

综述

# 聚合物基 MOFs 复合材料抗菌研究进展

安重鑫<sup>1</sup>, 马建中<sup>2,3\*</sup>, 张雷<sup>2,3\*</sup>

[1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安市绿色化学品与功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021; 3. 轻化工程国家级实验教学示范中心(陕西科技大学), 陕西 西安 710021]

**摘要:** 金属有机骨架(MOFs)是一类备受瞩目的新兴材料,在抗菌领域有着广泛的应用。将聚合物与MOFs进行复合制备聚合物基MOFs(PolyMOFs)复合材料,不仅可以增强MOFs的稳定性、机械强度等,还可以进一步扩展其应用范围。该文重点综述了PolyMOFs复合材料在抗菌方面的研究进展,概述了功能性MOFs的制备和主要抗菌机制,以及PolyMOFs复合材料的制备方法;总结了具有抗菌功能的PolyMOFs复合材料在医疗健康、食品保鲜、空气净化、水污染防治、纺织品防护领域的应用;最后对具有抗菌功能的PolyMOFs复合材料目前在抗菌领域面临的挑战和未来包括特定功能增强、制备工艺优化和应用领域拓展等方面的发展方向进行了展望。

**关键词:** 金属有机骨架; 聚合物基MOFs复合材料; 制备方法; 抗菌机制; 研究进展

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2024)10-2120-11

## Progress in antibacterial research of polymer-based MOFs composites

AN Chongxin<sup>1</sup>, MA Jianzhong<sup>2,3\*</sup>, ZHANG Lei<sup>2,3\*</sup>

[1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Xi'an Key Laboratory of Green Chemicals and Functional Materials, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China]

**Abstract:** Metal-organic frameworks (MOFs) are a class of emerging materials that have attracted much attention, and have a wide range of applications in the field of antimicrobials. Polymer-based MOFs (PolyMOFs) composites prepared from polymers and MOFs can not only enhance the stability and mechanical strength of MOFs, but also further expand their applications. Here, the research progress of polyMOFs composites in antimicrobial aspects was reviewed, including the preparation of functional MOFs materials, the main antimicrobial mechanisms and the preparation methods of polymerMOFs composites. The antimicrobial applications of polyMOFs composites in the fields of medical and health care, food preservation, air purification, water pollution control, and textile protection were then summarized. Finally, the current challenges faced by polyMOFs composites with antibacterial function and the future development direction including specific function enhancement, preparation process optimization and application expansion were prospected.

**Key words:** metal-organic frameworks; polymer-based MOFs composites; preparation methods; antimicrobial mechanism; research progress

细菌的生存及繁殖已逐渐引发了医疗、食品以及环境等领域的系列问题,如食品保存中发生的变质<sup>[1]</sup>和膜生产过程中的生物污染<sup>[2]</sup>等。目前,已开发许多抗菌材料,其中包括金属离子材料(如银、锌和铜基纳米材料)<sup>[3-6]</sup>、有机材料(如醛、酚、季铵

盐)<sup>[7-9]</sup>、半导体光催化材料(如TiO<sub>2</sub>、ZnO和空心氮化碳球)<sup>[10-12]</sup>等,虽然这些抗菌材料在过去几年中得到一定的应用,但在使用过程中仍存在一些问

收稿日期: 2024-01-12; 定用日期: 2024-03-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240046

基金项目: 国家自然科学基金项目(22378251); 陕西省教育厅科研计划项目一般专项项目(22JK0295)

作者简介: 安重鑫(1999—),男,硕士生, E-mail: 2789136889@qq.com。联系人: 马建中(1960—),男,教授, E-mail: majz@sust.edu.cn; 张雷(1989—),男,博士, E-mail: zhangleisust417@163.com。

对环境造成较大的负担<sup>[13-14]</sup>等。半导体光催化材料存在光吸收能力有限、催化活性不足、效率较低等问题。因此, 进一步研究开发具有效率高、持续时间长、对环境污染小等优点的抗菌材料十分必要。

金属有机骨架 (MOFs) 是由无机金属团簇与有机配体配位形成的一类具有稳定骨架的纳米材料<sup>[15]</sup>。其中, 有机连接剂一般由聚羧酸酯或其他配体体系组成, 如咪唑等, 当其与金属节点连接时, 就形成了一个开放的多孔骨架。相较于传统的抗菌剂, MOFs 的抗菌机制多种多样, 其本身不但可通过物理接触和金属离子释放进行杀菌, 还可通过光催化产生活性氧 (ROS) 与热量进行杀菌, 且由于其微孔结构, MOFs 还可作为药物分子的载体, 用于负载药物杀菌<sup>[16-19]</sup>。将 MOFs 材料与聚合物进行复合制备聚合物基 MOFs 复合材料 (PolyMOFs), 不仅可以增强其稳定性、机械强度等, 还可进一步扩展其应用范围<sup>[20]</sup>。

本文将综述 MOFs 的制备方法、抗菌机制及 PolyMOFs 复合材料的制备, 总结 PolyMOFs 复合材料在医疗健康、食品保鲜、空气净化、水污染防治、纺织品防护领域<sup>[21-25]</sup>的抗菌应用, 对 PolyMOFs 复合材料在抗菌领域未来所面临的挑战和发展进行展望。

## 1 MOFs 的制备及抗菌机制

常见的细菌主要包括属于革兰氏阴性菌的大肠杆菌、铜绿假单胞菌、鲍曼不动杆菌、肺炎克雷伯菌、黏质沙雷氏菌, 属于革兰氏阳性菌的金黄色葡萄球菌、肺炎链球菌、表皮葡萄球菌<sup>[26]</sup>和属于真菌的酵母菌、霉菌和蕈菌等。常规抗菌材料有抗生素、金属纳米粒子、季铵盐、TiO<sub>2</sub> 等, 虽然它们在过去几年中被广泛应用, 但存在抗菌物质持续释放时间短, 催化活性不足, 效率较低等缺陷<sup>[27]</sup>。MOFs 可通过物理接触、释放金属离子、氧化应激等多种方式进行杀菌, 能够极大地克服上述问题, 做到绿色、高效、持久的抗菌。

### 1.1 MOFs 的制备

无机金属和有机配体结合用于制备具有各种结构和功能的 MOFs<sup>[28]</sup>。通常将分离的金属离子和有机连接剂在水热或溶剂热条件下, 通过常规电加热法小规模制备 MOFs。然而, 为了加速结晶过程并生成尺寸小、均匀的晶体, 许多替代的制备路线被研究出来, 如超声辅助法、“一锅法”、电化学法、微波辅助法等<sup>[29-32]</sup>。这些方法为缩短时间、提高制备 MOFs 的效率提供了可能, 有利于拓宽 MOFs 的应用范围。DE LIMA NETO 等<sup>[33]</sup>以间苯二甲酸 (1,3-H<sub>2</sub>BDC) 和苯并咪唑 (Hbzim) 为原料, 采用

电化学方法, 制备了混合配体 Zn 基 MOFs [Zn(1,3-bdc)<sub>0.5</sub>(bzim)], 并详细研究了不同参数对其制备的影响, 结果表明, 电流密度和反应时间是影响产物纯度和产率的重要因素, 当电流 60 mA、反应 2 h 时, 可以高收率 (87%) 地获得纯相 MOFs。Zn(1,3-bdc)<sub>0.5</sub>(bzim) 对布洛芬表现出较强的吸附能力, 上清液的紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis) 分析表明, 其对布洛芬的吸附量可达 163.9 mg/g。

### 1.2 MOFs 的抗菌机制

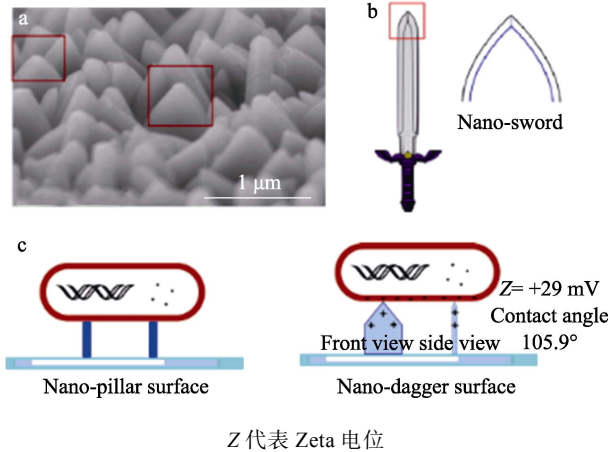
#### 1.2.1 释放金属离子杀菌

MOFs 是由金属离子和有机配体连接组成的有机-无机杂化材料, 从其骨架的分解中释放出具有抗菌活性的金属离子, 破坏细菌细胞膜及细胞成分<sup>[34-37]</sup>是 MOFs 杀菌的重要方式之一。TAMAMES-TABAR 等<sup>[38]</sup>以锌盐和壬二酸 (AzA) 为原料, 通过水热法制备了一种 MOFs (BioMIL-5)。BioMIL-5 具有良好的生物相容性及生物活性, 在水中会逐渐释放活性组分 AzA 和 Zn<sup>2+</sup>, 破坏细菌细胞膜及 DNA 的合成进行杀菌。且在灭杀细菌后, Zn<sup>2+</sup> 可以从细胞中游离出来, 重复以上杀菌过程。为评估其抗菌效果, 对用 BioMIL-5 处理后的表皮葡萄球菌悬浮液进行了 7 d 的生长监测, 结果表明, 用质量浓度为 0.9 g/L 的 BioMIL-5 处理后的细菌菌落总数 (CFU) 为 2.82×10<sup>7</sup> CFU/mL, 与未处理组相比, CFU 下降了 8 个数量级, 证明其具有出色的抗菌能力。LU 等<sup>[39]</sup>研究了银基 MOFs (Ag-MOFs) 的抗菌机制, 当 Ag-MOFs 与细菌接触时可以扩散到细菌细胞表面并释放 Ag<sup>+</sup>, 改变细菌生存环境, 打破离子平衡, 破坏离子通道<sup>[40-42]</sup>, 从而杀死细菌。部分 Ag-MOFs 还可以渗透到细菌内部, 与肽聚糖膜的嗜脂酸或羟基和磷脂膜的磷酸基团相互作用造成细胞损伤, 从而加速灭杀细菌过程。然而, 考虑到一些金属离子对身体组织的内在毒性, 在抗菌过程中金属离子的可控释放和浓度是需要考虑的关键因素。

#### 1.2.2 物理接触杀菌

物理接触杀菌是一种安全有效的抗菌策略, 仅利用纳米材料与细菌之间的范德华力、静电相互作用等物理方式, 而无需添加其他抗菌剂, 就可以破坏细菌细胞膜、使细胞活性物质失活, 导致细菌死亡<sup>[43-44]</sup>。2017 年, 受蝉翼表面致密纳米柱抗菌特性的启发, YUAN 等<sup>[45]</sup>通过改变 2-甲基咪唑 (2-MeIm) 配体与金属离子 (Zn<sup>2+</sup>) 的比例, 开发了一种尖锐且具有刚性的咪唑沸石骨架 (ZIF) 纳米匕首阵列 (图 1a), 其所有叶片的尖端垂直于基板表面 (图 1b)。ZIF 表面带正电荷, 可与带负电荷的细菌发生静电相互作用, 诱导细菌结构变形, 导致细菌死亡。而且 ZIF 纳米匕首阵列具有疏水性, 与细菌接触时会

施加更高的压力，使细胞膜破裂，从而加速细菌死亡（图 1c）。抗菌实验结果表明，ZIF 纳米匕首阵列对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均显示出有效的杀菌活性，与对照组相比，细菌菌落总数（CFU）的对数值降幅>7，充分证明了物理接触杀菌的可行性。



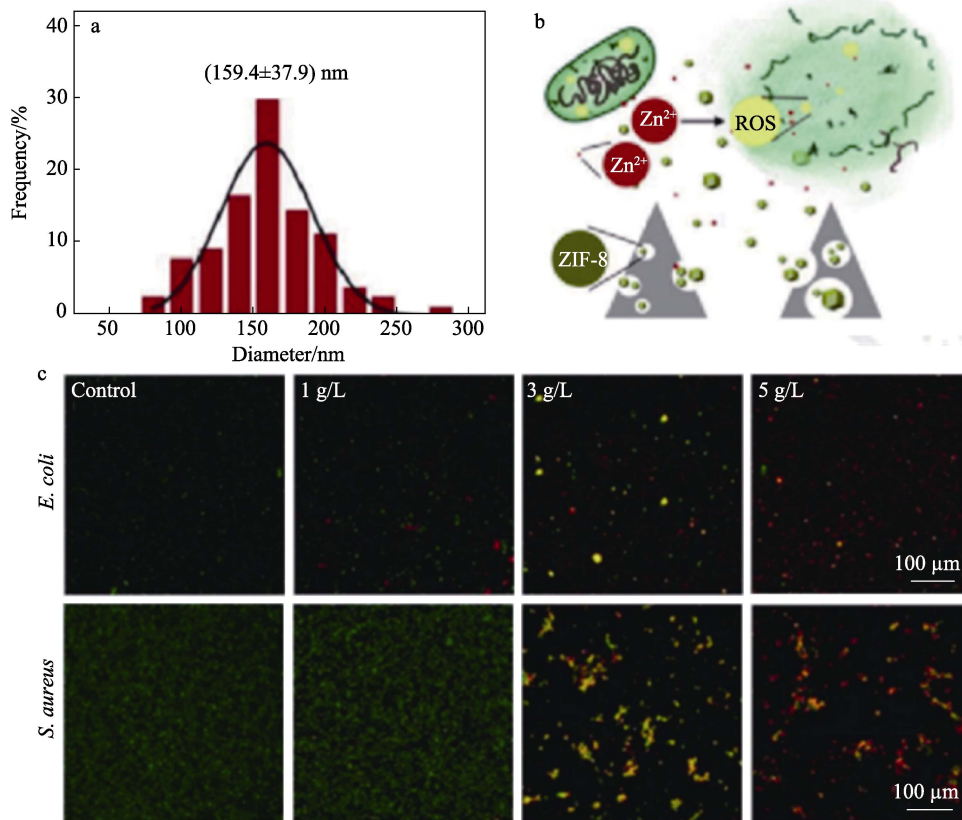
Z 代表 Zeta 电位

图 1 ZIF 纳米匕首阵列的 SEM 图 (a);  $n(2\text{-MeIm}) : n(\text{Zn}^{2+}) = 7 : 1$  时形成的纳米匕首结构示意图 (b); ZIF 对细菌细胞的物理损伤机制图 (c)<sup>[45]</sup>

Fig. 1 SEM image of ZIF nanodagger array (a); Schematic diagram of structure of nano-dagger formed at  $n(2\text{-MeIm}) : n(\text{Zn}^{2+}) = 7 : 1$  (b); Diagram of physical damage mechanism of ZIF on bacterial cells (c)<sup>[45]</sup>

### 1.2.3 氧化应激杀菌

MOFs 及其衍生纳米材料在特定条件下产生的活性氧 (ROS) 是杀死细菌的重要物质。在细胞内由 ROS 引起的氧化应激反应会导致氧化和抗氧化失衡<sup>[46]</sup>，过量的 ROS 会对微生物中的生物大分子 (如脂质、蛋白质和 DNA) 和细胞膜造成氧化损伤，导致线粒体功能障碍和细胞死亡。CHEN 等<sup>[47]</sup>通过简单的阳离子交换策略，制备了双金属 PCN-224(Zr/Ti)，并通过静电纺丝技术，将这些纳米颗粒 (NP) 负载到聚乳酸-羟基乙酸 (PLGA) 纳米纤维的表面，制备了一种伤口敷料。这种伤口敷料在可见光下可产生大量的 ROS，与细菌接触时会破坏细菌的蛋白质、脂质、核酸等物质，从而杀死细菌，对被大肠杆菌 (*E. coli*)、鲍曼不动杆菌 (*A. baumannii*)、耐甲氧西林表皮葡萄球菌 (*MRSE*) 感染的伤口愈合都具有显著的促进作用。如图 2a 所示，YAO 等<sup>[48]</sup>使用 2-MeIm 和六水合硝酸锌 [ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] 制备了平均尺寸为 159.4 nm 的六边形 ZIF-8 纳米颗粒。当空气中的  $\text{O}_2$  与 ZIF-8 纳米颗粒中  $\text{Zn}^{2+}$  接触时会产生氧自由基，引起细菌细胞内的氧化应激，破坏细胞膜，从而诱导细菌死亡 (图 2b)。随着 ZIF-8 纳米颗粒质量浓度的增加，大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的死亡率也显著增加 (图 2c)。



a—ZIF-8 纳米颗粒的直径; b—ZIF-8 纳米颗粒的抗菌机制示意图; c—不同质量浓度 ZIF-8 培养下的大肠杆菌和金黄色葡萄球菌活死细菌染色图

图 2 ZIF-8 纳米颗粒的表征及抗菌效果示意图<sup>[48]</sup>

Fig. 2 Schematic representation of characterization and antibacterial effect of ZIF-8 nanoparticles<sup>[48]</sup>

此外, 通过羟胺比色法将细菌上清液的吸光度用作 ROS 含量的指标, 发现上清液的颜色深度与 ZIF-8 纳米颗粒的质量浓度成正比。

#### 1.2.4 光热杀菌

光热杀菌是指在近红外 (NIR) 光照射下, 将光能转化为热能, 产生局部高温, 破坏细菌的生理代谢过程, 从而灭杀细菌的一种方法<sup>[49-50]</sup>。光热杀菌具有高选择性、低副作用和无侵袭性, 被认为是一种有效的抗菌策略<sup>[51]</sup>。HAN 等<sup>[52]</sup>报道了一种  $\text{Cu}^{2+}$  掺杂的 Zr 基卟啉 MOFs [Zr-TCPP, 其中 TCPP 为 5,10,15,20-四(4-羧基苯基)卟啉]。在近红外光辐照下, Zr-TCPP 中掺杂的  $\text{Cu}^{2+}$  可以捕获电子, 发生  $d-d$  跃迁, 吸收更多的光能并转化为热能, 导致环境温度升高, 破坏细胞代谢过程, 从而达到抗菌的效果。研究表明, 在 660 nm 红光照射 20 min 后, Zr-TCPP 对金黄色葡萄球菌的抑菌率达到 99.71%。WANG 等<sup>[53]</sup>将聚多巴胺 (PDA) 层与 UiO-66- $\text{NH}_2$  电纺丝聚丙烯腈 (PAN) 膜进行复合, 制备了具有光热抗菌性能的复合薄膜 PAN@PDA@UiO-66- $\text{NH}_2$  (图 3)。PAN@PDA@UiO-66- $\text{NH}_2$  的光热效应来自于粗糙的 UiO-66- $\text{NH}_2$  颗粒对入射光的吸收和 PDA 层带来的良好光热转换能力的协同效应。在 808 nm 红外光辐射 6 min 后, 其对大肠杆菌 (*E. coli*) 表现出近 100% 的光热灭菌效果, 充分证明了其抗菌能力。

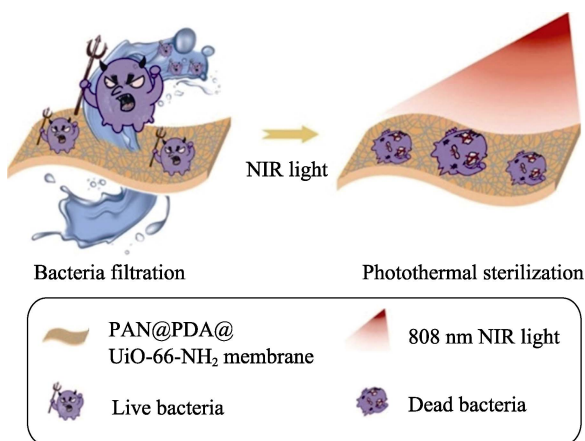


图 3 PAN@PDA@UiO-66- $\text{NH}_2$  复合薄膜的抗菌效果示意图<sup>[53]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of antimicrobial effect PAN@PDA@UiO-66- $\text{NH}_2$  composite film<sup>[53]</sup>

#### 1.2.5 负载药物杀菌

由于 MOFs 具有孔隙率高、负载能力强、释放可控、易于表面改性和增强抗菌药物抗菌效果的能力<sup>[54-57]</sup>, 近年来被开发用于负载药物杀菌。CAAMAÑO 等<sup>[58]</sup>通过浸渍法将香芹酚 (Carvacrol) 包封到介孔 MIL-100(Fe)材料中, 获得了高负载量的 carvacrol@MOFs, 它可以在特定的物理条件 (光、

温度) 或化学刺激 (湿度、pH、螯合剂) 下释放负载的香芹酚进行杀菌。这种可控释放材料的设计为负载药物杀菌提供了新的研究方向。如图 4 所示, 通过微分气氛法, 检测了 carvacrol@MOFs 在高相对湿度 (RH) 下的抗菌性能, 结果表明, 与游离香芹酚相比, carvacrol@MOFs 的抗菌效果提高了 95%。CHEN 等<sup>[59]</sup>结合卟啉 MOFs 和万古霉素 (Van) 的优点, 提出在卟啉金属有机骨架 PCN-224 上修饰 Van 的策略, 制备的 Van-PCN-224 同时具有高光敏感活性和对金黄色葡萄球菌优异的靶向抗菌活性。LED 照射 20 min 后, 在低质量浓度 0.02 和 0.06 g/L 下, 与 Van-PCN-224 共同培养后的细菌存活率只有 14.2% 和 0.9%, 充分展现了 Van-PCN-224 对金黄色葡萄球菌显著的抑活能力。

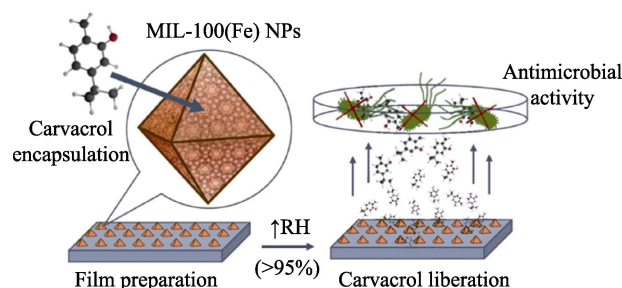


图 4 微分气氛法测试薄膜抗菌效果示意图<sup>[58]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of antimicrobial effect of thin film measured by differential atmosphere method<sup>[58]</sup>

## 2 PolyMOFs 复合材料的制备

尽管 MOFs 具有出色的抗菌效果, 但由于其结构不稳定和加工性能不理想, 限制了其在一些领域的应用。为解决这些问题, 基于 MOFs 的复合材料制备方法已被逐渐开发。

### 2.1 物理共混法

物理共混法包括溶液共混和熔融共混, 通常是将两种或多种不同物质混合在一起, 以获得均匀的物理混合物。物理共混法不涉及化学反应, 仅依赖于物质之间的物理性质和相互作用, 所以步骤简单、成本低廉且操作安全性高, 被广泛应用于制药、化妆品、食品包装等领域<sup>[60-61]</sup>, 用于生产具有特定性能和特征的产品。

HEZARI 等<sup>[62]</sup>为了提高水凝胶的孔隙率、机械强度和载药能力, 将水凝胶与铁基金属有机骨架进行了物理共混, 开发了明胶/铁基金属有机骨架复合水凝胶, 并将山茶花 (CS) 负载到复合水凝胶中, 进一步制备了可用作消炎杀菌及伤口愈合的敷料。研究表明, 所制备的纳米复合水凝胶对芽孢杆菌 (*Bacillus sp.*)、金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*)、变形

链球菌 (*S. mutants*) 均具有长效的抗菌效果。HE 等<sup>[63]</sup>在 80 °C 下将  $ZrCl_4$  与氨基三苯基二羧酸 (氨基-TPDC) 的 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液进行了 5 d 的物理共混, 制备了氨基-TPDC 桥接配体的 UiO 纳米级金属有机框架 (NMOFs)。此混合物在水环境中具有高孔隙率和稳定性, 通过包封将顺铂前药 (Cis) 加载到 UiO 孔中形成 UiO-Cis, 其对耐药卵巢癌细胞具有显著的治疗效果。

## 2.2 原位生长法

物理共混法容易导致纳米材料团聚, 并且难以实现在聚合物中的均匀分散。为了克服这个问题, 采用原位生长的方式, 将纳米材料与聚合物进行聚合反应, 从而实现了纳米材料在聚合物中更好的分散。

原位生长法是制备复合材料的一种新方法, 是以某种特定材料为基体, 利用电化学或物理方法在基体上接枝、聚合、担载、沉积结合另一种功能体, 由此得到在基体上原位生长的复合材料, 使其可以兼具基体和功能体的优点, 同时还可以很大程度改善纳米材料在聚合物中的分散。

DUAN 等<sup>[64]</sup>首先通过原位生长法将 HKUST-1 固定在羧甲基化纤维 (CFs) 表面, 形成了 HKUST-1@CFs, 而后又将银纳米粒子通过原位还原固定, 并分散到 HKUST-1 的孔洞和表面, 制备了银纳米粒子@金属有机骨架@羧甲基化纤维 ( $AgNPs@HKUST-1@CFs$ ) 复合材料 (图 5a)。如图 5b 所示,  $AgNPs@HKUST-1@CFs$  对金黄色葡萄球菌的抗菌活性明显高于  $AgNPs@CFs$  或  $HKUST-1@CFs$ , 抗菌率 (GIB) 达到 99.41%。SUN 等<sup>[65]</sup>通过在羧甲基化纤维素水凝胶上原位合成铜(II)-咪唑盐金属有机骨架 (Cu-MOFs), 制备了一种具备抗菌功能的可生物降解纳米复合薄膜, 其抗菌机制是通过 Cu-MOFs 释放金属离子和配体来进行杀菌。采用圆盘扩散法对复合薄膜的抗菌性能进行评价, 结果表明, 所有复合薄膜对大肠杆菌都显示出抑制区, 且抑制区的直径随着 Cu-MOFs 在复合薄膜中含量的增加而增大。复合材料中的 Cu-MOFs 不但赋予了薄膜抗菌的能力, 还提高了复合薄膜的机械强度, 表明纳米复合薄膜在抗菌包装应用方面有巨大的潜力。

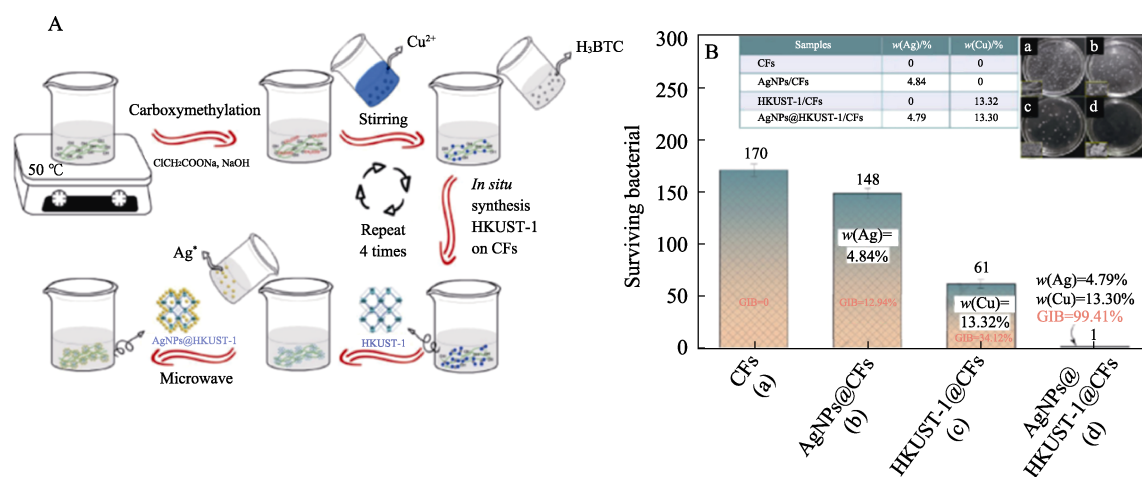


图 5  $AgNPs@HKUST-1@CFs$  复合材料的制备示意图 (A); CFs、 $AgNPs@CFs$ 、 $HKUST-1@CFs$ 、 $AgNPs@HKUST-1@CFs$  对金黄色葡萄球菌抗菌性能 (B, 插图为抑菌照片)<sup>[64]</sup>

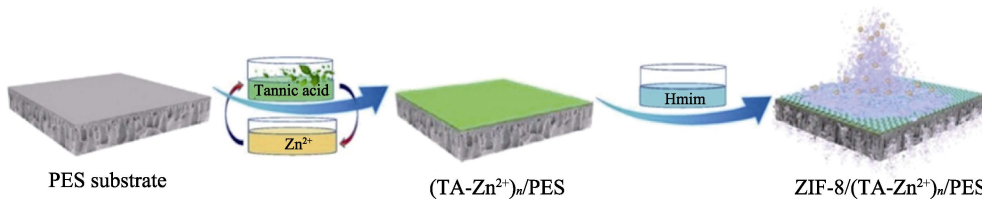
Fig. 5 Schematic diagram of preparation of  $AgNPs@HKUST-1@CFs$  composites (A); Antibacterial property of CFs,  $AgNPs@CFs$ ,  $HKUST-1@CFs$ , and  $AgNPs@HKUST-1@CFs$  against *Staphylococcus aureus* (B, The insert is antibacterial photo)<sup>[64]</sup>

## 2.3 其他方法

除了上述的物理共混法和原位生长法, 制备 PolyMOFs 复合材料的方法还有界面聚合法、溶胶-凝胶法、化学交联法、自组装法等<sup>[66-70]</sup>。如图 6 所示, XIAO 等<sup>[71]</sup>以聚醚砜 (PES) 为衬底, 采用逐层自组装法制备出  $(TA-Zn^{2+})_n/PES$  膜, 而后将其浸入 1-己基-3-甲基咪唑 (Hmim) 水溶液中, 部分  $TA-Zn^{2+}$  网络自转化为 ZIF-8, 从而制备出  $ZIF-8/(TA-Zn^{2+})_n/PES$  膜。该研究揭示了锌源 ZIF-8 的合成, 不仅为 MOFs 膜的制备提供了新的思路, 也为 MOFs

在能源和环境方面的广泛应用提供了新的方向。

GWON 等<sup>[72]</sup>通过可见光诱导和化学交联的方法合成了含有戊二酸盐和 4,4'-偶氮吡啶 (AZPY) 的  $Cu(AZPY)-MOFs$ , 并将其包封在海藻酸盐基水凝胶中, 制备了抗菌复合水凝胶。抗菌结果表明, 复合水凝胶对金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*) 的抗菌率 > 99.9%, 对白色念珠菌 (*C. albicans*) 的抗菌率 > 78.7%。这些方法增加了聚合物基体的种类, 进一步拓宽了聚合物的应用范围。

图 6 ZIF-8/(TA-Zn<sup>2+</sup>)<sub>n</sub>/PES 膜制备示意图<sup>[71]</sup>Fig. 6 Schematic diagram of ZIF-8/(TA-Zn<sup>2+</sup>)<sub>n</sub>/PES membrane synthesis<sup>[71]</sup>

### 3 PolyMOFs 复合材料在抗菌领域的应用

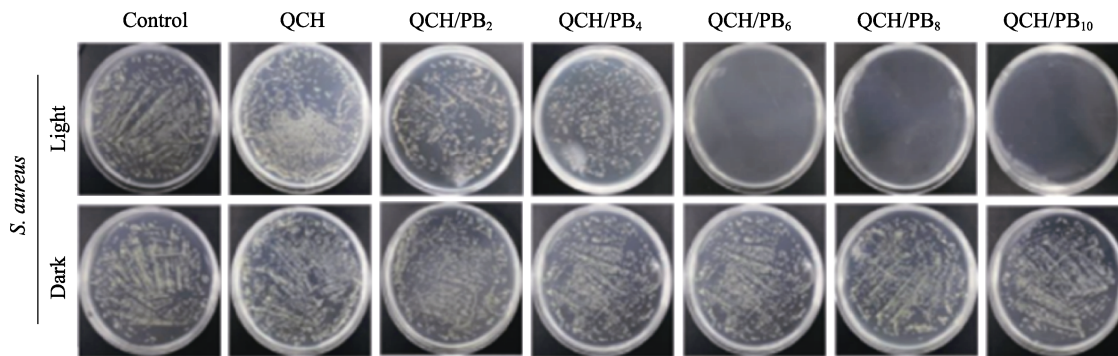
#### 3.1 医疗健康领域

近年来, PolyMOFs 复合材料在各领域中的应用被广泛研究。特别是 MOFs 具备多种多样的抗菌机制, 其在医学领域的应用已逐渐引起了社会的广泛关注<sup>[73]</sup>。

在前期的研究中, 含有卟啉的 MOFs 在光动力治疗方面显示出巨大的潜力, 但在水和生理条件下, 其长期稳定性通常较差, 严重限制了其作为抗菌表面涂层的应用。ZHOU 等<sup>[74]</sup>利用模板法, 制备结构明确的聚合物基卟啉金属有机骨架复合薄膜, 并且以大肠杆菌为模型生物, 评价了该复合薄膜在可见光下的抗菌性能。结果表明, 该复合薄膜不但在水中具有较好的长期稳定性, 且在与复合薄膜共同培

养一段时间后大肠杆菌数量减少了 95.9%, 充分证明了 MOFs 与聚合物相结合, 在生物医学领域中具有广阔的发展前景。

在伤口愈合过程中, 需要保护组织免受细菌感染和外部环境对其造成的损伤。功能性人造水凝胶作为合适的伤口敷料屏障已引起越来越多的关注。HAN 等<sup>[75]</sup>使用季铵盐和双键改性后的壳聚糖与 MOFs 颗粒通过自由基聚合, 制备了光敏水凝胶 QCH 和 QCH/PB<sub>n</sub> [n% 表示普鲁士蓝纳米粒子 (PBNPs) 添加量, n=2、4、6、8 和 10]。制备的水凝胶在 808 nm 近红外光照射下表现出优异的光热性能, 照射 20 min 后, 加入 QCH/PB<sub>6</sub>、QCH/PB<sub>8</sub>、QCH/PB<sub>10</sub> 的金黄色葡萄球菌培养基几乎观察不到菌落, 表明其抗菌率均 >99% (图 7)。但当温度达到 60~65 °C 时, 可能对皮肤组织造成损害, 不适用于伤口愈合<sup>[76]</sup>。

图 7 光敏水凝胶 QCH 和 QCH/PB<sub>n</sub> 水凝胶的抗菌性能<sup>[75]</sup>Fig. 7 Antibacterial properties of photosensitive hydrogel QCH and QCH/PB<sub>n</sub> hydrogels<sup>[75]</sup>

#### 3.2 食品保鲜领域

在人们的日常饮食中, 水果和蔬菜具有十分重要的地位<sup>[77-78]</sup>, 但易在各个阶段受到微生物的污染, 导致其发霉变质, 严重威胁人体健康。食品包装、防腐剂、抗氧化剂等为解决这一问题上发挥了重要的作用<sup>[79]</sup>。

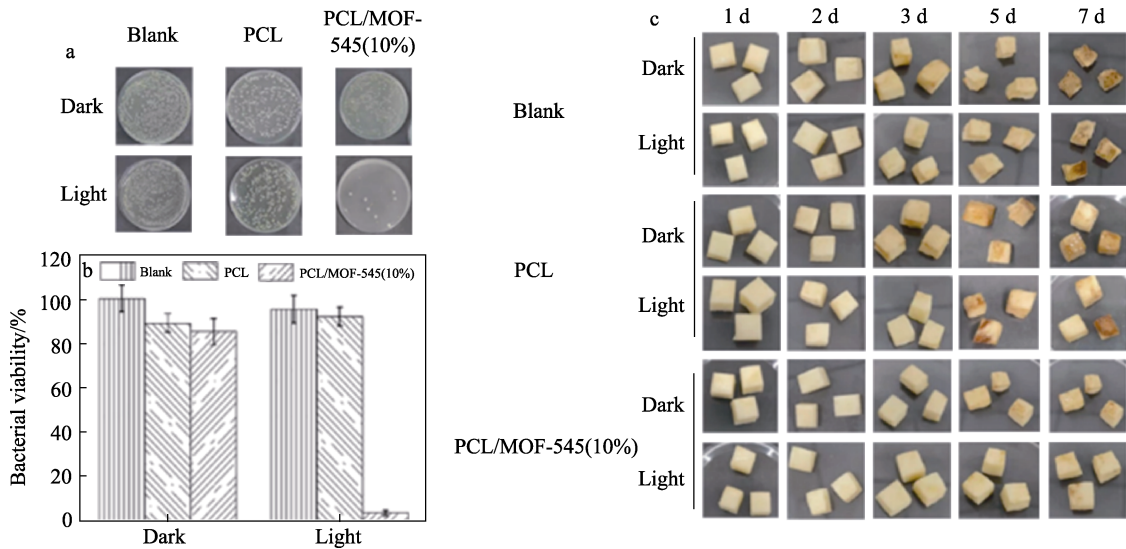
聚己内酯 (PCL) 是一种具有良好生物降解性的聚合物, 在新鲜水果和蔬菜的包装和保护方面受到越来越多的关注。然而, 纯 PCL 作为包装材料的缺点是缺乏抗菌功能。ZHAO 等<sup>[80]</sup>以卟啉 MOFs (MOF-545) 为高效光敏剂, 与 PCL 制备了一种可

生物降解的抗菌复合薄膜。研究发现, MOF-545 的加入显著提高了复合薄膜的亲水性和机械强度, 仅略微降低了其透明度。在白色 LED 光照射下, MOF-545 在 PCL/MOF-545 中的质量分数为 10% 的 PCL/MOF-545(10%) 薄膜表现出超强的抗菌活性。如图 8 所示, 这种薄膜被用来包装新鲜的苹果, 可以有效地杀死 96% 的微生物, 推迟苹果的变质和水分流失。

天然抗菌剂作为食品防腐剂的热门方向被广泛研究, 然而, 大多数天然抗菌剂存在不良的香气和低水溶性等问题。高负载能力的 MOFs 可被用于储

存、封装这些天然抗菌剂。WU 等<sup>[81]</sup>开发了一种具有六面体结构的 Zn-MOFs (IRMOFs-3), 其可通过自吸收负载百里香酚, 被用于食品防腐剂。IRMOFs-3 的 Zeta 电位在 pH = 7 时显正值, 通过静电吸引可与革兰氏阴性菌结合, 为百里香酚分子从

IRMOFs-3 到细菌细胞内部提供了高效传递途径。研究表明, 静电相互作用和百里香酚的抗菌活性使 IRMOFs-3 对大肠杆菌表现出显著的抗菌活性, 这种 MOFs 装载抗菌剂的新应用代表了食品保鲜领域 1 个潜在的创新方向。



a—鲜切苹果匀浆的抗菌实验结果; b—鲜切苹果匀浆的抗菌实验结果统计; c—不同处理下鲜切苹果外观变化  
图 8 PCL/MOF-545(10%)薄膜包装新鲜苹果的测试效果<sup>[80]</sup>

Fig. 8 Test results of PCL/MOF-545(10%) film packaging of fresh apples<sup>[80]</sup>

### 3.3 空气净化领域

空气是人类生存所必需的, 其质量直接影响着人类的健康, 特别是随着社会的发展, 人们在家庭、学校、办公室及医院等封闭空间内活动的时间逐渐增加, 因此空气的质量尤为重要<sup>[82-83]</sup>。

空气的净化可以采用过滤器过滤方式进行, 但传统的过滤器由于缺乏抗菌性能, 无法阻止微生物的生长, 而且这些微生物最终还会破坏过滤器, 导致严重的二次污染。MOFs 材料由于独特的物理化学性质, 具备出色的抗菌性能和吸附性能, 在空气净化领域有着很好的应用前景。MA 等<sup>[84]</sup>采用原位沉积法将 Zn-MOFs 与纤维素进行复合, 制备了可生物降解的 ZIF-8@CF、MOFs-199@CF 和 Ag-MOFs@CF 复合空气过滤器, 用于分离污染物和灭活细菌。在 134 Pa 的压力下, 过滤器对 0.3 和 0.5 μm 颗粒的过滤效率分别达 99.36%和 99.94%, 对大肠杆菌抑制圈直径达 20.8 mm, 表现出优异的分选效率和抗菌活性。LI 等<sup>[85]</sup>通过热压法将 ZIF-8 与无纺布相结合, 制备了 ZIF-8 光催化抗菌空气过滤器, 并通过配体到金属的电荷转移 (LMCT), 捕获在 ZIF-8 内的光电子以产生 ROS, 30 min 内对细菌的灭杀效率>99.99%, 这为设计具有光催化杀菌能力的新型过滤材料提供了新的启示。

### 3.4 水污染防治领域

工业化和城市化在促进全球经济发展的同时也对地球造成了严重的污染。特别是日益严重的水污染问题已得到了人们广泛的关注<sup>[86-87]</sup>。近年来, 在自来水中发现了大量的微生物, 这些微生物的广泛存在对人类健康构成了巨大的威胁<sup>[88]</sup>。

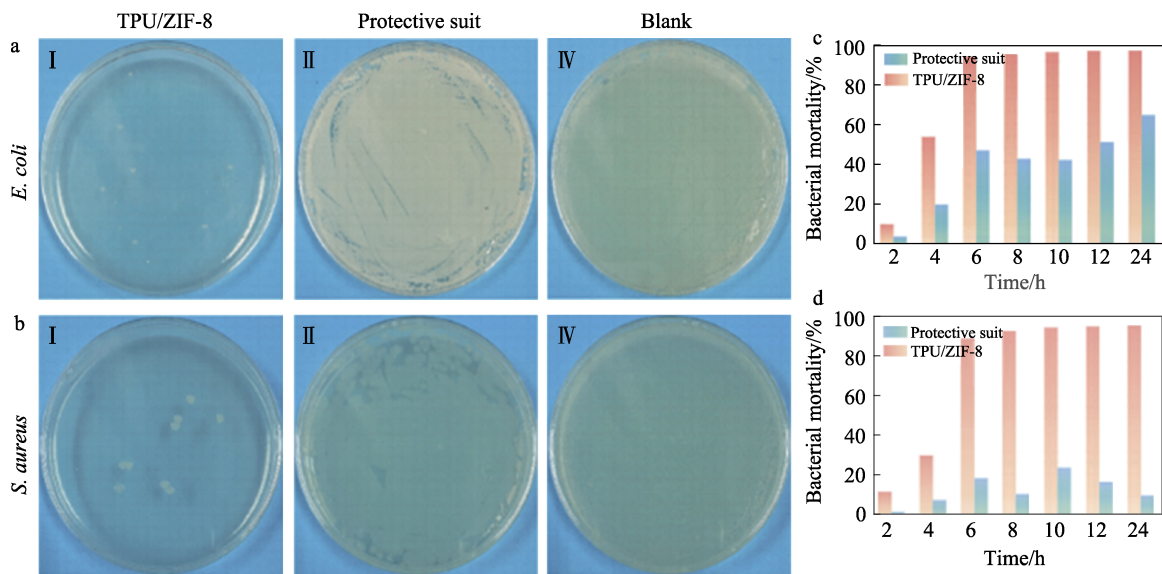
膜分离技术是一种新兴的快速分离净化技术, 具有优异的选择性分离性能、适应性强、维护方便、占地面积小、效率高等特点, 在水污染修复领域得到了广泛应用。结合 MOFs 和膜分离技术的独特优势, 含有 MOFs 膜的水处理膜已经逐渐成为新的候选方案。YU 等<sup>[89]</sup>采用简单、环保的方法, 在室温下合成了 Cu-MOFs-74, 并成功地将其包覆在聚偏氟乙烯 (PVDF) 膜上, 显著提高了复合薄膜的抗生物污垢性能。该复合薄膜可以持续 7 d 释放对大肠杆菌具有抑制作用的 Cu<sup>2+</sup>, 含有 0.025 g Cu-MOFs-74 涂层的 PVDF 膜的 Cu<sup>2+</sup>最大释放质量浓度可达到 0.42 mg/L。此外, Cu-MOFs-74 还可以释放羟基自由基 (•OH), 导致 ROS 在细菌细胞中的持续积累, 最终导致细菌死亡。TAN 等<sup>[90]</sup>通过真空辅助界面聚合工艺将 Ag-MOFs 嵌入聚酰胺层, 制备了用于水处理的抗菌复合膜, 此抗菌复合膜抗菌性能主要源于 Ag-MOFs 中 Ag<sup>+</sup>的持续释放, 对复合薄膜的抗菌性能进行的评估显示, 当 Ag-MOFs 质量分数≥0.3%后,

复合薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率均 >99%，这种简单高效的改性方法为制备水处理抗菌膜提供了创新性思路。

### 3.5 纺织品防护领域

目前，使用的大多数防护纺织品仅通过物理防护的方式保护使用者免受细菌的侵害<sup>[91-92]</sup>。这些纺织品在使用几天后均会被检测出携带病原体。因此，需要设计用于防护的功能性材料来提高纺织品的抗菌能力<sup>[93]</sup>。TEO 等<sup>[94]</sup>以聚丙烯酸（PAA）作为黏合剂，将 MOFs 涂覆到织物上，制备的复合材料不仅具有织物的柔性，同时还具备所加入 MOFs 的独特性能；将 HKUST-1 与棉织物进行复合，制备具有优异杀菌效果的复合材料。为进一步证明其对可穿戴防护设备的效果，用含有 HKUST-1 和 PAA 的相同溶液分别涂布商用口罩，并进行抗菌实验，结果表明，有 HKUST-1 的口罩细菌生长受到明显的抑制，且重复实验时，抗菌性能没有明显下降，表明该材料在纺织品的实际使用中具有良好的可重复使用

性，这对于生产可用于商业应用的抗菌可穿戴设备至关重要。CAI 等<sup>[95]</sup>采用静电纺丝技术制备了具有综合辐射冷却效果和光催化抗菌性能的多级聚氨酯/MOFs 复合纳米纤维膜 TPU/ZIF-8 (TZM)，并将其用于医用防护纺织品。该膜结合了随机堆叠的聚合物纤维的分层结构和分散的 ZIF-8 纳米颗粒的光催化性能，其不仅具有 97% 的太阳光反射率，还在太阳光照射下表现出优异的抗菌性能。如图 9a、b 所示，当 TZM 与大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的菌悬液在光照下共同培养 120 min 后，活细菌细胞数量显著减少。并且如图 9c、d 所示，将大肠杆菌和金黄色葡萄球菌与材料在 LB 液体培养基中共培养，在模拟阳光照射下的不同时间点测量，对于 TZM，随着孵育时间的增加，大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌效果几乎没有变化，其抑菌活性甚至可以持续 24 h，细菌死亡率达到 96% 以上，具有良好的抗菌能力。这种抗菌复合纳米纤维膜的成功制备，为下一代多功能智能纺织品的应用开辟了新的道路。



a—大肠杆菌菌落图像；b—金黄色葡萄球菌菌落图像；c—大肠杆菌的细菌死亡率；d—金黄色葡萄球菌的细菌死亡率

图 9 TPU/ZIF-8 的抗菌性能<sup>[95]</sup>

Fig. 9 Antimicrobial properties of TPU/ZIF-8<sup>[95]</sup>

## 4 结束语与展望

PolyMOFs 复合材料通过释放金属离子、物理接触、氧化应激、光热作用等方式，有效地抑制了细菌的生长和繁殖，表现出卓越的抗菌性能。并且聚合物的引入显著扩大了其应用范围，这对于医疗健康、食品保鲜、空气净化、水污染防治、纺织品防护等领域都具有重要意义。未来，PolyMOFs 复合材料在抗菌方面应从以下 3 个方面进一步发展：

(1) 相较于传统的抗菌剂，MOFs 的抗菌机制

更加多样，且在抗菌时通常可以同时发挥作用，因此具备更优异的抗菌效果，如果能在 MOFs 的结构稳定性和可加工性方面有所突破，就可以拓展其在抗菌领域的应用，因此，设计和开发结合力强、分散性好的 PolyMOFs 复合材料十分必要。

(2) PolyMOFs 复合材料的复合方式主要集中在物理共混和原位生长方面。物理共混过程中，填料在基体中的分散性有限，可能会导致材料中存在聚集物，降低复合材料的性能；原位生长不易控制 MOFs 的稳定生长，对反应条件有一定要求，成本



较高。因此, 开发更加绿色、高效且反应条件温和的制备工艺, 是 PolyMOFs 复合材料发展的重中之重。

(3) PolyMOFs 复合材料虽在抗菌领域应用广泛, 但主要局限在医疗健康、食品保鲜、环境卫生、纺织品防护等领域, 在皮革、涂料、家居产品等领域的研究和应用较为欠缺。因此, PolyMOFs 复合材料抗菌复合材料在这些领域的研究应成为未来发展的重点方向之一。

#### 参考文献:

- [1] CAMPÊLO M C S, MEDEIROS J M S, SILVA J B A. Natural products in food preservation[J]. *International Food Research Journal*, 2019, 26(1): 41-46.
- [2] HUO J J, JIA Q Y, HUANG H, *et al.* Emerging photothermal-derived multimodal synergistic therapy in combating bacterial infections[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(15): 8762-8789.
- [3] ZHENG K Y, SETYAWATI M I, LEONG D T, *et al.* Antimicrobial silver nanomaterials[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, 357: 1-17.
- [4] BOYD D, LI H, TANNER D A, *et al.* The antibacterial effects of zinc ion migration from zinc-based glass polyalkenoate cements[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2006, 17: 489-494.
- [5] XU Q N (徐群娜), LI J J (李娇娇), DING Y (丁杨), *et al.* Bio-template synthesis and antibacterial performance of ZIF-8[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(7): 1470-1477, 1496.
- [6] CUN J E, FAN X, PAN Q Q, *et al.* Copper-based metal-organic frameworks for biomedical applications[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2022, 305: 102686.
- [7] ZHANG L, MA J Z, LYU B, *et al.* A sustainable waterborne vanillin-eugenol-acrylate miniemulsion with suitable antibacterial properties as a substitute for the styrene-acrylate emulsion[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(19): 7576-7588.
- [8] CELIK S, OZKOK F, OZEL A E, *et al.* Synthesis, FTIR and NMR characterization, antibacterial and antioxidant activities, and DNA docking analysis of a new vanillin-derived imine compound[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2021, 1236: 130288.
- [9] JIAO Y, NIU L N, MA S, *et al.* Quaternary ammonium-based biomedical materials: State-of-the-art, toxicological aspects and antimicrobial resistance[J]. *Progress in Polymer Science*, 2017, 71: 53-90.
- [10] MAGALHAES P, ANDRADE L, NUNES O C, *et al.* Titanium dioxide photocatalysis: Fundamentals and application on photoinactivation[J]. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2017, 51(2): 91-129.
- [11] SIRELKHATIM A, MAHMUD S, SEENI A, *et al.* Review on zinc oxide nanoparticles: Antibacterial activity and toxicity mechanism[J]. *Nano-Micro Letters*, 2015, 7: 219-242.
- [12] SUN Y H, QIN H S, YAN Z Q, *et al.* Combating biofilm associated infection *in vivo*: Integration of quorum sensing inhibition and photodynamic treatment based on multidrug delivered hollow carbon nitride sphere[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(14): 1808222.
- [13] MA Z X, GARRIDO-MAESTU A, JEONG K C. Application, mode of action, and *in vivo* activity of chitosan and its micro- and nanoparticles as antimicrobial agents: A review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 176: 257-265.
- [14] AMOS-TAUTUA B M, SONGCA S P, OLUWAFEMI O S. Application of porphyrins in antibacterial photodynamic therapy[J]. *Molecules*, 2019, 24(13): 2456.
- [15] CHEN J, MA J Z, FAN Q Q, *et al.* A sustainable chrome-free tanning approach based on Zr-MOFs functionalized with different metals through post-synthetic modification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 145453.
- [16] LI N, FENG R, ZHU J, *et al.* Conformation versatility of ligands in coordination polymers: From structural diversity to properties and applications[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, 375: 558-586.
- [17] RAZAVI S A A, MORSALI A. Linker functionalized metal-organic frameworks[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 399: 213023.
- [18] ABEDNATANZI S, DERAKHSHANDEH P G, DEPAUW H, *et al.* Mixed-metal metal-organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(9): 2535-2565.
- [19] LIN S, LIU X M, TAN L, *et al.* Porous iron-carboxylate metal-organic framework: A novel bioplatfrom with sustained antibacterial efficacy and nontoxicity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(22): 19248-19257.
- [20] XU Q N (徐群娜), QIU R J (仇瑞杰), MA J Z (马建中). Preparation and application of polymer-based MOFs composites[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2020, 34(15): 15153-15162.
- [21] BIENIEK A, TERZYK A P, WIŚNIEWSKI M, *et al.* MOF materials as therapeutic agents, drug carriers, imaging agents and biosensors in cancer biomedicine: Recent advances and perspectives[J]. *Progress in Materials Science*, 2021, 117: 100743.
- [22] LUO Z D, FAN S R, GU C, *et al.* Metal-organic framework (MOF)-based nanomaterials for biomedical applications[J]. *Current Medicinal Chemistry*, 2019, 26(18): 3341-3369.
- [23] KHEZERLOU A, TAVASSOLI M, ALIZADEH-SANI M, *et al.* Multifunctional food packaging materials: Lactoferrin loaded Cr-MOF in films-based gelatin/ $\kappa$ -carrageenan for food packaging applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 251: 126334.
- [24] SULTANA A, KATHURIA A, GAIKWAD K K. Metal-organic frameworks for active food packaging. A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2022, 20: 1479-1495.
- [25] MA X J, CHAI Y T, LI P, *et al.* Metal-organic framework films and their potential applications in environmental pollution control[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(5): 1461-1470.
- [26] ALAVI M, RAI M. Recent advances in antibacterial applications of metal nanoparticles (MNPs) and metal nanocomposites (MNCs) against multidrug-resistant (MDR) bacteria[J]. *Expert Review of Anti-Infective Therapy*, 2019, 17(6): 419-428.
- [27] MACLEAN R C, SAN M A. The evolution of antibiotic resistance[J]. *Science*, 2019, 365(6458): 1082-1083.
- [28] ZHANG X, PENG F, WANG D H. MOFs and MOF-derived materials for antibacterial application[J]. *Journal of Functional Biomaterials*, 2022, 13(4): 215.
- [29] WANG Z, HU S G, YANG J, *et al.* Nanoscale Zr-based MOFs with tailorable size and introduced mesopore for protein delivery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(16): 1707356.
- [30] OUYANG B W, OUYANG P, SHI M Y, *et al.* Low toxicity of metal-organic framework MOF-199 to bacteria *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*[J]. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 2021, 1: 100002.
- [31] CHATEL G, COLMENARES J C. Sonochemistry: From basic principles to innovative applications[J]. *Topics in Current Chemistry*, 2017, 375: 1-4.
- [32] ZERAATI M, MOGHADDAM-MANESH M, KHODAMORADI S, *et al.* Ultrasonic assisted reverse micelle synthesis of a novel Zn-metal organic framework as an efficient candidate for antimicrobial activities[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2022, 1247: 131315.
- [33] DE LIMA NETO O J, DE OLIVEIRA FRÓS A C, BARROS B S, *et al.* Rapid and efficient electrochemical synthesis of a zinc-based nano-MOF for ibuprofen adsorption[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(14): 5518-5524.

- [34] KITAGAWA S, KITAURA R, NORO S. Functional porous coordination polymers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(18): 2334-2375.
- [35] HAILILI R, WANG L, QU J Z, *et al.* Planar Mn<sub>4</sub>O cluster homochiral metal-organic framework for HPLC separation of pharmaceutically important (±)-ibuprofen racemate[J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54(8): 3713-3715.
- [36] LIN S, LIU X M, TAN L, *et al.* Porous iron-carboxylate metal-organic framework: A novel bioplatfrom with sustained antibacterial efficacy and nontoxicity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(22): 19248-19257.
- [37] NASRABADI M, GHASEMZADEH M A, MONFARED M R Z. The preparation and characterization of UiO-66 metal-organic frameworks for the delivery of the drug ciprofloxacin and an evaluation of their antibacterial activities[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(40): 16033-16040.
- [38] TAMAMES-TABAR C, IMBULUZQUETA E, GUILLOU N, *et al.* A Zn azelate MOF: Combining antibacterial effect[J]. *CrystEng Comm*, 2015, 17(2): 456-462.
- [39] LU X Y, YE J W, ZHANG D K, *et al.* Silver carboxylate metal-organic frameworks with highly antibacterial activity and biocompatibility[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2014, 138: 114-121.
- [40] BALDWIN E L, BYL J A W, OSHEROFF N. Cobalt enhances DNA cleavage mediated by human topoisomerase II *in vitro* and in cultured cells[J]. *Biochemistry*, 2004, 43(3): 728-735.
- [41] KOPERA E, SCHWERDTLE T, HARTWIG A, *et al.* Co(II) and Cd(II) substitute for Zn(II) in the zinc finger derived from the DNA repair protein XPA, demonstrating a variety of potential mechanisms of toxicity[J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2004, 17(11): 1452-1458.
- [42] MOORHOUSE C P, HALLIWELL B, GROOTVELD M, *et al.* Cobalt (II) ion as a promoter of hydroxyl radical and possible 'crypto-hydroxyl' radical formation under physiological conditions. Differential effects of hydroxyl radical scavengers[J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, 1985, 843(3): 261-268.
- [43] LYON D Y, BRUNET L, HINKAL G W, *et al.* Antibacterial activity of fullerene water suspensions (nC60) is not due to ROS-mediated damage[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(5): 1539-1543.
- [44] PANG L, DAI C Q, BI L, *et al.* Biosafety and antibacterial ability of graphene and graphene oxide *in vitro* and *in vivo*[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12: 1-9.
- [45] YUAN Y, ZHANG Y G. Enhanced biomimic bactericidal surfaces by coating with positively-charged ZIF nano-dagger arrays[J]. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2017, 13(7): 2199-2207.
- [46] KIM S Y, PARK C, JANG H J, *et al.* Antibacterial strategies inspired by the oxidative stress and response networks[J]. *Journal of Microbiology*, 2019, 57: 203-212.
- [47] CHEN M, LONG Z, DONG R H, *et al.* Titanium incorporation into Zr-porphyrinic metal-organic frameworks with enhanced antibacterial activity against multidrug-resistant pathogens[J]. *Small*, 2020, 16(7): 1906240.
- [48] YAO S, CHI J J, WANG Y T, *et al.* Zn-MOF encapsulated antibacterial and degradable microneedles array for promoting wound healing[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2021, 10(12): 2100056.
- [49] ABBAS M, ZOU Q L, LI S K, *et al.* Self-assembled peptide- and protein-based nanomaterials for antitumor photodynamic and photothermal therapy[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(12): 1605021.
- [50] HUANG X H, JAIN P K, EL-SAYED I H, *et al.* Plasmonic photothermal therapy (PPTT) using gold nanoparticles[J]. *Lasers in Medical Science*, 2008, 23: 217-228.
- [51] WANG D D, WU H H, ZHOU J J, *et al.* *In situ* one-pot synthesis of MOF-polydopamine hybrid nanogels with enhanced photothermal effect for targeted cancer therapy[J]. *Advanced Science*, 2018, 5(6): 1800287.
- [52] HAN D L, HAN Y J, LI J, *et al.* Enhanced photocatalytic activity and photothermal effects of Cu-doped metal-organic frameworks for rapid treatment of bacteria-infected wounds[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 261: 118248.
- [53] WANG J R, CHEN S X, ZENG Q H, *et al.* Polydopamine/UiO-66-NH<sub>2</sub> induced photothermal antibacterial electrospun membrane for efficient point-of-use drinking water treatment[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 658: 130640.
- [54] HE Y P, WANG X Z, ZHANG C, *et al.* Near-infrared light-mediated cyclodextrin metal-organic frameworks for synergistic antibacterial and anti-biofilm therapies[J]. *Small*, 2023, 19(35): 2300199.
- [55] BAPTISTA P V, MCCUSKER M P, CARVALHO A, *et al.* Nano-strategies to fight multidrug resistant bacteria-"A battle of the titans"[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2018, 9: 1441.
- [56] NONG W Q, WU J, GHILADI R A, *et al.* The structural appeal of metal-organic frameworks in antimicrobial applications[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 442: 214007.
- [57] HAN D L, YU P L, LIU X M, *et al.* Polydopamine modified CuS@HKUST for rapid sterilization through enhanced photothermal property and photocatalytic ability[J]. *Rare Metals*, 2022, 41: 663-672.
- [58] CAAMAÑO K, HERAS-MOZOS R, CALBO J, *et al.* Exploiting the redox activity of MIL-100(Fe) carrier enables prolonged carvacrol antimicrobial activity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(8): 10758-10768.
- [59] CHEN L J, LIU Y Y, ZHAO X, *et al.* Vancomycin-functionalized porphyrinic metal-organic framework PCN-224 with enhanced antibacterial activity against staphylococcus aureus[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2021, 16(15): 2022-2026.
- [60] THREPOPNATKUL P, WONGNARAT C, INTOLO W, *et al.* Effect of TiO<sub>2</sub> and ZnO on thin film properties of PET/PBS blend for food packaging applications[J]. *Energy Procedia*, 2014, 56: 102-111.
- [61] LIU C, HUANG J, ZHENG X J, *et al.* Heat sealable soluble soybean polysaccharide/gelatin blend edible films for food packaging applications[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 24: 100485.
- [62] HEZARI S, OLAD A, DILMAGHANI A. Modified gelatin/iron-based metal-organic framework nanocomposite hydrogel as wound dressing: Synthesis, antibacterial activity, and camellia sinensis release[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 218: 488-505.
- [63] HE C B, LU K D, LIU D M, *et al.* Nanoscale metal-organic frameworks for the co-delivery of cisplatin and pooled siRNAs to enhance therapeutic efficacy in drug-resistant ovarian cancer cells[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(14): 5181-5184.
- [64] DUAN C, MENG J R, WANG X Q, *et al.* Synthesis of novel cellulose-based antibacterial composites of Ag nanoparticles@metal-organic frameworks@carboxymethylated fibers[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 193: 82-88.
- [65] SUN L J, LI L M, FU Q, *et al.* Green fabrication of transparent copper(II)-imidazolate metal-organic framework/cellulose nanocomposite films for antibacterial and UV-shielding applications[J]. *Cellulose*, 2023, 30(6): 3569-3588.
- [66] ZHANG F, FAN J, WANG S. Interfacial polymerization: From chemistry to functional materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(49): 21840-21856.
- [67] FIROUZJAEI M D, SHAMSABADI A A, AKTIJ S A, *et al.* Exploiting synergetic effects of graphene oxide and a silver-based metal-organic framework to enhance antifouling and anti-biofouling properties of thin-film nanocomposite membranes[J]. *ACS Applied*

- Materials & Interfaces, 2018, 10(49): 42967-42978.
- [68] WEI Z H, ZHANG R R, MU L N, *et al.* Fabrication of core-shell sol-gel hybrid molecularly imprinted polymer based on metal-organic framework[J]. European Polymer Journal, 2019, 121: 109301.
- [69] ZHOU S, APOSTOLOPOULOU-KALKAVOURA V, TAVARES D M V, *et al.* Elastic aerogels of cellulose nanofibers@metal-organic frameworks for thermal insulation and fire retardancy[J]. Nano-Micro Letters, 2020, 12(1): 9.
- [70] CHENG J Y, LIANG J B, DONG L, *et al.* Self-assembly of 2D-metal-organic framework/graphene oxide membranes as highly efficient adsorbents for the removal of Cs<sup>+</sup> from aqueous solutions[J]. RSC Advances, 2018, 8(71): 40813-40822.
- [71] XIAO Y Y, ZHANG W T, JIAO Y, *et al.* Metal-phenolic network as precursor for fabrication of metal-organic framework (MOF) nanofiltration membrane for efficient desalination[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 624: 119101.
- [72] GWON K, LEE S, KIM Y, *et al.* Construction of a bioactive copper-based metal organic framework-embedded dual-crosslinked alginate hydrogel for antimicrobial applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 242: 124840.
- [73] POURMADADI M, OSTOVAR S, ESHAGHI M M, *et al.* Nanoscale metallic-organic frameworks as an advanced tool for medical applications: Challenges and recent progress[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2023, 37(3): e6982.
- [74] ZHOU W, BEGUM S, WANG Z, *et al.* High antimicrobial activity of metal-organic framework-templated porphyrin polymer thin films[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(2): 1528-1533.
- [75] HAN D L, LI Y, LIU X M, *et al.* Rapid bacteria trapping and killing of metal-organic frameworks strengthened photo-responsive hydrogel for rapid tissue repair of bacterial infected wounds[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 396: 125194.
- [76] TAN L, LI J, LIU X M, *et al.* Rapid biofilm eradication on bone implants using red phosphorus and near-infrared light[J]. Advanced Materials, 2018, 30(31): 1801808.
- [77] ALDHANHANI A R H, AHMED Z F R, TZORTZAKIS N, *et al.* Maturity stage at harvest influences antioxidant phytochemicals and antibacterial activity of jujube fruit (*Ziziphus mauritiana Lamk.* and *Ziziphus spina-christi L.*)[J]. Annals of Agricultural Sciences, 2022, 67(2): 196-203.
- [78] FU Y B, YANG D, CHEN Y Y, *et al.* MOF-based active packaging materials for extending post-harvest shelf-life of fruits and vegetables[J]. Materials, 2023, 16(9): 3406.
- [79] WANG H, LASHKARI E, LIM H, *et al.* The moisture-triggered controlled release of a natural food preservative from a microporous metal-organic framework[J]. Chemical Communications, 2016, 52(10): 2129-2132.
- [80] ZHAO X, SHI T J, LIU Y Y, *et al.* Porphyrinic metal-organic framework-loaded polycaprolactone composite films with a high photodynamic antibacterial activity for the preservation of fresh-cut apples[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 5(1): 560-566.
- [81] WU Y P, LUO Y G, ZHOU B, *et al.* Porous metal-organic framework (MOF) carrier for incorporation of volatile antimicrobial essential oil[J]. Food Control, 2019, 98: 174-178.
- [82] HEFT-NEAL S, BURNEY J, BENDAVID E, *et al.* Robust relationship between air quality and infant mortality in Africa[J]. Nature, 2018, 559(7713): 254-258.
- [83] LELIEVELD J, EVANS J S, FNAIS M, *et al.* The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale[J]. Nature, 2015, 525(7569): 367-371.
- [84] MA S S, ZHANG M Y, NIE J Y, *et al.* Multifunctional cellulose-based air filters with high loadings of metal-organic frameworks prepared by *in situ* growth method for gas adsorption and antibacterial applications[J]. Cellulose, 2018, 25: 5999-6010.
- [85] LI P, LI J Z, FENG X, *et al.* Metal-organic frameworks with photocatalytic bactericidal activity for integrated air cleaning[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 2177.
- [86] SAHA N, RAHMAN M S, AHMED M B, *et al.* Industrial metal pollution in water and probabilistic assessment of human health risk[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 185: 70-78.
- [87] WANG Y, GONG Y S, LIN N P, *et al.* Enhanced removal of Cr(VI) from aqueous solution by stabilized nanoscale zero valent iron and copper bimetal intercalated montmorillonite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 606: 941-952.
- [88] MON M, BRUNO R, FERRANDO-SORIA J, *et al.* Metal-organic framework technologies for water remediation: Towards a sustainable ecosystem[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(12): 4912-4947.
- [89] YU S J, PANG H W, HUANG S Y, *et al.* Recent advances in metal-organic framework membranes for water treatment: A review[J]. Science of the Total Environment, 2021, 800: 149662.
- [90] TAN Z K, GONG J L, FANG S Y, *et al.* Outstanding anti-bacterial thin-film composite membrane prepared by incorporating silver-based metal-organic framework (Ag-MOF) for water treatment[J]. Applied Surface Science, 2022, 590: 153059.
- [91] CAI X, GAO L, WANG J Z, *et al.* MOF-integrated hierarchical composite fiber for efficient daytime radiative cooling and antibacterial protective textiles[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(6): 8537-8545.
- [92] MA K K, CHEUNG Y H, XIE H M, *et al.* Zirconium-based metal-organic frameworks as reusable antibacterial peroxide carriers for protective textiles[J]. Chemistry of Materials, 2023, 35(6): 2342-2352.
- [93] LU Y, LIU C Z, MEI C T, *et al.* Recent advances in metal organic framework and cellulose nanomaterial composites[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2022, 461: 214496.
- [94] TEO W L, LIU J W, ZHOU W Q, *et al.* Facile preparation of antibacterial MOF-fabric systems for functional protective wearables [J]. SmartMat, 2021, 2(4): 567-578.
- [95] CAI X, GAO L, WANG J Z, *et al.* MOF-integrated hierarchical composite fiber for efficient daytime radiative cooling and antibacterial protective textiles[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(6): 8537-8545.