

# 碳基材料在动物体内药物残留样品前处理中应用研究进展

李晋成, 刘欢, 吴立冬, 王群, 吕海燕, 马兵, 宋恽\*

(中国水产科学研究院质量与标准研究中心, 北京 100141)

**摘要:**近年来,高灵敏的动物体内药物残留水平检测技术大量涌现。然而,动物体内药物残留的样品前处理研究仍需进一步展开。碳基材料是一类新兴的材料,具有良好的稳定性和较大的比表面积,正越来越多地应用于食源性动物的样品前处理过程中,已经成为新的研究热点。本文着重综述碳基材料在食源性动物样品前处理中的应用,特别关注其在固相萃取、分散固相萃取和固相微萃取等前处理技术中的应用,比较分析不同前处理方法的优劣,并从碳基材料的功能化等方面对其研究前景进行了分析和展望。[中国渔业质量与标准,2014,4(4):33-40]

**关键词:**碳基材料;药物残留;样品前处理;动物

**中图分类号:**S94

**文献标志码:**A

**文章编号:**2095-1833(2014)04-0033-08

碳是自然界含量最丰富的元素之一,多个碳原子通过化学键合作用组合在一起就可以得到不同种类的碳基材料(carbon based materials),如富勒烯、石墨烯、碳纳米管等碳的同素异形体。近30年来,碳基材料作为一类新材料引起了全世界科研人员的广泛兴趣,一方面在不断地研究碳基材料的制备方法,另一方面也在不断拓展碳基材料的应用领域。从2008年开始,全世界题目包含碳基材料的SCI研究论文每年都超过300篇(数据来源:ISI Web of Knowledge)。目前,碳基材料的应用正在向能源、电子和催化等不同领域推进。

随着中国居民生活水平的提高,人们对动物源性食品的质量安全的要求越来越高。2009年中国出台首部食品安全法——《中华人民共和国食品安全法》,并于2009年6月1日开始实施。该法案的实施对中国食品和食品相关产品中的农药残留、兽药残留以及其他危害人体健康物质的检测方法提出了更高的要求。然而,动物源性样品具有蛋白质和脂肪等干扰物质含量高的特点,导致其样品前处理过程繁琐。实现快速检测动物体内药物残留,特别是痕量药物残留,必须要依赖高效和高选择性的样品前处理技术。

碳基材料具有比表面积大、物理吸附性强、机械稳定性和热稳定性高等优点,为动物源性样品的快速前处理技术的开发提供了新的思路。为了满足动物体内药物残留快速前处理的需要,基于碳基材料,研

究人员开发出固相萃取、磁固相萃取、固相微萃取和基质分散固相萃取等多种前处理技术<sup>[1]</sup>。这些前处理技术是为动物中药物的合理使用、动物源性食品的质量和政府监管提供技术支撑的前提条件。

本文根据碳基材料的研究现状,从常见碳基材料的种类及其制备方法和样品前处理技术两个方面对动物体内药物残留样品前处理研究现状进行了综述,重点总结了样品前处理技术研究现状,并对碳基材料在动物体内药物残留样品前处理中应用研究的未来发展方向进行了展望。

## 1 常见碳基材料

碳基材料的种类非常多,均为同素异形体,按照其空间类型,可以分为零维、一维、二维和三维。其中零维碳基材料包括C<sub>60</sub>富勒烯,一维碳基材料包括单壁碳纳米管、多壁碳纳米管和碳纳米纤维,二维碳基材料包括石墨烯,三维碳基材料包括介孔碳材料、石墨和金刚石。石墨和金刚石最先被发现,富勒烯和碳纳米管分别在1985年<sup>[2]</sup>和1991年<sup>[3]</sup>被发现,2004年石墨烯又被Novoselov等<sup>[4]</sup>发现。在过去的近30年内,从零维的富勒烯、一维的碳纳米管到二维的石墨烯,碳基材料的种类不断被丰富,其应用也是一直在飞速发展。一些常见的碳基材料及其制备方法详见表1。

**收稿日期:**2014-04-16;**接收日期:**2014-06-23

**资助项目:**中国水产科学研究院院部中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(2013C005)

**作者简介:**李晋成(1983-),男,助理研究员,博士,研究方向为水产品质量安全监管及检测技术,lijc@cafs.ac.cn

**通信作者:**宋恽,研究员,研究方向为水产品质量安全与管理,songyi@cafs.ac.cn

表1 常见的碳基材料  
Tab.1 Common carbon based materials

空间类型 Space type	常见的碳基材料 Common carbon based materials	制备方法 Preparation methods	主要改性方法 Modification methods	用途 Application	特点 Characteristics
零维	C <sub>60</sub> 富勒烯、C <sub>70</sub> 富勒烯、C <sub>90</sub> 富勒烯	石墨激光蒸发法 <sup>[5]</sup> 、电弧放电法 <sup>[6]</sup> 、燃烧法 <sup>[7]</sup> 、化学合成法 <sup>[8]</sup>	化学修饰 <sup>[9]</sup>	太阳能电池等领域	一类全部由碳原子组成的12个五元环和若干六元环构成的笼状分子 <sup>[10]</sup> 。
一维	单壁碳纳米管	电弧放电法 <sup>[11]</sup> 、化学气相沉积法 <sup>[12]</sup> 、激光蒸发法 <sup>[13]</sup>	物理吸附 <sup>[14]</sup> 、化学修饰 <sup>[15]</sup>	药物载体	由单层圆柱形石墨层构成,直径大小尺寸分布均匀,缺陷少,但合成技术仍不成熟 <sup>[16]</sup> 。
	多壁碳纳米管	电弧放电法 <sup>[17]</sup> 、化学气相沉积法 <sup>[18]</sup>	物理吸附 <sup>[19]</sup> 、化学修饰 <sup>[20]</sup>	电极材料、萃取材料	管壁上缺陷多,合成技术较成熟,比表面积高达 $10 \sim 500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[21]</sup> 。
	碳纳米纤维	固相合成法、静电纺丝 <sup>[22]</sup> 、化学气相沉积 <sup>[23]</sup>	化学修饰 <sup>[24]</sup>	纺织品、空气过滤材料、药物载体	表面缺陷数量少、强度高、比表面积可达 $413 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[22, 25]</sup>
二维	石墨烯	微机械剥离法 <sup>[4]</sup> 、化学剥离法 <sup>[26]</sup> 、化学合成法 <sup>[27]</sup> 、外延生长法 <sup>[28]</sup> 、化学气相沉积法 <sup>[29]</sup> 、电弧法 <sup>[30]</sup>	化学修饰 <sup>[31]</sup> 、物理吸附 <sup>[32]</sup>	能源、药物载体、电子	由sp <sup>2</sup> 轨道杂化的碳原子按正六边形紧密排列成蜂窝状晶格的单层二维平面晶体结构,其厚度仅为单原子层,理论比表面积高达 $2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[33]</sup> 。
三维	介孔碳材料	溶胶-凝胶方法 <sup>[34]</sup> 、模板浇铸法 <sup>[35]</sup>	化学修饰 <sup>[36]</sup>	气体吸附、催化	具有不同孔道结构,2 nm < 孔径 < 50 nm,比表面积可达 $2281 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[37-38]</sup> 。

## 2 样品前处理技术

在动物体内药物残留检测过程中,样品前处理是一个十分重要的步骤,也是一直以来科学家努力解决的问题<sup>[39]</sup>。然而,动物样品中的高蛋白质和高脂肪含量给其体内的药物残留净化及检测带来了巨大的困难。如何才能高效、快速提取和净化动物样品中残留药物,一直都是困扰科研人员的一个难题。碳基材料可通过 $\pi-\pi$ 作用力、范德华力和疏水相互作用等非共价作用力与目标分子结合,其出现和发展给动物

体内药物残留样品前处理的高效完成提供了新的思路。在国内外学者的不断努力下,碳基材料在动物源性样品前处理技术中的应用得到了飞速的发展,如固相萃取(solid-phase extraction, SPE)、分散固相萃取(dispersive solid-phase extraction, dSPE)、固相微萃取(solid-phase micro-extraction, SPME)、QuEChERS(quick-easy-cheap-effective-rugged-safty)等。

### 2.1 固相萃取(SPE)

SPE是一种利用目标化合物和干扰杂质在固体表面分配系数不同,而选择合适的洗脱溶剂来洗脱和

提纯目标化合物的一种样品前处理方法<sup>[40]</sup>。SPE具有重复性高和富集因子高等优点,目前已经成为动物体内药物残留检测分析最常用的技术。自20世纪70年代商品化SPE小柱问世后,SPE在近30年内取得了飞速发展,一方面其应用领域不断扩展,在动物体内药物残留检测中的应用不断深入;另一方面SPE萃取材料也不断被丰富,碳基材料便是其中一种被广泛研究的材料<sup>[41-42]</sup>。

卢延斌等<sup>[43]</sup>直接将多壁碳纳米管作为SPE萃取材料富集氯霉素,建立了鸡蛋及牛奶中氯霉素的HPLC-MS/MS检测方法。该课题组还将石墨烯作

为SPE萃取材料,建立了水产品中氯霉素的HPLC-MS/MS检测方法,方法的定量限为 $0.12 \mu\text{g}/\text{kg}$ <sup>[44]</sup>。最近,Wu等还将石墨烯作为SPE萃取材料扩展到水产品的样品前处理过程中,建立了鲤体内大环内酯类抗生素的HPLC-MS/MS检测方法<sup>[45]</sup>、鱼体内孔雀石绿及其代谢物的HPLC-MS/MS检测方法<sup>[46]</sup>及鱼体内磺胺类药物的HPLC-MS/MS检测方法<sup>[47]</sup>。王前等<sup>[48]</sup>将石墨烯作为SPE萃取材料应用到肉制品中4种磺胺类药物的净化,建立了相应的毛细管区带电泳检测磺胺类药物的方法。碳基材料在SPE中的应用研究见表2。

表2 常见的碳基材料在SPE技术中的应用

Tab. 2 Application of common carbon based materials in SPE

样品 Samples	目标分析物 Analytes	填料 Packing materials	检测方法 Determination methods	回收率 Recoveries	定量限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 或 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ LOQ	参考文献 Reference
鸡蛋、蜂蜜、牛奶	氯霉素	多壁碳纳米管	HPLC-MS/MS	95.8% ~ 102.3%	0.012 (鸡蛋)、0.009 (蜂蜜)、0.008 (牛奶)	[43]
水产品	氯霉素	石墨烯	HPLC-MS/MS	92.3% ~ 103.4%	0.12	[44]
鲫	大环内酯类 抗生素	石墨烯	HPLC-MS/MS	81.7% ~ 110.5%	0.3 ~ 2.4	[45]
鱼	孔雀石绿及其 代谢物	石墨烯	HPLC-MS/MS	82.0% ~ 103.4%	0.3 (孔雀石绿)、 0.4 (隐色孔雀石绿)	[46]
鱼	磺胺类药物	石墨烯	UPLC/MS/MS	76.2% ~ 91.5%	1.13 ~ 8.92	[47]
肉类	磺胺二甲嘧啶、磺胺二甲氧嘧啶、磺胺噻唑、磺胺嘧啶	石墨烯	CZE	60.9% ~ 66.6% (磺胺嘧啶)、 86.1% ~ 111.4% (磺胺二甲嘧啶、 磺胺二甲氧嘧啶、磺胺噻唑)	0.093 ~ 0.21	[48]

## 2.2 分散固相萃取(dSPE)

dSPE技术是在基质固相分散萃取(matrix solid-phase dispersion, MSPD)的基础上发展起来的一种前处理方法<sup>[49-50]</sup>。根据固相萃取材料的作用方式,dSPE可以分为两种:经典的dSPE和QuEChERS。QuEChERS是2003年由Anastassiades等人提出的一种改进型的dSPE技术。但是,与经典的分散固相萃取方法不同,QuEChERS是将萃取材料分散到样品的萃取溶液中吸附干扰物,目标物质尽可能保留在上层净化液中,然后将净化液直接进行色谱检测分析。目

前在食源性动物体内药物残留样品前处理中,这两种前处理方法均被广泛应用。杜向党等<sup>[51]</sup>采用多壁碳纳米管(MWCNTs)(外径30~50 nm,长度10~30  $\mu\text{m}$ )为经典dSPE吸附剂净化猪尿,含有0.5%甲酸的水/甲醇(90:10, V/V)作为洗脱溶液,建立克伦特罗、沙丁胺醇等10种 $\beta$ -受体激动剂的HPLC-MS/MS检测方法。HOU Xiaolin等<sup>[52]</sup>则将多壁碳纳米管作为经典dSPE吸附剂应用到猪体内18种磺胺类抗生素检测中,猪样品经过磷酸盐缓冲液(pH 6.0)萃取后,采用150 mg多壁碳纳米管(外径

小于 8 nm, 长度 0.5 ~ 2 μm) 富集萃取溶液中的 18 种磺胺类抗生素, 乙腈 - 50mmol/L 醋酸铵缓冲液 (95: 5, V/V) 洗脱, UHPLC - MS/MS 定量检测其含量。YING Yongfei 等<sup>[53]</sup> 将多壁碳纳米管作为经典 dSPE 吸附剂应用到猪饲料中 6 种羟基苯甲酸酮类药物提取中, 猪饲料首先经过乙腈 - 水混合液萃取和水稀释后, 然后 100 mg 多壁碳纳米管 (外径小于 8 nm,

长度 10 ~ 30 μm) 富集萃取溶液中的 6 种羟基苯甲酸酮类药物, UHPLC - MS/MS 检测分析, 该方法的回收率在 95.3% ~ 107.2%。Li 等<sup>[54]</sup> 将多壁碳纳米管作为 QuEChERS 方法的吸附剂, 净化猪肝和鱼等样品的乙腈提取液, 并用 UHPLC - MS/MS 检测, 该方法的回收率在 84.6% ~ 104.6%。碳基材料在 dSPE 中的应用研究报道见表 3。

表 3 常见的碳基材料在 dSPE 技术中的应用

Tab. 3 Application of common carbon based materials in dSPE

样品 Samples	目标分析物 Analytes	萃取材料 Extraction materials	检测方法 Determination methods	回收率 Recoveries	定量限/(μg · kg <sup>-1</sup> 或 μg · L <sup>-1</sup> ) LOQ	参考文献 References
猪尿	克仑特罗、沙丁胺醇、特布他林等 10 种	多壁碳纳米管	UHPLC - MS/MS	38% (沙丁胺醇)、39% (特布他林)、81% ~ 94% (克仑特罗等 8 种)	0.5	[51]
猪	磺胺醋酰、磺胺嘧啶、磺胺甲基嘧啶等 18 种磺胺类药物	多壁碳纳米管	UHPLC - MS/MS	89.2% ~ 117.9%	—	[52]
猪饲料	6 种羟基苯甲酸酮类药物	多壁碳纳米管	UHPLC - MS/MS	95.3% ~ 107.2%	0.54 ~ 0.78	[53]
猪肝和鱼	丁氟螨酯、2 - (三氟甲基) 苯甲酰胺、邻三氟甲基苯甲酸	多壁碳纳米管	UHPLC - MS/MS	84.6% ~ 104.6%	0.7 ~ 9.8	[54]

注: “—” 表示所引文献中未给出具体值。

### 2.3 固相微萃取 (SPME)

SPME 是利用目标分子在萃取头表面与样品基质中的分配系数不同, 从而达到分离富集目标分子的前处理技术。SPME 的萃取效果与萃取头表面的材料密切相关。基于碳基材料的优点, 其负载到 SPME 萃取头表面后, 可以与目标分子结合, 富集萃取环境中的目标化合物。Sun 等<sup>[55]</sup> 将石墨烯负载到管内中空纤维内表面制备得到 SPME 柱, 并应用到牛奶中 6 种脲类农药残留的 HPLC - UV 检测, 方法的定量限

为 4.8 ~ 6.0 μg/L。他们进一步将这种内表面负载石墨烯的管内中空纤维 SPME 应用到牛奶中的邻苯二甲酸酯类化合物的萃取, 方法的定量限为 0.6 ~ 15.0 μg/L<sup>[56]</sup>。Yang 等<sup>[57]</sup> 采用溶胶凝胶的方法将多壁碳纳米管负载到管内中空纤维内表面制备得到 SPME 柱, 并建立了牛奶中己烯雌酚的 HPLC - MS/MS 检测方法, 该方法的定量限为 15.3 μg/L。碳基材料在 SPME 中的应用研究报道见表 4。

表4 常见的碳基材料在SPME技术中的应用

Tab. 4 Application of common carbon based materials in SPME

样品 Sample	目标分析物 Analytes	萃取材料 Extraction materials	检测方法 Determination methods	回收率 Recoveries	定量限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ LOQ	参考文献 Reference
牛奶	绿麦隆、异丙隆、敌草隆、绿谷隆、炔草隆	石墨烯	HPLC-UV	71.4% ~ 159.34%	4.8 ~ 6.0	[55]
牛奶	邻苯二甲酸酯类	石墨烯	HPLC-UV	81.0% ~ 108.0%	0.6 ~ 15.0	[56]
牛奶	己烯雌酚	多壁碳纳米管	HPLC-MS/MS	57.5% ~ 120.42%	15.3	[57]

### 3 展望

碳基材料作为吸附材料,已经在动物源性样品的前处理中被广泛应用,但是随着研究的深入仍有需要突破的方向。例如,1)如何通过功能化提高碳基材料在亲水体系和亲油体系中的分散性和稳定性;2)如何根据需要检测的残留物质性质,构建合适的功能化碳基材料。目前,碳基材料在动物源性样品的前处理应用领域仍有以下3个方面的研究值得深入展开。

#### 3.1 新型碳基材料的应用

目前在动物体内药物残留样品前处理中应用的碳基材料主要是石墨烯和碳纳米管,而与石墨烯和碳纳米管同为碳的同素异形体的介孔碳、碳纳米纤维等新型碳材料在样品前处理中的应用研究仍有限。碳纳米纤维除具有高强度和热稳定性等特性外,还具有缺陷数量少和比表面积大等优点,已经在电化学分析领域得到了广泛应用;介孔碳是一类新型的非硅基介孔材料,具有高的比表面积、有序的介观结构和大的孔径等优点,已被广泛应用于催化、分离和能源等领域。基于这些新型碳材料的优点,其在样品前处理中的应用前景也很广阔。

#### 3.2 功能化碳基材料的应用

动物源性样品具有高脂肪和高蛋白的特点,为了实现痕量药物的提取,通常需要采用有机溶剂进行提取。碳基材料是富电子的疏水材料,具有既不亲水也不亲油的特点,这在一定程度上限制了其在动物体内药物残留样品前处理中的应用。为了拓展碳基材料在亲水体系和亲油体系样品前处理中的应用,需对其表面进行功能化修饰,改善其在亲水体系和亲油体系中稳定性和分散性,如基于化学反应的共价键功能

化<sup>[31]</sup>和基于 $\pi-\pi$ 相互作用、氢键或离子键的非共价键功能化<sup>[32]</sup>。

#### 3.3 碳基材料在水产品领域中的应用

目前,碳基材料在动物体内样品前处理中的应用多集中在畜、禽等动物,水产品方面的应用尚显不足。中国是渔业大国,水产品的总产量多年来居世界首位,水产品体内的药物残留会通过食物链在生物体内累积浓缩并最终传递到人体,对人体产生长期潜在的毒性作用。由于水产样品的脂肪和蛋白质等干扰物质含量高,导致样品制备方法过于复杂,需采用溶剂萃取、固相萃取、液液萃取和氮气吹干等多种前处理手段进行纯化和富集<sup>[58-60]</sup>。整个样品前处理过程不仅耗费大量时间和有机溶剂,更重要的是容易引起样品中待测物损失和不稳定成分的变化,影响测定的准确性。碳基材料应用于水产品领域可以简化水产品样品前处理过程,克服现有方法存在的不足,具有重要的现实意义和应用前景。

#### 参考文献:

- [1] Zhang B, Zheng X, Li H, et al. Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: a review [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 784(19): 1 - 17.
- [2] Kroto H W, Heath J R, O'brien S C, et al.  $C_{60}$ : Buckminsterfullerene [J]. *Nature*, 1985, 318(6042): 162 - 163.
- [3] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354(6358): 56 - 58.
- [4] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666 - 669.
- [5] Xie S Y, Huang R B, Ding J, et al. Formation of buckminster fullerene and its perchlorinated fragments by laser

- ablation of perchloroacetylene[J]. *J Phys Chem A*, 2000, 104(31): 7161 – 7164.
- [ 6 ] Tohji K, Paul A, Moro L, et al. Selective and high – yield synthesis of higher fullerenes [J]. *J Phys Chem*, 1995, 99(50): 17785 – 17788.
- [ 7 ] Howard J B, Mckinnon J T, Makarovskiy Y, et al. Fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> in flames [J]. *Nature*, 1991, 352(6331): 139 – 141.
- [ 8 ] Amasharov K, Jansen M. Synthesis of a higher fullerene precursor – an “unrolled” C<sub>84</sub> fullerene [J]. *Chem Commun*, 2009(19): 2691 – 2693.
- [ 9 ] Balch A L, Costa D A, Winkler K. Formation of redox – active, two – component films by electrochemical reduction of C<sub>60</sub> and transition metal complexes [J]. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(37): 9614 – 9620.
- [ 10 ] 蒋礼, 王太山, 舒春英, 等. 内嵌富勒烯的研究进展 [J]. *中国科学*, 2011, 41(4): 629 – 644.
- [ 11 ] Hou P X, Liu C, Tong Y, et al. Purification of single – walled carbon nanotubes synthesized by the hydrogen arc – discharge method [J]. *J Mater Res*, 2001, 16(9): 2526 – 2529.
- [ 12 ] Huang S M, Woodson M, Smalley R, et al. Growth mechanism of superlong oriented SWNTs by “fast heating” CVD process [J]. *Nano Lett*, 2004, 4(6): 1025 – 1028.
- [ 13 ] Scott C D, Arepalli S, Nikolaev P, et al. Growth mechanisms for single – wall carbon nanotubes a laser ablation process [J]. *Appl Phys a – Mater*, 2002, 74(1): 11 – 11.
- [ 14 ] Yan X B, Gu Y H, Huang D, et al. Binding tendency with oligonucleotides and cell toxicity of cetyltrimethyl ammonium bromide – coated single – walled carbon nanotubes [J]. *T Nonferr Metal Soc*, 2011, 21(5): 1085 – 1091.
- [ 15 ] 李博, 廉永福, 施祖进, 等. 单层碳纳米管的化学修饰[J]. 2000, 21(11): 1633 – 1635.
- [ 16 ] Lemasson F A, Strunk T, Gerstel P, et al. Selective dispersion of single – walled carbon nanotubes with specific chiral indices by poly(N – decyl – 2,7 – carbazole) [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(4): 652 – 655.
- [ 17 ] Szabó A, Perri C, Csató A, et al. Synthesis methods of carbon nanotubes and related materials [J]. *Materials*, 2010, 3(5): 3092 – 3140.
- [ 18 ] Lin Y, Dichiaro A, He D, et al. Uniform diameter multi – walled carbon nanotubes with a controlled wall number obtained by a simple chemical vapor deposition method [J]. *Chem Phys Lett*, 2012, 554(3): 137 – 142.
- [ 19 ] Krajcik R, Jung A, Hirsch A, et al. Functionalization of carbon nanotubes enables non – covalent binding and intracellular delivery of small interfering RNA for efficient knock – down of genes [J]. *Biochem Biophys Res Commun*, 2008, 369(2): 595 – 602.
- [ 20 ] Riggs J E, Guo Z, Carroll D L, et al. Strong luminescence of solubilized carbon nanotubes [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(24): 5879 – 5880.
- [ 21 ] Lehman J H, Terrones M, Mansfield E, et al. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2011, 49(8): 2581 – 2602.
- [ 22 ] Jun K, Reid O, Yanou Y, et al. A scanning tip electrospinning source for deposition of oriented nanofibres [J]. *Nanotechnology*, 2003, 14(10): 1124 – 1129.
- [ 23 ] Song H Y, Shen W Z. Carbon nanofibers: synthesis and applications [J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2014, 14(2): 1799 – 1810.
- [ 24 ] Lee S K, Im J S, Kang S C, et al. Effects of improved porosity and electrical conductivity on pitch – based carbon nanofibers for high – performance gas sensors [J]. *J Porous Mater*, 2012, 19(6): 989 – 994.
- [ 25 ] 张校波, 陈名海, 张校刚, 等. 静电纺丝制备多孔碳纳米纤维及其电化学电容行为[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(12): 3169 – 3174.
- [ 26 ] Tang T T, Zhang Y, Park C H, et al. A tunable phonon – exciton Fano system in bilayer graphene [J]. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5(5): 32 – 36.
- [ 27 ] Choucair M, Thorda Pall, Stride J A. Gram – scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication [J]. *Nat Nanotechnol*, 2009, 4(1): 30 – 33.
- [ 28 ] Emtsev K V, Bostwick A, Horn K, et al. Towards wafer – size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide [J]. *Nat Mater*, 2009, 8(3): 203 – 207.
- [ 29 ] Li X, Magnuson C W, Venugopal A, et al. Large – area graphene single crystals grown by low – pressure chemical vapor deposition of methane on copper [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(9): 2816 – 2819.
- [ 30 ] Li N, Wang Z Y, Zhao K K, et al. Large scale synthesis of N – doped multi – layered graphene sheets by simple arc – discharge method [J]. *Carbon*, 2010, 48(1): 255 – 259.
- [ 31 ] Si Y C, Samulski E T. Synthesis of water soluble grapheme [J]. *Nano Lett*, 2008, 8(6): 1679 – 1682.
- [ 32 ] Xu Y X, Bai H, Lu G W, et al. Flexible graphene films via the filtration of water – soluble noncovalent functionalized graphene sheets [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130

- (18): 5856 – 5857.
- [33] Chae H K, Siberioio – perez D Y, Kim J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals [J]. *Nature*, 2004, 427(6974): 523 – 527.
- [34] Li L X, Zou L D, Song H H, et al. Ordered mesoporous carbons synthesized by a modified sol – gel process for electrosorptive removal of sodium chloride [J]. *Carbon*, 2009, 47(3): 775 – 781.
- [35] Ramasamy E, Chun J, Lee J, et al. Soft – template synthesized ordered mesoporous carbon counter electrodes for dye – sensitized solar cells [J]. *Carbon*, 2010, 48(15): 4563 – 4565.
- [36] Wang X Q, Liu R, Waje M M, et al. Sulfonated ordered mesoporous carbon as a stable and highly active protonic acid catalyst [J]. *Chem Mater*, 2007, 19(10): 2395 – 2397.
- [37] Li W, Zhao D Y. An overview of the synthesis of ordered mesoporous materials [J]. *Chemi Commun*, 2013, 49: 943 – 946.
- [38] 游波, 杨俊, 谢卫, 等. 高比表面积有序介孔碳的制备及光谱表征[J]. *光谱实验室*, 2011, 28(6): 3113 – 3116.
- [39] 薛良辰, 彭玉芬, 刘陆, 等. 超高效液相色谱 – 串联质谱法快速检测水产品中喹乙醇及其代谢物 3 – 甲基 – 喹噁啉 – 2 – 羧酸的残留 [J]. *现代食品科技*, 2013, 29(2): 413 – 415.
- [40] Chen Y, Guo Z P, Wang X Y, et al. Sample preparation [J]. *J Chromatogr A*, 2008, 1184(1/2): 191 – 219.
- [41] Liu Q, Shi J B, Zeng L X, et al. Evaluation of graphene as an advantageous adsorbent for solid – phase extraction with chlorophenols as model analytes [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218(2): 197 – 204.
- [42] Liu Q, Shi J B, Sun J T, et al. Graphene and graphene oxide sheets supported on silica as versatile and high – performance adsorbents for solid – phase extraction [J]. *Angew Chem Int Edit*, 2011, 123(26): 6035 – 6039.
- [43] Lu Y, Qing S, Dai Z Y, et al. Multi – walled carbon nanotubes as solid – phase extraction adsorbent for the ultra – fast determination of chloramphenicol in egg, honey, and milk by fused – core  $C_{18}$  – based high – performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2010, 398(4): 1819 – 1826.
- [44] Wu J, Chen L Y, Mao P P, et al. Determination of chloramphenicol in aquatic products by graphene – based SPE coupled with HPLC – MS/MS [J]. *J Sep Sci*, 2012, 35(24): 3586 – 3592.
- [45] Wu J B, Qian Y S, Zhang C L, et al. Application of graphene – based solid – phase extraction coupled with ultra high – performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry for determination of macrolides in fish tissues [J]. *Food Anal Method*, 2013, 6(5): 1448 – 1457.
- [46] Chen L Y, Lu Y B, Li S Y, et al. Application of graphene – based solid – phase extraction for ultra – fast determination of malachite green and its metabolite in fish tissues [J]. *Food Chem*, 2013, 141(2): 1383 – 1389.
- [47] Chen L Y, Zhou T, Zhang Y P, et al. Rapid determination of trace sulfonamides in fish by graphene – based SPE coupled with UPLC/MS/MS [J]. *Anal Methods*, 2013, 5(17): 4363 – 4370.
- [48] Ye N S, Shi P Z, Wang Q, et al. Graphene as solid – phase extraction adsorbent for CZE determination of sulfonamide residues in meat samples [J]. *Chromatographia*, 2013, 76(9/10): 553 – 557.
- [49] Barker S A, Long A R, Short C R. Isolation of drug residues from tissues by solid phase dispersion [J]. *J Chromatogr A*, 1989, 475(2): 353 – 361.
- [50] Capriotti A L, Cavaliere C, Giansanti P, et al. Recent developments in matrix solid – phase dispersion extraction [J]. *J Chromatogr A*, 2010, 1217(16): 2521 – 2532.
- [51] Du X D, Wu Y L, Yang H J, et al. Simultaneous determination of 10 (2 – agonists in swine urine using liquid chromatography – tandem mass spectrometry and multi – walled carbon nanotubes as a reversed dispersive solid phase extraction sorbent [J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1260: 25 – 32.
- [52] Hou X L, Wu Y L, Yang T, et al. Multi – walled carbon nanotubes – dispersive solid – phase extraction combined with liquid chromatography – tandem mass spectrometry for the analysis of 18 sulfonamides in pork [J]. *J Chromatogr B*, 2013, 929: 107 – 115.
- [53] Ying Y F, Wu Y L, Wen Y, et al. Simultaneous determination of six resorcylic acid lactones in feed using liquid chromatography – tandem mass spectrometry and multi – walled carbon nanotubes as a dispersive solid phase extraction sorbent [J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1307: 41 – 48.
- [54] Li M M, Liu X G, Dong F S, et al. Simultaneous determination of cyflumetofen and its main metabolites residues in samples of plant and animal origin using multi – walled carbon nanotubes in dispersive solid – phase extraction and ultrahigh performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry [J]. *J Chromatogr A*, 2013, 1300: 95 – 103.

- [55] Sun M, Tang R X, Wu Q H, et al. Graphene reinforced hollow fiber liquid phase microextraction for the enrichment of some phenylurea residues in milk sample [J]. *Food Anal Method*, 2013, 7(5): 1097 – 1102.
- [56] Sun M, Tang R X, Wu Q H, et al. Graphene reinforced hollow fiber liquid – phase microextraction for the determination of phthalates in water, juice and milk samples by HPLC [J]. *Anal Methods*, 2013, 5(20): 5694 – 5700.
- [57] Yang Y, Chen J, Shi Y P. Determination of diethylstilbestrol in milk using carbon nanotube – reinforced hollow fiber solid – phase microextraction combined with high – performance liquid chromatography [J]. *Talanta*, 2013, 97: 222 – 228.
- [58] 潘媛媛, 史亚利, 蔡亚岐. 鱼、贝类等水产品中全氟化合物分析方法的研究 [J]. *分析化学*, 2008, 36(12): 1619 – 1623.
- [59] 郭萌萌, 吴海燕, 李兆新, 等. 超快速液相色谱 – 串联质谱法检测水产品中 23 种全氟烷基化合物 [J]. *分析化学*, 2013, 41(9): 1322 – 1327.
- [60] 李晋成, 刘欢, 吴立冬, 等. 动物体内麻醉剂残留检测技术研究进展 [J]. *食品科学*, 2014, 35(5): 251 – 256.

## Progress of carbon based materials application during the sample pretreatment for drug residues detection in animals

LI Jincheng, LIU Huan, WU Lidong, WANG Qun, LV Haiyan, MA Bing, SONG Yi\*

(Quality and Standard Research Center, Chinese Academy of Fishery Sciences, Beijing 100141, China)

**Abstract:** Recently, lots of determination methods with high sensitivity have been developed to detect the drug residues in animals. However, the pretreatment techniques' research is still insufficient on drug residues. Carbon based materials are kinds of new materials, which have excellent stability and high surface area. Carbon based materials have been applied more and more widely in sample pretreatment for determining drug residues in animals. In this paper, the current progress was reviewed about the application of carbon based materials in sample pretreatment. The author focused pretreatments with special attention to solid phase extraction, dispersive solid phase extraction, and solid phase microextraction, compared the advantages and disadvantages of different pretreatment methods, and prospected the perspectives of the functionalization of carbon materials. [Chinese Fishery Quality and Standards, 2014, 4(4):33 – 40]

**Key words:** carbon based materials; drug residue; sample pretreatment techniques; animals

**Corresponding author:** SONG Yi, songyi@cafs.ac.cn