李嘉雯, 魏然, 焦龙, 等. 姜黄素衍生物掺杂二氧化硅纳米光敏剂的制备及其光动力灭活性能 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(13): 152−159. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025070264

LI Jiawen, WEI Ran, JIAO Long, et al. Preparation of Curcumin Derivative-doped Silica Nano-photosensitizers and Its Photodynamic Inactivation Performance[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(13): 152−159. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025070264

· 研究与探讨 ·

姜黄素衍生物掺杂二氧化硅纳米光敏剂的制备及其光动力灭活性能

李嘉雯[1], 魏　然[1], 焦　龙[1,*], 张晓晔[2,*], 陈　翔[3], 张　宾[1,4]

（1.浙江海洋大学食品与药学学院, 浙江省海产品健康危害因素关键技术研究重点实验室, 浙江舟山 316022;
2.浙江海洋大学船舶与海运学院, 浙江舟山 316022;
3.舟山市食品药品检验检测研究院, 浙江舟山 316012;
4.浙江海洋大学比萨海洋研究生学院, 浙江舟山 316022）

摘　要: 为提升姜黄素的光动力灭活（photodynamic inactivation，PDI）效果，本研究采用 Stöber 法将卤代姜黄素衍生物 X-Cur（X=F、Cl 或 Br）共价偶联掺杂于二氧化硅内部，制备了三种纳米光敏剂 SiO_2@X-Cur。通过光谱表征、掺杂量测定和显微结构分析证实 SiO_2@X-Cur 的成功制备。结果表明，SiO_2@F-Cur 具有最优异的综合性能，其水中饱和溶解度达 308.33 μg/mL，是姜黄素的 3.75 倍；单线态氧生成能力尤为突出，60 s 内使指示剂衰减率达 63%，且光稳定性明显优于其他样品（辐照 30 min 后荧光保留率 42.86%），同时其也具有较高的共价掺杂稳定性。此外，SiO_2@F-Cur 对副溶血性弧菌的 PDI 效果最佳，在 2.0 mg/mL 浓度和蓝光 LED 辐照 20 min 条件下，菌落总数降至 0.09 lg（CFU/mL）。因此，本研究制备的 SiO_2@F-Cur 是一种高效、新型 PDI 纳米光敏剂，为指导开发新型水产品保鲜剂提供新思路和研究基础。

关键词: 姜黄素衍生物, 二氧化硅纳米粒子, Stöber 法, 光动力灭活, 副溶血性弧菌

中图分类号: S983　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002−0306(2026)13−0152−08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025070264

本文网刊:

Preparation of Curcumin Derivative-doped Silica Nano-photosensitizers and Its Photodynamic Inactivation Performance

LI Jiawen[1], WEI Ran[1], JIAO Long[1,*], ZHANG Xiaoye[2,*], CHEN Xiang[3], ZHANG Bin[1,4]

（1.Key Laboratory of Health Risk Factors for Seafood of Zhejiang Province, College of Food Science and Pharmacy, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China;
2.School of Naval Architecture and Maritime, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China;
3.Zhoushan Institute for Food and Drug Inspection and Testing, Zhoushan 316012, China;
4.Pisa Marine Graduate School, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China）

Abstract: In order to improve the photodynamic inactivation (PDI) effect of curcumin, three kinds of nano-photosensitizers SiO_2@X-Cur were prepared by covalently coupling halogenated curcumin derivatives X-Cur (X=F, Cl or Br) into silica by Stöber method. The successful preparation of SiO_2@X-Cur was confirmed by spectral characterization, doping amount de-

收稿日期: 2025−07−23

基金项目: 国家自然科学基金项目（32572658）; 国家自然科学基金区域创新发展联合基金项目（U23A20263）; 浙江省市场监督管理局科技计划项目（ZD2025024）; 浙江省教育厅一般科研项目（Y202457281）。

作者简介: 李嘉雯（2000−）, 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与安全, E-mail: lijiawen@zjou.edu.cn。

*** 通信作者:** 焦龙（1988−）, 男, 博士, 讲师, 研究方向: 水产品加工及贮藏, E-mail: jiaolong502@zjou.edu.cn。
张晓晔（1988−）, 女, 博士, 讲师, 研究方向: 高级氧化处理技术, E-mail: 2022096@zjou.edu.cn。

termination and microstructure analysis. The results showed that SiO_2@F-Cur had the best comprehensive performance, and its saturated solubility in water was 308.33 μg/mL, which was 3.75-fold that of curcumin. The singlet oxygen generation capability was particularly outstanding, achieving an indicator decay rate of 63% within 60 s. The light stability was considerably higher better than other samples (the fluorescence retention rate was 42.86% after irradiation for 30 min), and it also had high covalent doping stability. In addition, SiO_2@F-Cur had the best PDI effect on *Vibrio parahaemolyticus*. Under the condition of 2.0 mg/mL concentration and blue LED irradiation for 20 min, the total number of colonies decreased to 0.09 lg (CFU/mL). Therefore, SiO_2@F-Cur prepared in this study is an efficient and novel PDI nanophotosensitizer, which provides new ideas and research basis for guiding the development of novel aquatic product preservatives.

Key words: curcumin derivative; silica nanoparticles; Stöber method; photodynamic inactivation; *Vibrio parahaemolyticus*

近年来，随着我国居民水产品消费需求的持续增长，消费者对水产品质量安全的要求日益提高[1−3]。然而，水产品在供应链各环节（包括生产、加工、储运及销售等）容易受到食源性致病菌污染[4]，这不仅会降低水产品的感官品质（如风味、质地等），还可能带来严重的食品安全风险[5]。目前，水产品杀菌技术中，传统热杀菌虽高效但会影响水产品品质[6−7]，而非热杀菌虽能有效保证品质却存在杀菌效率低、能耗大等技术限制[8−9]。在此背景下，光动力灭活（photodynamic inactivation, PDI）是一种基于光化学反应的新型非热灭活技术，通过可见光激活光敏剂产生具有杀菌作用的单线态氧（$^1O_2$）和羟基自由基（·OH）等活性氧物种，进而高效灭活病原微生物。同时，可最大限度地保留食品营养成分和风味，尤其在延长水产品货架期等方面展现出明显优势[10−12]。

光敏剂是 PDI 技术的核心要素，如何开发高效、低毒的光敏剂，已成为推动这一技术在水产品杀菌领域应用的紧迫需求[13−14]。在构建新型光敏剂体系的策略中，纳米负载技术至关重要。其中，二氧化硅纳米粒子因其良好的生物相容性、化学稳定性及制备简便等优点而被广泛研究。其高比表面积和可调节的孔道结构，能有效负载并保护光敏剂分子，大幅提高光敏剂的分散性、稳定性和靶向性，从而有望克服传统光敏剂的诸多缺陷。姜黄素（curcumin, Cur）是从姜科植物姜黄的根茎中提取出的一种天然脂溶性多酚类化合物，具有抗炎、抗菌、抗氧化和光敏活性等多功能特性[15−16]。基于姜黄素介导的 PDI 技术在水产品保鲜领域已开展了较多工作。近期，Zheng 等[17] 采用 ε-聚赖氨酸（ε-PLH）联合姜黄素光动力灭活技术以杀灭鱼片中荧光假单胞菌。结果表明，ε-PLH 可增强 PDI 杀菌效果，破坏细胞膜并抑制生物膜，使菌落数降低，并保证鱼肉品质。又如 Zeng 等[18] 通过糖基化南极磷虾蛋白（AKP）与姜黄素结合形成复合物，并探究其对冷藏三文鱼片的 PDI 保鲜效果。结果表明，该复合物能有效抑制微生物增殖，减缓脂质氧化和蛋白质降解，维持鱼肉色泽、质构和感官品质。虽然上述姜黄素介导的 PDI 技术在水产品保鲜中展现出卓越效果，但姜黄素水溶性差和易光降解的特性仍未得到有效解决[19−20]，这严重限制了姜黄素 PDI 效果的进一步提升及其应用潜力。而传统光敏剂的纳米负载策略为物理吸附作用，受环境因素影响而极易发生光敏剂泄露的严重问题。因此，构建高稳定、无泄漏的姜黄素共价掺杂新型纳米光敏剂体系，并阐明其光动力性能增强机制，对进一步推动基于姜黄素介导的水产品 PDI 保鲜应用具有重要的科学意义和实际价值。

基于此，本研究以前期已报道的卤代姜黄素衍生物 X-Cur（X=F、Cl 或 Br）作为掺杂光敏剂[21]。采用 Stöber 法通过共价偶联方式将 X-Cur 掺杂于二氧化硅内部，制备 X-Cur 掺杂二氧化硅纳米光敏剂 SiO_2@X-Cur。该纳米光敏剂可避免物理负载方式存在的生物活性分子泄漏风险。通过对 SiO_2@X-Cur 的理化特性和 PDI 副溶血性弧菌性能等研究，以期验证其作为水产品保鲜剂的应用潜力。

1　材料与方法

1.1　材料与仪器

副溶血性弧菌 ATCC 17802　中国科学院微生物研究所；4-卤（氟、氯、溴）-3-甲氧基苯甲醛（X-Cur, X=F、Cl 或 Br, 液相纯度≥98%）　实验室自制；正丁胺（纯度 99%）　上海迈瑞尔化学技术有限公司；正硅酸乙酯（TEOS, 纯度 98%）、3-氨基丙基三乙氧基硅烷（APTES, 纯度 99%）　上海易恩化学技术有限公司；1,3-二苯基异苯并呋喃（DPBF, 纯度 97%）　上海皓鸿生物医药科技有限公司；无水乙醇、乙腈、氨水、N,N-二甲基甲酰胺（DMF）　国药集团化学试剂有限公司；所有分离用有机溶剂均为国产分析纯。

MS7-H550-Pro 加热磁力搅拌器、RE100-Pro 旋转蒸发仪　大龙兴创实验仪器股份公司；Scientz-10N/A 冷冻干燥机　宁波新芝生物科技股份有限公司；蓝光 LED 光源（波长 450±10 nm, 光密度 20 mW/cm^2）　中山市智显光电有限公司；Duetta-Bio 荧光吸收二合一光谱仪　日本 HORIBA 公司；Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪　美国赛默飞世尔科技公司；UV1910 紫外分光光度计　北京普析通用仪器有限责任公司；Sigma 300 型扫描电子显微镜　德国蔡司公司；H1850 台式高速离心机　湖南湘仪实验室仪器开发有限公司；Netzsch 差示扫描量热仪　德国耐驰公司；lesker PVD 75 溅射镀膜仪　美国科特莱思科公司。

1.2 实验方法

1.2.1 菌株培养 副溶血性弧菌菌液(浓度为 8 lg CFU/mL)参照已报道方法进行培养[22],从硫代硫酸盐-柠檬酸盐-胆盐-蔗糖(Thiosulfate-Citrate-Bile salts-Sucrose, TCBS)平板挑取单菌落,接种至含 3% NaCl 的 TSB 培养基,37 ℃ 振荡培养过夜,离心后稀释至 8 lg(CFU/mL)。

1.2.2 二氧化硅纳米光敏剂 SiO_2@X-Cur 的制备 Stöber 法制备二氧化硅纳米光敏剂 SiO_2@X-Cur 的路线如图 1 所示[23]。首先,准确称量 25 mg 卤代姜黄素 X-Cur(X=F、Cl 或 Br)置于 100 mL 圆底烧瓶中,加入 5 mL 溶剂 DMF 溶解。搅拌均匀后,使用微量进样器缓慢滴加 50 μL APTES,混合液在 35 ℃、避光下搅拌反应 6 h。反应结束后,采用旋转蒸发仪减压浓缩去除溶剂,得到 X-Cur-APTES 中间体。使用 20 mL 无水乙醇重新溶解 X-Cur-APTES,磁力搅拌 30 min。随后,使用微量进样器向上述体系依次缓慢滴加 40 μL 去离子水和 1 mL 氨水。继续搅拌 5 min 后,缓慢滴加 200 μL TEOS。25 ℃ 搅拌 24 h 后,反应产物经 8000 r/min 离心 10 min 后弃去上清液。再使用无水乙醇反复洗涤三次,最终经冷冻干燥后分别得到三种 X-Cur 掺杂的纳米光敏剂 SiO_2@X-Cur(X=F、Cl 或 Br)。

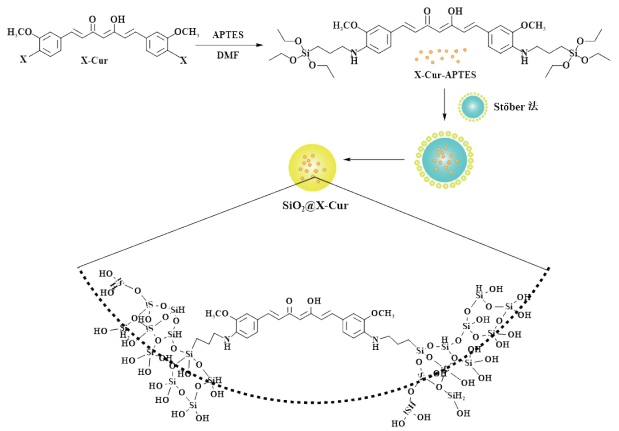


图 1 纳米光敏剂 SiO_2@X-Cur 的制备路线

Fig.1 Preparation pathway of nano-photosensitizer SiO_2@X-Cur

1.2.3 紫外吸收与荧光光谱测试 使用荧光吸收二合一光谱仪测定 SiO_2@X-Cur 水溶液(2 mg/mL)的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱,并以 Cur、SiO_2(二氧化硅)和 SiO_2/Cur(物理混合物)水溶液作为对照组。

1.2.4 SiO_2@X-Cur 中 X-Cur 掺杂量测定 使用荧光吸收二合一光谱仪测定氟代姜黄素 F-Cur、氯代姜黄素 Cl-Cur 和溴代姜黄素 Br-Cur 溶液的最大紫外吸收波长分别为 384、390 和 400 nm。将 SiO_2@X-Cur 溶解在无水乙醇中制备工作溶液。然后,确定样品溶液的浓度梯度,并建立相应的浓度标准曲线($C_{SiO_2@F\text{-}Cur}$=0.0447x−0.1944, R^2=0.9993; $C_{SiO_2@Cl\text{-}Cur}$=0.0342x−0.1269, R^2=0.9992; $C_{SiO_2@Br\text{-}Cur}$=0.0396x−0.1568, R^2=0.9994)。通过制备 SiO_2@X-Cur 和 X-Cur 梯度浓度溶液来测定 SiO_2@X-Cur 中的 X-Cur 含量,计算公式如下:

$$样品掺杂量(\%)=\frac{溶液SiO_2@X\text{-}Cur中X\text{-}Cur的质量(mg/mL)}{溶液SiO_2@X\text{-}Cur的初始质量(mg/mL)}\times 100$$

1.2.5 微观形貌观察 采用扫描电子显微镜进行扫描电镜/能谱(scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy, SEM/EDS)分析。将干燥的 SiO_2@X-Cur 样品直接粘贴在导电胶上,随后使用溅射镀膜仪喷金 45 s(10 mA)。再使用扫描电子显微镜拍摄样品形貌并进行能谱图谱绘制。拍摄时的加速电压为 3 kV,绘制能谱图时的加速电压为 15 kV,探测器为 SE2 二次电子探测器。

1.2.6 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)测试 将干燥后的 SiO_2@X-Cur 与 KBr 粉共磨并压片,采用傅里叶变换红外光谱仪检测 SiO_2@X-Cur 的红外吸收特性。设置分辨率 4 cm^{-1},扫描 32 次,波数范围为 400~4000 cm^{-1}。

1.2.7 SiO_2@X-Cur 水中饱和溶解度测定 将干燥恒重的小容量瓶冷却称量。取过量 Cur、SiO_2/Cur 和 SiO_2@X-Cur 溶于 5 mL 去离子水中,超声 30 min 并振荡 12 h 至饱和状态。随后以 3000 r/min 转速离心 10 min 取上清液至容量瓶,置于 100 ℃ 烘箱干燥 4 h 以彻底去除水分,冷却后称重。通过质量差计算样品的水中饱和溶解度。

1.2.8 $^1O_2$ 生成能力测定 采用商品化 $^1O_2$ 指示剂 DPBF 吸光度衰减法测定 Cur 和 SiO_2@X-Cur 的 $^1O_2$ 生成能力[24]。避光配制 10 mmol/L DPBF 和乙腈溶液,并调整样品水溶液吸光度至 0.2~0.4。取 3 mL 样品液与 10 μL DPBF 母液混合,置于蓝光 LED(450 nm, 20 mW/cm^2)下辐照 0~60 s。每隔 10 s 使用荧光吸收二合一光谱仪记录 200~800 nm 吸收光谱变化,基于不同时间点样品溶液在 410 nm 处的吸光度值,绘制 DPBF 吸光度衰减曲线以评估 $^1O_2$ 的生成能力。

1.2.9 光稳定性测定 使用蓝光 LED 灯(450 nm, 20 mW/cm^2)对 Cur 和 SiO_2@X-Cur 水溶液进行辐照 0~30 min,每隔 5 min 测定 200~800 nm 范围内的吸收光谱。记录每个样品在不同时间点的最大吸光度值,并以 0 min 时的吸光度(即 100%)为基准,求得其相对保留率[25]。

1.2.10 X-Cur 掺杂稳定性测定 配制 SiO_2/Cur 和 SiO_2@X-Cur 水溶液,经超声分散后测定其初始荧光强度。随后,将样品在 40 kHz 频率、100 W 功率下进行超声处理,分别于 0、15、30、45、60 和 75 min 取样 2 mL,10000 r/min 离心 5 min 后弃去上清,加入 3 mL 乙醇混匀,采用荧光吸收二合一光谱仪测定纳米颗粒悬浮液的荧光强度,以荧光强度变化评估染料泄漏程度[26]。

1.2.11　SiO_2@Cur 对副溶血性弧菌的 PDI 作用　孵育浓度影响：将 SiO_2@F-Cur(终浓度为 0.5、1.0、1.5、2.0、3.0 mg/mL)和 100 μL 菌液加入到离心管中，然后添加氯化钠溶液(0.85%)至终体积为 1 mL。混合液在常温、避光条件下孵育 30 min。随后，混合液加入到 24 孔板中，使用蓝光 LED 光源辐照 10 min。

辐照时间影响：将 SiO_2@F-Cur(终浓度为 2.0 mg/mL)和 100 μL 菌液加入到离心管中，然后添加氯化钠溶液(0.85%)至终体积为 1 mL。混合液在常温、避光条件下孵育 30 min。随后，混合液加入到 24 孔板中，使用蓝光 LED 光源辐照不同时间(1、5、10、15、20 min)。

PDI 组别设置：阴性对照组(L^-C^-)为未经光照和 SiO_2@F-Cur 处理的样品，空白对照组为仅光照(L^+C^-)或仅 SiO_2@F-Cur 处理(L^-C^+)的样品。上述样品组经光动力灭活处理后，将菌液梯度稀释后涂布于 TCBS 琼脂平板，并培养到指定时间后计数分析[27]。

1.3　数据处理

每组测试样品设置 3 个平行，并进行 3 次独立重复实验，实验数据以平均值±标准偏差(mean±SD)表示。通过 Origin 2025b 和 SPSS 27.0.1 软件对数据进行统计分析及作图；通过 SPSS 27.0.1 软件进行单因素方差分析，P<0.05 表示具有显著性差异。

2　结果与分析

2.1　SiO_2@X-Cur 的光谱特性

SiO_2@X-Cur 的归一化紫外-可见吸收和荧光光谱如图 2 所示。图 2(A)吸收光谱显示，SiO_2/Cur 和 SiO_2 的最大吸收在 430 nm 和 320 nm 处。而荧光发射光谱图中观察到它们的谱线呈现展宽和漂移，这归因于纯 SiO_2 本身不具备荧光特性，以及物理混合物 SiO_2/Cur 中 Cur 在水中发生分子聚集而产生聚集荧光猝灭(aggregation-caused quenching，ACQ)现象。与 Cur、SiO_2/Cur 和 SiO_2 相比，SiO_2@X-Cur 的吸收光谱和发射光谱均发生了明显的蓝移，这是由于 SiO_2 刚性网络共价键合 X-Cur 后，显著抑制其激发态下的结构弛豫(如键旋转或平面化)，减少了激发态与基态的几何构型差异，从而缩小斯托克斯位移并蓝移光谱[26]。

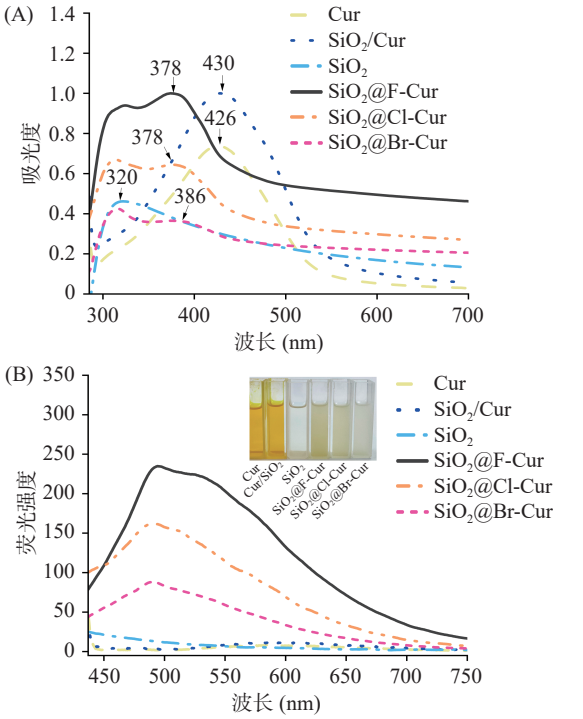


图 2　SiO_2@X-Cur 的归一化紫外-可见吸收(A)与荧光光谱(B)

Fig.2　Normalized UV-Vis absorption (A) and fluorescence spectrum (B) of SiO_2@X-Cur

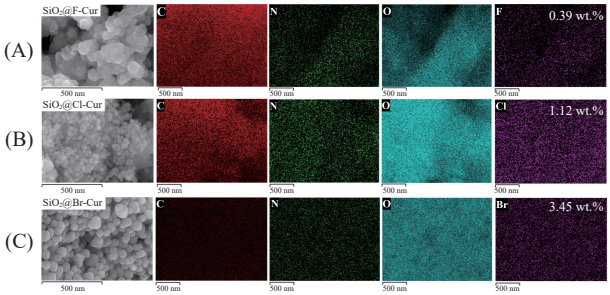


图 3　SiO_2@X-Cur 的背散射电子成像

Fig.3　Backscattered electron image of SiO_2@X-Cur

2.2　SEM/EDS 表征分析

为探究 X-Cur 的掺杂程度，采用 SEM/EDS 对 Stöber 法制备的 X-Cur(X=F、Cl 或 Br)纳米颗粒进行分析。图 3 结果显示，三种样品中残留卤素含量分别为 0.39%(F)、1.12%(Cl)和 3.45%(Br)，表明 X-Cur 分子中两侧卤素基团反应活性存在差异，导致取代不完全。经 1.2.4 中公式计算后，F-Cur、Cl-Cur 和 Br-Cur 的掺杂量分别为 7.88%、14.8% 和 17.2%。其中，SiO_2@F-Cur 因最低的掺杂量使分子间距增大，有效抑制了聚集荧光猝灭(ACQ)现象，因而表现出最强的荧光发射图 2(B)，相比之下，Cl/Br-Cur 因较高掺杂量导致分子聚集增强，荧光减弱。F-Cur 非聚集态可能减少激发态能量的非辐射耗散，促进系间窜越(intersystem crossing，ISC)过程，从而增强 $^1O_2$ 生成能力。

2.3　FT-IR 光谱分析

使用 FT-IR 光谱对 SiO_2@X-Cur 的官能团进行了表征，如图 4 所示。对于 Cur，3506 cm^{-1} 处的峰值对应于苯环中酚羟基的伸缩振动，1428 cm^{-1} 和 1282 cm^{-1} 的峰分别对应于烯烃基团上的碳氢键伸展和芳环上的碳氧键伸展[28]。SiO_2/Cur 与 Cur 谱图一致，表明两者只是简单的物理混合，Cur 以物理方式分散在 SiO_2 的表面或孔隙中，没有形成新的化学键或复合物。SiO_2 在 1071 cm^{-1} 处的吸收峰归属于硅氧键(Si-O-Si)不对称伸缩振动，790 cm^{-1} 处的吸收峰归属于硅氧键(Si-O-Si)对称伸缩振动。图 4(A)中位于 1648 cm^{-1}、图 4(B)中位于 1632 cm^{-1} 和图 4(C)中位于 1629 cm^{-1} 的吸收振动峰，分别对应于被-

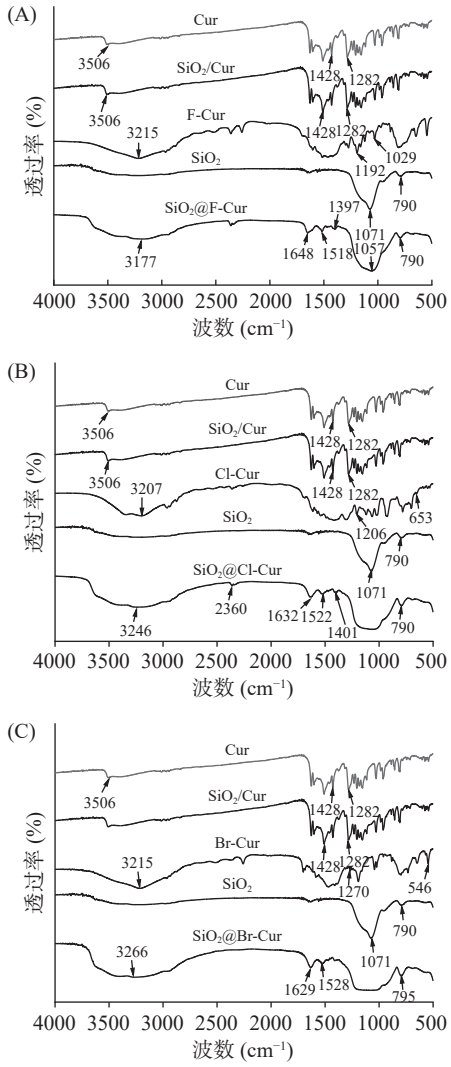


图 4 SiO_2@X-Cur 的 FT-IR 光谱

Fig.4 FT-IR spectra of SiO_2@X-Cur

NH_2 取代基团，这表明 X-Cur 被 SiO_2 共价修饰掺杂。此外，SiO_2@X-Cur 中 X-Cur 的部分红外特征峰消失，发生了明显的位移，也表明 X-Cur 通过化学共价偶联方式成功掺杂于 SiO_2 内部。

2.4 水中饱和溶解度分析

姜黄素的高疏水性致使其生物利用率低，提高水溶性是改善姜黄素 PDI 效果的重要手段。SiO_2@X-Cur 的水中饱和溶解度结果如图 5 所示。经测定，Cur、SiO_2/Cur、SiO_2@F-Cur、SiO_2@Cl-Cur 和 SiO_2@Br-Cur 的水溶性存在显著差异（P<0.05），其水中饱和溶解度分别为 82.33±4.04、350.67±2.52、308.33±3.06、288.00±4.58 和 300.67±2.52 μg/mL，分别是 Cur 的 4.26、3.75、3.50 和 3.65 倍。物理混合组 SiO_2/Cur 也显示出较好的水溶性，这主要归因于二氧化硅本身的亲水特性，其表面丰富的硅羟基能与水分子形成氢键，从而增强了复合体系的水分散性，使得 Cur 分散性有所提升[29]。然而，由于缺乏有效的分子隔离体系，物理混合组 SiO_2/Cur 中 Cur 在水溶液中可能是以多聚集体形式分散而非溶解，因此其荧光强度极低，图 2（B）仍存在 ACQ 现象。相比之下，SiO_2@X-Cur 通过更稳定的化学共价偶联方式实现了姜黄素分子内部非聚集性掺杂而被有效隔离，因此在提升水溶性和保持稳定性方面更具优势。

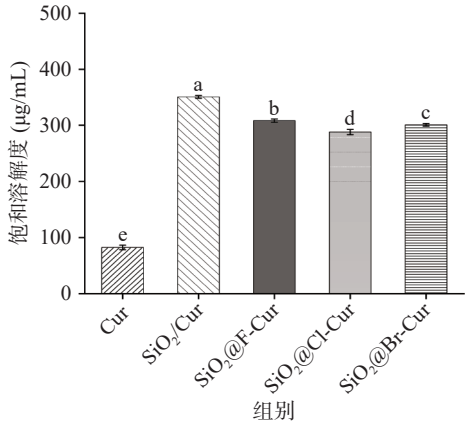


图 5 Cur、SiO_2/Cur 和 SiO_2@X-Cur 水中饱和溶解度

Fig.5 Saturated solubility in water of Cur, SiO_2/Cur and SiO_2@X-Cur

注：图中不同小写字母表示差异显著 P<0.05。

2.5 $^1O_2$ 生成能力分析

$^1O_2$ 是 II 型 PDI 机制光敏化产物，对光动力灭活微生物以及发挥 PDI 效力意义重大[29]。因此，本研究采用商品化 $^1O_2$ 指示剂 DPBF 评价了 SiO_2@X-Cur 的 $^1O_2$ 生成能力，其检测机制如图 6（A）所示。Cur 及 SiO_2@X-Cur 的 $^1O_2$ 生成能力如图 6B~图 6E 所示。随着辐照时间的延长，SiO_2@X-Cur 对 DPBF 的氧化降解存在明显差异，其中，SiO_2@F-Cur 在辐照 60 s 时生成的 $^1O_2$ 量最高，DPBF 衰减率为 63%（图 6F），而此时 SiO_2@Cl-Cur、SiO_2@Br-Cur 的 DPBF 衰减率仅分别为 34% 和 51%。SiO_2@X-Cur 中由于 F-Cur 独特的非聚集特性，抑制了激发态能量的损耗，从而提高了 $^1O_2$ 的生成能力，验证了 SiO_2@F-Cur 在提高 $^1O_2$ 生成效率方面的潜力。

2.6 稳定性分析

2.6.1 光稳定性分析 光稳定性是评价光敏剂性能重要指标之一，因此进一步评价了 SiO_2@X-Cur 在水溶液中的光稳定性，其在 450 nm 处的光稳定性吸光度衰减曲线如图 7（A）所示。LED 辐照 30 min 后，Cur、SiO_2@F-Cur、SiO_2@Cl-Cur 和 SiO_2@Br-Cur 的吸光度保留率分别为 14.08%、42.86%、47.11% 和 40.68%。可见，对照组 Cur 的光降解速度最快，而 SiO_2@X-Cur 组均表现出较好的光稳定性。这归因于 SiO_2 因其高键能的 Si-O 键、规整的晶体结构和宽带隙特性，表现出优异的光稳定性。加之 X-Cur 被共价掺杂到内部时，SiO_2 可充当化学屏障，减少蓝光穿透，进而延缓 X-Cur 降解，维持其光活性[30]。

2.6.2 光敏剂掺杂稳定性分析 共价偶联在 SiO_2 网络内部的染料分子泄漏量与荧光强度成正比。为了验证 SiO_2@X-Cur 的高稳定掺杂特性，测定 SiO_2@X-Cur 水溶液在超声过程中的荧光强度变化来评估

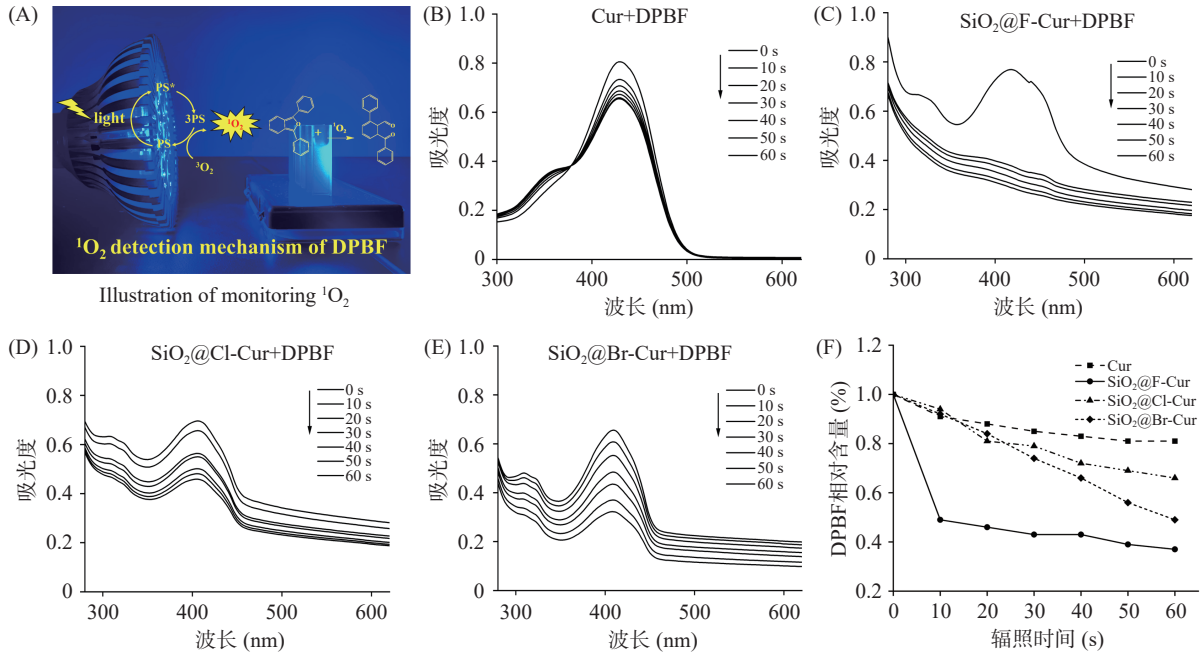


图 6　SiO_2@X-Cur 的 $^1O_2$ 生成能力

Fig.6　$^1O_2$-generation capacity of SiO_2@X-Cur

注：(A)$^1O_2$ 检测示意图，(B)Cur、(C)SiO_2@F-Cur、(D)SiO_2@Cl-Cur 和(E)SiO_2@Br-Cur 混合样品的 DPBF 吸光度衰减曲线，(F)基于图 6B~E 的 DPBF 归一化吸光度衰减曲线。

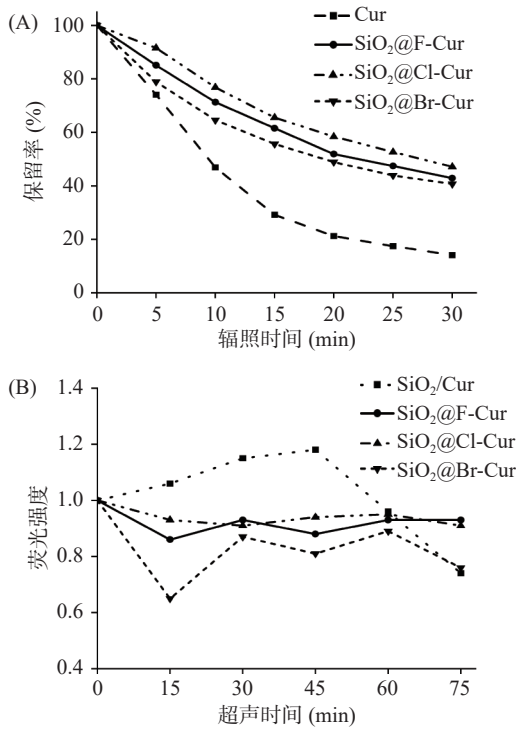


图 7　SiO_2@X-Cur 水溶液的稳定性表征

Fig.7　Stability characterization of SiO_2@X-Cur aqueous solution

注：(A)LED 辐照下 450 nm 处的光稳定性归一化吸光度衰减曲线；(B)归一化掺杂稳定性对比。

染料泄漏情况，结果如图 7(B)所示。其中，SiO_2@F-Cur 和 SiO_2@Cl-Cur 在整个过程中荧光强度最为稳定，表明染料泄漏极少。相比之下，物理混合样品 SiO_2/Cur 的荧光强度呈现剧烈波动、先升后降的不稳定趋势，证实 Cur 分子正不断从载体中泄漏并转化为荧光更强的自由状态，该不可控释放机制导致信号发生明显波动。上述现象说明，X-Cur 的内部共价偶联策略相比物理吸附能明显增强光敏剂掺杂稳定性，有效避免染料的外部泄漏[31]。

2.7　SiO_2@F-Cur 对副溶血性弧菌的 PDI 作用

基于上述 SiO_2@F-Cur 突出的理化特性，进一步评价了其介导的副溶血性弧菌 PDI 效果。从图 8 可以看出，SiO_2@F-Cur 介导的副溶血性弧菌 PDI 作用具有光敏剂浓度和辐照时间依赖特性。其中，由图 8(A)可知，阴性对照组(L^-C^-)中副溶血性弧菌菌落总数为 8.08 lg(CFU/mL)，而单纯辐照(10 min)、仅添加 F-Cur(3.0 mg/mL)或 SiO_2@F-Cur(3.0 mg/mL)的空白对照组，菌落总数均未呈现显著变化。表明分子和纳米光敏剂均具有极低的暗毒性。在 LED 辐照 10 min 条件下，随着 F-Cur 浓度由 0.5 mg/mL 增加至 3.0 mg/mL 时，其菌落总数呈现浓度依赖性下降趋势，最低降至 3.95 lg(CFU/mL)(P<0.05)。而在相同条件下，SiO_2@F-Cur 展现出更佳的 PDI 效果，当浓度达到 3.0 mg/mL 时，菌落总数可显著降低至 0.10 lg(CFU/mL)(P<0.05)；由图 8(B)可知，当 F-Cur 实验组浓度为 2.0 mg/mL 时，随着辐照时间从 1 min 延长至 20 min，菌落总数显著降低至 3.43 lg(CFU/mL)(P<0.05)。而 SiO_2@F-Cur 实验组表现出更优异的 PDI 效果，当辐照时间延长至 20 min 时，菌落总数急剧下降至 0.09 lg(CFU/mL)(P<0.05)。由此可见，SiO_2@F-Cur 纳米光敏剂介导的副溶血性弧菌 PDI 作用相比于分子光敏剂具有更佳的杀菌效果。

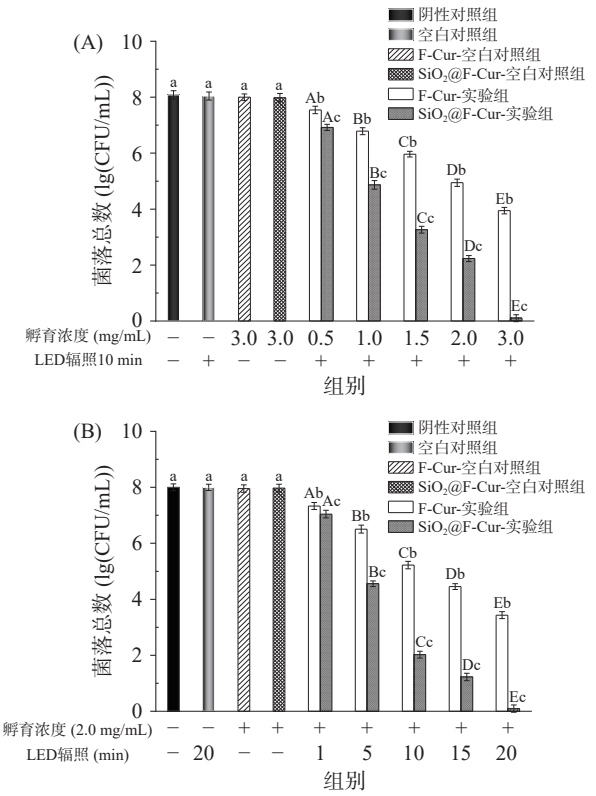


图 8　SiO_2@F-Cur 孵育浓度(A)和辐照时间(B)对副溶血性弧菌的光动力灭活效果

Fig.8　PDI effects of different incubation concentrations (A) and irradiation times (B) on *V. parahaemolyticus*

注: 小写字母不同表示组间差异显著(P<0.05); 大写字母不同表示组内差异显著(P<0.05)。“+”表示施加该处理, “−”表示不施加该处理。

3　结论

本研究采用 Stöber 法将卤代姜黄素衍生物 X-Cur(X=F、Cl 或 Br)通过化学共价偶联方式掺杂于二氧化硅内部, 制备了 X-Cur 掺杂二氧化硅纳米光敏剂 SiO_2@X-Cur。通过系统光谱表征、掺杂量测定和显微结构分析证实纳米光敏剂 SiO_2@X-Cur 的成功制备, 并验证 SiO_2@X-Cur 的高光稳定性和掺杂稳定性。其中, 纳米光敏剂 SiO_2@F-Cur 表现出最优异的综合理化性能, 尤其是具有最优的单线态氧生成能力。并表现出对副溶血性弧菌极佳的浓度和辐照时间依赖 PDI 特性。综上, 本研究制备的纳米光敏剂 SiO_2@F-Cur 是一种极具应用前景的高性能、新型 PDI 纳米光敏剂, 后续研究将开展其介导的水产品 PDI 保鲜应用研究, 并系统评价其作为食品杀菌保鲜剂的生物毒性。

© The Author(s) 2026. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

参考文献

[1] 庄培荣, 翁齐彪. 浅谈我国水产食品安全与质量控制研究现状和发展趋势[J]. 中国食品, 2023(12): 52−54. [ZHUANG Peirong, WENG Qibiao. Discussion on the research status and development trend of aquatic food safety and quality control in China[J]. China Food, 2023(12): 52−54.]

[2] 王敏. 我国水产食品安全与质量控制现状与策略[J]. 食品安全导刊, 2021(34): 31−33. [WANG Min. Current situation and strategy of aquatic food safety and quality control in China[J]. China Food Safety Magazine, 2021(34): 31−33.]

[3] 时文博, 王愿宁, 苏梦寒, 等. 我国出口水产品面临的质量安全问题现状及对策分析[J]. 河北渔业, 2023(10): 32−35. [SHI Wenbo, WANG Yuanning, SU Menghan, et al. Analysis of the current situation and countermeasures of quality and safety problems faced by China's export aquatic products[J]. Hebei Fisheries, 2023(10): 32−35.]

[4] WEI Xuhang, ZHANG Min, CHEN Kai, et al. Intelligent detection and control of quality deterioration of fresh aquatic products in the supply chain: A review[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2024, 218: 108720.

[5] 檀茜倩, 裴建博, 崔方超, 等. 水产品中致病与腐败菌的群体感应抑制剂研究进展[J]. 食品科学, 2023, 44(19): 270−278. [TAN Qianqian, PEI Jianbo, CUI Fangchao, et al. Research progress on quorum sensing inhibitors against pathogenic and spoilage bacteria in aquatic products[J]. Food Science, 2023, 44(19): 270−278.]

[6] YIN Tao, SHI Liu. Processing and preservation of aquatic products[J]. Foods, 2023, 12(10): 2061.

[7] WU Weibin, LI Haoxin, CHEN Yingmei, et al. Recent advances in drying processing technologies for aquatic products[J]. Processes, 2024, 12(5): 942.

[8] CHIOZZI V, AGRIOPOULOU S, VARZAKAS T. Advances, applications, and comparison of thermal (pasteurization, sterilization, and aseptic packaging) against non-thermal (ultrasounds, UV radiation, ozonation, high hydrostatic pressure) technologies in food processing[J]. Applied Sciences, 2022, 12(4): 2202.

[9] dos SANTOS R C, MAGNANI M, de PAIVA A R G L, et al. Emerging technologies in food processing: Impacts on sensory characteristics and consumer perception[J]. Current Opinion in Food Science, 2022, 47: 100892.

[10] COSSU M, LEDDA L, COSSU A. Emerging trends in the photodynamic inactivation (PDI) applied to the food decontamination[J]. Food Research International, 2021, 144: 110358.

[11] ZHOU Zhenlong, LI Pengzhen, CHEN Ruoxin, et al. A review of curcumin-mediated photodynamic bactericidal technology for food preservation: Limitations and improvement strategies[J]. Food Microbiology, 2025, 131: 104802.

[12] JIAO Long, LI Yuwei, TIAN Mingyu, et al. Novel halogenated curcumin-mediated photodynamic inactivation for the preservation of small yellow croaker (*Larimichthys polyactis*)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2024, 72(33): 18720−18730.

[13] 李玉锋, 解子维, 董文丽, 等. 光动力技术在水产品保藏中应用的研究进展[J]. 食品科学, 2025, 46(14): 345−356. [LI Yufeng, XIE Ziwei, DONG Wenli, et al. Recent progress on the application of photodynamic inactivation in the preservation of aquatic products[J]. Food Science, 2025, 46(14): 345−356.]

[14] PRASAD A, WYNANDS E, ROCHE S M, et al. Photodynamic inactivation of foodborne bacteria: Screening of 32 potential photosensitizers[J]. Foods, 2024, 13(3): 453.

[15] 程永霞, 张茜, 金子恒, 等. 姜黄素的生理功能及其应用研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2024, 35(11): 33−40. [CHENG Yongxia, ZHANG Qian, JIN Ziheng, et al. Research progress on curcumin's physiological functions and applications[J]. China Food Addi-

tives, 2024, 35(11): 33−40.]
[16] SHAHRAJABIAN M H, SUN W L. The golden spice for life: Turmeric with the pharmacological benefits of curcuminoids components, including curcumin, bisdemethoxycurcumin, and demethoxycurcumins[J]. Current Organic Synthesis, 2024, 21(5): 665−683.
[17] ZHENG Shuangzhi, YAN Han, DENG Peiwei, et al. Enhancement of curcumin-mediated photodynamic inactivation against *Pseudomonas fluorescens* on fish fillets combined with *ε*-polylysine hydrochloride[J]. LWT, 2025, 217: 117344.
[18] ZENG Qiaohui, HU Di, LI Yufeng, et al. Conjugates of glycosylated Antarctic krill proteins and curcumin: Maintaining the storage quality of salmon fillets coupling with photodynamic inactivation[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 155: 110191.
[19] HAN Ying, FU Shiyao, YANG Xuening, et al. Recent nanotechnology improvements in curcumin bioavailability and related applications[J]. Food Bioscience, 2024, 61: 104660.
[20] RAI M, FEITOSA C M, INGLE A P, et al. Harnessing bioactive nanocurcumin and curcumin nanocomposites to combat microbial pathogens: A comprehensive review[J]. Critical Reviews in Biotechnology, 2025, 45(6): 1306−1328.
[21] 李雨薇, 赵淑怡, 洪高博, 等. 卤代姜黄素衍生物的合成及其对副溶血性弧菌的光动力灭活作用[J]. 食品科学, 2024, 45(16): 19−24. [LI Yuwei, ZHAO Shuyi, HONG Gaobo, et al. Synthesis of halogenated curcumin derivatives and its photodynamic inactivation effect on *Vibrio parahaemolyticus*[J]. Food Science, 2024, 45(16): 19−24.]
[22] 檀利军, 胡钰梅, 陈博文, 等. 姜黄素介导的光动力技术对副溶血性弧菌与腐败希瓦氏菌的杀灭效果[J]. 食品科学, 2022, 43(3): 83−91. [TAN Lijun, HU Yumei, CHEN Bowen, et al. Inactivation of curcumin-mediated photodynamic technology on *Vibrio parahaemolyticus* and *Shewanella putrefaciens*[J]. Food Science, 2022, 43(3): 83−91.]
[23] 焦龙. 菁染料掺杂二氧化硅纳米粒子的制备、光物理性能强化及生物应用[D]. 大连: 大连理工大学, 2020. [JIAO Long. Preparation, photophysical property enhancement and biological application of cyanine-doped silica nanoparticles[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020.]
[24] ENTRADAS T, WALDRON S, VOLK M. The detection sensitivity of commonly used singlet oxygen probes in aqueous environments[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2020, 204: 111787.
[25] WANG Xiaoyan, HAN Lijun, HU Xiaona, et al. Photostability of the inclusion complex of isoamyl 4-(dimethylamino)benzoate with sulfobutylether-*β*-cyclodextrin[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2022, 423: 113614.
[26] JIAO Long, LIU Yongzhuo, ZHANG Xiaoye, et al. Constructing a local hydrophobic cage in dye-doped fluorescent silica nanoparticles to enhance the photophysical properties[J]. ACS Central Science, 2020, 6(5): 747−759.
[27] HUANG Jiaming, CHEN Bowen, LI Huihui, et al. Enhanced antibacterial and antibiofilm functions of the curcumin-mediated photodynamic inactivation against *Listeria monocytogenes*[J]. Food Control, 2020, 108: 106886.
[28] CAI Yifan, JI Xin, ZHANG Yunsen, et al. Near-infrared fluorophores with absolute aggregation-caused quenching and negligible fluorescence re-illumination for *in vivo* bioimaging of nanocarriers[J]. Aggregate, 2023, 4(2): e277.
[29] LIANG Feng, WANG Min, HU Yang, et al. Efficient loading of curcumin into CTAB micelle-embedded silica particles for visualized pH detection[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 637: 128250.
[30] SADRAEIAN M, ZHANG L, AAVANI F, et al. Photodynamic viral inactivation assisted by photosensitizers[J]. Materials Today Physics, 2022, 28: 100882.
[31] KAZMIRCZAK P C, CICHERO M C, dos SANTOS J H Z. Ammonium fluoride-catalyzed sol-gel route for curcumin encapsulation: Potential application for pH sensor development[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2025, 114(3): 731−741.