0、2.0 g)对 B-CQDs 荧光强度的影响，进一步确定 B-CQDs 最佳制备条件，以期发挥碳量子点荧光性能优势，使其作为木材防腐剂发挥荧光示踪作用。并计算 B-CQDs 的得率，以及 B-CQDs 中银杏叶和 BX 最大的理论质量分数，以获得的最佳制备条件制备银杏叶碳量子点(*Ginkgo biloba* leaves carbon quantum dots，CQDs)木材防腐剂。

1.2.2 B-CQDs 光致发光特性表征

使用荧光分光光度计(F-7000，日本日立公司)对质量分数为 0.80% 的 B-CQDs 水溶液进行荧光光谱的扫描，设置激发电压 700 V，扫描速度为 1 200 nm/min，狭缝宽度为 10 nm，得到荧光光谱。本研究将获得的荧光光谱峰值数据最大时所对应的激发波长定义为 B-CQDs 的最佳激发波长[18]。

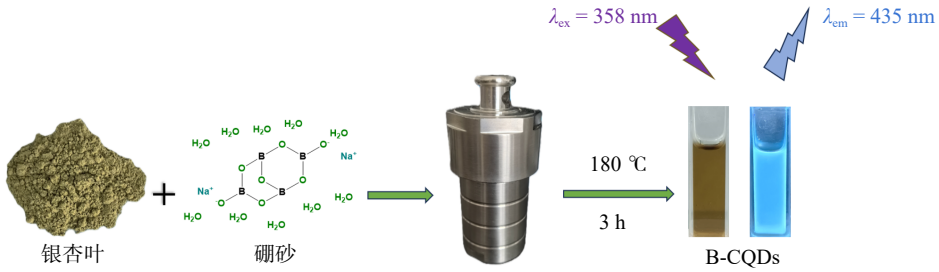
使用紫外可见分光光度计(UV2600，日本岛津公司)对 B-CQDs 水溶液进行扫描，设置扫描范围 190 ~ 600 nm，得到 B-CQDs 的紫外–可见吸收光谱。

1.2.3 荧光量子产率测定

一般选用参比法测定物质的荧光量子产率，本实验选用硫酸奎宁(溶于 0.1 mol/L H_2SO_4，在 360 nm 激发波长下的荧光量子产率为 54%)作为计算 B-CQDs 荧光量子产率的参照物[19]。配制适量浓度的硫酸奎宁溶液，通过紫外–可见吸收光谱得到待测物质和参比物质的吸光度(两种溶液的吸光度都 < 0.1)。然后，通过荧光光谱得到两种溶液的积分荧光强度。按照式(1)[20]计算 B-CQDs 的荧光量子产率。

$$Q_B = Q_{st} \cdot \frac{I_B}{I_{st}} \cdot \frac{A_{st}}{A_B} \cdot \left(\frac{\eta_B}{\eta_{st}}\right)^2 \quad (1)$$

式中：Q_B 为 B-CQDs 的荧光量子产率，%；Q_{st} 为标准溶液的荧光量子产率，%；I_B 为 B-CQDs 的荧光光谱积分面积；I_{st} 为标准溶液的荧光光谱积分面积；A_B 为 B-CQDs 在 360 nm 激发波长处的吸光度；A_{st}



λ_{ex}、λ_{em} 分别代表溶液的激发波长和发射波长。黄褐色溶液为自然光下的 B-CQDs 溶液，蓝色溶液对应 365 nm 紫外照射下的 B-CQDs 溶液。

图 1 硼掺杂银杏叶碳量子点(B-CQDs)制备路线

Fig. 1 Preparation route of boron-doped *Ginkgo biloba* leaves carbon quantum dots (B-CQDs)

为标准溶液在 360 nm 激发波长处的吸光度；η_B 为 B-CQDs 溶液的折射率，η_{st} 为标准溶液的折射率，其中水的折射率为 1.33，0.1 mol/L H_2SO_4 的折射率为 1.33。

1.2.4　B-CQDs 荧光稳定性测试

探究不同 pH 值（1.0、3.0、5.0、7.0、9.0、11.0）对 B-CQDs 荧光强度的影响，将配制好的溶液置于比色皿中，分别于 358 nm 激发波长下测定其荧光强度 I_{1F0}。本研究将 pH 值为 7 的溶液荧光强度定义为 I_{1F}，不同 pH 值下 B-CQDs 对应的荧光强度 I_{1F0} 与 I_{1F} 的比值即为 B-CQDs 在不同 pH 值下的相对荧光强度。

以去离子水为溶剂，配制浓度为 0、50、100、150、200、250 mmol/L 的 NaCl 溶液，分别与同质量的 B-CQDs 水溶液（质量分数为 0.80%）混合制备用于测试荧光强度的混合液，将该混合液置于比色皿中，于 358 nm 激发波长下测定其荧光强度 I_{2F0}。本研究将含有 0 mmol/L NaCl 混合液的荧光强度定义为 I_{2F}，其余不同浓度 NaCl 混合液对应的荧光强度 I_{2F0} 与 I_{2F} 的比值即为 B-CQDs 在不同浓度 NaCl 溶液下的相对荧光强度。

探究 365 nm 紫外光激发照射时间（0、30、60、90、120、150 min）对 B-CQDs 水溶液（质量分数为 0.80%）荧光强度的影响。将紫外照射处理后的溶液分别置于比色皿中，于 358 nm 激发波长下测定其荧光强度 I_{3F0}。本研究将紫外光激发照射时间为 0 min 的溶液荧光强度定义为 I_{3F}，不同紫外光激发照射时间下 B-CQDs 对应的荧光强度 I_{3F0} 与 I_{3F} 的比值即为 B-CQDs 经不同紫外光激发照射时间后的相对荧光强度。

1.2.5　B-CQDs 微观形貌表征

取适量 B-CQDs 粉末使用去离子水稀释，并超声处理 15 min，将超薄铜网放置在盖有封口膜的载玻片上，吸取 10 μL 的 B-CQDs 水溶液滴在铜网上，10 min 后把多余的液体吸走，待铜网在室温下自然晾干后，采用透射电子显微镜（Transmission electron microscope，TEM，HT7820，日本日立公司）对 B-CQDs 的形貌、粒径分布进行分析。

1.2.6　B-CQDs 化学结构表征

采用傅里叶变换红外光谱仪（Fourier transform infrared，FTIR，Nicolet iZ10，美国赛默飞世尔科技公司）对制备的 B-CQDs 进行成分分析，以银杏叶（GB）、BX 和 CQDs 作为对照，取 10 ~ 20 μL 的 B-CQDs 溶液滴在 0.2 g KBr 上，120 ℃ 干燥 4 h 以上。将干燥后的样品研磨均匀压片后，对 B-CQDs 所含官能团进行红外扫描分析，测试范围为 500 ~ 4 000 cm^{-1}。

以 CQDs 作为对照，取 10 μL 样品滴在硅片上，把硅片固定在样品台后送入快速进样室。选用铝单色器，10 mA 的发射电流，15 kV 的阳极电压。采用 X 射线光电子能谱仪（X-ray photoelectron spectroscopy，XPS，Escalab250xi，美国赛默飞世尔科技公司）分析 B-CQDs 所含的各种元素结构和含量。

1.2.7　B-CQDs 抑菌性试验

采用牛津杯法[21]评价 B-CQDs 对两种常见木材腐朽菌的体外抑菌性能。分别配制质量分数为 0.10%、0.20%、0.40%、0.60%、0.80% 的 CQDs 和 B-CQDs 溶液，以无菌水、银杏叶（GB）水浸液和 BX 溶液作为对照。将 0.50 g 银杏叶粉末溶解于 30 mL 去离子水中，浸泡 5 h，超声分散处理 10 min，获得 GB 水浸液。结合 1.2.1 中在最佳制备条件下获得的 B-CQDs 中 GB 和 BX 的最大理论质量分数，选取对应质量分数 GB（0.50%）和 BX（0.10%）的水溶液作为对照。将高温高压灭菌后的牛津杯置于已均匀涂布 2 mL 供试菌株悬液的马铃薯葡萄糖琼脂培养基（potato dextrose agar，PDA）中央，每皿放置 1 个牛津杯，分别用移液枪吸取 200 μL 的溶液注入牛津杯中，在温度（28 ± 2）℃、相对湿度（85 ± 5）% 的条件下经过 7 d 的恒温恒湿培养，观察菌落生长状态，通过十字交叉法[22]使用游标卡尺测量，并记录抑菌圈直径，每组实验重复 3 次，得出抑菌圈直径平均值。

2　结果与分析

2.1　B-CQDs 制备工艺优化和荧光稳定性

以银杏叶为原料、硼砂为硼元素掺杂供体，通过水热法一步合成荧光碳量子点，在不同反应条件下得到的碳量子点碳化程度不同，荧光性能存在差异。为了合成荧光性能最佳的硼掺杂银杏叶碳量子点木材防腐剂，参照 1.2.1 中参数设置对水热反应时间、水热反应温度、银杏叶用量、硼砂用量进行了优化，分别在最佳激发波长 358 nm 下对不同反应条件下制备的硼掺杂银杏叶碳量子点木材防腐剂进行荧光强度测定，结果如图 2 所示。探究反应时间分别为 1、2、3、4 h 时（反应温度 180 ℃、银杏叶用量 0.5 g、硼砂用量 0.1 g）对合成碳量子点的影响（图 2a），图 2a 表明：当水热反应时间为 3 h 时，碳量子点的荧光强度最大，发光效率最高，反应时间过长会导致碳量子点炭化过度使得荧光强度降低[23]。图 2b 表明：当水热反应温度为 180 ℃ 时，碳量子点的发光效率最高。控制银杏叶与硼砂质量比 5∶1 不变，当银杏叶用量为 0.5 g，硼砂用量为 0.1 g 时，碳量子点的荧光强度最大（图 2c）。根据上述结果，确定水热反

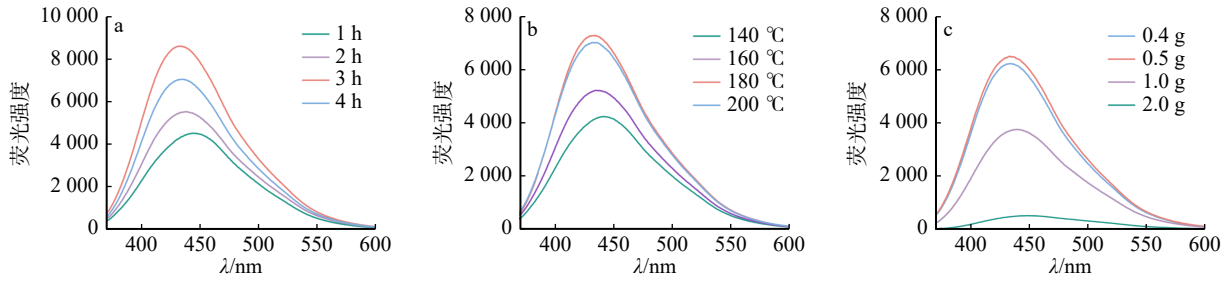


图 2 水热反应时间(a)、水热反应温度(b)和银杏叶用量(c)对 B-CQDs 荧光强度的影响(λ_{ex} = 358 nm)

Fig. 2 Effects of hydrothermal reaction time (a), hydrothermal reaction temperature (b) and dosage of *Ginkgo biloba* leaves (c) on fluorescence intensity of B-CQDs (λ_{ex} = 358 nm)

应制备碳量子点的最佳实验条件为水热反应时间 3.0 h、水热反应温度 180 ℃、银杏叶用量 0.5 g、硼砂用量 0.1 g，计算得到 B-CQDs 得率为 0.8%。使用最优工艺制备 CQDs，得到 CQDs 得率为 0.5%。

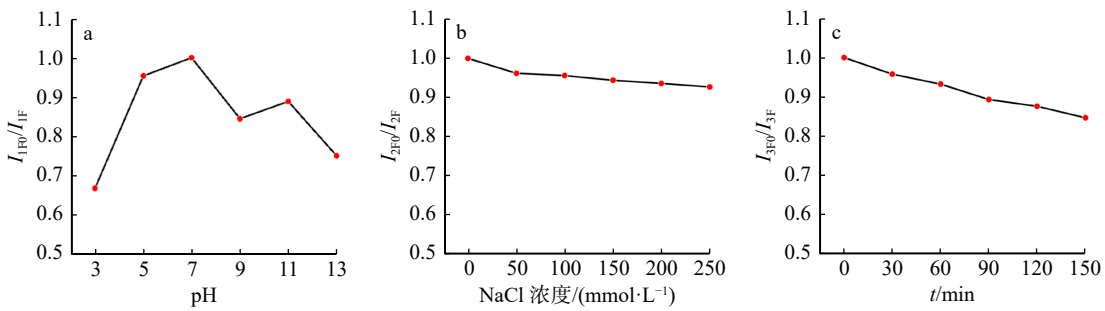
B-CQDs 在 pH 值 5 ~ 11 的水溶液中荧光强度受 pH 值影响不大，相对荧光强度始终保持在 0.8 以上，在强酸强碱环境下(pH 为 3 或 13)，B-CQDs 相对荧光强度有所下降(图 3a)，因此 B-CQDs 在中性环境中表现出较好的稳定性。在 pH = 11 时，由于硼的电负性值(2.04)低于碳(2.55)，因此 B-CQDs 中 Zeta 电位的负值增加[24]，荧光强度增强可归因于羧基发生去质子化反应带上负电荷，使碳量子点之间保持单分散[25]。随着 NaCl 溶液浓度的升高，B-CQDs 的相对荧光强度总体呈现微弱下降趋势(下降了 4% ~ 7%)，NaCl 溶液浓度为 250 mmol/L 时，B-CQDs 的相对荧光强度仍保持为 0.927(图 3b)，表明 B-CQDs 具有优良的抗盐离子稳定性。随紫外激发时长的增加，B-CQDs 的相对荧光强度逐渐减弱，在 150 min 紫外灯激发照射后，B-CQDs 的相对荧光强度为 0.892(图 3c)。综上表明 B-CQDs 在较宽的 pH 范围内、不同浓度 NaCl 和紫外照射 150 min，表现出强荧光、良好的荧光稳定性和抗漂白性[26]。

2.2 B-CQDs 的光致发光特性

当激发波长从 320 nm 增加到 420 nm 时，B-CQDs 的发射峰位置从 409 nm 红移到 485 nm (图 4a)，说明 B-CQDs 发射峰具有激发波长依赖性，这种现象可能与 B-CQDs 表面不均匀的化学结构，存在许多不同发射位点有关[27]。发射峰荧光强度随激发波长增加出现先增加后降低趋势，当激发波长为 360 nm 时，B-CQDs 的荧光强度达到了最大值，此时的发射峰波长 435 nm。

进一步对 B-CQDs 进行紫外–可见吸收光谱测定，图 4b 显示：紫外吸收光谱在 196 nm 的吸收峰通常归因于 C═C 双键的 π-π*轨道跃迁，在 280 nm 处的肩峰可归因于 C═O 键的 n-π*轨道跃迁[28]，表明制备的 B-CQDs 中含有共轭双键和羰基。荧光激发光谱和发射光谱表明：B-CQDs 在最佳激发波长 358 nm 处有强激发峰出现，以该波长进行激发，B-CQDs 在 435 nm 处出现最大荧光发射峰，该发射波长位于蓝光波段区域。图 4b 的插图是质量分数为 0.80% 的 B-CQDs 水溶液在自然光下和 365 nm 紫外光条件下的光学照片，插图显示：B-CQDs 溶液在自然光下为黄褐色(左)，在波长 365 nm 紫外光激发照射下发出明亮的蓝色光(右)，表明通过水热法成功合成了具有明显蓝色荧光的硼掺杂银杏叶碳量子点。

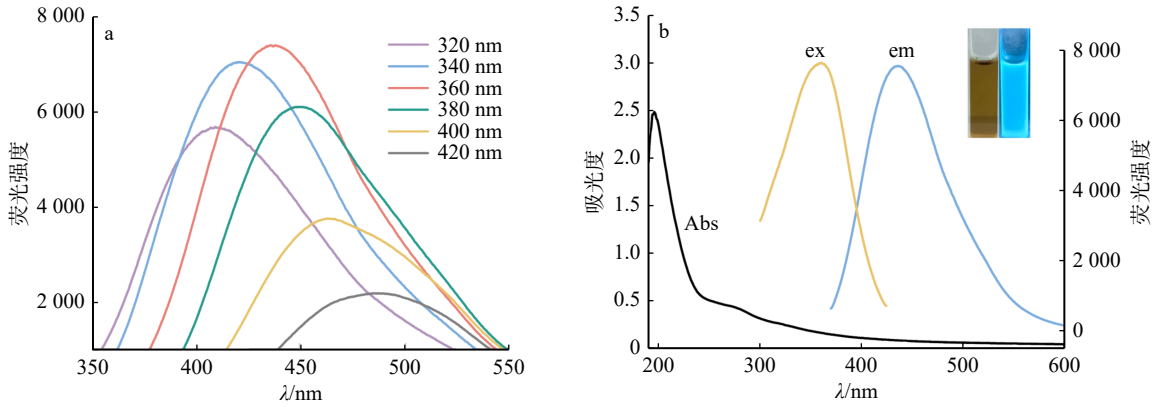
荧光量子产率是评价荧光物质发光性能的重要参数，以硫酸奎宁为荧光标准物，得到本研究自下而上以银杏叶为前体碳源制备得到的 B-CQDs 荧光量子产率为 2.32%。较低的发光效率与 B-CQDs 表面具有较多的非辐射复合中心有关[29]。



I_{1F0}、I_{2F0}、I_{3F0} 分别为不同条件下的溶液荧光强度，I_{1F} 为 pH 值为 7 的溶液荧光强度，I_{2F} 为含有 0 mmol/L NaCl 混合液的荧光强度，I_{3F} 为紫外光激发照射时间为 0 min 的溶液荧光强度。

图 3 pH(a)、NaCl 浓度(b)、紫外激发时间(c)对 B-CQDs 相对荧光强度的影响(λ_{ex} = 358 nm)

Fig. 3 Effects of pH (a), concentration of NaCl (b), ultraviolet excitation time (c) on relative fluorescence intensity of B-CQDs (λ_{ex} = 358 nm)



插图为 B-CQDs 水溶液在自然光(左)和紫外光 365 nm(右)照射下的图像。Abs 代表紫外光谱吸光度，em 是荧光发射光谱，ex 是荧光激发光谱。

图 4　B-CQDs 在不同激发波长下的发射光谱(a)、紫外–可见吸收光谱和荧光光谱(b)

Fig. 4　Emission spectra of B-CQDS at different excitation wavelengths (a), UV-VIS absorption spectra and fluorescence spectra of B-CQDs (b)

2.3　B-CQDs 的微观形貌

图 5a 显示：B-CQDs 为类球形材料，粒径分散均匀，不存在明显团聚现象，表明 B-CQDs 具有良好的分散性和均一性。采用 Image J 对图 5 中的碳量子点进行标记，并计算粒径，其中 B-CQDs 的粒径主要分布范围为 1.0 ~ 4.0 nm，平均粒径为 2.41 nm。TEM 分析结果表明实验采用水热法一步成功制备了粒径较为均匀的 B-CQDs 纳米颗粒。

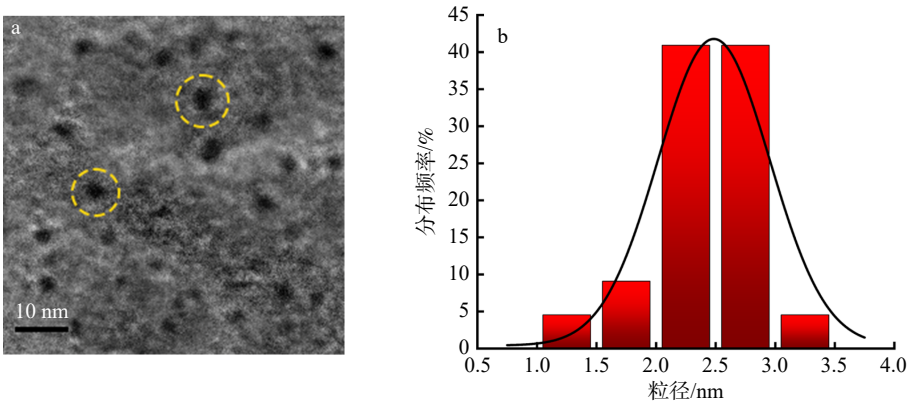


图 5　B-CQDs 的 TEM 图像(a)和粒径分布(b)

Fig. 5　TEM image (a) and particle size distribution (b) of B-CQDs

2.4　B-CQDs 的化学结构

B-CQDs 的红外光谱图实现 CQDs 与 BX 的特征峰形叠加。B-CQDs 和 CQDs 保留了 GB 的功能组分，在 3 261.04 cm^{-1} 处的宽峰可归因于羟基—OH 的伸缩振动，掺杂处理后的碳量子点木材防腐剂伸缩振动幅度增大，表明羟基数量增多；2 929.67 cm^{-1} 附近为甲基 C—H 的反对称和对称伸缩振动，1 388.98 cm^{-1} 处为甲基 C—H 的变形振动[30]；1 578.45 cm^{-1} 处峰对应 C═C 键的拉伸振动[31]；在 1 249.65 cm^{-1} 的峰对应 COO^-的特征吸收峰[32]；1 042.34 cm^{-1} 处为 C—O—C 键的伸缩振动吸收峰[33]；B-CQDs 在 848.53 cm^{-1} 处的微弱振动可对应 B—O 键，与残余的 $B(OH)_4$ 拉伸振动有关[34]，表明硼元素已成功掺入 B-CQDs(图 6)。由此可见，经硼掺杂处理的 B-CQDs 中含有羟基和甲基等官能团，为 B-CQDs 的结构与功能修饰提供了可反应的功能团。

B-CQDs 的 XPS 全谱图(图 7a)中有 4 个强峰，位置分别在 285.40、399.92、531.96、192.07 eV 附

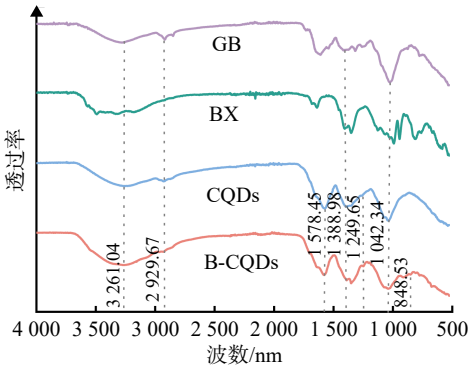


图 6　B-CQDs、银杏叶碳量子点(CQDs)、硼砂(BX)和银杏叶(GB)的 FTIR 图

Fig. 6　FTIR spectra of B-CQDs, *Ginkgo biloba* leaves carbon quantum dots (CQDs), borax (BX) and *Ginkgo biloba* leaves (GB)

近，表明 B-CQDs 主要由 C、N、O 和 B 这 4 种元素组成，通过计算每种元素的积分面积，得到 C(55.39%)、N(5.07%)、O(32.78%)和 B(6.76%)元素含量(图 7b)。C1s 的高分辨谱图(图 7c)中，284.78、286.18、288.08 eV 处的 3 个峰，分别可归因于 C—C/C═C、C—N/C—O、C═O[35]；N1s 的高分辨谱图(图 7d)在 399.78、400.68 eV 处有 2 个峰，分别归因于 C—N—C、N—H[36]；O1s 的高分辨谱图(图 7e)在 531.63、532.63 eV 处有 2 个峰，分别归因于 C—O、C═O[37]，碳量子点表面具有丰富的含氧基团和含氮基团，增强了 B-CQDs 的亲水性，说明合成的碳量子点木材防腐剂具有优异的水溶性；B1s 的高分辨谱图(图 7f)中 191.98 和 192.68 eV 处的峰分别归因于 B—C 和 B—O[38]。

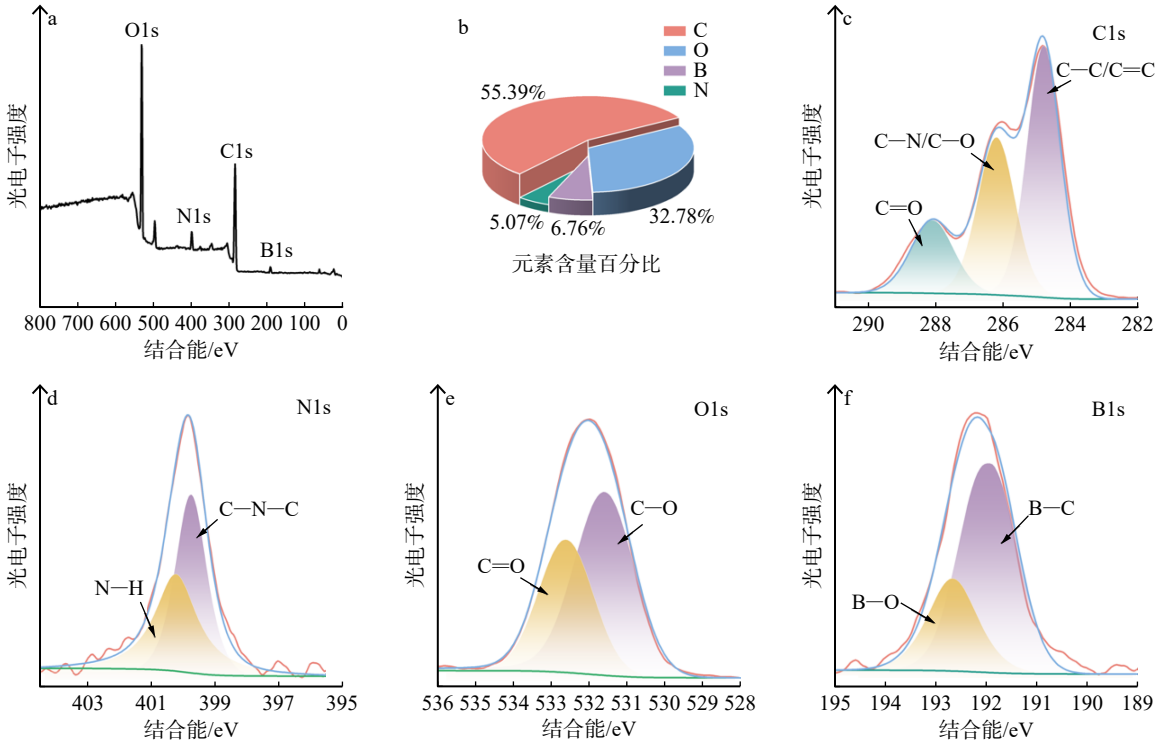


图 7 B-CQDs 的 XPS 谱图

Fig. 7 XPS spectra of B-CQDs

CQDs 的 XPS 全谱图有 3 个强峰，位置分别在 285.33、400.11、532.11 eV 附近，表明 CQDs 中主要由 C、N 和 O 这 3 种元素组成，其中仅含有少量的 B 元素，通过计算每种元素的积分面积，得到 C(65.78%)、N(6.41%)、O(26.99%)和 B(0.82%)元素含量(图 8)。通过比对，表明硼元素已成功掺入 B-CQDs。上述结果表明，XPS 获得的 B-CQDs 元素组成、官能团信息与 FTIR 结果相互验证。

2.5 B-CQDs 的抑菌性

CQDs 和 B-CQDs 对两种供试菌株均有不同程度的抑制作用，其中无菌水、GB 和 BX 溶液 3 组对照均无明显抑菌效果(表 1)。本研究中 BX 溶液未体现出明显抑菌效果，可归因于其质量分数(0.10%)较低，BX 溶液作为木材防腐剂的质量分数通常高于 1.00%[39−40]。而本研究中制备的质量分数为 0.80%的 B-CQDs 水溶液中，硼砂含量仅为 0.10% 时，B-CQDs 水溶液整体呈现良好的抑菌效果。随着碳量子点木材防腐剂(CQDs 和 B-CQDs)质量分数增大，2 种常见木腐菌的抑菌圈直径整体呈现增大的趋势，其中 B-CQDs 的抑菌圈直径大于 CQDs(图 9、10)，说明经硼掺杂后的碳量子点木材防腐剂抑菌效果增强。当 B-CQDs 质量分数达到 0.80% 时，此时对 2 种木腐菌的抑制效果均达到最大，彩绒革盖菌的抑菌圈平均直径约为 54.15 mm，密黏褶菌的抑菌圈平均直径约为 63.59 mm，B-CQDs 对密黏褶菌的抑制效果更为显著，与质量分数为 0.10% 的传统化学杀菌剂丙环唑、碘代丙炔基丁基氨基甲酸酯 IPBC 的作用效果相当[41]，因此，B-CQDs 可作为新型绿色木材防腐剂进一步开发利用。

3 结 论

以绿色生物质材料银杏叶和硼砂为原料制备硼掺杂银杏叶碳量子点，发挥各原料的联合增效作用和碳量子点的荧光性能，将其作为可以实现荧光示踪功能的环境友好型木材防腐剂，并探究其对 2 种常见木腐菌的抑菌性能，所得结论如下。

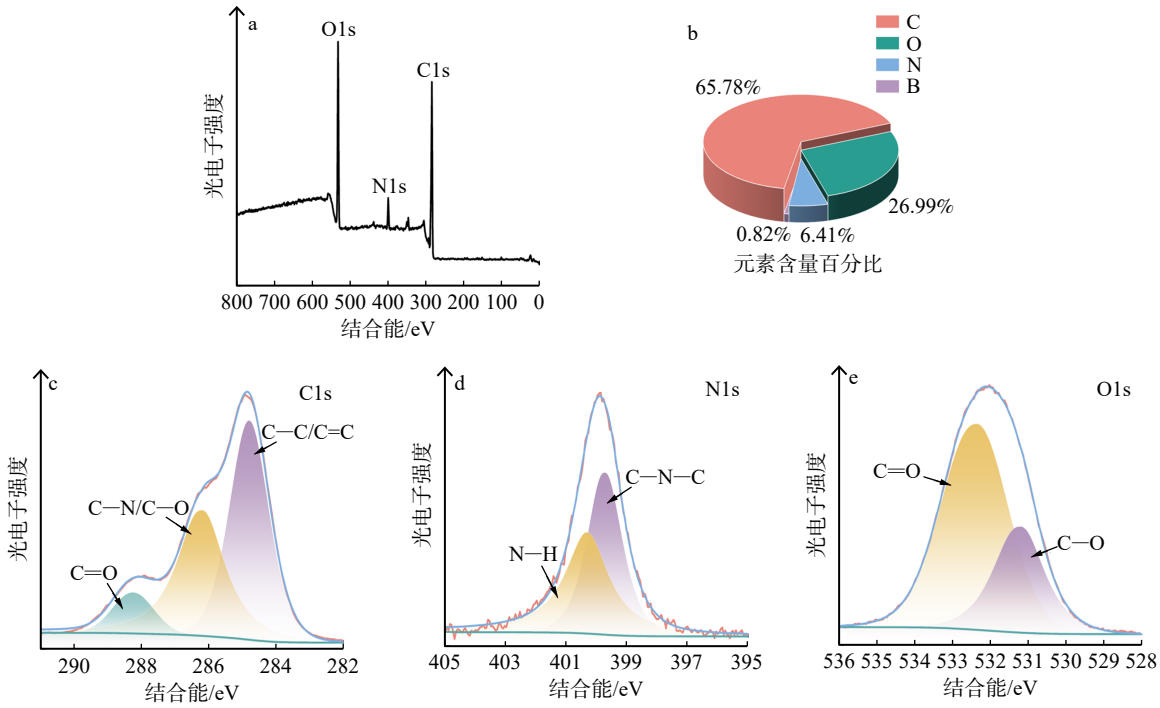


图 8　CQDs 的 XPS 谱图

Fig. 8　XPS spectra of CQDs

表 1　不同质量分数试剂的木腐菌抑菌圈平均直径

Tab. 1　Average diameter of inhibition zone of different mass fractions of reagents against wood rot fungi

试剂	抑菌圈平均直径/mm	
	彩绒革盖菌	密黏褶菌
无菌水	0	0
0.50%GB	0	0
0.10%BX	0	0
0.10%CQDs	20.64 ± 0.19	21.80 ± 0.32
0.20%CQDs	28.56 ± 0.37	28.11 ± 0.48
0.40%CQDs	34.45 ± 0.46	32.06 ± 0.46
0.60%CQDs	37.83 ± 0.76	39.79 ± 0.59
0.80%CQDs	41.41 ± 0.51	51.18 ± 0.68
0.10%B-CQDs	30.93 ± 0.24	31.51 ± 0.08
0.20%B-CQDs	38.71 ± 0.48	39.98 ± 0.32
0.40%B-CQDs	41.51 ± 0.45	54.59 ± 0.40
0.60%B-CQDs	47.03 ± 0.45	56.91 ± 0.73
0.80%B-CQDs	54.15 ± 0.90	63.59 ± 0.62

（1）水热反应一步制备硼掺杂银杏叶碳量子点（B-CQDs）木材防腐剂的最佳实验条件为水热反应时间 3.0 h、水热反应温度 180 ℃、银杏叶用量 0.5 g、银杏叶与硼砂质量比 5∶1，B-CQDs 得率为 0.8%。B-CQDs 的荧光强度在中性环境下受 pH 值影响不大，具有抗盐耐受和抗漂白稳定性。

（2）B-CQDs 在波长 365 nm 紫外光激发照射下发出明亮的蓝色光，具有激发波长依赖性。其光致发光特性为荧光示踪功能奠定基础。硼掺杂银杏叶碳量子点呈类球状，粒径主要分布范围在 1.0 ~ 4.0 nm 之间，平均粒径为 2.41 nm。FTIR 和 XPS 表征分析结果表明硼元素成功掺杂到碳量子点中，硼掺杂银杏叶碳量子点表现出良好的水溶性。

（3）B-CQDs 的抑菌圈直径大于 CQDs，经硼掺

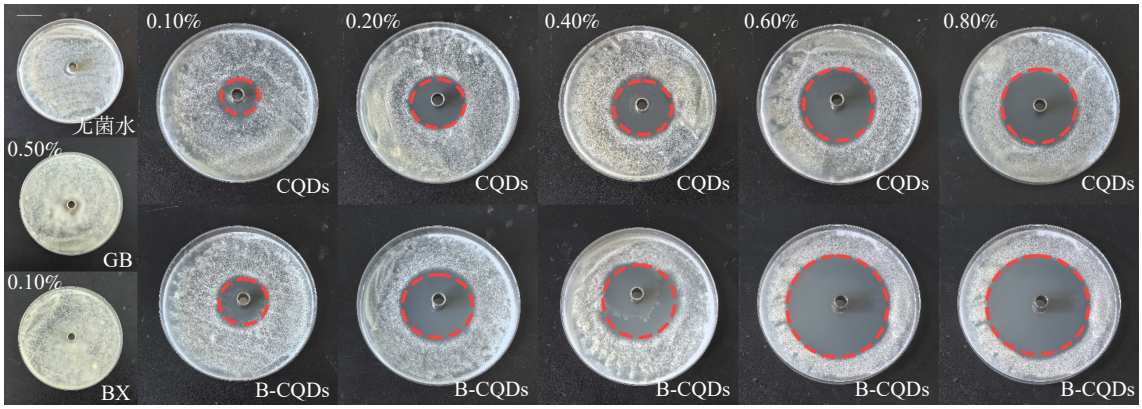


图 9　彩绒革盖菌的抑菌试验照片

Fig. 9　Antifungal activity test photos of *Trametes versicolor*

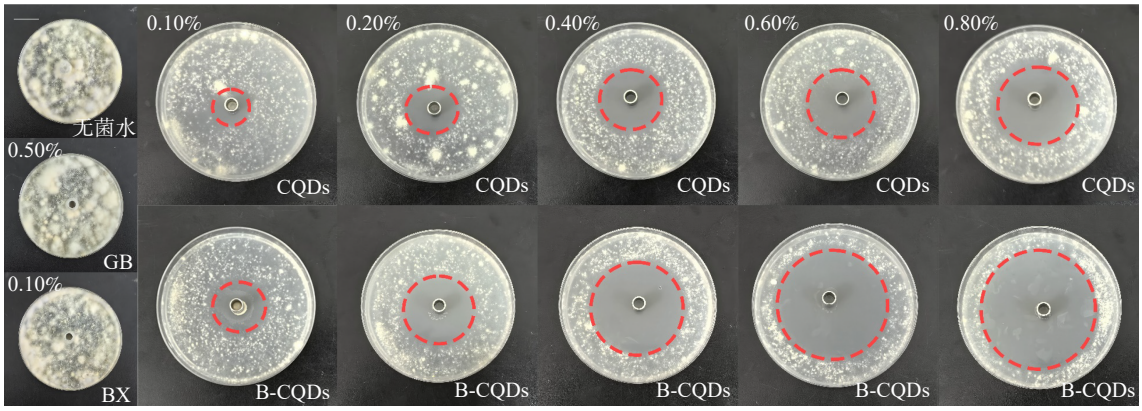


图 10 密黏褶菌的抑菌试验照片

Fig. 10 Antifungal activity test photos of *Gloeophyllum trabeum*

杂的银杏叶碳量子点木材防腐剂抑菌性能得到提升。B-CQDs 对于密黏褶菌和彩绒革盖菌 2 种常见木腐菌均有较好的抑制作用，其中对密黏褶菌的防治效果优于彩绒革盖菌。

本研究制备的 B-CQDs 具备荧光性能和抑菌性能，但对其抗流失性能和抑菌机理尚不明确，后续将开展木材防腐试验研究，进一步探究其抑菌机理及其在处理材中分布的荧光示踪效果。本研究为碳量子点木材防腐剂的开发奠定了基础，拓宽了碳量子点的抗菌性能和荧光示踪功能应用，为新型绿色功能性木材防腐剂的研发和效果评价提供了新思路。

参 考 文 献

[1] 葛晓雯, 王立海, 侯捷建, 等. 褐腐杨木微观结构、力学性能与化学成分的关系研究 [J]. 北京林业大学学报, 2016, 38(10): 112−122.
Ge X W, Wang L H, Hou J J, et al. Relationship among microstructure, mechanical properties and chemical compositions in *Populus cathayana* sapwood during brown-rot decay[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2016, 38(10): 112−122.

[2] 张继东, 候丹, 陈汉. 碳量子点荧光材料在金属离子检测中的应用 [J]. 化工新型材料, 2022, 50(11): 5−10.
Zhang J D, Hou D, Chen H. Application of carbon quantum dots fluorescent materials in metal ions detection[J]. New Chemical Materials, 2022, 50(11): 5−10.

[3] Xu X, Ray R, Gu Y, et al. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(40): 12736−12737.

[4] 杨磊, 杨志, 连锋. 碳量子点作为生物相容性发光材料在再生医学方面的应用 [J]. 材料导报, 2019, 33(增刊 2): 1−9.
Yang L, Yang Z, Lian F. Application of carbon quantum dots as biocompatible luminous materials in regenerative medicine[J]. Materials Reports, 2019, 33(Suppl. 2): 1−9.

[5] Shen C L, Lou Q, Zang J H, et al. Near-infrared chemiluminescent carbon nanodots and their application in reactive oxygen species bioimaging[J]. Advanced Science, 2020, 7(8): 1903525.

[6] 黄国杰. 硫硒掺杂碳量子点的合成及其应用的探究 [D]. 广州：广东药科大学, 2020.
Huang G J. Study on synthesis and application of sulfur-selenium doped carbon quantum dots[D]. Guangzhou: Guangdong Pharmaceutical University, 2020.

[7] 成诗琦, 杨锦, 覃上英, 等. 碳量子点增敏的葡萄糖分子印迹电化学传感器 [J]. 分析化学, 2023, 51(4): 549−558.
Cheng S Q, Yang J, Qin S Y, et al. Molecularly imprinted glucose electrochemical sensor sensitized by carbon quantum dots[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2023, 51(4): 549−558.

[8] Rasal A S, Yadav S, Yadav A, et al. Carbon quantum dots for energy applications: a review[J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(7): 6515−6541.

[9] 何静, 陈佳, 邱洪灯. 中药碳点的合成及其在生物成像和医学治疗方面的应用 [J]. 化学进展, 2023, 35(5): 655−682.
He J, Chen J, Qiu H D. Synthesis of traditional Chinese medicines-derived carbon dots for bioimaging and therapeutics[J]. Progress in Chemistry, 2023, 35(5): 655−682.

[10] 李琼洋. 艾叶碳量子点的制备及其抗菌和抗氧化活性研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2022.
Li Q Y. Study on the synthesis of carbon dots from mugwort leaves (*Artemisia argyi* Levl. et Van) and their antibacterial and antioxidant activities[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2022.

[11] 孙笑槐. 银杏叶中有效成分的研究进展 [J]. 中国科技信息, 2011(4): 111−116.
Sun X H. Research progress of effective components in *Ginkgo biloba* leaves[J]. China Science and Technology Information, 2011(4): 111−116.

[12] Liu Y, Jiang L, Li B, et al. Nitrogen doped carbon dots: mechanism investigation and their application for label free CA125 analysis[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2019, 7: 3053−3058.

[13] Percin O, Sofuoglu S D, Uzun O. Effects of boron impregnation and heat treatment on some mechanical properties of oak (*Quercus petraea* Liebl.) wood[J]. Bioresources, 2015, 10: 3963−3978.

[14] 蒋明衙, 陈奶荣, 林巧佳. 木材防腐的研究进展 [J]. 福建林业科技, 2013, 40(1): 207−213.
Jiang M X, Chen N R, Lin Q J. Research progress in preservative-treated wood[J]. Journal of Fujian Forestry Science and Technology, 2013, 40(1): 207−213.

[15] Sürdem S, Eseroglu C, Yildiz S, et al. Combustion and decay resistance performance of scots pine treated with boron and copper based wood preservatives[J]. Drvna Industrija, 2022, 73(4): 397−404.

[16] 张宇, 母军, 李思锦, 等. 阻燃剂硼酸–硼砂对杨木定向刨花板热解特性的影响 [J]. 北京林业大学学报, 2015, 37(1): 127−133.
Zhang Y, Mu J, Li S J, et al. The effect of boric acid-borax on the pyrolysis characteristics of poplar oriented strand board[J].

Journal of Beijing Forestry University, 2015, 37(1): 127−133.
[17] 邓祥, 黄小梅, 邓子禾, 等. 碳量子点荧光探针的制备及其在苦味酸检测中的应用 [J]. 分析测试学报, 2023, 42(6): 736−742.
Deng X, Huang X M, Deng Z H, et al. Preparation of a carbon quantum dots fluorescent probe and its application in detection of picric acid[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2023, 42(6): 736−742.
[18] 胡妙言, 刘凯, 高诗雨, 等. 淡竹叶碳量子点的微波法制备及在细胞成像中的应用探究 [J]. 发光学报, 2022, 43(12): 2001−2013.
Hu M Y, Liu K, Gao S Y, et al. Microwave preparation of common lophatherum herb carbon quantum dots and application in cell imaging[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2022, 43(12): 2001−2013.
[19] 董蕾, 何利, 钱玟, 等. 氮掺杂鸡毛碳点荧光关开探针用于测定百草枯 [J]. 分析试验室, 2021, 40(1): 1−6.
Dong L, He L, Qian W, et al. Nitrogen-doped carbon quantum dots from chicken feathers as off-on fluorescence probe for detection of paraquat[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2021, 40(1): 1−6.
[20] 刘凯, 张培培, 胡妙言, 等. 双氮源共掺杂木素碳量子点/有机溶剂水份探针的构建及性能 [J]. 光子学报, 2024, 53(9): 0916001.
Liu K, Zhang P P, Hu M Y, et al. Construction and performance of dual-nitrogen source Co-doped lignin carbon quantum dots/organic solvent moisture probes[J]. Acta Photonica Sinica, 2024, 53(9): 0916001.
[21] 刘冬梅, 李理, 杨晓泉, 等. 用牛津杯法测定益生菌的抑菌活力 [J]. 食品研究与开发, 2006(3): 110−111.
Liu D M, Li L, Yang X Q, et al. Determination of the antibacterial activity of probiotic by oxford plate assay system[J]. Food Research and Development, 2006(3): 110−111.
[22] 常璐璐, 孙墨珑, 徐国祺, 等. 樟树叶提取物对木材霉菌的防治效果及防霉机理研究 [J]. 北京林业大学学报, 2017, 39(1): 99−106.
Chang L L, Sun M L, Xu G Q, et al. Control efficiency and action mechanisms of camphor leaf extractives on mold resistance of wood[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2017, 39(1): 99−106.
[23] 魏建斐, 马国聪, 张安莹, 等. 明胶基碳点的热解法制备及其阻燃与防伪应用 [J]. 纺织学报, 2023, 44(12): 106−114.
Wei J F, Ma G C, Zhang A Y, et al. Preparation of gelatin-based carbon dots by pyrolysis and its applications in flame retardant and anti-counterfeiting[J]. Journal of Textile Research, 2023, 44(12): 106−114.
[24] Parya E, Whan J R, Rahim M, et al. Preparation and characterization of B, S, and N-doped glucose carbon dots: antibacterial, antifungal, and antioxidant activity[J]. Sustainable Materials and Technologies, 2022, 32: e00397.
[25] 湛志华, 陈茏而, 莫大幸, 等. 单激发双发射近红外荧光碳量子点制备、荧光性能与细胞成像 [J]. 发光学报, 2021, 42(8): 1307−1313.
Zhan Z H, Chen C E, Mo D X, et al. Preparation, fluorescent properties and cell imaging of near infrared fluorescent carbon quantum dots with single excited double emission[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2021, 42(8): 1307−1313.
[26] 钱玟, 何利, 潘无双, 等. 猪骨氮掺杂碳量子点制备及其用于检测 Co^{2+}[J]. 发光学报, 2021, 42(11): 1818−1827.
Qian W, He L, Pan W S, et al. Preparation of pig bone nitrogen-doped carbon quantum dots and application in detection of Co^{2+}[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2021, 42(11): 1818−1827.
[27] 张文博, 石建丽, 马建中, 等. 荧光碳量子点及其在防伪中的应用 [J]. 材料导报, 2022, 36(7): 145−155.
Zhang W B, Shi J L, Ma J Z, et al. Fluorescent carbon quantum dots and their applications in anti-counterfeiting[J]. Materials Reports, 2022, 36(7): 145−155.
[28] Yuan F, Li S, Fan Z, et al. Shining carbon dots: synthesis and biomedical and optoelectronic applications[J]. Nano Today, 2016, 11(5): 565−586.
[29] Zheng H, Wang Q, Long Y, et al. Enhancing the luminescence of carbon dots with a reduction pathway[J]. Chemical Communications, 2011, 47(38): 10650−10652.
[30] 王子儒, 张光华, 郭明媛. N 掺杂碳量子点光稳定剂的制备及光学性能 [J]. 发光学报, 2016, 37(6): 655−661.
Wang Z R, Zhang G H, Guo M Y. Preparation and optical properties of N-doped carbon quantum dots light stabilizer[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2016, 37(6): 655−661.
[31] Hu Y, Yang J, Tian J, et al. Waste frying oil as a precursor for one-step synthesis of sulfur-doped carbon dots with pH-sensitive photoluminescence[J]. Carbon, 2014, 77: 775−782.
[32] 李宏, 田浩, 于丽娟, 等. 铽掺杂碳点的制备及其抑菌性能 [J]. 浙江农业学报, 2020, 32(2): 291−298.
Li H, Tian H, Yu L J, et al. Preparation of terbium doped carbon dots and their antibacterial capacity against *Escherichia coli*[J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2020, 32(2): 291−298.
[33] Sun D, Ban R, Zhang P H, et al. Hair fiber as a precursor for synthesizing of sulfur- and nitrogen-co-doped carbon dots with tunable luminescence properties[J]. Carbon, 2013, 64: 424−434.
[34] Kumar A, Lee Y, Kim D, et al. Effect of crosslinking functionality on microstructure, mechanical properties, and in vitro cytocompatibility of cellulose nanocrystals reinforced poly (vinyl alcohol)/sodium alginate hybrid scaffolds[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 95: 962−973.
[35] Zhai X, Zhang P, Liu C, et al. Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis[J]. Chemical Communications, 2012, 48(64): 7955−7957.
[36] Liu W, Diao H, Chang H, et al. Green synthesis of carbon dots from rose-heart radish and application for Fe^{3+} detection and cell imaging[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 241: 190−198.
[37] Lu F, Song Y, Huang H, et al. Fluorescent carbon dots with tunable negative charges for bioimaging in bacterial viability assessment[J]. Carbon, 2017, 120: 95−102.
[38] Salman B I, Hassan A I, Hassan Y F, et al. Ultra-sensitive and selective fluorescence approach for estimation of elagolix in real human plasma and content uniformity using boron-doped carbon quantum dots[J]. BMC Chemistry, 2022, 16(1): 58.
[39] 李玉栋, 王建军, 周勤. 橡胶木的防变色试验 [J]. 木材工业, 2002(4): 15−17.
Li Y D, Wang J J, Zhou Q. Experiment on protection of rubberwood from blue stain and mould[J]. China Wood Industry, 2002(4): 15−17.
[40] Baysal E, Altinok M, Colak M, et al. Fire resistance of Douglas fir (*Pseudotsuga menzieesi*) treated with borates and natural extractives[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(5): 1101−1105.
[41] 张景朋, 蒋明亮, 马星霞, 等. 甲氧基丙烯酸酯类制剂的木材防腐性能研究 [J]. 北京林业大学学报, 2021, 43(3): 131−137.
Zhang J P, Jiang M L, Ma X X, et al. Wood decay performance of strobilurins preservatives[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2021, 43(3): 131−137.

（责任编辑　吴　娟
责任编委　曹金珍）