ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SAFİR MAĞARASININ TUZLARININ BİLEŞİMİ VE İNSAN SAĞLIĞI AÇISINDAN ÖNEMİ

İkbal Ayça SEVİNÇ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ÇANKIRI
2021

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

İkbal Ayça SEVİNÇ tarafından hazırlanan **"SAFİR MAĞARASININ TUZLARININ BİLEŞİMİ VE İNSAN SAĞLIĞI AÇISINDAN ÖNEMİ"** adlı tez çalışması 12.03.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans/Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman **:** Doç. Dr. Hüdayi ERCOŞKUN

Jüri Üyeleri:

Başkan **:** Doç. Dr. Hüdayi ERCOŞKUN

Üye **:** Doç. Dr. Atilla ŞİMŞEK

Üye **:** Dr. Öğr. Üyesi Seda ÖZGEN

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Dr. Öğr. Üyesi İlkay ÇORAK ÖCAL
Enstitü Müdürü

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine göre hazırlamış olduğum **"SAFİR MAĞARASININ TUZLARININ BİLEŞİMİ VE İNSAN SAĞLIĞI AÇISINDAN ÖNEMİ"** konulu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, tezin Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nden başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve bu çalışmanın Çankırı Karatekin Üniversitesi tarafından kullanılan "Bilimsel İntihal Tespit Programı" yla tarandığını, "intihal içermediğini" beyan ederim. Çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması halinde ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm. Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim. (12/03/2021).

İkbal Ayça SEVİNÇ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SAFİR MAĞARASININ TUZLARININ BİLEŞİMİ VE İNSAN SAĞLIĞI AÇISINDAN ÖNEMİ

İkbal Ayça SEVİNÇ

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hüdayi ERÇOŞKUN

Bu çalışma Çankırı ilinin Germece mevkiinden elde edilen kaya tuzu numunelerinin karakteristik özelliklerinin belirlenmesi ve insan vücudu için bir mineral kaynağı olmadığını ortaya koymak üzere yapılmıştır. Bu bağlamda ICP-MS analizleri ile kaya tuzu numunelerinin eser element ve ağır metal içerikleri belirlenmiştir. Analiz sonuçlarında Ni, Li, Co, Sb, Al, Fe, Sn gibi elementlerin ve As, Hg, Pb, Cd gibi toksik ağır metallerin bulunmadığı tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra kaya tuzu elementlerinde Mg, Ca, Zn, Mn, Cu, Ti, V, Ba elementleri ise tespit edilmiştir. Eser elementlerden olan çinko (Zn) mineralinin tuz numunelerindeki miktarı, 152,7±299,4 µg kg^{-1} derişim aralığında belirlenmekte iken magnezyum (Mg) mineralinin tuz numunelerindeki miktarları 38,4±78,1 mg kg^{-1} derişim aralığında elde edilmiştir. Manganez (Mn) mineralinin tuz numunelerindeki miktarları 8,8±32,5 µg kg^{-1} derişim aralığında belirlenmiştir. Kalsiyum (Ca) minerali, kaya tuzu numunelerinin tamamında yüksek miktarlarda belirlenmiştir. Numunelerin kalsiyum miktarları, 706,4±812,5 mg kg^{-1} konsantrasyon aralığında çıkmıştır. Bakır (Cu) elementinin tuz numunelerindeki miktarı 4,2±5,1 µg kg^{-1} aralığında elde edilmiştir. Titanyum (Ti) elementi kaya tuzu numunelerinden yalnızca S7 numunesinde 1,5±1,6 µg kg^{-1} derişim aralığında tespit edilirken yine vanadyum (V) sadece S7 numunesinde 0,3±0,5 µg kg^{-1} derişim aralığında tespit edilmiştir. Kaya tuzu numunelerinin tamamında toksik olmasına rağmen konsantrasyonda yüksek sonuçlar veren Baryum (Ba) elementi olmaktadır. Baryum elementinin derişim aralığı 700,6±1445,9 µg kg^{-1} olarak belirlenmiştir. Tespit edilen elementlerin dışında kalan elementlerin mineral miktarları anlamlı sonuçlar vermemiştir. Tespit edilen FT-IR spektrum aralıkları; 500 cm^{-1}, 1500 cm^{-1}, 2000 cm^{-1}. 500 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen dalga sayılarının yoğunlaştığı bölgelerin karşılık geldiği aromatik gruplar incelediğinde tuz numunelerinin mikroplastik içermediği ve safsızlık derecelerinin düşük olduğu anlaşılmaktadır. Kaya tuzu numunelerinin safsızlıkların dağılımını incelemek üzere mikro fotoğrafları çekilmiştir. Elde edilen sonuçlar göre; kaya tuzlarının mineral bakımından yetersiz olduğunu fakat ağır metalleri içermemesinden dolayı güvenle tüketilebilecek bir gıda maddesi olduğunu göstermektedir.

2021, 67 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Çankırı, Kaya Tuzu, ICP-MS Analizi, FT-IR Analizi

ABSTRACT

MSc. Thesis

COMPOSITION OF THE SALTS OF THE SAFIR CAVE AND IMPORTANCE FOR HUMAN HEALTH

İkbal Ayça SEVİNÇ

Çankırı Karatekin University
Institute of Science
Department of – Food Engineering

Supervisors: Doç. Dr. Hüdayi ERÇOŞKUN

This study was carried out to determine the characteristics of rock salt samples obtained from Germece locality of Çankırı province and to reveal that it is not a mineral resource for the human body. In this context, trace element and heavy metal contents of rock salt samples were determined by ICP-MS analysis. In the analysis results, it was determined that elements which are Ni, Li, Co, Sb, Al, Fe, Sn and toxic heavy metals which are As, Hg, Pb, Cd were not found. In addition, Mg, Ca, Zn, Mn, Cu, Ti, V, Ba elements were detected in rock salt elements. While the amount of zinc (Zn) mineral, which is one of the trace elements, in salt samples was determined in the concentration range of 152,7±299,4 µg kg^{-1}, the amount of magnesium (Mg) mineral in salt samples was obtained in the concentration range of 38,4±78,1 mg. kg^{-1} The amounts of manganese (Mn) mineral in salt samples were determined in the concentration range of 8,8±32,5 µg kg^{-1}. Calcium (Ca) mineral has been determined in high amounts in all rock salt samples. The calcium amounts of the samples were in the concentration range of 706,4±812,5 mg kg^{-1}. The amount of copper (Cu) element in salt samples was obtained in the range of 4,2±5,1 µg kg^{-1}. Titanium (Ti) element was detected in the concentration range of 1.5 ± 1.6 µg kg^{-1}only in the S7 sample among the rock salt samples, while vanadium (V) was detected in the concentration range of 0,3 ± 0,5 µg kg^{-1}only in the S7 sample. It has been detected in the concentration range of. Although it is toxic in all of the rock salt samples, it is the Barium (Ba) element that gives high results in concentration. The concentration range of the barium element has been determined as 700,6±1445,9 µg kg^{-1}. No significant results were obtained for elements other than the detected elements. Detected FT-IR spectral ranges; 500 cm^{-1}, 1500 cm^{-1}, 2000 cm^{-1}. It was determined as 500 cm^{-1}. In addition, when the aromatic groups corresponding to the regions where the obtained wave numbers are concentrated, it is understood that the salt samples do not contain microplastics and their impurity levels are low. Micro photographs of the rock salt samples were taken to examine the distribution of impurities. According to the results obtained; It shows that rock salts are insufficient in terms of mineral, but through they do not contain heavy metals, they are a food that can be consumed safely.

2021, 67 page

KEY WORDS: Çankırı, Rock Salt, ICP-MS Analysis, FT-IR Analysis

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

“Safir Mağarasının Tuzlarının Bileşimi ve İnsan Sağlığı Açısından Önemi” adlı bu çalışma 2020-2021 yılları arasında hazırlanarak Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne “Yüksek Lisans Tezi” olarak sunulmuştur. Bu çalışmanın amacı Çankırı ilinde bulunan kaya tuzlarına coğrafi bir kimlik kazandırmaktır. Ayrıca Çankırı ilinde bulunan kaya tuzlarının mineral bakımından yetersiz olduğunu ispat etmektir. Fakat kaya tuzları içerisinde toksik maddeleri bulundurmadığı için içerik bakımından temiz olduğu kanıtlanmıştır.

Çalışmanın her safhasında yakın ilgi ve önerileri ile beni yönlendiren, her türlü yardımını esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım çok kıymetli danışman hocam Doç. Dr. Sayın Hüdayi ERÇOŞKUN’a çok teşekkür ederim. Ayrıca bana hiçbir konuda yardımını esirgemeyen her zaman yanımda olan ve bana maddi manevi destek veren canım aileme ve katkılarıyla yanımda olan sevgili ablam Öğr. Gör. Burcu SEVİNÇ’e, tez süresince birlikte çalıştığım ve bana destek olan bilgilerini benimle paylaşan kıymetli arkadaşlarım Nermin SALÇIN ve Derya BEKKAYA’ya sonsuz teşekkürler.

İkbal Ayça SEVİNÇ

Çankırı, Şubat, 2021

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI ..... İ
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ ..... İİ
ÖZET ..... İİİ
ABSTRACT ..... İV
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR V
İÇİNDEKİLER ..... Vİ
SİMGELER DİZİNİ ..... Vİİ
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... İX
ÇİZELGELER DİZİNİ X
1. GİRİŞ 1
1.1 Tuz ve Tuzun İnsan Yaşamındaki Önemi 1
1.2 Tuz ve Sağlık 2
1.3 Dünya'da Tuz Üretimi 5
1.4 Türkiye'de Tuz Üretimi 8
1.5 Türkiye' de Bulunan Tuz Kaynakları 8
1.5.1 Tuzlalar 8
1.5.2 Kaya tuzu yatakları 11
1.6 Kaya Tuzu 13
1.6.1 Kaya tuzu oluşumlarının genel jeolojik özellikleri 14
1.6.2 Kaya tuzlarının elementel içeriği 14
1.6.2.1 Yaygın elementler 14
1.6.2.2 Eser elementler 15
1.7 Safir Fabrikası Kaya Tuzu Üretimi 15
1.7.1 Katı tuzun çıkarılması 16
1.7.2 Kaya tuzu ekstraksiyonu 17
1.7.2.1 Çözünme madenciliği 17
1.7.3 Doğal olmayan arıtma teknikleri 18
1.7.3.1 Tuzlu su arıtma işlemi 18
1.7.3.2 Katı tuzun arıtılması işlemi (Rafinasyon) 19
1.7.4 Evaporasyon işlemleri (Buharlaştırma) 21
1.7.4.1 Yapay buharlaştırma teknikleri 21
1.7.5 Kristalleştirme işlemi 25
1.7.5.1 Ani buharlaştırma 25
1.7.5.2 Doğal buharlaştırma (deniz suyu) ve hasat 26
1.7.6 Tuzun paketlenmesi ve satışa sunumu 27
1.8 Safir Fabrikası Çalışma Yöntemleri 28
2. KAYNAK ÖZETLERİ 31
3. MATERYAL VE YÖNTEM 36
3.1 Çankırı Kaya Tuzu Madeni Bölgesinin Jeolojik Karakterizasyonu 36
3.2 Kaya Tuzu Numunelerinin Toplanması 37
3.3 Kaya Tuzu Numunelerinin Analiz İşlemleri İçin Hazırlanması 38
3.3.1 Kaya tuzu numunelerinde ICP-MS analizi için ön işlemler 38
3.3.2 Kaya tuzu numunelerinde FT-IR analizi için ön işlemler 38
3.3.3 ICP-MS cihazının teknik özellikleri 38
3.3.4 FT-IR cihazının teknik özellikleri 39
3.4 İndüktif Eşleşmiş Plazma- Kütle Spektrometri (ICP-MS) 40
3.5 Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) 42

3.6 Kaya Tuzu Numunelerinin Stereo Mikroskobu Görüntülenmesi 44
3.7 Sonuçların İlgili Standartlar ve Limit Değerlerle Karşılaştırılması 45
3.8 Sonuçların İstatistiksel Değerlendirilmesi 45
4. BULGULAR 46
4.1 Kaya Tuzu Numunelerinden Elde Edilen Sonuçların Değerlendirilmesi 46
4.2 Kaya Tuzu Numunelerinin ICP-MS Analizlerinden Elde Edilen Bulgular 46
4.2.1 Tespit edilen elementlerin ilgili standartlar ve limit değerlerle karşılaştırılması 47
4.2.1.1 Çinko (Zn) 48
4.2.1.2 Magnezyum (Mg) 50
4.2.1.3 Manganez (Mn) 52
4.2.1.4 Kalsiyum (Ca) 54
4.2.1.5 Bakır (Cu) 57
4.2.1.6 Titanyum (Ti) 58
4.2.1.7 Vanadyum (V) 59
4.2.1.8 Baryum (Ba) 60
4.2.2 Kaya tuzu numunelerinde derişimleri tespit edilebilir ve limit değerlerin altında kalan elementler 61
4.2.3 Kaya tuzu numunelerinin ICP-MS analizi sonuçlarının istatistiki değerlendirmesi 67
4.2.3.1 Tek yönlü varyans (ANOVA) analizi 67
4.2.3.2 Duncan Testi 67
4.3 Kaya Tuzu Numunelerinin FT-IR Analizlerinden Elde Edilen Bulgular 69
4.4 Stereo Mikroskop ile Tuz Numunelerinden Elde Edilen Bulgular 70
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 76
KAYNAKLAR 79
ÖZGEÇMİŞ 86

SİMGELER DİZİNİ

Simgeler

L	Litre
mEq	Milikivalent
Kg	Kilogram
Mg	Miligram
cm3	Santimetreküp
Mm	Milimetre
mmHg	Milimetreciva
Km	Kilometre
km^2	Kilometrekare
Mm	Mikrometre
V	Hacim
Ppm	Milyonda bir
Ppb	Milyarda bir
˚C	Santigratderece
%	Yüzde

Kısaltmalar

WHO	Dünya Sağlık Örgütü
FAO	Gıda Tarım Örgütü
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi
FT-IR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
AES	Atomik Emisyon Spektrometrisi
TE	Tespit Edilmedi
MTA	Maden Tetkik Arama

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Dünya tuz üretiminde ilk 5 ülke 7
Şekil 1.2 Türkiye evaporit sahaları ile deniz ve göller 9
Şekil 1.3 Türkiye evaporit ve kaya tuzu sahaları 11
Şekil 1.4 Tuz üretim prosesi 16
Şekil 1.5 Kaya tuzu kesilen sondaj lokasyonu 17
Şekil 1.6 Kaya tuzunun çözünmesi işlem 18
Şekil 1.7 Tuzlu su arıtma işleminin görünümü 19
Şekil 1.8 Flotasyon hücrelerinin görüntüsü 20
Şekil 1.9 Evaporasyon şeması 21
Şekil 1.10 Açık tava buharlaştırma işlemi görünümü 22
Şekil 1.11 Çoklu vakumun görünümü 23
Şekil 1.12 Termal buharlı vakum makinanın görünümü 24
Şekil 1.13 Mekanik buharla sıkıştırma 24
Şekil 1.14 Kristalleştirme işleminin görünümü 25
Şekil 1.15 Doğal tuzlu su kaynağı 27
Şekil 1.16 Çalışma alanında yapılan sondaj çalışmaları ve kaya tuzu üretim yerleri 28
Şekil 3.1 Pliyosen yaşlı Germece kaya tuzu ocağı 36
Şekil 3.2 İşlem görmemiş tuz numunelerinin görüntüsü 37
Şekil 3.3 ICP-MS cihazının çalışma prensibi 41
Şekil 3.4 Agilent 7700x ICP-MS cihazının genel görünümü 42
Şekil 3.5 IR Spektroskopi absorbsiyon bantları 43
Şekil 3.6 VERTEX 70v FT-IR spektrometrenin genel görünümü 44
Şekil 3.7 Stereo mikroskobun genel görünümü 44
Şekil 4.1 Kaya tuzu numunelerinin çinko elementi derişimleri açısından karşılaştırılması (ppb) 50
Şekil 4.2 Kaya tuzu numunelerinin magnezyum elementi derişimleri açısından karşılaştırılması (ppm) 52
Şekil 4.3 Kaya tuzu numunelerinin manganez elementi derişimleri açısından karşılaştırılması (ppb) 54
Şekil 4.4 Kaya tuzu numunelerinin kalsiyum elementi derişimleri açısından karşılaştırılması (ppm) 56
Şekil 4.5 Kaya tuzu numunelerinin baryum elementi derişimleri açısından karşılaştırılması (ppb) 61
Şekil 4. 6 Safir fabrikası tuz numunelerinin FT-IR spektrumları 69
Şekil 4.7 Safir fabrikası örnek numune S1'in 50µm lik kesitleri 70
Şekil 4.8 Safir fabrikası örnek numune S2'in 50µm lik kesitleri 71
Şekil 4.9 Safir fabrikası örnek numune S3'in 50µm lik kesitleri 71
Şekil 4.10 Safir fabrikası örnek numune S4'in 50µm lik kesitleri 72
Şekil 4.11 Safir fabrikası örnek numune S5'in 50µm lik kesitleri 72
Şekil 4.12 Safir fabrikası örnek numune S6'in 50µm lik kesitleri 73
Şekil 4.13 Safir fabrikası örnek numune S7'in 50µm lik kesitleri 73
Şekil 4.14 Safir fabrikası örnek numune S8'in 50µm lik kesitleri 74
Şekil 4.15 Safir fabrikası örnek numune S9'in 50µm lik kesitleri 74

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Dünya'da tuz üretimi (milyon ton) 6
Çizelge 1.2 Türkiye'de tuz üretimi (ton) 8
Çizelge 1.3 Türkiye'nin kaya tuzu potansiyelleri 13
Çizelge 1.4 Safir fabrikasının tuz üretimi (2019) 30
Çizelge 3.1 Toplanan numunelerin kodları, kullanım alanları ve özellikleri 37
Çizelge 3.2 ICP-MS cihazının genel ayarları 39
Çizelge 4.1 Kaya tuzu numunelerinin ICP-MS element konsantrasyonları 47
Çizelge 4.2 Kaya tuzu numunelerinin betimsel istatistik değerleri 68
Çizelge 4.3 Kaya tuzu numunelerinde varyansların homojenlik testi 68
Çizelge 4.4 Kaya tuzu numunelerinin Tek yönlü varyans (ANOVA) analizi sonuçları 68

1. GİRİŞ

Tarihsel süreçlerin değişmesiyle birlikte çeşitli kullanım alanlarına sahip olan tuz, insanoğlunun vazgeçilmez besin maddeleri arasında yer almaktadır. Toplumlar tarih boyunca bu değerli besin maddesinin arayışı içinde olmuş ve sadece tuz madenlerinden istifade etmekle yetinmeyip tuzun ticaretinide yaparak kendi refah düzeylerini artırmayı hedeflemişlerdir.

Günümüzde denizler, göller, tuzlu kaynak suları ve kaya tuzu yataklarından tuz üretimi gerçekleştirilmektedir. Kaya tuzu oluşumları genellikle karasal kesimlerin iç bölgelerinde görülmektedir. Kaya tuzları hayvanlar ve insanların ihtiyaçlarını karşılanması bakımından tarihsel süreçte önemli bir yere sahiptir.

Kaya tuzu yatağı ülkemizde çok geniş bir alana yayılmakta olup en çok İç Anadolu ve Doğu Anadolu Bölgelerinde yer almaktadır. Safir kaya tuzu madeni Çankırı ilinden çıkarılmakta ve yörede gıdalara çeşitli amaçlarla katılmaktadır. Dolayısıyla kaya tuzunun elementel içeriği ve sağlıkla ilişkisinin belirlenmesi oldukça önem arz etmektedir.

Bu tezin amacı Çankırı ilinde bulunan ve Germece mevkiinden çıkarılan kaya tuzlarının safir fabrikasında işlenmesi sonucunda sağlıkla ilişkisi olan bazı eser metal düzeylerinin ICP-MS ve FTIR tayinleri yapılarak ilgili standartlarla karşılaştırılmasını sağlamaktır. Ayrıca bu tezde kaya tuzlarının stereo mikro fotoğraflarının incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Dünya Sağlık Örgütü'nün kişi başı günlük alınması önerilen en fazla tuz miktarı 5 g/gün olarak belirttiği dikkate alındığında, bireylerin günde 5 g/gün tuz tüketerek esansiyel mineralleri vücuda hangi düzeyde aldığı hesaplanmıştır. Ayrıca her bir mineral için vücutta ne kadar emilim sağlandığı ve farklı gıdalarda bulunan mineral miktarı ile tuzda bulunan miktar arasında kıyaslama yapılmıştır.

1.1 Tuz ve Tuzun İnsan Yaşamındaki Önemi

Günümüzde yaygın bir kullanım alanına sahip olan tuz, gıdalarda lezzeti arttırmanın yanı sıra; koruyucu özelliği, antimikrobiyal özelliği, su aktivitesini düşürmesi, kötü tadı maskeleme gibi özelliklere sahip olması nedeniyle oldukça önemli bir gıda bileşenidir (Anonim 2011a).

İnsan vücudunda yağ, karbonhidrat, proteinler ve suyun yanı sıra sodyum, kalsiyum, magnezyum, klorür, potasyum, gibi iyonlarda yer almaktadır. Bu iyonlar sayesinde vücudun elektrolit dengesi sağlanmaktadır. İnsan vücudunda bu iyonların az ya da fazla olması elektrolit dengeyi bozmakta ve vücutta majör değişikliklerin yaşanmasına neden olmaktadır (Anonim 2011a).

Tuzun yaklaşık olarak %40'ını sodyum (Na) ve %60'ını klor (Cl) iyonları oluşturmaktadır. Vücut mineral içeriğinin %2'sini oluşturan sodyum, gıdaların yapısında bulunan bir mineral madde olmanın yanı sıra hücre dışı sıvının da en önemli katyonu olmaktadır (Samur 2008). Vücutta bulunan sodyumun %60'ı hücre dışı sıvıda bulunurken %30-40'ı kemik kristallerinin yüzeyinde bulunmakta ve ihtiyaç halinde hızla çözünerek kana karışmaktadır. Sodyumun geriye kalan %10'luk kısmı ise; plazmada kas ve sinir dokularında yer almaktadır (Ayaz 2008).

1.2 Tuz ve Sağlık

Tuzun insan vücudunda çeşitli fonksiyonlarının bulunmasına karşın yüksek miktarda tuz tüketimi bireylerde sağlık problemlerinin yaşanmasına neden olmaktadır. İnsanların tükettikleri tuz miktarı dünyada ve ülkemizde 9-12 g/gün olarak değişmektedir. Dünyada tüketilen tuz miktarı 12 g/gün olarak belirlenmiştir. Ülkemizde yapılan çalışmalar sonucunda günlük tüketilen tuz miktarının 18 g/gün olarak değişim gösterdiği saptanmıştır. Tuz alımının normal bir insan vücudu için 5 g/gün olması gerekmektedir. Fakat eski çağlarda 1,5 g/gün olan tuz tüketimi günümüzde 9-18 g/gün olarak artış göstermektedir (Anonim 2016a). Tüketilmesi gereken tuz miktarının yaklaşık üç katı olan bu miktar Sağlık Bakanlığı tarafından Türkiye'de "Aşırı Tuz Azaltılma Programının" gerekliliğini ortaya koymuştur. Aşırı tuz tüketiminin kalp-damar hastalıkları, böbrek hastalığı, kan basıncında yükselme, hipertansiyon, kardiyovasküler hastalıklar gibi sağlık sorunlarına neden olduğu araştırmalarca belirlenmiştir (Anonim 2011a).

Ülkemizde gıdalar yoluyla alınan tuz yüksek kan basıncının birincil nedenidir ve ilerleyen yaşlarda neredeyse tüm yetişkinlerde ortaya çıkan kan basıncındaki artıştan büyük ölçüde sorumludur. Kan basıncının yüksek olması, kroner kalp hastalığından ölümlerin %50'sını ve felçten ölümlerin %60'ını oluşturmakla birlikte yetişkinlerde ölüm ve sakatlık sebebidir (He *et al.* 2013).

Dünyada ve ülkemizde gıdalarla vücuda alınan tuz miktarı günlük 5 gramın üzerindedir (Elliott et al. 1996). Diğer taraftan Amerika'da hazırlanan beslenme rehberi ve Kanada Sağlık Otoritesi tolere edilebilir sodyum üst alım sınırını 2300 mg/gün olarak belirlemiştir. Son dönemlerde elde edilen veriler gösteriyor ki günlük tuz alımının 1200 mg/gün seviyelerine düşürülmesi kardiyovasküler riski ve kan basıncını azaltmaktadır (Anonim 2011a).

Günlük tuz alımının <5 g/gün ile sınırlandırılmasına rağmen kan basıncı kontrol altına alınamayan hastaların günlük alması gereken tuz limitinin <3 g/gün olarak azaltılmasının etkili olacağı tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra aşırı sodyum alımı çocukların kan basıncı düzeyini de etkilemektedir. Aşırı sodyum tüketen çocukların ileriki yaşlarında hipertansiyon hastalığı görülme riski artmakta ve erişkin bireylerde yüksek oranda sodyum tüketimi kalp ve damar hastalıklarına sebep olabilmektedir (Anonim 2016b).

Popülasyonların tuz alımını azaltmanın kardiyovasküler hastalık üzerindeki etkisini araştıran hiçbir kontrollü çalışma yapılmamıştır. Yapılan araştırmalarda günde 5 g (2000 mg sodyum) dan daha fazla tuz alımının %17'den fazla kardiyovasküler hastalık ve %23'den fazla inme ile ilişkili olduğunu belirtmektedir (Anonim 2016a). Dünya Sağlık Örgütü'nün belirlediği küresel hedef, 2025 yılına kadar kişi başı tuz alımını günde en az %30 oranında 5 g'ın altına düşürmektir. Bazı ülkeler için daha uzun vadede daha da düşük seviyeler hedeflenmiştir. Tuz alımında günde 3 g azalmanın yıllık kardiyovasküler hastalık vakaları sayısını yaklaşık %10 azaltacağı öngörülmüştür (yaklaşık 60.000-120.000 daha az koroner kalp hastalığı vakası, 54.000–99.000 kalp krizi) (Cappuccio *et al.* 2011).Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'ünün yaptığı çalışmalar sonucunda hipertansiyon hastalığı nedeniyle ölüm oranının %60 olduğu tespit edilmiştir. Aşırı miktarlarda tuz tüketen bireylerde hipertansiyon hastalığı görülmektedir. Hipertansiyon hastalığı küçük kan basıncının ≥90 mmHg, büyük kan basıncının ≥ 140mmHg olması olarak tanımlanmaktadır (Altun vd. 2005). "Dünya Tuz ve Sağlık Hareketi (WASH)" 2005 yılında dünya genelinde sodyum alımının azaltılmasını sağlamak amacıyla kurulmuştur. Bu grup hipertansiyon konusunda uzman kişiler tarafından oluşturulmuş, uluslararası gıda şirketlerinin ürettikleri ürünlerde sodyumu azaltılmış ürünler üretilmesine destek vermiş ve farklı devletlerle iş birliği yaparak hazır gıdalarda bulunan sodyumun

azaltılması ve tüketicilerin bilinçlenmesi konusunda çalışmalarda bulunmuştur (Anonim 2011a, Anonim 2016b).

Hayvan klinik ve epidemiyolojik çalışmalardan elde edilen bulgulara göre yüksek tansiyon hastalığının kalsiyum metabolizmasındaki anormalliklerle ilişkili olduğu belirlenmiştir. Bu durumun da kalsiyum kaybında artış yaşanmasına, paratiroid bezinin sekonder aktivasyonuna, kalsiyumun kemiklerden hareketinin artmasına ve idrar yolu riskinde artış yaşanmasına yol açtığı tespit edilmiştir (Cappuccio *et al.* 2000). Bireylerde yüksek tuz alımı, kemik oluşumu biyolojik belirteçlerinin aktivitesinde azalmaya, kemik rezorpsiyonun belirteçlerinde artışa, genç kızlarda tepe kemik kütlesinde azalmaya ve Postmenopozal kadınlarda kemikte mineral kayıplarına neden olmaktadır (Cappuccio *et al*. 1999).

Bu anormallikler yetişkinlerin yaşamları boyunca devam etmektedir. Anormallikler hipertansiyonda görülen merkezi hacim genişlemesinin etkisine bağlı olarak değişim göstermektedir. Yüksek tuz alımı ise bu anormalliklerin görülmesinde en önemli etkendir. Günlük tüketilen tuz miktarı idrarla birlikte tuzun dışarı atılmasında etkilidir. Bir popülasyonda kalsiyum atılımı doğrudan sodyum atılımı yani tuz alımı ile alakalıdır. Yüksek tuz alımı yüksek üriner ve kalsiyum kayıplarına neden olarak paratiroid hormonu 1,25-dihidroksi-vitamin D ve serum osteokalsinin (kemik oluşum belirteci) yanı sıra üriner siklik AMP ve idrar hidroksiproline yol açmaktadır (kemik erimesinin belirteci) (Cappuccio and Gregor 1997).

Mide kanseri insidansı ile inme mortalitesi arasında bir ilişki olduğu araştırmalar sonucunda belirlenmiştir. Bu ilişkinin vücuda aşırı miktarda tuz alımından kaynaklandığı da araştırmalarda yer almaktadır. Mide kanseri, yaygın kontrolsüz hücre çoğalmasıyla ortaya çıkan anormal bir doku kitlesi olmakla birlikte en azından kısmen önlenebilir halk sağlığı olarak karşımıza çıkmaktadır. Yüksek tuz alımının mide mukozasında hipergastrinemi ve Helicobacter pylori bakterilerinin çoğalmasını sağlayarak enfeksiyonlara neden olduğunun anlaşılması tuz tüketimi ile mide kanseri arasında artan bir korelasyon olduğunu göstermektedir. Bireyler tarafından işlem görmüş et ürünleri, konserveler ve fast food gıdalar gibi hazır yiyeceklerin tüketimi sonucunda gıdalarda bulunan tuz midede tahrip edici bir etki yaratmaktadır (Correa 1991).

Sodyum, toplam vücut sıvı dengesine katkıda bulunan başlıca substratlardan biridir. Yüksek tuz alımı susuzluğa ve daha sonra intravasküler bölmede tutulan sıvı alımının artmasına neden olarak toplam kan hacminde bir artış yaşanmasına sebep olmaktadır. Kalp ve böbrekler hormonal yanıtlar, artan Sistolik ejeksiyon, artan kan akışı ve renal klirens yoluyla bu değişiklikleri telafi eden ana organlardır. Aşırı tuz alımı vücutta bu sistemlerinin düzensizliğini tetiklemekte ve tuz alımında azalmaya gidildiği taktirde iyileştirilebilen sıvı tutulmasına neden olmaktadır. Aşırı miktarda sodyum tüketmek, vücut sıvısını tutmakta ve ciddi sağlık problemlerine neden olmaktadır. Bireylerde eklem sertleşmesi, aşırı terleme, hızlı kilo alımı karın bölgesi genişlemesi ve ödem gibi semptomlar görülmektedir. Diğer taraftan bireylerin yüksek miktarda sodyum içeren gıdaları tüketmesi sonucunda hipovolemi meydana gelmektedir. Hipovolemi, vücuda aşırı tuz alımı sonucu total vücut sodyumunun azalması, hipertonik sıvıların gereğinden fazla kullanılması ve vücutta meydana gelen sıvı kaybı ile kendini göstermektedir. Dolayısıyla bireylerin tuz tüketim miktarında azalmaya gidilmesi ve düzenli olarak sıvı tüketmesi bireylerin vücut sıvı dengesini koruyabilmesi ve volume bağlı hipertansiyonun kontrol altına alınması bakımından önem arz etmektedir (Missouris *et al*. 1992).

1.3 Dünya'da Tuz Üretimi

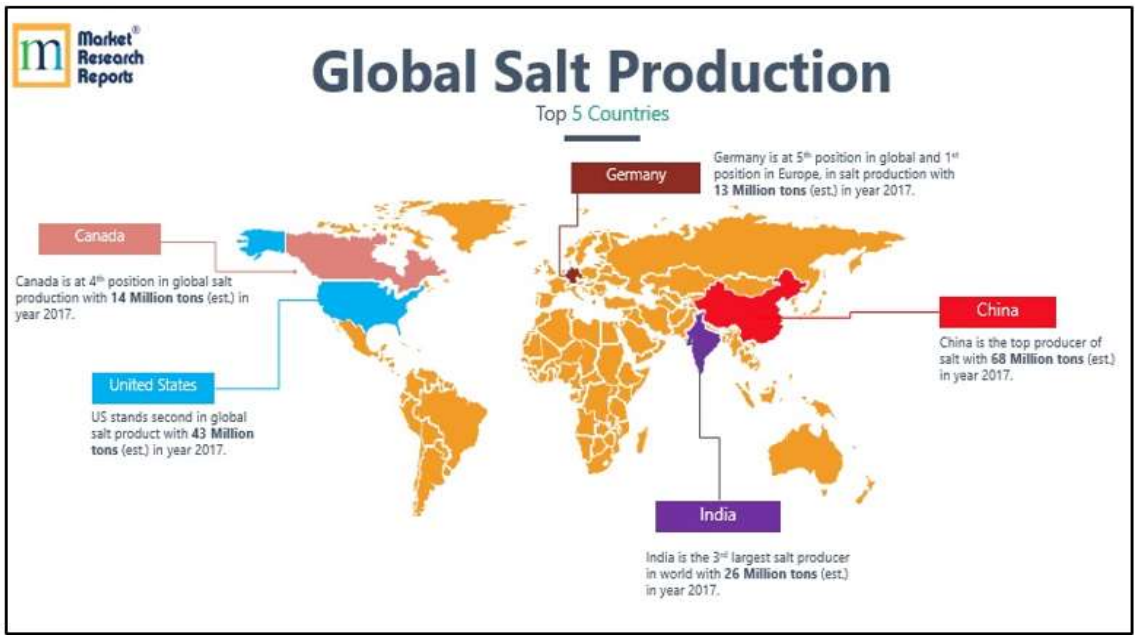
Dünya'da tuz mineralleri eriyik ya da katı kristal halde bulunmaktadır. Kurak ve yarı kurak bölgelerin dünya genelinde tuz minerali oluşum süreçleri ve miktarları artış göstermektedir. Sibirya Kalkanı'nın güney kesimleri, Akdeniz Havzası ve Basra Körfezi yoğun tuz oluşum sahalarının bulunduğu yerler arasındadır (Warren 2009). Buna ek olarak Kuzey Amerika kıtasının orta kesiminin yer aldığı kuzey-güney istikameti tuz çökelim sahalarının bulunduğu yerler arasında yerini almaktadır. Geçmiş jeolojik devirlerde gerçekleşmiş çökelimin sonucunda oluşan "fosil tuz" kaynakları dünyanın çeşitli yerlerinde kaya tuzu yatakları olarak kendini göstermektedir. Dolayısıyla dünya geneline bakıldığında Kambriyen'den Pleistosen'e kadar uzanan geniş bir yelpazeye sahip jeolojik zamanlara ait kaya tuzu yataklarının varlığından söz etmek mümkündür (Kostick 2001).

Dünya'da kaya tuzu üretimi yapan ülkeler arasında Çin başta olmak üzere ABD, Almanya, Kanada ve Hindistan gibi sanayinin geliştiği ülkeler sıralanabilmektedir. Dünya'nın son 10 yıl içerinde en fazla tuz üreten ülkesi Çin olup lider konumundadır.

Çizelge 1.1'de yer alan verilere göre Çin'in 2019 yılı ürettiği tuz miktarı yaklaşık 60 milyon tondur. Çin'den hemen sonra ABD tuz üretiminde ikinci sırada yerini almaktadır. 2019 yılı verilerine göre ABD'nin ürettiği tuz miktarı yaklaşık 42 milyon tondur. Bu verileri 30 milyon ton üretim ile Hindistan, 14 milyon ton üretim ile Almanya, 13 milyon ton üretim ile Avustralya takip etmektedir (USGS 2020).

Çizelge 1.1 Dünya'da tuz üretimi (milyon ton) (USGS 2020)

ÜLKELER	2016	2017	2018	2019
ABD	42,000	43,000	41,000	42,000
AVUSTRALYA	11,000	11,000	12,000	13,000
BRAZİLYA	7,600	7,500	7,500	7,600
KANADA	14,000	14,000	12,000	12,000
ŞİLİ	12,000	12,000	8,000	9,000
ÇİN	67,000	68,000	58,000	60,000
FRANSA	6,000	6,000	5,700	5,700
ALMANYA	12,000	13,000	14,000	14,000
HİNDİSTAN	25,000	26,00	29,000	30,000
MEKSİKA	8,800	9,000	9,000	9,000
PAKİSTAN	5,000	5,000	4,400	4,500
POLONYA	3,500	3,500	4,400	4,500
İSPANYA	4,300	4,300	4,200	4,300
TÜRKİYE	11,000	11,000	6,500	6,600
BİRLEŞİK KRALLIKLAR	5,000	5,000	4,100	4,100
DİĞERLERİ	45,000	45,000	66,100	67,000
TOPLAM	270,000	280,000	286,000	293,000



Şekil 1.1 Dünya tuz üretiminde ilk 5 ülke (Market Research Reports 2020)

Çin diğer ülkelerden farklı olarak tuz üretimini gerçekleştirirken hammadde teminini dış alım (ithalat) yoluyla sağlamaktadır. Bunun sebebi ise Çin'in tuz rezervi bakımından üretim miktarını karşılayacak mevcut kapasitesinin olmamasıdır. Çin'de yüksek miktarda tuz üretiminin yapılması nüfus miktarının fazla olmasından ve gelişmiş bir sanayi potansiyeline sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla kimya sanayisinin ve demir çelik sanayisinin geliştiği ülkelerde tuz ihtiyacı da oldukça yüksek olmaktadır. Bütün bu sebepler göz önünde bulundurulduğunda Çin dünya genelinde üretim ve tüketim bakımından ilk sırada yer alan ülke konumundadır.

Hindistan nüfus ve sanayisi bakımından Çin ile benzer niteliklere sahip olmakla birlikte tuz rezervi bakımından dış alıma ihtiyaç duymadan ülkenin tuz ihtiyacını karşılayacak potansiyele sahip bir ülkedir. Bunun yanı sıra ABD, Avustralya, Kanada ve Almanya'da tuz üretimi ve tüketimi yüksek olan ülkeler arasındadır. Bu ülkeler ihtiyaç duyulan tuzdan çok daha fazlasını üreterek ihtiyaç fazlasını ihraç etmektedir. ABD'de tuz daha çok gıda amaçlı kullanılırken, diğer ülkeler tuzu sanayi alanında kullanmaktadır.

1.4 Türkiye'de Tuz Üretimi

Dünya geneline bakıldığında Türkiye'nin zengin bir tuz minerali kaynağına sahip olduğu görülmektedir. Ülkemiz tuz çeşitliliği bakımından zengin olmasının yanı sıra değerli doğal kaynakları da bünyesinde barındırmaktadır. Ülkemiz'de sanayi kollarının gelişmesiyle birlikte tuz üretiminde de artış yaşanmaktadır. Çizelge 1.2'de görüldüğü üzere 2015 yılında 6,2 milyon ton olan tuz üretimi 2016 yılında 5,5 milyon tonluk tuz üretimi ile değer kaybetmiştir. Ülkemiz tuz gölü gibi çok zengin bir tuz kaynağına sahip olmasına rağmen tuz kaynağını işleyip değerlendirebileceği tuza dayalı sanayisi gelişmediği için tuz üretim hacminde arzu edilen artış yaşanmamaktadır. Türkiye 4 milyon tonluk kurulu kapasitesi ve yıllık 6,6 milyon tonluk tuz üretim miktarı ile dünya ülkeleri arasında 12. sırada yer almaktadır (Migem 2018).

Çizelge 1.2 Türkiye'de tuz üretimi (ton) (Migem 2018)

	YILLAR					
Maden adı	**2012**	**2013**	**2014**	**2015**	**2016**	**2017**
Kaya tuzu	2.169.475	2.421.602	2.649.270	2.955.575	2.732.362	2.870.499
Kaynak tuzu	10.601	13.397	10.957	5.661	15.801	318.756
Göl tuzu	2.678.547	2.658.837	2.203.132	2.664.930	2.015.518	2.902.109
Deniz tuzu	516.650	509.000	420.500	623.500	558.237	550.000
Magnezyum tuzu	2.935	10.670	47.553	7.654	6.338	3.188
Toplam	5.378.208	5.613.506	5.331.412	6.257.320	5.328.256	6.644.552

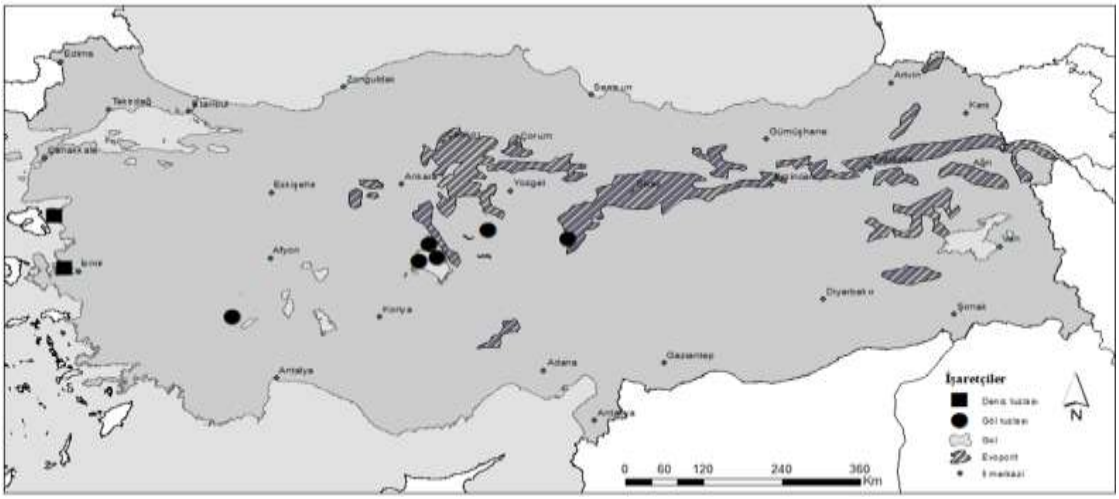
1.5 Türkiye' de Bulunan Tuz Kaynakları

Türkiye oldukça zengin Halit mineral kaynaklarına sahip olan ülkelerden biridir. Ülkemiz sahip olduğu sodyum tuzu kaynaklarının bulunma şekillerine göre iki grupta toplanmaktadır. Bunlar; çözünmüş iyonların çökelimi ile gerçekleşen tuzlalar ve katı kristal halinde bulunan fosil kaya tuzu yataklarıdır.

1.5.1 Tuzlalar

Türkiye kurak ve yarı kurak bölgelerde meydana gelen denizel, karasal veya geçiş ortamı playaları bakımından zengin kaynakları barındırmaktadır. Türkiye'de aktif olarak faaliyette bulunan sodyum tuzu çökeliminin yer aldığı deniz ve göl tuzlaları mevcuttur.

Deniz tuzlaları Ege Denizi sahil şeridinde yoğunlaşırken, göl tuzlaları Orta Anadolu'da yaygın olarak bulunmaktadır (Apaydın 2016).



Şekil 1.2 Türkiye evaporit sahaları ile deniz ve göller (Apaydın 2016 ve 1/100.000 ölçekli Türkiye jeoloji haritasından itibaren çizilmiştir)

Şekil 1.2'de Türkiye evaporit sahaları ile deniz ve göllerine yer verilmiştir. Ülkemiz, dünya geneline bakıldığında tuz rezervi bakımından oldukça zengin ülkeler arasında yer almaktadır. Ülkemiz Tuz Gölü, Çamaltı (İzmir) ve Ayvalık (Balıkesir) gibi tuz elde edebileceği pek çok doğal kaynağa sahiptir.

Çamaltı (İzmir) tuzlası, Ege Bölge'sinde bulunan ve Gediz ırmağı delta ovası içerinde yer alan bir deniz tuzlasıdır. Ülkemizin en büyük tuzlası konumunda olan Çamaltı tuzlası, İzmir körfezinin kuzeyinde yer almakta ve bu tuzlada uzun yıllardan beri tuz üretimi yapılmaktadır. Tuzlalar, güneş ışığından yararlanılarak deniz suyunun buharlaştırılıp tuz üretilmesi amacıyla kurulmuş olup, değişik boyutlarda ve birbirine bağlı ya da ayrı olarak hazırlanan havuzlardan oluşmaktadır. Burada bulunan havuzların tuzluluk oranları %3.5 ile %30 arasında değişim göstermektedir. Tuz üretiminin yapıldığı nisan ve ekim aylarında aylık ortalama sıcaklık 20 C˚ nin üzerine çıkmaktadır. Ortalama sıcaklıkların 24-26 C˚ ye çıktığı yaz mevsiminde buharlaşma en üst seviyede olduğundan dolayı tuz üretimi için uygun şartlar sağlanmış olmaktadır. 1863 yılında İtalyanlar tarafından düzenli tuz üretim havuzları ve tesisleri oluşturularak tuz üretimine katkı sağlanmaktadır (Tıraş 2007).

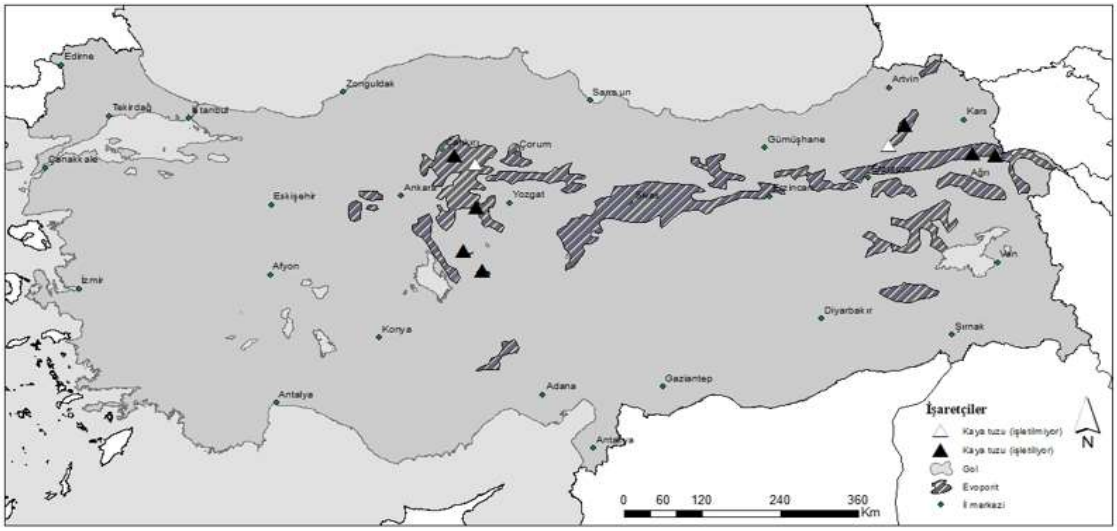
Türkiye kurak ve yarı kurak iklim koşullarının hakim olduğu dağ içi çöküntü alanlarında sodyum ve klor iyonları bakımından zengin sulak alanları barındırmaktadır. Sulak alanlar aynı zamanda karasal ortam playalarınıda oluşturmaktadır. Sulak alanlar içerisinde bulunan bazı göllerde, halit çökelimi açısından zengin tuzlalar yer almaktadır. Bunlardan bazıları; Tuz Gölü, Seyfe Gölü, Acı Göl ve Palas Gölü'dür.

Tuz gölü çevresinde bulunan Yavşan, Kayacık ve Kaldırım tuzlaları önemli göl tuzlalarıdır. Türkiye'nin ikinci büyük gölü olan Tuz gölü, "tuzlu göller" ile "karasal tuz tavaları" arasında mevsimsel bir geçiş olan karasal buharlaşma ortamını oluşturmaktadır. Tuz Gölü'nün en büyük genişliği 45 km ve en büyük uzunluğu da 85 km'dir. Tuz gölü yaklaşık 1600 km^2 lik beslenme alanına sahiptir ve batıda insu dereleri, doğuda ise Peçeneközü ve Melendize ulaşmaktadır. Bu gölün dışarıya akımı yoktur. Tuz Gölü'nün en derin yeri doğuda sürekli su altında bulunan kesimde yer almaktadır. Buna ek olarak göl kış-ilkbahar aylarında 60-80 cm derinliğe sahip olurken, yaz sonunda ise çoğunlukla kurumaktadır. Fakat gölün dengesi Konya ovasının fazla sularının geldiği büyük bir kanalın açılması ile bozulmuştur ve göl 1974 yılından beri tamamen kurumamakta, bu sebeple tuz üretimi de oldukça güçleşmektedir (Salamon-Calvi and Kleinsorge 1939).

Türkiye'de İç Anadolu Bölgesi'nde Çankırı ilinden başlayarak Yozgat, Sivas, Erzurum, Tuzluca ve Kağızman üzerinden İran'a bağlanan tuz yataklarında fazla sayıda kaya ve kaynak tuzlası mevcuttur. Bunlardan birisi de Erzurum ilinde bulunan ve kaynak tuzlarından birisi olan Aşkale tuzlasıdır. Aşkale tuzlası ilçe merkezine 3 km uzaklıkta yer almaktadır. Aşkale tuzlasının 100 yılı aşkın süredir işletildiği düşünülmektedir. 1992 yılına kadar Tekel A.Ş. Tuz Sanayisi Müessesesi Müdürlüğü tarafından işletilmekte olan tuzla, 1992-1996 yılları arasında işletilmemiştir. 1996-1999 yılları arasında ise Aşkale Kaymakamlığı tarafından tekrar işletilmeye başlanan tuzla, 01.09.1999 yılında özelleştirilmiştir. Özelleştirilmeden evvel yıllık tuz üretimi 800-1500 arasında iken, özelleştirildikten sonra 2004 yılında elde edilen tuz üretim 194 ton civarındadır. Tuz üretiminde yaşanan azalmanın nedeni Aşkale tuzlasını besleyen kaynağın debisinde meydana gelen azalmadan kaynaklanmaktadır. Özellikle Karasu vadisi tabanında işletilen kum ve çakıl ocakları, tuzlu su kaynaklarının yer değiştirmesine neden olmaktadır. Aşkale kaynak tuzlasında üretim Temmuz-Ağustos aylarında yapılabilmektedir (Doğanay 2006).

1.5.2 Kaya tuzu yatakları

Türkiye'de fiziki sınırlar içerisinde kaya tuzu yataklarının oluşmasında evaporasyon süreci önemli bir rol üstlenmektedir. Anadolu yarımadası üzerinde evaporit minerallerinin çökeldiği sahalar özellikle Ankara-Kırşehir ilinin doğusunda yer almaktadır. Özellikle Orta Anadolu'da yoğun olarak görülen evaporitler, doğuya doğru Sivas-Erzincan-Erzurum-Ağrı boyunca uzanmakta olup genişliği 20 km ile 350 km arasında değişim göstermektedir (Apaydın 2016).



Şekil 1.3 Türkiye evaporit ve kaya tuzu sahaları (Apaydın 2016, 1/100.000 ölçekli Türkiye jeoloji haritaları ve MTA maden yatakları haritasından itibaren çizilmiştir)

Şekil 1.3 incelendiğinde Kuzeydoğu Anadolu ve Orta Anadolu'da kaya tuzu yataklarının yoğun olarak yer aldığı görülmektedir. Çankırı, Sekili, Tuzköy (Hacıbektaş), Çayan Orta Anadolu'da Kağızman Oltu, Tuzluca ve Sağırkaya ise Kuzeydoğu Anadolu'da bulunan önemli kaya tuzu yataklarıdır. Sağırkaya ve Çayan kaya tuzu yatakları günümüzde işletilmemektedir. Kuzey Anadolu'da bulunan kaya tuzu yatakları yükseltinin artmasından dolayı yaklaşık 1200 m ile 1750 m aralığında değişen rakımlara sahipken, Orta Anadolu'da yer alan kaya tuzu yatakları 800 m ile 1000 m aralığında yükseltiye sahip olmaktadır (Barutoğlu 1961).

Kaya tuzu yatakları Orta Anadolu'da genel olarak Geç Eosen-Oligosen'den bu yana mevcut denizin çekilmesi sonucunda ortaya çıkan karasal ortam koşullarına bağlı olarak

değişim sürecine girmektedir (Çevikayak 1979, 1981). Önemli kaya tuzu yataklarından olan, Çankırı ve Sekili kaya tuzu yatakları Kırşehir Masifinin Kuzeyinde ve Çankırı-Çorum Havzası sınırları içerinde yer almaktadır. Bu havzada bulunan üç farklı formasyonda, farklı zamanlarda Halit minerali çökelimi gerçekleştiği görülmüştür (Sönmez ve Aydındağ 2017). Bunlar; Pliyosen yaşlı Bozkır, Miyosen yaşlı Bayındır ve Oligosen yaşlı İncik formasyonlarıdır. Halit minerali çökelimi karasal ortama özgü olup gölsel playalarda gerçekleşmektedir. Pliyosen öncesi çökelmiş Halit mineralleri Çankırı ve Sekili kaya tuzu yataklarıdır. Bayındır Formasyonu ve İncik Formasyonu arasında bant 250 m kalınlığa sahiptir (Çevikayak 1979, 1981). Kaya tuzu bantlarının renkleri beyaz ya da gri renkte olmaktadır. Kaya tuzu bantlarının gri ya da beyaz renkte olmasının temel nedeni ortamda bulunan kıl varlığından kaynaklanmaktadır. Kırşehir masifi üzerinde yer alan ve Nevşehir Gülşehir ilçesinde bulunan Tuzköy kaya tuzu yatağı Üst Oligosen-Alt Miyosen yaşlıdır. Kaya tuzu yatağı, Oligosen-Orta Miyosen yaşlı Kızılöz Formasyonu üzerinde yer alan Tuzköy Formasyonu içerisinde yayılım göstermektedir. Tuzköy karasal ortam çökelleri olup Halit mineralleri gölsel playalarda çökelmektedir. Tuz Gölü'nün kuzey doğusunda bulunan ve Kırşehir masifinde yer alan Tepesidelik kaya tuzu yatağı; Miyosen yaşlı Halit minerallerinden oluşmaktadır (Atabey vd. 1988).

Kağızman ve Tuzluca (Kars) kaya tuzu yatakları Kuzeydoğu Anadolu'da yer almakta ve Genç Pliyosen Yaşlı olmakla birlikte grimsi yeşil renkte olup, kil taşı ve jips ardalanması içeren Tuzluca formasyonunda bulunmaktadır (Şaraoğlu ve Yılmaz 1986). Tuzluca formasyonu Orta Miyosen'de kuzey-güney yönünde tektonizmanın etkisinde kalarak Geç Miyosen döneminde mevcut sığ denizin tamamı çekilmesi sonucunda gölleri meydana getirmektedir. Tuzluca Formasyonu'nda çökelen Halit minerallerinin kökenini Neo-Tetis kalıntıları sonrasında gelişen depolama alanları oluşturmaktadır (Bozkuş 1998).

Kuzeydoğu Anadolu'da bulunan fosil kaya tuzu yatağından biri de Oltu'dur. Bu kaya tuzu yatağı Oltu-Balkaya havzasında yer almaktadır. Oltu kaya tuzu yatağı, Neo-Tetis kapanım süreci çökelim ortamının oluşmasına katkıda bulunmuştur. Bölgede bulunan kaya tuzu, Erken Miyosen olarak yaşlandırılmış olup anhitrit mineralleri ve jips ile birlikte yer almaktadır. Bu yatakta meydana gelen Halit mineralleri çökelimi, karasal ortamda bulunan göl playelerinde gerçekleşmektedir (Konak vd. 2001). Çizelge 1.3'te yer alan verilere göre Türkiye'de bulunan görünür kaya tuzu toplam rezervinin

1.595.495.000 milyar ton olduğu görülmektedir. Çankırı Bölgesi 800 milyon ton ile en yüksek görünür rezerve sahip olmaktadır. Çankırı bölgesini 107 milyon ton görünür rezerv ile Sekili, 75 milyon ton görünür rezerv ile Tuzköy takip etmektedir. Türkiye muhtemel rezervi 1.580.211.000 milyar ton olup, Çankırı 350 milyon ton ve Sekili 359 milyon ton muhtemel rezerve sahiptir. Mümkün rezervler bakımından Tuzköy ön plana çıkan bölgeler arasında yerini almaktadır. Tuz köyü 600 milyon ton mümkün rezervle Çankırı Bölgesi ve 466 milyon ton mümkün rezervle Sekili izlemektedir.

Çizelge 1.3 Türkiye'nin kaya tuzu potansiyelleri (URL-3 2018)

Bölge	Rezervler (ton)				Kalite (%)
	Görünür	Muhtemel	Mümkün	Toplam	
Çankırı Bölgesi	800.000.000	350.000.000	600.000.000	1.750.000.000	80-95 NaCl
Erzurum-Oltu-Tekel	-	300.000.000	-	300.000.000	-
Kars -Kağızman	-	60.000.000	-	60.000.000	-
Kars -Tuzluca	613.450.000	-	226.700.000	840.137.000	91,4 NaCl
Kırşehir-Tepesidelik	-	20.000.000	-	20.000.000	-
Nevşehir-Gülşehir-Tuzköy	75.050.000	491.200.000	1.845.600.000	2.411.842.000	93 NaCl
Yozgat-Yerköy-Sekili	107.000.000	359.000.000	466.000.000	932.000.000	92 NaCl
Toplam	1.595.495.000	1.580.211.000	2.538.273.000	5.713.979.000	-

1.6 Kaya Tuzu

Kaya tuzları yeraltının çeşitli bölümlerinden katı fazda çıkarılmaktadır. Jeolojik denizlerin ve havzaların buharlaşmasıyla kaya tuzlarının elde edildiği yataklar oluşmuştur. Kaya tuzları ve deniz tuzları içerdikleri maddeler ve miktarları açısından birbirlerinden oldukça farklılık göstermektedir. Kaya tuzlarının her bir yataktan elde edilen bileşimi değişim göstermekle birlikte, aynı yatağa sahip tuzların içeriğinde bile farlılıklar görülebilmektedir. Bundan dolayı kaya tuzlarının stabilitasyonları ve homojenlikleri deniz tuzlarına nazaran değişkenlik arz etmektedir. Kaya tuzlarının içerdiği kompozisyona bağlı olarak tuzların renklerinde de farklılıklar görülmektedir. Kaya tuzlarının kristal yapısı gereği içerisinde yer alan boşlukların bulunması tuzun rengine etki eden faktörler arasındadır. Kaya tuzları madenleri ülkemizde yaklaşık %5-

10 arasında olup şeffaf ve saf denecek ölçülerde kaya tuzu kristalleri içermektedir. Ayrıca renkleri gri, mavi sarı renkte olup bazıları siyaha yakın renkte olabilmektedir (Baar 1977).

1.6.1 Kaya tuzu oluşumlarının genel jeolojik özellikleri

Tuzlu suların buharlaşması sonucunda meydana gelen evaporitik kayaçlar kaya tuzunu oluşturmaktadır. Kaya tuzlarının oluşum sürecinin paleozoik zamanlara dayandığı bilinmektedir. Kaya tuzlarının oluşumunda kapalı havzalar ya da yer altı sularının eveperasyonla tuz yataklarının rol aldığı sanılmaktadır. Fakat yatak oluşumlarında yaş ve oluşum teorisinin şekillenmesinde, tabaka kalınlığı, manyetik yön, konum, fosil gibi çalışmalar yapılarak belirli bölgelerde sıkışan ve zaman içerisinde buharlaşmanın sonucunda çökelen tuzların kaya tuzunu meydana getirmesinde yeryüzünde büyük bir alan kaplayan ve kalın yataklar üzerine yeterli bir açıklama yer almamaktadır (Baar 1977).

1.6.2 Kaya tuzlarının elementel içeriği

Kaya tuzlarının oluşum süreçlerine bağlı olarak elementel içerikleri değişim göstermektedir. Kaya tuzlarının göstermiş olduğu bu değişimler neticesinde kayaların içerisinde bulunan en yoğun elemente bağlı olarak isim almakta ve tuzları "Halit ismi" ile adlandırılmaktadır. Yeraltı suları sıkışmadan evvel içerisinden geçen kayaçları çözmekte ve içeriği değişmektedir. Dolayısıyla fiziksel işlemlerden geçirilen ve direk sofraya konulan kaya tuzlarının içeriğinde yer alan yaygın ve eser miktardaki elementler insan sağlığı açısından yararlı olabildikleri gibi zararlı olma durumları da mevcuttur (Baar 1977).

1.6.2.1 Yaygın elementler

Tuzlu suların buharlaşması sonucunda meydana gelen evaporitik kayaçlar kaya tuzunu oluşturmaktadır. Kaya tuzunun ana bileşeni NaCl olup dünya çapında doğal jeolojik katı tuz yatakları içerisinde en yaygın olanıdır. Kaya tuzlarının %90-98'lik gibi büyük bir kısmını Na ve Cl elementleri oluşturmaktadır. Kaya tuzlarının oluşum aşamasında çökelme şartlarına bağlı olarak NaCl'yle birlikte çökelti meydana getiren ve kaya tuzlarının geriye kalan %2-10 arasında bir kısmını oluşturan K, Mg, Ca, C, S gibi

elementler yer almaktadır. Bunlar safsızlık elementleri olarak da bilinmektedir (Aksel 2014).

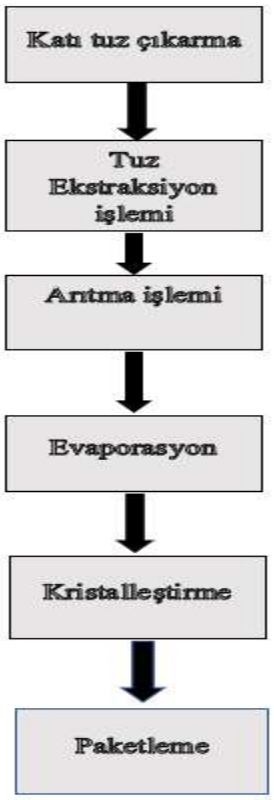
1.6.2.2 Eser elementler

Eser elementler kaya tuzunda yaygın elementlerin ve NaCl'nin dışında kalan ayrıca konsantrasyonları ppm ve ppb seviyelerinde olan elementlere verilen isimdir. Eser elementlerin büyük çoğunluğunu yarı metaller ve geçiş metalleri kapsamaktadır. Halojenler ve ametallerin (I ve Se gibi) az bir kısmı bu bölümde yer almaktadır. Eser elementlerin insan sağlığına olan etkileri son zamanlarda araştırmalara konu olmaktadır.

1.7 Safir Fabrikası Kaya Tuzu Üretimi

Çankırı ilinin Germece mevkiinin çeşitli yerlerinde bulunan kaya tuzları yeraltından çeşitli yöntemler uygulanarak çıkarılmaktadır. Yeraltından çıkarılan kaya tuzları işlenmek üzere fabrikaya getirilir. Öncelikle kaya tuzlarına ekstraksiyon işlemi uygulanarak su ile tuzun çözünmesi işlemi gerçekleştirilir. Daha sonra tuza arıtma işlemi uygulanmaktadır. Tuza arıtma işlemi uygulanmasının nedeni ise tuzlu suda çözünmeyen safsızlıkların giderilmesini sağlamaktır. Arıtma işleminin akabinde tuz vakumlama işlemine maruz bırakılmaktadır. Tuzun vakumlanması ile birlikte tuzun nem içeriği %99 oranında azaltılmaktadır. Büyük oranda nemi alınan tuz 180 ˚C-200 ˚C kurutularak nem oranı %0.5'e kadar düşürülmektedir. Vakumlanan tuza safsızlıklarından arındırmak için kristalleştirme işlemi uygulanır. Daha sonra tuzlar silolara alınarak iri, kaba ve ince tuz olmak üzere sınıflandırılarak paketleme işlemi gerçekleştirilir.

TUZ ÜRETİM PROSESİ



Şekil 1.4 Tuz üretim prosesi (Sodium Chloride 2020)

1.7.1 Katı tuzun çıkarılması

Kaya tuzu birikintileri delme, patlatma, kesme ve sürekli madencilik işlemi uygulanmak suretiyle yeraltından çıkarılmaktadır. Bu işlem uygulanırken çeşitli delme ve patlatma işlemleri kullanılmaktadır.

Operasyonlar yüzeyde gerçekleştirilir ve klasik bir delme, patlatma, yükleme ve nakliye kombinasyonundan oluşmaktadır. En yaygın şekilde kullanılan patlayıcı ANFO'dur (amonyum nitrat- akaryakıt karışımı). Sürekli madencilikte de patlama tekniği kullanılmaya başlanmıştır ve kesme ve patlatma tekniğine göre daha küçük kaya yığınları üretmektedir. Ayrıca bu sistemde; tünel yapımında kullanılana benzer, karbür, kesici uçlara ve döner kafalara sahip makinelerden yararlanılır.

1.7.2 Kaya tuzu ekstraksiyonu

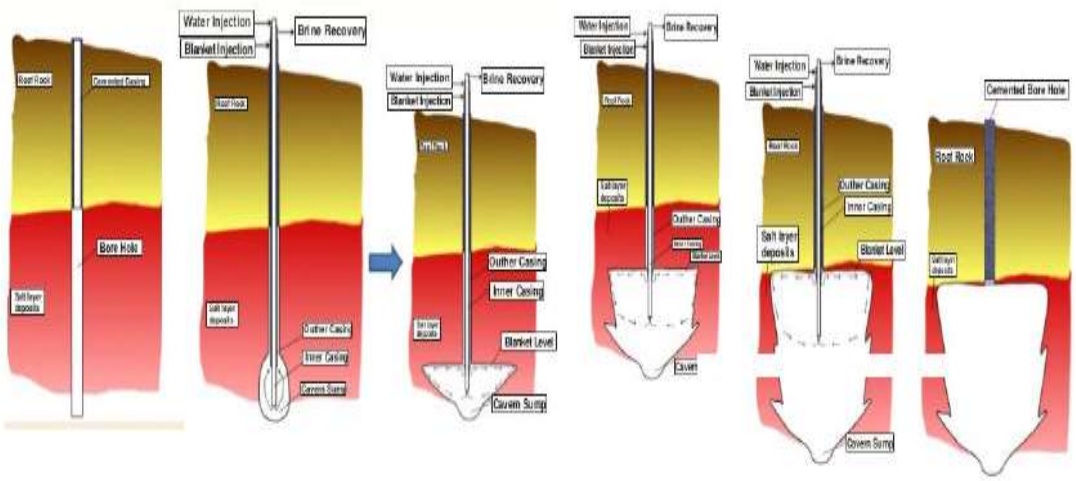
1.7.2.1 Çözünme madenciliği

Çözelti madenciliği, yüksek oranda doymuş tuzlu su oluşturmak için yeraltı tuz tabakasına enjekte edilen su ile mineralleri çözmek için bir veya daha fazla kuyu kullanılarak yeraltı tuzunun çıkarılması işlemine dayanmaktadır (Compass Minerals 2020).



Şekil 1.5 Kaya tuzu kesilen sondaj lokasyonu

Sondaj kuyuları, tuz tabakasının en dip noktasına kadar açılır. Kuyudan çıkarılacak olan tuz çözeltisine yabancı maddelerin karışmasını önlemek için muhafaza boruları yerleştirilir. Ardından çimentolama işlemi başlar. Su enjeksiyonu için bir mağara çukuru oluşturulur. Doymuş tuzlu suyun pompalanması ve çözülmesi için, çukur içine iki iç boru arasındaki halka şeklindeki sondaj deliğinden temiz su gönderilir. Böylece mağara duvarlarındaki tuz su ile çözülür. En dıştaki halka şeklindeki yapı, kapsamlı bir koruyucu tabaka enjeksiyonu için ayrılmıştır. Bu koruyucu ortam, tuzu çözemeyen ve tuzlu sudan daha hafif olan çatıdaki sızıntıyı önleyen bir mağara tabakasıdır. Bunun için, dizel yakıt, sıkıştırılmış hava veya nitrojen kullanılabilir.



Şekil 1.6 Kaya tuzunun çözünmesi işlem

1.7.3 Doğal olmayan arıtma teknikleri

1.7.3.1 Tuzlu su arıtma işlemi

Ham tuz, kaynağına bağlı olarak tuzlu sudan çıkarılması gereken ve bu tuzun işlem yardımcıları kullanmasını gerekli kılan başka bileşenlere sahiptir. Sadece mekanik olarak tuzlu sudan ayrılabilen fakat sıcak tuzlu suda çözünmeyen safsızlıklar bulunmaktadır (örneğin sedimantasyon maddeleri ve flokülasyon katkı maddelerinin süzülmesi). Aynı zamanda diğer çözünür tuzlar olan magnezyum ve potasyum gibi bileşikler ham tuzda bulunabilmektedir.

Isı eşanjörlerinde ve buharlaştırma ekipmanında kireç oluşumunun önlenmesi gerekmektedir. Bu nedenle kullanımdan önce tuzlu su genellikle çözelti içinde bir dizi çökeltme reaksiyonları ile kimyasal işlem yoluyla saflaştırılabilmektedir. Tuzlu suyun kalitesine bağlı olarak farklı saflaştırma işlemleri uygulanabilmektedir. Ham tuzun saflaştırılması için kullanılan yöntemler; kireç ve kostik soda külü ile saflaştırma, tuzlu suyun arıtılması, sürekli tuzlu su arıtma işlemi ve Nanofiltrasyon uygulamalarını içermektedir.



Şekil 1.7 Tuzlu su arıtma işleminin görünümü (Sep Salt 2020a)

1.7.3.2 Katı tuzun arıtılması işlemi (Rafinasyon)

Safir fabrikası kaya tuzlarının safsızlıklarından uzaklaştırılması için rafinasyon işlemi uygulanmakta ve bu işlem saturatorler yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Bu şekilde kaya tuzları suda çözünmeyen iri parçalara ayrılmaktadır. Daha sonra kaya tuzları dekantöre gönderilerek içeriğinde yer alan killerden uzaklaştırılır. Böylece safsızlıklarından arındırılmış kaya tuzları elde edilmektedir. Daha sonra tuzun kalitesine bağlı olarak tuzlara farklı saflaştırma işlemi uygulanabilmektedir. Katı tuzlara uygulanan saflaştırma işlemlerinden bazıları şunlardır: Flotasyon yöntemi; ayrıştırma yolu ile elde edilen nihai ürünün kalitesi pıhtılaşma ve köpüklenme yoluyla yabancı maddelerin ve katkı maddelerinin giderilmesine bağlıdır (örneğin anhidriti ince kaya tuzundan ayırmak için sülfat yağ asitlerinin kullanımı). Reaktiflerin oluşmaması için geride kalan maddeye dikkat edilmelidir.

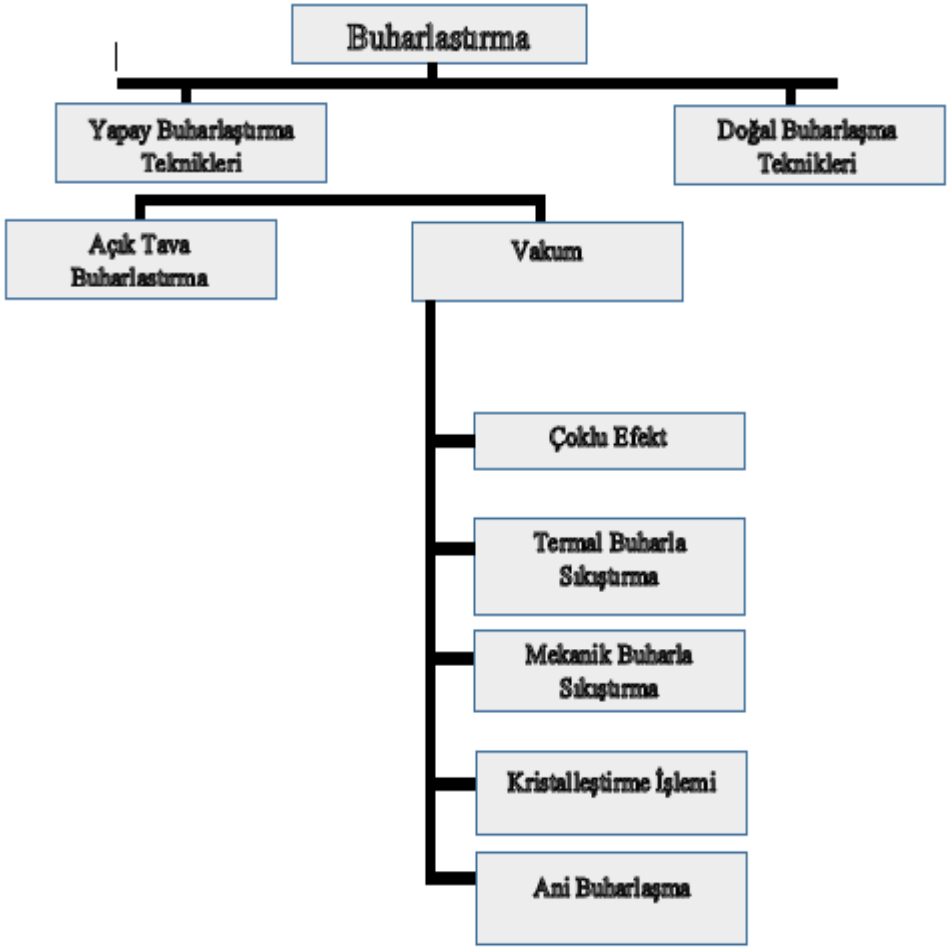


Şekil 1.8 Flotasyon hücrelerinin görüntüsü

Elektrostatik ayırma; önceden ısıtılmış tuz korona üreten bir elektronun yerleştirildiği dönen bir metal ruloyla beslenmektedir. Tuz ve anhidrit/kil parçacıkları yüklenir, sadece anhidrit kil parçacıkları yüklerini kaybedebilir. Yüklü iletken olmayan tuz, rulonun yüzeyine bağlı olarak hareket ederek o noktadan ayrılmaktadır. Bu ayırma tekniğinin dezavantajı ise yüksek güç gereksinimine ihtiyaç duyulmasıdır.

Isıyla yapıştırma işlemi; ham tuzu safsızlık partiküllerini seçici olarak ısıtan radyan ısıtmaya maruz bırakmayı içerir. Isıtılmış parçacıklar bir konveyör bandı üzerindeki ısıya duyarlı bir kaplamaya yapıştırılarak çıkartılır.

1.7.4 Evaporasyon işlemleri (Buharlaştırma)



Şekil 1.9 Evaporasyon şeması

1.7.4.1 Yapay buharlaştırma teknikleri

Yapay buharlaşma yöntemlerinden olan açık tava buharlaştırma yöntemi, tuzun tuzlu sudan vakum tavaları kullanılarak ekstrakte edildiği bir tuz üretim yöntemidir. Tuzlu su kaynama noktasını düşürmek için kısmi bir vakumda ısıtılmaktadır. Geçmiş dönemlerde tuz açık tavalar olarak bilinen normal atmosferik basınçta çalışan tavalarda tuzlu suyun ısıtılmasıyla çıkarılmaktaydı. Ancak şimdilerde, süzme veya açık tava işleminde tuzlu sudaki suyu buharlaştırmak için buharla ısıtılmış daldırma bobinlerine sahip, dikdörtgen tavalar kullanılmaktadır. Elde edilen tanecik tuzu pullardan oluşmakta ve daha kaba pullu tuz ürünlerinin istendiği yemeklerde tüketmek için kullanılmaktadır. Tarihsel açık tavalı

kaynatma sürecine benzer şekilde tahıllama işlemi atık buharın mevcut olduğu ve ucuz bir ısı kaynağının sağlanmak istendiği yerlerde uygunlanmaktadır. Süzme işlemi enerji açısından verimsiz olduğu için işletilmesi daha az maliyetli olacak şekilde değiştirilmiştir. Hala kullanımda olan böyle bir varyasyon pullar ve kübik tuz kristallerinin bir kombinasyonuyla sonuçlanan Alberger işlemi mevcuttur. Tavalar ısıtma serpantinlerinden ziyade harici ısıtma ünitelerine sahip sığ dairesel ünitelerdir.

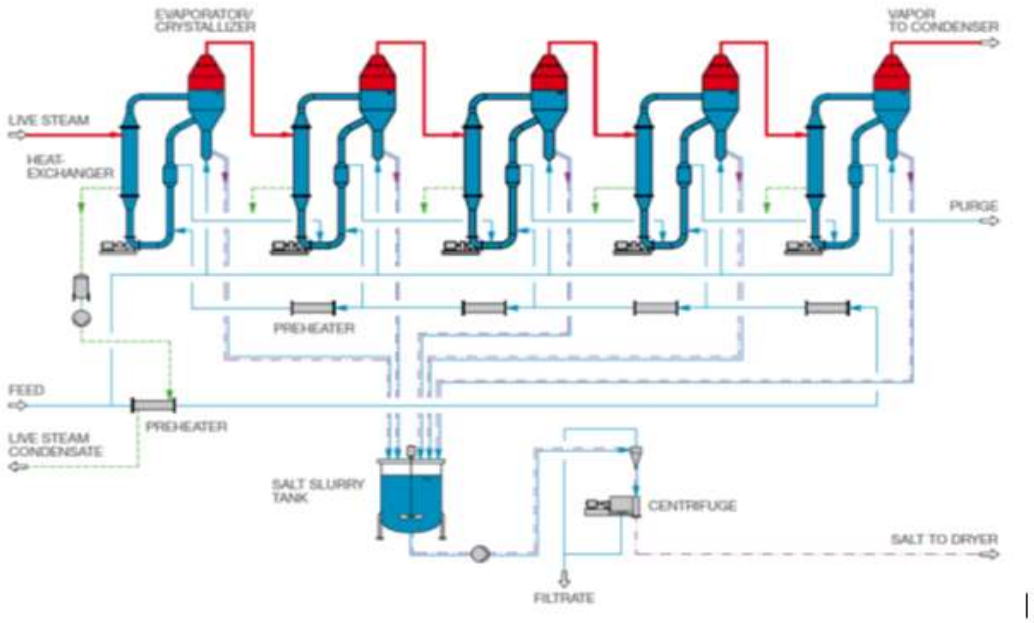


Şekil 1.10 Açık tava buharlaştırma işlemi görünümü

Yapay buharlaştırma tekniklerinden olan vakum teknikleri yönteminde; vakum tuzu normalde kapalı buharlaştırıcılarda tuzlu suyun tek başına ısıyla veya vakumla birlikte konsantre edilmesi yoluyla üretilir. Vakumlu tuz üretimi için temel işlemler tuzlu su saflaştırma, buharlaştırma ve kristalleştirmedir. Tek etkili buharlaştırıcılar üretilen buharda müteakip enerji kaybıyla birlikte buharla ısıtılır. Buharlaştırma sürecinde enerji geri kazanımı iyileştirilmiş ve enerji kullanım verimliliği artırılmıştır (Eusalt 2020).

Yapay buharlaştırma tekniklerinden olan çoklu efekt süreci yönteminde; proses için ucuz bir enerji kaynağı olduğunda kullanılan buhar ısı ile çalışan bir teknoloji olmakla birlikte seri bağlı birkaç evaporatörden oluşmaktadır. İlk etki canlı buharla ısıtılır ve sonraki aşamalar karşılık gelen yukarı akış biriminin buharları tarafından ısıtılır. Salamuranın

kaynama noktası her aşamada bir vakum pompası ile azaltılır. Son aşamanın buharı bir soğutma suyu sistemine girer ve tuzlu su beslemesi buharlaştırıcılardan gelen kondens ile önceden ısıtılır. Optimum enerji verimliliği ön ısıtmaya bağlıdır. Buhar, karşı basınçlı buhar türbini, bir gaz veya buhar türbini kojenerasyon ünitesi tarafından üretilmelidir. Bir kojenerasyon sisteminin uygulanabilir olmadığı durumlarda ise genel verimlilik termal buharın yeniden sıkıştırmayla geliştirilebilmektedir.



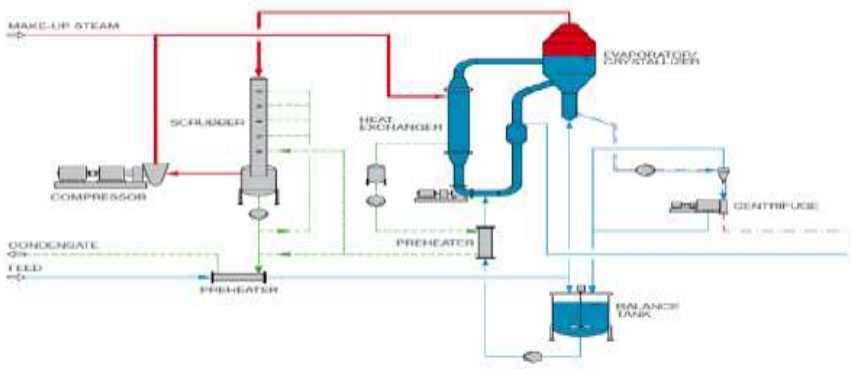
Şekil 1.11 Çoklu vakumun görünümü (Evartherm 2020a)

Yapay buharlaştırma tekniklerinden olan termal buharla sıkıştırma sürecinde; motive buharı, bir buharlaşma etkisinde üretilen buharın bir kısmını daha düşük bir buharlaşma basıncı ve sıcaklık seviyesinden ilk buharlaşma etkisinin ısıtma basıncına sıkıştırmak için kullanılmaktadır. Bu sayede bu ilk etkiye dahil olan ısı enerjisi tekrar ısıtma için kullanılabilir.



Şekil 1.12 Termal buharlı vakum makinanın görünümü (Gea 2020)

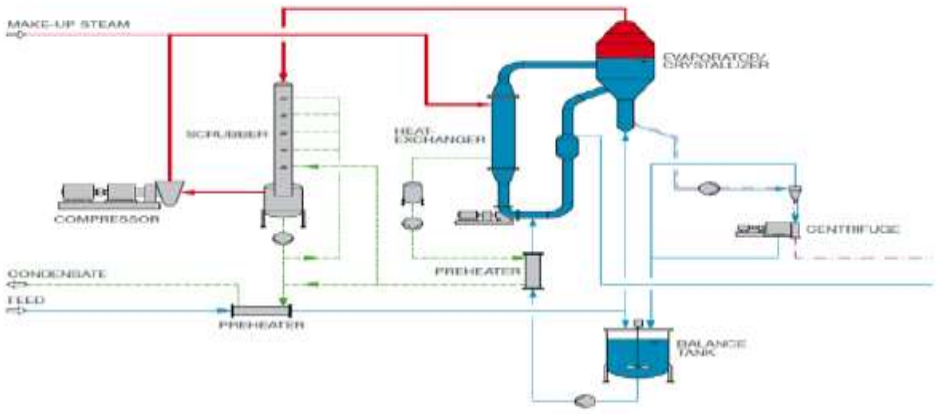
Yapay buharlaştırma tekniklerinden mekanik buharla sıkıştırma işleminde; termal buharlı basıncın aksine, mekanik buharla sıkıştırma işleminde motive buhara gerek yoktur. Elektrik enerjisi, ısı değiştiricinin ısıtma ortamı olarak yeniden kullanılabilen evaporatörden çıkan buharları sıkıştırmak için kullanılmaktadır. Bu sistem, bir veya birkaç ısıtma döngüsüne sahip bir kristalleştirici, bir kompresör, bir buhar temizleyici ve bir ön ısıtma sisteminden oluşmaktadır. Çok etkili buharlaştırıcılara nazaran enerji verimleri oldukça yüksektir (Eusalt 2020).



Şekil 1.13 Mekanik buharla sıkıştırma (Evartherm 2020b)

1.7.5 Kristalleştirme işlemi

Kristalleştirme işlemi, vakum tuzu, kaya tuzu ve güneş tuzu kristallerinin temiz bir çözücü içinde çözüldüğü bir arıtma işlemidir. Tuzlu su farklı basınç seviyelerinde çalışan birkaç flaş kristalleştiriciye yönlendirilerek üretim için gerekli olan doyma noktası elde edilir. Tuzlu su beslemesi üzerinde eş zamanlı buharlaştırma ve adyabatik soğutma yoluyla kristalleştirme işlemi yapılarak kristalize tuz üretimi başlamaktadır. Tuz süspansiyonu kristalleştiriciden bir yıkama kolonu yoluyla çıkarılır ve ardından tuzla temizleme tesisine verilir. Bu yolla %99 oranında saf tuz elde edilmektedir.



Şekil 1.14 Kristalleştirme işleminin görünümü (Sep salt 2020b)

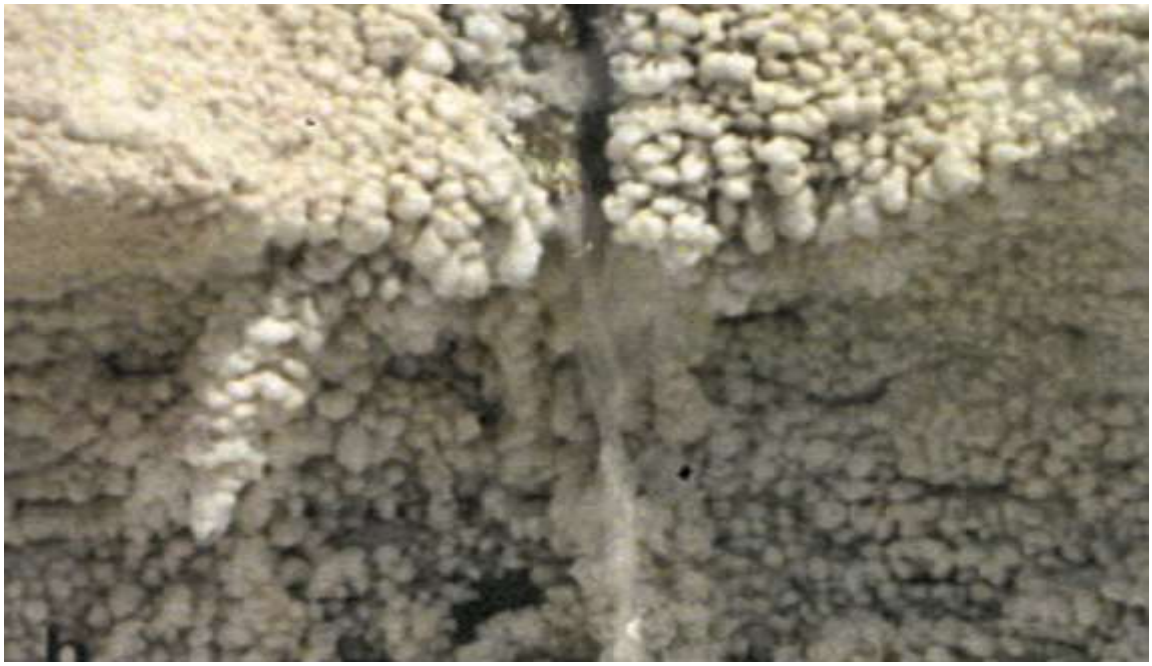
1.7.5.1 Ani buharlaştırma

Ani buharlaştırma, ısı alışverişi kullanılmadan tuzlu suyun soğutulması işlemi için kullanılmaktadır. Sıcak besleme düşük basınçta çalışan bir kaba verilir ve burada kontrollü koşullar altında aniden buharlaşma işlemi yapılmaktadır. Bu işlem için genellikle zorunlu sirkülasyon veya çekiş tüpü kristalizatörleri kullanılmaktadır. Burada ani buharlaşmanın işlevi kondansatöre iletilen buharın üretilmesini sağlamaktır. Buharlaşma, proses beslemesini yoğunlaştırmakta ve soğumasına yardımcı olmaktadır. Bu durum daha düşük son sıcaklıkla birlikte ürün çökelmesine neden olmaktadır.

1.7.5.2 Doğal buharlaştırma (deniz suyu) ve hasat

Deniz suyu havzalarda dolaşarak güneş ve rüzgarın etkisiyle birlikte yoğunlaşmaktadır. Deniz suyunun buharlaşmasıyla birlikte tuzun kristalleşmesi sağlanana kadar birbirini izleyen havuzlarda suyun tuzluluğu artmaktadır. Deniz suyu ilk havuza girer ve sonraki havuzlardan geçip güneşte buharlaştıkça konsantrasyonu artar. Uygun miktarda deniz suyunun yoğunlaşması içerilen tüm tuzların franksiyonel kristalleşmesine yol açmaktadır. Bu nedenle deniz suyunun güneşle buharlaşması ilk etapta az çözünen tuzların ($CaCO_3$, $CaSO_4$), ardından NaCl ve son olarak magnezyum tuzlarının kristalleşmesine neden olmaktadır.

Güneşle buharlaşma işlemi; buharlaşan havuzlar ve kristalizasyon havuzları olmak üzere iki temel işleme dayanmaktadır. Buharlaşan havuzlar, deniz suyunun doyma noktasına kadar yoğunlaştığı yerdir. Tabanları herhangi bir müdahale olmaksızın tamamen doğaldır ve içerdiği tuzlu su konsantrasyonu 3,8 Be ile 25,7 Be aralığındadır. Buda kristalizatörleri sürekli olarak gerekli doymuş tuzlu suyla besleyen son havuza karşılık gelmektedir. Buharlaşan havuzlar üretim alanının %90'ını oluşturmaktadır. Kristalizasyon havuzları ise tuzun 28-29 Be'ye kadar daha fazla buharlaşması yoluyla tuzun kristalleştiği havuzlardan oluşmaktadır. Kristalizatörler üretim alanının %10'unu oluşturmaktadır. Deniz suyunun buharlaştığı ardışık havzalar ve su düzenleyici yapıların her yıl kurak mevsimden önce bakımı yapılmaktadır. Genellikle yazın bölgelere bağlı olarak güneş ve rüzgarın etkisiyle su buharlaşır ve tuz kristalleşmesi sağlanana kadar suyun tuzluluğu artmaktadır. Tuzlu su buharlaşma hızı bölgenin mikro iklimine, rüzgar etkisine, havanın sıcaklığına ve havanın nemine bağlı olarak değişim göstermektedir. Bu yolla elde edilen tuz elle veya mekanik olarak toplanır. Hasat yönteminin organik tarım uygulamaları açısından bir etkisi yoktur. Hasattan sonra tuza yıkama, santrifüjleme, kurutma, öğütme veya eleme işlemi yapılabilmektedir.



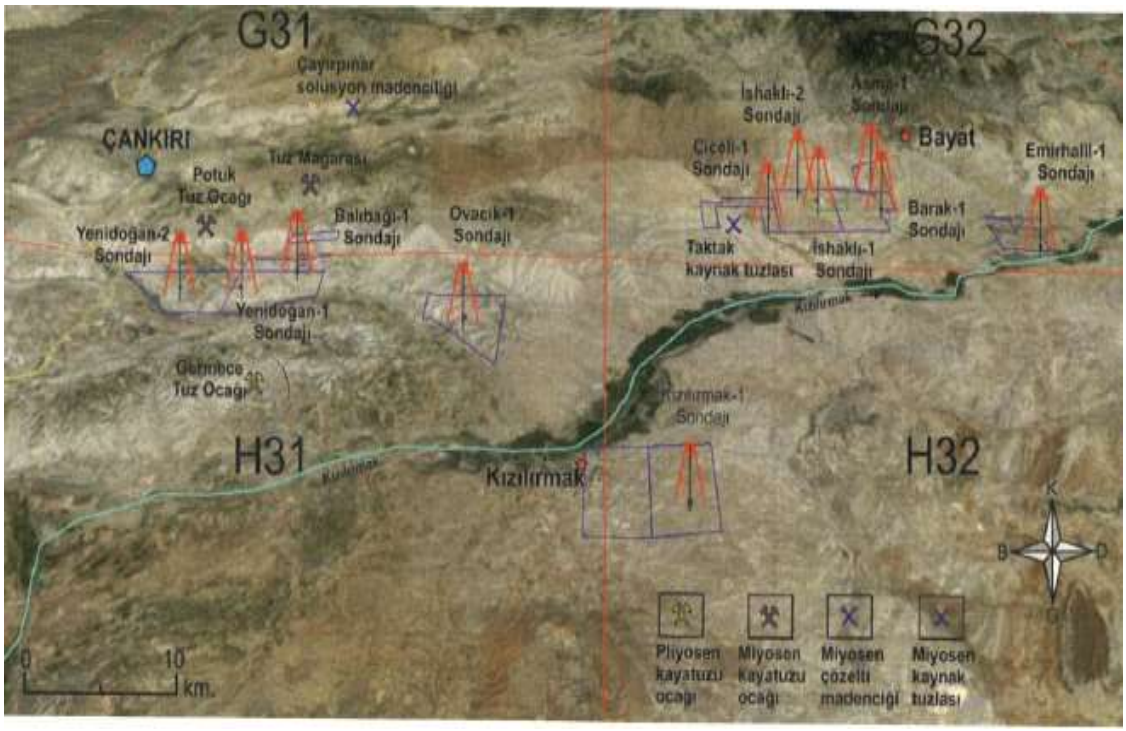
Şekil 1.15 Doğal tuzlu su kaynağı

1.7.6 Tuzun paketlenmesi ve satışa sunumu

Kurutulma işlemine maruz bırakılan tuzlar eleme işlemi uygulanarak iri, ince ve kaba tuzlar olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Kaba eleğin üstünde kalan tuz iri tuz olarak adlandırılmaktadır. Bu şekilde kaba tuzlar ham tuz olarak satışa sunulmaktadır. Kaba eleğin altından geçebilen tuz kaba tuz olarak adlandırılmaktadır ve daha çok mutfaklarda kullanılan tuz olarak bilinmektedir. Tuz fabrikalarda 100 kg'lik çuvallara doldurularak satışa sunulmaktadır. İnce tuz üretimi sırasında tuza %1 oranında MgO_2 katılmaktadır. Bazı tuzlara ise guatr rahatsızlığı olan tüketiciler için yaklaşık %0,005 potasyum iyodür katılarak silolara alınmaktadır. Silolara alınan tuzlar 1 kg'lık paketler yapılarak satışa sunulmaktadır. Safir fabrikası kaya tuzlarının saf kaya tuzlarında NaCl miktarı %80-90 sodyum klorür içerirken, rafine kaya tuzlarında tuzun çeşidine göre ise %99,7 NaCl miktarına sahip tuz elde edilir. Tuz tiplerine göre potasyum ferrosiyanür max 20 ppm katılırken, eğer tuz iyotlu ise buna ilaveten 25-45 ppm arası potasyum iyodat ilave edilir.

1.8 Safir Fabrikası Çalışma Yöntemleri

Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü'nün (MTA) yürüttüğü Orta Anadolu Endüstriyel Hammadde Aramaları projesi kapsamında sahada jeolojik harita revizyonu, stratigrafik kesit alımı, yoğun arazi gözlemleri yapılmış ve gömülü yataklanmaları kontrol etmek üzere 11 lokasyon olmak üzere toplamda 8119 metre karotlu arama sondajları yapılmıştır.



Şekil 1.16 Çalışma alanında yapılan sondaj çalışmaları ve kaya tuzu üretim yerleri

Çalışmada evaporitik kusmalardan, kiltaşlarından ve evaporitik birimlerden XRD örnekleri alınarak kimyasal analizleri yaptırılmıştır. Yapılan karotlu sondaj çalışmalarından ve evaporitik düzeylerden XRD örnekleri alınmış ve kesilen kaya tuzlarından kimyasal analizler (XRF) yapılmıştır. Sondaj çalışmalarında tespit edilen Globerit ara düzeylerinden XRD, XRF örnekleri alınmış ve alınan temsili örneklerden mineral ilişkileri ve kristal morfolojilerini anlamak amacı ile elektron mikroskobu (SEM) çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Havzada Çorum-Bayat İshaklı Göleti olarak bilinen mevsimlik göl alanında tespit edilen güncel Blodit çökeliminden XRD, XRF ve SEM analizleri yaptırılmıştır. Ayrıca

hidrojeokimyasal değerlendirmeler için İshaklı Gölü civarındaki formasyonların hidrojeolojik özellikleri incelenmiş ve 5 adeti İshaklı Gölü'nden, 4 adeti keson kuyulardan, 3 adeti kaynak noktalarından ve 14 adeti de çeşmelerden olmak üzere toplam 26 adet su örneği alınmış ve kaynak başında özgül elektriksel iletkenlik, pH ve sıcaklık ölçümleri yapılmıştır. pH değerleri WTW pH cihazıyla ölçülmüştür. Su örnekleri her noktadan birer litrelik iki adet numune olarak 0,45 mm açıklıklı membran filtre veya mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek çift kapaklı plastik kaplara alınmıştır. Alınan numunenin bir litresine HNO_3 asit eklenerek, pH<2 yapılarak ağır mineral analizleri için ayrılmıştır. Diğer numuneden ise, majör anyon, katyon analizleri yapılmıştır. Analizler MTA Genel Müdürlüğü Maden Analizleri ve Teknoloji Dairesi Laboratuar'ında ICP-OES VE AAS (Atomik Absorbsiyon Spektrometresi) cihazları kullanılarak yapılmıştır. İzotop çalışmaları için 1adeti İshaklı Gölü'nden, 1 adeti çeşmeden ve 2 adeti kaynak noktasından olmak üzere toplam 4 adet örnekte oksijen -18, döteryum ve trityum analizleri yapılmıştır. Numuneler hava kabarcığı bırakılmadan çift kapaklı, koyu renkli şişelere alınmış ve güneşten korunmuştur. İzotop analizleri Devlet Su İşleri (DSİ) İzotop Laboratuvarlarında yapılmıştır.

Mineralojik analizler MTA Genel Müdürlüğü MAT Dairesi Laboratuvarındaki Philips PW XRD cihazı ile yapılmıştır. Difraktogramlar Cu-K radyasyonu kullanılarak ve 2,5˚-70˚ ve 2θ aralığında elde edilir. Kimyasal analizler sırasında numuneler 105 ˚C'de kurutulmuştur. Analizler XRF cihazında IQ+(Standartsız program) programda yine MTA Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

SEM çalışmalarında seçilen 110 adet numuneden FEI Quanta 400 MK2 model taramalı elektron mikroskop altında toplam 40 adet ikincil elektron dedektör görüntüsü ve 20 adet EDS (Energy Dispersive X Ray Spectrometer) nokta analizi sonucu alınmıştır. EDS nokta analizleri EDAX Genesis XM4İ model EDS dedektörü ile standartsız ve yarı kantitatif elementsel ve oksit analiz sonuçlarıdır.

Safir Tuz fabrikasında rafine kaya tuzu ve tablet tuzu üretimi yapılmaktadır. Safir Tuz Fabrikası'nın fiili kapasitesi yıllık 80.346 bin ton olmakla birlikte 2019 yılında %100 kapasite ile çalışarak mevcut rafine kaya tuzu potansiyelinin tamamını gerçekleştirmiştir. Rafine kaya tuzunda fiili kapasite 64.638 bin ton iken tablet tuzunda 21.546 bin ton olmaktadır. Çankırı Sanayi ve Teknoloji İl Müdürlüğü'nden alınan 2019 verilerine göre

rafine kaya tuzu üretimi 64.638 bin ton iken tablet tuzu üretimi 15.708 bin tondur. Tablet tuzunda fiili kapasite 21.546 bin ton olarak verilmişken %73 kapasite ile işlem görmesinden dolayı üretim 15.708 bin ton olmuştur. Rafine kaya tuzu, iç tüketimde tablet tuzuna göre daha çok tercih edildiğinden dolayı kapasiteyi gerçekleştirme oranı daha yüksektir. Safir Tuz Fabrikası, Çankırı toplam tuz üretiminin %7,2'sini karşılayarak Çankırı tuz piyasasında önemli bir değere sahiptir.

Çizelge 1.4 Safir fabrikasının tuz üretimi (2019) (Çankırı Sanayi ve Teknoloji İl Müdürlüğü 2020)

Firma Adı	Ürün Çeşidi	Yıllık Üretim Kapasitesi (Yıl/Ton)	Fiili Kapasite (Yıl/Ton)	Kapasite Gerçekleşme Oranı (%)	İhracat (Yıl/ Ton)	Çalışan Kişi Sayısı
SAFİR TUZ A. Ş.	**Rafine Kaya Tuzu**	64.638	64.638	100	2.369	107
	Tablet Tuzu	21.546	15.708	73	1.338	

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Ergin (1988) çalışmasında, ülkemizde tuzun oldukça önemli bir yeri olduğu vurgulanmaktadır. Bu çalışmada; tuz üretim teknolojisi, tuzun sağlık açısından önemi ve kullanım alanlarına değinilmektedir. Bunun yanı sıra günümüzde sıkça kullanılan "Rafine tuz", "Florürlü Tuz", "İyotlu Tuz" kavramlarına da çalışmada yer verilmektedir. Tuz insanlığın ilk çağlarından itibaren gıda maddesi olarak kullanım alanına sahip olmakla birlikte, günümüzde geniş bir ürün çeşitliliğine sahip olarak kimya sanayinde de kendine yer edinen ürünler arasında yerini almaktadır.

Alp vd. (1995) çalışmalarında, tuzun dünyada ve ülkemizde pazarlanma koşulları ve ülkemizde bulunan tuz potansiyelinin değerlendirilmesi durumunu araştırmışlardır. Doğada tuz olarak anılan sodyum klorür (NaCl) ve bileşiklerin değerlendirilmesi ve tuzun kullanılabilir hale getirilmesi ile alakalı faaliyetlerin tamamı "tuz sektörü" olarak nitelendirilmektedir. İlk çağlardan beri gıda maddesi olarak kullanım alanına sahip olan tuz, günümüzde kimya sanayinin önemli bir kolunu oluşturmaktadır. Tuz sektöründe ham tuz üretilmektedir. Buna ek olarak sofra tuzu, iyotlu tuz, presli tuz, rafine tuz üretimi de mevcuttur. Dünya genelinde üretilen tuzların %60-70'i kimya sanayinde kullanılmak üzere üretilmektedir. İnsanların gıda maddesi olarak tükettiği toplam tuz miktarı, dünya tuz tüketiminin %19'unu oluşturmaktadır.

Yalçın ve Ertem (1997) çalışmalarında, ülkemizde mevcut olan deniz tuzu potansiyeli araştırılmıştır. Sofraların ve kimya sanayinin önemli ürünlerinden biri olan ve gıdalarda katkı maddesi olarak kullanılan NaCl deniz, göl, kaynak ve kaya tuzu olmak üzere 4 farklı şekilde üretilebilmektedir. Bu üretilen kaynak tuzlarından kalite ve maliyet olarak en uygun olanı göl tuzudur. Ülkemizin üç tarafının denizlerle çevrili oluşu deniz tuzlarını kalite ve maliyet olarak ikinci derecede uygun yapmaktadır. Barutoğlu (1961) çalışmasında ülkemizde tuz yataklarının nerelerde olduğu, üretim şekilleri ve üretim miktarları ile, kaya tuzu yatakları ve kaya tuzu rezervlerini ele almaktadır.

Anıl ve Bastacıoğlu (2013) çalışmalarında, yeraltı maden işletmeciliği yöntemlerinden birisi olan çözelti madenciliği hakkında araştırmalarından bahsetmişlerdir. Çözelti madenciliği yaygın olarak kullanılan bir yöntem olmaması sebebiyle bu yöntemin dünyadaki uygulama alanları araştırılarak ve yöntem hakkında temel mühendislik

prensipleri esas alınarak literatür bilgilerine yer verilmiştir. Çözelti madenciliği Adana'nın Zeytinli Köyü'nde yer alan Soda Sanayi A.Ş Arabali Tuz İşletmesi'nde de uygulandığından dolayı bu işletmeden gerekli bilgiler sağlanarak çalışma desteklenmiştir. Bölgede bulunan tuz yatakları işletmesine ve bu yöntem kullanılarak yer altında doğalgaz depolama imkanları incelenmiştir.

Avcı (2003) çalışmasında, tuzun geçmişten günümüze tarihçesi, insan yaşamındaki önemi ve Dünya'daki tuz ekonomisi hakkında detaylı bilgilere yer verilmiştir. Yapılan çalışmada insanların tuz için verdiği mücadelelerden, yapılan savaşlara ve tuzun dünya ekonomisindeki yerine kadar birçok konuya değinilmiştir.

Doğanay (2006), Türkiye'de kaynak tuzlarından biri olan Aşkale tuzlası, Erzurum'un Aşkale ilçesinde bulunmakta olup merkeze 3 km uzaklıkta yer almaktadır. Aşkale tuzlası, karasu vadi tabanında bulunmaktadır. Bu vadinin güneyinde bulunan tepelik alanlarda dağılım gösteren jipsti seri, tuzlu suyun asıl kaynağını oluşturmaktadır. Geleneksel yöntemler kullanılarak üretim faaliyetinin gerçekleştirildiği Aşkale tuzlasında son yıllarda üretimin 119.194 ton arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Fakat tuzlanın tam kapasiteyle çalışması durumunda bu miktar 1000-1500 tonlara ulaşabilmektedir. Yaz mevsiminde görülen yağışlar, tuzlu su kaynağının alım miktarında meydana gelen azalmalar ve bu noktada rafine tuz üretiminin yapılamaması çözüm bekleyen sorunlar arasındadır. Proje hayata geçirildiği taktirde yılda 5000 ton rafine tuz üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Bu durumda Aşkale tuzlasının bölgeye yüksek miktarda ekonomik katkı sağlayabileceği belirtilmektedir.

Steinhauser *et al.* (2006) çalışmalarında, Almanya, Polanya, Avusturya, İsviçre, Ukrayna ve Pakistan'dan kısmen temin edilebilen kaya tuzlarından 18 adet örnek, enstrümantal nötron aktivasyon analizinden yararlanılarak eser element içeriklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Bu analizler neticesinde Br, Al, Ca, Ba, Cl, Co, Ce, Cs, Cr, Fe, Eu, Hf, Mn, La, Na, Sb, Rb, Sc, Sr, Th, Tb ve Zn gibi elementlerin varlığı tespit edilmiştir. Tespit edilen iz elementlerin biyo yararlanım tahminleri sodyum klorür numunelerinin eş değerinin seyreltilmesiyle hazırlanmış olan hidroklorikasit içerisinde çözündürülerek çözülmeyen bileşenlerin süzülmesi ve buharlaşma işlemine maruz kalan süzüntünün analiz edilmesiyle gerçekleştirildi. Genellikle Fe elementi gibi biyoaktif iz elementler kaya tuzu içerisinde neredeyse hiç çözünmeyen bileşikler olarak bulunabilmekte

olduğundan büyük çoğunluğu biyolojik olarak temin edilebilmektedir. Günlük diyet alımında kaya tuzunun tüketiminin günlük alınması gereken metal eser element alımı üzerinde etkisi bulunmamaktadır.

Tıraş (2007) çalışmasında, ülkemizde yer alan en büyük deniz tuzlası olarak Çamaltı Tuzlasını coğrafi özellikleri bakımından irdelemiştir. Çamaltı Tuzlası 1863 yılında üretime açılmıştır. Bu tuzla İzmir'in kuzeyinde olup il merkezine 28 km uzaklıkta bulunmaktadır. Çamaltı Tuzlası I ve II tuzla, suyun depolandığı alanlar ve kristalizasyon havuzlarının bulunduğu alanlar olmak üzere 4 bölümden oluşmaktadır. Bu tuzlada yılda yaklaşık olarak 514.000 ton tuz üretilmekte ve ülkemiz tuz ihtiyacının %25'ini buradan temin etmektedir. Üretim kapasitesinin artırılması halinde buradan sağlanacak olan tuz üretiminin yaklaşık 1 milyon tonu geçeceği düşünülmektedir.

Ersöz ve Doğan (2010) çalışmalarında, akışkan yataklı sürekli kurutucuların varlığı sayesinde protip imalatı sağlamıştır. Bu çalışmada maliyet ve kalite bakımından daha uygun olan göl tuzlarından yararlanılmış ve kurutucuda, kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kurutma işlemi yapılırken kurutma havasının sıcaklığı, hızı ve tuzdaki kütle değişimi araştırılmıştır. Kurutma sırasında kurutma havasının hızı 4,5 m/s olarak kaydedilmiştir. Diğer yapılan bütün deneylerde sabit tutulmuştur. Göl tuzunun başlangıç nemi 0,044 g su/g kuru madde olarak tespit edilmiştir. Kurutma havası sıcaklıklarının farklı olduğu, 3 farklı sıcaklıkta 90 dakikalık süreyle tuz kurutma işlemine maruz bırakılmaktadır. 171 ˚C, 126 ˚C, 94 ˚C sıcaklıklarda yapılan kurutma işlemlerinin ardından tuzların nemi 0,009, 0,024, 0,033 g su/g kuru maddeye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu araştırmalar sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda tuzda 0,005 g_{su}/g_{kuru} madde nem miktarının oluşması için kurutma havası sıcaklığı 181,511 ˚C olması gerektiği belirtilmiştir.

Aksel (2014) çalışmalarında, Türkiye'de Iğdır-Tuzluca bölgesinden çıkarılarak elde edilen kaya tuzu numunelerindeki bazı eser metal düzeylerinin ICP-MS yöntemi kullanılarak tayin edilmesi ve bu işlemin standartlarla karşılaştırılması amaçlanmıştır. Gıdaların hazırlanmasında kullanılan tuz numuneleri, dörtlü asit çözme işlemine tabi tutularak daha sonra ICP-MS analizlerine tabi tutulmaktadır. Numunelerin hiçbirinde Cr, Cd, Hg ve Se elementleri tespit edilmemiştir. Ayrıca vücut için gerekli olan elementlerden, Cu, Mo, Mn ve Zn tespit edilirken sağlık açısından zararlı olan As ve Pb

elementlerine de rastlanmıştır. Yapılan analizler sonucu elde edilen veriler doğrultusunda günlük ortalama 6 g kaya tuzu tüketilmesi halinde vücuda alınması gereken elementlerin ne kadarının karşılandığı ve vücuda zararlı olan elementlerin hangi düzeyde zarar verdiği hesaplanmıştır. Bu elementlerden Cu için %2,81-4,11; Mn için %0,65-0,78; Mo için %0,02-0,06 ve Fe için %22,5 karşılama oranları tespit edilmiştir. Kaya tuzunun tüketilmesiyle birlikte vücuda alınan zararlı elementlerin miktarlarının Gıda ve Tarım Örğütü (FAO) ve Dünya Sağlık Örğütü (WHO)'nün ortak komisyonunca belirlenen sınır değerlerinin altında kaldığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, ülkemizde ve bazı komşu ülkelerde çıkarılan kaya tuzları ile kıyaslanmıştır. Iğdır-Tuzluca bölgesinden çıkarılan kaya tuzu numunelerinin daha yüksek oranda faydalı elementleri bünyesinde barındırdığı ve düşük oranda zararlı elementleri içerdiği yapılan araştırmalar sonucunda tespit edilmiştir.

Çatalbaş (2017), çalışmalarında Tuz Gölü tuzlarında mikroplastik varlığını incelemişlerdir. Gelişen teknoloji ile birlikte plastik üretiminde ve tüketiminde artış yaşanmaktadır. Günümüzde plastik kullanımının kontrolsüz olması çevresel sorunların artışınıda beraberinde getirmektedir. Rastgele çevreye atılan plastik atıkları rüzgar ve nehirler yoluyla su ortamlarına taşınarak hayatı tehlike oluşturmaktadır. Plastikler doğada aşınmaya maruz kalırlar ve 5 mm'den daha küçük mikroplastiklere dönüşmektedirler. Mikroplastiklerin kirliliği günümüzde yeni anlaşılan bir konu olup tam olarak standart ayırma ve analiz metodları hakkında yeterince bilgi bulunmamaktadır. Bu çalışmada, yaşadığımız ortamda mikroplastiklerin bulunup bulunmadığı, bulunuyorsa ne miktarda bulunduğu araştırılmıştır. Bu amaçla temel besin maddesi abiyotik su ürünü olan tuzun kaynağından yanı bir Tuz Gölünden su ve tuz numuneleri alınarak numunelerde rastlanan mikroplastiklerin tipi, şekli, büyüklüğü ve sayısı belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak ortaya konulmuştur.

Üstek (2019), çalışmalarında, piyasadan temin edilen kaya tuzlarının mineral içeriklerinin; ICP-MS, FT-IR VE SEM-EDX teknikleri ile tespit edilmesi konusunda araştırma yapmışlardır. Bu çalışmada, piyasada paketlenerek satılan 6 farklı kaya tuzu numunesinde ağır metal elementleri tespit edilmiştir. İlk olarak tuz numunelerinin görüntülerinin JEOL JSM-6510 Scanning Electron Microscope cihazında 50 μm, 250 μm, 500 μm ve 1000 μm'lik ölçülere büyütülerek fotoğrafları çekilmiş, her bir numunenin

element analizlerinin yapılması amacıyla ilk önce CEM marka Mars 6 One Touch (USA) model mikrodalga cihazı kullanılarak yakma işlemine maruz bırakılmış, daha sonra element analizleri için standart çözeltiler kullanarak kuarz nebulizer gazlaştırıcı, cyclonic spray chember ve entegre bir auto-sampler bulunduran ICP-MS NexION® 2000 cihazı ile yapılmıştır. Yapılan analizler neticesinde sodyum ve klor elementlerinin yanında farklı miktarlarda ^{7}Li, ^{9}Be, ^{11}B, ^{23}Na, ^{24}Mg, ^{27}Al, ^{39}K, ^{43}Ca, ^{51}V, ^{52}Cr, ^{55}Mn, ^{57}Fe, ^{59}Co, ^{60}Ni, ^{63}Cu, ^{66}Zn, ^{69}Ga, ^{45}Sc, ^{82}Se, ^{85}Rb, ^{88}Sr, ^{107}Ag, ^{111}Cd, ^{115}In, ^{133}Cs, ^{138}Ba, ^{89}Y, ^{202}Hg, ^{205}Tl, ^{208}Pb, ^{209}Bi, ^{238}U, ^{209}Bi-1,elementleri belirlenmiştir.

Eyüpoğlu (2019), çalışmalarında Çankırı ilinde bulunan tuz ocaklarından toplanan kaya tuzu örneklerinin radyonüklit ve ağır metal içeriklerinin belirlenmesi üzerine çalışmalar yapmıştır. Bu tez kapsamında Çankırı ilinde Yenidoğan, Ballıbağı ve Doğantepe mevkiilerinde bulunan 3 farklı tuz ocağından toplanan 45 adet kaya tuzu örneklerinde doğal olarak bulunan ^{226}Ra, ^{232}Th ve ^{40}K radyonüklitinin aktivite seviyeleri yüksek saflıklı germanyum dedektörlü gama-ışını spektrometresi kullanılarak ölçüldü. ^{226}Ra, ^{232}Th ve ^{40}K'ın aktivite derişimleri, sırasıyla <ÖEA–3,1 Bq/kg, <ÖEA–7,1 Bq/kg ve <ÖEA–26,4 Bq/kg aralığında bulundu. Erişkin bireylerin kaya tuzu tüketerek yıllık aldığı etkin radyasyon dozu 1,6 μSv/y olarak belirlendi. Kaya tuzu örneklerinin ağır metal içerikleri X-ışını flüoresans spektrometresinden yararlanılarak analiz edildi. V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo ve Pb'nin derişimlerinin ortalama değerleri, sırasıyla 2,7 mg/kg, 2,3 mg/kg, 12,9 mg/kg, 504.0 mg/kg, 3,6 mg/kg, 1,9 mg/kg, 2,0 mg/kg, 0,1 mg/kg ve 1,4 mg/kg olarak tespit edildi. Sonuç olarak kaya tuzu örneklerinin tüketilmesinden dolayı ağır metal bakımından herhangi bir sağlık riski oluşturmadığı belirlendi.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Çankırı Kaya Tuzu Madeni Bölgesinin Jeolojik Karakterizasyonu

Çankırı ilinde işletilen kaya tuzlarından; Çankırı tuz mağarası ve Potuk tuz Pliyosen öncesinde Miyosen'de Bayındır formasyonunda oluşmuş ve yukarıya doğru diyapirleşme yaparak yüzeye kadar çıkmakta olan kaya tuzlarını oluşturmaktadır. İşletilmekte olan tuz ocakların güney kısımlarında, bozkır formasyonun eğimleri oldukça yüksektir. Eğim artışı ile birlikte diyapirleşme sonucunda yukarı yükselen Pliyosen öncesi kaya tuzlarının yarattığı tuz tektoniğinden kaynaklı deformasyonlar yaşanmaktadır. Bu durum Ovacık Monokli'nin gelişmesine sebep olmuştur. Burada yer alan tuz ocaklarının güneyinde bulunan ve Pliyosen yaşlı Bozkır formasyonunda (Yenidoğan-1, Yenidoğan-2, Balıbağı-1) kesilen kaya tuzu diyapirleşme göstermeyen, tabakalı, düşük eğimli ve sedimantasyona uygundur. Bu havzada Pliyosen yaşlı Bozkır formasyonunda işletilen tek ocak Germece kaya tuzu ocağı bulunmaktadır.



Şekil 3.1 Pliyosen yaşlı Germece kaya tuzu ocağı

Germece mevkinden çıkarılan tuz numuneleri işletmeye getirilerek çeşitli aşamalardan geçirilip üretim için hazırlanmaktadır. Şekil 3.2'de işlem görmemiş kaya tuzunun görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.2 İşlem görmemiş tuz numunelerinin görüntüsü

3.2 Kaya Tuzu Numunelerinin Toplanması

Analiz için kullanılacak numuneler, Ağustos 2020'de Çankırı ilinin merkezinde bulunan Safir fabrikasından temin edildi. Toplanan numunelerin kodları, genel kullanım alanları ve özelliklerine Çizelge 3.1'de yer verilmiştir. Numuneler kodlandıktan sonra her bir numune için 3 paralel örnek olacak şekilde tuz örneklerinden 250 g alınarak tartılma işlemi yapıldı. Daha sonra küçük parçalar halinde kırılıp, elek aralığından geçirilecek şekilde öğütülen numuneler ICP-MS analizi için hazırlandılar.

Çizelge 3.1 Toplanan numunelerin kodları, kullanım alanları ve özellikleri

Numunenin Kodu	Numunenin Genel Kullanım Alanı	Kaya Tuzlarının Özelliği
S1	Yöre halkının yemeklerde kullandığı öğütülmüş kaya tuzu numunesi	Saf Kaya Tuzu
S2		Saf Kaya Tuzu
S3		Saf Kaya Tuzu
S4		Saf Kaya Tuzu
S5		Saf Kaya Tuzu
S6		Saf Kaya Tuzu
S7		Potasyum Ferrosiyanür ve Potasyum İyodat Katkılı Kaya Tuzları
S8		
S9		

3.3 Kaya Tuzu Numunelerinin Analiz İşlemleri İçin Hazırlanması

3.3.1 Kaya tuzu numunelerinde ICP-MS analizi için ön işlemler

Safir fabrikasından alınan kaya tuzu numunelerine toplandıkları yer ve noktalara ait bilgileri belirtecek şekilde S kodları verilerek numaralandırma işlemi yapıldı. Kaya tuzlarından S1, S2, S3, S4, S5, S6 numuneleri saf kaya tuzlarından oluşurken S7, S8 ve S9 numuneleri ise potasyum ferrosiyanür ve potasyum iyodat katkılı kaya tuzlarından oluşmaktadır. Kaya tuzu numuneleri küçük parçalar halinde öğütülerek plastik numune kaplarına koyuldu ve ICP-MS analizi için saklandı. ICP-MS analizi öncesinde analizde kullanılacak olan büret, beher, pipet, balon joje gibi ekipmanlar %1'lik nitrik oksit (HNO_3) ile yıkandı. Numune kaplarındaki örneklerden yaklaşık olarak 0,5 g kadar tartılarak saf su ile 10 ml'ye tamamlandı. Numuneler, klorik oksit ($HClO_3$) ile parçalanarak %1'lik nitrik oksit (HNO_3) ile seyreltildi. Seyreltilme işlemine maruz bırakılan numunelerden, partiküllerin uzaklaştırılması amacıyla için 0,25-0,45 μm membrandan filtre edilerek, numuneler ICP-MS analizleri yapılmak üzere hazırlandı.

3.3.2 Kaya tuzu numunelerinde FT-IR analizi için ön işlemler

Kaya tuzu numuneleri küçük parçalara ayırılıp, öğütülerek FT-IR analizleri için hazırlandı. FT-IR analizi için KBr Pelet yöntemi kullanıldı. KBr palet yöntemi; alkali halojenürlerin basınca maruz kalarak plastik hale gelmesi ve kızıl ötesi bölgede IR spektrumları oluşturması esasına dayanmaktadır. %1'lik numuneler, 250 mg ince alkali halojenür (KBr) tozuna karıştırılarak 13 mm çaplı peletler oluşturulmak üzere toz halinde kalıplara koyuldu. Numuneler bir iki dakika vakum altında 8 tonluk kuvvet uygulanarak presleme işlemine maruz bırakıldı. KBr tozu palet haline getirilmeden önce maksimum 200 elek aralığında toz haline getirildi ve 110 °C'de 3 saat kurutuldu. Numuneler kurutulma işleminden sonra bir desikatöre alınarak FT-IR analizi için saklandı.

3.3.3 ICP-MS cihazının teknik özellikleri

ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) analizi numunelerde eser element içeriklerinin belirlenmesi için kullanılan bir yöntem olup katı ve sıvı numunelere uygulanabilmektedir. Bu yöntem uygulanırken analizler tek aşamada değerlendirildi. Tuz numunelerinin Çankırı ilinde gıdalarda çeşitli amaçlarla (lezzet arttırıcı, koruyucu vb)

kullanılması ve içeriğinde yer alan elementlerin (Fe, Cu, Cr, Hg, Pb, Cd, As, Mn, Zn, S) konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla ICP-MS analizleri uygulandı. İndüktif olarak birleştirilmiş plazma kütle spektrometresi ölçümleri, Agilent 7700xICP-MS cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Numuneler, standart peristaltik pompa kullanılarak doğrudan ICP-MS sistemine dahil edildi. Her analiz arasında numunenin yıkanmasını sağlamak için %1 nitrik asit içeren durulama solüsyonu kullanıldı. Yapılan analizler için iki paralel numune ile çalışma gerçekleştirildi ve sonuçlar değerlendirildi. Çizelge 3.2'de ICP-MS analizinin gerçekleştirildiği Agilent 7700x ICP-MS cihazının teknik özelliklerine yer verilmiştir. Cihazın RF jeneratörü gücü 1550 W ve frekansı 27,12 MHz olarak tercih edilmiştir. Sistemde %99,99 saflıkta argon gazı kullanılmaktadır. Torch ve spray chamber quartz malzemeden imal edilmiştir. İyonları ayrıştırmak için, bilgi işlem ünitesinden kontrol edilen ekstrat 1 lens yer almaktadır. CeO/Ce oranı yaklaşık %1,2'dir. ICP-MS cihazının örnek haznesi 8 mm ve püskürtme odası sıcaklığı 2 °C'dir. Analizler için kullanın ICP-MS cihazının lineer dinamik aralığı 10^6'dan daha geniş bir aralıkta çalışma imkanı vermektedir.

Çizelge 3.2 ICP-MS cihazının genel ayarları

	Parametre	Değer
	RF Jeneratör Gücü (W)	1550
Plazma Ayarları	Taşıyıcı Gaz Akışı (L/min)	0,99
	Püskürtme Odası Sıcaklığı (°C)	2
	Örnek Haznesi (mm)	8
	Ekstrat 1 lens (V)	0
Otomatik Ayarlar	CeO^+/Ce^+ (%)	1,114
	Ce^{++}/Ce^+ (%)	1,867
	Duyarlılık	Li (62700)
		Y (92920)
		Tl (87080)

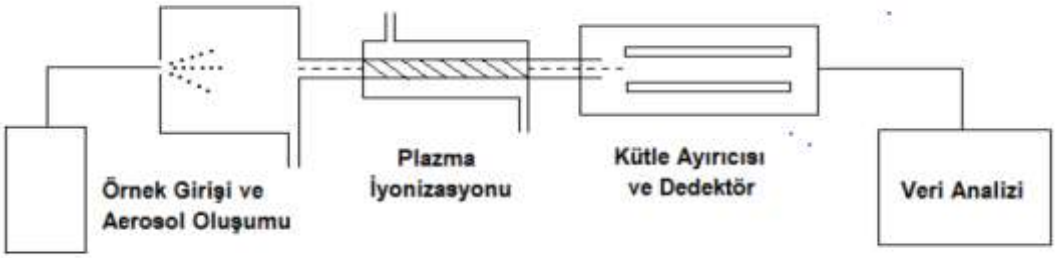
3.3.4 FT-IR cihazının teknik özellikleri

FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) analizi organik veya inorganik yapıdaki katı, sıvı veya gaz örneklerinin IR aktif molekül özelliklerinden yararlanılarak kalitatif ve kantitatif analizlerini yapmak için kullanılmaktadır. Fourier

Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopi (FT-IR) ölçümleri bir Bruker VERTEX 70v'den elde edildi. Bruker VERTEX 70v spektrometre kompozitlerin FT-IR spektrumlarını 4000-400 cm^{-1} üzerinde ve 4 cm^{-1} çözünürlüğünde kaydetmek için kullanıldı. Safir Tuz Fabrikasından elde edilen tuz numuneleri, FT-IR cihazında analiz edilmeden önce KBr Pelet aşamasından geçirilir. Analize başlamadan önce sıvı azot ile dedektör soğutulur. Dedektörün denge konumuna gelmesi için 15-20 dakika süre tanınır. Örnek yükleme haznesi cihaza takılır. Cihazın yanındaki "N_2" (azot) gazı vanadan açılır ve daha regülatörün altındaki vana saat yönünün tersine doğru sıkıştırılarak gazın akışı sağlanır. Örnek yükleme haznesine gazın dolması için 5-10 dakika süre tanınır. Bir IR spektrumu elde etmek için tuz numunelerine IR ışığı gönderilir. Bir molekülün IR ışığını absorbe edebilmesi için, molekülün titreşimi sonucunda molekülün doğal dipol momentinde net bir farklılığının ortaya çıkması şarttır. Örneğe iletilen ışığın ne kadarının belli bir enerjide soğurulduğu gözlenir. Soğurma spektrumunda bir sinyalin (bandın) elde edildiği enerji, örneklerin titreşim frekansını verir.

3.4 İndüktif Eşleşmiş Plazma- Kütle Spektrometri (ICP-MS)

İnorganik kütle spektrometrisi için ideal bir iyon kaynağı olan indüktif eşleşmiş plazma tekniğinin kütle spektrometresi ile birleştirilmesi nihainde indüktif eşleşmiş plazma -kütle spektrometrisi tekniği ortaya çıkmıştır. ICP-MS tekniğinde yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 7000 °C) numunenin tamamen ayrışması sağlanmaktadır. İlk olarak numunelerde atomlaşma gerçekleşmekte ve ardından periyodik tabloda yer alan pek çok elementin yüksek verimlilikte, tek yüklü iyonların oluşumu gerçekleşmektedir. ICP-MS'in günümüzde farklı pek çok tasarımı bulunmaktadır. Bu tasarımda yer alan benzer bileşenlere; nebulizatör, sprey odası, plazma torchu ve dedektör örnek olarak gösterilebilmektedir. Numuneler sıvı halde olacak şekilde 1 mL/dk hızla sisteme peristaltik pompa yardımı ile iletilmekte ve nebulizatör vasıtasıyla argon gazıyla karıştırılarak örnek aerosolü meydana gelmektedir. Sprey odasından iri tanecikli sıvı damlaları uzaklaştırılmakta ve ortamda bulunan en küçük düzeydeki sıvı damlaları sprey odasından geçerek plazma kaynağına ulaşmaktadır. Aerosolün buharlaşmasıyla birlikte iyonlar oluşmaktadır. Burada oluşan iyonlar arabirim bölmesinde yer alan ekstraksiyon lensleri sayesinde plazmadan ekstrakte olmaktadır.



Şekil 3.3 ICP-MS cihazının çalışma prensibi (West 2004)

Spektrometre ile giriş kısmı arasında bulunan izolasyon kapağı sayesinde vakumlu bölgenin örnek giriş kısmından etkilenmeden çalışması gerçekleşmektedir. Böylelikle cihazın bakım işlemleri kolaylaşmakta ve herhangi bir vakum sorunu yaşanmamaktadır. İyonların odaklanması ve yönlendirilmesi işlemleri iyon lensleri ve octopole vasıtasıyla gerçekleşmektedir. Omega lensler iyon akışının eksenini değiştirerek fotonların dedektöre ulaşmasına engel olmaktadır. İyonların kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayrıştırılması quadrupole kütle spektrometresi ile gerçekleşmektedir. Seçilen iyonlar dedektöre doğru yönelirler. İyonların ölçümü 109 seviyesinde dinamik aralık sağlayan dinot dedektörler sayesinde gerçekleştirilmektedir. Eser element tayinlerinin belirlenmesinde oldukça güçlü ve hassas bir teknik olmasından dolayı ICP-MS çoklu element analizlerinde hızlı bir şekilde düşük tayin sınırlarında dahi analiz gerçekleşmesine imkan vermektedir. Atomlara ait izotop oranlarının ölçülebilmesi, tayin edilen elemente özgü spektrumlar sunması ve pek çok elementin düşük derişimlerinde bile gözlenebilme sınırlarına sahip olması nedeniyle oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (T.C. Trakya Üniversitesi 2019). Şekil 3.4'te ICP-MS cihazının genel görünümüne yer verilmiştir.



Şekil 3.4 Agilent 7700x ICP-MS cihazının genel görünümü

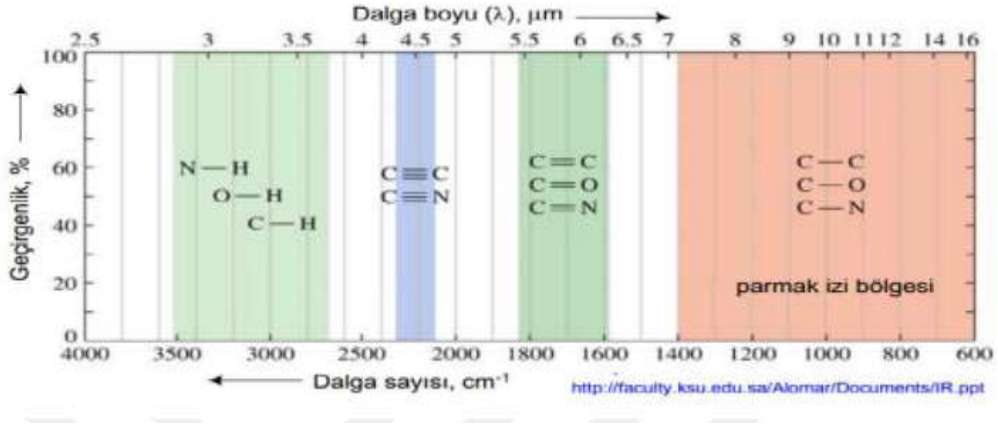
3.5 Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi cihazı, fourier dönüşümü ile ışığın kızılötesi yoğunluğuna karşı dalga sayısını ölçmeye yarayan analitik bir cihazdır. Elektromanyetik ışık dizisini; uzak, orta ve yakın infrared bölge olmak üzere 3 bölümden oluşmakta ve 14.000 cm^{-1} ile 40 cm^{-1} kızılötesi bölgesi arasında yer almaktadır. Uzak dalga boylu kızılötesi F-IR; 40 cm^{-1} ile 400 cm^{-1}, orta dalga boylu kızılötesi M-IR; 400 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} ve yakın dalga boylu kızılötesi N-IR; 14000 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} arasındadır.

IR spektroskopisi, uygun hazırlıklar yapılarak katı, sıvı, gaz ve fiber maddelerin çalışılmasına imkan sağlaması yönünden avantajlıdır. Karbonhidratlar, proteinler, lipitler, peptitler ve gıda maddeleri IR spektroskopisi ile incelenmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bir örnekteki kızılötesi spektrumu örnekten geçen yoğun kızılötesi ışınıyla bulunabilmektedir. Spektrumda yer alan bant genişlikleri, spesifik pikler ve yoğunluk; biyolojik moleküllerdeki fonksiyonel gruplarının tespit edilmesinde ve yapısal farklılıkların belirlenmesinde kullanılmaktadır (Beekes *et al.* 2007).

Orta-IR spektroskopisi organik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılmaktadır. Organik bileşikler biyokimyasal parmak izlerini oluşturması açısından önemlidir. Her bir kimyasal maddenin spektrumu kendine has özellikler taşıdığından, yapısal olarak maddenin tanımlanmasında parmak izi görevini üstlenmektedir. Herhangi bir organik maddenin orta kızılötesi bölgesinde 3600 cm^{-1} ile 1200 cm^{-1} aralığına fonksiyonel grup bölgesi

denilmekte iken, diğer kalan bölge ise parmak izi bölgesi olarak adlandırılmaktadır. Bu bölge 1200 cm^{-1} ile 700 cm^{-1} aralığında yer almaktadır. Orta-IR bölge, moleküldeki küçük yapısal ve bileşim farklılıklarının tespitinde kullanılmaktadır. Kimyasal moleküllerin yapısında ve bileşiminde meydana gelen mikro değişiklikler bu bölgede yer alan absorbsiyon piklerinin büyük ölçüde yer değiştirmesine yol açmaktadır. Bundan dolayı bu bölgede iki ışık dizininin çakışması, aynı maddeye ait olduklarının kanıtıdır. Buna ek olarak madde miktarıyla orantılı olacak şekilde IR ışık dizisindeki bantların yoğunluğu değişmekte ve bu özellikten yararlanılarak örneklerde kantitatif analizin gerçekleştirilmesi mümkün olmaktadır.

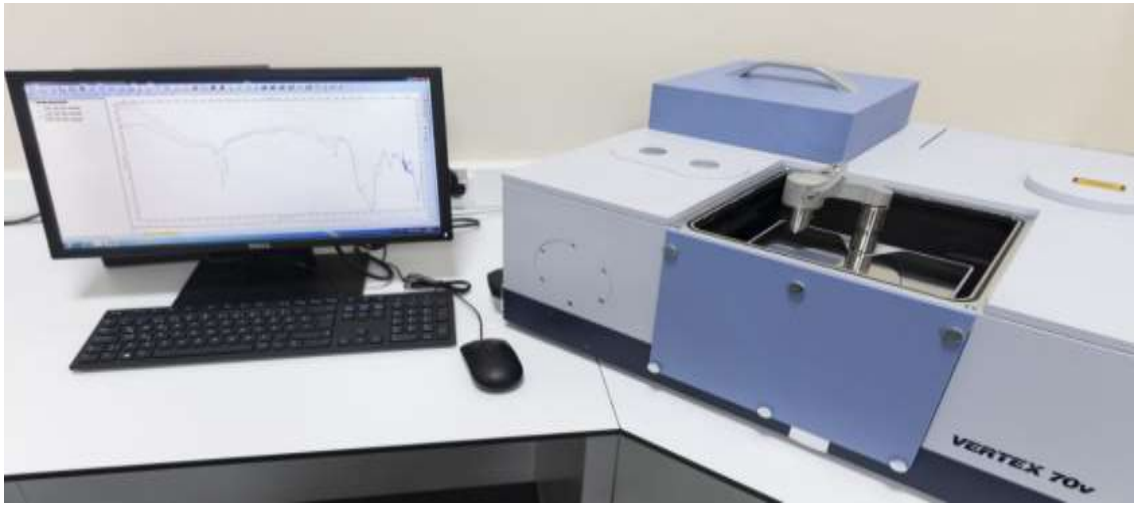


Şekil 3.5 IR Spektroskopi absorbsiyon bantları

FT-IR spektrometrisi; katı, sıvı ve gaz örneklerinin analizinde kullanılmaktadır. FT-IR analizi yapılacak olan katı örnekler 3 farklı şekilde hazırlanmaktadır. İlk yöntemde, örnekler KBr ile karıştırılarak ince bir disk haline getirilir. İkinci yöntemde; örnek KBr kullanılmadan ince bir film haline getirilir. Üçüncü yöntemde ise örnek bir çözücü içerinde çözünerek analiz edilmektedir.

Gıda maddeleri IR spektruma katkı sağlayan proteinler, karbonhidratlar, yağlar ve sudan oluşmaktadır. Gıda bileşenleri ile spesifik absorbsiyon bantları arasında bağ oluşturmaktadır. NH, OH, CH, C = O, C = C ve C = N farklı gruplardan kaynaklanan kilit bantlarıdır. Amid grubu proteinler, COH grupları karbonhidrat, CH ve karbonil ester yağları ve HOH bağlanması su absorbsiyonu hakkında bilgiler vermektedir. Temel bileşen analizi (PCA) ve hiyerarşik kümelenme analizi (HCA) FT-IR sonuçlarını

değerlendirmede kullanılan yöntemlerdir. Şekil 3.6'da FT-IR spektrometrenin genel görünümü verilmiştir (Kılıç ve Karahan 2010).



Şekil 3.6 VERTEX 70v FT-IR spektrometrenin genel görünümü

3.6 Kaya Tuzu Numunelerinin Stereo Mikroskobu Görüntülenmesi

Tuz numunelerinin mikrofotoğrafları, tuzun matrisindeki safsızlıkların dağılımını görebilmek için bir kamera (Toupcom TP105100a) ve lens (Nikon 0,55×DS) ile birleştirilmiş bir stereo mikroskop (Nikon SMZ800N) kullanılarak 9 adet kaya tuzu numunelerinin 50 μm ölçülerinde büyütülen görüntüleri incelenmiştir.



Şekil 3.7 Stereo mikroskobun genel görünümü

3.7 Sonuçların İlgili Standartlar ve Limit Değerlerle Karşılaştırılması

Yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar, söz konusu elementler açısından ilgili kurum ve kuruluşlar tarafından yayınlanan referans değerler ve tavsiye edilen miktarlarla değerlendirilerek karşılaştırma (WHO, CODEX, FAO gibi) işlemine tabi tutuldu. Dünya Sağlık Örgütü'nün kişi başı günlük alınması gereken tuz miktarını 5 g olarak belirtiği dikkate alındığında, bireylerin günde 5 g tuz tüketerek esansiyel mineralleri vücuda ne miktarda aldığı hesaplandı. Ayrıca her bir mineral için vücutta ne kadar mineralin emildiği ve farklı gıdalarda bulunan mineral miktarı ile tuzda bulunan minerallerin kıyaslaması yapıldı.

3.8 Sonuçların İstatistiksel Değerlendirilmesi

Çalışmada ele alınan numunelerde (K1, K2, K3, K4, K5, K6, K7, K8 ve K9), eser element içeriklerini belirlemek ve ağır metal elementlerinin varlığını tayin etmek üzere ICP-MS analizi ile bulunan ortalama konsantrasyon değerleri, dokuz numune arasında ilgilenilen element konsantrasyonları açısından anlamlı bir fark bulunup bulunmadığını tespit etmek amacıyla Tek yönlü varyans (ANOVA) analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda kaya tuzu numuneleri arasında anlamlı bir fark olmadığı ve birbirleri ile benzer özellikler taşıdığı görülmüştür.

4. BULGULAR

4.1 Kaya Tuzu Numunelerinden Elde Edilen Sonuçların Değerlendirilmesi

Bu çalışmada safir fabrikasından alınan 9 adet tuz numunesi örneklerinden, safsızlıklarının karakterizasyonu ile ilgili tüm özelliklerin araştırılması amacıyla ICP-MS analizleri yapıldı ve analizler iki paralel olarak çalışıldı. Kaya tuzu numunelerinde eser element içerikleri ve ağır metal elementlerinin tespiti gerçekleştirildi. Çinko (Zn) magnezyum (Mg), manganez (Mn), kalsiyum (Ca), demir (Fe), bakır (Cu), krom (Cr) nikel (Ni), alüminyum (Al), lityum (Li), kobalt (Co), antimon (Sb), titanyum (Ti) vanadyum (V), baryum (Ba), civa (Hg), kurşun (Pb), kalay (Sn), kadmiyum (Cd) ve arsenik (As) olmak üzere toplam 20 tane elementin derişimleri belirlenmiştir.

4.2 Kaya Tuzu Numunelerinin ICP-MS Analizlerinden Elde Edilen Bulgular

Safir fabrikası tuz prosesinin çeşitli yerlerinden alınan tuz numunelerinin içeriklerinde yer alan eser elementlerin ve ağır metallerin kesin konsantrasyonları ICP-MS analizleri ile belirlenmiştir. ICP-MS analizlerinden elde edilen sonuçlara Çizelge 4.1'de yer verilmiştir. Çinko (Zn) mineralinin tuz numunelerindeki miktarı, 152,7±299,4 µg kg^{-1} derişim aralığında belirlenmiştir. S1 numunesi 152,7±156,8 µg kg^{-1} en düşük çinko minerali konsantrasyona sahip olurken, S9 numunesi 289,5±299,4 µg kg^{-1} ile en yüksek derişim aralığında çinko mineralini içeren kaya tuzu olmaktadır. Magnezyum (Mg) mineralinin tuz numunelerindeki miktarları 38,4±78,1 mg kg^{-1} derişim aralığında elde edilmiştir. S6 numunesi 38,4±39,7 mg kg^{-1} konsantrasyon ile en düşük magnezyum minerali konsantrasyonuna sahip olurken, 76,4±78,1 mg kg^{-1} derişim aralığı ile S2 numunesi en yüksek magnezyum mineralini içeren kaya tuzu olmaktadır. Manganez (Mn) mineralinin tuz numunelerindeki miktarları 8,8±32,5 µg kg^{-1} derişim aralığında belirlenmiştir. S9 numunesi 8,8±10 µg kg^{-1} derişim aralığı ile en düşük manganez minerali konsantrasyonuna sahip olurken, S7 numunesi 30,1±32,5 µg kg^{-1} derişim aralığı ile en yüksek manganez mineralini içeren kaya tuzu olmaktadır. Kalsiyum (Ca) minerali, kaya tuzu numunelerinin tamamında yüksek miktarlarda belirlenmiştir. Numunelerin kalsiyum miktarları, 706,4±812,5 mg kg^{-1} konsantrasyon aralığında çıkmıştır. S4 numunesi 706,4±714,8 mg kg^{-1} ile en düşük kalsiyum minerali konsantrasyonuna sahip olurken, S7 numunesi 800,6±812,5 mg kg^{-1} konsantrasyonları ile içeriğinde en yüksek

miktarda kalsiyum bulunduran numune olarak belirlenmiştir. Bakır (Cu) elementinin tuz numunelerindeki miktarı 4,2±5,1 µg kg^{-1} aralığında elde edilmiştir. Tuz numunelerinden sadece S7 numunesinde 4,2±5,1 µg kg^{-1} derişim aralığında bakır minerali tespit edilmiştir. Titanyum (Ti) elementi kaya tuzu numunelerinden yalnızca S7 numunesinde 1,5±1,6 µg kg^{-1} derişim aralığında tespit edilmiştir. Vanadyum (V) yine sadece S7 numunesinde 0,3±0,5 µg kg^{-1} derişim aralığında tespit edilmiştir. Kaya tuzu numunelerinin tamamında toksik olmasına rağmen konsantrasyonda yüksek sonuçlar veren Baryum (Ba) elementi olmaktadır. Baryum elementinin derişim aralığı 700,6±1445,9 µg kg^{-1} olarak belirlenmiştir. S8 numunesi 700,6±713,6 µg kg^{-1} ile en düşük baryum numunesi olurken, S7 numunesi 1423,3±1445,9 µg kg^{-1} derişim aralığı ile en yüksek baryum elementi içeriğine sahip numune olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.1 Kaya tuzu numunelerinin ICP-MS element konsantrasyonları

Numune Kodu	Zn (ppb)	Mg (ppm)	Mn (ppb)	Ca (ppm)	Cu (ppb)	Ti (ppb)	V (ppb)	Ba (ppb)
S1	152,7± 156,8	53,6± 58,9	10,5± 10,8	745,6± 758,6	TE	TE	TE	947,6± 956,3
S2	162,3± 172	76,4± 78,1	12,1± 14,3	778,4± 785,4	TE	TE	TE	803,6± 816,9
S3	177,5± 188	52± 55	10,9± 11,2	712,4± 798,6	TE	TE	TE	865± 870,1
S4	162,6± 185,4	38,6± 40,9	11,3± 12,3	706,4± 714,8	TE	TE	TE	940± 952,3
S5	190,7± 192	62,1± 67,5	13,6± 14,4	762,4± 770,6	TE	TE	TE	841,3± 863,3
S6	190,2± 203	38,4± 39,7	12,2± 14,5	712,5± 722,4	TE	TE	TE	852,3± 867,5
S7	229,6± 240,2	70,4± 75,2	30,1± 32,5	800,6± 812,5	4,2± 5,1	1,5± 1,6	0,3± 0,5	1423,3± 1445,9
S8	188,4± 198,2	57,5± 65	10,3± 11,1	736,3± 756,6	TE	TE	TE	700,6± 713,6
S9	289,5± 299,4	62,3± 65,3	8,8± 10	712,1± 736,5	TE	TE	TE	749± 752,2

TE*: Tespit Edilemedi

4.2.1 Tespit edilen elementlerin ilgili standartlar ve limit değerlerle karşılaştırılması

Çinko (Zn), magnezyum (Mg), manganez (Mn), kalsiyum (Ca), bakır (Cu), titanyum (Ti) vanadyum (V), baryum (Ba) elementleri içerdikleri mineral miktarları bakımından değerlendirilmiştir. Analiz sonuçları neticesinde her bir elementin vücut tarafından

emilimi hesaplandı. Ayrıca her bir numune için içerdikleri mineral miktarı bakımından farklı gıdalarla kıyaslama yapılarak tuzla karşılaştırması yapıldı.

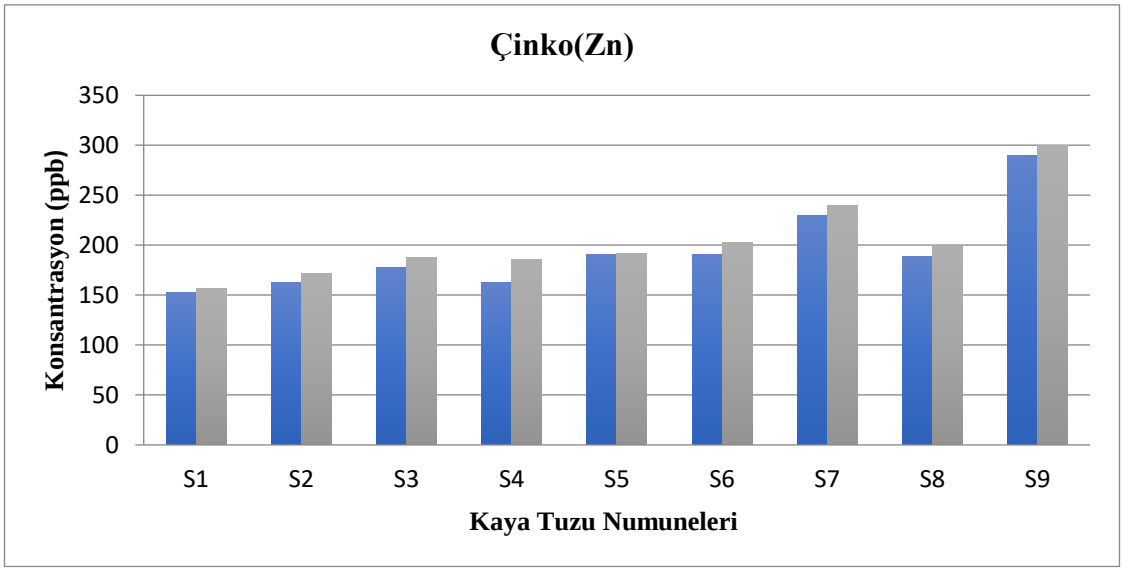
4.2.1.1 Çinko (Zn)

Çinko tüm dokularda, organlarda ve vücut sıvısında yer almakta ve önemli proteinlerin yapısına katılmaktadır. Önemli proteinlerin yapısına katılmaktadır. Vücutta enzimlerin fonksiyonunu yerine getirebilmesi için çinko elementine ihtiyaç vardır. Çinko elementi biyolojik membranın ve iyon kanallarının stabilitesini ve bütünlüğünü korumaya yardımcı olmaktadır. Ayrıca genetik yapının düzenlenmesinde, proteinler ve nükleik asitler içinde yapısal öneme sahiptir. (Taneli 2005). DNA sentezi, gen ekspresyonu, hormonların depolanması ve salınımı, büyüme ve gelişme, hafıza, görme, koklama ve tat alma gibi pek çok metabolik olayda yer alır. Çinko elementi vücudun bağışıklık sisteminin güçlenmesinde, görev almaktadır. Doğuştan vücudun sahip olduğu bağışıklık hücrelerinin nötrofiller ve öldürücü hücrelerin gelişimi ve işlevi içinde önemli olmaktadır. Ayrıca çinkonun antioksidan özelliği sayesinde sindirim olaylarının gerçekleşmesi sırasında bağırsaklarda meydana gelen serbest radikallerin neden olduğu hasarları engellemektedir (Boşgelmez vd.2000). Çinko yaraların iyileşmesini sağlayarak enfeksiyon oluşmasını da engellemektedir. Çinko vücutta karaciğerde, kaslarda, beyinde, kemiklerde ve böbrekte yer almaktadır. Saçlarda ve deride %6 oranında çinko bulunmakta ve metabolizmaya katılmamaktadır. Vücuda gereğinden fazla çinko alınması halinde böbrek sorunları, kolesterolün yükselmesi, bağışıklık sisteminin bozulması gibi sağlık sorunları yaşanabilmektedir. Çinkonun eksikliği söz konusu olduğunda ise tat ve koku almada bozukluklar, cinsiyet organlarının gelişmesinde gecikme, büyümede gerilik gibi sorunlar yaşanabilmektedir (Plum et al.2010).

Bireyler tarafından tüketilen gıda ve bileşenleri çinko emilimini önemli düzeyde etkileyerek vücutta çinko fazlalığına ya da eksikliğine yol açmaktadır. Kalsiyum, fosfatlar, oksalat, fitatlar ve organik demir çinko emiliminde azalmaya yol açarken; metiyonin amino asidi, proteinler, D vitamini ve B6 vitamini çinko emiliminde artışa neden olmaktadır. Gıdaların içerdiği protein miktarı ile çinkonun absorbsiyonu arasında doğrusal bir korelasyon bulunmaktadır (Gammoh and Rink 2017). Hayvansal gıdalardan sağlanan çinkonun biyoyararlılığı bitkisel gıdalara nazaran daha yüksek olmaktadır. Çinko elementinin biyoyararlılığını protein tipi etkilemektedir. Hayvansal protein

tüketimiyle birlikte fitatların inhibitör etkisi ortadan kalkmaktadır. Soya proteinin yüksek oranda fitat içermesinden dolayı çinkonun emilimi bu durumdan olumsuz etkilenmektedir (Akdeniz ve Kınık 2016). Bireylerin gastrointestinal sistemlerinde yeterli düzeyde fitat aktivitesi yer almadığı için fitata bağlı mineraller emilemeden dışarı atılmaktadır. Besinler yoluyla alınan çinkonun %20-30'u vücut tarafından emilmektedir (Maares and Keil 2018). Örneğin S9 kodlu tuz numunesinin analiz sonuçlarına göre çinko düzeyi 0,2994 mg olarak belirlenmiştir. Bu miktarın %20-30'unun vücut tarafından emilimi gerçekleştiğinde 0,089 mg çinko vücuda fayda sağlamış olmaktadır. Çinko mineralinin en fazla bulunduğu gıdalar; 100 g İstiridye'de >5mg, hindi etinde ise 3-4 mg düzeyinde bulunmaktadır (Türkomp 2020).

Türk Gıda Kodeksine göre; Takviye Edici Gıdalarda Kullanılan Vitamin ve Minerallerin Günlük Maksimum Limit değerleri çinko elementi için çocuklarda 7,5 mg iken yetişkinlerde 15 mg olarak belirlenmiştir (Türk Gıda Kodeksi Takviye Edici Gıdalar Tebliği 2013). Şekil 4.1'de kaya tuzu numunelerinin çinko element derişimleri açısından karşılaştırmalı grafiği verilmiştir. Kaya tuzu numunelerinin herbirinde çinko minerali derişimleri anlamlı düzeyde tespit edilmiştir. Çinko minerali kaya tuzu numunelerinde 152,7±299,4 µg kg^{-1} derişim aralığında elde edilmiştir. S1 numunesi 152,7±156,8 µg kg^{-1} en düşük çinko minerali konsantrasyona sahip olurken, S9 numunesi 289,5±299,4 µg kg^{-1} ile en yüksek derişim aralığında çinko mineralini içeren kaya tuzu olmaktadır. 2007 yılında Dünya Sağlık Örgütü'nün yayınladığı rapora göre; diyette günlük olarak 5 g'dan daha az sodyum (2 g) alınmasını önermektedir. Türk Gıda Kodeksi ile karşılaştırmak açısından mg dönüşümü yapılırsa 0,1527-0,2994 mg kg^{-1} sonucu elde edilmektedir. 5 g/gün kaya tuzu numunelerinden alınan en fazla çinko miktarının $1497x10^{-6}$ mg/5 g olduğu tespit edildi. Türk Gıda Kodeksinin belirlediği limit değerlere göre çocuklarda günlük 7,5 mg çinko alımı için yaklaşık 25 kg tuz tüketilmesi gerektiği, yetişkinlerde 15 mg için ise bu değerin yaklaşık 50 kg olduğu hesaplandı. Günlük alım için çocuklarda 25 kg, yetişkinlerde ise 50 kg tuz tüketilerek çinko ihtiyacının karşılanması mümkün olmamakla birlikte bu değer belirtilen limit değerin çok çok üstünde bulunmaktadır. Dolayısıyla bireylerin vücudun çinko ihtiyacını karşılamak için tuz yerine çinko açısından daha zengin besinlere yönelmesi insan vücuduna sağladığı fayda bakımından önem arz etmektedir.



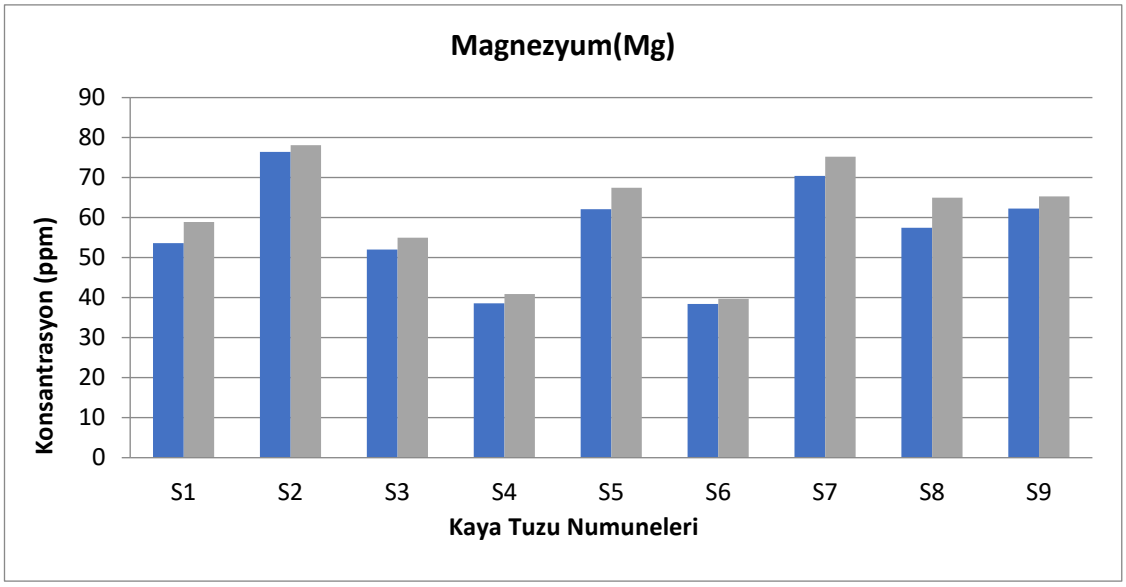
Şekil 4.1 Kaya tuzu numunelerinin çinko elementi derişimleri açısından karşılaştırılması (ppb)

4.2.1.2 Magnezyum (Mg)

Magnezyum minerali insan vücudu için oldukça önemlidir. Bireylerde magnezyumun yaklaşık olarak %50-60'ı kemiklerde depolandığından metabolizma için önemli rolleri bulunmaktadır. İnsan vücudundaki magnezyum konsantrasyonu 250 mg/kg olarak bulunmaktadır. Magnezyum elementi vücutta 300'den fazla metabolik reaksiyonlarda görev almaktadır. Enzimlerin harekete geçebilmeleri, protein metabolizması, karbonhidrat metabolizması ve enerji üretimi gibi birçok metabolik fonksiyonda görev almaktadır. Kasların gevşemesi, sinir sisteminin çalışmasında, vücut sıvısının regülasyonunda etkindir. Magnezyum kanda bulunan şekerin enerjiye dönüştürülmesini sağlamaktadır. Magnezyum minerali sakinleşmeye katkıda bulunduğu için Anti-stres minerali olarak da bilinmektedir (Caner 2019). Magnezyumun insan vücuduna sağladığı antioksidan, antienflamatuvar ve rahatlatıcı etkisinin bulunmasının yanında hücre gelişimi ve çoğalmasına sağladı katkılardan dolayı oldukça elzem bir mineraldir. Magnezyum açısından zengin gıdalar yeşil yapraklı bitkiler, yağlı balıklar ve sert sulardır. Magnezyum sadece sağlığın korunması amaçlı kullanılmamakta ayrıca çok sayıda hastalığın tedavi sürecinde de destek amaçlı kullanılmaktadır. Beyin ve sinir sistemi, kaslar, kalp, böbrekler ve damarlar magnezyum eksikliğinden olumsuz etkilenmektedir (Caner 2019). Magnezyumun vücuttaki dengesini, bağırsak emilimi, renal atılım ve

kemik değişimi gibi unsurlar etkilemektedir. Vücudun magnezyum dengesinden sorumlu en önemli faktör renal atılım olmaktadır. Bunu gastrointestinal emilim ve kemik havuzundaki değişim izlemektedir (Costello et al. 2016). Vücuttaki magnezyum dengesinin ayarlayıcısı böbreklerdir. Böbreklerde magnezyum minerali filtrasyon ve reabsorbsiyon işlemine maruz kalmaktadır. Magnezyum emilimi ve renal atılım, vücutta bulunan magnezyum konsantrasyonundan, bazı hormonlardan, idrar volümünden, fosfat eksikliğinden ve asit baz dengesi gibi unsurlardan etkilenmektedir. Paratiroid hormonun böbreklerde magnezyum emilimini artırdığı belirlenmiştir. Besinler yoluyla alınan magnezyumun %40-60'ı vücut tarafından emilmektedir (Carenhas et al. 2015). Örneğin S2 kodlu tuz numunesinin analiz sonuçlarına göre magnezyum düzeyi 78,1 mg kg^{-1} olarak belirlenmiştir. Bu miktarın %40-60'ının vücut tarafından emilimi gerçekleştiğinde yaklaşık 46,8 mg kg^{-1} magnezyum alınarak vücuda fayda sağlamış olmaktadır. Magnezyum mineralinin en fazla bulunduğu gıdalar; 100 g bakliyatta 176 mg, fındıkta ise 163 mg, düzeyinde bulunmaktadır (Türkomp 2020).

Türk Gıda Kodeksine göre; Takviye Edici Gıdalarda Kullanılan Vitamin ve Minerallerin Günlük Maksimum Limit değerleri magnezyum elementi için çocuklarda 125 mg iken yetişkinlerde 250 mg olarak belirlenmiştir (Türk Gıda Kodeksi Takviye Edici Gıdalar Tebliği 2013). Dünya Sağlık Örgütü ise kişi başı günlük alınması gereken magnezyum miktarını 280-350 mg olarak belirlemiştir. Şekil 4.2'de kaya tuzu numunelerinin magnezyum element derişimleri açısından karşılaştırmalı grafiği verilmiştir. Kaya tuzu numunelerinin tamamında magnezyum derişimi anlamlı düzeyde belirlenmiştir. Numunelerin magnezyum miktarları, 38,4±78,1 mg kg^{-1} derişim aralığında elde edilmiştir. 5g/gün kaya tuzu numunelerinden alınan en fazla magnezyum miktarı 0,39 mg/5 g'dır. Türk Gıda Kodeksinin belirlediği limit değerlere göre çocuklarda günlük 125 mg magnezyum alımı için yaklaşık 2,5 kg tuz tüketilmesi gerektiği, yetişkinlerde 250 mg için ise bu değerin yaklaşık 5 kg olduğu hesaplandı. Günlük alım için çocuklarda 2,5 kg yetişkinlerde ise 5 kg tuz tüketilerek magnezyum ihtiyacının karşılanması mümkün olmamakla birlikte bu değer belirtilen limit değerin çok çok üstünde bulunmaktadır. Dolayısıyla bireylerin magnezyum ihtiyacını karşılamak için tuz yerine magnezyum açısından daha zengin besinlere yönelinmesi insan vücuduna sağladığı fayda bakımından önem arz etmektedir.



Şekil 4.2 Kaya tuzu numunelerinin magnezyum elementi derişimleri açısından karşılaştırılması (ppm)

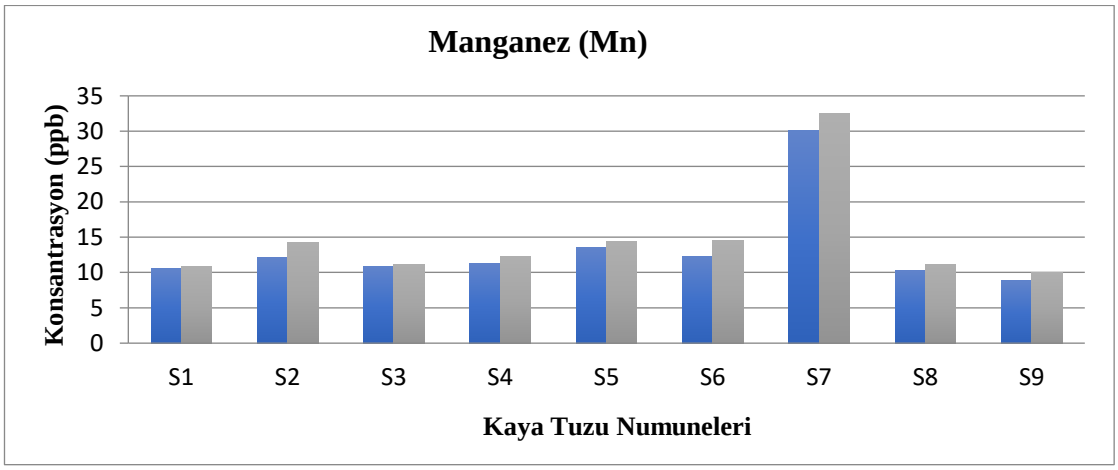
4.2.1.3 Manganez (Mn)

Manganez elementi endüstriyel alanda daha çok demir ile birlikte yer almaktadır. Manganez elementi yer altı sularında, göl ve nehirlerde bulunmaktadır. Manganez transferaz, hidrolaz ve dekarboksilaz enzimlerinin kofaktörüdür. Proteoglikan ve glikoprotein sentezinde yer almaktadır. Manganez elementi beyin, sinir sistemi ve kasların çalışmasında, sağlıklı kıkırdak ve kemik gelişiminin gerçekleşmesinde, yaraların iyileşmesi ve kollojen üretiminde etkili olmaktadır (Takeda 2003). Manganez vücutta besinlerden enerji üretilmesinde, protein sentezinde ve sindirimde etkili olan minerallerin içerisinde yer alan bir elementtir. Manganez elementinin eksikliğinde yağ ve karbonhidrat metabolizmasında bozukluk, iskelet sisteminde anormallikler, çocuklarda ve bebeklerde büyüme geriliği, hücre yenilenmesinde yavaşlama, kısırlık, kilo kaybı ve hafıza problemleri gibi hastalık belirtileri görülebilmektedir (Çalışkan 2005). İnsan vücudu 10-40 mg mangan elementini içermektedir. Günlük gıdaların tüketilmesi ile birlikte yaklaşık olarak 2-48 mg/gün magnezyum ihtiyacı karşılanmaktadır. Manganez elementinin yüksek miktarda bulunduğu gıdalar, kuşkonmaz, badem, ceviz, tahıl ve yağlı bitkilerdir (Caner 2019). Manganez vücutta az miktarda bulunan mineraller arasında yerini almaktadır. Vücutta pankreas, böbrekler, kemikler ve karaciğer başta olmak üzere 10-20 mg manganez minerali bulunmaktadır. Minerallerin emilimi ve taşınması tüketilen

mineralin miktarına, mineralin tüketildiği kimyasal forma, ihtiyaç duyulan miktara bağlı olarak değişim göstermektedir. Manganez mineralinin emilimi ince bağırsak boyunca gerçekleşse de emilim yavaş ve farklı seviyelerde gerçekleşmektedir (Aschner and Aschner 2005). Manganez mineralinin emiliminde gıda kaynaklarında önemli bir hususta emilimin ne ölçüde gerçekleştiği hususudur. Örneğin, çayda yüksek miktarda manganez minerali bulunmaktadır. Fakat çayda bulunan yüksek tanen içeriği manganezi bağlayarak gastrointestinal sistemde emilimi engellemektedir. Benzer şekilde tahıl tanelerinde manganez konsantrasyonu önemli miktarda bulunmakla birlikte yüksek fitat içeriği ve lif bileşenleri manganezi bağlayarak emilimini sınırlayabilmektedir. Et ürünlerinde ise düşük konsantrasyona sahip manganez minerali bulunmakta iken burada manganezin emilimi ve tutulması yüksek olmaktadır. Bu nedenle, gıdaların besin bileşimine dayalı bir alım hesaplaması manganez alımının yüksek olduğunu gösterebilirken, emilen gerçek manganez miktarı gıda kaynakları arasında farklılık gösterebilmektedir. Manganın vücutta emilim kontrolü bulunmamaktadır. Mangan minerali bağırsaklardan %4 verimlilikle emilmekte ve kana transmanganın adı verilen bir protein yardımı ile taşınmaktadır (Aschner and Aschner 2005). S7 kodlu örnekten alınan tuz numunesinin analiz sonuçlarına göre manganez düzeyi 0,0325 mg olarak belirlenmiştir. Manganez mineralinin %4'unun bağırsaklar tarafından emilimi gerçekleştiğinden yaklaşık 0,0013 mg manganez vücuda fayda sağlamış olmaktadır. Manganez mineralinin en fazla bulunduğu gıdalar; 100 g fındıkta 4,9 mg ve 100 g çavdarda 4,3 mg olarak bulunmaktadır. Ayrıca ceviz, badem ve yeşil yapraklı bitkiler manganez açısından zengin gıdalardır (Türkomp 2020).

Türk Gıda Kodeksine göre; Takviye Edici Gıdalarda Kullanılan Vitamin ve Minerallerin Günlük Maksimum Limit değerleri manganez elementi için çocuklarda 1 mg iken yetişkinler için 2 mg olarak belirlenmiştir (Türk Gıda Kodeksi Takviye Edici Gıdalar Tebliği 2013). Şekil 4.3'te kaya tuzu numunelerinin manganez element derişimleri açısından karşılaştırmalı grafiği yer almaktadır. Kaya tuzu numunelerinin herbirinde manganez minerali düşük düzeyde tespit edilmiştir. Manganez (Mn) mineralinin tuz numunelerindeki miktarları 8,8±32,5 μg kg^{-1} derişim aralığında elde edilmiştir. Türk Gıda Kodeksi ile karşılaştırmak açısından mg dönüşümü yapılırsa 0,0088-0,0325 mg kg^{-1} sonucu elde edilmektedir. 5 g/gün kaya tuzu numunelerinden alınan en fazla manganez miktarı $1625x10^{-7}$ mg/5 g olduğu hesaplandı. Türk Gıda Kodeksinin belirlediği limit

değerlere göre çocuklarda günlük 1 mg manganez alımı için yaklaşık 31 kg tuz tüketilmesi gerektiği, yetişkinlerde 2 mg için ise bu değerin yaklaşık 62 kg olduğu hesaplandı. Günlük alım için çocuklarda 31 kg, yetişkinlerde ise 62 kg tuz tüketilerek manganez ihtiyacının karşılanması mümkün olmamakla birlikte bu değer belirtilen limit değerin çok çok üstünde bulunmaktadır. Dolayısıyla kaya tuzu numuneleri manganez mineralini içermesi bakımından değerlidir fakat bireylerin mineral ihtiyacını karşılama hususunda oldukça yetersiz kalmaktadır.



Şekil 4.3 Kaya tuzu numunelerinin manganez elementi derişimleri açısından karşılaştırılması (ppb)

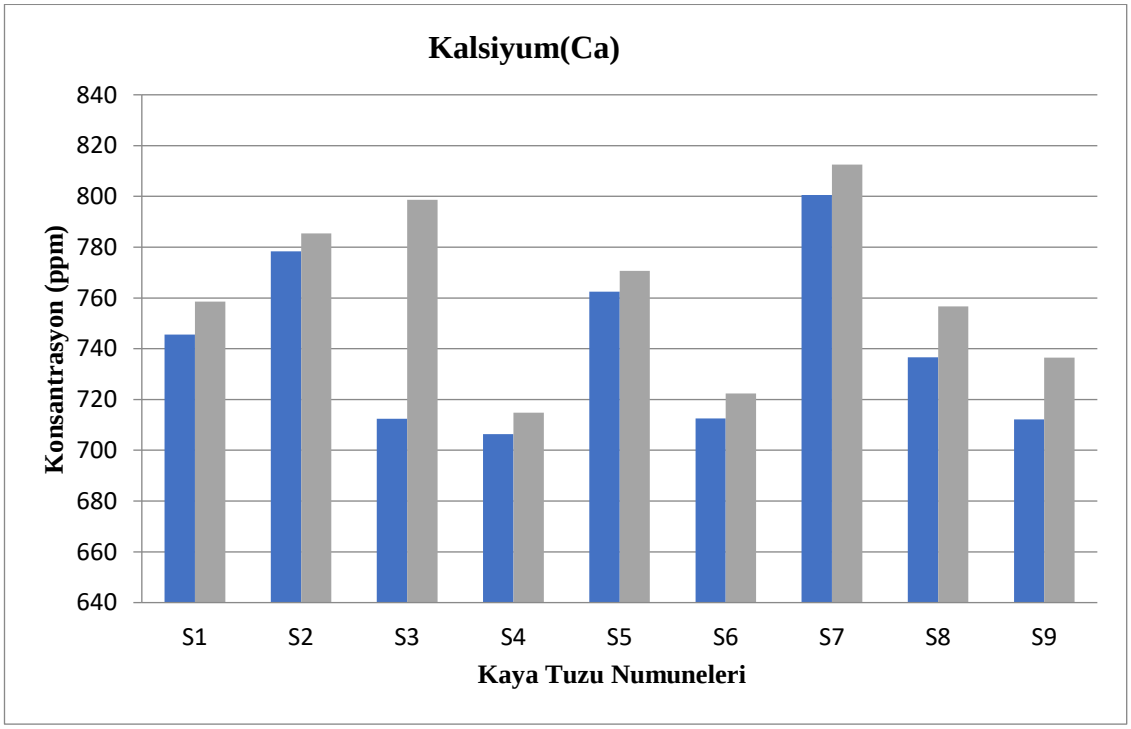
4.2.1.4 Kalsiyum (Ca)

İnsan vücudunda en fazla bulunan mineral kalsiyum olup, toplam vücut ağırlığının %1,5-2 'sini oluşturmaktadır. Yetişkin bir insanın vücudunda 1200 g kalsiyum bulunmaktadır. Kalsiyum iskelette %99, dişlerde %0,6, yumuşak dokularda %0,6, plazmada %0,03, ekstra sellüler sıvıda ise %0,06 oranında bulunmaktadır. Kalsiyum vücut için elzem bir mineral olup kas sisteminin yapısında yer almaktadır. Kanın pıhtılaşması, kanın kasılması, beyin hücrelerinin aktivitesi ve hücrelerin gelişimi gibi hayati fonksiyonların gerçekleşmesinde görev almaktadır. Kemik ve dişlerin oluşmasında, fosfor ve magnezyum minerallerinin emilimleri, depolanmaları ve metabolik fonksiyonlar için yaşamsal öneme sahip olmaktadır. Ayrıca vitamin D'nin temini kalsiyum emilimi içinde oldukça gereklidir. Vücutta bulanan demir mineralinin kullanılabilmesi için ve tüketilen besin maddelerinin kana geçebilmesi için gerekli olan bir mineraldir. Vücutta bulunan kalsiyum miktarı egzersiz yetersizliği, stres ve vücuda fazla yağ alınması durumlarında

azalabilmektedir. Başlıca kalsiyum kaynakları; süt ve süt ürünleri, et, balık, tahıl, brokoli, fındık, incir vb besinlerdir. Bunun yanı sıra yeşil yapraklı bitkiler, fındık, pekmez, susam da birer kalsiyum kaynağıdır (Caner 2019). Vücudun günlük alması gereken kalsiyum miktarı karşılanmadığı taktirde kemiklerden kalsiyum çekilmektedir. Bunun sonucunda kemiklerde yumuşama meydana gelerek Osteomalasia adı verilen hastalık oluşmaktadır. Kemik kaybı şeklinde belirlenen Osteoporosiz hastalığı, kalsiyum alımı ve emiliminde yetersizlik, hormonal dengesizlik ve kalıtımsal rahatsızlıklara neden olabilmektedir (Baysal 2004). Gıdalarla alınan kalsiyumun büyük çoğunluğu ince bağırsakta az bir kısmı ise mide de emilmektedir. Kalsiyum ince bağırsağa alındıktan sonra tuz şeklinde yahut organik bileşenlerden ayrılarak serbest hale gelmektedir. İnce bağırsak tarafından emilen kalsiyum kan ile dokulara taşınmaktadır. Kalsiyumun emilim miktarı kalsiyum alımına bağlı olmakta ve yaşa bağlı olarakta değişim göstermektedir. Yaşlı insanların kalsiyum emiliminin azaldığı araştırmalarla belirlenmiştir. Kadınlarda menopoz döneminde kalsiyum emilimi %21 oranında azalmaktadır. Yeni doğan bebeklerin kalsiyum emilimi ise yaklaşık %60 dolaylarındadır (Goldberg 2003). Besinler yoluyla alınan kalsiyum %30-40'ı vücut tarafından emilmektedir. Bazı besinlerin kalsiyum oranı yüksek olmasına karşın vücut tarafından emilimi düşük olmaktadır. Örneğin yeşil yapraklı sebzelerin mineral içeriği yüksekken oksalik asit içermesinden dolayı emilimi düşüktür. Bunun yanı sıra bakla, fasulye ve patates gibi gıdalarda oksalat içermektedir. Fındık soya fasulyesi, tahıllar fitik asit içerdiğinden ötürü kalsiyum emilimi yüksek olmamaktadır. Bu besinlerin emilimine bakıldığında sütün insan vücudunda kalsiyum emilimi bakımından daha yüksek olduğu söylenebilmektedir (Mohemmediha 1995). Örneğin S7 kodlu tuz numunesinin analiz sonuçlarına göre kalsiyum düzeyi 812,5 mg kg^{-1} olarak belirlenmiştir. Bu miktarın %30-40'ının vücut tarafından emilimi gerçekleştiğinde yaklaşık 325 mg kg^{-1} kalsiyum alınarak vücuda fayda sağlamış olmaktadır. Kalsiyum mineralinin en fazla bulunduğu gıdalar; 100 g haşhaşta 1.438 mg, 100 g susamda 975 mg düzeyinde bulunmaktadır (Türkomp 2020). Yapılan çalışmalar sonucunda tuzda belirlenen en yüksek kalsiyum miktarı ppm düzeyinde yaklaşık 812,5 mg kg^{-1}'dır. Diğer gıdalarla tuz mukayese edildiğinde, diğer gıdaların kalsiyum içeriğinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

Türk Gıda Kodeksine göre; Takviye Edici Gıdalarda Kullanılan Vitamin ve Minerallerin Günlük Maksimum Limit değerleri kalsiyum elementi için çocuklarda 750 mg iken

yetişkinler için 1500 mg olarak belirlenmiştir (Türk Gıda Kodeksi Takviye Edici Gıdalar Tebliği 2013). Şekil 4.4'te kaya tuzu numunelerinin kalsiyum element derişimleri açısından karşılaştırmalı grafiği verilmiştir. Kalsiyum minerali tüm elementlerde anlamlı düzeyde belirlenmiştir. Numunelerin kalsiyum miktarları, 706,4±812,5 mg kg^{-1} konsantrasyon aralığında çıkmıştır. S4 numunesi 706,4±714,8 mg kg^{-1} ile en düşük kalsiyum minerali konsantrasyonuna sahip olurken, S7 numunesi 800,6±812,5 mg kg^{-1} konsantrasyonları ile içeriğinde en yüksek miktarda kalsiyum bulunduran numune olarak belirlenmiştir. Tuz numuneleri örneklerinden S7 numunesi referans numune olarak kabul edildi. 5g/gün kaya tuzu numunelerinden alınan en fazla kalsiyum miktarı 4,06 mg/5 g'dır. Türk Gıda Kodeksinin belirlediği limit değerlere göre çocuklarda günlük 750 mg kalsiyum alınması için yaklaşık 1 kg tuz tüketilmesi gerektiği, yetişkinlerde 1500 mg için ise bu değerin yaklaşık 2 kg olduğu hesaplandı. Günlük alım için çocuklarda 1 kg yetişkinlerde ise 2 kg tuz tüketilmesi mümkün olmadığından diyetlerde kaya tuzu tüketilerek kalsiyum ihtiyacının karşılanması mümkün görünmemektedir. Dolayısıyla kaya tuzu numuneleri kalsiyum mineralini içermesi bakımından değerlidir fakat bireylerin mineral ihtiyacını karşılama hususunda oldukça yetersiz kalmaktadır.



Şekil 4.4 Kaya tuzu numunelerinin kalsiyum elementi derişimleri açısından karşılaştırılması (ppm)

4.2.1.5 Bakır (Cu)

Canlıların yaşamı için bakır elementi önemli düzeyde gereklidir (Boşgelmez vd. 2000). İnsan sağlığının korunması için demir ve vitaminlerin vücutta aktif halde kullanılmasını sağlayan reaksiyonların gerçekleşmesinde ve dokuların yenilenmesinde görev almaktadır. Bunun yanı sıra beyin ve sinirler içinde oldukça değerli bir elementtir. Bakır elementi nörolojik ve hematolojik sistemler için gerekli olan mikro düzeyde besin maddesidir. Hücresel enerji üretiminde önemli rol oynamaktadır. Vitamin C'nin kullanımı ve hemoglobine bağlı demirin kullanımı için gereklidir. Demirin hemoglobin içine dahil edilmesinde, sinir sistemlerinde miyelin kılıfın oluşmasında, kemiklerin büyümesi ve oluşmasında, demirin gastrointestinal sistemde emilmesine yardımcı olan unsurdur. Bakır elementi oksidoredüktaz enziminin fonksiyonel bir bileşiğidir ve demir emiliminde görev almaktadır. Bakır çok kuvvetli bir prooksidandır. Doymamış katı ve sıvı yağların oksidasyonunu katalizlenmesinden sorumludur. Yetişkin bireylerin günlük alması gereken bakır elementi miktarı 2,0 mg'dir. Vücuda gereğinden fazla alınan bakır elementi, damar hastalıkları, mukoza iltihaplanması, depresyon, karaciğer ve böbrek hastalıklarına neden olabilmektedir (Güler ve Çobanoğlu 1997). Bakır elementi hemoglobine bağlı demirin korunmasında ve C vitaminin kullanımı için gereklidir. Beyin ve sinir sisteminin normal fonksiyonlarının gerçekleşmesinde, güçlü ve esnek bağ dokusunun oluşmasında, kemiklerin büyümesi ve oluşması için gereklidir. Ayrıca sinir sistemlerinde miyelin kılıfın oluşması, demirin gastrointestinal sistem içerisine dahil edilmesine, demirin doku içerinden plazmaya dahil edilmesine ve demirin hemoglobin içerisine dahil edilmesine yardımcı olmaktadır. Üzüm, havuç, pancar, muz, ıspanak, badem, çavdar gibi gıdalar bakır içeriği bakımından oldukça zengin gıdalardır (Caner 2019). Vücudun hücresel fonksiyonlarını yerine getirebilmesi için en gerekli elementlerden biri de bakırdır. Hücrelerde bakır elementinin serbest halde bulunması sonucunda vücutta ileri derecede toksisiteye ve çeşitli derecelerde geri dönüşü olmayan hasarlara neden olabilmektedir. Bağırsaklardan emilimi gerçekleşen bakır metallothionein içinde nan-toksik formda depolanmaktadır. Besinler yoluyla alınan bakır birçok enzimatik reaksiyonda kullanılmakta ve fazlası karaciğerden safra yoluyla atılmaktadır (Lalioti et al.2010). Bakır emilimi bakır alımına bağlı olarak değişim göstermektedir. Bakır elementinin %32'si vücut tarafından emilmektedir. Örneğin S7 kodlu tuz numunesinin analiz sonuçlarına göre bakır düzeyi 0,0051 mg olarak

belirlenmiştir. Bu miktarın %32'sinin vücut tarafından emilimi gerçekleştiğinde 0,001632 mg bakır vücuda fayda sağlamış olmaktadır. Bakır mineralinin en fazla bulunduğu gıdalar; 100 g istiridye de 7,6 mg bulunmaktadır (Türkomp 2020).

Türk Gıda Kodeksine göre; Takviye Edici Gıdalarda Kullanılan Vitamin ve Minerallerin Günlük Maksimum Limit değerleri bakır elementi için çocuklarda 1 mg iken yetişkinler için 2 mg olarak belirlenmiştir (Türk Gıda Kodeksi Takviye Edici Gıdalar Tebliği 2013). Kaya tuzu numunelerinden sadece S7 numunesinde bakır elementi derişimi tespit edilmiştir. Dolayısıyla bakır elementine ait kaya tuzu numunelerinin element derişimleri açısından karşılaştırmalı grafiğine yer verilmemiştir. Tuz numunelerinden S7 numunesinde 4,2±5,1 µg kg^{-1} derişim aralığında bakır minerali bulunmaktadır. Türk Gıda Kodeksi ile karşılaştırmak açısından mg dönüşümü yapılırsa 0,0042-0,0051 mg kg^{-1} sonucu elde edilmektedir. Bu sonuca göre tuzdan alınan bakır minerali çok düşük miktarlarda olmaktadır. 5 g/gün kaya tuzu numunelerinden alınan en fazla bakır miktarı $255x10^{-7}$ mg/5 g olduğu hesaplandı. Türk Gıda Kodeksinin belirlediği limit değerlere göre çocukların yaklaşık 196 kg, yetişkinlerin ise yaklaşık 392 kg tuz tüketilmesi gerektiği hesaplandı. Günlük alım için çocuklarda 196 kg, yetişkinlerde ise 392 kg tuz tüketilerek bakır ihtiyacının karşılanması mümkün görünmemektedir. Dolayısıyla kaya tuzu numuneleri esansiyel ve eser element olan bakır mineralini içermesi bakımından değerlidir fakat bireylerin mineral ihtiyacını karşılama hususunda oldukça yetersiz kalmaktadır.

4.2.1.6 Titanyum (Ti)

Titanyum, düşük yoğunluklu (4,5 g/cm^3), yüksek dayanım 1400 MPa (oda sıcaklığında) ve yüksek korezyon dayanımına sahip olan bir elementtir. Titanyum elementinin atom numarası 22, atom ağırlığı 47,867 g/mol ve gümüş gri renkte olup geçiş elementlerinden biridir. Titanyum elementi, demir, magnezyum ve alüminyumdan sonra yeryüzünde en çok yer alan 4. yapısal metaldir (Gültekin 1993). Ekonomik açıdan değer taşıyan ve titanyum içeren başlıca mineraller ilmenit, anataz ve rutil'dir. Titanyumun saf olarak elde edilmesi zor bir elementtir. Bunun nedeni ise reaktif bir madde olmasından kaynaklanmaktadır (Anon 2020). Titanyum gıdalarda, titanyum dioksit formunda kullanılmaktadır. Titanyum dioksit gıdalara; katkı maddesi ve renklendirici olarak çok çeşitli amaçlarla katılabilmektedir. Renklendirici olarak kurkumin, riboflavin, tartrazin,

kinolin sarısı olarak kullanımı mevcuttur. Titanyum (Ti) elementi kaya tuzu numunelerinden yalnızca S7 numunesinde 1,5±1,6 µg kg^{-1} derişim aralığında tespit edilmiştir. Türk Gıda Kodeksi ile karşılaştırmak açısından mg dönüşümü yapılırsa 0,0015-0,0016 mg kg^{-1} sonucu elde edilmektedir. Bu sonuca göre tuzdan alınan titanyum çok düşük miktarlarda olmaktadır. 5 g/gün kaya tuzu numunelerinden alınan en fazla titanyum miktarı $8x10^{-6}$ mg/5 g olduğu hesaplandı.

4.2.1.7 Vanadyum (V)

Vanadyum elementinin yarılanma ömürleri 20-40 saattir. Vanadyum toksisitesi düşük olan bir elementtir. Vanadyum bileşiklerinden beş değerlikli olanları en zehirli olanlarıdır. Vanadyum bileşiklerinin toksik etkileri üst solunum yollarını ve gözleri tahriş etmesi şeklinde ortaya çıkmaktadır (Chaurand et al. 2007). Vanadyum elementinin tozuna maruz kalınması sonucu hırıltı, öksürük, göğüs ağrısı ve boğaz ağrısı şeklinde belirti göstermektedir. İnsan vücudu için günlük alınması gereken vanadyum miktarı 10-60 µg'dir. Vanadyum hemostatik düzenlemede, boşaltımda, biyolojik olarak aktif bileşiklerin şelasyonunu katalizinde görev almaktadır (Candura et al. 1994).

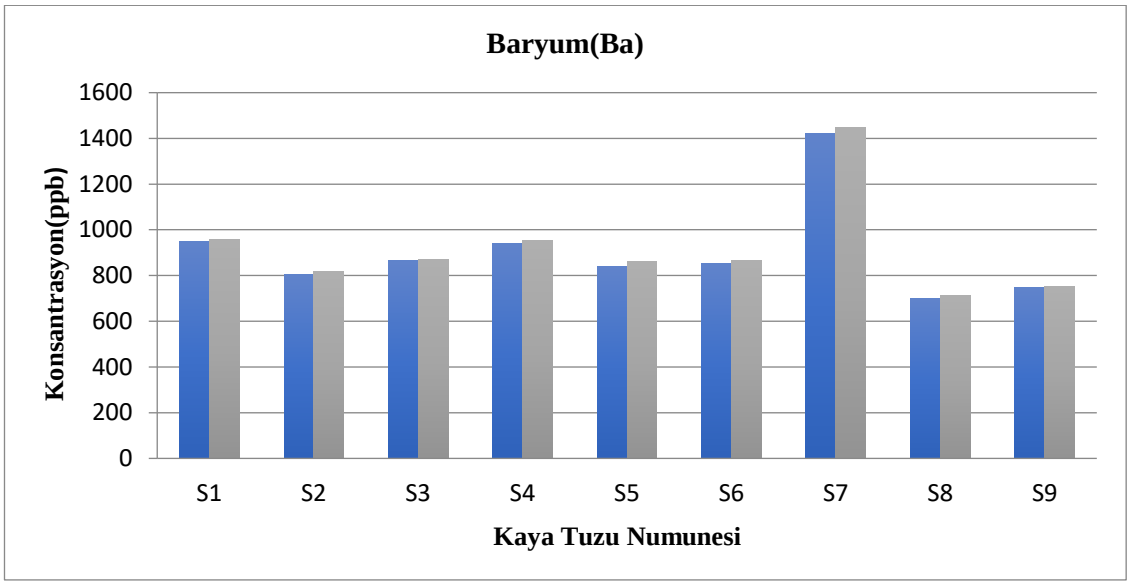
Vanadyum elementi hücre içi sıvılarda dört değerlikli vanadil (VO^{2+}), hücre dışı sıvılarda ise beş değerlikli metavanadat ($VO3^{1-}$) olarak bulunmaktadır. Gıda bileşenleri çok düşük derişimlerde vanadyum içermesine karşın, insan vücudu için önemli bir kaynak oluşturmaktadır (Zhang et al. 2013) Vanadyum bileşiklerinden akciğerde çözünebilen kısımda emilim gerçekleşirken mide ve bağırsaklarda emilim gerçekleşmemektedir. İnsan vücudunda vanadyum elementi böbrek vasıtasıyla dışarı atılmaktadır. Besinler yoluyla alınan vanadyum yaklaşık %10 vücut tarafından emilmektedir (Gummow and Nriagu 2011). S7 kodlu örnekten alınan tuz numunesinin analiz sonuçlarına göre vanadyum düzeyi 0,0005 mg olarak belirlenmiştir. Vanadyum mineralinin %10'unun vücut tarafından emilimi gerçekleştiğinden yaklaşık 0,00005 mg vanadyum vücuda fayda sağlamış olmaktadır. Gıdalarda vanadyum elementi miktarı en fazla mantarda 0,002 mg ve maydanozda 0,0018 mg düzeyinde bulunmaktadır (Türkomp 2020). Yapılan çalışmalar sonucunda tuzda belirlenen vanadyum elementi miktarı ise yaklaşık 0,0003 mg'dır.

Vücut için günlük alınması ön görülen vanadyum miktarı 10-60 µg olarak belirtilmiştir. Vanadyum (V) elementi sadece S7 numunesinde 0,3±0,5 µg kg^{-1} derişim aralığında tespit edilmiştir. Türk Gıda Kodeksi ile karşılaştırmak açısından mg dönüşümü yapılırsa 0,0003-0,0005 mg kg^{-1} sonucu elde edilmektedir. Bu sonuca göre tuzdan alınan vanadyum çok düşük miktarlarda olmaktadır. 5 g/gün kaya tuzu numunelerinden alınan en fazla vanadyum miktarı $25x10^{-7}$ mg/5 g olduğu hesaplandı. Dolayısıyla kaya tuzu tüketimi ile vücudun günlük alınması ön görülen vanadyum ihtiyacı karşılanamamaktadır.

4.2.1.8 Baryum (Ba)

Baryum elementi yer kabuğunun yaklaşık olarak %0,005'ini meydana getirmektedir. Aktif olması sebebiyle elementel halde bulunmamaktadır. Baryum elementi en çok barit ($BaSO_4$) ve viterit ($BaCO_3$) minerallerinde bulunmaktadır. Bu minerallerin haricinde silikatlı ve fosfatlı bileşiklerde de rastlanmaktadır. Baryum aktif elementler arasında yer aldığından bileşiklerin oluşumunda dışarı verdiği ısı oldukça yüksektir. Baryum elementi; azot, su, hidrojen, oksijen, amonyak, kükürt ve halojen ile reaksiyon vermektedir. Aynı zamanda çinko, alüminyum, silisyum, magnezyum, platin, civa, kalay ile malgama oluşturmaktadır. Neticede baryum hava ve diğer oksitleyici gazlarla birlikte aynı ortamda tutulduğunda reaksiyona girerek tehlikeli olmaktadır. Bundan dolayı toz baryum argon, helyum, kuru hava gibi inert gaz atmosferinde depo edilebilmektedir. Baryumun sağlık üzerinde etkisi araştırılmış ve suda çözünebilirlik ile doğrusal bir korelasyon gösterdiği belirlenmiştir. Baryum bileşiği suda çözündüğünde insan sağlığı için zararlı olmaktadır. Baryum elementinin suda çözünmesi ve bunun bireyler tarafından tüketilmesi halinde felçlere hatta ölümlere neden olabilmektedir. Baryum elementinin %90-95 oranında dışkı yoluyla vücuttan atılırken %2-10 oranında idrarla dışarı atılmaktadır. Baryum elementinin az miktarda alınması halinde kan basıncının artmasına, kalp ritminde değişimlere, kas güçsüzlüğüne, böbrek ve kalp rahatsızlığına, beyinde ve karaciğerde şişkinliğe neden olabilmektedir (Anonim 2012). Şekil 4.5'de kaya tuzu numunelerinin baryum element derişimleri açısından karşılaştırmalı grafiği yer almaktadır. Kaya tuzu numunelerinin tamamında baryum elementi konsantrasyonu yüksek çıkmıştır. Dolayısıyla bu durum baryum elementinin derişimin de artışa neden olabilmektedir. Baryum (Ba) elementi kaya tuzu numunelerinin tamamında toksik olmasına rağmen

konsantrasyonda yüksek sonuçlar vermektedir. Baryum elementinin derişim aralığı 700,6±1445,9 µg kg^{-1} olarak belirlenmiştir. S8 numunesi 700,6±713,6 µg kg^{-1} ile en düşük baryum numunesi olurken, S7 numunesi 1423,3±1445,9 µg kg^{-1} derişim aralığı ile en yüksek baryum elementi içeriğine sahip numune olarak belirlenmiştir. Türk Gıda Kodeksi ile karşılaştırmak açısından mg dönüşümü yapılırsa 1,4233-1,4459 mg kg^{-1} sonucu elde edilmektedir. 5 g/gün kaya tuzu numunelerinden alınan baryum miktarı 72295x10^{-7} mg/5 g olduğu hesaplandı. Vücuda alınan baryum miktarının 72295 x10^{-7} mg/5 g'ın yaklaşık %90'ının dışkı yoluyla atılması sonucunda 650655 x10^{-8} mg baryum dışkıyla atılırken geri kalan ve %10'luk kısmı oluşturan 72295 x10^{-8} mg baryum idrar yoluyla vücuttan dışarı atılmaktadır.



Şekil 4.5 Kaya tuzu numunelerinin baryum elementi derişimleri açısından karşılaştırılması (ppb)

4.2.2 Kaya tuzu numunelerinde derişimleri tespit edilebilir ve limit değerlerin altında kalan elementler

Safir fabrikasından alınan kaya tuzu numunelerinde bulunan eser elementlerin ve ağır metallerin tespit edilebilmesi için ICP-MS analizi yapıldı. ICP-MS sonuçlarına göre safir fabrikasından alınan tuz numunelerinin hiçbirinde lityum (Li), demir (Fe), alüminyum (Al), kobalt (Co), nikel (Ni), krom (Cr), antimon (Sb) arsenik (As), kalay (Sn), kurşun

(Pb), civa (Hg), kadminyum (Cd), gibi elementler tespit edilmemiştir. Yapılan analizler neticesinde ağır metallerden olan arsenik (As), kalay (Sn), kurşun (Pb), civa (Hg), gibi toksik maddelere hiçbir kayatuzu numunesinde rastlanılmaması sebebiyle safir fabrikası tuzlarının safsızlık bakımından içeriğinin temiz olduğunu söylemek mümkündür. Ağır metallerin yüksek seviyeleri aşırı derecede toksik olmaktadır. Dolayısıyla kaya tuzlarının toksik madde içermesi insan sağlığını tehdit eden bir unsur olması bakımından önemlidir.

Arsenik (As), metalloid özellik gösteren sarı ve gri kristaller halinde iki farklı biçimde yer alan bakır ve kurşun gibi metallerin eritilmesi sonucunda yan ürün olarak oluşan ametaller arasında yer almaktadır. Arsenik elementinin organik, inorganik, elementel ve gaz (arsin) formları bulunmaktadır. Bu formların içerisinde en toksik özellik gösterini gaz formudur. Arsenik elementinin doğada yer alan ve fazla miktarda bulunan formu inorganik arseniklerden olan arsenik trioksittir. Vücuda günlük alınması gereken en yüksek arsenik elementinin miktarı 15 µg/kg olmakla birlikte 60 mg/kg'ın ağız yoluyla alınması halinde çocuklarda zihinsel fonksiyonların gelişmesini engellemekte ayrıca akciğer ve cilt kanserleri başta olmak üzere çeşitli kanser hastalıklarının oluşmasına ve ilerleyen seviyelerde ölümlere neden olabilmektedir (Anonymous 1996). Safir fabrikasından alınan 9 adet kaya tuzu numunesinin hiçbirinde ağır metal içeriği tespit edilmemiştir. ICP-MS analiz sonuçlarında arsenik konsantrasyonun belirtilen limit değerlerin altında olduğu saptanmıştır. Dolayısıyla safir fabrikası tuzlarının toksik etkisinin olmadığını ve sağlığı tehdit edecek unsurları barındırmadığını söylemek mümkündür.

Civa (Hg), geçiş elementlerinden biri olup, ağır metaller sınıfına giren ve 25 ˚C sıcaklıkta sıvı halde bulunan bir elementtir. Civa kullanımı yasaklanan elementler arasında yer almaktadır. Civa iyonu hücresel toksisiteye neden olmaktadır. Gastrointestinal yoldan %0,01'lik kısmı absorbe olmaktadır. Geriye kalan bölümü ise en fazla 10 gün içerinde bağırsaklardan atılmaktadır. Fakat tehlikeli olanı civa buharıdır. İnhalasyon yoluyla absorbe olmaktadır. Alınan civanın %80 kan dolaşımına katılarak eritrositlerde okside olur ve büyük çoğunluğu böbreklerde birikir. Okside olmayan civa ise kan- beyin bariyerini geçerek beyinde akümüle olmaktadır. İnorganik ve organik bileşiklere nazaran civa elementinin insan vücudunda beyin ve böbreklerde yaratmış olduğu tahribatlar sonucunda vücut konsantrasyonunun artmasıyla birlikte, tansiyon, kalp krizi ve görme

kayıpları meydana gelebilmektedir. Kanda kabul edilebilir en yüksek civa seviyesi 4 pg/ml, letal doz ise 600 pg/ml, toksik doz 200 pg/ml olarak tespit edilmiştir (Klaassen et al. 2009). Safir fabrikasından alınan 9 adet kaya tuzu numunesinin hiçbirinde ağır metal içeriği tespit edilmemiştir. ICP-MS analiz sonuçlarında civa konsantrasyonun belirtilen limit değerlerin altında olduğu saptanmıştır. Dolayısıyla safir fabrikası tuzlarının toksik etkisinin olmadığını söylemek mümkündür.

Kurşun (Pb), çok eski tarihlerden beri endüstriyel alanda kullanılan bir metaldir. Kurşun metalinin endüstriyel alanda kullanılmasıyla birlikte zararlı etkilerinin olduğu fark edilmeye başlanmıştır. Ekolojik düzende metal ve bileşik halleri mevcut olan kurşun elementi her durumda toksik etki yaratmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü kan kurşun seviyesinin 5 µg/dL' nin maruziyet göstergesi olarak kabul etmiştir. Kurşun, kozmetik alanda pigment ve diğer ana maddelerde, boyanın hammaddesi olarak, yemek saklama kaplarında, böcek ilaçlarında, kuyumculuk işlemlerinde altının geri kazanımında kullanılmaktadır (Tong et al.2000). Dolayısıyla insanların günlük yaşamlarında kurşunla karşılaşma ihtimalleri oldukça yüksektir. Vücutta kurşun miktarının artmasıyla birlikte üreme fonksiyonları ve üreme kalitesi arasında doğrusal bir korelasyonun olduğu tespit edilmiştir. Kurşun metali gibi arsenik, kadminyum ve civanın da üreme fonksiyonları ve üreme kalitesi üzerinde olumsuz etkileri bulunmaktadır (Boşgelmez vd. 2000). Safir fabrikasından alınan 9 adet kaya tuzu numunesinin hiçbirinde ağır metal içeriği tespit edilmemiştir. ICP-MS analiz sonuçlarında kurşun konsantrasyonun belirtilen limit değerlerin altında olduğu saptanmıştır. Dolayısıyla safir fabrikası tuzlarının toksik etkisinin olmadığını söylemek mümkündür.

Kadmiyum (Cd), konsorojen özelliğe sahip olup, atom numarası 48, atom ağırlığı 112,40 g/mol olan ve ağır metaller arasında yer alan bir elementtir. Kadmiyum elementi besin zincirine kolaylıkla dahil olabilen, bitkiler yoluyla toprağa ve kökleri yardımıyla da yer altı sularına karışarak sağlık açısından risk oluşturabilen elementler arasındadır. Kadmiyum elementinin besin zinciri yoluyla vücuda alınması ile birlikte akciğer ve prostat kanserine neden olmasının yanı sıra baş dönmesi, baş ağrısı, uykusuzluk ve astım gibi rahatsızlıklara da sebep olduğu bilinmektedir. Kadmiyum kozmetik alanda özellikle el ve yüz kremlerinde, sabunlarda, makyaj ürünlerinde ve saç kremlerinin yapımında yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca sanayi alanında boyalarda, plastiklerde, pillerin

yapımı sırasında kullanılmaktadır (Mongraphs 2012). Safir fabrikasından alınan 9 adet kaya tuzu numunesinin hiçbirinde ağır metal içeriği tespit edilmemiştir. ICP-MS analiz sonuçlarında kadmiyum konsantrasyonun belirtilen limit değerlerin altında olduğu saptanmıştır. Dolayısıyla safir fabrikası tuzlarının toksik etkisinin olmadığını söylemek mümkündür.

Demir (Fe), yoğunluğu 7,8 g/cm^3, atom numarası 26 olan toprak ve kayaçlarda oksit ve hidroksit bileşikleri olarak bulunan bir metaldir. Demir elementi yeryüzünde en fazla bulunan metal olma özelliğinin yanı sıra metamorfik, magmatik ve sedimenter kayaçların yer aldığı birçok mineralde, alglerin ve toprağın yapısında bulunmaktadır. Demir elementi vücutta oksijeni taşıyan kırmızı kan hücrelerinde bulunan bir molekülün bileşenidir. İnsan vücudunda yaklaşık 4-5 gram demir elementi bulunmaktadır. Bireylerin vücuduna alması gereken demir miktarı yaşa ve cinsiyete bağlı olarak değişim göstermektedir. Dolayısıyla bu oran bireylerde 1,5-2,2 mg/gün arasında değişebilmektedir. Demir elementin insan vücudun da miyoglobin, hemoglobin ve dokuların yapısında, kaslarda oksijenin tutulmasında ve kana rengin verilmesinde etkili olmaktadır. Demir elementi bağışıklık sisteminin düzenlemesinde ve beyin fonksiyonlarının yerine getirilmesi için gerekmektedir. Demir elementi hemoglobinin solunum zincirine katılan non-heme proteinlerin, sitokromların ve myoglobinlerin yapısına katılmasından dolayı önem arz etmektedir. Demir elementi yorgunluğa ve hastalıklara karşı vücudu korumaktadır. Ayrıca dalak, bağırsak mukozası, karaciğer ve kemik iliğinde depo edilebilmektedir (Strain and Cashman 2009). İnsan vücudunda çeşitli mekanizmalar kullanılarak depo edilen demir elementinin vücutta eksik ya da fazla oluşu, yaralanma sonucu kan kaybıyla ya da aşırı metabolizma bozukluğunda ortaya çıkmaktadır. Demir elementinin eksikliği vücutta kendisini anemi olarak göstermektedir. Ayrıca küçük çocuklarda mental gelişim ve psikomotor özellikleri üzerine olumsuz etkileri yer almakla birlikte, hamilelikte annelerin ve bebeklerin ölümlerine neden olabilmektedir (Strain and Cashman 2009). Safir fabrikasından alınan 9 adet kaya tuzu numunesinin tamamında demir elementi limit değerlerin altında tespit edilmiştir.

Krom (Cr), elementi gümüş beyazı renkte olup sert fakat kolayca kırılabilen geçiş elementlerindendir. 51,996 g/mol atom kütlesi, 24 atom numarası ve 7,19 g/cm^3 yüksek yoğunluğa sahiptir. Krom elementi havada bulunan oksijene dayanıklı olması sebebiyle

paslanma yaşanan diğer madenlerle birlikte kullanılarak sorun giderilmektedir. Ayrıca erime noktası 1857 ˚C olan bu element endüstriyel sektörde geniş bir kullanım alanına sahiptir. İnsan vücudu için krom elementi kandaki şekerin hücrelere aktarılmasını sağlamaktadır. Krom elementinde toksik halde bulunan Cr^{+6} 'nın vücuda fazla miktarda alınması halinde böbrek ve ciğerlerde hasarların meydana geldiği görülmektedir. Canlı metabolizmasında Cr^{+3} şekliyle bulunan krom elementinin vücuda eksik alınması halinde ise kan kolesterolü ve trigliseritleri yükselmekte, glukoz toleransı azalmakta, büyüme yavaşlamakta, doğurganlık ile sperm sayısında azalma, aortta plak oluşumunda artış gözlenmektedir (Anonymous 1996). Safir fabrikasından alınan 9 adet kaya tuzu numunesinin tamamında krom elementi limit değerlerin altında tespit edilmiştir.

Alüminyum (Al), insan vücudunda yaklaşık olarak 50-150 mg düzeyinde bulunmaktadır. Alüminyum günlük alımı 2-10 mg düzeyindedir. Gıdalar yoluyla alınan alüminyumun bir kısmı mide ve bağırsaklar tarafından emilirken, büyük bir kısmı dışkı ile dışarı atılmaktadır. Hayvanlarda yapılan bir araştırmada yüksek dozda alüminyum ile beslenen hayvanlarda toksik etki yaratmadığı gözlemlenmiştir. Bu sebeple gıda işleme sırasında alüminyum kap kullanımına yönelik herhangi bir dirençle karşılaşılmamıştır. Bununla birlikte son yıllarda yapılan çalışmalarda, insan vücudunda biriken alüminyumun merkezi sinir sistemi üzerinde hasarlara neden olduğu belirtilmiştir (Caner 2019). Safir fabrikasından alınan 9 adet kaya tuzu numunesinin tamamında alüminyum elementi limit değerlerin altında tespit edilmiştir.

Nikel (Ni), tüm canlıların yaşamını devam ettirebilmesi için gerekli olan eser elementlerden biridir. Nikel, alkalin fosfataz ve oksalasetat dekarboksilaz gibi enzimlerin bir aktivatörüdür. Nikel insülin aktivesini artırmaktadır. Gıdalarda günlük alımı 150-700 µg olarak değişmektedir. Bitkisel ürünler, hayvansal ürünlere nazaran daha yüksek miktarda nikel içermektedir. Nikel; sebze, fındık, meyve, deniz ürünleri, kabuklu yemişler, baklagiller ve kakao ürünlerinde bulunmaktadır (Caner 2019). Safir fabrikasından alınan 9 adet kaya tuz numunesinin tamamında nikel elementi limit değerlerin altında tespit edilmiştir.

Kobalt (Co), B_{12} vitamininin bir unsuru olarak oldukça gerekli bir elementtir. Ayrıca kobalt elementinin metabolizması B_{12} vitamini ile aynıdır. Kobalt elementi DNA biyosentezi ve amino asit metabolizmasına katılan enzimlerin bir kofaktörüdür. Eksikliği

ve semptomları vitamin B_{12} eksikliğinde ortaya çıkmaktadır. Kobalt ihtiyacı normal bir diyetle karşılanabilmektedir. Bireylerin günlük kobalt ihtiyacı yaklaşık 1-2 gramdır. Deniz ürünleri, yağsız sığır eti, yumurta, yoğurt, sakatat, peynir kobalt bakımından zengin gıdalar arasında yer almaktadır (Caner 2019). Safir fabrikasından alınan 9 adet kaya tuzu numunesinin tamamında kobalt elementi limit değerlerin altında tespit edilmiştir.

Kalay (Sn), tüm insan organizmasında yer almaktadır. Gıdalarda bulunan kalay seviyesi çok düşük miktardadır. Ancak teneke kutularda konserve olarak satılan gıdaların kalay miktarları yüksek çıkabilmektedir. Teneke kutulardaki gıdaların kalay içerikleri genel olarak 50 mg/kg'ın altında olmalı ve 250 mg/kg'ı kesinlikle aşmaması gerekmektedir. İnorganik birleşiklerin yapısında kalay çok kısa bir süre içinde emilmektedir. Dolayısıyla az da olsa toksik etkiye sahiptir. Kalayın organik bileşenlerin yapısında bulunması halinde toksik etkisi bulunmaktadır (Caner 2019). Safir fabrikasından alınan 9 adet kaya tuzu numunesinin tamamında kalay elementi limit değerlerin altında tespit edilmiştir. Kaya tuzu numuneleri sağlığı tehdit eden bir unsur olarak karşımıza çıkmamaktadır.

Antimon (Sb), doğal olayların gerçekleşmesi sonucunda (rüzgarın taşınması, volkanik patlamalar) çevreye yayılmaktadır. Yer kabuğunda 0,2-0,5 mg/kg konsantrasyon aralığında bulunurken, atmosfere partikül şeklinde salınmaktadır. Antimon arsenik ile benzer özellikler gösteren oldukça toksik bir maddedir. İnsan dokusunda 1,0 µg/g'dan çok daha az seviyede bulunmaktadır. Karaciğer, akciğer, lenf düğümleri ve dalakta yüksek miktarda bulunmaktadır (Montserrat *et al*. 2002). Safir fabrikasından alınan 9 adet kaya tuzu numunesinin tamamında antimon elementi limit değerlerin altında tespit edilmiştir. Kaya tuzu numuneleri sağlığı tehdit eden bir unsur olarak karşımıza çıkmamaktadır.

Lityum (Li), bakır, krom ve diğer demir dışı metallerle etkileşerek özel kullanım amaçlı alaşımlar üretilmektedir ve sentetik vitamin üretiminde de kullanılmaktadır. Lityumun en önemli iki bileşiği lityum hidroksit ve lityum karbonattır. Lityum hidroksit gıdalarda kullanılabilmektedir. Lityum hidroksit ve monohidrat hayvansal yağlarla reaksiyona girerek lityum içeren gres yağları üretilmekte ve endüstride kullanılmaktadır (MTA 2017). Safir fabrikasından alınan 9 adet tuz numunesinin tamamında lityum elementi limit değerlerin altında tespit edilmiştir. Kaya tuzu numuneleri sağlığı tehdit eden bir unsur olarak karşımıza çıkmamaktadır.

4.2.3 Kaya tuzu numunelerinin ICP-MS analizi sonuçlarının istatistiki değerlendirmesi

4.2.3.1 Tek yönlü varyans (ANOVA) analizi

Tek yönlü varyans (ANOVA) analizi, birbirinden bağımsız olan ikiden fazla değişken grubunun ortalamalarının eşit olup olmadıklarını test etmek amacıyla kullanılan parametrik bir testtir. Yani bu test analizde kullanılacak olan gruplar arasında anlamlı bir farklılığın olup olmadığını test etmek amacıyla kullanılmaktadır (Mert 2016).

4.2.3.2 Duncan Testi

Duncan Testi 1951 yılından David B. Duncan tarafından geliştirilen bir çoklu karşılaştırma testidir. Ortalamaların birbirinden farklılığını tespit etmeye yarayan çoklu karşılaştırma testleri hangi grupların birbirinden farklı olduğunu görmek amacıyla kullanılmaktadır (Petersen 1977). Duncan testini diğer çoklu karşılaştırma testlerinden ayıran en büyük avantajı varyans analizi sonucunda elde edilen F istatistiksel değerinin önemli bir şart olmamasıdır. Duncan testi her iki hipotez sonucunda da sorunsuz bir şekilde uygulanabilmektedir (Açıkgöz 1993).

Tek yönlü varyans (ANOVA) analizi değişken gruplarının birbirinden farklı olup olmadığı bilgisini verirken, Post Hoc testleri hangi grupların birbirinden farklı olup olmadığı bilgisini vermektedir.

Bu araştırmanın amaçları doğrultusunda, kaya tuzu numunelerinin arasında anlamlı bir fark olup olmadığına bakmak amacıyla Tek yönlü varyans analizi, hangi numuneler arasında farklılıklar olduğunu tespit etmek amacıyla da Duncan çoklu karşılaştırma testinden yararlanılmıştır. Çizelge 4.2’ de gruplara ait betimsel istatistik değerleri yer almaktadır.

Çizelge 4.2 Kaya tuzu numunelerinin betimsel istatistik değerleri

Numune	N (Örneklem Genişliği)	Ortalama	Standart Sapma	Standart Hata	Kitle Ortalamaları İçin %95 Güven Aralıkları		Min	Max
					Alt Sınır	Üst Sınır		
1	8	240,5562500	384,5193051	135,9881041	-80,9099339	562,0224339	,00	951,65
2	8	231,1625000	353,3001564	124,9104682	-64,2038224	526,5288224	,00	810,00
3	8	233,7625000	362,9752065	128,3311150	-69,6923667	537,2173667	,00	867,50
4	8	235,0937500	375,5883636	132,7905394	-78,9059799	549,0934799	,00	945,00
5	8	236,0937500	360,1962505	127,3486056	-65,0378513	537,2253513	,00	852,00
6	8	228,2000000	353,9228215	125,1306135	-67,6868834	524,0868834	,00	859,50
7	8	323,2562500	525,4055348	185,7589083	-115,993769	762,5062695	,40	1434,00
8	8	214,7750000	322,6086506	114,0593822	-54,9325814	484,4825814	,00	746,45
9	8	230,3062500	328,2839782	116,0659136	-44,1460240	504,7585240	,00	750,50
Toplam	72	241,4673611	357,6579883	42,15039814	157,4218543	325,5128679	,00	1434,00

Çizelge 4.3 Kaya tuzu numunelerinde varyansların homojenlik testi

Levene Testi	Serbestlik Derecesi 1	Serbestlik Derecesi 2	P değeri
0,326	8	63	0,953

Çizelge 4.3'de analiz sonucunda elde edilen varyansların homojenlik testi gösterilmektedir. Levene testi sonucuna göre P değeri 0,953 olarak bulunmuştur. P=0,953>0,05 olduğundan dolayı kitlelerin varyanslarının eşitliğini yani kitlelerin homojenliğini belirten yokluk hipotezi kabul edilmektedir. Eğer yapılan test sonucu p<0,05 veya p<0,01 olsaydı yokluk hipotezi reddedilerek analiz burada sonlandırılacak ve parametrik olmayan testlerden "Kruskal-Wallis" testine geçilmesi gerekecekti. Bu yüzden analiz sonuçları elde edildiğinde ilk olarak varyansların homojenlik testine bakılması gerekmektedir.

Çizelge 4.4 Kaya tuzu numunelerinin Tek yönlü varyans (ANOVA) analizi sonuçları

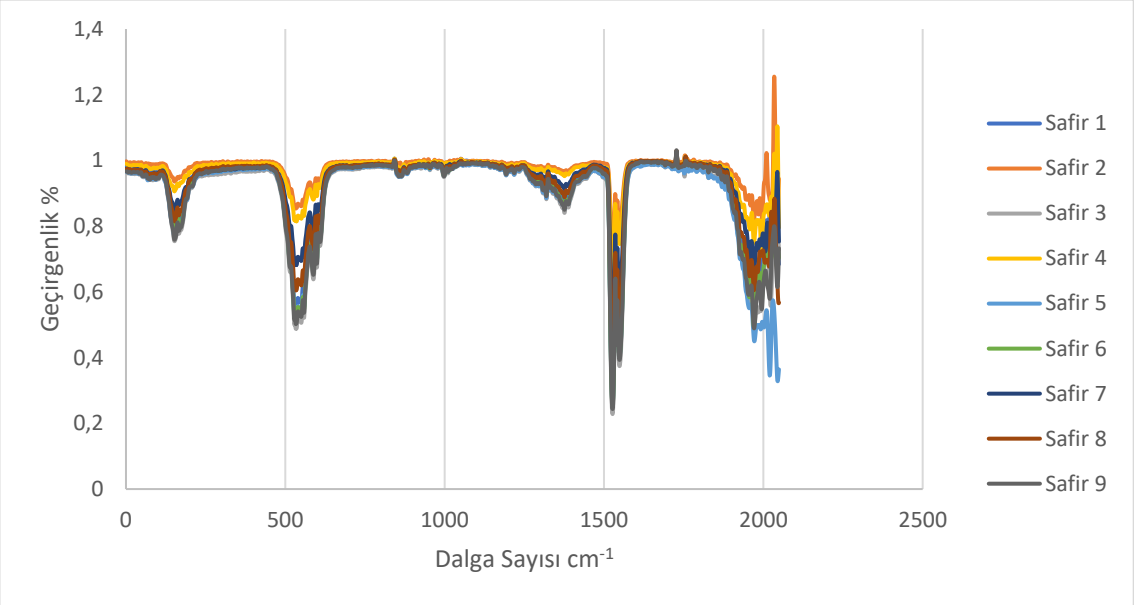
	Karelerin Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Testi	P değeri
Gruplar Arası	63507,052	8	7938,382	0,055	1,000
Grup İçi	9018758,743	63	143154,901		
Toplam	9082265,796	71			

Çizelge 4.4'de yer alan Tek yönlü varyans (ANOVA) analizinde ise hesaplanan F istatistiği 0,055 ve P değeri 1,000 olarak elde edilmiştir. P=1,000>0,01 (0,05) olduğundan

dolayı ortalamaların eşitliğini ima eden sıfır hipotezi kabul edilecektir. Sonuç olarak; kaya tuzu numunelerinden elde edilen element değerleri arasında anlamlı bir farklılık olmadığı yani birbirine benzer özellikler taşıdığı açık bir şekilde görülmektedir. Bu nedenden dolayı hangi numuneler arasında farklılık olduğunu gösteren Duncan testine bakmaya gerek kalmamıştır.

4.3 Kaya Tuzu Numunelerinin FT-IR Analizlerinden Elde Edilen Bulgular

Safir fabrikasının tuz prosesinin çeşitli yerlerinden alınan 9 adet tuz numunesi örneklerinin Bruker VERTEX 70v spektrometre ile elde edilen tuz numunelerinin FT-IR spektrumlarına Şekil 4.6'da yer verilmiştir.



Şekil 4. 6 Safir fabrikası tuz numunelerinin FT-IR spektrumları

Safir fabrikasının tuz prosesinin çeşitli yerlerinden alınan 9 adet tuz numunesinin FT-IR cihazından analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlarına göre elde edilen FTIR spektrumları Şekil 4.1'de verilmiştir. Spektrumların yayılma ve odaklanma bölgeleri incelediğinde paralel dalga sayılarında sinyal verdiği görülmektedir. Bu dalga sayıları ise şu şekildedir: 500 cm^{-1}, 1500 cm^{-1}, 2000 cm^{-1}. 500 cm^{-1}'in altında kalan bölge moleküler düzeyde tespit yapan parmak izi bölgesidir. 9 tuz numunesinin bu bölge kapsamında verdiği spektrumlar aynı noktalar üzerinde grafik oluşturmuştur. Bu veri kaynağı, analizi

yapılan tuz numunelerinin benzer yapıda ve özellikte olduğuna işarettir. 1500 cm^{-1} dalga sayısındaki spektrum titreşimleri C=N, C=C ve N=O çift bağlarında gerçekleşmektedir. Bu bağ titreşimleri aromatik halkaların pikler oluşturduğu bölgedir. 2000 cm^{-1}'de elde edilen spektrumlar, $N^{+}{\equiv}C^{-}$ gerilme ve C≡C gerilmesine ait titreşimleri ifade etmektedir. Bütün tuz numuneleri aynı spektral aralıklarda sinyal vermiştir. Bu durum tuz numunelerinin paralel özellikleri bünyesinde barındırdığını göstermektedir. Ayrıca elde edilen dalga sayılarının yoğunlaştığı bölgelerin karşılık geldiği aromatik gruplar incelediğinde tuz numunelerinin mikroplastik içermediği ve safsızlık derecelerinin düşük olduğu anlaşılmaktadır. Sonuçta 9 adet tuz numunesinde gerçekleştirilen FT-IR analizleri, tuz numunelerinin birbirinden farklı olmadığını ortaya koymuştur. Ayrıca yapısal düzeyde analizi gerçekleştirilen numunelerin yabancı madde içermediği de tespit edilmiştir.

4.4 Stereo Mikroskop ile Tuz Numunelerinden Elde Edilen Bulgular

Safir fabrikasından alınan S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9 kaya tuzu numunelerinin görüntüleri stereo mikroskobu ile bakılarak, tuz matriksindeki safsızlıkların dağılımları incelendi. Safir fabrikasından alınan tuz numuneleri görüntülerinden elde edilen bulgular yabancı madde içermediği ve içeriğinin temiz olduğu yönündedir.



Şekil 4.7 Safir fabrikası örnek numune S1'in 50µm lik kesitleri



Şekil 4.8 Safir fabrikası örnek numune S2'in 50µm lik kesitleri



Şekil 4.9 Safir fabrikası örnek numune S3'in 50µm lik kesitleri



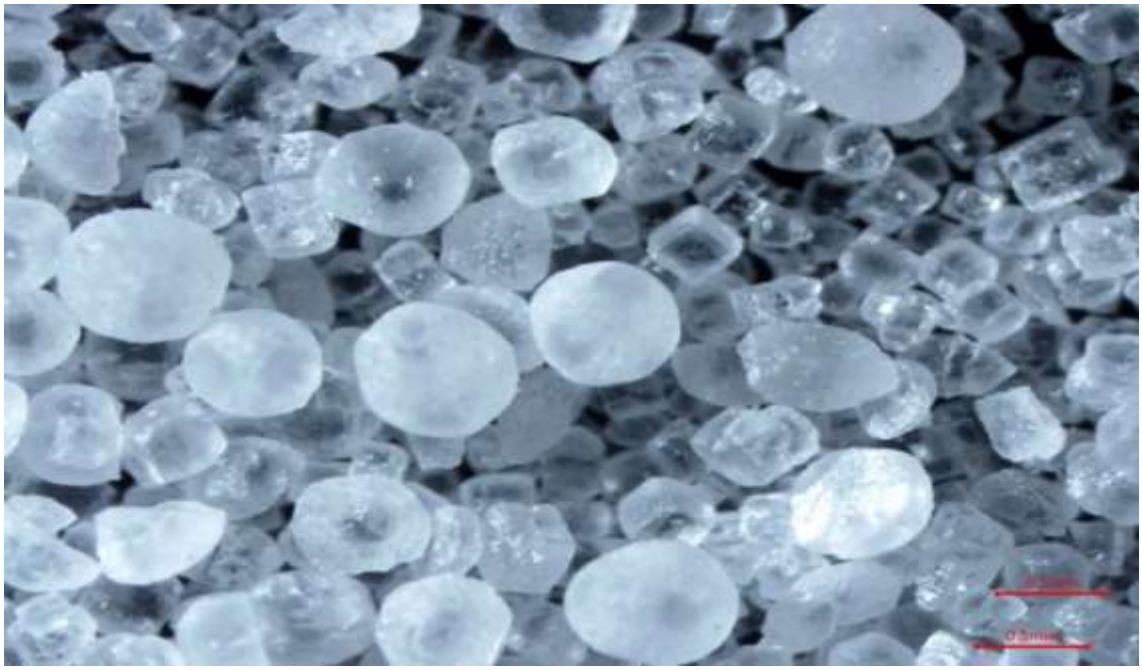
Şekil 4.10 Safir fabrikası örnek numune S4'in 50µm lik kesitleri



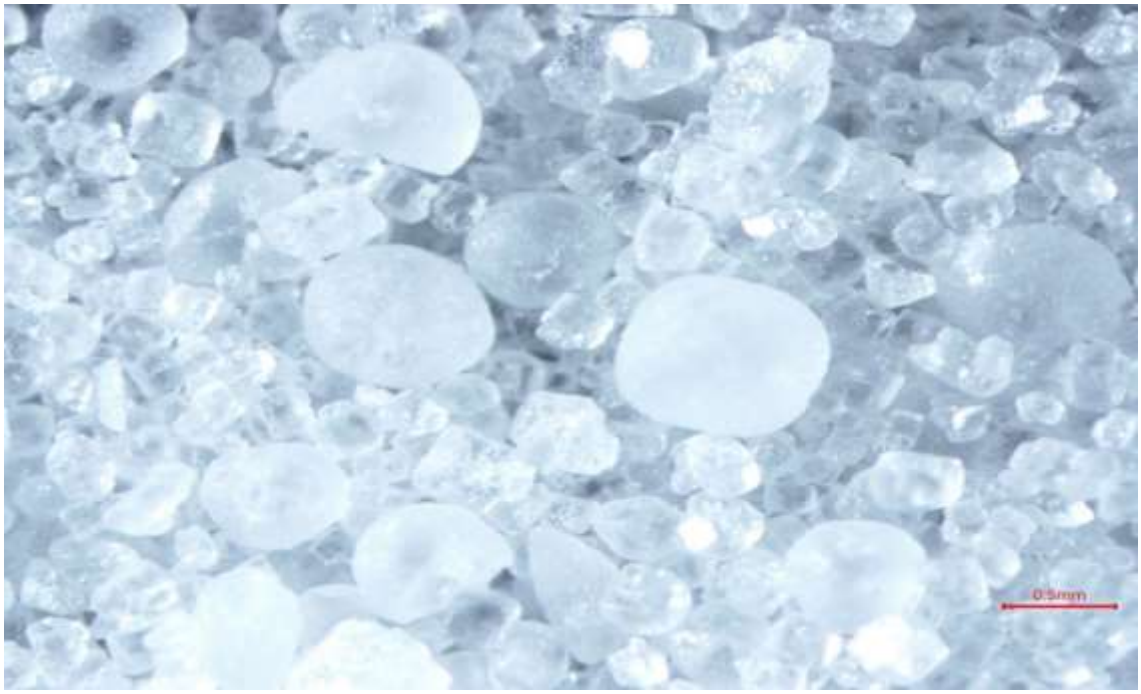
Şekil 4.11 Safir fabrikası örnek numune S5'in 50µm lik kesitleri



Şekil 4.12 Safir fabrikası örnek numune S6'in 50µm lik kesitleri



Şekil 4.13 Safir fabrikası örnek numune S7'in 50µm lik kesitleri



Şekil 4.14 Safir fabrikası örnek numune S8'in 50µm lik kesitleri



Şekil 4.15 Safir fabrikası örnek numune S9'in 50µm lik kesitleri

Kaya tuzları, tuzlu suların buharlaşması sonucunda oluşan çökel bir kayaçtır. Kaya tuzunun çökelmesi sonucunda meydana gelen tortullara evaporit denilmektedir. Kaya tuzu mineralleri ince taneli masif, iri kristalli, lifli ya da eş boyutlu iri kristalli granular

tortul kayalardır. Kaya tuzlarında en yaygın olanı halit kaya tuzu olmasına karşın kalsit, silvit, anhidrit, dolomit, potaş ve jips gibi mineralleri de içerebilmektedir. Bu mineraller eş zamanlarda ve havzanın bitişik kısımlarında çökelebilmektedir. Mineraller aynı zamanda hacim ve dağılımı bir formasyon ya da numunenin yüzde 0-100 arasında değişim gösteren tabakalaşmış yataklarda ve kristaller arası tanecikleri yaymak için kalın tabakalarda bulunmaktadır.

Safir fabrikasından alınan 9 adet tuz numunesinin mikro fotoğrafları çekilmiştir. S1, S2, S3, S4, S5 ve S6 numuneleri saf kaya tuzu numuneleri olmakla birlikte bu tuzların saflığı yaklaşık %80-90 NaCl iken, rafinasyona maruz kalmış tuzlarda bu oran %99,7 kadar çıkmaktadır. Safir fabrikasından alınan kaya tuzlarının tamamının safsızlık oranlarının düşük olduğunu ve kristallerin tüm yüzeyine homojen olarak dağıldığını söylemek mümkündür.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çankırı ilinin Germece mevkiinden çıkarılan kaya tuzu numunelerinde bulunan eser elementlerin ve ağır metallerin tespit edilebilmesi için ICP-MS analizleri, safir fabrikası kaya tuzlarının kantitatif analizleri yapılarak moleküllerin yapısında ve bileşiminde meydana gelen değişimleri gözlemlemek için FT-IR analizi ve kaya tuzu numunelerinin görüntüleri stereo mikroskobu ile bakılarak, tuz matriksindeki safsızlıkların dağılımları incelenmiştir.

Analiz sonuçlarına göre elde edilen FTIR spektrumların yayılma ve odaklanma bölgeleri incelediğinde paralel dalga sayılarında sinyal verdiği görülmektedir. Bu dalga sayıları ise şu şekildedir: 500 cm^{-1}, 1500 cm^{-1}, 2000 cm^{-1}, 500 cm^{-1}'in altında kalan bölge moleküler düzeyde tespit yapan parmak izi bölgesidir. 9 tuz numunesinin bu bölge kapsamında verdiği spektrumlar aynı noktalar üzerinde grafik oluşturmuştur. Bu veri kaynağı, analizi yapılan tuz numunelerinin benzer yapıda ve özellikte olduğuna işarettir. Ayrıca elde edilen dalga sayılarının yoğunlaştığı bölgelerin karşılık geldiği aromatik gruplar incelediğinde tuz numunelerinin mikroplastik içermediği ve safsızlık derecelerinin düşük olduğu anlaşılmaktadır. Sonuçta 9 adet tuz numunesinde gerçekleştirilen FT-IR analizleri, tuz numunelerinin birbirinden farklı olmadığını ortaya koymuştur. Ayrıca yapısal düzeyde analizi gerçekleştirilen numunelerin yabancı madde içermediği de tespit edilmiştir.

Safir fabrikası kaya tuzu numunelerinin görüntüleri stereo mikroskobu ile bakılarak, tuz matriksindeki safsızlıkların dağılımları incelendi ve safir fabrikasından alınan tuz numuneleri görüntülerinden elde edilen bulgular, yabancı madde içermediği ve içeriğinin temiz olduğu yönündedir.

Safir fabrikasının tuz prosesinin çeşitli yerlerinden alınan tuz numunelerinin içeriklerinde yer alan eser elementlerin kesin konsantrasyonları ICP-MS analizleri ile belirlenmiştir. Analiz sonuçlarında Ni, Li, Co, Sb, Al, Fe, Sn gibi elementlerin ve As, Hg, Pb, Cd gibi toksik ağır metallerin bulunmadığı tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra kaya tuzu elementlerinde Mg, Ca, Zn, Mn, Cu, Ti, V, Ba elementleri ise tespit edilmiştir. Ba elementi toksik olmakla birlikte numunelerdeki derişimi limit değerin çok altında bulunmaktadır. ICP-MS analizlerinden elde edilen sonuçlar şöyledir; Çinko (Zn)

mineralinin tuz numunelerindeki miktarı, 152,7±299,4 µg kg^{-1} derişim aralığında belirlenmiştir. S1 numunesi 152,7±156,8 µg kg^{-1} en düşük çinko minerali konsantrasyona sahip olurken, S9 numunesi 289,5±299,4 µg kg^{-1} ile en yüksek derişim aralığında çinko mineralini içeren kaya tuzu olmaktadır. Magnezyum (Mg) mineralinin tuz numunelerindeki miktarları 38,4±78,1 mg kg^{-1} derişim aralığında elde edilmiştir. S6 numunesi 38,4±39,7 mg kg^{-1} konsantrasyon ile en düşük magnezyum minerali konsantrasyonuna sahip olurken, 76,4±78,1 mg kg^{-1} derişim aralığı ile S2 numunesi en yüksek magnezyum mineralini içeren kaya tuzu olmaktadır. Manganez (Mn) mineralinin tuz numunelerindeki miktarları 8,8±32,5 µg kg^{-1} derişim aralığında belirlenmiştir. S9 numunesi 8,8±10 µg kg^{-1} derişim aralığı ile en düşük manganez minerali konsantrasyonuna sahip olurken, S7 numunesi 30,1±32,5 µg kg^{-1} derişim aralığı ile en yüksek manganez mineralini içeren kaya tuzu olmaktadır. Kalsiyum (Ca) minerali, kaya tuzu numunelerinin tamamında yüksek miktarlarda belirlenmiştir. Numunelerin kalsiyum miktarları, 706,4±812,5 mg kg^{-1} konsantrasyon aralığında çıkmıştır. S4 numunesi 706,4±714,8 mg kg^{-1} ile en düşük kalsiyum minerali konsantrasyonuna sahip olurken, S7 numunesi 800,6±812,5 mg kg^{-1} konsantrasyonları ile içeriğinde en yüksek miktarda kalsiyum bulunduran numune olarak belirlenmiştir. Bakır (Cu) elementinin tuz numunelerindeki miktarı 4,2±5,1 µg kg^{-1} aralığında elde edilmiştir. Tuz numunelerinden S7 numunesinde 4,2±5,1 µg kg^{-1} derişim aralığında bakır minerali tespit edilmiştir. Titanyum (Ti) elementi kaya tuzu numunelerinden sadece S7 numunesinde 1,5±1,6 µg kg^{-1} derişim aralığında tespit edilmiştir. Vanadyum (V) sadece S7 numunesinde 0,3±0,5 µg kg^{-1} derişim aralığında tespit edilmiştir. Kaya tuzu numunelerinin tamamında toksik olmasına rağmen konsantrasyonda yüksek sonuçlar veren Baryum (Ba) elementi olmaktadır. Baryum elementinin derişim aralığı 700,6±1445,9 µg kg^{-1} olarak belirlenmiştir. S8 numunesi 700,6±713,6 µg kg^{-1} ile en düşük baryum numunesi olurken, S7 numunesi 1423,3±1445,9 µg kg^{-1} derişim aralığı ile en yüksek baryum elementi içeriğine sahip numune olarak belirlenmiştir. Yapılan analiz sonuçları neticesinde kaya tuzunda ağır metallerden olan arsenik (As), kalay (Sn), kurşun (Pb), civa (Hg), gibi toksik maddelere rastlanılmaması sebebiyle safir fabrikası tuzlarının safsızlık bakımından içeriğinin temiz olduğunu söylemek mümkündür. Dünya Sağlık Örgütü'nün kişi başı günlük alınması önerilen en fazla tuz miktarı 5 g/gün olarak belirttiği dikkate alındığında, bireylerin günde 5 g/gün tuz tüketerek esansiyel minerallerden istenilen miktarlarda fayda

sağlamamaktadır. Vücut ihtiyaç duyduğu mineralleri karşılaması bakımından kaya tuzu ancak gıdalarla birlikte tüketildiği taktirde vücut için mikro düzeyde fayda sağlamaktadır. Öte yandan aşırı miktarda tuz tüketimi insan sağlığı için tehlike oluşturmaktadır. Yapılan çalışmalar aşırı tuz tüketiminin kalp damar hastalığı, kardiyovasküler rahatsızlıklar, hipertansiyon, kan basıncında artış, mide kanseri ve vücudun su tutarak ödem oluşturması gibi pek çok rahatsızlığı tetiklediği yönünde olmaktadır. Dolayısıyla kaya tuzu bir mineral kaynağı değildir fakat kaya tuzu; civa, kurşun, arsenik ve kadmiyum gibi toksik ağır metallerden oluşan elementleri içermediği ve sağlığa zararlı unsurları bünyesinde barındırmadığı için güvenilir bir biçimde tüketilebilecek bir gıda maddesi olarak belirlenmiştir.

Bu tez çalışmasının amacı Çankırı ilinde bulunan ve safir fabrikasında işlenerek tüketime sunulan kaya tuzlarının karakteristiğini belirleyerek, bireylerin tükettiği kaya tuzu hakkında bilgilenmesini sağlamaktır. Tüketiciler tarafından yanlış bilinen kaya tuzunun aslında bir mineral kaynağı olmadığını fakat toksik ve ağır metalleri barındırmadığı için güvenle tüketilebilecek bir tuz olduğunun kanıtlanmasıdır. Bu çalışma Çankırı ilinde bulunan kaya tuzlarına coğrafi bir kimlik kazandırmak açısından oldukça değerlidir.

KAYNAKLAR

Açıkgöz, N. (1993). Tarımda Araştırma ve Deneme Metodları, 3. Basım, İzmir: Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, No:478.

Akdeniz, V. Kınık, Ö. 2016. İnsan Sağlığı ve Beslenme Fizyolojisi Açısından Çinkonun Önemi. Akademik Gıda, 14(3); 307-314.

Aksel, A. 2014. Iğdır bölgesinde çıkarılan kaya tuzu örneklerindeki bazı eser metallerin ICP-MS ile analizi. Yüksek Lisans Tezi. Kafkas Üniversitesi, Kars.

Aksel, Y. 2014. Kars Kağızman bölgesinde çıkarılan kaya tuzu örneklerindeki bazı eser metallerin ICP-MS ile analizi. Yüksek Lisans Tezi. Kafkas Üniversitesi, Kars.

Alp, M.S., Ergin, Z., Kahraman, B., Özkan, Ş.G. 1995. Ülkemizdeki tuz potansiyelinin değerlendirilmesi ve tuzun pazarlama koşulları. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, s. 267-275, İzmir.

Altun B., Arıcı M., Nergizoğlu G., Derici U., Karatan O., Turgan Æ., Sındel S., Erbay B., Hasanoğlu E., Cağlar G. (2005). and for the Turkish Society of Hypertension and Renal Diseases. Prevalence, awareness, treatment and control of hypertension in Turkey (the PatenT study) in 2003. J Hypertens; 23: 1817-1823.

Anıl, M. ve Bastacıoğlu, B.G. 2013. Tuz tabakalarında çözelti madenciliği ve oluşan boşlukta doğalgaz depolama imkânlarının araştırılması. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi,* 28(2), s. 149-160.

Anonymous. 1996. World Health Organization, Trace Elements in Human Nutrition and Health Macmillan/Ceuterick, ISBN: 92 4 156173 (4), Belgium.

Anonim. 2011a. Türkiye Aşırı Tuz Tüketiminin Azaltılması Programı 2011-2015. TC Sağlık Bakanlığı Temel Sağlık Hizmetleri Genel Müdürlüğü Beslenme ve Fiziksel Aktiviteler Daire Başkanlığı, Ankara.

Anonim, Baryum. 2012 http://www.turkcebilgi.com/ansiklopedi/baryum (Erişim tarihi:08.05.2021).

Anonim. 2016a. Türkiye aşırı tuz tüketilmesi programı 2017-2021. TC. Sağlık Bakanlığı Türkiye Halk Sağlığı Kurumu, Ankara.

Anonim. 2016b. Tuz dosyası – Türk kardiyoloji derneği. Hipertansiyon Haber Bülteni 3(5).

Anon, 2020. Mineral Species sorted by the element Titanyum. http://www.webmineral.com/chem/Chem-Ti.shtml. Erişim Tarihi: 21.01.2021.

Apaydın, A. (2016). Effects of the Adjacent Evaporitic Formations on Groundwater Quality of Alluvial Sand–Gravel Aquifers: A Study in the Derincay Basin (North-Central Turkey). *Environmental Earth Sciences*, (75), 573.

Aschner, J.L. and Aschner, M. 2005. Nutritional aspects of manganese homeostasis. Molecular Aspects of Medicine 26(4-5); 352.

Atabey, E., Tarhan, N., Yusufoğlu, H. & Canpolat, M. 1988. Hacıbektaş, Gülşehir, Kalaba (Nevşehir) Himmetdede (Kayseri) Arasının Jeolojisi, M.T.A. Rapor No: 8523, Ankara.

Avcı, S. 2003. Ekonomik coğrafya açısından önemli bir maden: tuz. *Coğrafya dergisi,* 11, s. 21-45.

Ayaz, A. 2008. Tuz Tüketimi ve Sağlık. Hacettepe Üniversitesi-Sağlık Bilimleri Fakültesi Beslenme ve Diyetetik Bölümü, Sağlık Bakanlığı Yayın No:727, Ankara.

Baar, C.A. 1977. Applied Salt-Rock Mechanics: Developments in Geotechnical Engineering: 16A, Elsevier Scientific Publishing Company, ISBN: 0-444-41500-9, 9-63. Britain.

Barutoğlu, H.Ö. 1961. Türkiye Tuz Yatakları. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 1(2), 68-78.

Baysal, A. 2004. *Beslenme.* (10. Baskı). Ankara; Hatipoglu Yayınevi.

Beekes, M., Lasch, P., ve Naumann, D., (2007). "Analytical Applications of Fourier Transform-Infrared (FT-IR) Spectroscopy In Microbiology and Prion Research", Veterinary Microbiology, 123:305-319.

Boşgelmez, A., Boşgelmez, İ.İ., Paslı, N., Savaşçı, S., Kaynaş, S. 2000. Ekoloji I. ISVAK Yayınları, No:6, s. 38-404, Ankara.

Bozkuş, C. 1998. Kuzeydoğu Anadoluda (OltuNarman Arası) Pontid / Anatolid kenet Kuşağının Stratigrafisi ve Yapısal Evrimi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 4(1-2), 487-499.

Candura, S.M., Manzo, L., Marraccini, P., Coccini, T., Tonini, M. 1994. Investigation into vanadate-induced potentiation of smooth muscle contractility in the rabbit isolated ileum. Life Sci, 54; 237–244.

Caner, C. 2019. Gıda Kimyasının Temelleri. Mineraller, s. 319-330, ANKARA.

Cappuccio, F.P., Mac Gregor, G.A. 1997. Diyette tuz kısıtlaması: kardiyovasküler hastalık ve ötesi için faydalar Curr Opinion Nephrol Hypertension, 6, s. 477–482.

Cappuccio, F.P., Meilahn, E., Zmuda, J.M. 1999. High blood pressure and bone mineral loss in elderly white women : a prospective study. *Lancet,* 354, s.971–975.

Cappuccio, F.P., Kalaitzidis, R.G., Duneclift, S. 2000. Dissolving the links between calcium excretion, salt intake, hypertension, kidney stones and bone Metabolism. *J Nephrol,* 13, s.169– 177.

Cappuccio, F.P., Capewell, S., Lincoln, P. 2011. Policy options to reduce population salt intake BMJ, 343.

Carenhas, R., Vashistha, H., Kumbala, D. 2015. Magnesium Disorders. Hosp Med Clin, 549-564.

Çalışkan, E. 2005. "Asi Nehri'nde Su, Sediment ve Karabalık (Clariasgariepinu Burchell, 1822)'ta Ağır Metal Birikiminin Araştırılması". Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Çankırı Sanayi ve Teknoloji İl Müdürlüğü, 2020. Sanayi Sicil Bilgi Sistemi. https://sanayisicil.sanayi.gov.tr/App_Pages/KullaniciIslemleri/Login.aspx. Erişim Tarihi: 09.01.2021.

Çatalbaş F. 2017. Tuz Gölü tuzlarında mikroplastik varlığının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Sakarya Üniversitesi. Sakarya.

Çevikayak, A.E. 1979. Yozgat-Yerköy-Sekili Sahası Tuz Aramaları Jeofizik (Rezistivite) Etüdü. MTA Rap. No. 6745, Ankara.

Çevikayak, A.E. 1981. Çankırı Balıbağ Sahası Tuz Aramaları Jeofizik (Rezistivite) Etüdü. MTA Rap. No. 7079, Ankara.

Chaurand, P., Rose, J., Briois, V., Olivi, L., Hazemann, J.L., Proux, O., Domas, J., Bottero, J.Y., J. Hazard. Mater. 2007. Environmental impacts of steel slag reused in road construction. A crystallographic and molecular (XANES) approach, 139; 537–542.

Compass Minerals, 2020. https://www.compassminerals.com/what-we-do/production. Erişim Tarihi: 23.01.2021.

Correa, P. 1991. Is gastric carcinoma an infectious disease. N Engl J Med, 325(1);172.

Costello, R. Wallace T.C., Rosanoff, A. 2016. Magnesium. Adv Nutr, 7;199-201.

Doğanay, S. 2006. Kaynak Tuzlalarına Bir Örnek: Aşkale Tuzlası. *Doğu Coğrafya Dergisi*, 11(15), s.155-174.

Elliott, P., Stamler, J., and Nichols, R. 1996. Intersalt revisited: further analyses of 24 hour sodium excretion and blood pressure within and across populations. Intersalt Cooperative Research Group, BMJ, 312-1249.

Ergin, Z. 1988. Tuzun üretim teknolojisi ve insan sağlığındaki yeri. *Madencilik dergisi*, s. 10-30.

Ersöz, M.A., Doğan, H. 2010. Akışkan Yataklı Sürekli Bir Kurutucuda Göl Tuzu Kurutulmasının Deneysel İncelenmesi. *Mühendislik Bilimleri Dergisi,* 16(2), s. 155-163.

Eusalt,2020.https://eusalt.com/sites/default/files/poitions/160930%20Position%20Paper%20on%20ETS%20%26%20Carbon%20Leakage%20Post. Erişim Tarihi: 22.01.2021.

Evatherm, 2020a.http://wvw.evatherm.com/en/technology/multiple_effect.php. Erişim Tarihi: 24.01.2021.

Evartherm, 2020b. http://wvw.evatherm.com/en/technology/mvr.php. Erişim Tarihi: 20.01.2021.

Eyüpoğlu, K. 2019. Çankırı ilinde bulunan tuz ocaklarından toplanan kaya tuzu örneklerinin radyonüklit ve ağır metal içeriklerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Kastamonu Üniversitesi. Kastamonu.

Gammoh, N.Z., Rink, L. 2017. Zinc in Infection and Inflammation. Nutrients. Jun, 9(6), 624.

Gea, 2020. https://www.gea.com/en/products/tvr-heated-evaporation-plants.jsp. Erişim Tarihi: 20.01.2021.

Goldberg, G. 2003. *Plants: Diet and Health.* UK: Blackwell Publishing Press.

Gummow, B., Nriagu, J.O. 2011. Vanadium: environmmental pollution and health effects. Encyclopedia of Environmental Health, 628-636.

Güler, Ç., Çobanoğlu, Z., "Kimyasallar ve Çevre", TC Sağlık Bakanlığı Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No:50, ISBN: 975 - 8088-12-6Ankara, 9-24, 1997.

Gültekin, A.H. 1993. Titanyum Mineral Yatakları. Kayaçlarda Titanyum İçeriği ve Bölünmesi. Jeoloji Mühendisliği, 42, 21-37.

He, F.J., Li, J., Mac Gregor, G.A. 2013. The effect of long term moderate salt reduction on blood pressure: Cochrane systematic review and meta- analysis of randomized trials. BMJ, 346.

Kılıç, G.B., Karahan A.G. 2010. Fourıer Dönüşümlü Kızılötesi (Ftır) Spektroskopisi ve Laktik Asit Bakterilerin Tanısında Kullanılması. Gıda, 35 (6): 445-452.

Klaassen, C.D., Brunton, L.L., Lazo, J.S., Parker, K.L. 2009. Ağır Metaller ve Ağır Metal Antagonistleri.Tedavinin Farmakolijik Temeli, Nobel Tıp Kitapevleri.

Konak, N., Hakyemez, H.Y., Bilgiç, T., Bilgin, R., Hepşen, N. & Ercan, T. 2001. Kuzeydoğu Pontidlerin (Oltu-Olur-Şenkaya-NarmanUzundere-Yusufeli) Jeolojisi. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Rapor No: 10489, Ankara (yayımlanmamış).

Kostıck, D.S. 2001. Salt. U.S. Geological Surveys Minerals Yearbook-2001, United States.

Lalioti, V., Sandoval, I., Cassio, D., Duclos-Vallee J.C. 2010. Molecular pathology of Wilson's disease. A brief Journal of Hepatology, 53; 1151-1153.

Maares, M., Keil, C. 2018. In Vitro Studies on Zinc Binding and Buffering by Intestinal Mucins Int J Mol Sci, 19(9); 2662.

Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA), 2017. https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden-serisi/Lityum. Erişim Tarihi: 15.12.2020.

Market Research Reports. 2020. www.marketresearchreports.com. Erişim Tarihi: 21.12.2020.

Mert, M. (2016). Yatay Kesit Veri Analizi Bilgisayar Uygulamaları, 1. Basım, Ankara: Detay Yayıncılık.

Migem, 2018. http://www.migem.gov.tr/Istatistik.aspx. Erişim Tarihi: 20.12.2020.

Missouris, C.G., Cappuccio, F.P., Markandu, N.D. 1992. Diuretics and edema, How can I prevent rebound sodium retention ? *Lancet,* 339, s. 1546.

Mohemmediha, H. 1995. Beslenme ve Besin Ögelerinin Temeli. Tahran; Tahran Üniversitesi Yayınevi.

Montserrat F, Nelson B, Yu-Wei C. 2002 Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence, Earth-Science Reviews, 57, 125–176.

Mongraphs, I. 2012. IARC Monographs, Cadmium and cadmium compounds in plastics, Chem Agency.

Peterson, A.V. (1977). Expressing the Kaplan-Meier Estimator as a Function of Empirical Subsurvival Functions ,Journal of the American Statistical Association, 72(360), 854-858.

Plum, L.M., Rink, L., Haase, H. 2010. The essential toxin. İmpact of zinc on human health. International Journal of Environmental Research and Public Health 7; 1342-1365.

URL-3, 2018. http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/kaya-tuzu. Erişim Tarihi: 12.12.2020.

USGS, 2020. Salt chapter from mineral commodity summaries. https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/mcs-2019-salt.pdf. Erişim Tarihi: 15.12.2020.

Üstek, M.A. 2019. Piyasadan temin edilen kaya tuzlarının mineral içeriklerinin ICP-MS, FT-IR ve SEM-EDX teknikleri ile tespit edilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Bingöl Üniversitesi, Bingöl.

Samur, G. 2008. Vitaminler, mineraller ve sağlığımız. Hacettepe Üniversitesi - Sağlık Bilimleri Fakültesi Beslenme ve Diyetetik Bölümü, Sağlık Bakanlığı Yayın No: 727, Ankara.

Sep Salt, 2020a. https://www.sepwin.ch/en/applications/sodium-chloride/vacuum-salt.php. Erişim Tarihi: 27.01.2021.

Sep salt, 2020b. ttps://www.sepwin.ch/en/technology/process-design/#anchor_faf826e4_Accordion-2 Thermal-Vapour-Recompression. Erişim Tarihi: 23.01.2021.

SodiumChloride,2020.https://mascil.phfreiburg.de/images/Aufgaben/Problem_des_Monats/ullmann_sodium_chloride.pdf. Erişim Tarihi: 25.01.2021.

Sönmez, İ. ve Aydındağ, K.A. 2017. Çankırı Çorum Havzasında Halit (NaC_1), Globerit ($Na_2\ Ca(So_4\ )_2$) ve Blodit ($Na_2\ Mg(So_4\ )_2\ 4H_2O$) Oluşumları. MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni, 23, 13-26.

Steinhauser, G., Sterba, J.H., Poljanc, K., Bichler, M., 2006. Trace Elements İn Rock Salt And Their Bioavailability Estimated From Solubility İn Acid. J Trace Elem Med Biol, 20(3), pp.143-53.

Strain, J.J., Cashman, K.D. 2009. "Minerals and Trace Elements: In: Introduction to Human Nutrition (Eds: Gibney, M.J., Lanham-New, S.A., Cassidy, A., Vorster, H.H.)", Wiley-Blackwell, ISBN: 978-1-4051-6807-6, Second Edition, Singapore.

Şaroğlu, F., Yılmaz, Y. 1986. Geological Evolution and basin models during Neothectonic episode in the Eastern Anatolia, Bulletin of the Mineral Research and Exploration,107, 73-94.

Takeda, A. 2003. Mangananese action in brain Function. Brain Research Reviews, 49(3); 2544-55.

Taneli, B. 2005. Anadolu toplumunda çinko. *Ege Tıp Dergisi*, 44(1); 1-10.

Tıraş, M. 2007.ÇamaltıTuzlası, *Doğu Coğrafya Dergisi*, 12(18), 291-300.

Tong, S. Schirnding Von Y.E., Prapamontol, T. 2000. Environmental lead exposure. A public health problem of global dimensions, 78(9); ss1068-1077.

Türk Gıda Kodeksi Takviye Edici Gıdalar Tebliği 2013.https://kms.kaysis.gov.tr/Home/Goster/42601. Erişim Tarihi: 13.01.2021.

Türkomp. 2020. http://www.turkomp.gov.tr/, Erişim Tarihi: 09.01.2021.

Warren, J. K. 2009. Evaporites Through Time: Tectonic, Climatic and Eustatic Controlsin Marine Andnonmarine Deposits. *Earth-Science Reviews*, 98(2010), 21.

West, B.M., 2004, "A Primer for ICP-Mass Spectrometry", Labmedicine, 35 (12), 745-747.

Yalçın E, Ertem M.E. 1997. Deniz Tuzlarının Türkiye Tuz Potansiyelindeki Yeri. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : İkbal Ayça SEVİNÇ
Doğum Yeri : Ankara
Doğum Tarihi :18.06.1987
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
Adres : İstasyon Mah. 2324 sok 14/8 Etimesgut/Ankara

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Etimesgut Lisesi
Lisans : Erciyes Üniversitesi
Yüksek Lisans: Çankırı Karatekin Üniversitesi

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl
Migros Aş. 2017-Halen devam ediyor

Yayınları (SCI ve diğer)

1- Kırmızı Et Tüketimi, Kolesterol ve Beslenme- Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi 2020 Dergisi, Cilt 0, Sayı 24, 1-7.
2- Sevinç, İ.A. Toptancı, İ., Erçoşkun, H. 2021. Tuz ve Sağlık. Her Yönüyle Tuz, 1. Baskı, Nobel Akademik Yayıncılık, Ankara.