

## KESTANE BALINDAN SENTEZLENEN KARBON NOKTALARIN TETRASİKLİN ANALİZİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

### Investigation of Utilization of Carbon Dots from Chestnut Honey in Tetracycline Analysis

(Extended Abstract in English can be Found at the End of Article)

**SALIHA DİNÇ<sup>1,2\*</sup>**

<sup>1</sup>Selçuk Üniversitesi, Çumra Uygulamalı Bilimler Yüksekokulu, Organik Tarım İşletmeciliği Bölümü, Konya, Türkiye, \*salihadinc@gmail.com

<sup>2</sup>Selçuk Üniversitesi, İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (İLTEK), Konya, Türkiye

Geliş Tarihi: 18/09/2017

Kabul Tarihi: 30/09/2017

#### ÖZ

Dünya için bir tehdit olan antibiyotik direncinin önüne geçme yollarından birisi de gıdalarda bulunan antibiyotik kalıntılarını önlemektir. Ülkemizde antibiyotik kalıntıları et, süt, bal, yumurta gibi hayvansal gıdalarda bulunmaktadır. Antibiyotik kalıntılarının hızlı, basit ve ucuz yöntemlerle tespiti gıdalarda ki antibiyotik kalıntılarını izlemeyi kolaylaştıracaktır. Karbon noktalar 10 nm'den küçük nanopartiküller olup analitik çalışmalarda yararlanılmaktadır. Floresans özellikleri, suda çözünür olmaları ve toksik olmamaları karbon noktaların üstün özelliklerinden bazılarıdır. Bu çalışmada balda en çok rastlanan tetrasiklinin hızlı tayini için karbon noktalar kullanılmıştır. Karbon noktalar, kestane balından herhangi bir kimyasal kullanılmadan mikrodalga yöntemi ile sentezlenmiştir. UV ışık altında mavi floresans veren karbon noktaların emisyon şiddetindeki azalma (sönümlenme) esas alınarak tetrasiklin analizi yapılmıştır. Artan tetrasiklin konsantrasyonlarına karşı artan sönümlenme miktarları grafiğe geçirilerek kalibrasyon doğrusu elde edilmiştir. Korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) 0.99 olarak hesaplanmıştır Tetrasiklin analizi başarı ile yapılmış ancak geliştirilen yöntemin gıda numunelerindeki uygulamasının yapılması gerekmektedir.

Anathar Kelimeler: Karbon noktalar, Tetrasiklin, Kestane Balı, Antibiyotik kalıntısı, Nanoteknoloji.

#### ABSTRACT

One of the solutions to avoid antibiotic resistance threatening the world is to prevent antibiotic residues in foods. In our country, antibiotic residues are found in animal foods such as meat, milk, egg. Although the utilization of antibiotics is forbidden in beekeeping, antibiotic residues are found in honey too. Determination of residues by rapid, simple and inexpensive methods will facilitate monitoring of them in foods. Carbon dots are nanoparticles with dimensions less than 10 nm. Their fluorescence water soluble and non-toxicity attributes are some of the superior characteristics of carbon dots. In this study, carbon dots were used for rapid determination of tetracycline, which is mostly found in honey. Carbon dots were synthesized from chestnut honey using microwave method without using any additional chemical agents. The analysis of tetracycline was based on the decrease in emission strength (quenching) of carbon dots emitting blue fluorescence under UV light. Calibration curve was obtained plotting the increasing amounts of quenching as a function of increasing tetracycline concentrations. Correlation coefficient ( $R^2$ ) was calculated as 0.99. Tetracycline analysis was successfully achieved; however, the developed method should be applied to food samples in future.

Keywords: Carbon dots, Tetracycline, Chestnut honey, Antibiotic residue, Nanotechnology.

## ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

### GİRİŞ

Dünya nüfusunun artması ile gerek beslenme ihtiyacını karşılamak gerekse mikrobiyal hastalıkları tedavi etmek amacıyla hayvanların gelişiminde / tedavisinde antibiyotik kullanımı artmıştır (Yıbar ve Soyutemiz, 2013). Ancak antibiyotiklerin gereksiz ve fazlaca kullanımı, et, süt, bal ve yumurta gibi hayvansal ürünlerde antibiyotik kalıntısı oluşturmaktadır. Bu kalıntılar bakterilerin antibiyotiklere karşı direnç geliştirmesinin nedenlerinden birisidir. Dirençli bakteriler, tedavisi zor olan hatta tedavi edilemeyen hastalıklara sebep olmaktadır. Sonuç olarak antibiyotik direnci dünya için bir tehdit oluşturmaya devam etmektedir (Nisha, 2008)

Antibiyotik direncini önleme yönünde gıdalardaki antibiyotik kalıntılarının önlenmesi gereklidir. Uygun ekolojisi, zengin florası ve arı materyalindeki genetik varyasyonu nedeniyle ülkemiz açısından bal üretimi giderek önem kazanmaktadır. Ülkemizde farklı çeşitlerde ballar üretilmektedir (Çetin ve ark., 2011). Bu çeşitlilik Çin ve Arjantin gibi yıllık bal üretimi yüksek olan ülkelerde bile yoktur (Nisha, 2008). Ülkemizde bal sektörünün gelişmesi ve ihracatın artması açısından kaliteli bal üretimi son derece önemlidir. Balların kalitesinde olumsuzluk yaratan durumlardan birisi de; Amerikan yavru çürüğü veya Avrupa yavru çürüğü hastalıklarının tedavisi için kullanılan antibiyotiklerdir. Avrupa Birliği bal üretiminde antibiyotik kullanımına izin vermemektedir. Ancak ülkemizde yapılan bal ile ilgili yapılan taramalarda yasal olmamasına rağmen antibiyotik kullanımının olduğu tespit edilmiştir (Özkan ve ark., 2015; Seğmenoğlu ve Baydan, 2012). Gerek yasal mevzuat gerekse antibiyotik direnci açısından ballardaki antibiyotik kalıntılarının izlenmesi gereklidir. Gıda güvenliği açısından antibiyotiklerin hızlı, güvenilir, basit yöntemlerle tespiti antibiyotik kalıntılarının izlenmesini ve dolayısıyla kullanımının engellenmesini sağlayacaktır (Kara ve ark., 2012; Karaçavaşlar, 2017).

Ülkemizde yapılan çalışmalarda ballarda en çok sülfü ve tetrasiklin grubu antibiyotiklere rastlanmaktadır (Sunay, 2006). Tetrasiklin analizinde kromatografik yöntemler (HPLC, LC-MS), kapiler elektroforez ve ELISA gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır (Dinç, 2016). Bu yöntemler, maliyeti yüksek olup, ayrıca uzmanlık gerektirmektedir. Bu çerçevede tetrasiklin

analizinde de hızlı, güvenilir, basit ve ekonomik yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır.

Kuantum noktalar eşsiz optik, kimyasal, elektriksel gibi özellikleri nedeniyle tıptan, gıdaya, çevreden bilgisayara kadar farklı alanlarda kullanılabilirler (Durmuşoğlu, 2017; Algar ve ark., 2010). Kuantum noktalar boyutlarına bağlı olarak farklı renklerde ışımaya (floresans) yaparlar. Küçük boyutta olanlar mavi floresans verirken, boyutları arttıkça floresans rengi kırmızıya doğru kayar (Pisanic ve ark., 2014). Kuantum noktaların floresans özellikleri biyosensör olarak kullanılmalarını sağlamıştır. Kuantum noktalara örnek olarak kurşun sülfür (PbS), kurşun selenyum (PbSe), kadmiyum selenyum (CdSe), kadmiyum tellürit (CdTe) verilebilir (Drbohlavova ve ark., 2009).

Boyutları 10 nm'den daha az olan karbon noktalar karbon atomlarından oluşan kuantum noktalardır. Karbon noktaların diğer kuantum noktalara göre farklı üstün özellikleri bulunmaktadır. Kadmiyum, kurşun gibi ağır metalleri içeren kuantum noktaların hem çevreye hem de insana toksik etkileri varken, karbon noktalar bu ağır metalleri içermedikleri için toksik değildir (Dinç, 2016; Dinç ve ark., 2017). Ayrıca suda çözünür olmaları, çevreye zarar vermeyen yöntemlerle üretilmeleri, fotostabil olmaları nedenleriyle karbon noktaların uygulama alanları ve bunlara olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır (Shen ve Liu, 2016).

Karbon noktalar gıda, mutfak atıkları, idrar, kömür gibi herhangi bir karbon kaynağından farklı yöntemlerle üretilirler (Himaja ve ark., 2014; Hu ve ark., 2014; Essner ve ark., 2016). Bu yöntemlerden bazıları şunlardır: yakma/ ısı uygulama (aşağıdan yukarıya, bottom up) veya elektrokimyasal yöntem (yukarıdan aşağıya, top down) (Baker ve Baker, 2010). İlaveten karbon noktalar şeker pancarı melası (Dinç, 2016), ekmek ve karamel (Sk ve ark., 2012) gibi ısı işlem gören gıdalarda da doğal olarak bulunmaktadır. Balda bile karbon noktalar ekstrakte edilmiştir (Mandani ve ark., 2017). Karbon noktaların, biyosensör olarak metallere riboflavine, tiyaminde glukoza kadar bir çok maddenin analizinde kullanılabileceği birçok araştırmacı tarafından gösterilmiştir (She et al., 2016; Shi et al., 2011, Tan et al., 2015, Dinç, 2016).

Bu çalışmada kestane balından mikrodalga yöntemi kullanılarak karbon noktalar sentezlenmiştir. Basit, çevre ile uyumlu olan bu sentez yöntemiyle elde edilen karbon noktaların tetrasiklin analizinde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

## ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

### GEREÇ VE YÖNTEM

Kestane balı Artvin ilinden lokal arıcılardan temin edilmiştir. Tetrasiklin, amikasin sülfat Sigma Aldrich'den, sefepim, sefotaksim, trimetoprim Molecule'den penisilin G Applied Chemicals'dan alınmıştır.

Karbon noktaları sentezlemek için kestane balı, ultra saf su ile homojen karışım oluncaya kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Ev tipi mikrodalga kullanılarak karışım 450 Watt'da 25 dakika ısıtılmıştır. Yakma ile çözeltinin rengi koyu kahverengiye dönüşmüştür. Yanan karışıma su ilave edilerek manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve 0.25 µm lik filtrelerden süzölmüştür. Karbon noktaların sulu çözeltisi buzdolabında muhafaza edilmiştir.

Karbon noktaların karakterizasyonu için UV–Görünür bölge absorpsiyon spektrofotometresi (BiochromLibra S22), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) spektrometresi (Bruker, Vertex 70), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM IntegraSolaris) ve Floresans spektrofotometresi (F-7000, HITACHI, Japan) kullanılmıştır.

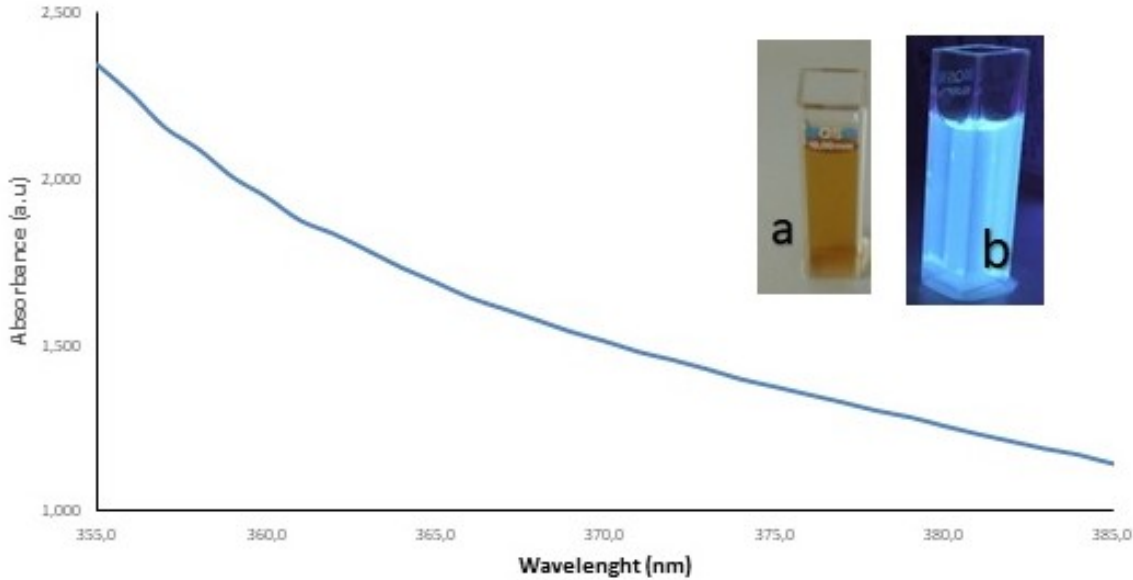
Bütün antibiyotik çözeltileri suda hazırlanmıştır. Floresans kuvvetine öncelikle karbon noktaların sulu

çözeltisi eklenmiş ve emisyon ölçümü yapılmıştır ( $F_{\text{Karbon noktalar}}$ ). Daha sonra kuvete antibiyotik çözeltisi eklenerek karıştırılmış ve emisyon ölçümü yapılmıştır ( $F_{\text{Antibiyotik}}$ ). Konsantrasyonu dereceli olarak artan antibiyotik miktarı ile emisyon şiddetinde herhangi bir değişim olup olmadığı test edilmiştir. Emisyon şiddetindeki değişimler ( $F$ ) aşağıdaki formüle göre hesaplanmış (Feng ve ark., 2015) ve kalibrasyon grafiği konsantrasyona karşı  $F$  değerleri dikkate alınarak çizilmiştir.

$$F = F_{\text{Karbon noktalar}} - F_{\text{Antibiyotik}}$$

### BULGULAR

Herhangi bir kimyasal madde kullanımına gerek kalmadan kestane balından mikrodalga fırınında yakma işlemi ile karbon noktalar sentezlenmiştir. Sentezlenen karbon noktalar güneş ışığında sarı renkli bir çözelti iken UV ışık altında mavi floresans vermiştir (Şekil 1a, 1b). Karbon noktaların UV bölgedeki absorbands spektrumu Şekil 1'de verilmiştir. En yüksek absorbands kestane balından sentezlenen karbon noktalarda 355 nm'de gözlemlenmiştir.



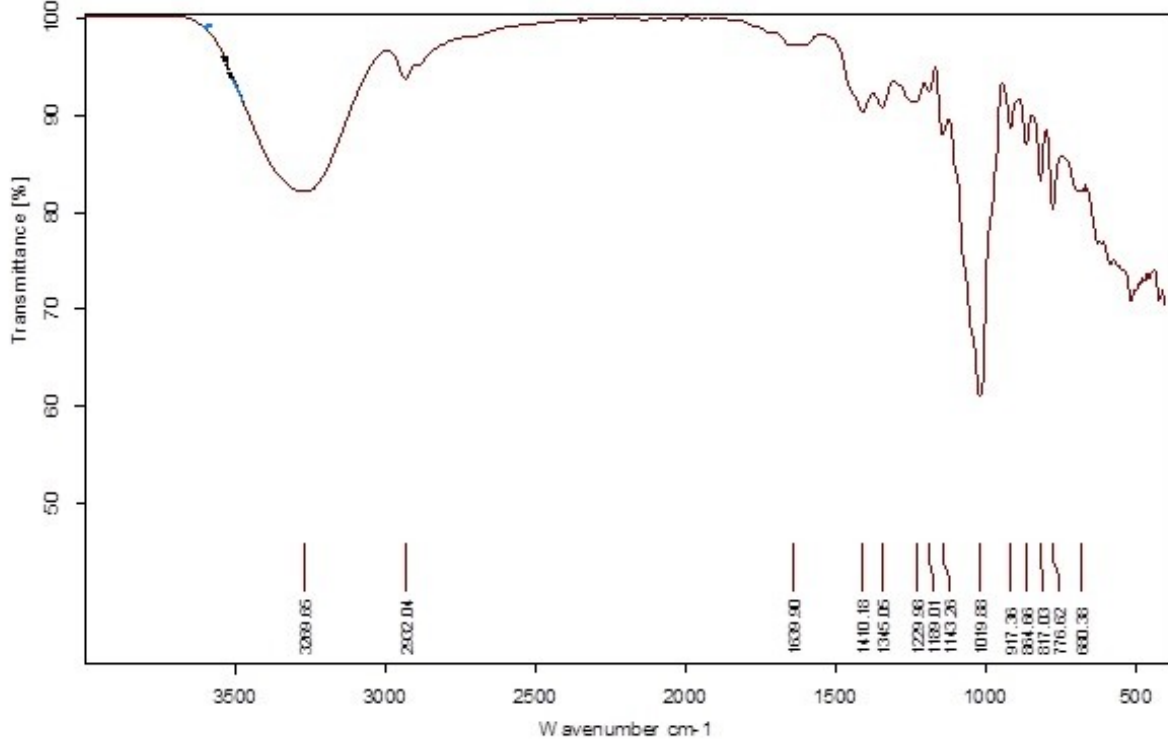
Şekil 1. Karbon noktaların UV ışık bölgesinde absorbandsı.

a: Karbon noktaların güneş ışığında görünüşleri b: Karbon noktaların 365 nm UV ışığında görünüşleri

## ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

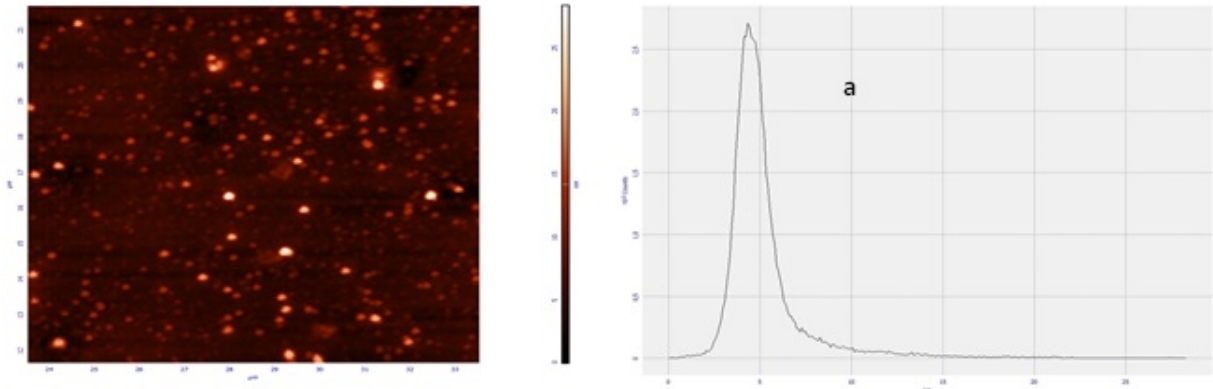
Karbon noktaların fonksiyonel grupları FTIR spektrumu ile tanımlanmış ve Şekil 2'de verilmiştir. FTIR spektrumuna göre karbon noktalar 3270, 1641, 1496, 1453, 1364, 1312, 1253, 1192, 1149

$\text{cm}^{-1}$  pik vermişlerdir. Bu pikler karbon noktalarda C=C, C=O, O-H, C-H, C-N, -COOH gruplarının varlığını göstermektedir.



Şekil 2. Karbon noktaların FTIR spektrumu

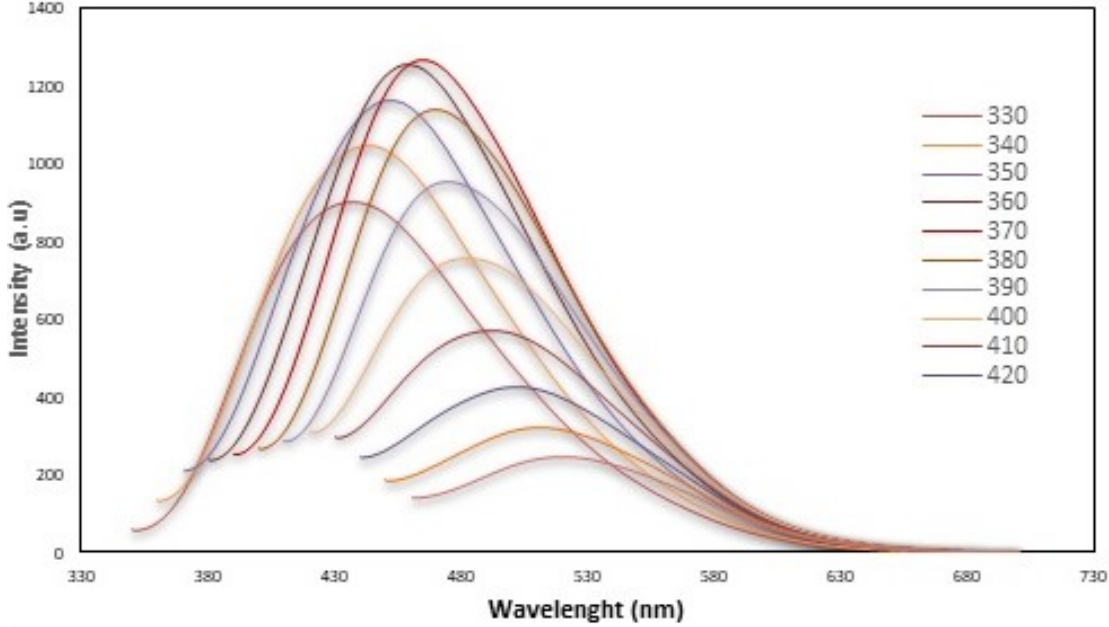
Karbon noktaların görüntüleri AFM ile alınmıştır (Şekil 3). Şekil 3'te görüldüğü gibi karbon noktalar yuvarlak şekildedir ve ortalama çapları 5 nm olarak tespit edilmiştir (Şekil 3a).



Şekil 3. Karbon noktaların AFM görüntüsü, a: Karbon noktaların boyut dağılım grafiği

## ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

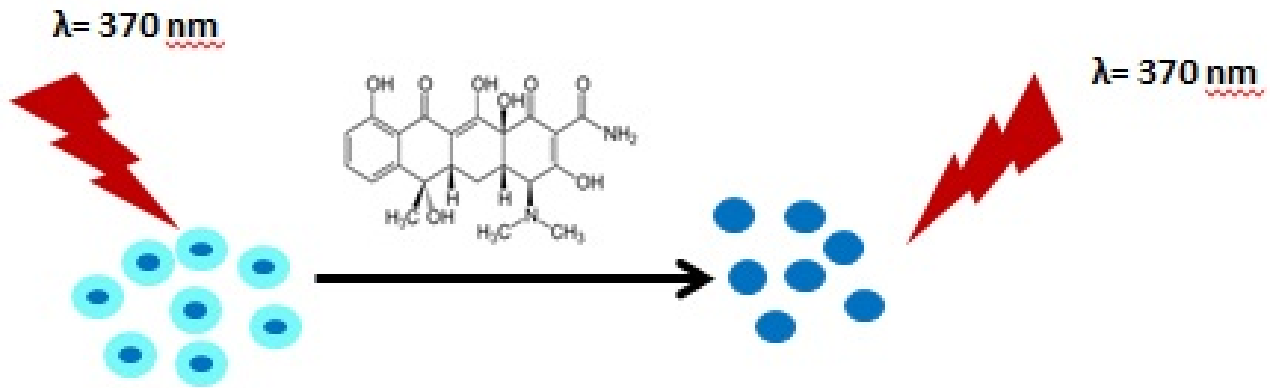
Karbon noktaların emisyon spektrumları floresans spektrofotometre ile farklı eksitasyon dalga boylarında ölçülmüştür (Şekil 4).370 nm de eksitasyon yapıldığında 480 nm'deen yüksek emisyon elde edilmiştir. Antibiyotik testlerinde en yüksek emisyon elde edilen eksitasyon dalga boyu (370 nm) kullanılmıştır.



Şekil 4. Karbon noktaların farklı eksitasyon dalga boylarında elde edilmiş emisyon grafikleri

Antibiyotik testleri karbon noktaları içeren küvete antibiyotiklerin ilavesi sonucu emisyon şiddetlerindeki değişim ölçülerek yapılmıştır. Antibiyotik olarak tetrasiklin, penisilin G, amikasin, sefepim, sefotaksim, trimetoprim denenmiştir. Karbon noktalar sadece tetrasiklin ile etkileşime

girmiş ve tetrasiklin karbon noktaların emisyonunu azaltmıştır (sönümlleme) (Şekil 5). Diğer antibiyotikler karbon noktaların emisyonunda herhangi bir değişiklik oluşturmamışlardır. Buradan karbon noktaların tetrasiklin için seçici olduğu sonucu çıkarılabilir.

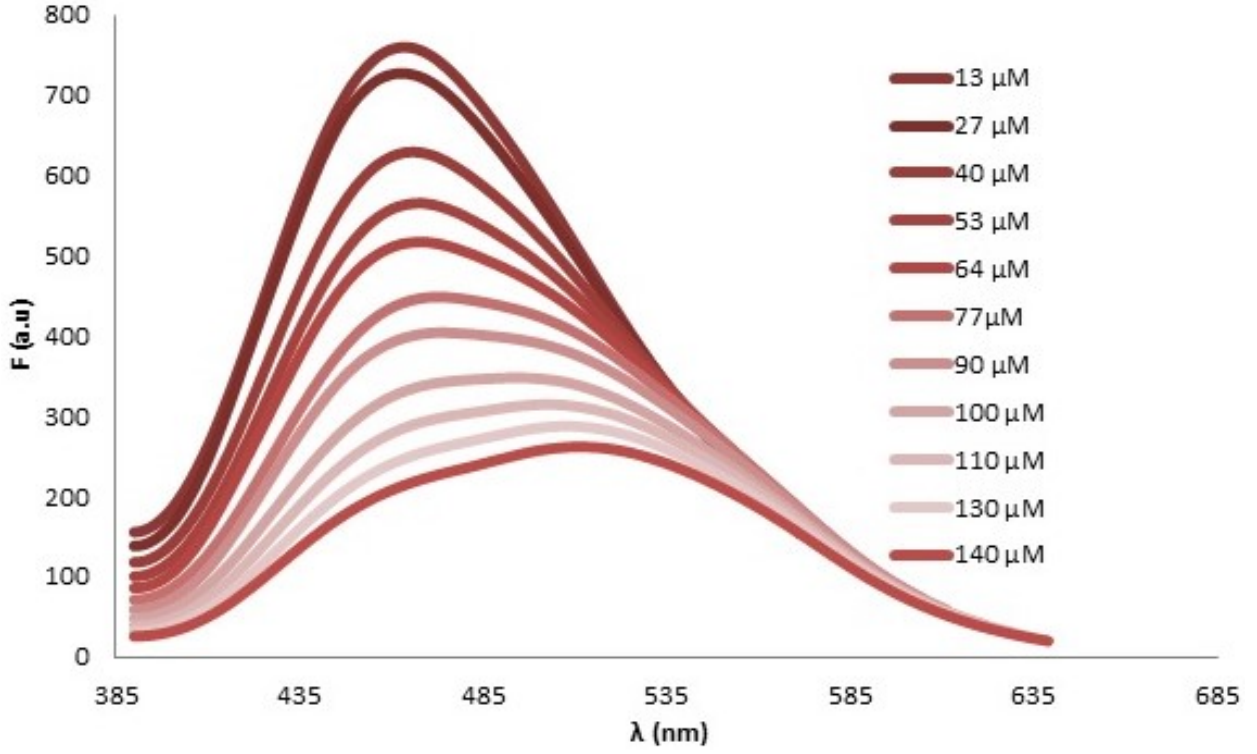


Şekil 5. Karbon noktaların tetrasiklin ilavesinden sonra emisyonundaki azalma

## ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

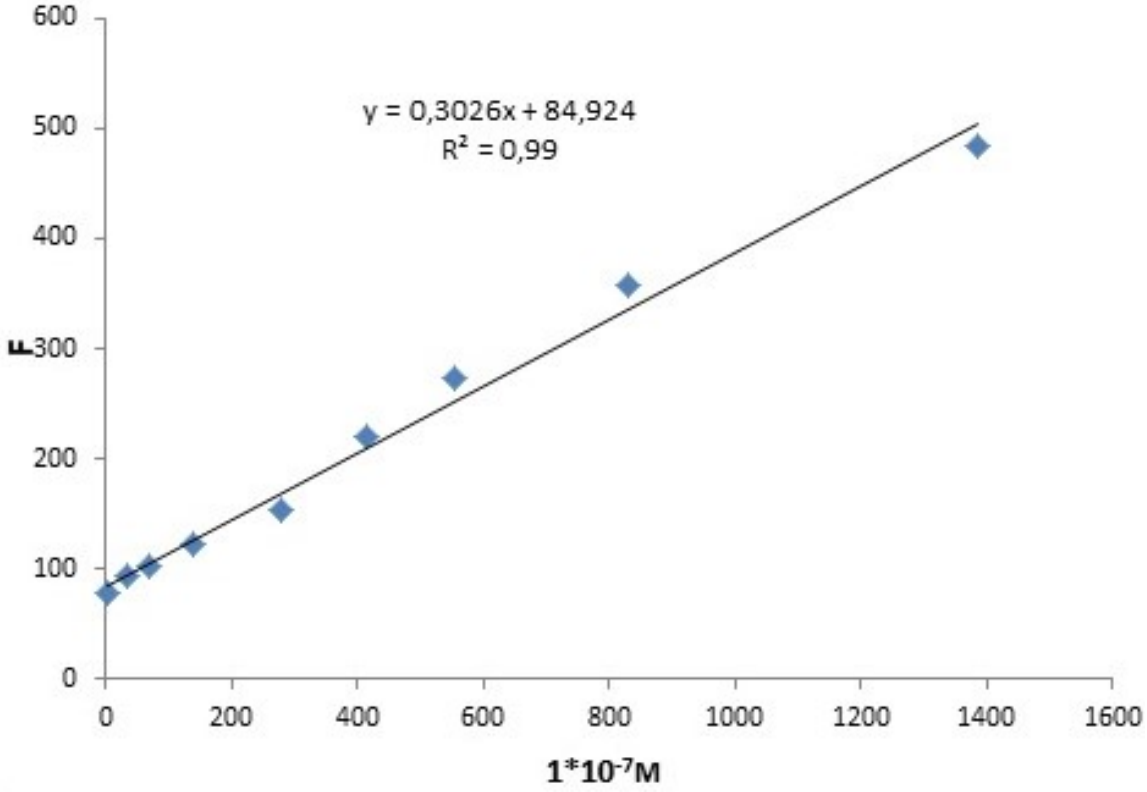
Tetrasiklinin artan miktarı ile sönümlenme miktarı da artmıştır (Şekil 6). 3 mM tetrasiklin ilavesi sönümlenmeyi %23 azaltırken, 8 mM tetrasiklin ilavesi sönümlenmeyi %72 azaltmıştır. Eklenen tetrasiklin konsantrasyonuna karşılık sönümlenme

miktarı dikkate alınarak çizilen kalibrasyon grafiği Şekil 7'de verilmiştir. Şekil 7'de görüldüğü gibi elde edilen kalibrasyona ait korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) değeri 0.99 bulunmuştur.



Şekil 6. Karbon noktaların farklı konsantrasyonlarda tetrasiklin ilavesinden sonra sönümlenmesi

## ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE



Şekil 7. Tetrasikline ait kalibrasyon grafiği. F: Tetrasiklin ilavesi ile karbon noktaların sönümlenme miktarı

### TARTIŞMA

Kestane balı Karadeniz bölgesinde yaygın olarak bulunan kestane ormanlarından çok miktarda üretilmektedir (Sarıkaya ve ark., 2009). Kestane balından 365 nm UV ışık altında mavi renkli floresans veren karbon noktalar sentezlenmiştir (Şekil 1b). Kestane balından sentezlenen karbon noktaların mavi floresans vermesi boyutlarının küçük olduğunu göstermektedir. Karbon noktalar farklı karbon kaynaklarından sentezlenebileceği birçok araştırmacı tarafından gösterilmiştir. Örneğin gül yaprağı çilek, portakal suyu gibi (Feng ve ark., 2015; Lim ve ark., 2014). Wu ve ark. 2013 yılında yaptıkları çalışmada baldan karbon noktalarını mikrodalga yöntemini kullanarak sentezlemişlerdir. Bu çalışmada bal organik çözücü ile karıştırılmış ve elde edilen karbon noktalar öncül lenf düşümlerinin görüntülenmesinde kullanılmıştır. Balın karbon kaynağı olarak kullanıldığı başka bir çalışma da Yang ve ark. (2014) tarafından yapılmış ve

sentezlenen karbon noktalar Fe+3 iyonunun tayininde ve hücre görüntülemesinde kullanılmıştır.

Karbon noktalar en yüksek absorpsiyası 355 nm de göstermişlerdir (Şekil 1). 355 nm absorpsiyası piki karbon noktalarında bulunan O-H, C=N ve C=O gruplarından kaynaklı  $n-\pi^*$  ve  $\pi-\pi^*$  geçişlerini göstermektedir (Wu ve ark., 2013). FTIR spektrumundan (Şekil 2) karbon noktalarda C=C, C=O, O-H, C-H, C-N ve -COOH fonksiyonel grupların olduğu tespit edilmiştir. Bu gruplar karbon noktalara hidrofilik özellik vererek karbon noktaların sudaki çözünürlüklerini sağlamaktadır (Himaja ve ark.,2014). Karbon noktaların sudaki çözünürlüğü suda çözünen maddelerin analizi açısından önemlidir. Kuantum noktalar suda çözünür değildir. Kuantum noktalara suda çözünme özelliği kazandırmak için bu noktaların yüzeyi suda çözünen maddelerle kaplanmaktadır (Yu ve ark., 2006). Suda çözünme, karbon noktaları kuantum noktalardan üstün kılmakta ve uygulama alanlarını artırmaktadır.



## ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

Kestane balından sentezlenen karbon noktalar gıdalardan sentezlenen / ekstrakte edilenler gibi yuvarlak şekillidir (Şekil 3) (Dinç, 2016; Dinç ve ark., 2017).

Çalışmada kullanılan antibiyotiklerden sadece tetrasiklin karbon noktaların emisyonunda sönümlemeye neden olmuştur. Artan tetrasiklin konsantrasyonu sönümleme miktarı artmıştır (Şekil 6). Elde edilen kalibrasyon doğrusundan hesaplanan  $R^2$  değeri 0.99 olarak bulunmuştur (Şekil 7). Kestane balından sentezlenen karbon noktalar tetrasiklin analizinde başarı ile kullanılmıştır. Yapılan bir çalışmada gül yaprağını  $P_2O_5$  ile karıştırarak mikrodalgada yakma ile karbon noktalar elde edilmiş ve tetrasiklin analizini yapılabileceği gösterilmiştir. Bu çalışmada tetrasiklin analizi ayrıca insan idrarında test edilmiş ve geri kazanım değerleri % 97-101 arasında bulunmuştur (Feng ve ark., 2015). Dinç (2015) yaptığı çalışmada ise karbon noktalar şeker pancarı melasından ekstrakte edilmiş ve tetrasiklin ve riboflavin tayininde kullanılabileceği gösterilmiştir.

Ülkemizde bal, süt, tavuk, et gibi hayvansal ürünlerde kullanılan tetrasiklinin hızlı, basit ve ucuz yöntemlerle tayini antibiyotik kalıntısını izlemek açısından önemlidir. Bu çalışmada tetrasiklin analizinin kestane balından sentezlenen karbon noktalarla tayin edilebileceği gösterilmiştir. Ancak tetrasiklin analizi için hızlı bir yöntem geliştirmek için analizin bal, süt, et, yumurta gibi gıda numunelerde yapılması gerekmektedir.

### SONUÇ

Ülkemizde gıdalarda bulunan antibiyotik kalıntılarını önlemek amacıyla antibiyotik testlerinin hızlı, basit ve ucuz olması önemlidir. Bu çalışmada kestane balından üretilen karbon noktalarla önemli bir antibiyotik olan tetrasiklin analizinin yapılabileceği gösterilmiştir. Ülkemiz açısından yeni bir konu olan karbon noktaların sentezi çevre ile uyumlu, ucuz bir yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Tetrasiklin analizlerinin gerçek numunelerde test edilmesi ve validasyonlarının yapılarak hızlı bir yöntem olarak uygulamaya konulması için ileri çalışmaların yapılması gereklidir.

### KAYNAKLAR

Algar, W. R., Tavares, A.J., Krull, U.J. (2010) Beyond labels: A review of the application

of quantum dots as integrated components of assays, bioprobes, and biosensors utilizing optical transduction. *Analytica Chimica Acta*. 673:1-25

Baker, S.N., Baker, G.A. (2010). Luminescent carbon nanodots: Emergent nanolights. *Angew. Chem. Int.* 49: 6726–6744

Çetin, K., Alkın, E., Uçurum, H.Ö. (2011). Piyasada satılan çiçek ballarının kalite kriterlerinin belirlenmesi. *Journal of Food and Feed Science – Technology*. 11:49-56

Dinç, S. (2016). A simple and green extraction of carbon dots from sugar beet molasses: Biosensor applications. *Sugar Industry* 141: No. 9: 560–564

Dinç, S., Kara, M., Kars, M.D., Aykül, F., Çiçekci, H., Akkuş, M. (2017). Biocompatible yoğurt carbon dots: evaluation of utilization for medical applications. *Applied Physics A*. 123:572. doi:10.1007/s00339-017-1184-y

Drbohlavova, J., Adam, V., Kizek, R. and Hubalek, J. (2009). Quantum Dots — Characterization, Preparation and Usage in Biological Systems. *Int. J. Mol. Sci.* 10: 656-673; doi:10.3390/ijms10020656

Durmuşoğlu, E.G. (2017). Kuantum Nokta. [https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi160/d160\\_3134.pdf](https://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi160/d160_3134.pdf)

Essner, J.B., Laber, H.C., Ravula, S., Polo-Parada, L. and Baker, G.A. (2016). Pee-dots: biocompatible fluorescent carbon dots derived from the upcycling of urine. *Green Chem.* 18:243-250

Feng, Y., Zhong, D., Miao, H., Yang, X. (2015). Carbon dots derived from rose flowers for tetracycline sensing. *Talanta*. 140: 128–133

Himaja, A.L., Karthik, P.S., Sreedhar, B., Singh, S.P. (2014). Synthesis of Carbon Dots from Kitchen Waste: Conversion of Waste to Value Added Product. *Journal of Fluorescence*. 24(6):1767-1773

Hu, C., Yu, C., Li, M., Wang, X., Yang, J., Zhao, Z., Eychmüller, A., Sun, Y.-P. and Qiu, J. (2014). Chemically Tailoring Coal to Fluorescent Carbon Dots with Tuned Size and Their Capacity for Cu(II) Detection. *Small*, 10: 4926–4933. doi:10.1002/smll.201401328



## ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

- Kara, M., Uzun, L., Kolaylı, S., Denizli, A. (2012) Combining molecular imprinted nanoparticles with surface plasmon resonance nanosensor for chloramphenicol detection in honey. *J. Appl. Polym. Sci.* doi: 10.1002/APP.38936 1
- Karaçığlar, N.N. (2017) Antibiyotik tayinine yönelik biyosensör geliştirilmesi. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınlanmış Doktora Tezi, Ankara
- Lim, S.Y., Shen, W. and Gao, Z. (2014). Carbon quantum dots and their applications. *Chem. Soc. Rev.* doi: 10.1039/c4cs00269e
- Mandani, S., Dey, D., Sharma, B., Sarma, T.K. (2017). Natural occurrence of fluorescent carbon dots in honey. *Carbon.* doi: 10.1016/j.carbon.2017.04.075
- Nisha, A.R. (2008). Antibiotic Residues - A Global Health Hazard. *Veterinary World.* 1(12): 375-377
- Özkan, O., Eşsiz, D., Yazıcı, K., Erdağ D. (2015). Ardahan İlinde Üretilen Ballarda Antibiyotik Kalıntı Düzeylerinin Araştırılması. *Atatürk Üniversitesi Vet. Bil. Derg.* 10(2): 88-92
- Pisanic, T.R., Zhang, Y. And Wang, T.H. (2014). Quantum dots in diagnostics and detection: principles and paradigms. *Analyst.* 139: 2968-2981
- Sarıkaya, A.O., Ulusoy, E., Öztürk, N., Tunçel, M. ve Kolaylı, S. (2009) Antioxidant activity and phenolic acid constituents of chestnut (*Castania sativa* mill.) honey and propolis. *J. Food Biochem.* 33: 470-481.
- Seğmenoğlu, M.S. ve Baydan E. (2012). Ballarda Rastlanabilen İlaç Kalıntıları ve Bulaşanlar. *AVKAE Derg.* 2: 24-28
- She, P., Chu, Y., Liu, C., Guo, X., Zhao, K., Li, J., Du, H., Zhang, X., Wang, H., Deng, A. (2016). A competitive immunoassay for ultrasensitive detection of Hg<sup>2+</sup> in water, human serum and urine samples using immunochromatographic test based on surface-enhanced Raman scattering. *Analytica Chimica Acta.* 906: 139-147
- Shen, L-M., Jing, L. (2016). New development in carbon quantum dots technical applications. *Talanta.* 156-157:245-256
- Shi, W., Wang, Q., Long, Y., Cheng, Z., Chen, S., Zheng, H., Huang, Y. (2011). Carbon nanodots as peroxidase mimetics and their applications to glucose detection. *Chem. Commun.* 47: 6695-6697
- Sk, M.P., Jaiswal, A., Paul, A., Ghosh, S.S., Chattopadhyay, A. (2012). Presence of amorphous carbon nanoparticles in food caramels. *Scientific Reports.* 383 (2): 1-5.
- Sunay, A.E. (2006). Balda antibiyotik kalıntısı sorunu. *Uludağ Bee Journal.* November. 143-148
- Tan, H., Li, Q., Zhou, Z., Ma, C., Song, Y., Xu, F., Wang L. (2015). A sensitive fluorescent assay for thiamine based on metal-organic frameworks with intrinsic peroxidase-like activity. *Analytica Chimica Acta.* 856: 90-95.
- Wu, L., Cai, X., Nelson, K., Xing, W., Xia, J., Zhang, R., Stacy, A.J., Luderer, M., Lanza, G.M., Wang, L.V., Shen, B., Pan, D. (2013). A green synthesis of carbon nanoparticles from honey and their use in real-time photoacoustic imaging. *Nano Research.* 6(5): 312-325. doi:10.1007/s12274-013-0308-8.
- Yang, X., Zhuo, Y., Zhu, S., Luo, Y., Feng, Y., Dou, Y. (2014). Novel and green synthesis of high-fluorescent carbon dots originated from honey for sensing and imaging. *Biosensors and Bioelectronics.* 60: 292-298.
- Yıbar, A., Soyutemiz, E. (2013). Gıda değeri olan hayvanlarda antibiyotik kullanımı ve muhtemel kalıntı riski. *Atatürk Üniversitesi Vet. Bil. Derg.* 8(1): 97-104.
- Yu, W.W., Chang, E., Drezek, R., Colvin, V.L. (2006). Water-soluble quantum dots for biomedical applications. *Biochemical and Biophysical Research Communications.* 348: 781-786.

### EXTENDED ABSTRACT

One of the solutions to avoid antibiotic resistance threatening the world is to prevent antibiotic residues in foods. In our country, antibiotic residues are found in animal foods such as meat, milk, egg. Although the utilization of antibiotics is forbidden in

## ARAŞTIRMA MAKALESİ / RESEARCH ARTICLE

beekeeping, antibiotic residues are found in honey too. Determination of residues by rapid, simple and inexpensive methods will facilitate monitoring of them in foods. Carbon dots are nanoparticles with dimensions less than 10 nm. Their fluorescence water soluble and non-toxicity attributes are some of the superior characteristics of carbon dots. In this study, carbon dots were used for rapid determination of tetracycline, which is mostly found in honey. Carbon dots were synthesized from chestnut honey using microwave method without using any additional chemical agents. Chestnut honey diluted with water. Then the carbon dots were formed via heating of solution with microwave oven at 450 Watt for 25 minutes. Carbon dots gave blue fluorescence under UV light. The characterization of carbon dots was performed using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and atomic force microscopy (AFM). According to FTIR spectrum carbon dots exhibited absorption peaks due to the presence of O-H and C-H, C=C, C=O, C-N, -COOH. These functional groups are hydrophilic, so carbon dot are water soluble. Carbon dots were spherical and the average particle size of carbon dots was calculated as 5 nm by AFM. Optic properties were determined

by UV-Vis and fluorescence spectroscopy. Emission spectra were taken with different excitation wavelengths. The strong fluorescence emission band at 480 nm was recorded at excitation wavelength of 370 nm. Excitation wavelength of 370 nm was used during the antibiotic tests. Carbon dots were mixed with following antibiotics: tetracycline, penicillin G, amikacin sulfate, cefepime, cefotaxime, trimethoprim and the change in the fluorescence intensity of carbon dots were evaluated. Tetracycline decreased the intensity of carbon dots while other antibiotics did not cause any change in intensity of carbon dots. The tetracycline addition of 3 mM decreased the fluorescence intensity of carbon dots as 23% and the addition of 8 mM decreased it as 72%. The analysis of tetracycline was based on the decrease in emission strength (quenching) of carbon dots. Calibration curve was obtained plotting the increasing amounts of quenching as a function of increasing tetracycline concentrations. Linear calibration curve was plotted and correlation coefficient ( $R^2$ ) was calculated as 0.99. Tetracycline analysis was successfully achieved; however, the developed method should be applied to food samples in future.