

金纳米颗粒@金属有机框架复合物纳米酶及其生物传感和抗肿瘤应用研究进展

周博闻 张荣月 李楠 乔娟 齐莉

Research progress on the applications of gold nanoparticles@metal-organic framework composite nanozymes in biosensing and antitumor

ZHOU Bowen, ZHANG Rongyue, LI Nan, QIAO Juan, QI Li

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20250305.006>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于金属有机框架的光子晶体制备与应用研究进展

Research progress in the preparation and application of photonic crystals based on metal-organic framework

复合材料学报. 2021, 38(10): 3162-3170 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210531.003>

金属-有机骨架抗菌复合材料与纤维的研究进展及应用

Research progress and application of metal-organic frameworks antibacterial composite materials and fibers

复合材料学报. 2021, 38(8): 2396-2403 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210507.001>

离子液体/金属-有机骨架复合材料制备方法、理论计算及应用研究进展

Research progress on synthesis, theoretical calculation and application of ionic liquid/Metal-organic framework composites

复合材料学报. 2021, 38(2): 298-314 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200825.003>

木质素基金属纳米粒子复合材料的制备及其应用研究进展

Research progress of preparation and application of lignin-based metal nanoparticles composites

复合材料学报. 2020, 37(11): 2657-2673 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200714.001>

纳米银/聚乙烯醇复合物的生物合成及其对6种水产病原菌的抑菌活性

Biosynthesis of silver nanoparticles/polyvinyl alcohol composite and its antibacterial activity against six aquatic pathogens

复合材料学报. 2021, 38(11): 3808-3817 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210210.006>

纳米羟基磷灰石及其复合材料作为药物载体的研究进展

Research progress of nano-hydroxyapatite and its composite materials as drug carriers

复合材料学报. 2020, 37(12): 2953-2965 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200814.002>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20250305.006

金纳米颗粒@金属有机框架复合物纳米酶及其生物传感和抗肿瘤应用研究进展



分享本文

周博闻^{1,2}, 张荣月¹, 李楠¹, 乔娟^{*1}, 齐莉^{*2}

(1. 北京石油化工学院 新材料与化工学院, 北京 102617; 2. 中国科学院化学研究所 活体分析化学实验室
北京分子科学国家研究中心, 北京 100190)

摘 要: 基于金属有机框架 (MOFs) 材料的纳米酶是一种非天然酶, 具有可调的孔隙率、极高的比表面积、易修饰的表面及模拟酶的催化性能等特点。而金纳米颗粒 (AuNPs) 修饰的 MOFs (AuNPs@MOFs) 复合物亦是 MOFs 基质纳米酶的重要种类之一, 且 AuNPs 具有局部表面等离子体共振效应, 可扩展 AuNPs@MOFs 复合物纳米酶的表面增强拉曼散射 (SERS) 特性并提升 SERS 信号强度, 因此, AuNPs@MOFs 复合物纳米酶近年来引起了研究者的重点关注。本综述主要概述了 AuNPs@MOFs 复合物纳米酶的合成制备方法, 探讨了它们的 3 种类酶 (类过氧化物酶、类氧化酶和类过氧化氢酶) 的催化活性机制, 介绍了目前这种复合物纳米酶在生物传感和抗肿瘤应用领域研究进展, 还进一步展望了 AuNPs@MOFs 复合物纳米酶的未来发展趋势。

关键词: AuNPs@MOFs 复合物; 纳米酶; 类酶活性; 生物传感; 抗肿瘤

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2026)01-0001-11

Research progress on the applications of gold nanoparticles@metal-organic framework composite nanozymes in biosensing and antitumor

ZHOU Bowen^{1,2}, ZHANG Rongyue¹, LI Nan¹, QIAO Juan^{*1}, QI Li^{*2}

(1. College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China; 2. Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Analytical Chemistry for Living Biosystems, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Nanozymes derived from metal-organic frameworks (MOFs) are synthetic enzymes with adjustable porosity, high specific surface area, modifiable surfaces, and catalytic properties that emulate natural enzymes. Gold nanoparticles (AuNPs) modified MOFs (AuNPs@MOFs) composites form a significant category of MOFs-based nanozymes. Importantly, AuNPs exhibit a localized surface plasmon resonance effect, which can enhance the surface-enhanced Raman scattering (SERS) features of AuNPs@MOFs nanozymes and amplify their SERS signal intensity. Consequently, AuNPs@MOFs nanozymes have drawn increasing attention from researchers in recent years. This review focuses on the summarizing of the synthetic protocols of AuNPs@MOFs composites, their enzyme-like activities (such as peroxidase-like, oxidase-like and catalase-like), their advancements in bio-sensing and anticancer, and discussing their future prospects.

Keywords: AuNPs@MOFs composites; nanozymes; enzyme-like activity; biosensing; anti-tumor

天然酶是指由生物体 (如动物、植物、微生物) 高度专一性和高催化效率的蛋白质, 其通过降低等) 通过基因表达和生物合成自然产生的、具有 化学反应的活化能, 可在温和的生理条件下 (如

收稿日期: 2025-01-26; 修回日期: 2025-02-24; 录用日期: 2025-02-28; 网络首发时间: 2025-03-06 13:30:07
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20250305.006>
基金项目: 北京市自然科学基金 (2242005); 北京石油化工学院致远科研基金 (2024004)
Beijing Municipal Natural Science Foundation (2242005); Zhiyuan Science Foundation of BIPT (2024004)
通信作者: 乔娟, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为生物药物分析 E-mail: qiaojuan@bipt.edu.cn;
齐莉, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向为分析化学 E-mail: qili@iccas.ac.cn
引用格式: 周博闻, 张荣月, 李楠, 等. 金纳米颗粒@金属有机框架复合物纳米酶及其生物传感和抗肿瘤应用研究进展 [J]. 复合材料学报, 2026, 43(1): 1-11.
ZHOU Bowen, ZHANG Rongyue, LI Nan, et al. Research progress on the applications of gold nanoparticles@metal-organic framework composite nanozymes in biosensing and antitumor[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2026, 43(1): 1-11(in Chinese).

中性 pH、常温常压)催化特定的化学反应,从而调节生物体内的各种生理和代谢过程。天然酶具有催化效率高、催化条件温和、催化选择性高等优点,但其稳定性较差、成本较高且不易长途运输。因此,近年的研究重点就集中于探寻适宜的天然酶替代物——模拟酶(类酶),来保持其高催化活性并有效改善其稳定性。

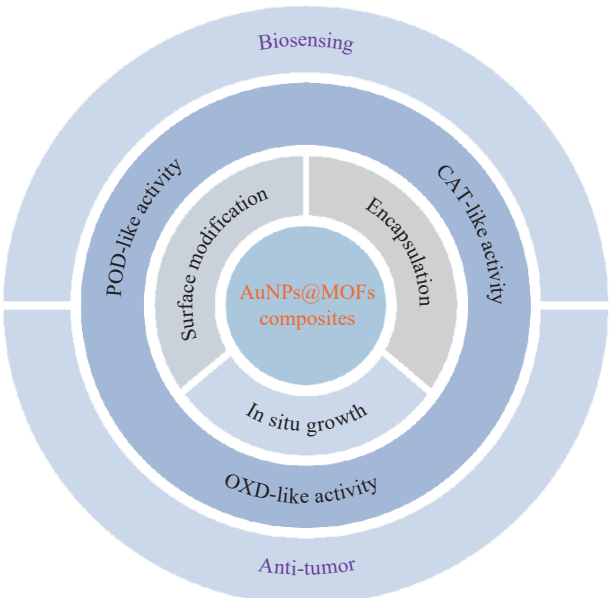
前期研究发现:物质在纳米尺度下会表现出一些特殊的性质和效应,而一些材料在纳米尺度下具有了类酶催化活性,被称之为纳米酶。例如:阎锡蕴团队^[1]首次发现 Fe₃O₄ 纳米颗粒具有类辣根过氧化物酶的催化活性。纳米酶是一种新型的模拟酶,其活性中心的结构与天然酶的催化活性中心的结构很相似,对于底物的催化机制也与天然酶类似,即催化的是天然酶的底物,又由于纳米酶具有稳定性高、温度酸碱耐受性高、活性可调、功能多样、成本低、可规模化生产等优点,因此,纳米酶可作为天然酶的替代品。虽然目前纳米酶的研究主要集中在模拟过氧化物酶(POD)、过氧化氢酶(CAT)、氧化酶(OXD)、超氧化物歧化酶(SOD)和水解酶,但纳米酶能延续纳米材料的光、电、磁等特性,而这些特性是天然酶所不具备的,可以利用这些特性对纳米酶进行催化活性调控。

通过配位组装方式将金属离子或金属簇与多组有机配体连接起来构建形成网状晶形结构的金属-有机框架(Metal organic frameworks, MOFs)材料是近 30 年新材料的研究热点之一^[2]。由于 MOFs 是由配位组装方式构建起来的,理论上 MOFs 有无限多种组合方式,因此,MOFs 种类数量巨大,且某些金属离子和有机配体的性质和结构是可预测的,基于此,MOFs 的设计和创造在一定程度上是具有目的性的,其研发效率较高,应用范围较广。目前,MOFs 在催化、气体存储、药物传递、化学分离、生物医药等多个领域都有潜在的应用。此外,由于 MOFs 的周期性网络结构高度有序,导致了它对外部环境条件的细微改变都能产生很明显的反馈,基此,MOFs 亦很适用于高灵敏传感研究领域。

MOFs 的合成方式多样,其中,常用的合成方式包括:水热/溶剂热合成法^[3]、超声法^[4]、微波加热法^[5]、电化学法^[6]及机械化学合成法^[7]等。MOFs 结构完整且易于表面修饰,也具有较大的网络空腔结构、较高比表面积和可调控的纳米孔

结构、孔道形状、孔隙率、活性位点均匀分散等特点^[8],利于其他物质的顺利进入、充分接触和扩散,易于与其他功能性纳米材料进行复合,进而发挥协同效应,得到具有更高模拟酶活性的纳米酶。基于 MOFs 纳米材料的结构特点,MOFs 基纳米酶可分为 4 种:原始 MOFs 纳米酶、MOFs 复合物纳米酶、天然酶@MOFs 复合材料纳米酶以及 MOFs 衍生材料纳米酶。金纳米颗粒(AuNPs)具有高自由电子密度、独特的光学化学特性和尺寸形状可调性,且具有其他无机纳米颗粒较少或不具有的局部表面等离子体共振(LSPR)效应^[9]。基此,设计构建 AuNPs@MOFs 复合物纳米酶,探索其模拟酶活性和在传感及生物医学等领域的应用潜力就成为目前纳米酶的研究热点,此项研究亦具有极其重要的意义和实用价值。

本文主要阐述了 AuNPs@MOFs 复合物纳米酶常见的 3 种合成方法(原位生长法、包埋法及表面修饰法),探讨了它们的 OXD、CAT 和 POD 类酶催化活性机制,介绍了近年 AuNPs@MOFs 复合物纳米酶在生物传感和纳米医学领域应用的研究进展,还进一步展望了其未来发展趋势(图 1)。



CAT—Catalase; OXD—Oxidase; POD—Peroxidase
图 1 金纳米颗粒修饰的金属有机框架(AuNPs@MOFs)复合物纳米酶的分类、合成策略和生物应用示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the classification, synthesis strategies, and biological applications of gold nanoparticles modified metal organic frameworks (AuNPs@MOFs) composites nanoenzymes

1 合成策略

在原始 MOFs 上经化学或物理方法引入并与

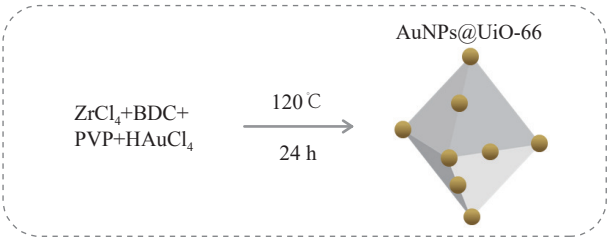
AuNPs 进行复合修饰，以赋予其新的功能、增强其性能或适应特定的应用需求，合成 AuNPs@MOFs 复合物纳米酶的常用方式有原位还原法、包埋法、表面修饰法。不同于表面修饰法或包埋法，原位生长法通过一步合成实现了 AuNPs 的直接生成和负载，避免了后期修饰可能带来的 AuNPs 聚集或分布不均等局限和瑕疵。

1.1 原位生长法

原位生长法反应条件温和，适合 AuNPs 的合成，生成的 AuNPs 均匀分布在 MOFs 表面或孔道中，有利于提高催化活性，操作简便，易于控制；但需要严格控制反应条件以避免 AuNPs 的团聚，对 Au 前驱体的选择性较低^[10]。

Hu 等^[11]在 2017 年使用原位生长法在 MIL-101 孔道内制备了 AuNPs。通过溶液浸渍策略将 MIL-101 与 HAuCl₄ 溶液充分混合，使 Au³⁺均匀分布在 MIL-101 的孔道中；再加入还原剂，在室温下搅拌 2 h 将 Au³⁺还原为 AuNPs。得益于 MIL-101 的高孔隙率和热稳定性，AuNPs 在 MIL-101 的孔道内均匀分布且避免了聚集，这一设计在保持 AuNPs 的催化活性和表面增强拉曼散射 (SERS) 性能的同时显著提升了其稳定性。TEM 和 XRD 等表征结果证实了 AuNPs 成功嵌入 MIL-101 框架内腔的高效性和精确性。

Li 等^[12]将 HAuCl₄ 引入 UiO-66-NH₂ (UiO-66) 的前驱溶液中，通过水热反应，在 UiO-66 的孔道内和表面上同时生成了分布均匀的 AuNPs。凭借其高比表面积、规则的孔道结构及表面氨基的配位作用，UiO-66 为 AuNPs 的生长提供了模板支持，还显著提升了 AuNPs@UiO-66 复合物的稳定性和功能性(图 2)。

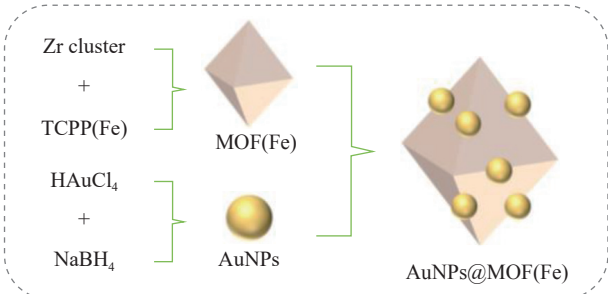


BDC—1,4-benzene dicarboxylic acid; PVP—Poly(vinyl pyrrolidone)
图 2 原位生长法构建 AuNPs@UiO-66-NH₂ 复合物
Fig. 2 Construction of AuNPs@UiO-66-NH₂ composites by in situ growth method

Yuan 等^[13]在 2020 年制备了 AuNPs@MOFs 复合物。首先，通过溶剂热法合成了具有梭状形貌

和高孔隙率 Zr 基 MOF，再将 MOF 分散于水溶液中，并加入氯金酸 (HAuCl₄) 作为 Au 源。在温和搅拌条件下，以 NaBH₄ 作为还原剂，使 Au³⁺在 MOF 的表面和孔道内原位还原生成 AuNPs。通过表征，确认 AuNPs 均匀分布于 MOF 的表面及部分内部孔道中，且材料的结构和形貌保持完整。

Ding 等^[14]在 2020 年首先通过溶剂热法，使用四羧基苯基卟啉铁 (TCPP(Fe)) 和锆簇作为构建块，制备了 MOF(Fe)。随后，以 MOF(Fe) 为平台，通过原位还原法在水溶液中直接还原 HAuCl₄，并以 NaBH₄ 为还原剂，生成粒径约为 5 nm 的 AuNPs，并制备了 AuNPs@MOF(Fe) 纳米复合物(图 3)。



TCPP(Fe)—Iron(III) meso-tetra(4-carboxyphenyl)porphine chloride
图 3 AuNPs@MOF(Fe) 复合物的合成制备示意图

Fig. 3 Schematic of the synthesis of AuNPs@MOF(Fe) composites

Jiang 等^[15]通过原位生长法制备了 AuNPs@MIL-101(Fe) 复合物。通过溶剂热法合成 MIL-101(Fe)，再将其与 HAuCl₄ 混合，通过溶液浸渍法使 Au³⁺均匀分布在 MIL-101(Fe) 孔道内和表面，并在沸腾条件下加入柠檬酸钠作为还原剂进行还原反应，生成 AuNPs。表征结果表明：AuNPs 成功嵌入和分布于 MIL-101(Fe) 的孔道和表面。

Yang 等^[16]在 2022 年采用了原位生长法制备了超小 AuNPs@MOF 复合物。采用溶剂热法，以 Cu(NO₃)₂·3H₂O 和 TCPP(Fe) 为原料，引入聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 作为形貌调控剂，形成厚度约为 3 nm 的 2D MOF，再将其分散于 HAuCl₄ 溶液中，通过 NaBH₄ 溶液的化学还原作用，在 MOF 表面原位生成粒径为 4~7 nm 的超小 AuNPs，构建了 AuNPs@MOF 复合物(图 4)。

Tong 等^[17]在 2023 年以 Fe(II)-基卟啉 (TCPP-Fe) 为有机配体，与 Zr₆ 簇构建出铁功能化的多孔配位网络-224 金属有机框架材料 (PCN-224(Fe)MOF)，利用 MOF 的内腔结构和配位环境，将 Au 前驱体 HAuCl₄ 通过受控还原反应在 MOF 孔道内原位生

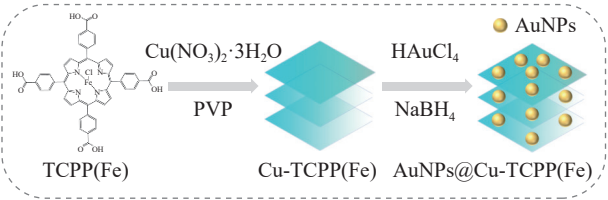


图 4 原位生长法构建超小 AuNPs@TCPP(Fe) 复合物

Fig. 4 Construction of ultra-small AuNPs@TCPP(Fe) composites by in situ growth method

成 AuNPs。这一过程利用了 MOF 孔的限域效应，使 AuNPs 的平均粒径维持在约 1.5 nm，并实现了其在孔道内的均匀分布，同时避免了 AuNPs 在 MOF 外部的无序生长。此外，PCN-224(Fe) 的晶体结构在 AuNPs 生成过程中保持稳定，表明原位生长法能够在保持 MOF 固有结构完整性的前提下，实现 AuNPs 的高效嵌入。该策略不仅优化了 AuNPs 与 MOF 骨架的空间分布，还通过增强两者之间的相互作用提高了 AuNPs@PCN-224(Fe) 复合物的催化性能。

1.2 包埋法

包埋法能有效保护 AuNPs，防止其在反应过程中团聚，提高 AuNPs 的稳定性和重复使用性，也可实现多种功能材料的复合，增强其催化活性；但制备过程较复杂，封装 AuNPs 过程是在 MOF 的腔内进行的，可能会导致协同效果不明确，且其可能会影响 AuNPs@MOF 纳米复合物的类酶催化活性^[18]。

Alkahtani 等^[19]在 2022 年使用包埋法制备了 AuNPs@Cu-MOF 复合物。混合 HAuCl₄ 和 NaBH₄ 溶液制备 AuNPs，再将 AuNPs 分散在包含 1,4-苯二甲酸 (BDC) 和 CuCl₂·2H₂O 等配体和金属盐的溶液中。在合适的搅拌和反应条件下，AuNPs 被包嵌在 Cu-MOF 的框架中，形成 AuNPs@MOF 复合物。

Lam 等^[20]在 2023 年使用包埋法制备了 AuNPs@UiO-66 核壳复合物。以 ZrOCl₂·8H₂O 为锆源，在弱酸性条件下通过溶剂热法合成 UiO-66 金属有机框架 (MOF)。再将预先合成的 AuNPs 分散在 UiO-66 的前驱体溶液中，并在优化的低酸性和适当的反应温度条件下，实现 AuNPs 在 UiO-66 晶体中的完全封装。透射电子显微镜 (TEM) 和粉末 X 射线衍射 (PXRD) 表征表明，AuNPs 被成功包埋在 UiO-66 中，且 UiO-66 壳层的厚度均匀 (约 75 nm)，未损坏 AuNPs 的结构或分布。AuNPs@UiO-66 复

合物在热稳定性上显著提升，可在高达 550℃ 的条件下保持结构完整。此外，由于 UiO-66 壳层提供的保护作用和良好的气体渗透性，该复合物在检测中表现出优异的表面增强拉曼散射 (SERS) 灵敏度。

Ganguly 等^[21]在 2023 年通过包埋法制备了 Apta-AuNPs@ZIF-8 复合物。将适配体 (Aptamer) 加入锌硝酸盐 (Zinc nitrate) 甲醇溶液中，再将经过超声处理的 AuNPs 加入 2-甲基咪唑 (2-methylimidazole) 甲醇溶液中。之后将两种溶液混合，在室温下高速搅拌 10 h，形成原位封装的 Apta-AuNPs@ZIF-8 复合物。通过调控 ZIF-8 的框架形成条件，使 AuNPs 和适配体同时被稳定包裹在 ZIF-8 的孔道中。

1.3 表面修饰法

表面修饰法可通过化学修饰引入多种功能基团，提高材料的催化性能且实现多种催化功能，修饰过程相对简单且反应条件相对温和，易于实现，可改善 AuNPs 与 MOF 之间的相互作用，提高稳定性；但修饰剂的选择和用量需要精确控制，以避免对 MOF 结构的破坏，且某些修饰剂可能会降低 AuNPs@MOFs 复合物的催化活性^[22]。

Sun 等^[23]在 2024 年采用了表面修饰法制备 Zn-MOF@AuNPs 复合物。利用 HAuCl₄ 在柠檬酸钠的介导下，通过化学还原法生成平均粒径为 15 nm 的 AuNPs。再通过 Zn-MOF 表面的游离氨基，将 AuNPs 均匀组装到 Zn-MOF 表面；AuNPs 在 MOF 表面分布均匀，未嵌入 MOF 孔道内部。这种表面修饰法不仅成功实现了 AuNPs 的高效负载，还保持了 MOF 本身的高孔隙率和结构稳定性，同时增强了 AuNPs@Zn-MOF 复合物的类酶活性。

Liu 等^[24]在 2024 年成功使用了表面修饰法中的物理吸附和化学键合两种方式将 AuNPs 与 UiO-66-NH₂(U) 整合在一起，并比较了两种方式制备的 AuNPs@U 复合物纳米酶类 POD 活性。选择聚 (N-2-羟丙基甲基丙烯酸酯) (PH) 为封端剂和还原剂并以 2-乙基-4,4-二甲基-2-噁唑啉-5-酮 (VD) 作为连接将 PH 与 U 相连，再使用原位合成法将 AuNPs 集成为 AuNPs@PH-UVd。在物理吸附法中，先使用可逆加成-断裂链转移 (RAFT) 聚合反应合成 PH，以三硫代碳酸酯 (DDAT) 为链转移剂，同样以 PH 作为还原剂和封端剂原位还原法制备了 AuNPs@PH，将其物理吸附在 U 表面，合

成了 AuNPs-on-U@PH。

2 类酶活性

2.1 类 POD 活性

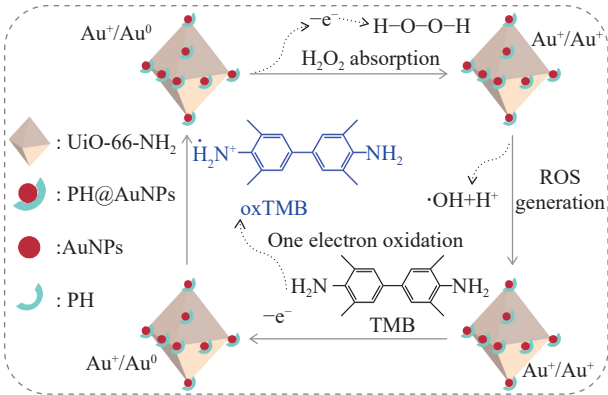
POD 是一类广泛存在于动物、植物中的氧化还原酶，通常以过氧化氢或烷基过氧化物作为受体，能催化 H_2O_2 分解为羟基自由基 ($\bullet\text{OH}$) 和 H_2O 。POD 的辅基通常是铁原卟啉 IX，且催化过程基本为单电子氧化^[25]，催化机制遵循芬顿反应。以 AuNPs@MOFs 为基质的纳米复合物包含 Au 离子和有机配体，可制备成具有 POD 活性的纳米酶；通过精确的结构设计和表面功能化，可提升其催化活性、稳定性和特异性，亦可基于此进一步提升 AuNPs@MOFs 纳米复合物在生物体内的生物传感性能及检测灵敏度。

Yang 等^[16] 在 2022 年通过在金属卟啉框架上原位生长超小 UsAuNPs，构建了 UsAuNPs@MOF 复合物，其展示了类 POD 活性。UsAuNPs 的超小粒径 (4.0~7.0 nm) 显著增加了比表面积和暴露的活性位点，同时，MOF 结构提供了高效的电子传递通道，进一步增强了其类 POD 活性。在催化 H_2O_2 氧化底物的过程中，与尺寸较大的 AuNPs@MOF 复合物以及单一 MOF 相比较，UsAuNPs@MOF 表现出更高的 $\bullet\text{OH}$ 生成能力且 UsAuNPs 粒径的减小能够有效提升复合物纳米酶的催化活性。此外，UsAuNPs@MOF 的催化性能在弱酸性条件下 (pH=4.0) 最为显著，表明了其结构和催化活性的高度协同性。

Wang 等^[26] 在 2023 年将 AuNPs 原位负载在 UiO-66 表面，所得 AuNPs@UiO-66 复合物展现出优异类 POD 活性。在 3,3',5,5'-四甲基联苯胺 (TMB)- H_2O_2 体系中，AuNPs@UiO-66 能高效催化底物 TMB，将其氧化为蓝色的 oxTMB。AuNPs 自身的类 POD 活性较弱，而将其负载在 UiO-66 基底上不仅有效避免了 AuNPs 的聚集，还保持了 AuNPs 的分散性和活性，从而显著提高了 AuNPs@UiO-66 复合物纳米酶催化氧化底物的能力。

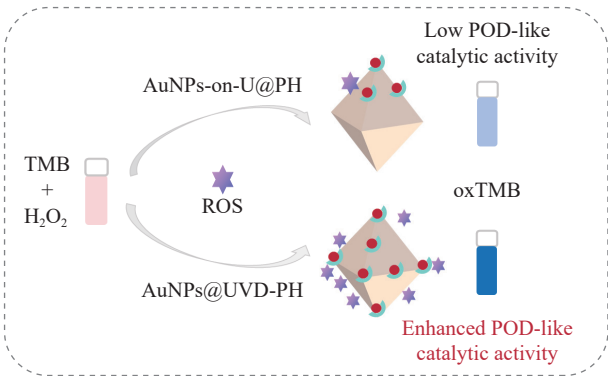
Liu 等^[24] 在 2024 年以化学键合和物理吸附方式分别制备了 2-乙基-4,4-二甲基-2-噁唑啉-5-酮 (VD) 修饰的 UiO66-NH₂ 与 PH 修饰的 AuNPs 复合的复合材料 (AuNPs@UVD-PH) 和 AuNPs-on-U@PH，并在 TMB- H_2O_2 体系中比较了两种方式合成的纳米复合物的类 POD 活性，结果表明：以化学键合的方式构建的 AuNPs@UVD-PH 的类 POD 活

性更高。其催化机制为单电子氧化途径，AuNPs@UVD-PH 纳米酶上的 Au⁰ 失去电子，被体系中的 H_2O_2 捕获后使其 O—O 键断裂，产生了 $\bullet\text{OH}$ (图 5)，进一步氧化无色的 TMB 为蓝色的 oxTMB (图 6)。AuNPs@UVD-PH 纳米酶的高催化性能来源于 AuNPs 与 MOF 表面胺基和羟基的化学结合，这种结构不仅避免了 AuNPs 的聚集，还形成了均匀的活性位点分布，从而提高了电子转移效率。



TMB—3,3',5,5'-tetramethylbenzidine; PH—Poly(N-2-hydroxypropyl methacrylamide); ROS—Reactive oxygen species

图 5 AuNPs@MOF 类过氧化物酶 (POD)-活性的电子传递过程示意图
Fig. 5 Schematic diagram of the electron transfer process of AuNPs@MOF POD-like activity



U—UiO-66-NH₂; VD—2-vinyl-4,4-dimethyl-2-oxazolin-5-one

图 6 AuNPs@UVD-PH 展示出比 AuNPs-on-U@PH 更高的类 POD 催化活性示意图

Fig. 6 Schematic representation of AuNPs@UVD-PH demonstrating higher POD-like catalytic activity than AuNPs-on-U@PH

2.2 类 OXD 活性

类 OXD 纳米酶是在有氧条件下可直接催化底物氧化，通过氧化不同的底物的同时，将 O_2 还原为 H_2O_2 ，再产生活性氧自由基 (ROS) 的方式来模拟 OXD 的活性。优势是无需 H_2O_2 等危险氧化物的参与，反应安全便捷，使其在生物传感领域具

有广泛应用。

Ding 等^[14]在 2020 年研发构建了一种纳米复合药物 AuNPs@FeMOF-喜树碱 (CPT)，其展现出优异的类 OXD 活性，可催化葡萄糖氧化。其机制基于 AuNPs 在 FeMOF 表面的原位生长，形成稳定的复合结构。AuNPs 可模拟葡萄糖氧化酶，能催化细胞内葡萄糖氧化生成 H₂O₂，为后续的 Fenton 反应提供化学燃料。其类 OXD 活性的增强机制主要基于以下因素：AuNPs 提供了高密度的催化活性位点，加速了葡萄糖氧化的反应速率并增强了底物分子的吸附能力，进一步提高了复合物纳米酶的催化效率；AuNPs 与 FeMOF 之间的协同作用显著提升了复合物纳米酶的电子转移能力，优化了反应动力学。

Zhang 等^[27]在 2020 年构建了新型 AuNPs@MIL-125 光响应性 OXD 模拟酶纳米复合物。在 MIL-125 表面负载的 AuNPs 会形成肖特基势垒结构，这种界面效应有效促进了光生电子从 MIL-125 传递到 AuNPs，减少了电子与空穴的复合，使更多的光生载流子可参与氧气的活化。光生电子被转移到 AuNPs 后，能高效地与氧气反应生成超氧阴离子自由基 (•O₂⁻)，•O₂⁻浓度的增加直接提高了 AuNPs@MIL-125 复合物的类 OXD 活性，亦是催化 TMB 氧化的主要活性物质 (图 7)。此光响应性 AuNPs@MIL-125 复合物模拟 OXD 酶在动力学分析中显示出比天然辣根过氧化物酶 (HRP) 更低的米氏常数 (K_m) 值和更高的最大反应速率 (V_{max}) 值，与原始 MIL-125 相比，其氧化效率提升了 3 倍。

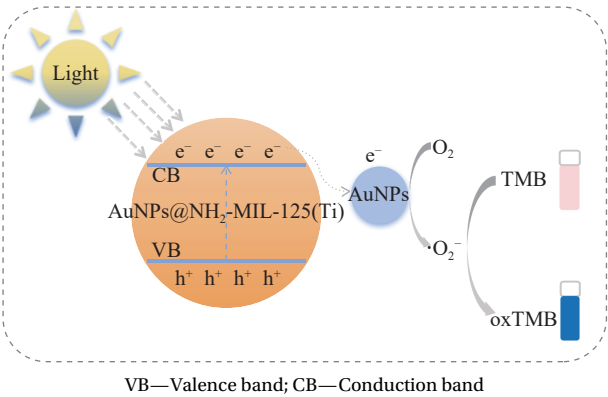


图 7 光响应性 AuNPs@MIL-125 复合物模拟 OXD 酶机制示意图
Fig. 7 Schematic diagram of the mechanism of light-responsive AuNPs@MIL-125 composites mimicking OXD enzymes

Zhang 等^[28]在 2023 年发展了一种基于 AuNPs@Cu-MOF 的电化学生物传感器，此铜掺杂的新型

复合物展现出优异的类 OXD 活性，其机制得益于 AuNPs 的引入显著提升了纳米酶的催化性能，以及复合物内部 Cu²⁺与有机配体的协同作用。AuNPs@Cu-MOF 的类 OXD 酶活性主要体现在对葡萄糖的氧化能力，Cu-MOF 在电化学条件下被氧化为 Cu³⁺，随后 Cu³⁺氧化葡萄糖反应生成葡萄糖酸内酯并还原回 Cu²⁺，从而实现循环催化过程。通过循环伏安法 (CV) 和差分脉冲伏安法 (DPV) 的对比研究发现，AuNPs 的引入显著提升了电流信号和氧化峰强度，证明其有效增强了电子传递和类 OXD 酶催化能力。

2.3 类 CAT 活性

CAT 作为一种重要的抗氧化酶，广泛存在于生物体内，主要功能是催化 H₂O₂ 分解为水和氧，从而在细胞内有效减少 H₂O₂ 积累引发的氧化应激损伤，氧化应激是指体内 ROS 的产生超过了机体的抗氧化能力，导致细胞内氧化还原状态失衡，进而可能引发细胞损伤等一系列问题，这一过程在维持细胞内的氧化还原平衡、保护细胞免受氧化损伤以及调节生理代谢中起着至关重要的作用，而 ROS 在癌细胞中的表达量往往会下降，在此情况下，CAT 在癌症控制中就显得尤为重要^[29]，尤其是在高活性氧和缺氧等复杂微环境下，CAT 的高效催化能力对于保障生物功能正常运行和环境调控显得极为关键。但在疾病的发展过程中，天然的 CAT 通常不足以消除 H₂O₂ 从而阻止疾病的发展且受到稳定性问题和成本较高等因素的限制，因此，发展可模拟 CAT 活性的 AuNPs@MOFs 的纳米复合物对推进肿瘤治疗研究极其重要。

Ma 等^[30]在 2019 年研发了具有类 CAT 活性的 AuNPs@ZIF-8 复合物，通过其高效的表面催化位点和电子转移能力，加速了 H₂O₂ 的分解反应，同时保持了 ZIF-8 框架的结构完整性。此外，AuNPs 在 ZIF-8 表面的均匀分布避免了 AuNPs 的团聚，保持了 MOF 的高孔隙率和结构稳定性，显著提高了纳米酶的催化效率。研究通过氧气生成量的测试进一步验证了 AuNPs@ZIF-8 复合物在 H₂O₂ 存在下能显著提升 O₂ 的释放效率，从而增强了其在生物医学应用中的潜力。

Yang 等^[31]在 2023 年设计的基于 AuNPs@光敏 MOF (PMOF) 发夹纳米系统就是利用了其优异的类 CAT 活性和 O₂ 生成能力。其在弱酸性环境下表现出更高的类 CAT 活性催化效率来源于多方

面的协同机制：AuNPs 的纳米尺寸效应显著增加了催化活性位点数量，其高表面能增强了对 H_2O_2 的吸附与活化能力；AuNPs 与 PMOF 之间的协同作用对于提升电子传递效率也起到了关键作用，不仅降低了 H_2O_2 分解生成 O_2 所需的能垒，而且加速了反应速率。此外，PMOF 独特的多孔结构为反应底物提供了大量扩散通道，还有效稳定了 AuNPs 的分布，避免其团聚，从而保证了纳米酶的长期催化稳定性。

Mo 等^[32] 在 2023 年通过单宁酸螯合的 AuNPs 和 DNA 酶适配体修饰，构建了一种基于 Cu-MOF 的 AuNPs@Cu-MOF 复合物，此纳米酶展现出 3 种类酶活性，包括类 CAT 酶、类 POD 酶和类谷胱甘肽过氧化物酶 (GSH-Px) 活性。由于 AuNPs 能提供高效的电子转移通道，AuNPs 和 Cu-MOF 之间的协同效应增强了 AuNPs@Cu-MOF 复合物纳米酶的催化活性和稳定性。

3 应用

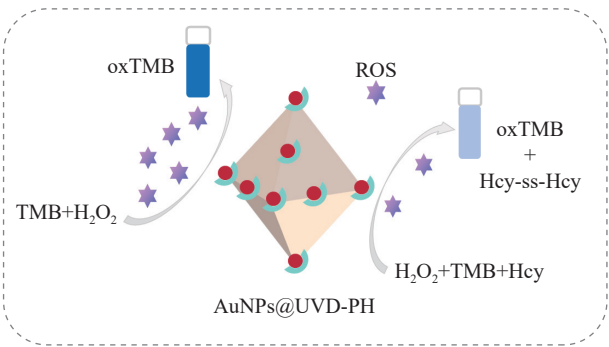
3.1 生物传感

在生物传感领域中，对于天然酶类标志物的检测研究大多通过待测物与纳米酶构建级联反应，即天然酶的催化产物 (如 H_2O_2) 进一步作为纳米酶的催化底物，从而实现纳米酶催化体系对酶类标志物的检测。

Hu 等^[11] 在 2017 年制备了 AuNPs@MIL-101 纳米复合物，其展示出类 POD 酶活性。MIL-101 框架能有效防止 AuNPs 在复杂生物环境中的聚集，确保了类酶的稳定性和高效性。AuNPs@MIL-101 在 H_2O_2 存在下可将非活性 SERS 信号转化为活性 SERS 信号，还可提升信号强度。再将葡萄糖氧化酶 (GOx) 和乳酸氧化酶 (LOx) 组装到 AuNPs@MIL-101 上，形成 AuNPs@MIL-101@GOx 和 AuNPs@MIL-101@LOx 集成纳米酶，构建了基于级联反应的 SERS 生物传感体系，检测机制如下：GOx 或 LOx 先催化底物 (如葡萄糖或乳酸) 的氧化反应，以 O_2 为电子受体，生成 H_2O_2 ；随后，AuNPs@MIL-101 作为类 POD 纳米酶，利用生成的 H_2O_2 将无色的非 SERS 活性染料 (如无色孔雀石绿 (LMG)) 氧化为具有强 SERS 活性的染料 (如孔雀石绿 (MG))。所建生物传感体系的检测机制的优势在于 AuNPs 和氧化酶被共组装在 MIL-101 的孔道结构中，实现了反应的空间近距离效应。这种“纳米尺度接近性”显著提高了级联反应的效率，减

少了中间产物 (H_2O_2) 的扩散损失，此外，AuNPs 不仅具有 POD 酶模拟活性，还作为 SERS 信号增强基底，提供了信号放大的双重功能。在葡萄糖和乳酸样品检测中，AuNPs 的 LSPR 效应显著增强了 MG 的 SERS 信号，葡萄糖检测限为 $4.2\ \mu\text{mol/L}$ ，乳酸检测限为 $5.0\ \mu\text{mol/L}$ 。所构建的天然酶@AuNPs@MIL-101 复合物纳米酶生物传感体系适用于复杂生物样本中的微量分析。

Liu 等^[24] 在 2024 年制备的新型 UVD-PH@AuNPs 复合物纳米酶作为传感检测平台用于高半胱氨酸 (Hcy) 的检测。当 H_2O_2 与 TMB 反应时，AuNPs 起到类 POD 活性的催化作用，使 H_2O_2 催化生成 $\bullet\text{OH}$ ，后者参与氧化 TMB 形成蓝色产物 (oxTMB)，Hcy 的存在会通过其巯基 ($-\text{SH}$) 与 UVD-PH@AuNPs 复合物纳米酶表面产生的 $\bullet\text{OH}$ 的反应生成 Hcy-ss-Hcy，并进一步抑制 TMB 的氧化反应，导致溶液颜色变浅 (图 8)。该反应过程中 oxTMB 的颜色变化与 Hcy 浓度呈线性关系，通过检测 650 nm 处 oxTMB 的吸光度变化，可实现鼠血样品中 Hcy 的比色定量检测。



Hcy—Homocysteine

图 8 AuNPs@UVD-PH 生物传感检测机制示意图

Fig. 8 Schematic diagram of AuNPs@UVD-PH biosensing detection mechanism

Yang 等^[16] 在 2022 年将乙酰胆碱酯酶 (AChE) 和胆碱氧化酶 (ChOx) 固定在所制备的 UsAuNPs@MOF 纳米酶上，发展出一种具有三级级联酶反应的高效传感复合物材料。AChE 催化乙酰胆碱 (ACh) 生成胆碱，ChOx 再将胆碱氧化生成 H_2O_2 ，进一步由 UsAuNPs@MOF 来催化 H_2O_2 氧化显色剂 TMB 发生显色反应。由于有机磷农药 (OPs) 的存在会抑制 AChE 活性并降低 H_2O_2 的生成量，从而导致传感体系内 oxTMB 信号强度减弱。基于此机制利用 OPs 对 AChE 活性的抑制作用构建了对

OPs的生物传感检测新方法，它在 OPs 检测方面表现出了操作简便、灵敏度高(检测限为 1.7 μmol/L)、线性范围广(1.7~42.4 μmol/L)及高回收率(96.6%~105.3%)等优势，并成功应用于番茄、黄瓜和茄子中有机磷农药的含量检测。

Jiang 等^[33]在 2024 年所制备的 AuNPs@ZIF-8 复合材料被用作传感平台，ZIF-8 的不同晶面(如(100)和(110)晶面)的暴露影响了 AuNPs 的电子状态和催化活性，特别是在(100)面和(110)面上，AuNPs 的催化效率得到了显著提升。当葡萄糖与 ZIF-8/Au 复合材料接触时，AuNPs 催化葡萄糖氧化反应生成 H₂O₂，随后与电极表面上的底物发生反应，产生电化学信号，信号强度与葡萄糖的浓度成正比，通过检测电流的变化，能够实现 对葡萄糖的定量分析。

除上述的检测机制之外，还可基于 SERS 进行生物传感检测，SERS 是一种高灵敏度的光谱分析技术，可通过增强分子振动信号来进行检测。AuNPs 的 LSPR 特性为 SERS 提供了理想的活性基础，使其能够广泛应用于生物传感(图 9)。

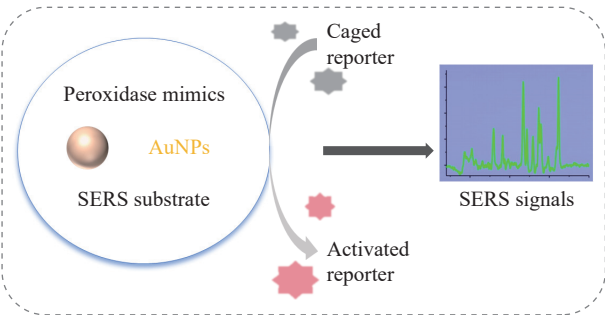


图9 基于 AuNPs 类酶的表面增强拉曼散射 (SERS) 生物传感检测机制示意图
Fig. 9 Schematic mechanism of surface-enhanced Raman scattering (SERS) biosensing detection based on AuNPs enzymes-like activity

Jiang 等^[34]在 2021 年提出了一种新型的基于 ZIF-8 的复合材料传感器，用于实时监测活细胞释放的 H₂O₂。该传感器通过将 AuNPs 与 H₂O₂ 响应探针分子 2-巯基氢醌 (2-MHQ) 结合，并进一步包覆 ZIF-8 材料制备而成。H₂O₂ 在 AuNPs 和 ZIF-8 的催化作用下，首先释放出活性氧种，随后会攻击 2-MHQ 分子中的巯基(—SH)，使其发生氧化反应，转化为 2-巯基苯醌 (2-MBQ)，在改变了 2-MHQ 分子的结构的同时，也显著改变了其拉曼特征峰。又由于 AuNPs 的局部表面等离子共振效应显著增强了分子与激光的相互作用，使得微弱的

拉曼信号得到放大，使得该传感器能够在低浓度下实现快速、灵敏的 H₂O₂ 检测。

3.2 肿瘤治疗

肿瘤组织的缺氧微环境会进一步加剧线粒体功能障碍，导致电子传递链的电子泄漏增加，从而促进 ROS 的产生，持续升高的 ROS 水平不仅能促进癌细胞的增殖、转移和侵袭，在肿瘤的进展过程中发挥着关键作用，基于此，设计具有高效类酶活性的与 AuNPs 复合的 MOFs 复合材料，可为解决复杂生物微环境问题提供可能，还展现出优越的多功能性和调控能力。尤其是在利用其催化特性缓解缺氧、释放 ROS 以及增强化学/光动力治疗效果方面，AuNPs@MOF 复合物纳米酶的研究推进了肿瘤治疗领域的进展。

Ding 等^[14]在 2020 年开发了一种具有级联催化能力的新型 PEG-AuNPs@FeMOF-CPT 纳米酶-药物复合物，可对肿瘤细胞进行精准杀伤。通过分子自组装法使十二烷硫醇 (C₁₂SH) 和甲氧基聚乙二醇硫醇 (PEG-SH) 与 AuNPs@FeMOF 复合物表面形成稳定的 Au—S 键，达到提高胶体稳定性并抑制血液循环中催化反应的目的。再采用物理吸附法，利用分子间作用力将喜树碱 (CPT) 加载到 PEG-AuNPs@FeMOF 复合物的孔隙中，得到 PEG-AuNPs@FeMOF-CPT (图 10(a))，用于癌症的化学动力治疗(图 10(b))。其催化机制如下：当 PEG-AuNPs@FeMOF-CPT 复合物通过细胞内吞作用被癌细胞摄取后，细胞内的磷酸盐离子会与复合物中 FeMOF 的铝离子发生配位作用，破坏 MOF 的结构，导致 PEG 修饰层脱落及 MOF 结构坍塌，从而释放出 AuNPs、CPT 和 TCPP(Fe)。释放的 AuNPs 具有类 GOx 的催化活性，可将细胞内的葡萄糖氧化为葡萄糖酸和 H₂O₂。同时，TCPP(Fe) 催化 Fenton 反应，将 H₂O₂ 转化为高活性的·OH，杀伤癌细胞，而释放的 CPT 则直接对癌细胞发挥化疗作用。这 3 种物质产生了协同抗肿瘤作用，可增强抗肿瘤疗效，并减少了单药治疗的副作用。

Ma 等^[30]在 2019 年开发了 AuNPs@ZIF-8 复合物纳米酶，提高了光动力疗法 (PDT) 的效率。AuNPs@ZIF-8 通过增强渗透性和滞留效应，优先富集于肿瘤部位。AuNPs 催化肿瘤内过量 H₂O₂ 分解生成 O₂，显著降低了低氧相关的肿瘤抗性。此外，AuNPs@ZIF-8 复合物中负载的光敏剂 Ce6 在 660 nm 光照条件下被激活，产生大量单线态氧，

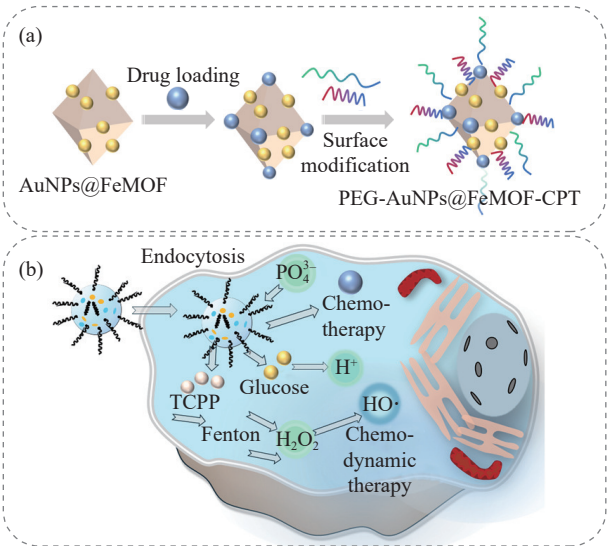


图 10 (a) 聚乙二醇 (PEG)-AuNPs@FeMOF-喜树碱 (CPT) 纳米酶-药物复合物制备示意图; (b) PEG-AuNPs@FeMOF-CPT 纳米酶-药物复合物肿瘤治疗机制示意图

Fig. 10 (a) Schematic diagram of polyethylene glycol (PEG)-AuNPs@FeMOF-camptothecin (CPT) nano-enzyme-drug composites preparation; (b) Schematic diagram of the tumour therapeutic mechanism of PEG-AuNPs@FeMOF-CPT nanoenzyme-drug composites

对肿瘤细胞造成氧化损伤和结构破坏。通过细胞实验和体内动物模型验证，AuNPs@ZIF-8 复合物纳米酶在低氧肿瘤微环境中表现出优异的 PDT 增强效果，肿瘤体积缩小显著，并伴随良好的生物相容性和稳定性。

Yang 等^[31]在 2023 年设计了一种创新的基于光敏 MOF (PMOF) 的 AuNPs@PMOF/发夹 (Hairpin) 复合物纳米酶诊疗系统。该平台的肿瘤治疗作用机制如下：利用其具有的类 POD 催化活性将肿瘤微环境中过量的 H₂O₂ 快速分解为 O₂，为 PDT 提供充足的 O₂ 支持，PMOF 作为光敏剂，在 660 nm 光照下将 O₂ 转化为单线态氧，生成的活性氧 (ROS) 对肿瘤细胞施加强效的杀伤作用，从而增强治疗效果 (图 11)。表面修饰的 DNA 发夹探针能够特异性识别并结合肿瘤相关的 miRNA-21 分子，通过荧光信号的开关实现对 miRNA 水平的动态监测。通过进一步 ZIF-8 和 PEG 修饰，该系统还具备良好的血液循环稳定性和肿瘤靶向积累能力，从而提升体内应用的疗效和安全。

传统的肿瘤治疗方式受限于肿瘤微环境的复杂性、组织的低氧状态及穿透深度不足等问题，这对实现彻底的肿瘤消除提出了挑战。Liu 等^[35]在 2024 年开发了一种基于镧铝石榴石 (LuAG)，AuNPs@ZIF-8Tb/Ce-RB/Pt-HA (LRZAPH) (RB：罗

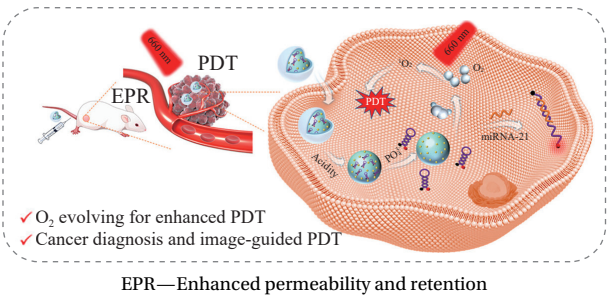


图 11 AuNPs@光敏 MOFs (PMOFs)/发夹复合物纳米酶诊疗系统在增强光动力疗法 (PDT) 中的应用示意图^[31]

Fig. 11 Schematic representation of AuNPs@porphyrinic MOFs (PMOFs)/hairpin composites nano-enzymatic diagnostic system for photodynamic therapy (PDT) enhancement^[31]

丹明 B；HA：靶向透明质酸) 复合物纳米酶的多功能平台，通过整合闪烁纳米颗粒 (SCNPs)、MOF 以及双金属纳米酶 (Pt/AuNPs)，实现了 X 射线触发的 PDT 和催化增强的化学动力学疗法 (CDT) 协同治疗。其作用机制如下：在 X 射线的激发下，SCNPs 将高能射线转化为可见光，通过荧光共振能量转移激活负载于其表面的光敏剂，从而高效地产生单线态氧，实现 PDT。又由于 Pt/AuNPs 双金属纳米酶的种类 CAT 酶和类 POD 酶活性，在不同 pH 条件下催化 H₂O₂ 生成·OH 和 O₂，解决了肿瘤组织的低氧特性，给系统供给 O₂，增强了 PDT 的效率。外层包裹的 ZIF-8 在酸性微环境中迅速分解，释放核心的 LuAG:Tb/Ce-光敏剂和 Pt/AuNPs 纳米酶，从而在肿瘤部位实现精准的靶向治疗。在体内环境中，LRZAPH 在 X 射线的触发下，协同 PDT 和 CDT 作用，释放大量 ROS 和自由基，导致肿瘤细胞的不可逆损伤，实现了高达 93% 的肿瘤抑制率。

4 结论

本文主要阐述了近年金纳米颗粒 (AuNPs) 修饰的 MOFs (AuNPs@MOFs) 复合物纳米酶的 3 种不同的合成策略，讨论了复合物纳米酶的种类酶活性机制，展示了近年来其在生物传感和肿瘤治疗领域中的应用研究进展。得益于 AuNPs 的类酶活性及局部表面等离子体共振 (LSPR) 效应和 MOFs 材料独特的可调孔径、超高比表面积以及表面、孔道易修饰和功能可设计性等特点，基于此构建的 AuNPs@MOFs 复合物纳米酶不同于一般的纳米酶，其独特的物化特性可在生物传感中被更便利的应用；且 AuNPs@MOFs 复合物纳米酶类酶活性以及光热转换性能，使其在肿瘤细胞治疗中可实

现协同效应,提升小鼠肿瘤治疗效果。这些研究不仅为相应领域的发展提供了新思路,也为未来的肿瘤诊疗和生物传感检测提供了新的工具。

虽然 AuNPs@MOFs 复合物纳米酶易合成且合成方式多样、在多个领域中都有广泛的应用前景,但该研究依然存在着诸多限制,如:目前研究主要集中于 AuNPs@MOFs 复合物的设计及其单一类酶活性的开发,其活性调控不灵活、生物相容性研究不深入以及 AuNPs@MOFs 作为药物载体的代谢过程研究不足等问题;且现有研究大多基于体外细胞模型及体内动物模型实验,难以全面评估 AuNPs@MOFs 在复杂人体环境中的酶活性、安全性和肿瘤治疗效果。在 AuNPs@MOFs 复合物纳米酶催化活性和选择性方面缺乏天然酶固有的底物结合位点、组分协同的类酶分子识别单元,导致其催化活性低于天然酶,在催化反应方面的选择性较差,需要精确控制外部条件才能使其选择性较优等。后续的研究应集中于提高 AuNPs@MOFs 复合物纳米酶的特异选择性、提升其稳定性及其催化活性的智能刺激响应调控,应基于密度泛函理论(DFT)深入研究 AuNPs@MOFs 复合物纳米酶的催化机制,通过模拟其不同的反应路径来评估其催化性能,以指导 AuNPs@MOFs 复合物纳米酶的合理设计,促进其在工业中的实际应用并推动材料科学在生物活体分析及生物医学领域的蓬勃发展。

参考文献:

- [1] GAO L Z, ZHUANG J, NIE L, et al. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles[J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2(9): 577-583.
- [2] QIU X, WANG R. From construction strategies to applications: Multifunctional defective metal-organic frameworks[J]. *Coordination Chemistry Review*, 2025, 526: 216356.
- [3] ANSARI K R, SINGH A, YOUNAS M, et al. Progress in metal-organic frameworks (MOFs) as multifunctional material: Design, synthesis, and anticorrosion performance techniques[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2025, 523: 216294.
- [4] SICHANI S E, SOLTANIANFARD M J, ZAMANPOUR A, et al. Controlled bottom-up synthesis and characterization of crystalline and amorphous lead(II) coordination polymers: Sonochemical methods, structure-property relationship, and photocatalytic applications[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2025, 114: i7264.
- [5] LI Y, BI W, YANG H, et al. Facile construction of copper-doped metal organic framework as a novel visible light-responsive photocatalyst for contaminant degradation[J]. *Environmental Technology*, 2025, 46(7): 1099-1111.
- [6] WU L, ZHAO M, YE Q, et al. Electrochemical synthesis of ultra-flexible PES/HKUST-1 composite membranes for wastewater treatment[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2024, 366: 112917.
- [7] SALVADOR F E, TEGUDEER Z, LOCKE H, et al. Facile mechanochemical synthesis of MIL-53 and its isoreticular analogues with a glance at reaction reversibility[J]. *Dalton Transactions*, 2024, 53(10): 4406-4411.
- [8] LYU W, SONG Y, MO Z. Synthesis of metal-organic framework-luminescent guest (MOF@LG) composites and their applications in environmental health sensing: A mini review[J]. *Talanta*, 2025, 283: 127105.
- [9] KUMALASARI M R, ALFANAAR R, ANDREANI A S. Gold nanoparticles (AuNPs): A versatile material for biosensor application[J]. *Talanta Open*, 2024, 9: 100327.
- [10] 邱志强, 王杰, 袁镇豫, 等. 环糊精原位还原法制备银纳米粒子及其催化性能[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2018, 44(2): 145-149.
QIU Zhiqiang, WANG Jie, YUAN Zhenyu, et al. Synthesis and catalytic properties of silver nanoparticles prepared by cyclodextrin in-situ reduction method[J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2018, 44(2): 145-149(in Chinese).
- [11] HU Y, CHENG H, ZHAO X, et al. Surface-enhanced Raman scattering active gold nanoparticles with enzyme-mimicking activities for measuring glucose and lactate in living tissues[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(6): 5558-5566.
- [12] LI N, HANG X, SUN D, et al. Dual-aptamer-based voltammetric biosensor for the *Mycobacterium tuberculosis* antigen MPT64 by using a gold electrode modified with a peroxidase loaded composite consisting of gold nanoparticles and a Zr(IV)/terephthalate metal-organic framework[J]. *Microchimica Acta*, 2018, 185(12): 543.
- [13] YUAN J, CHEN X, DUAN H, et al. Gold nanoparticle-decorated metal organic frameworks on immunochromatographic assay for human chorionic gonadotropin detection[J]. *Microchimica Acta*, 2020, 187: 640.
- [14] DING Y, XU H, XU C, et al. A nanomedicine fabricated from gold nanoparticles-decorated metal-organic framework for cascade chemo/chemodynamic cancer therapy[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(17): 2001060.
- [15] JIANG Y N, CAI Y Z, HU S, et al. Construction of Au@metal-organic framework for sensitive determination of creatinine in urine[J]. *Journal of Innovative Optical Health Sciences*, 2021, 14(4): 2141003.

- [16] YANG H, SUN Z, QIN X, et al. Ultrasmall Au nanoparticles modified 2D metalloporphyrinic metal-organic framework nanosheets with high peroxidase-like activity for colorimetric detection of organophosphorus pesticides[J]. *Food Chemistry*, 2022, 376: 131906.
- [17] TONG P H, WANG J J, HU X L, et al. Metal-organic framework hybridized gold nanoparticles as a bifunctional nanozyme for glucose sensing[J]. *Chemical Science*, 2023, 14: 7762-7769.
- [18] XU K, ZHANG S, ZHUANG X, et al. Recent progress of MOF-functionalized nanocomposites: From structure to properties[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2024, 323: 103050.
- [19] ALKAHTANI S A, MAHMOUD A M, EL-WEKIL M M. Electrochemical sensing of copper-chelator D-penicillamine based on complexation with gold nanoparticles modified copper based-metal organic frameworks[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, 908: 116102.
- [20] LAM P K, LIAO J J, LIN M C, et al. Controlled encapsulation of gold nanoparticles into Zr metal-organic frameworks with improved detection limitation of volatile organic compounds via surface-enhanced Raman scattering[J]. *Inorganic Chemistry*, 2023, 62: 14896-14901.
- [21] GANGULY A, PAUL A, PRASAD S. Pysanka-inspired electrode modification with aptamer encapsulation in ZIF-8 for urine creatinine electrochemical biosensing[J]. *Chemosensors*, 2023, 11(11): 557.
- [22] ZHOU W, LI H, XIA B, et al. Selenium-functionalized metal-organic frameworks as enzyme mimics[J]. *Nano Research*, 2018, 11(10): 5761-5768.
- [23] SUN D, MO F, ZHOU Y, et al. One-pot assembly of gold nanoparticles in different dimensional MOFs with peroxidase-like activity for enhanced bacterial eradication[J]. *Materials & Design*, 2024, 239: 112804.
- [24] LIU Y, CHENG C, ZHAO Z, et al. MOF-polymer composites with well-distributed gold nanoparticles for visual monitoring of homocysteine[J]. *Analyst*, 2024, 149: 1658-1664.
- [25] COLONNA S, GAGGERO N, RICHELMI C, et al. Recent biotechnological developments in the use of peroxidases[J]. *Trends in Biotechnology*, 1999, 17(4): 163-168.
- [26] WANG S, WANG Y, MA J, et al. Portable smartphone-assisted highly sensitive detection of mercury ions based on gold nanoparticle-modified $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ metal-organic framework[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2024, 416(3): 1001-1010.
- [27] ZHANG Y, SONG J, SHAO W, et al. $\text{Au@NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ heterostructure as light-responsive oxidase-like mimic for colorimetric sensing of cysteine[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 310: 110642.
- [28] ZHANG H, XU G, CHEN Y, et al. Electrochemical detection of OmpA gene of *C. sakazakii* based on glucose-oxidase-mimicking nanotags of gold-nanoparticles-doped copper metal-organic frameworks[J]. *Sensors*, 2023, 23(4396): 1-14.
- [29] GLORIEUX C, CALDERON P B. Targeting catalase in cancer[J]. *Redox Biology*, 2024, 77: 103404.
- [30] MA Y C, ZHU Y H, TANG X F, et al. Au nanoparticles with enzyme-mimicking activity-ornamented ZIF-8 for highly efficient photodynamic therapy[J]. *Biomaterials Science*, 2019, 7(7): 2740-2748.
- [31] YANG C, TIAN S, QIU W, et al. Hierarchical MOF@AuNP/hairpin nanotheranostic for enhanced photodynamic therapy via O_2 self-supply and cancer-related microRNA imaging in vivo[J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(44): 16279-16288.
- [32] MO F, ZHONG S, YOU T, et al. Aptamer and DNAzyme-functionalized Cu-MOF hybrid nanozymes for the monitoring and management of bacteria-infected wounds[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(45): 52114-52127.
- [33] JIANG X, YAO T, SHI X, et al. Fast tailoring the ZIF-8 surface microenvironment at ambient temperature to boost glucose oxidase-like activity of AuNPs for biosensing[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2025, 245: 114331.
- [34] JIANG L, HE C H, CHEN H Y, et al. In situ monitoring of hydrogen peroxide released from living cells using a ZIF-8-based surface-enhanced Raman scattering sensor[J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(37): 12609-12616.
- [35] LIU B, LIU Z, LI J. X-ray triggered scintillator versatile nanocatalytic platform for synergistic photodynamic/chemodynamic therapy[J]. *Talanta*, 2025, 281: 126886.