**ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

# ÇANKIRI TUZ MAĞARASINDAKİ TUZLARIN BİLEŞİMİ VE RAFİNASYON PROSESİNİN ETKİSİ

**Selin ŞAFAK**

**GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ÇANKIRI**
**2023**

**Her hakkı saklıdır**

## TEZ ONAYI

Selin ŞAFAK tarafından hazırlanan **"Çankırı Tuz Mağarasındaki Tuzların Bileşimi ve Rafinasyon Prosesinin Etkisi"** adlı tez çalışması 20/02/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

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

**Jüri Üyeleri :**

**Başkan** **:** Doç. Dr. Hüdayi ERCOŞKUN
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

**Üye** **:** Doç. Dr. Oğuz AYDEMİR
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Çankırı Karatekin Üniversitesi

**Üye** **:** Doç. Dr. Onur KETENOĞLU
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı
Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

**Prof. Dr. Hamit ALYAR**

**Enstitü Müdürü**

## ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Çankırı Karatekin Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğine göre hazırlamış olduğum **"Çankırı Tuz Mağarasındaki Tuzların Bileşimi ve Rafinasyon Prosesinin Etkisi''** 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 (17/02/2023).

**Selin ŞAFAK**

# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇANKIRI TUZ MAĞARASINDAKİ TUZLARIN BİLEŞİMİ VE RAFİNASYON PROSESİNİN ETKİSİ

Selin ŞAFAK

Çankırı Karatekin Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hüdayi ERCOŞKUN

Bu çalışmada, kaya tuzundan rafine tuz üretimi süresince tuzun içeriğindeki değişiklikler incelenmiştir. Bu amaçla Çankırı Tuz Mağarasındaki tuz rafinasyon basamaklarından örnekler alınmıştır. Alınan tuz numuneleri eşleştirilmiş plazma kütle spektrometrisi ve Fourier transform kızılötesi spektroskopisi gibi indüktif yöntemlerle incelenmiştir. Bunlara ek olarak, kaya tuzundaki safsızlıkların matrikste dağılımının belirlenmesi için mikro fotoğrafları çekilerek kristal yapısı gözlemlenmiştir. Analiz edilen tuz numunelerinde arsenik (As), civa (Hg), kurşun (Pb), kalay (Sn), lityum(Li), alüminyum(Al), vanadyum(V), krom (Cr), demir (Fe), kobalt (Co), nikel (Ni), antimon (Sb) ve kadminyum (Cd) içermediği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra kaya tuzu numunelerinin titanyum (Ti), manganez (Mn), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg), bakır (Cu), çinko (Zn) ve baryum (Ba) elementlerini içerdiği tespit edilmiştir. Tuz numunelerinde Ti mineralinin miktarı 0,3±1,5 µg $kg^{-1}$ derişim aralığında belirlenmiştir. Eser elementlerden biri olan Mg mineralinin tuz numunelerindeki miktarı, 37,0±70,5 mg $kg^{-1}$ derişim aralığında belirlenmişken Zn mineralinin tuz numunelerindeki miktarı 173,0±300,5 µg $kg^{-1}$ derişim aralığında belirlenmiştir. Aynı numunelerin Ba mineralinin derişim aralığı 612,5±1867,5 µg $kg^{-1}$ olarak, Mn mineralinin derişimi ise 9,5±39,5 µg $kg^{-1}$ aralığında bulunmuştur. Tuz numunelerinde Cu mineralinin derişimi 0,3±0,9 µg $kg^{-1}$ ve Ca elementinin derişim aralığı ise 589,5±825,0 mg $kg^{-1}$ derişim aralığında bulunmuştur. Ayrıca yine bu çalışmada gerçekleştirilen FT-IR analizlerinde ise kaya tuzu numunelerinin elementer düzeyde tanımlanması amaçlanmıştır. Çankırı kaya tuzlarının içeriğinde ağır metallere rastlanılmamış olması ve saflık derecesinin yüksek olması gibi hususlar birlikte değerlendirildiğinde Çankırı ilinde bulunan kaya tuzlarının insan sağlığı için güvenle tüketilebilecek bir gıda maddesi olduğu sonucuna varılmaktadır.

**2023, 87 sayfa**

**ANAHTAR KELİMELER:** Kaya tuzu, Çankırı, ICP-MS analizi, FT-IR analizi, Safsızlık

## ABSTRACT

Master of Science Thesis

THE COMPOSITION OF THE SALTS IN ÇANKIRI SALT CAVE AND THE EFFECT OF THE REFINING PROCESS

Selin ŞAFAK

Çankırı Karatekin University
Institute of Science
Department of Food Engineering

Supervisors: Doç. Dr. Hüdayi ERCOŞKUN

In this study, the changes in the content of salt during the production of refined salt from rock salt were examined. For this purpose, samples were taken from the salt refining steps in the Çankırı Salt Cave. The salt samples taken were examined by inductive methods such as paired plasma mass spectrometry and Fourier transform infrared spectroscopy. In The crystal structure was observed by taking micro photos to determine the distribution of impurities in rock salt in the matrix. It was found that the analyzed salt samples did not contain arsenic (As), mercury (Hg), lead (Pb), tin (Sn), lithium (Li), aluminum (Al), vanadium (V), chromium (Cr), iron (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni), antimony (Sb) and cadmium (Cd). The rock salt samples were found to contain the elements titanium (Fr), manganese (Mn), calcium (Ca), magnesium (Mg), copper (Cu), zinc (Zn) and barium (Ba). The amount of Ti in salt samples was determined in the concentration range of of 0.3±1.5 µg $kg^{-1}$. The amount of Mg mineral, one of the trace elements, in salt samples was determined in the concentration range of 37.0±70.5 mg $kg^{-1}$, while the amount of Zn mineral in salt samples was determined in the concentration range of 173.0±300.5 µg $kg^{-1}$. The Ba concentration was found to be 612.5±1867.5 µg $kg^{-1}$, Mn concentration was found to be 9.5±39.5 µg $kg^{-1}$. The concentration of the Cu in the salt samples was found to be 0.3±0.9 µg $kg^{-1}$ and the concentration of the element Ca was found to be 589.5±825.0 mg $kg^{-1}$. In addition, in the FTIR analyses performed in this study, it was aimed to identify rock salt samples at an elementary level. When considerations such as the fact that no heavy metals have been found in the content of Çankırı rock salts and the high degree of purity are evaluated together, it is concluded that the rock salts found in Çankırı province are a foodstuff that can be safely consumed for human health.



**2023, 87 pages**

**Keywords:** Rock Salt, Çankırı, ICP-MS Analysis, FT-IR Analysis, Impurity

# ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Çalışmamız, dört bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde tuzun tanımı, tuzun çeşitleri, tuzun sağlığımız açısından etkileri ve bu kapsamda tuz tüketimini azaltma çalışmaları, kaya tuzunun tanımı ve üretim aşamaları hakkında bilgi verilmektedir. İlaveten, çalışma konumuzu oluşturan Çankırı Tuz Mağarası çalışma yöntemleri ele alınmıştır. İkinci bölümde kaynak özetleri verilmiştir. Üçüncü bölümde Çankırı Tuz Mağarası'nın jeolojik özellikleri, çalışmamız kapsamında gerçekleştirilecek kaya tuzu numunelerinin ICP-MS, FT-IR, Nötralimetre Titrasyon ve İstatiksel Analizleri için hazırlık aşamaları anlatılmıştır. Son bölümde ise gerçekleştirilen analiz sonuçları hakkında bilgi verilmiştir.

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde bilgi ve tecrübelerini aktaran, kıymetli fikirlerini esirgemeden sunan, Sayın Hocam Doç. Dr. Hüdayi Ercoşkun'a sabrı ve rehberliği için minnettarım. Yine savunma jürisinde bulunan ve çalışmamıza değerli katkılar sunan hocalarım Doç. Dr. Oğuz Aydemir'e ve Doç. Dr. Onur Ketenoğlu'na ve ayrıca çalışmamız kapsamında kullanılan tuz numunelerinin edinilmesinde katkı sağlayan Salti Tuz-Medmar A.Ş'ye teşekkür ederim.

Tüm eğitim ve öğretim hayatımda, maddi ve manevi desteklerini hissettiğim, evladı olmaktan mutluluk duyduğum annem Sevim Özlü'ye ve babam Cemil Özlü'ye minnettarım. Ayrıca, ablam Burcu Özlü Demircan'a, kardeşim Yunus Özlü'ye teşekkür ederim. Son ve en özel teşekkürüm ise manevi destekleri için eşim Nadi Şafak'adır.

**Selin ŞAFAK**
**Çankırı, Şubat 2023**

# İÇİNDEKİLER

**TEZ ONAYI** ..... i
**ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ** ..... ii
**ÖZET** ..... iii
**ABSTRACT** ..... iv
**ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR** ..... v
**İÇİNDEKİLER** ..... vi
**SİMGELER DİZİNİ** ..... viii
**KISALTMALAR** ..... x
**ŞEKİLLER DİZİNİ** ..... xi
**1. GİRİŞ** ..... 1
**1.1 Tuzun Tanımı ve Tuz Çeşitleri** ..... 2
**1.1.1 Rafine tuz** ..... 3
**1.1.2 Deniz tuzu** ..... 4
**1.1.3 Tuz üretim yöntemleri** ..... 4
**1.2 Tuz ve Tuzun İnsan Yaşamındaki Önemi** ..... 8
**1.3 Tuz Tüketiminin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri** ..... 9
**1.4 Dünya'da ve Türkiye'de Tuz Tüketimini Azaltma Çalışmaları** ..... 12
**1.5 Kaya Tuzu ve Kaya Tuzunun Tarihi** ..... 14
**1.6 Kaya Tuzu Üretim Aşamaları** ..... 14
**1.6.1 Yeraltı tuz madenciliği yöntemiyle kaya tuzu üretimi** ..... 14
**1.6.2 Hidrojeoloji yöntemiyle kaya tuzu üretimi** ..... 16
**1.7 Çankırı Tuz Mağarası'nın Çalışma Yöntemleri** ..... 17
**2. KAYNAK ÖZETLERİ** ..... 19
**3. MATERYAL VE YÖNTEM** ..... 24
**3.1 Çankırı Tuz Mağarası'nın Jeolojik Karakterizasyonu** ..... 24
**3.2 Kaya Tuzu Numunelerinin Toplanması** ..... 26
**3.3 Kaya Tuzu Numunelerinin Analiz İşlemleri İçin Hazırlanması** ..... 28
**3.3.1 Kaya tuzu numunelerinin ICP-MS analizi için ön işlemler** ..... 28
**3.3.2 Kaya tuzu numunelerinin FT-IR analizi için ön işlemler** ..... 29
**3.3.3 Kaya tuzu numunelerinin nötralimetri titrasyonlarının hazırlanması ve ph kontolü için ön işlemler** ..... 29

**3.3.4 Kaya tuzu numunelerinin mikrofotoğraflarının incelenmesi .....30**
**3.4 Enstrümantasyon ve Standartlar .....30**
**3.4.1 ICP-MS cihaz konfigürasyonu ve yöntem doğrulama parametreleri .....30**
**3.4.2 FT-IR cihaz konfigürasyonu .....32**
**3.4.3 Kaya tuzu numunelerinin nötralimetri titrasyonu ve ph konfigürasyonu .....34**
**3.4.4 Stereo mikroskop cihaz konfigürasyonu .....36**
**3.4.5 İstatiksel analizler .....37**
**4. BULGULAR.....38**
**4.1 Endüktif Bağlı Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) Analiz Sonuçları .....38**
**4.2 Kaya Tuzu Numunelerinde Tespit Edilen Element Derişimlerinin İstatistik Değerlendirmesi .....51**
**4.2.1 Tek yönlü varyans (ANOVA) analizi.....51**
**4.2.2 Duncan testi .....51**
**4.3 Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) Ölçümleri .....53**
**4.4 Kaya Tuzu Numunelerinin Nötralimetri Titrasyonların ve pH Ölçüm Sonuçları.....58**
**4.5 pH Ölçüm Sonuçlarının İstatiksel Analizi.....59**
**4.6 Kaya Tuzu Numunelerinin Stereo Mikroskobu ile Görüntülenmesi .....60**
**5. SONUÇ .....66**
**KAYNAKLAR .....69**
**ÖZGEÇMİŞ .....73**

## SİMGELER DİZİNİ

**Simgeler**

| | |
|---|---|
| Al | Alüminyum |
| Sb | Antimon |
| As | Arsenik |
| Cu | Bakır |
| Ba | Baryum |
| Hg | Civa |
| Zn | Çinko |
| Fe | Demir |
| g | Gram |
| I | İyot |
| Cd | Kadmiyum |
| Sn | Kalay |
| Ca | Kalsiyum |
| kg | Kilogram |
| km | Kilometre |
| Cl | Klor |
| $HClO_3$ | Klorik Oksit |
| Co | Kobalt |
| Cr | Krom |
| Pb | Kurşun |
| L | Litre |
| Li | Lityum |
| Mn | Manganez |
| $MgCl_2$ | Magnezyum Klorür |
| $MgSO_4$ | Magnezyum Sülfat |
| m | Metre |
| $m^3$ | Metreküp |
| µg | Mikrogram |
| µm | Mikrometre |
| mg | Miligram |
| ml | Mililitre |
| mm | Milimetre |
| mmHg | Milimetre Civa |
| mmol | Milimol |
| ppb | Milyarda Bir |
| ppm | Milyonda Bir |

| | |
|---|---|
| Ni | Nikel |
| $HNO_3$ | Nitrik Oksit |
| K | Potasyum |
| KBr | Potasyum Bromür |
| KI | Potasyum İyodür |
| ˚C | Santigrat Derece |
| cm | Santimetre |
| Na | Sodyum |
| NaCl | Sodyum Klorür |
| $NaCO_3$ | Sodyum Karbonat |
| s | Saniye |
| Ti | Titanyum |
| $TiO_2$ | Titanyum Dioksit |
| V | Vanadyum |
| W | Watt |
| % | Yüzde |

## KISALTMALAR

| | |
|---|---|
| AAS | Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi |
| DGE | Almanya Beslenme Enstitüsü |
| FAO | Gıda ve Tarım Örgütü |
| FT-IR | Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi |
| IC | İyon Kromatografisi |
| ICP-MS | Endüktif Olarak Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi |
| MS | Kütle Spektrometrisi |
| MTA | Maden Tetkik Arama |
| SALTURK | Türk Toplumunda Tuz Tüketimi ve Kan Basıncı |
| SEM-EDX | Taramalı Elektron Mikroskobu |
| WASH | Dünya Tuz ve Sağlık Hareketi |
| WHO | Dünya Sağlık Örgütü |
| XRD | X-Işını Kırınım Yöntemi |
| XRF | X-Işını Floresans Spektrometresi |

# ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Ham tuzdan sofra/mutfak tuzu üretiminin proses akışı (Saruhan 2021) ..... 6
Şekil 1.2 Yeraltı tuz madenciliği yöntemiyle kaya tuzu üretimi akış şeması (Ercoşkun 2021a)..... 15
Şekil 1.3 Hidrojeoloji yöntemi ile kaya tuzu üretim akış şeması (Ercoşkun 2021a)..... 16
Şekil 1.4 Çalışma alanında yapılan sondaj çalışmaları ve kaya tuzu üretim yerleri (Sevinç 2021)..... 17
Şekil 3.1 Çankırı Tuz Mağarası..... 24
Şekil 3.2 Pliyosen öncesi tuz tektoniği ..... 25
Şekil 3.3 Çankırı-Çorum Havzası genelleştirilmiş staratigrafik kesiti (Sönmez ve Aydındağ 2017) ..... 25
Şekil 3.4 Bayındır formasyonu..... 26
Şekil 3.5 İşlem görmemiş tuz numuneleri..... 27
Şekil 3.6 Agilent 7700x ICP-MS cihazının genel görünümü..... 32
Şekil 3.7 Bruker VERTEX 70v FT-IR cihazının genel görünümü ..... 33
Şekil 3.8 A&E Ph-502 cihazının genel görünümü ..... 35
Şekil 3.9 Nikon SMZ800N cihazının genel görünümü ..... 36
Şekil 4.1 Çankırı Kaya Tuzu hakkındaki yanılgılar ..... 38
Şekil 4.2 Kaya tuzu numunelerinin Ti elementi derişimleri açısından karşılaştırılması 40
Şekil 4.3 Kaya tuzu numunelerinin Mn mineralinin derişimleri açısından karşılaştırılması…….....42
Şekil 4.4 Kaya tuzu numunelerinin Cu mineralinin derişimleri açısından karşılaştırılması..... 43
Şekil 4.5 Kaya tuzu numunelerinin Mg mineralinin derişimleri açısından karşılaştırılması..... 45
Şekil 4.6 Kaya tuzu numunelerinin Zn mineralinin derişimleri açısından karşılaştırılması..... 47
Şekil 4.7 Kaya tuzu numunelerinin Ca mineralinin derişimleri açısından karşılaştırılması..... 49
Şekil 4.8 Kaya tuzu numunelerinin Ba elementi derişimleri açısından karşılaştırılması 50
Şekil 4.9 IR Spektroskopi absorbsiyon bantları ..... 54
Şekil 4.10 Saturatör (1. yıkama) numunelerinin ($S_1$-$S_2$) FT-IR spektrumları ..... 55
Şekil 4.11 Kaya tuzu numunelerinin dekantör (2.yıkama) aşamasındaki ($D_1$-$D_2$-$D_3$) FT-IR spektrumları ..... 56
Şekil 4.12 Kaya tuzu numunelerinin evaparatör (kristalizasyon) aşamasındaki ($E_1$-$E_2$-$E_3$) FT-IR spektrumları ..... 57
Şekil 4.13 Kaya tuzu numunelerinin kurutma aşamasındaki ($K_1$-$K_2$-$K_3$) FT-IR spektrumları..... 57
Şekil 4.14 Kaya tuzu numunelerinin katkı maddesi ilave edilmesi aşamasındaki ($KT_1$-$KT_2$) FT-IR spektrumları..... 58
Şekil 4.15 $S_1$'in 50µm lik kesitleri (Saturatör-1.yıkama)..... 60
Şekil 4.16 $S_2$'in 50µm lik kesitleri (Saturatör- 1. yıkama)..... 61
Şekil 4.17 $D_1$'in 50µm lik kesitleri (Dekantör-2. yıkama)..... 61
Şekil 4.18 $D_2$'nin 50µm lik kesitleri (Dekantör-2. yıkama)..... 61
Şekil 4.19 $D_3$'ün 50µm lik kesitleri (Dekantör-2. yıkama)..... 62
Şekil 4.20 $E_1$'in 50µm lik kesitleri (Evaparatör-kristalizasyon) ..... 62

Şekil 4.21 $E_2$'in 50µm lik kesitleri (Evaparatör-kristalizasyon) ..... 62
Şekil 4.22 $E_3$'ün 50µm lik kesitleri (Evaparatör-kristalizasyon)..... 63
Şekil 4.23 $K_1$'in 50µmlik kesitleri (Kurutma aşaması)..... 63
Şekil 4.24 $K_2$'nin 50µmlik kesitleri (Kurutma aşaması)..... 63
Şekil 4.25 $K_3$'ün 50µmlik kesitleri (Kurutma aşaması)..... 64
Şekil 4.26 $KT_1$'in 50µmlik kesitleri (E536 Katkılı Tuz)..... 64
Şekil 4.27 $KT_2$'nin 50µmlik kesitleri (E535 Katkılı Tuz)..... 64

# ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Türk Gıda Kodeksi Tuz Tebliği'ndeki Tanımlar (Türk Gıda Kodeksi Tuz Tebliği 2013) ..... 3
Çizelge 1.2 Yaşa göre tüketilmesi önerilen günlük tuz ve sodyum miktarları (Öztürk ve Garipağaoğlu 2018) ..... 9
Çizelge 1.3 Türkiye'de cinsiyete bağlı olarak kalp-damar hastalıkları görülme sıklığı (T.C. Sağlık Bakanlığı Türkiye Halk Sağlığı Kurumu 2013) ..... 11
Çizelge 1.4 Klinik kan basıncı düzeylerine göre kan basıncı sınıflandırması (Altun vd. 2005) ..... 11
Çizelge 3.1 Toplanan numunelerin kodları ve uygulanan işlemler.....28
Çizelge 3.2 LOD, LOQ, tekrarlanabilirlik ve geri kazanım değerleri(Ercoşkun 2022b) 31
Çizelge 3.3 ICP-MS cihazının ayarları ..... 32
Çizelge 3.4 Bruker VERTEX 70v FT-IR cihazının ayarları..... 34
Çizelge 3.5 Nikon SMZ800N cihazının genel ayarları..... 36
Çizelge 4.1 Kaya tuzu numunelerinin ICP-MS element konsantrasyonları..... 39
Çizelge 4.2 Yetişkinlerde Mg mineralinin dağılımı (Ergene ve Görmüş 2003) ..... 44
Çizelge 4.3 Önerilen günlük Zn mineralinin alım miktarları (Akdeniz vd. 2016)..... 46
Çizelge 4.4 Kaya tuzu numunelerinin betimsel istatistik değerleri ..... 52
Çizelge 4.5 Kaya tuzu numunelerinde varyansların homojenlik testi ..... 52
Çizelge 4.6 Kaya tuzu numunelerinin tek yönlü varyans (ANOVA) analizi sonuçları. .53
Çizelge 4.7 Kaya tuzu numunelerinin pH analiz sonuçları..... 59
Çizelge 4.8 Kaya tuzu numunelerinin standart sapması ve standart hatası..... 59
Çizelge 4.9 Kaya tuzu numunelerinin T testi sonuçları.....60

# 1. GİRİŞ

İnsan fizyolojisi ve metabolizması açısından önemli bir potansiyeli bulunan ve beslenmenin yapı taşlarından birisi olan tuz, organizmanın yaşam döngüsünde kilit bir noktaya sahip bileşenlerden birisidir. Gıdaların lezzetini arttırmasında, gıdaların muhafaza edilmesinde ve mikroorganizmalara karşı koruyucu etkisi olması sebebiyle sıklıkla kullanılan gıda katkı maddesidir (Atılgan 2019).

Tuz, doğada katı halde ve çözelti halde bulunmaktadır. Denizlerde, tuzlu göllerde ve tuzlu su kaynaklarında çözelti halinde bulunan tuz, katı halde ise; yeraltından katı fazda çıkarılabilen kaya tuzu formunda bulunmaktadır. Kaya tuzu yatakları, jeolojik denizlerin veya havzaların buharlaşmaları sonucunda oluşmaktadır. Dünyanın bazı coğrafi bölgelerinde tuz madenleri bulunduğu gibi ülkemizde de İç Anadolu ve Doğu Anadolu bölgeleri ve birçok bölgede kaya tuzu madenleri bulunmaktadır (Eyüboğlu 2019).

Çalışmamız kapsamını da bu tuz madenlerinden birisi olan ve fizikokimyasal özellikleri, elementel içeriği ve sağlıkla ilişkisi oldukça önemli olan Çankırı Tuz Mağarası oluşturmaktadır. Bu çalışmada tuz örnekleri, endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) ve Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) gibi yöntemler ile incelenmiştir. Ayrıca, safsızlıkların matrikste dağılımının belirlenmesi için tuzun mikro fotoğrafları çekilmiştir. Bu çalışmalarla tuzun, ICP-MS yöntemi kullanılarak bazı mineral ve ağır metal içeriği ve FT-IR yöntemi ile mikroplastik içeriğinin belirlenmesi amaçlamıştır. ICP-MS ve FT-IR yöntemleri kullanılarak ortalama konsantrasyonları Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) tarafından belirtilen limit değerleri ile analiz sonuçları karşılaştırılmıştır.

## 1.1 Tuzun Tanımı ve Tuz Çeşitleri

Tuz, içeriğinde $Na^+$ ve $Cl^-$ iyonları bulunduran ve ham tuzdan insan tüketimine uygun olacak şekilde üretimi gerçekleşen bir gıda maddesi olarak Türk Gıda Kodeksi Tuz Tebliği'nde tanımlanmıştır. Asit ve bazın kimyasal tepkimesi sonucu oluşan tuz, iyonik yapılı bir bileşiktir. Saf tuz, %40'ını Na iyonu ve %60'ını ise Cl iyonu içermektedir (Ergin 1988).

Yer kabuğunda %2,27 oranında bulunan sodyum, gümüş renkli bir metal olup, klor ise yeşilimsi renkte ve tehlikeli bir gaz özelliğine sahiptir (Avcı 2003). 2013 yılında 28737 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanan Türk Gıda Kodeksi Tuz Tebliğinde tuz çeşitleri ve özellikleri tanımlanmıştır. İlgili tebliğe göre tanımı yapılan tuzlar Çizelge 1.1'de yer verilmiştir.

**Çizelge 1.1** Türk Gıda Kodeksi Tuz Tebliği'ndeki Tanımlar (Türk Gıda Kodeksi Tuz Tebliği 2013)

| |
|---|
| "a) Deniz tuzu: Deniz suyundan tekniğine uygun olarak üretilen tuzları ifade eder." |
| "b) Gıda sanayi tuzu: Gıda sanayinde kullanılan, doğrudan son tüketiciye sunulmayan, iyotlu veya iyotsuz olarak üretilen işlenmiş tuzu veya yeraltı kaynak tuzunu ifade eder." |
| "c) Göl tuzu: Göl suyundan tekniğine uygun olarak üretilen tuzları ifade eder." |
| "ç) İri salamura tuzu: Doğrudan son tüketiciye sunulan, özellikle evlerde konserve, turşu, salamura ve benzeri ürünlerin yapımında gıda muhafaza amaçlı kullanılan, iyot içermeyen işlenmiş tuzu veya yeraltı kaynak tuzunu ifade eder." |
| "d) İşlenmiş tuz: Ana maddesi sodyum klorür olan ve insan tüketimine uygun nitelikte üretilen deniz, göl ve kaya tuzlarını ifade eder." |
| "e) Kaya tuzu: Yer altındaki tuz galerilerinden tekniğine uygun olarak üretilen tuzları ifade eder." |
| "f) Sofra tuzu: Doğrudan son tüketiciye sunulan, ince öğütülmüş, iyotla zenginleştirilmiş, rafine edilmiş veya edilmemiş işlenmiş tuzu ifade eder." |
| "g) Sofrada öğütme tuzu: Tüketici tarafından sofrada öğütülmek üzere son tüketiciye sunulan, kristal halde bulunan, iyot ilave edilmeyen işlenmiş tuzu veya yeraltı kaynak tuzunu ifade eder." |
| "h) Yeraltı kaynak tuzu: Yeraltından yeryüzüne kendiliğinden çıkan sudan tekniğine uygun olarak elde edilen tuzları ifade eder." |

### 1.1.1 Rafine tuz

Rafine tuz, sofra tuzu olarak en yaygın kullanılan bir tuz çeşididir. Rafine tuz, ham şekildeki tuzun öğütüldükten sonra yabancı maddelerden arındırılır. İnce öğütülen tuza sodyum alüminyum silikat, potasyum ferrosiyanür, sodyum ferrosiyanür, kalsiyum ferrosiyanür ve amonyum ferrik sitrat gibi topaklaşmayı önleyici (anti-caking) maddeler ilave edilmektedir. Tuzda ferrosiyanür kullanımı endüstriyel gıda üretiminde kullanımı sınırlandırılmıştır. Potasyum ferrosiyanür Avrupa Birliği, Japonya ve ülkemizde 20 mg/kg olarak sınırlandırılmıştır. Sodyum ferrosiyanür ise maksimum 13 mg/kg ile sınırlıdır. Bazı ülkelerde sofra tuzuna, iyot eksikliğine karşı halk sağlığının korunması amacıyla iyot ilave edildiğini bu aşamada belirtmek gerekmektedir (Saruhan 2021).

### 1.1.2 Deniz tuzu

Denizler ve okyanuslar yeryüzünde mevcutta bulunan ve en geniş alanı kaplayan tuz kaynaklarıdır. Deniz suyu, tuz kristalleri eldesi için %0,35 miktarında tuz içeren üretim havuzlarında 9 ay bekletildikten sonra evaporasyon yoluyla %26,5 düzeyine kadar azaltarak içerisindeki yabancı maddelerin çökeltilmesi sağlanır. Olgun su olarak tanımlanan ürün krstalizasyon havuzlarına aktarılır. Kristalizasyon havuzlarına belirli miktarlarda %26,5 düzeyinde tuz içeren olgun su verilmektedir. Havuzda bekletilen mavi renkte olan su tuz bakterilerinin aktiviteleri sonucunda açık kırmızı-turuncu rengine dönüşmektedir. Tuz üretim sürecinde tuzlu su üzerinde güneş ışınlarının etkisi ile buharlaşma hızının artması sonucu tuzun kristalizasyonu, %99 saflıktaki tuz dibe çökmektedir. Eylül-Kasım ayları hasat döneminde tuzun toplanması ile ham tuz üretimi tamamlanmaktadır (Tıraş 2011).

Deniz tuzu, rafine tuza göre daha iri yapıdadır. Kaynakların elde edilişine ve uygulanan işlemlere göre deniz tuzu, potasyum, demir ve çinko gibi elementler içermektedir. Oluşum kökenlerine göre farklı mineraller ve organizmalarla etkileşim halinde kalması saflık oranını azalmasına ve içeriğindeki mineralin farklı renk tonlarını yansıtmasına neden olmaktadır. Örneğin Deniz tuzu radyoaktivite etkisi olduğunda mavi tonlarını, demir bileşikleri ile etkileşim gösterdiğinde ise kırmızı tonlarını sergilemektedir. Ayrıca okyanusların kirlenmesi sonucu eser miktarda ağır metaller ve mikroplastik kalıntısı da içerebilmektedir. Deniz veya göl sularında üretilen tuzlarda mikroplastiklerin bulunması plastik kirliliği ile ilgilidir. Bununla birlikte, kaya tuzlarında mikroplastiklerin tespit edilmesi, tuzun üretim sırasında ve özellikle paketleme işlemi sırasında plastiklerle kontamine olduğunun bir göstergesidir (Saruhan 2021).

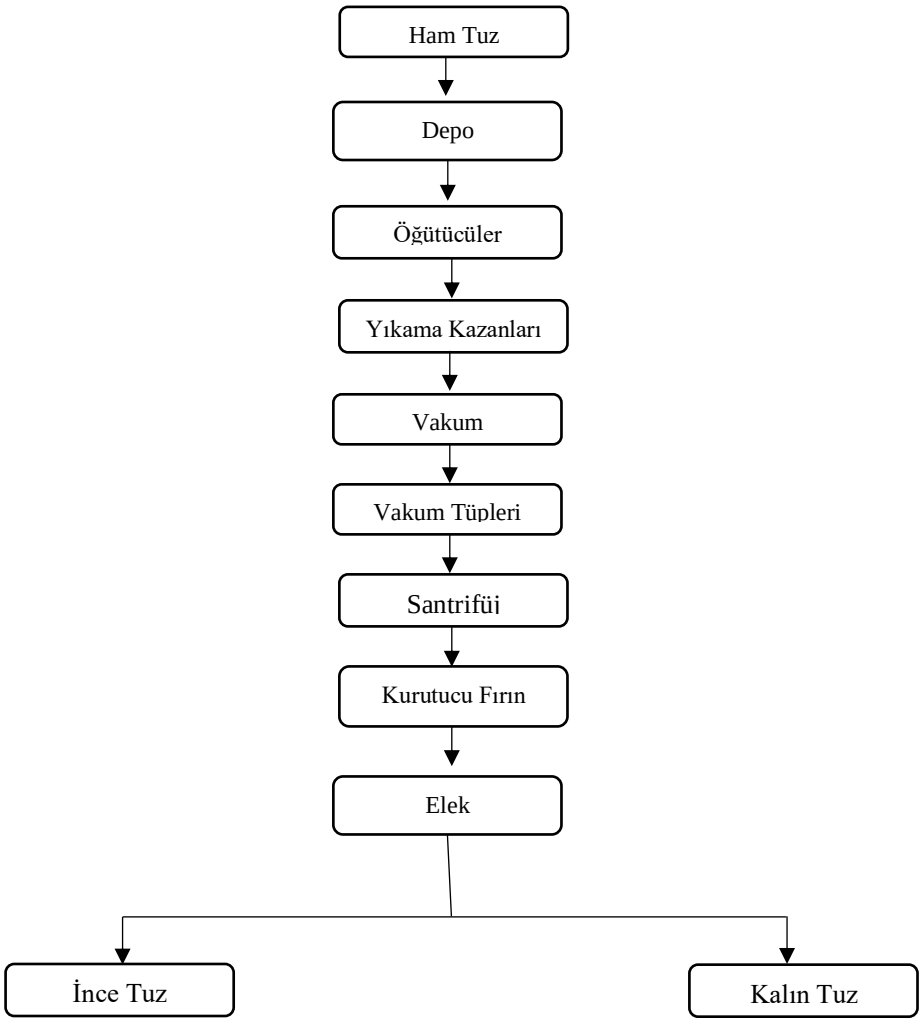
### 1.1.3 Tuz üretim yöntemleri

Katı ve sıvı olarak yeryüzünde doğal olarak bulunan tuz, katı olarak yer kabuğu kütleleri içerisinde, sıvı olarak ise deniz ve göl sularında erimiş halde bulunmaktadır. Tuzun; buharlaştırma (evaporasyon) yöntemi, madencilik yöntemi ve kaya tuzlarının çözelti madenciliği ile tuz kristalleri oluşturması gibi üç farklı üretim yöntemleri bulunmaktadır.

Günümüzde tuz üretimi, evaporasyon (buharlaştırma) yöntemi ve klasik madencilik yöntemleri kullanılarak yapılmaktadır. Buharlaştırma yöntemi; deniz tuzu, göl tuzu ve kaynak tuzunun üretilmesinde kullanılırken klasik madencilik yöntemi ise kaya tuzunun elde edilmesinde kullanılmaktadır. Tuz üretimi, yıkama-kurutma ve rafinasyon olmak üzere iki grupta sınıflandırılmaktadır (Saruhan 2021).

#### 1.1.3.1 Öğütme-yıkama-kurutma yöntemi ile tuz üretimi

Öğütülen tuz, yıkama alanına alındıktan sonra vakum kazanlarına aktarılmaktadır. Bu aşamadan sonra vakum tüpleri aracılığı ile tuz, santrifüj bölümüne gönderilir. Bu bölüm de 15-25 dakika bekletilir ve tuzun içerisindeki nemin %99'u uzaklaştırılarak tuz kurutma fırınlarına aktarılır. Ardından tuz kurutma fırınlarında önceki aşamalarda elde edilen ürünün 180-200 ºC'ye kadar kurutulması işlemi uygulanır. İnce öğütülen tuza %1 $MgO_2$ ile guatr kontrolü için %0,005 potasyum iyodür maddeler ilave edildikten sonra paketleme bölümüne gönderilir ve bu aşamada ambalajlanarak tüketiciye sunulur. Bu yöntem ile tuzun işlenmesinde takip edilen proses akışı Şekil 1.1'de belirtilmiştir (Anonim 2021).




**Şekil 1.1** Ham tuzdan sofra/mutfak tuzu üretiminin proses akışı (Saruhan 2021)

### 1.1.3.2 Rafinasyon yöntemi ile tuz üretimi

Rafinasyon yöntemi tuz üretiminde, buharlaştırma ve rekristalizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Yer altından çıkarılan kaya tuzu, kamyonlar ile fabrikaya geldiğinde öncelikle çözünürlüğe etki eden önemli faktörlerden biri olan tane boyutunun uygun hale getirmek amacıyla, kırma eleme tesisinde 0-20 mm büyüklüğüne kadar öğütülmektedir. Öğütme işlemi sonrasında, öncelikle sistemde sirkülasyon halinde bulunan salamura diye tabir edilen tuzlu su ile birleşerek yoğun bir bulamaç halini almaktadır. Bu aşamada ham tuz karıştırıcısında iyice karıştırılarak, saturatör bölümüne gelerek sıcaklığı 105°C'ye

çıkartılmaktadır ve kendi içinde de sirkülasyon yaptırılmaktadır. Sirkülasyonun amacı, hız kazanan iri tanciklerin sürtünme yoluyla su içerisinde çözünmesini ve Na+ ve Cl- iyonları hainde su fazına geçmesini sağlamaktır. Bu aşamada ilave su alınmaz, sistemde bulunan tuzlu su kullanılmaktadır. Su fazına geçen tuz iyonları ile çözünmeyen katı maddeler, konik şekilde bulunan satüratör de ayırma hunisi mantığı ile birbirinden ayrılmak üzere belirli zamanlarda tahliye yapılmaktadır. Bu aşamada çözünmeyen katı parçacıklar ( kil, taş, toprak, kireç taşı, jips. vs tahliye ile ayrıştırılır) Bu kısım doyurucu olarak adlandırılmaktadır ve aşırı doygun tuz çözeltisi elde edilmektedir. Satüratör (doyurucu) da bulunan tuzlu su, bir sonraki basamak olan dekantör (Durultucu) kısmına geçmektedir. Dekantör, topaç gibi görünün, konik bir yapıya sahiptir ve her birinden saatte 250 $m^3$ su dolaşan birbirine paralel bağlı 2 adet dekantör bulunmaktadır. Dekantörde üst kısımdan açılı bir şekilde giren tuzlu su, karşı duvara çarparak döner ve 6 adet giriş vardır. Bu girişler sayesinde doğal bir şekilde mekanik karıştırıcı kullanılmadan karıştırma işlemi yapılmaktadır. Bu karıştırma işlemi esnasında, anyonik polielektrolit verilerek, satüratörde alınamayan kolloidal yapıdaki ince kil parçacıkları tutulur ve polielektrolit yardımıyla yoğunluk kazanır ve yerçekimi etkisi ile tabana çökmektedir. Çöker yabancı maddeler belirli periyotlarda tahliye edilmektedir. Dekantörün üst kısmında aşırıcı doygun ve şeffaf renkte tuzlu su elde edilmektedir. Bu tuzlu su birbirine seri bağlı 3 adet evaparatör (kristalizatör)e geçiş yapmaktadır.

Evaparatörler, yan yana 3 adet olmak üzere seri şekilde bulunmaktadır. 1. Evaparatör de 105°C sıcaklıktaki tuzlu su, 88°C'ye düşürülerek vakum altında kaynatılmaktadır. Burada kaynayan tuzlu su içerisindeki su buharlaşırken, aşırı doygun çözelti kristallerin oluşmasına (Na+ ve Cl- birleşimine) ve çökelmesine olanak sağlamaktadır. Çöken kristaller toplama tankına alınırken, geri kalan tuzlu su 2.evaparatör e geçmektedir. Bu aşamada 68°C'de kaynama olmaktadır ve buradan da tuz kristaller elde edilmektedir. Aynı şekilde 3. Evaparatör de oluşan kristaller ortak bir toplama tankına alınarak, olgunlaştırmak üzere thickener olarak tanımlanan tanka geçmektedir ve homojenize edilerek yoğunlaştırılmaktadır. 3. Evaparatördeki tuzlu su sistemin en başına satüratöre gönderilmektedir.

Thickenerden santrifüje gelen tuz lapası, tuz ve suyu ayrılmak üzere merkezkaç kuvveti mantığı ile birbirinden ayrılmaktadır. Ayrılan su içerisinde bir miktar tuz barındırdığından dolayı sistemin en başına satüratöre geçmektedir. Elde edilen %3 neme sahip tuz kristalleri, konveyör banda dökülür ve katkı dozajlaması yapılmaktadır. Akabinde kurutucuya aktarılmaktadır. Kurutucuya tuzun girmesi ve çıkışı arasında yaklaşık 15-20 dakikalık bir süre kullanılmaktadır. Kurutucu, yaklaşık 6 m uzunluğunda olup, akışkan yatak olarak adlandırılan bir sistemdir ve kurutucunun ilk yarısında sıcak hava (180-200°C) verilerek kuruması sağlanırken, son yarısında ise egzoz havası ile soğutulmaktadır. Soğuyan tuz, elekten geçirilerek iri partikülleri alınmaktadır ve paketleme bölümüne gönderilmektedir.

Rekristalizasyon (Kristallendirme) yöntemi rafine tuz üretiminde en çok tercih edilen üretim yöntemidir. Ham tuz, su ve buharlaştırıcılardan elde edilen konsanse buhar karışımı ile derişik su-tuz çözeltisi elde edilmektedir. Tuz buharlaşma kazanlarına aktarıldıktan sonra çöken tuz kristallerine santrifüj işlemi ile nem oranı %3 düzeyine kadar düşürülmektedir. Ardından tuz hava kurutucuları ile %0,05 nem düzeyine kadar kuru hava ile kurutulmaktadır. Sanayi tuzu, direkt olarak kurutucudan çıktıktan sonra %99 saflıkta piyasaya sunulmaktadır. Sofra tuzu olarak piyasaya sunulacak olan tuza, tuzun topaklanmasını engelleyerek akışkanlığını arttırmak için %0,5-1,0 oranında magnezyum karbonat, kalsiyum silikat, kalsiyum karbonat gibi katkı maddeleri kullanılmaktadır. İyotlu tuz, talep edildiğinde KI ilave edilerek paketleme işlemi yapılmaktadır (Anonim 2021).

### 1.2 Tuz ve Tuzun İnsan Yaşamındaki Önemi

Na ve tuz yakın ilişkidedir. Her ne kadar sodyum, tuzun bir bileşeni olsa da ayrı bir kavram olarak incelenmesi gerekmektedir. Na, insan sağlığı için hayati öneme sahip bir mineraldir. Bu manada insan vücudunda sinirlerin uyarılmasında ve kan basıncının düzenlenmesi gibi önemli fonksiyonları bulunmaktadır. Na minerali, gıdaların doğal yapısında bulunmakta birlikte sofra tuzu olarak tüketilmektedir. %40'ını Na ve %60'ını Cl elementlerinden oluşan tuz, denizlerden, göllerden, yeraltı kaynaklarından ve kayalardan saf olarak elde edilmektedir (Akgün vd. 2018).

Tuz ve sodyum tüketimine dair yapılan bilimsel incelemelerde, ülkemizde tuzun ve sodyum tüketiminin tavsiye edilen sınır değerlerinden fazla tüketildiği; gelişmekte olan ülkelerde tuz tüketiminin 7-42 g/gün aralığında değişim gösterdiği sonuçlarına varılmıştır (Öztürk ve Garipağaoğlu 2018). İnsanların fizyolojik tuz ihtiyacı, yaşlarına, ağırlıklarına, cinsiyete, gıda rejimlerine ve çevresel etmenlere göre değişim göstermektedir.

**Çizelge 1.2** Yaşa göre tüketilmesi önerilen günlük tuz ve sodyum miktarları (Öztürk ve Garipağaoğlu 2018)

| **Yaş** | **Tuz (gr)** | **Sodyum (mg)** |
|---|---|---|
| 0-6 ay | <1 | <400 |
| 7-12 ay | 1 | 800 |
| 1-3 yaş | 2 | 1.200 |
| 4-6 yaş | 3 | 1.600 |
| 7-10 yaş | 5 | 2.000 |
| ≥11 yaş | 6 | 2.400 |

### 1.3 Tuz Tüketiminin İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Sofraların vazgeçilmez ürünlerinden birisi olan tuz insan vücudu için çeşitli faydalı fonksiyonları bulunmasına karşın yüksek miktarda tüketildiğinde bireylerde sağlık sorunlarının yaşanmasına neden olmaktadır. Bireylerin aşırı tuz tüketimi hipertansiyon, mide kanseri, böbrek hastalıkları, kardiyovasküler hastalıkları ve akciğer inflamasyonu gibi birçok sağlık sorunlarına neden olmaktadır (Besler vd. 2015).

Dünya Sağlık Örgütü tarafından bir bireyin tuz tüketim ihtiyacı 5 g/gün olarak sınırlandırılması gerektiğini bildirmiştir. Gelişmiş ülkelerde tuz tüketiminin 9-12 g/gün arasında olduğu bildirilmektedir (WHO 2012) Ülkemizde gerçekleştirilen SALTurk çalışmalarından alınan verilere göre, diyetle alınan tuz tüketim miktarının 18 g/gün olarak değişim göstermektedir (Akgün vd. 2018).

Yapılan çalışmalardan elde edilen bulgulara göre, vücuda fazla sodyum alımı kan basıncını artmasına sebep olmaktadır. Kan basıncının artması ise damarlara sıvı çekilmesine ve kanın hacminin artmasına neden olmaktadır. Kandaki hacim artışı damarlara daha fazla basınç yaparak damar duvarlarının yapısını bozmaktadır. Kan basıncının yüksek olması sonucunda kalp, vücuda kan pompalamak için daha fazla çalışmaya zorlanmaktadır. Bu durum ise kalp hastalığı bulunan kişilerde çok önemli sorunların yaşanmasına sebep olmaktadır (Salçın 2021).

Yapılan bir çalışmada, günlük sodyum ihtiyacındaki 77 mmol/gün miktarında bir azalma, sistolik kan basıncında 1.9 mmHg ve diyastolik kan basıncında ise 1.1 mmHg miktarında azalmaya neden olduğu tespit edilmiştir. Bireyin metabolizmasında bazı fonksiyonlarının sürdürebilmesinde sodyuma ihtiyaç vardır ancak aşırı sodyum alımı artan kan basıncına neden olduğu belirlenmiştir. Dünya Sağlık Örgütü tarafından yüksek kan basıncının ölümler için önlenebilir risk faktörlerinin başında yer aldığı açıklanmıştır (Anonim 2016b).

Ülkemizde 1997-2007 yılları aralığında yapılan incelemelerde 30 yaş ve üstü bireylerde kalp-damar hastalıklarının görülme sıklığı toplamda %4,4-%10,9, kadınlarda %3,7- %8,3 erkeklerde ise %5,1-%17,4 arasında değişim gösterdiği savunulmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda kalp-damar hastalıklarının görülme sıklığı erkeklerde kadınlardan daha yüksek olduğu belirlenmiştir. 2011 yılında Türkiye Kronik Hastalıklar ve Risk Faktörleri Çalışması'nda ise kalp-damar hastalıklarının görülme sıklığı kadınlarda %2,3 tespit edilirken erkeklerde %4,0 olarak belirtilmiştir.

**Çizelge 1.3** Türkiye'de cinsiyete bağlı olarak kalp-damar hastalıkları görülme sıklığı (T.C. Sağlık Bakanlığı Türkiye Halk Sağlığı Kurumu 2013)

| Araştırma | Yapıldığı yer/yıl | Yaş Grubu Kişi sayısı | Erkek (%) | Kadın (%) | Toplam (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| Saltık, 1981 | Ankara, Etimesgut, 1981 | 34 yaş üstü, 455 kişi | 18,8 | 12,2 | 14,9 |
| Onat, 1991 | Ulusal Çalışma, 1990 | 20 yaş üstü, 3689 kişi | 4,1 | 3,5 | 3,8 |
| Dönmez, 1996 | Antalya, 1996 | 60 yaş üstü, 1000 kişi | 11,1 | 11 | 11 |
| Açık, 1994 | Elazığ, Baskil, 1993 | 35 yaş üstü, 356 kişi | 3,9 | 1,3 | 2,8 |
| Bertan, 1997 | Ankara, Gülveren, 1997 | 30 yaş üstü, 459 kişi | 17,4 | 7,9 | 11,9 |
| Aslan, 1999 | İzmir, Güzelbahçe, 1997 | 30 yaş üstü, 343 kişi | 8,9 | 7,7 | 8,2 |
| Akalın, 2002 | İzmir, Balçova, 2001 | 30 yaş üstü, 404 kişi | 15 | 8,3 | 11,6 |
| Yıldız, 2002 | İzmir, Menemen, 2001 | 35-64 yaş, 362 kişi | 9,6 | 21,7 | 15,5 |
| UHHA, 2003 | Ulusal Çalışma, 2000 | 18 yaş üstü, 11204 kişi | 5,4 | 5,7 | 5,6 |
| Keskinoğlu, 2003 | İzmir, Çamdibi, 2001 | 65 yaş üstü, 227 kişi | 17,3 | 11,8 | 29,1 |
| Özdemir, 2005 | Sivas, 2005 | 65 yaş üstü, 750 kişi | 19,8 | 25,4 | - |
| Demiral, 2006 | İzmir, Konak, 2006 | 20 yaş üstü, 607 kişi | 8,3 | 13,9 | - |

Kan basıncı yüksek olan hastaların günlük alması gereken tuz limitinin <3 g/gün olarak azaltılmasının etkili olacağı sonucuna varılmıştır. Sistolik (Büyük tansiyon) kan basıncının değeri ≥140 mmHg ve diyastolik (Küçük tansiyon) kan basıncının değeri ise ≥90 mmHg olması şeklinde tanımlanan hipertansiyon, tüm dünyada en sık görülen kronik hastalıklardan birisidir (Altun vd. 2005).

**Çizelge 1.4** Klinik kan basıncı düzeylerine göre kan basıncı sınıflandırması (Altun vd. 2005)

| **Kategori** | **Sistolik kan basıncı (mmHg)** | **Diyastolik kan bansıncı (mmHg)** |
|---|---|---|
| Normal | <120 | <80 |
| Artmış Limit | 120-139 | 80-89 |
| Hipertansiyon | ≥140 | ≥90 |

Hipertansiyon, vücuda alınan günlük sodyum miktarının 5,75 g/gün den fazla olduğu toplumlarda sıkça karşılaşılan bir sağlık problemidir. 2005 yılında dünyada sodyumun alımının azaltılmasını sağlamak amacıyla "Dünya Tuz ve Sağlık Hareketi (WASH)" adıyla kurulan grup, yüksek tansiyon hususunda uzman kişiler tarafından oluşturularak

uluslararası gıda şirketleri tarafından sodyumu azaltılmış ürünlerin üretilmesine destek vermiştir (Anonim 2016a).

### 1.4 Dünya'da ve Türkiye'de Tuz Tüketimini Azaltma Çalışmaları

Beslenme, insan sağlığını ve günlük yaşamını doğrudan etkileyen önemli bir alışkanlıktır. Aşırı tuz tüketimi birçok sağlık sorunlarına sebep olduğu için tuz tüketiminin azaltılması halk sağlığının korunması için önemli bir hedeftir.

Bilici vd. (2016) çalışmalarında; hipertansiyon hastaları, tükettikleri tuz miktarlarını bildikleri durumlarda günlük tuz alımını azalttıkları tespit edilmiştir. Ayrıca çalışmada yaşları 34-64 aralığında olan, 80 erkek ve 74 kadın bireyden oluşan bir grup belirli periyotlarda takip edilmiştir. Hastalardan 24 saatlik idrar numuneleri alınarak vücutlarından sodyum atımları incelenmiştir. 3 aylık aranın ardından durumları takip edilen bireylerden yeniden idrar numuneleri alınarak sodyum seviyeleri takip edilmiştir. Takip edilen hastalara, tuz alım miktarına dair bilgi verilmediğinde yapılan ölçümler, tuz tüketimini 12,6 ± 4,8 g/gün aralığında gösterirken, hastalara tuz tüketimlerine dair bilgi verilmesiyle gerçekleştirilen son ölçüm sonuçlarına göre 7,4 ± 4,8 g/gün miktarda azaldığı ve sistolik/diastolik basınç değerlerinde de azalma kaydedilmiştir. Çalışmada tuz tüketim miktarının tüketiciler tarafından bilinmesi, kontrol edilemeyen hipertansif vakalara dair bilinç oluşturmak yönünden önemine değinilmiştir (Saruhan 2021).

WHO 2016 yılındaki bildirisinde, günlük tuz tüketimini ile ilgili sınırlamalar belirlemiş ve tüketimi kontrol etmeleri için devletlere tavsiyeler de bulunmuştur. Dünyada tüketilen ortalama tuz miktarı 12 g/gün olarak tavsiye edilmektedir. Bu tavsiyeler ve tespitler doğrultusunda günlük tüketilen tuz alımının 5 g/gün olması gerektiği belirtilmiştir.

2008 yılında SALTurk-1 ve 2012 yılında SALTurk-2 çalışmaları adı altında Türkiye kişi başı tuz tüketimi hesaplanması sonucu 2008'de 18 g/gün olarak belirlenen tuz tüketimi 2012'de 15 g/gün olarak belirlenmiştir (T.C. Sağlık Bakanlığı 2019).

Dünya da ve Türkiye de tuz tüketiminin WHO tarafından önerilen değerin üzerinde olması sonucu 2012 yılında Sağlık Bakanlığı "Türkiye'de Aşırı Tuz Tüketiminin Azaltılması Programı" başlatılmıştır. Bu programda halk sağlığının korunması için ülkemizde gıdalardaki tuz miktarını azaltmaya yönelik çalışmalar yapılmıştır. Örneğin; ekmekteki tuz miktarı %2 gramdan %1,5 grama (Türk Gıda Kodeksi Ekmek ve Ekmek Çeşitleri Tebliği 2012), pastırmada (kuru maddede) %8,5 gramdan %7 grama (Türk Gıda Kodeksi Et ve Et Ürünleri Tebliği 2012), zeytinde 16 gramdan yarısına ve peynirde ise %3-7,5 grama düşürülmüştür. Ayrıca, "Türk Gıda Kodeksi Tuz Tebliği 2013" ile birlikte tuz paketlerinde "Tuzu Azaltın Sağlığınızı Koruyun" yazısının yazılması zorunlu hale getirilmiştir. Resmi Gazetenin 29/09/2014 tarihli ve 27714 sayılı baskısında yayınlanan genelge doğrultusunda kamu kurumlarının kafeteryalarından ve yemekhanelerinden masalardaki tuzluklar kaldırılmıştır (He vd. 2013).

Dünya genelinde birçok ülkede tuz tüketiminin azaltılması politikaları uygulanmaktadır. 2003 yılında ise İngiltere'de tuz tüketiminin azaltılması çalışmaları başlatılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda, yetişkinlerin tuz tüketiminin 6 g/gün geçmemesi gerektiği önerisinde bulunulmuştur. İrlanda, tuzla ilgili bilimsel raporunu 2005 yılında yayınlamıştır ve Gıda Standartları Ajansı (FSAI) tuz azaltma girişimlerine başlamıştır. Bu girişimler sonucu 2008 yılında ekmeklerdeki tuz oranı %10, soslardaki %15 ve çorbalardaki tuz oranı ise %10 oranında azaltılmıştır. Finlandiya'da, 1978 yılında tuz tüketiminin azaltılması çalışmaları yapılması sonucu 2002 yılında günlük kişi başı vücuda tuz alımı 12 gramdan 9 grama azaltılmıştır. Bilimsel araştırmalara göre tuz tüketiminin bilinçli bir şekilde azaltıldığında felç ve koroner kalp hastalıklarından ölenlerin sayısında da %60 oranında ciddi bir azalma olduğu tespit edilmiştir (Anonim 2016b).

Sağlıklı bir yaşam için tuz tüketimine özen gösterilmeli ve tuz tüketiminin 5 g/gün miktarını geçmeyecek şekilde olmalıdır. Ayrıca tuz ve sodyum miktarı fazla olan işlenmiş ürünlerin tüketilmemesi ve yemeklerin yapılması sırasında tadına bakılmadan tuz ilave edilmemesi aşırı tuz tüketiminin önlenmesinde atılan en önemli adımlar olacaktır.

## 1.5 Kaya Tuzu ve Kaya Tuzunun Tarihi

Kaya Tuzu, katı ve sıvı olarak yeryüzünde doğal olarak bulunmaktadır. Katı olarak yer kabuğu kütleleri içerisinde, sıvı olarak ise deniz ve göl sularında erimiş halde bulunmaktadır. Kaya tuzunun tarihi ise Dünya kıtalarının bir bütün halindeki durumundan (Pangaea kıtası) günümüz halini alması aşamasında ülkemiz yarımadasının henüz oluşmadığı dönemde kuzeyde Karadeniz güney de Akdeniz'in tek bir deniz olduğu Tesis Denizi oluşmuştur. Güney de Afrika kıtasını kuzeyde Avrupa ve Asya Kıtası'nın etkisi ile oluşan basıncı sonucu Anadolu Platosu yükselmiştir. Tesis Denizi, Anadolu Platosu'nun Toros Dağları, Karadeniz Bölgesindeki dağlar ve Ege Bölgesindeki dağların arasında kalması ile oluşan bir iç denizdir. Bu iç deniz o dönem de herhangi bir kirlilikten bahsedilemeyeceği için Dünyanın en temiz denizi olarak kabul edilmiştir. Anadolu Platosu'nun güneyde Afrika Kıtası kuzeyde Avrupa ve Afrika Kıtası'nın basıncıyla yükselmesi ile Çankırı'dan başlamak üzere Çankırı, Çorum, Yozgat, Sivas, Erzincan, Erzurum ve Nahçıvan'a kadar devam bu iç denizin en derin kısmında çok yoğun bir tuz birikmiştir. Biriken tuz zamanla kristallenerek bugünkü tuz madenlerini tuz yataklarını oluşturmuştur (Ercoşkun 2021a).

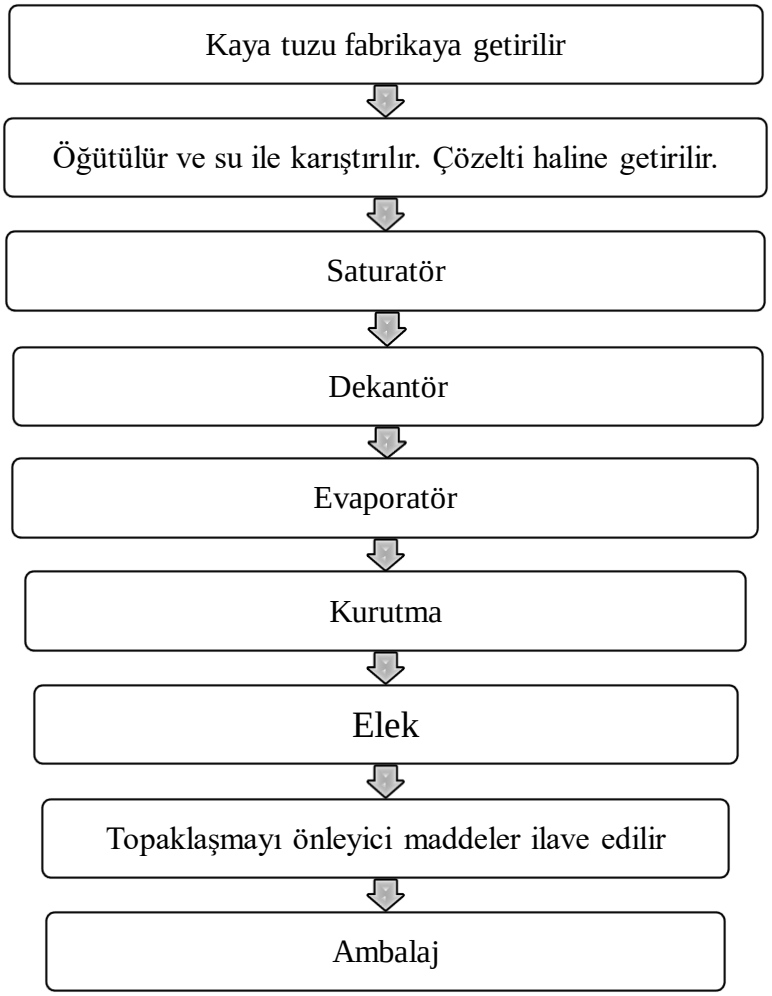
## 1.6 Kaya Tuzu Üretim Aşamaları

### 1.6.1 Yeraltı tuz madenciliği yöntemiyle kaya tuzu üretimi

Kaya tuzu madenlerden, cevher filizi veya çözelti halinde olmak üzere iki farklı yöntem ile çıkarılmaktadır. Cevher halinde damar patlayıcılar ile patlatılması işlemi ile yeryüzüne çıkarılmaktadır. Kırma işlemi, öğütme işlemi, eleme ve paketleme aşamalarından sonra çeşitli tane büyüklüğünde kaya tuzu elde edilmektedir.

Dünyadaki tuz madenlerinden temelde iki metotla tuz çıkartılıp sanayi de kullanılmaktadır. Günümüzde kullandığımız metot dinamik ve kazıyıcı aletler ile tuzun büyük parça halinde kırıldıktan sonra kamyonlar ile fabrikaya getirilmektedir. Fabrikaya getirilen tuzlar öğütülür ve ardından su ile karıştırıldıktan sonra çözelti olarak hazırlanmaktadır. Suda

çözünmeyen safsızlıklar kil olarak havuzlarda dinlendirilmeyle birlikte havuzların dibinde birikmektedir. Tuzlu su evaporatöre aktarılmaktadır. Akabinde kurutma işlemi ile %37'lik tuz konsatrasyonu %99'a kadar çıkmaktadır. Kurutma işleminin ardından %99'luk saf tuz halinde üretilmektedir. Bu aşamada tuzlara iyot ve topaklaşmayı önleyici (sodyum ferrosiyonür ve potasyum ferrosiyanür) katkı maddesi ilave edilmektedir (Ercoşkun 2021a).

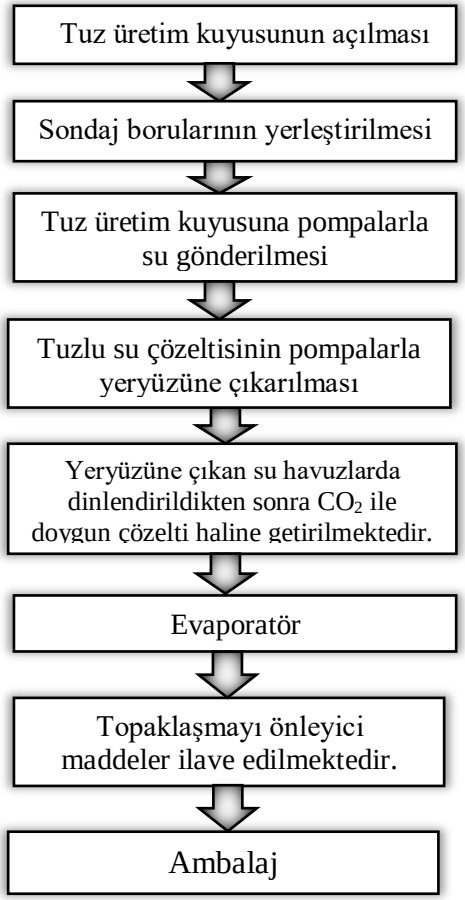



**Şekil 1.2** Yeraltı tuz madenciliği yöntemiyle kaya tuzu üretim akış şeması (Ercoşkun 2021a)

### 1.6.2 Hidrojeoloji yöntemiyle kaya tuzu üretimi

Hidrojeoloji yönteminde, yeraltındaki kaya tuzu yatağına sondaj kuyularının açılması işlemi ile yerin altına su pompalanır. Aynı boru üzerinden yerin altındaki tuzlu su o bölgedeki tuzu çözdükten sonra tuzlu suyu, pompalar aracılığıyla yeryüzüne çıkmaktadır. Yeryüzüne çıkan su havuzlarda dinlendirildikten sonra $CO_2$ ile doygun çözelti haline getirilmektedir. Çözünürlüğü az olan bileşenler suyun dibine çöker ve kil olarak tuzlu sudan ayrılmaktadır.

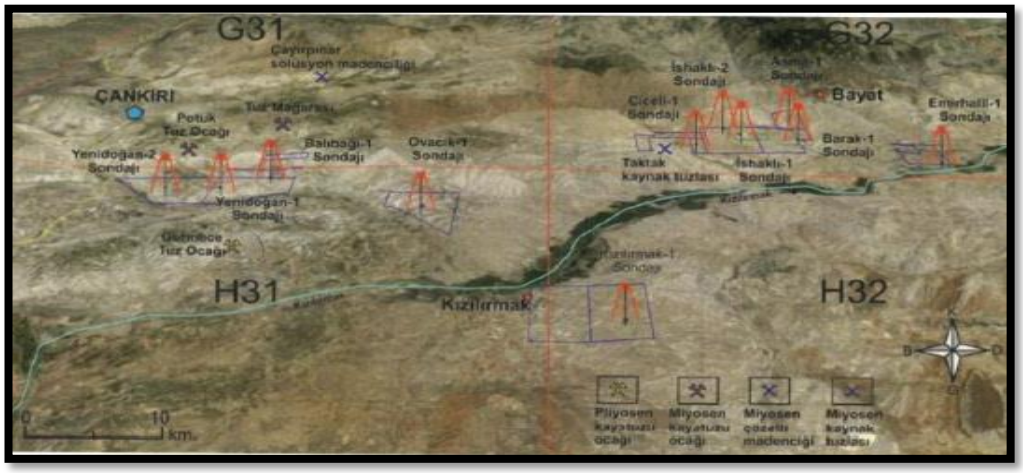
Ayrılan tuzlu su çözeltisi evaparatör ile düşük basınç ve yüksek vakumla düşük sıcaklıklarda kaynatılarak %99'luk saf tuz haline getirilmektedir. Topaklaşmayı önleyici katkı maddeleri ilave edilerek tüketime sunulmaktadır (Ercoşkun 2021a).




**Şekil 1.3** Hidrojeoloji yöntemi ile kaya tuzu üretim akış şeması (Ercoşkun 2021a).

## 1.7 Çankırı Tuz Mağarası'nın Çalışma Yöntemleri

Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) tarafından gerçekleştirilen Orta Anadolu Endüstriyel Hammadde Aramaları projesine göre jeolojik harita revizyonu, stratigrafik kesit alımı ve 11 lokasyon olmak üzere toplamda 8119 m karotlu sondajlı arama çalışmaları yapılmıştır.




**Şekil 1.4** Çalışma alanında yapılan sondaj çalışmaları ve kaya tuzu üretim yerleri (Sevinç 2021)

Sondajlardan alınan numunelere XRD, XRF ve SEM-EDS analizleri yapılmıştır. XRD analizi ile, alınan numunelerin kalitatif ve kantitatif mineral içerikleri tanımlanmıştır. Çorum-Bayat İshaklı Göleti alanında bulunan Blodit çökeliminden alınan numunelerin elementel içerikleri X-ışını Floresans (XRF) spektroskopisinde belirlenmiştir. Ayrıca numunelerin kristal morfolojileri arasındaki ilişkiyi belirlemek için elektron mikroskobu SEM-EDS çalışmaları da yapılmıştır.

İshaklı Gölü etrafındaki formasyonların hidrojeolojik özellikleri gözlenerek 5 adeti İshaklı Gölü'nden, 3 adeti kaynak alanlarından, 4 adeti keson kuyularından ve 14 adeti de çeşmelerden olmak üzere toplam 26 adet su numunesi alınmak suretiyle numunelerin elektriksel iletkenliği, pH değerleri ve sıcaklık ölçümleri yapılmıştır. Analizler MTA Genel Müdürlüğü Maden Analizleri ve Teknoloji Dairesi Laboratuarı'nda ICP-OES VE AAS (Atomik Absorbsiyon Spektrometresi) cihazları kullanılmıştır.

1 adeti İshaklı Gölü'nden, 1 adeti çeşmeden ve 2 adeti kaynak noktasından olmak üzere toplam 4 adet alınan numunelerde Devlet Su İşleri İzotop Laboratuvarında izotop analizi uygulanmıştır. İzotop, jeokimyasal çalışmalarda günümüzde hidrojeoloji ve hidrojeokimyasal çalışmalara destek olarak kullanılmaktadır.

Suyun yapısında bulunan oksijen ve hidrojen izotopları hidrolojide kullanılan önemli izotoplardır. İzotoplar yeraltı suyunun kökenini (meteorik, magmatik, metamorfik vb.) ve beslenme alanlarını, suyun yaşını, yeraltı suyunun akiferde kalış ve yenilenme sürelerinin belirlenmesi çalışmalarında kullanılmaktadır. Çorum-Bayatlı İshaklı Göleti bölgesinden alınan numunelerde oksijen -18, döteryum ve trityum analizleri yapılmıştır. Elde edilen verilere göre hidrojeokimyasal çalışmalar izotop analiz sonuçları ile Çorum-Bayatlı İshaklı Göleti'nin yeraltı sularının kökeni, beslenme yükseklikleri ve dolaşım sürelerine ilişkin bulgular değerlendirilmiştir.

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 edilmiştir. Kimyasal analizler sırasında numuneler 105 ˚C'de kurutulmuştur. Analizler XRF cihazında IQ+ (Standartsız program) programında MTA Laboratuvarı'nda yapılmıştır. XRF cihazı ile gerçekleştirilen analizde numunelerin mineral içerikleri değerlendirilmiştir.

SEM, bir numune yüzeyinin taranması sonucu o yüzeyden görüntü elde edilmesini sağlayan bir elektron mikroskop çeşidi olarak tanımlanmaktadır. Sem analizi ile değerlendirilen numunelerin X ışınları EDS dedektörü ile tespit edilmektedir. EDS, numunelerin kimyasal bileşimi hakkında bilgi verir. SEM-EDS analizi için 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 sonuçları olarak tespit edilmiştir (Sevinç 2021).

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Atılgan (2019) yaptığı çalışmada, Tuz Gölü suyunun içeriğindeki safsızlıklardan arındırılarak düşük sertlik özelliğinde olan ham tuz elde edilmesi hedeflenmiştir. Tuzlu suyun içeriğindeki safsızlıkları Ca ve Mg bileşenleri oluşturur ve bu iyonların giderilmesinde Kireç-Soda ve sertlik giderme yöntemleri çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Sülfat giderme yöntemi uygulanan sülfatlı bileşiklerde ise düşük sertlikte ve yüksek saflık özelliğinde ham tuz temin edilmiştir. Bu itibarla, bu tez çalışmasında "saflaştırma işlemi uygulanmayan tuzlu su numunesinden elde edilen ham tuzun saflığı %97-98 değerinde, ancak buna karşılık işlem uygulanan saflaştırılmış tuzlu su çözeltisinden elde edilen ham tuzun saflığı ise %99,96 değerinde" tespit edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada "bir tuz kaynağından alınan numunelerin yapay sinir ağları ve aşırı öğrenme makinası yöntemleri kullanılarak tuzun kalitesini değerlendirmek" hedeflenmiştir. Atılgan (2019) çalışmasında, üç farklı modelleme yöntemleri geliştirilerek "tuzun Alman sertliğinin öngörüldüğü bilimsel çalışmalar ile geliştirilen yapay sinir ağı" kullanılmıştır. "Yapay sinir ağı modellemesi havuz suyuna ait Alman sertliği öngörüsünde, kalsiyum derişimi öngörüsünde ve havuz suyundan oluşan ham tuzun Alman sertliği öngörüsünde yapılmıştır". Yine yapılan bu incelemede, havuz suyundan oluşan tuzun Alman sertliği öngörüsü sonuçları başarılı bir perfonmans sergilediği açıklanmıştır (Atılgan 2019).

Öztürk ve Garipağaoğlu (2018) yaptıkları çalışmalarda, tuzun çeşitlerine ve tuz tüketiminin bireylerin sağlık açısından etkilerine değinilmiştir. Tuz; besinleri korumak ve lezzetlendirmek için kullanılan gıda katkı maddesidir. Bireylerin aşırı tuz tüketiminin birçok sağlık sorunlarına neden olduğuna değinilmiştir. Aşırı tuz tüketimi çeşitli sağlık problemlerine neden olduğu için Ülkemizde yapılan SALTurk çalışması verilerine göre diyetle alınan tuz miktarının 18 g/gün olarak değişim gösterdiği bildirilmiştir. Ayrıca, Türk Gıda Kodeksi Tebliği kapsamında tuzun 5-6 g/gün tüketilmesi önerilmiştir. Bireylerin sağlıklı bir yaşam için tuz tüketimine dikkat edilmesini ve günlük tuz tüketim miktarının 6 gramı geçmeyecek şekilde olmasını önermiştir. (Öztürk ve Garipağaoğlu 2018).

Ergin (1988) yaptığı çalışmada, tuz üretim teknolojisi, tuzun sağlık açısından önemi ve tuzun kullanım alanları hakkında bilgiler verilmiştir. Ayrıca bu çalışmada "Rafine tuz", "Florürlü Tuz", "İyotlu Tuz" kavramların tanımlarına da yer verilmiştir. Modern sanayinin gelişmeye başlamasıyla birlikte tuz, başta gıda sanayisi olmak üzere kimya sanayisi gibi birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Yine bu çalışmada tuzun üretimi ve Türkiye'nin tuz potansiyeli hakkında detaylı bilgiler verilmiştir. İlaveten bu çalışmada küresel tuz pazarında ülkemizin tuz üretimi ve tüketimi belirtilmiştir. Türkiye, jeolojik yapısı sebebiyle zengin tuz yataklarına sahip olması açısından önemli bir konumdadır (Ergin 1988).

Yalçın ve Ertem (1997) yaptıkları çalışmada, tuz kaynakları ve Türkiye de bulunan tuzlaların potansiyeline değinilmiştir. Ülkemizin tuz potansiyelini deniz tuzlası, göl tuzlaları, kaya tuzlaları ve kaynak tuzlaları oluşturmaktadır. Göl tuzlaları tuz kaynakları arasında kalite ve maliyet açısından karşılaştırıldığında en uygun tuz çeşididir. Yapılan bu çalışmada üretim maliyetlerine göre en düşük üretim maliyetine Göl tuzlalarının, en yüksek üretim maliyetine ise Kaynak tuzlalarının sahip olduğu belirtilmiştir. Deniz tuzlalarının ise göl tuzlalarına oranla daha fazla maliyet ile üretildiği tespit edilmiştir (Yalçın ve Ertem 1997).

Akgün vd. (2018) çalışmalarında, tuzun tat algısı, gıdalardaki fonksiyonları ve işlem görmüş gıdalarda tuz içeriğinin azaltılması hakkında detaylı bilgilere yer verilmiştir. Ülkemizde ve değişik bölgelerinde yapılan halk sağlığı araştırmalarına göre günlük diyetle tuz tüketimin tavsiye edilen miktarın çok üstünde bir değere sahip ve bu değerin diyetle alınan tuzun çoğu işlenmiş gıdalardan geldiği sonucuna varılmıştır. Bu sebeple tuz alımının azaltılması için yeni stratejiler uygulanmıştır. Yapılan çalışmaya göre, çeşitli stratejiler uygulannması ile ürünlerin kalite özelliklerini ve lezzetini etkilemeden NaCI miktarının azaltmanın insan sağlığı için önemi vurgulanmıştır. Diyetle alınan sodyum miktarını azaltmak için NaCI yerine potasyum klorür, magnezyum klorür gibi ikame maddeler ve lezzet artırıcılar kullanılmaktadır. Kullanılan bu maddeler ise üründe istenmeyen tatlara sebep olduğu için tuz ikame maddelerinin kullanımını sınırlandırılmaktadır. Ayrıca baharatlar, çeşnilerde sofra tuzu yerine kullanılabilecek sağlıklı ve güvenli katkı maddesi olarak değerlendirilmektedir. Bu çalışmada, ülkemiz

gibi tuz tüketimi yüksek olan toplumlarda bu tür önlemlerin alınması halk sağlığını olumlu etkileyeceğini ifade etmektedir (Akgün vd 2018)

Aksel (2014) yaptığı çalışmada, Türkiye'de Iğdır-Tuzluca bölgesinden alınan kaya tuzu numunelerinin eser element içeriğini belirlemede ICP-MS analizi yapılması amaçlanmıştır. Tuz örneklerinin mineral bakımından incelenmesi ve ağır metal miktarlarını belirlemek için ICP-MS cihazı kullanılmıştır. Iğdır-Tuzluca bölgesinden elde edilen tuz numunelerinde Cr, Cd, Hg ve Se, Cu, Mn ve Zn tespit edilirken sağlığı tehdit edici bir unsur oluşturan As ve Pb elementleri maksimum limit değerlerin altında tespit edilmiştir. Yapılan analizler sonucu elde edilen veriler doğrultusunda vücudun ihtiyaç duyduğu mineralleri karşılanması açısından tuzun bir mineral kaynağı olmadığı sonucuna varılmıştır. Elde edilen sonuçlar, ülkemizde ve bazı ülkelerde elde edilen kaya tuzları ile karşılaştırılmıştır. Iğdır-Tuzluca bölgesinden elde edilen tuzun toksik etkisi bulunmadığı, içeriğinde ağır metallere rastlanılmadığı ve sağlığı tehdit edici risk oluşturulmadığı ifade edilmiştir (Aksel 2014).

Sevinç (2021) yaptığı çalışmada, Çankırı ilinin Germece mevkiinden elde edilen 9 adet kaya tuzu numuneleri eşleştirilmiş plazma kütle spektrometrisi ve Fourier transform kızılötesi spektroskopisi gibi indüktif yöntemlerle incelenmiştir. İlaveten, kaya tuzundaki safsızlıkların matrikste dağılımının belirlenmesi için mikro fotoğrafları çekilerek kristal yapısı gözlenmiştir. Analiz edilen tuz numunelerinin hiçbiri arsenik, civa, kurşun, kalay, lityum, alüminyum, krom, demir, kobalt, nikel, antimon ve kadminyum elementleri Türk Gıda Kodeksi Tuz Tebliğinde yayınlanan sınır değerlerin altında gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra kaya tuzu numunelerinde Ti, Mn, Ca, Mg, Cu, Zn, Ba ve V elementleri belirlenmiştir. Vücudun ihtiyaç duyduğu mineralleri karşılaması bakımından kaya tuzu yeterli bir kaynak değildir. Neticede Çankırı kaya tuzlarının içeriğinde ağır metallere rastlanılmamış olması ve saflık derecesinin yüksek olması gibi hususlar birlikte değerlendirildiğinde Çankırı ilinde bulunan kaya tuzlarının insan sağlığı için güvenle tüketilebilecek bir gıda maddesi olarak ifade edilmiştir (Sevinç 2021).

Salçın (2021) yaptığı çalışmada, Çankırı ilinden elde edilen 17 adet kaya tuzu numunelerinin karakteristik özelliğini belirlemek ve mineral kaynağı olmadığını tespit

etmek hedeflenmiştir. Bu çalışmadaki kaya tuzu numuneleri eşleştirilmiş plazma kütle spektrometrisi ve Fourier transform kızılötesi spektroskopisi gibi indüktif yöntemlerle incelenmiştir. Bu kapsam doğrultusunda analiz sonuçlarına göre Alüminyum, nikel, demir, kobalt, kalay, antimon ve lityum gibi elementlerin Arsenik, civa, kurşun, kadmiyum gibi toksik ağır metallerin miktarları Türk Gıda Kodeksi Tuz Tebliğinde yayınlanan sınır değerlerin altında gözlemlenmiştir. Kaya tuzu numunelerinde Ti, V, Mn, Mg, Ca, Cu, Zn ve Ba elementleri tespit edilmiştir. Bu çalışma ile vücudun ihtiyaç duyduğu mineralleri karşılaması bakımından kaya tuzu yeterli bir kaynak olmadığı sonucuna varılmıştır. Elde edilen kaya tuzu numunelerinin moleküler düzeyde tanımlanması için gerçekleştirilen FT-IR analizi sonuçlarına göre kaya tuzu numunelerinin birbirine benzer özellikte olduğu sonucuna varıldığı gözlemlenmiştir. İlaveten, kaya tuzundaki safsızlıkların matrikste dağılımının belirlenmesi için mikro fotoğrafları çekilerek kristal yapısı gözlenmiştir. Kaya tuzu numunelerinin mikro fotoğraflarında elde edilen görüntülerde safsızlıkların kristalin tüm matrisi üzerinde homojen bir şekilde görsel dağılımı gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçların neticesinde Çankırı kaya tuzlarının içeriğinde ağır metallere rastlanılmamış olması ve saflık derecesinin yüksek olması sebebiyle Çankırı ilinde bulunan kaya tuzlarının insan sağlığı için güvenle tüketilebilecek bir gıda maddesi olarak tüketilmesinde herhangi bir sağlık riski oluşturmadığı ifade edilmiştir (Salçın 2021).

Eyüpoğlu (2019) yaptığı çalışmada, Çankırı ili, Yenidoğan, Ballıbağı ve Doğantepe konumunda yer alan tuz madenlerinden elde edilen 45 adet kaya tuzu numunelerinde saflık derecesinin yüksek özelliğine sahip Germanyum dedektörlü (HpGe) gama-ışını spektrometresi kullanılarak içeriğinde doğal olarak bulunan $^{226}Ra$, $^{232}Th$ ve $^{40}K$ radyonüklitinin aktivite seviyelerini ve ağır metal içeriklerini belirlemeyi hedeflemiştir. Bu radyonüklitlerin ölçülen aktivite konsantrasyonları sırasıyla < ÖEA – 3.1 Bq/kg, < ÖEA – 7.1 Bq/kg ve < ÖEA – 26.4 Bq/kg olarak hesaplanmıştır. Yetişkinlere yönelik tuz örneklerinin tüketilmesinden dolayı aldıkları yıllık efektif doz değerleri 1.6 µSv/y olarak bulunmuştur.

Ayrıca bu çalışmada, tuz örneklerinin ağır metal (V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo ve Pb) içerikleri, X-ışını flüoresans spektrometresi ile analiz edilmiştir. 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 ölçülmüştür. Tuz örneklerine göre As, Co, Cd, Sn ve Hg derişimleri, maksimum sınır değerden az olduğu belirtilmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda kaya tuzu örneklerinde radyolojik etkisi ve içeriğinde ağır metal bulunmadığı için insan sağlığı için güvenle tüketilebilecek bir gıda maddesi olduğu sonucu ifade edilmiştir (Eyüpoğlu 2019).

Çatalbaş (2017) yaptığı çalışmada, Tuz gölü tuzlarında mikroplastik varlığının incelenmesini hedeflemiştir. Bu tez çalışmasında Tuz Gölü etrafında yedi farklı konumdan tuz numuneleri ve su numuneleri analiz edilmiştir. Endüstriyel atıkların Tuz Gölü'ne aktarılması sebebiyle analiz sonuçlarında mikroplastiklerin varlığı gözlemlenmiştir. Tuz Gölü ülkemizin tuz ihtiyacı karşılamaktadır. Bununla birlikte, kaya tuzlarında mikroplastiklerin tespit edilmesi, tuzun üretim sırasında ve özellikle paketleme işlemi sırasında plastiklerle kontamine olduğunun bir göstergesidir. Mikroplastik varlığının önlenebilmesi için plastik kullanımının azaltılması ve mikroplastik varlığının oluşumu sırasında önlenmesi için stratejilerin geliştirilmesi gerektiğini önermiştir (Çatalbaş 2017).

Sönmez ve Aydındağ (2017) yaptıkları çalışmada, Çankırı-Çorum Havzasında Pliyosen dönemi öncesi ve sonrasında kaya tuzu çökeliminin oluşturduğunu tespit etmeyi hedeflemişlerdir. Bu çalışma doğrultusunda, Pliyosen yaşlı Bozkır formasyonundaki tuz üyesi ve Miyosen yaşlı Bayındır formasyonu tuz üyesi olarak tanımlaması yapılmıştır. Bozkır formasyonunda yapılan karotlu sondaj çalışmalarında Na-sülfat minerali olarak tanımlanan globeritin ara düzeyleri oluşturduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu tez çalışmasında, Çankırı-Çorum Havzasında sodyum sülfat minerali olan blödit, Çorum Bayat ilçesi İshaklı Köyü etrafında mevsimlik bir göl de evaporasyonun etkisi ile güncel çökelim oluşturduğu belirtilmiştir (Sönmez ve Aydındağ 2017).

# 3. MATERYAL VE YÖNTEM

## 3.1 Çankırı Tuz Mağarası'nın Jeolojik Karakterizasyonu

Hititlerden beri tuz üretilen Çankırı'da yerin yaklaşık 150 m altında 27 km'lik tüneller halinde tuz üretimi yapılmaktadır. Çankırı Tuz Mağarası, merkeze 28 km uzaklıkta bulunmaktadır. Kaya Tuzu, Çankırı'da bulunan tuz fabrikalarına getirilerek çeşitli aşamalardan sonra tüketiciye sunulmaktadır.



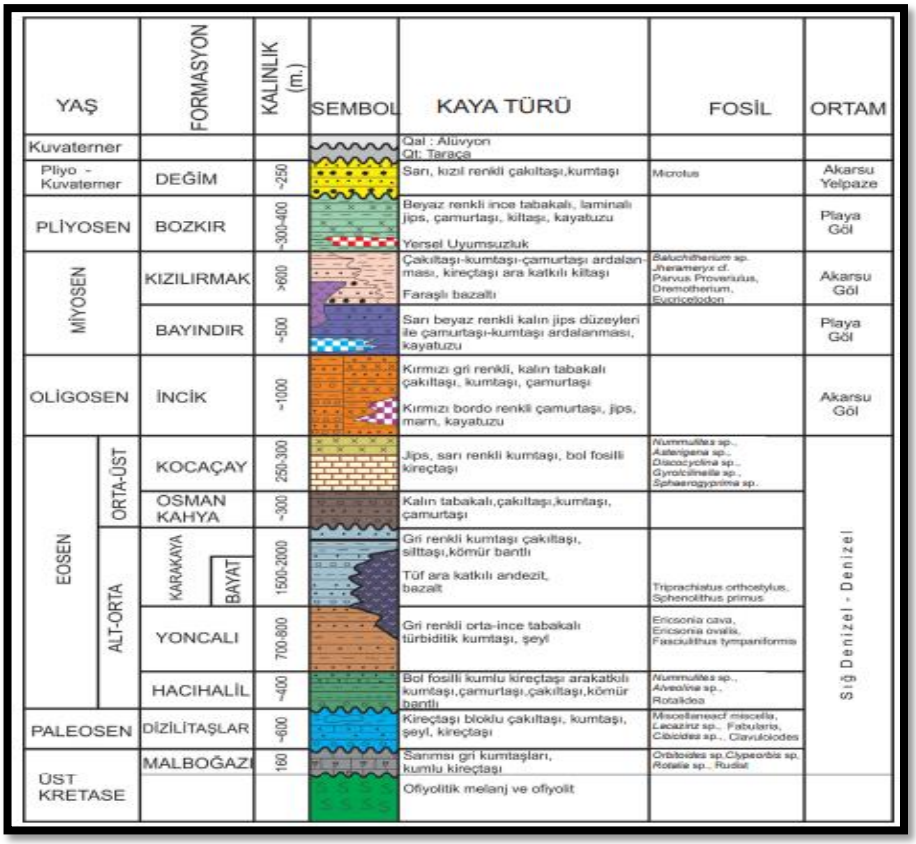
**Şekil 3.1** Çankırı Tuz Mağarası

Orta Anadolu'da, evaporitik formasyonlar içeren Tersiyer yaşlı Çankırı-Çorum Havzası, en büyük havzalardan birisidir. Bu havzada günümüzde üç ayrı ocakta kapalı işletme şeklinde kaya tuzu üretimi gerçekleşmektedir. Çankırı-Çorum Havzasında Üst Eosen'de (Kocaçay formasyonu) denizel, Oligosen (İncik formasyonu), Miyosen (Bayındır formasyonu) ve Pliyosen'de (Bozkır formasyonu) olmak üzere evaporitik çökelimler meydana gelmiştir. Bozkır formasyonu ve Bayındır formasyonu bu havzada sıklıkla karşılaşılmaktadır. MTA Genel Müdürlüğü tarafından gerçekleştirilen 2007-2011 yılları arasında sondajlı arama çalışmalarında Çankırı ve Çorum illeri arasındaki bölgede kalın kaya tuzu seviyeleri kesilmesi sonucu kaya tuzu evaporitik çökeliminin doğuya doğru devam ettiği belirlenmiştir.

Çankırı kaya tuzu, Pliyosen zaman öncesinde oluşması ve yukarı doğru hareketlenme sonucu yüzeye çıkmaktadır. Pliyosen öncesi kaya tuzunun etkisi ile tuz tektoniğine bağlı olarak gelişen deformasyonlar, Bozkır formasyonunda yüksek eğimlere ve Ovacık monoklininin (forced fold) oluşmasına sebep olmuştur (Sevinç 2021).




**Şekil 3.2** Pliyosen öncesi tuz tektoniği




**Şekil 3.3** Çankırı-Çorum Havzası genelleştirilmiş staratigrafik kesiti (Sönmez ve Aydındağ 2017)

Bozkır formasyonunda (Yenidoğan-1, Yenidoğan-2, Balıbağı-1) yer alan kaya tuzları (halit), diyapirleşme göstermeyen, sedimantayona uygun, tabakalı ve düşük eğimli özelliklerine sahiptir. Bozkır formasyonu; çamurtaşı, kristalli jips, kumtaşı, globerit ve anhidritten oluşmaktadır. Bozkır formasyonundaki kayatuzu içeren bölgeler tuz üyesi olarak tanımlanmıştır. Bu formasyonda bulunan kaya tuzları kiltaşı, kristalli jips ve anhidrit içermektedir (Sönmez ve Aydındağ 2017).




**Şekil 3.4** Bayındır formasyonu

Bayındır formasyonu ise Çankırı ili çevresinde rastlanılmaktadır. Kıvrımlı ve deforme bir görünüşe sahip olan bu havza, genellikle kayaç jips ağırlıklı olup, kumtaşı ve çamurtaşı içermektedir. Ayrıca bu formasyonda yer alan kaya tuzları, açık-koyu gri renkli olup, eğimli bir yüzeye ve kiltaşı aradüzeyli özelliğine sahiptir (Sönmez ve Aydındağ 2017).

### 3.2 Kaya Tuzu Numunelerinin Toplanması

Analiz için kullanılacak numuneler, Ağustos 2020'de Çankırı Tuz Mağarası'ndan elde edilmiştir. Bu mağaranın 5 farklı yerinden 5 aşamada incelenmek üzere ve her aşamada kullanılmak amacıyla 3'er adet numune alınmıştır. Mağaradan alınmış olan numunelere saturatör (1. Yıkama), dekantör (2. Yıkama), evaparatör (kristalizasyon) ve kurutma aşamaları uygulanmıştır. Saturatör aşamasında kullanılan tuz numuneleri, Çankırı Tuz Mağarasından alınmıştır. Diğer aşamalarda kullanılan tuz numuneleri ise Salti-Medmar Tuz fabrikasından alınmıştır.

Tuz numunelerinin kurutulma işleminden sonra tuza potasyum ferrosiyanür ve sodyum ferrosiyanür katkı maddeleri ilave edilmesinin etkileri gözlemlenmiştir. Tuz numunelerine potasyum ferrosiyanür 20 mg/kg olarak, sodyum ferrosiyanür ise 13 mg/kg ilave edilmiştir.

Her aşama için 250 g miktarında 3 numune alındıktan sonra kodlandırılması yapılmıştır. Elde edilen numunelerin kodları ve uygulanan işlemler Çizelge 3.1'de verilmiştir. Öğütülen numuneler, eşleştirilmiş plazma kütle spektrometrisi ve Fourier transform kızılötesi spektroskopisi gibi indüktif yöntemler ile incelenmiştir. İlaveten, kaya tuzundaki safsızlıkların matrikste dağılımının belirlenmesi için mikro fotoğrafları çekilerek kristal yapısı gözlemlenmiştir.



**Şekil 3.5** İşlem görmemiş tuz numuneleri

**Çizelge 3.1** Toplanan numunelerin kodları ve uygulanan işlemler

| Uygulanan İşlemler | Tuz Numunelerinin Kodları |
|---|---|
| **Saturatör (1. yıkama)** | $S_1$ |
| | $S_2$ |
| **Dekantör (2. yıkama)** | $D_1$ |
| | $D_2$ |
| | $D_3$ |
| **Evaparatör (Kristalizasyon)** | $E_1$ |
| | $E_2$ |
| | $E_3$ |
| **Kurutma Aşaması** | $K_1$ |
| | $K_2$ |
| | $K_3$ |
| **Katkılı Tuz** | $KT_1$ E536 (Potasyum Ferrosiyanür) |
| | $KT_2$ E535 (Sodyum Ferrosiyanür) |

## 3.3 Kaya Tuzu Numunelerinin Analiz İşlemleri İçin Hazırlanması

### 3.3.1 Kaya tuzu numunelerinin ICP-MS analizi için ön işlemler

Çankırı Tuz Mağarası'ndan alınan kaya tuzu numuneleri KT kodları ile içeriklerine göre numaralandırılmıştır. Saturatör (1. Yıkama) başta olmak üzere, dekantör (2. yıkama), evaparatör (kristalizasyon) ve kurutma aşamaları uygulanmıştır. Tuz numuneleri kurutulduğunda tuza potasyum ferrosiyanür ve sodyum ferrosiyanür katkı maddeleri ilave edilmesinin etkileri değerlendirilmiştir. $KT_{12}$ ve $KT_{13}$ numuneleri ise katkılı kaya tuzları olarak gruplandırılarak içeriğinde sodyum ferrosiyanür ve potasyum ferrosiyanür bulunmaktadır. Numuneler bir havan yardımıyla ince toz haline getirildikten sonra elekten geçirilmiştir. ICP-MS analizi Agilent 7700x model bir cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Partikül boyutu küçültülen tuz numunelerinden yaklaşık, 0,5 gramı 10 ml hacmine tamamlanmıştır. Güçlü ve oksitleyici bir ajan olan $HClO_3$ ile parçalanarak %1'lik $HNO_3$ ile 1 saat 120°C seyreltilme işlemi yapılmıştır. Seyreltilen numuneler, 0,25-0,45 µm membrandan filtre edilerek ICP-MS cihazında analizi için hazırlanmıştır. Analiz sonuçları ortalama ± standart sapma şeklinde değerlendirilmiştir.

### 3.3.2 Kaya tuzu numunelerinin FT-IR analizi için ön işlemler

Çalışmamızda FT-IR ölçümleri Bruker VERTEX 70V spektrometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bruker VERTEX 70v spektrometre kompozitlerin FT-IR spektrumlarını tek seferde 4000-400 $cm^{-1}$ dalga sayısı aralığında ve IR spektrumlarını elde etmek amacıyla kullanılmaktadır. Katı örnekler için 4 $cm^{-1}$ spektral çözünürlük tercih edilmektedir. Kaya tuzu numuneleri FT-IR analizi için hazırlanmıştır. FT-IR analizi için KBr Pelet yöntemi tercih edilmiştir. Bu yöntemin esası, alkali halojenürler basınç etkisi ile plastik hale gelmesi ve kızılötesi bölgede IR spektrumları oluşturmaktadır. KBr pelet yönteminde kullanılan en yaygın alkali halojenürdür. %1 çözeltideki numuneler, 250 mg KBr tozu ile karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin ardından 13 mm çap özelliğe sahip kalıplara aktarılmıştır. Numuneler birkaç dakika vakumlanma işleminin ardından 8 tonluk kuvvet etkisi ile presleme işlemi uygulanmıştır. KBr tozu 200 elek aralığında toz haline getirildikten sonra 110 °C'de 3 saat kurutulmuştur. Kurutulan numuneler ise bir desikatöre alınarak FT-IR analizi için hazırlanmıştır.

### 3.3.3 Kaya tuzu numunelerinin nötralimetri titrasyonlarının hazırlanması ve ph kontolü için ön işlemler

Çalışmamızda HCl çözeltisinden 10 ml numune alınarak balon joje yardımı ile bir litreye tamamlanmıştır. $NaCO_3$ inorganik bileşiği HCl çözeltisinin hazırlanmasında kullanılmıştır. Sodyum karbonat kullanılmadan önce bir krozede yarım saat 260–270℃' e ayarlı bir etüvde ısıtılma işleminden sonra desikatör de bekletilmiştir. $NaCO_3$ 0,2–0,25 gramlık KT kodlarında kullanılan kaya tuzu numunelerinden ise 0,1 mg'lık numuneler 250 ml'lik erlenlere alındıktan sonra 100 ml saf suda çözündürülmüştür. Bu çözeltiye birkaç damla metil kırmızısı indikatörü damlatıldıktan sonra 0,1 M HCl ile titrasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Büretteki asit çözeltisinin seviyesi not edilmiştir. Çalışmamızda kaya tuzu numunelerin pH ölçümleri ise A&E ph502 cihazıyla yapılmıştır.

### 3.3.4 Kaya tuzu numunelerinin mikrofotoğraflarının incelenmesi

Çankırı Tuz Mağarası'ndan elde edilen kaya tuzu numunelerindeki safsızlıkların matrikste dağılımının belirlenmesi için mikro fotoğrafları çekilerek kristal yapısı gözlemlenmiştir. Kaya tuzu numunelerinin mikro fotoğrafları, Toupcom TP105100a model bir kamera ve Nikon 0.55xDS model bir lens ile birleştirilmiş Nikon SMZ800N marka bir stereo mikroskop kullanılarak incelenmiştir. Görüntüler 50 μm ölçülerinde büyütülmüştür.

## 3.4 Enstrümantasyon ve Standartlar

### 3.4.1 ICP-MS cihaz konfigürasyonu ve yöntem doğrulama parametreleri

ICP-MS yöntemi numunelerin eser element içeriğini belirlenmesinde ve daha birçok farklı alanda sıklıkla kullanılmaktadır. ICP-MS cihazı ile tuz numunelerinin içeriğindeki minerallerin konsantrasyon değerleri ppb-ppm aralığında tespit edilmiştir.

Ercoşkun (2022b) tarafından Dünya'nın doğal tuzlarının safsızlıkları konusunda yaptığı araştırmada ICP-MS analizleri; doğrusallık, ölçüm limiti (LOQ), tespit limiti (LOD), geri kazanım ve kesinlik açısından doğrulanmıştır. Ayrıca çalışmasında, LOD ve LOQ, 10 tekerrürden sonra elde edilen standart sapmanın 3 ve 10 katı olarak değerlendirilmiştir. Doğrusallık, 0.1 ila 500 ppb arasında sekiz farklı konsantrasyonda bir dizi standart çözelti enjekte edilerek incelenmiştir. Numunelerdeki analiz edilen elementlerin konsantrasyonları, kalibrasyon eğrilerinin doğrusal aralığı içinde ve belirlenen alt doğrusallık sınırının üzerindedir. Her element için kalibrasyon denklemleri hesaplanmıştır ve tüm elementler için korelasyon katsayıları ($R^2$ ) 0.999 olarak tespit edilmiştir. Yüksek tuzlu matris numunelerinin rutin ölçümünü araştırmak için bir stabilite testi yapılmıştır. Bu test için, %25'lik bir NaCl çözeltisi, aynı NaCl matrisinin bir numunesine ilave edilerek dönüşümlü olarak tekrar tekrar ölçülmüştür. Kesinlik çalışmalarında tekrarlanabilirlik, tek bir günde konsantrasyon başına altı tekrarın bağıl standart sapması (RSD) hesaplanarak değerlendirilirken, tekrar üretilebilirlik, 6 günde

konsantrasyon başına RSD hesaplanarak değerlendirilmiştir. Numune işlemenin farklı aşamalarındaki geri kazanımlar testleri yapılmış ve %80-120 aralığında belirlenmiştir.

**Çizelge 3.2** LOD, LOQ, tekrarlanabilirlik ve geri kazanım değerleri (Ercoşkun 2022b)

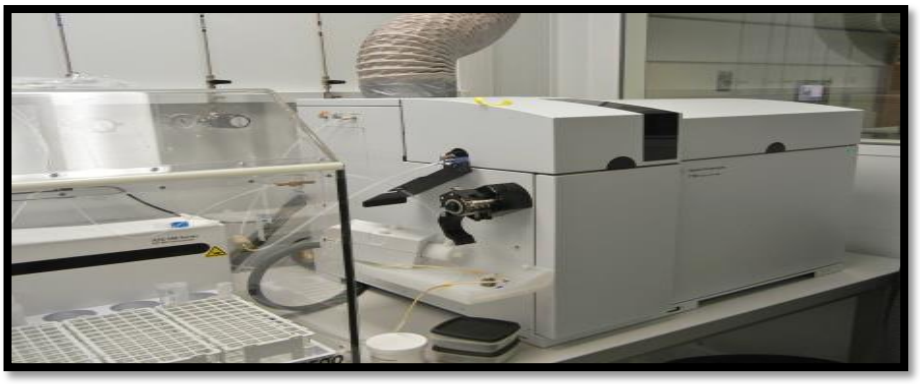
| Element | LOD (ppb) | LOQ (ppb) | Tekrarlanabilirlik (%) (1-50-500 ppb) | Tekrarlanabilirlik (%) (1-50-500 ppb) | Geri Kazanım (%) (1-50-500 ppb) |
|---|---|---|---|---|---|
| **Cd** | 0.063 | 0.130 | 3-2-1 | 5-4-2 | 88-89-97 |
| **Cr** | 0.028 | 0.126 | 4-1-1 | 5-3-3 | 80-88-93 |
| **Ni** | 0.04 | 0.1 | 3-3-2 | 4-4-2 | 86-89-91 |
| **Pb** | 0.036 | 0.11 | 3-2-1 | 3-2-1 | 90-92-97 |
| **Ba** | 0.042 | 0.12 | 3-1-1 | 2-2-2 | 87-91-91 |
| **Li** | 0.03 | 0.09 | 4-3-2 | 1-1-1 | 91-93-101 |
| **Al** | 0.06 | 0.14 | 3-1-1 | 4-2-1 | 86-87-90 |
| **Ti** | 0.02 | 0.08 | 2-2-1 | 4-2-1 | 89-90-96 |
| **V** | 0.041 | 0.11 | 3-2-1 | 4-2-1 | 85-96-94 |
| **Co** | 0.06 | 0.09 | 4-3-2 | 5-2-1 | 80-87-99 |
| **Cu** | 0.04 | 0.1 | 4-3-1 | 5-3-1 | 85-93-99 |
| **Fe** | 0.02 | 0.08 | 4-3-2 | 4-2-1 | 85-90-95 |
| **Zn** | 0.060 | 0.120 | 3-2-1 | 4-2-1 | 87-90-98 |
| **Mn** | 0.035 | 0.087 | 1-1-1 | 1-1-1 | 93-93-97 |
| **Mg** | 2 | 5 | 3-2-2 | 4-3-1 | 82-89-91 |
| **Ca** | 1 | 4 | 4-3-1 | 4-2-1 | 86-86-90 |

ICP-MS cihazı; indüktif olarak eşleştirilmiş plazma (ICP) ve kütle spektrometresi (MS) olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır. Numunenin içeriğindeki elementler ICP'de iyonlaştırıldıktan sonra MS bölümüne gönderilmektedir. Bu bölümde kütle/yük oranına göre ölçüm yapılmaktadır (Bakırcı 2019).

ICP-MS analizi katı ve sıvı numunelere uygulanabilmektedir. Katı halde olan numunelerde ek bir sisteme ihtiyaç duyulmaktadır. Analiz sonunda katı numunelerde bulanıklık ve tortu oluşmaması için tamamen çözündürme işlemi uygulanmalıdır. Sıvı numunelerin küçük damlacıklar halinde sisteme verilmesi peristaltik pompa ile gerçekleşmektedir (Caner 2014).

**Çizelge 3.3** ICP-MS cihazının ayarları

| ICP-MS CİHAZI GENEL AYARLARI | PARAMETRE | DEĞER |
|---|---|---|
| PLAZMA AYARI | RF Jeneratör Gücü (W) | 1.550 |
| | Taşıyıcı Gaz Akışı (L/min) | 0,99 |
| | Püskürtme Odası Sıcaklığı (ºC) | 2 |
| | Örnek Haznesi (mm) | 8 |
| | Ekstrat 1 lens (V) | 0 |
| OTOMATİK AYARLAR | $CeO^+/ Ce^+$ (%) | 1,114 |
| | $Ce^{++} / Ce^+$ (%) | 1,867 |
| | Duyarlılık | Li (62,700) |
| | | Y (92,920) |
| | | Tl (87,080) |



**Şekil 3.6** Agilent 7700x ICP-MS cihazının genel görünümü

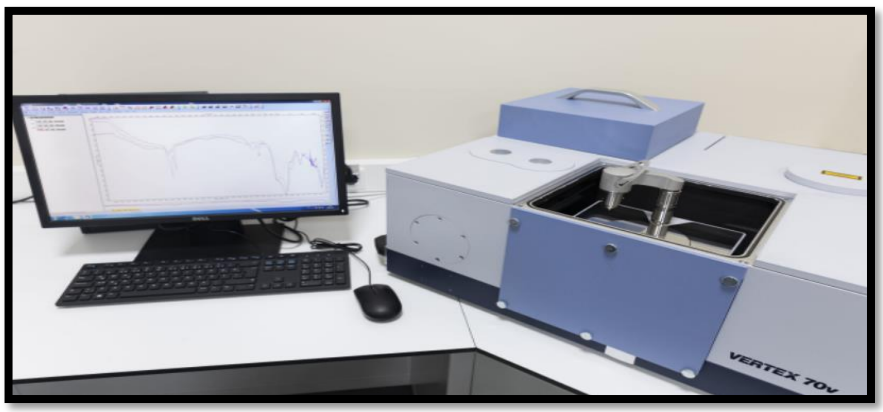
3.4.2 FT-IR cihaz konfigürasyonu

Fourier transform infrared (FT-IR) spektroskopisi, numunelerin moleküler bileşimi hakkında bilgi vermek ve kızılötesi radyasyonu ölçmek için kullanılmaktadır. IR spektrumu, atomlar arasındaki bağların titreşim hareketleri sonucu frekanslarına karşılık gelen absorpsiyon pikleri ile parmak izi bölgesi hakkında bilgi vermektedir.

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi cihazı, ışığın kızılötesi konsantrasyonuna karşı oluşan dalga sayısını ölçülmesini sağlayan bir cihaz olarak kullanılmaktadır (Kılıç ve Karahan 2010).

İnfrared spektroskopisi organik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılan bir cihazdır. Bu cihazın spektrumlarında absorbsiyon bantları bulunur ve bunlar maddelerin birbirleriyle karşılaştırılmasına yardımcı olur. Gıda bileşenleri ile spesifik absorbsiyon bantları arasında bağ oluşturmaktadır. -NH, -OH, CH, C = O, C = C ve C = N çeşitli kilit bantları bulunmaktadır. Karbonil ester ve CH yağları; amid grubu proteinleri; COH gruplarının karbonhidratları ve HOH bağlanması, su absorpsiyonunu ifade etmektedir (Kılıç ve Karahan 2010).

FT-IR spektrometresi mikroplastiklerin tanımlanmasında ve karakterizasyonunun belirlenmesinde de sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Mikroplastikler sucul ekosistemde dağılabilen ve gıda ürünleri yoluyla insanlar tarafından yutulabilen 5 mm'den küçük plastik parçacıklardır. Mikroplastiklerin gıdalarda bulunup bulunmadığı konusunda yapılan bir çalışmada Çin'de marketlerde satılan çeşitli markaların sofra tuzları incelenmesi sonucu mikroplastiğe rastlanılmıştır. Mikroplastiklerin tanımlanmasını ve karakterizasyonu hakkında bilgi vermek amacıyla FT-IR spektrometresi kullanılmaktadır (Çatalbaş 2017).




**Şekil 3.7** Bruker VERTEX 70v FT-IR cihazının genel görünümü

**Çizelge 3.4** Bruker VERTEX 70v FT-IR cihazının ayarları

| | **Parametre** | **Değer** |
|---|---|---|
| **Nitelik** | Spektral Aralık | 400 $cm^{-1}$-4000 $cm^{-1}$ |
| | Spektral Çözünürlük | 4 $cm^{-1}$ |
| **Optik Ayarlar** | Optik Konum | Standart Vakum ve Kuru Vakum Pompası |
| | Giriş Portları | 2 |
| | Çıkış Portları | 5 |
| | Örnek Bölmesi | Vakum |
| | Aksesuar Tanıma | Standart |
| | Bileşen Ayrıştırma | Standart |
| **Elektronik Ayarlar** | İç Dedektörler | 2 adet 24 bit kanal ADC DigiTect™ |
| | Dış Detektörler | 4 |
| | İnterferometre | RockSolid™ |
| | Kaynaklar | Harici Su Soğutmalı MIR |
| | Çift Kanal Elektronik | Standart |
| | Arayüz | Ethernet |
| | Bolometre | 2 |
| | Doğrulama Birimi | Standart |
| **Teknik Bilgiler** | Hızlı Tarama | >70 spektrum/çözünürlük - 16 $cm^{-1}$ spektral çözünürlük |
| | Yavaş Tarama | 100 Hz (0,0063 cm/sn), Faz modülasyon ve dahili demodülasyon, Zamansal çözünürlük 6 µsn/2,5 nsn |

### 3.4.3 Kaya tuzu numunelerinin nötralimetri titrasyonu ve ph konfigürasyonu

Çalışmamızda kaya tuzu numunelerin pH ölçümleri A&E ph502 cihazıyla yapılmıştır. pH ölçüm cihazı, bir çözeltinin etkinliğini ve bazlık derecesinin ölçülmesini sağlayan ve analitik bir laboratuvar ekipmanıdır. Problar test edilecek çözeltinin içerisine daldırılmıştır. Test çözeltisindeki hidrojen iyonları, elektrokimyasal bir potansiyel farkın oluşmasına yardımcı olmuştur. Elektronik amplifikatör ise ölçümde elde edilen iki elektrot arasındaki elektrik potansiyelin farkının belirlenmesinden sorumludur. Ölçüm sonuçları ise dijital bir göstergede pH birimi ile ifade edilmiştir.

Titrasyon analizinde, her indikatörün renk değiştirdiği pH aralıkları farklılık olduğu belirtilmiştir. Tuz numunelerinin analizi fenolftalein indikatörü yardımı ile gerçekleştirildi. Titrasyon sonucu fenolftalein indikatörü bazik ortam da pembe renginde asidik ortamda ise renksiz olarak gözlemlenmektedir (Megep 2011).



**Şekil 3.8** A&E pH-502 cihazının genel görünümü

### 3.4.4 Stereo mikroskop cihaz konfigürasyonu

Kaya tuzu numunelerinin mikro fotoğrafları, Toupcom TP105100a model bir kamera ve Nikon 0.55xDS model bir lens ile birleştirilmiş Nikon SMZ800N marka bir stereo mikroskop kullanılarak incelenmiştir**.**



**Şekil 3.9** Nikon SMZ800N cihazının genel görünümü

**Çizelge 3.5** Nikon SMZ800N cihazının genel ayarları

| **Nitelik** | **Parametreler** |
|---|---|
| **Optik sistem** | Paralel optik tipi (yakınlaştırma tipi) |
| **Zoom oranı** | 8:1 |
| **Zoom aralığı** | 1 - 8x (1/2/3/4/6 / 8x durak) |
| **Genel Toplam büyütme** | 5 - 480x (göz merceğine ve hedeflere bağlı olarak) (koaksiyel episkopik aydınlatıcı: 22.5 - 540x) |
| **Oküler** | C-W10xB (FN 22), C-W15x (FN 16), C-W20x (FN 12.5), C-W30x (FN 7) |
| **Çalışma mesafesi** | 78 mm Plan Plan 1x ile |
| **Yaklaşık ağırlık** | 6.8 kg (PB Binoküler Tüp + C-PSN Düz Standı ile) |

### 3.4.5 İstatiksel analizler

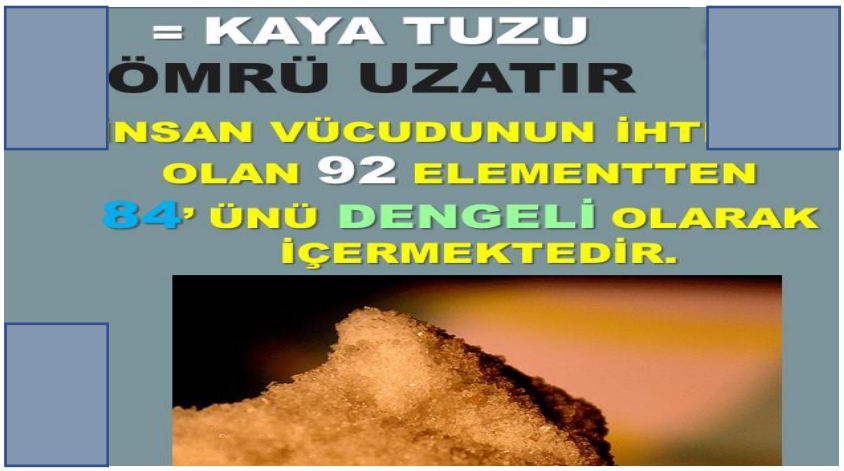
Kaya tuzu numunelerinde yapılan analizlerin sonuçlarında SPSS 23.0 (IBM SPSS) istatistik programı kullanılmıştır. Kaya tuzu numunelerde, ICP-MS analizi kullanılması sonucu elde edilen elementlerin konsantrasyon değerleri tablo şeklinde verilmiştir. Tek yönlü varyans (ANOVA) analizi ve ardından anlamlı bir fark bulunan grupların da gruplar arasındaki farklılıkları belirlemek için çoklu karşılaştırma testi (DUNCAN) yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre kaya tuzu numuneleri arasında anlamlı bir fark olmadığı ve birbirleri ile benzer özellikler gösterdiği ve güven aralığı (%95) olduğu sonucuna varılmıştır.

# 4. BULGULAR

## 4.1 Endüktif Bağlı Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) Analiz Sonuçları

Çankırı Tuz Mağarası'nın 5 farklı yerinden 5 aşamada incelenmek üzere ve her aşama için 3 adet numune alınmıştır. Mağaranın farklı yerlerinden alınan tuz numunelerini karıştırıp ardından yıkandıktan sonraki hali olan ham tuz numuneleri alınmıştır. Saturatör (1. yıkama) başta olmak üzere, dekantör (2. yıkama), evaparatör (kristalizasyon) ve kurutma işlemleri uygulanmıştır. Tuz numuneleri kurutulduktan sonra tuza potasyum ferrosiyanür ve sodyum ferrosiyanür katkı maddeleri ilave edilmesinin etkileri değerlendirilmiştir. Tuz numunelerine potasyum ferrosiyanür 20 mg/kg olarak, sodyum ferrosiyanür ise 13 mg/kg ilave edilmiştir.

Toplum içerisinde Çankırı Kaya Tuzu'nun içeriğinde 84 mineralin bulunduğuna ilişkin yaygın bir yanlış kanaat uyandırılmıştır. Yapılan analizler sonuçları doğrultusunda Çankırı Kaya Tuzu içeriğinde 84 minerale rastlanılamamıştır. Ayrıca aşağıda detayı ile değinildiği üzere Çankırı Kaya Tuzu içeriğinde birtakım eser nitelikte minerallere rastlanılmış ise de insan vücudunun ihtiyaç duyduğu miktarı karşılamadığından dolayı Çankırı Kaya Tuzunun iddaa edildiği gibi bir mineral kaynağı olmadığı sonucuna varılmıştır.




**Şekil 4.1** Çankırı Kaya Tuzu hakkındaki yanılgılar

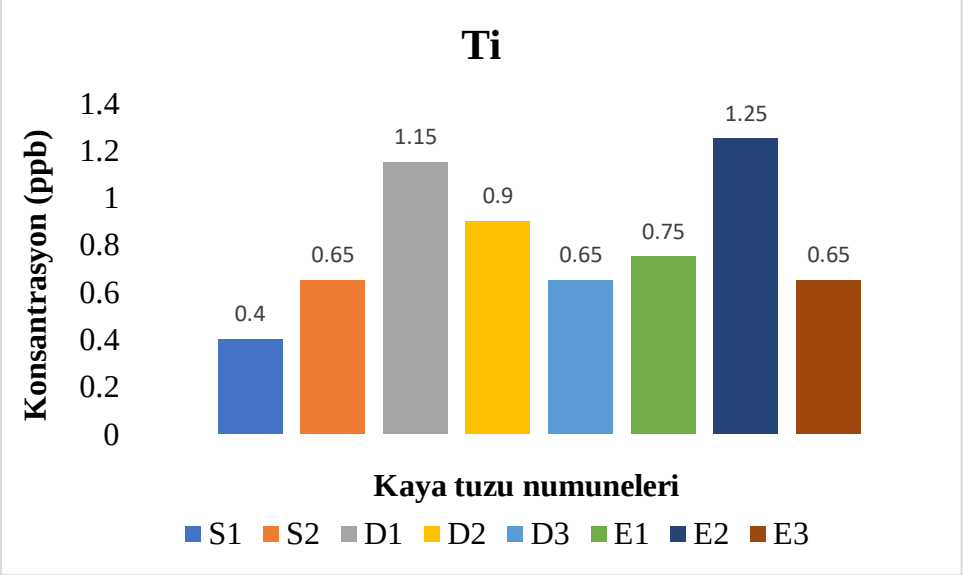
Yukarıda kısaca bahsedildiği üzere elde edilen tuz numunelerinin eser elementlerinin konsantrasyon içerikleri ICP-MS analizi ile belirlenmiştir. Analiz edilen tuz numunelerinde Ni, Li, Co, Al, Fe ve Sn gibi elementlerin ve As, Hg, Pb, V, Cr, Sb ve Cd gibi toksik ağır metallerin bulunmadığı tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra kaya tuzu numunelerinde Ti, Mn, Ca, Mg, Cu, Zn ve Ba elementleri tespit edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre her bir elementin vücut tarafından emilimi hesaplanarak her bir numunenin içerdikleri mineral miktarları değerlendirilerek çeşitli gıdalarla karşılaştırılmıştır.

**Çizelge 4.1** Kaya tuzu numunelerinin ICP-MS element konsantrasyonları

| UYGULANAN İŞLEMLER | Ti (ppb) | Mn (ppb) | Cu (ppb) | Mg (ppm) | Zn (ppb) | Ca (ppm) | Ba (ppb) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Saturatör (1. yıkama) ($S_1$-$S_2$)** | 0,525 | 32,25 | 0,675 | 47,75 | 185,82 | 635,82 | 1.713,75 |
| **Dekantör (2. Yıkama) ($D_1$-$D_2$-$D_3$)** | 0,9 | 29,83 | 0,65 | 52,83 | 186,41 | 644,41 | 1.463,71 |
| **Evaparatör (Kristalizasyon) ($E_1$-$E_2$-$E_3$)** | 0,883 | 14,31 | - | 43,41 | 183,25 | 635,66 | 1.091,75 |
| **Kurutma Aşaması ($K_1$-$K_2$-$K_3$)** | - | 18,58 | - | 56,16 | 193,91 | 671,33 | 841,5 |
| **E536 Katkılı ($KT_1$)** | - | 38 | - | 69,5 | 268,5 | 820,25 | 617,5 |
| **E535 Katkılı ($KT_2$)** | - | 24,5 | - | 64 | 294 | 807,5 | 671 |

Ti elementi, 1791 yılında İngiliz kimyacı ve mineralog William Gregor tarafından keşfedilmiştir. Titanyum dioksit ($TiO_2$) bir sağlık sorunu oluşturduğu ve kansere sebep olabileceği konusunda farklı görüşler olmakla birlikte, bilimsel araştırmalara göre titanyum dioksitin uygun koşullarda ve miktarlarda kullanıldığında güvenli bir mineral olduğu ve toksik etkisinin olmadığı belirtilmektedir. $TiO_2$, E171 kodu ile gıdalarda katkı maddesi ve renklendirici olarak diş implantlarında, ortopedik protezlerde ve ilaçlar gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır.

Şekerlemelerde ve süt ürünleri gibi gıdalarda gıdanın rengini açmak ve parlaklığın artırmak için tercih edilmektedir. Ayrıca nem çekici özelliği ile gıdaların raf ömrünü uzatması sebebiyle sıklıkla kullanılmaktadır (Berik 2018). Çalışmamız kapsamında analiz edilen kaya tuzu numunelerinde Ti elementinin miktarı 0,3±1,5 µg $kg^{-1}$ konsantrasyon aralığında tespit edilmiştir.




**Şekil 4.2** Kaya tuzu numunelerinin Ti elementi derişimleri açısından karşılaştırılması

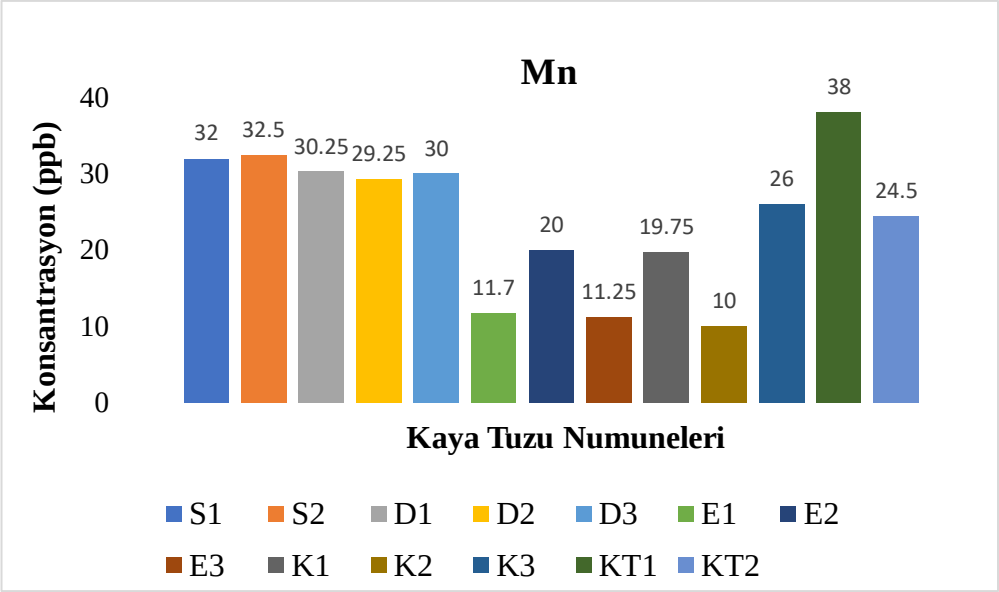
Kaya tuzunda doğal olarak bulunması ve deniz tuzlarının kirli olması sebebiyle analiz edilen numunelerinde saturatör, dekantör ve evaparatör işlemlerinde Ti elementi tespit edilmiştir. Tuz numunelerinin kurutulması aşamasında potasyum ferrosiyanür ve sodyum ferrosiyanür katkılı tuz numunelerinde Ti elementi bulunamamıştır. Tuz numunelerinin yıkanması, kurutulması aşamalarında ve tuza katkı maddeleri katılması aşamasında tuzun bileşiğinde değişikliklere neden olmamıştır. Türk Gıda Kodeksi ile karşılaştırmak için yapılan çalışmada 5 g tuz numunesinde yaklaşık 0,0000045 mg/5g Ti elementinin olduğu tespit edilmiştir. 5 g/gün kaya tuzu numunelerinden alınan en fazla Ti elementinin miktarı $8x10^{-6}$ mg/5g olarak hesaplanmıştır. Bu itibarla tuz numunelerin Ti elementi içermesi açısından önemlidir fakat çok düşük miktarlarda olduğu için mineralleri karşılayacak tek kaynak olması bakımından yetersiz olduğu sonucuna varılmaktadır.

Mn minerali, yeryüzünde 5. sırada yer alan ve vücudumuzda bulunan eser elementlerden birisidir. Hormonal sistemde, kemik oluşumunda ve vücudumuzun direncini artmasında önemli görevleri bulunmaktadır. Mn mineralinin eksikliğinde; disk ve kıkırdak sorunları, gelişme geriliği, sinirlilik, hafıza kaybı ve sakat doğumlar ortaya çıkmaktadır.

Vücuda aşırı dozda Mn mineralinin alımında Parkinson hastalığı ve benzer sinir sistemi rahatsızlıkları görülmektedir. Mn minerali ve tuzların ise sinir sistemi bozukluğu hastalığı ise manganizm olarak tanımlanmaktadır (Pektaş 2017).

Türk Gıda Kodeksi'nde Mn mineralinin beslenme referans değeri 2 mg olarak belirtilmiştir (Türk Gıda Kodeksi Beslenme ve Sağlık Beyanları Yönetmeliği 2017). Türkiye Beslenme Rehberinde ise günlük alınması gereken Mn mineralinin ihtiyacı 1-3 mg arasında değişim gösterdiği bildirilmiştir. Vücudun her gün yaklaşık 4 mg kadar Mn mineralini kaybettiği ve kaybolan bu miktarın ise gıdalar yoluyla alınması gerektiği bilimsel araştırmalarla açıklanmıştır. Mn mineralinin yüksek miktarda bulunduğu gıdalar, kuşkonmaz, badem, ceviz, tahıl ve yağlı bitkilerdir (Caner 2019).

100 g fındıkta 4,9 mg ve 100 g çavdarda 4,3 mg olarak Mn minerali bulunmaktadır. Ayrıca ceviz, badem ve yeşil yapraklı bitkiler Mn minerali açısından zengin kaynaklardır (Türkomp 2020a). Çalışmamız kapsamında analiz edilen kaya tuzu numunelerinde Mn mineralinin derişimi ise 9,5±39,5 µg $kg^{-1}$ aralığında bulunmuştur.




**Şekil 4.3** Kaya tuzu numunelerinin Mn mineralinin derişimleri açısından karşılaştırılması

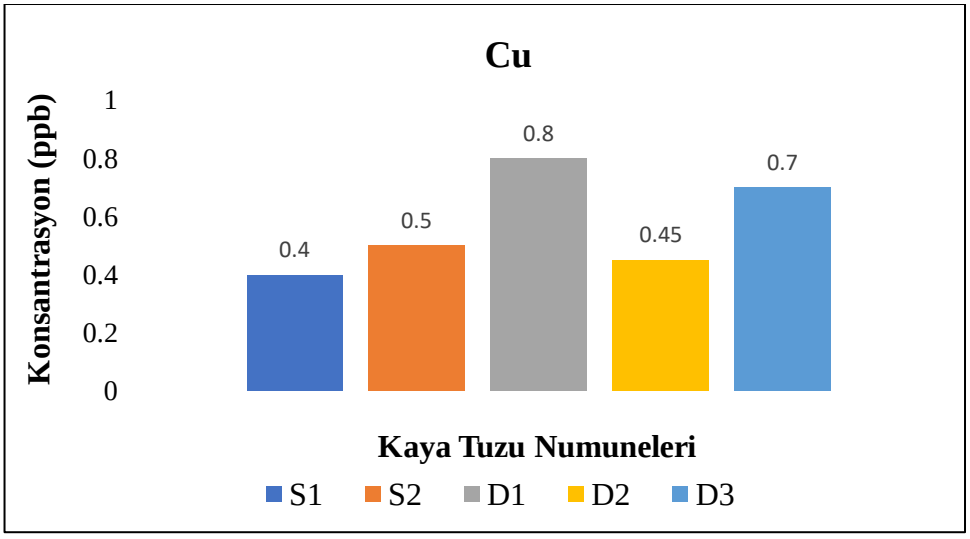
Kaya tuzu numunelerinde Mn minerali en çok potasyum ferrosiyanür katkılı tuz numunesinde ($KT_1$) tespit edilmiştir. Türk Gıda Kodeksi ile karşılaştırmak açısından mg dönüşümü yapıldığında 0,0095-0,0395 µg $kg^{-1}$ sonucu elde edilir. Dünya Sağlık Örgütü tarafından belirtilen günlük 5 gramlık tuz miktarı açısından değerlendirildiğinde ise kaya tuzu numunelerinden alınan en fazla Mn mineralinin miktarı $1975x10^{-7}$ mg/5 g gibi düşük miktarda olmaktadır. Eğer günlük alınması gereken 2 mg Mn mineralinin miktarını sadece kaya tuzu ile karşılamak isteseydik yaklaşık 77 kg gibi bir miktarda tuz tüketmemiz gerekirdi. Bu itibarla tuz numunelerin Mn mineralini içermesi açısından önemlidir fakat çok düşük miktarlarda olduğu için mineralleri karşılayacak tek kaynak olması bakımından yetersiz olduğu sonucuna varılmaktadır.

Cu, vücut metabolizması için gerekli temel minerallerinden birisidir. Organizmada yaklaşık 80 mg Cu minerali bulunmaktadır. Bunun %10'u karaciğerde ve %50'si kemiklerde birikmektedir. Yetişkin bir insanın günlük Cu mineralinin ihtiyacı 1,0-3,0 mg arasında değişim göstermektedir. Çocuklarda ve bebeklerde günlük ihtiyaç ise 0,4-0,01 mg/kg olarak belirtilmektedir. Beslenme yolu ile alınan Cu mineralinin %30'u vücut tarafından emilmektedir.

Yetişkinlerde günlük emilim 0,6-1,6 mg olarak değişim göstermektedir. Karaciğer Cu mineralinin depolanmasında ve fazla Cu mineral miktarının safra kanalıyla vücuttan atılmasından sorumludur. Cu mineralinin %16'sı dışkı, %4'ü idrarla, geri kalan kısmı ise safra ile vücuttan atılmaktadır (Pektaş 2017).

Cu minerali, en çok karaciğerde, su ürünlerinde, kuru baklagillerde ve yeşil renkli sebzelerde bulunmaktadır. Tahıl ürünleri de Cu minerali için önemli kaynak olarak gösterilebilir. Cu elementi 100 g istiridye de 7,6 mg bulunmaktadır (Türkomp 2020b).

Türk Gıda Kodeksine göre; Takviye Edici Gıdalarda Kullanılan Vitamin ve Minerallerin Günlük Maksimum Limit değerleri Cu minerali için çocuklarda 1 mg iken yetişkinler için 2 mg olarak belirlenmiştir (Türk Gıda Kodeksi Takviye Edici Gıdalar Tebliği 2013). Türk Gıda Kodeksi Tuz Tebliği'nde ise işlenmiş tuzlarda ve yeraltı tuzlarında içeriğinde bulunacak maksimum Cu mineralinin derişimi 2 mg/kg olmalıdır (Türk Gıda Kodeksi Tuz Tebliği 2013). Çalışmamız kapsamında analiz edilen kaya tuzu numunelerinde Cu mineralinin miktarı, Cu mineralinin derişimi 0,3±0,9 µg $kg^{-1}$ aralığında bulunmuştur.




**Şekil 4.4** Kaya tuzu numunelerinin Cu mineralinin derişimleri açısından karşılaştırılması

Şekil 4.4 verilerine göre Cu minerali sadece saturatör (1.yıkama olan $S_1$-$S_2$) ve dekantör (2.yıkama olan $D_1$-$D_2$-$D_3$) numunelerinde tespit edilmiştir. Dünya Sağlık Örgütü'nün limit değer olarak belirtilen 5 g/gün tuz miktarı bakımından değerlendirilmesi yapıldığında ise kaya tuzu numunelerinden alınan en fazla Cu mineralinin miktarı $28x10^{-6}$ mg/5 g olarak belirtilmektedir. Bu miktarında en fazla %32 oranında emildiğinde, vücuda alınan Cu mineralinin ihtiyacı $896x10^{-8}$ mg olarak hesaplanmıştır. Eğer günlük alınması gereken 1 mg Cu mineralinin miktarını sadece kaya tuzu ile karşılasaydık günlük yaklaşık 558 kg gibi bir miktarda tuz tüketmemiz gerekirdi. Bu itibarla tuz numunelerinin Cu mineralini içermesi açısından önemlidir fakat çok düşük miktarlarda olduğu için mineralleri karşılayacak tek kaynak olması bakımından yetersiz olduğu sonucuna varılmaktadır.

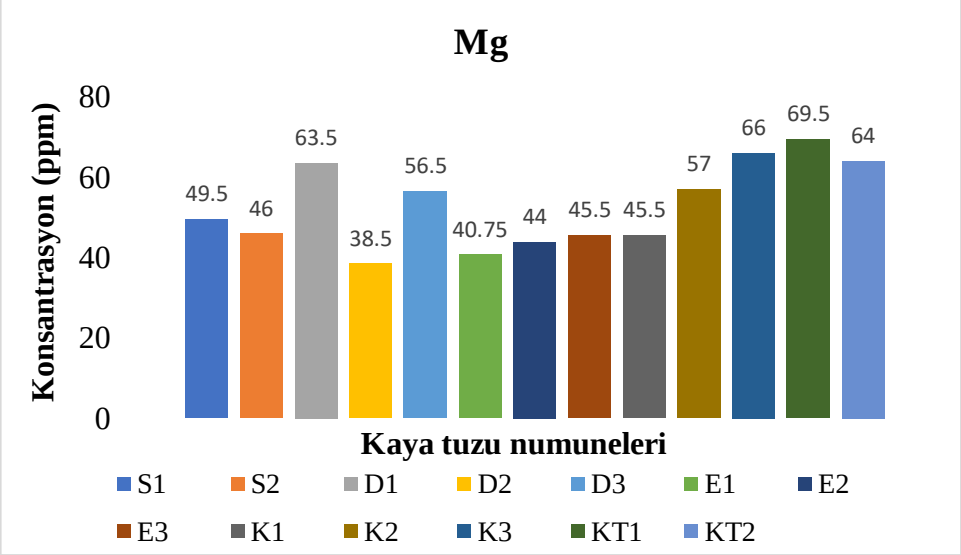
Mg vücutta en çok bulunan önemli bir mineraldir. İnsan vücudu 20-28 g Mg minerali içermektedir. Mg minerali insan vücudunda kemiklerde kalsiyum ve fosfatla birlikte bulunmaktadır. Mg minerali vücutta; kasların güçlenmesinde, protein sentezinde, enzim aktivitesinde, hücrelerin büyümesinde ve yenilenmesinde görev almaktadır (Ergene ve Görmüş 2003).

**Çizelge 4.2** Yetişkinlerde Mg mineralinin dağılımı (Ergene ve Görmüş 2003)

| **Doku** | **Tam ağırlık (kg)** | **Mg mineralinin içeriği (mmol)** | **Total vücut Mg minerali (%)** |
|---|---|---|---|
| **Kemik** | 12 | 530 | 53 |
| **Kas** | 30 | 270 | 27 |
| **Yumuşak Doku** | 23 | 193 | 19 |
| **Eritrosit** | 2 | 5 | 0,7 |
| **Plazma** | 3 | 3 | 0,3 |
| **Total** | 70 kg | 1001 mmol | % 100 |

(WHO) ve (DGE) bildirilerine göre, bir bireyin ortalama 280-375 mg/gün Mg mineraline ihtiyacı olduğu belirtilmiştir. Önerilen Mg mineralinin alımı ise 4,5 mg/kg'dır. Vücut kendi kendine üretemediği için Mg mineralini gıdalar yoluyla vücuda alınmaktadır. Mg mineralinin yetersizliği durumunda potasyum ve kalsiyum idrar ile dışarı atılır ve kalsiyum yumuşak doku olan böbreklerde, eklemlerde ve beyinde birikmesi sonucu vücudun titremesine, kas kramplarına ve ağrılara neden olmaktadır (Salçın 2021).

Kuru baklagiller ve tahıllarda Mg minerali bakımından önemli gıda kaynaklarıdır (Saruhan 2021). Mg mineralinin en fazla bulunduğu gıdalar; 100 g kuru baklagilde 176 mg, fındıkta ise 163 mg oranında bulunmaktadır (Türkomp 2020c).




**Şekil 4.5** Kaya tuzu numunelerinin Mg mineralinin derişimleri açısından karşılaştırılması

Çalışmamızda Mg mineralinin tuz numunelerindeki miktarı, 37,0±70,5 mg $kg^{-1}$ derişim aralığında tespit edilmiştir. Mg minerali, katkılı kaya tuzu numunelerinde diğerlerine göre daha fazla tespit edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre Potasyum Ferrosiyanür ($KT_1$) ve Sodyum Ferrosiyanür ($KT_2$) katkılı tuz numunelerinde yüksek miktarda Mg minerali tespit edilmiştir. Dünya Sağlık Örgütü'nün limit değer olarak bildirdiği 5g/gün tuz miktarı açısından değerlendirildiğinde ise kaya tuzu numunelerinden alınan en fazla Mg mineralinin miktarı 0,38 mg/5g olarak değerlendirilmektedir. Bu miktarında en fazla %60 oranında emildiğinde, vücuda alınan Mg mineralinin miktarı 0,22 mg olarak

hesaplanmıştır. Eğer günlük alınması gereken 375 mg Mg mineralinin miktarını sadece kaya tuzu ile karşılasaydık günlük yaklaşık 8,5 kg tuz tüketmemiz gerekirdi. Bu itibarla tuz numunelerinin Mg mineralini içermesi açısından önemlidir fakat çok düşük miktarlarda olduğu için mineralleri karşılayacak tek kaynak olması bakımından yetersiz olduğu sonucuna varılmaktadır.

Zn, mikroorganizmaların, bitkilerin ve hayvanların gelişimi için esansiyel bir mikro mineraldir. Zn mineralinin insan vücudunda enzimlerin ve hormonların üretiminde, protein sentezinde, vitamin-A'nın hücrelere taşınmasında ve kullanımında, hücre bölünmesinde, bebekler ile çocukların büyüme ve gelişiminde önemli görevleri bulunmaktadır (Halilova 2008).

Yetişkin bir insan vücudunda ortalama 3 g Zn minerali vardır. Zn mineralinin %85'i kırmızı hücrelerde, %3 lökositlerde ve %1'den daha az trombositlerde bulunur. Yetişkin bir insanda Zn mineralinin ihtiyacı 12-20 mg/gün arasında değişim göstermektedir. Günlük gıdalar ile alınan Zn mineralinin yaklaşık 6,6 mg'ı vücutta depolanırken, bağırsaklarda emilen Zn mineralinin fazlası ise yaklaşık 5,6 mg'ı dışkı ile ve 1 mg'ı da idrar yoluyla dışarı atılmaktadır. Gıdalar yoluyla alınan Zn mineralinin %20-30'u vücut tarafından emilmektedir (Akdeniz vd. 2016).

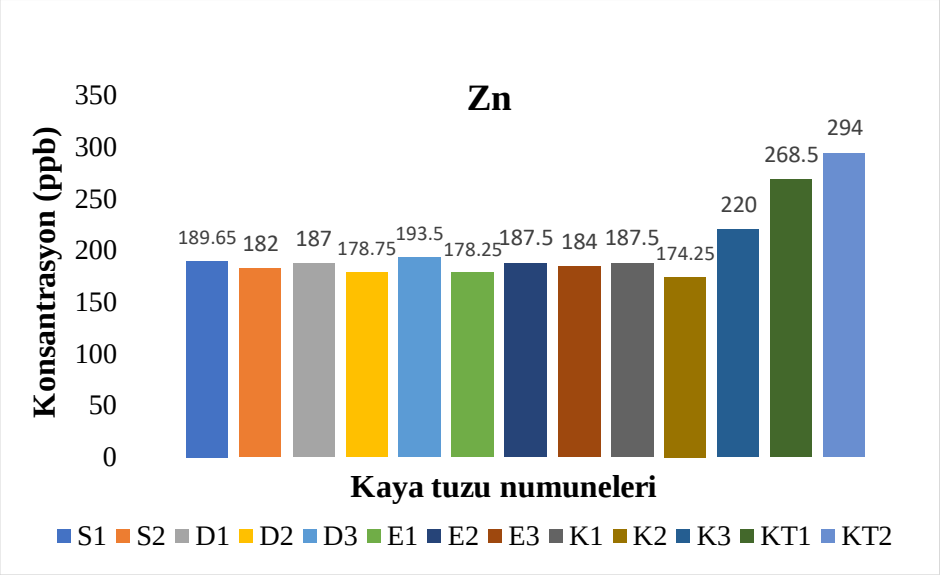
**Çizelge 4.3** Önerilen günlük Zn mineralinin alım miktarları (Akdeniz vd. 2016)

| **Grup** | **Yaş** | **Zn mineralinin miktarı (mg)** |
|---|---|---|
| Bebekler | 1 | 5 |
| Çocuklar | 1-10 | 10 |
| Yetişkinler | +11 | 15 |
| Hamileler | - | 20 |
| Emzirme döneminde kadınlar | - | 25 |

Vücuda aşırı Zn mineralinin alımı, Cu mineralinin emilimini engellemektedir. Zn minerali, A vitamini metabolizmasında önemli rol oynamaktadır. Zn mineralinin

eksikliğinde ise tat ve koku almada bozuklukları, cinsiyet organlarının gelişmesinde gecikme, zeka geriliği, vücut savunma sisteminde zayıflama, kepek ve deri sorunları, büyümede gerilik ve erkeklerde kısırlık gibi rahatsızlıklar görülmektedir (Ergene ve Görmüş 2003).

Zn mineralinin emilimi, fitat içerdiklerinden dolayı biyoyararlanımları sınırlı olarak kabul edildiği için ve baklagil gruplarına göre daha yüksek oranda bulunmaktadır (Gizlice ve Çatak 2019). Zn minerali için ana gıda kaynaklarının 100 gramdaki miktarları şu şekildedir: et ve et ürünleri 92 mg, buğday 5,93 mg ve yumurta 2,80 mg Zn minerali içermektedir (Türkomp 2020d).




**Şekil 4.6** Kaya tuzu numunelerinin Zn mineralinin derişimleri açısından karşılaştırılması

Çalışmamızda Zn mineralinin tuz numunelerindeki miktarı 173,0±300,5 µg $kg^{-1}$ derişim aralığında tespit edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre Potasyum Ferrosiyanür ($KT_1$) ve Sodyum Ferrosiyanür ($KT_2$) katkılı tuz numunelerinde fazla miktarda Mg minerali tespit edilmiştir.

Dünya Sağlık Örgütü'nün 5 g/gün olarak belirtilen limit değere göre tuz miktarı açısından değerlendirildiğinde kaya tuzu numunelerinden alınan en fazla Zn mineralinin ihtiyacı

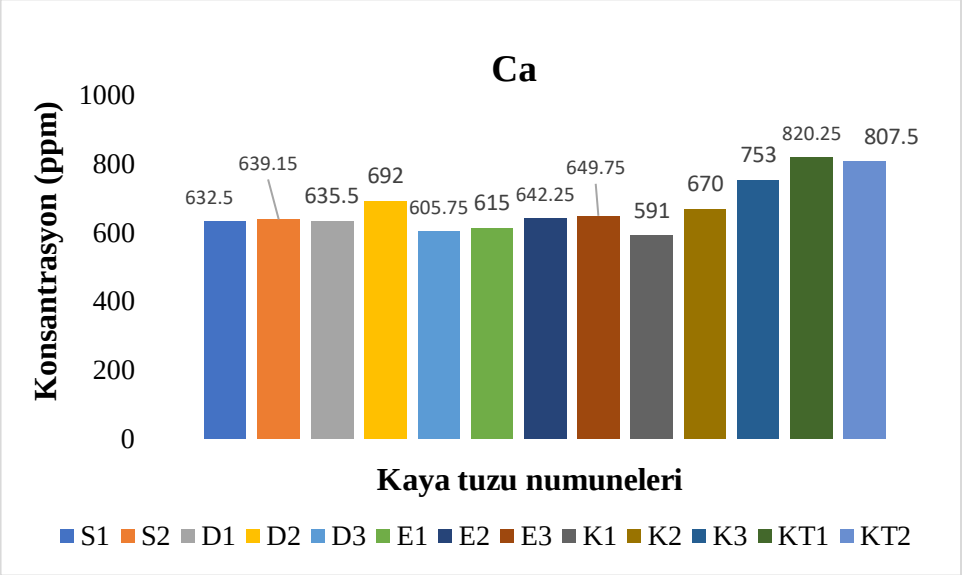
0,1755 mg/5 g olarak hesaplanmıştır. Gıdalar yoluyla alınan Zn mineralinin %30'u vücut tarafından emildiğinde ise vücuda alınan Zn mineralinin miktarı 0,052 mg olarak değerlendirilmektedir. Eğer günlük alınması gereken 10 mg Zn mineralinin miktarını sadece kaya tuzu ile karşılasaydık günlük yaklaşık olarak 450 g tuz tüketmemiz gerekirdi. Bu itibarla tuz numunelerinin Zn mineralini içermesi açısından önemlidir fakat çok düşük miktarlarda olduğu için mineralleri karşılayacak tek kaynak olması bakımından yetersiz olduğu sonucuna varılmaktadır.

Ca, insan metabolizmasında en fazla bulunan ve bütün canlılar için önemli bir mineraldir. Kemik sağlığının korunması başta olmak üzere kanın pıhtılaşmasında, hücre iletim ağında, kas ve eklemlerde, sinirsel iletimlerin gerçekleşmesinde, kalp kaslarının denetiminde ve düzenli çalışmasında önemli görevleri vardır (Salçın 2021).

Vücudumuza bir günde alınması gereken Ca mineralinin ihtiyacı, çocuklar için 500 mg, yetişkinlerde 800-900 mg ve yaşlılarda 700 mg olarak bildirilmiştir (Pektaş 2017). Ca mineralinin en fazla bulunduğu gıdalar ise 100 g haşhaşta 1,438 mg, 100 g inek sütünde 98 mg, 100 g susamda 975 mg düzeyinde bulunmaktadır (Türkomp 2020e). Ca mineralinin en iyi kaynağı süt ve süt ürünleridir (MEB 2015).

Vücudumuza gıdalarla aldığımız Ca mineralinin hepsi vücut tarafından kullanılmadığı için %40 oranında bir emilimi gerçekleşmektedir. Bazı gıdaların Ca mineralinin oranı yüksek olmasına karşın vücut tarafından emilimi düşük miktarda olmaktadır. Örneğin ıspanak, kakao, fasulye, bakla ve patates gibi gıda ürünleri içerisinde oksalik asit içermesinden dolayı emilimi düşüktür. Tahıl ürünlerinin içeriğinde Fitik asit bulunduğu için gıdalardaki Ca minerali ile emilimi gerçekleşmemektedir. Bu gıdalardaki Ca minerali ise vücut tarafından emilmediği için dışarı atılmaktadır. Bu ve buna benzer gıdaların Ca minerali içeren proteinli ürünlerle birlikte tüketilmesi önerilmektedir. Örneğin ıspanağın yoğurtla, ekmeğin peynirle ve bulgur pilavının ayranla tüketilmesi tavsiye edilmektedir (Rakıcıoğlu 2008). Fazla Ca mineralinin alımında vücudumuzda çeşitli yerlerinde değişiklikler göstermektedir. Ca mineralinin fazlalığı, hiperkalsemi hastalığına, böbrek taşının oluşmasına ve kabızlığa neden olmaktadır. Ca mineralinin eksikliğinde ise; dişlerde çeşitli sorunlara, çocuklarda raşitizme, kas ve sinir bozukluklarına yetişkin

bireylerde ise osteoporoza, osteomalasiya ve vücutta kramplara neden olmaktadır (MEB 2015).




**Şekil 4.7** Kaya tuzu numunelerinin Ca mineralinin derişimleri açısından karşılaştırılması

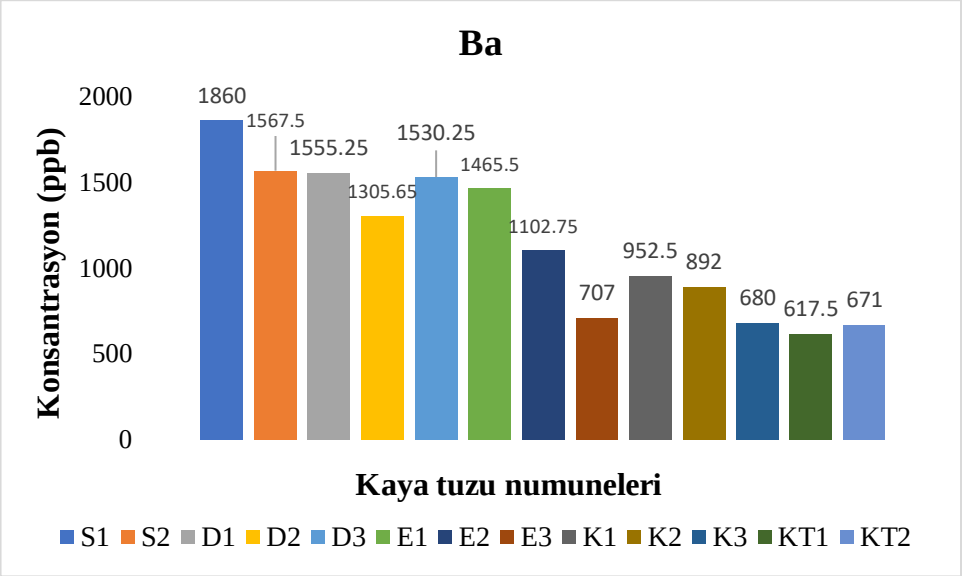
Çalışmamızda kullanılan tuz numunelerinin Ca elementinin derişim aralığı ise 589,5±825,0 mg $kg^{-1}$ derişim aralığında bulunmuştur. Analiz sonuçlarına göre Potasyum Ferrosiyanür ($KT_1$) ve Sodyum Ferrosiyanür ($KT_2$) katkılı tuz numuneleri rafinasyon işlemi ile tuza katkı maddeleri ilave edildiğinde kalsiyum mineralini fazla miktarda tespit edilmiştir. Bu durum tuzun rafinasyon işleminde kimyasal yapısında bulunan birçok doğal elementin ayıklandığını göstermektedir.

Sağlık Örgütü'nün 5 g/gün olarak belirtilen limit değere göre tuz miktarı açısından değerlendirildiğinde kaya tuzu numunelerinden alınan en fazla Ca mineralinin ihtiyacı 3,8 mg/5 g olarak hesaplanmıştır. Bu miktarında %40'ı emildiğinde ise vücuda alınan Ca mineralinin miktarı 1,52 mg olarak değerlendirilmektedir.

Eğer günlük alınması gereken 800 mg Ca elementinin miktarını sadece kaya tuzu ile karşılanması için günlük yaklaşık 1 kg tuz tüketmemiz gerekirdi. Bu itibarla tuz numunelerin Ca mineralini içermesi açısından önemlidir fakat çok düşük miktarlarda

olduğu için mineralleri karşılayacak tek kaynak olması bakımından yetersiz olduğu sonucuna varılmaktadır.

Ba, yer kabuğunun yaklaşık olarak %0,005'ini kapsayan yüksek toksik etkiye sahip bir elementtir. Deniz suyunda, toprakta yüksek oranlarda bulunmakla birlikte fındık, fıstık ve bazı balık türleri çok düşük miktarlarda Ba elementi içermektedir. Ba elementi, suda çözündüğünde insan sağlığı için zararlıdır ve bileşiğin türüne göre 1-20 g aralığı öldürücü doz olarak bildirilmiştir. Ba elementi ve bileşikleri için A.B.D sağlık ve güvenlik kuruluşunca sınırlandırılan maksimum ihtiyacı 0,5 mg/m$^3$, aniden ölümlere neden olabilecek miktar ise 250 mg/m$^3$ olarak bildirilmiştir. Baryum klorid, nitrat ve hidroksitleri toksik özelliklere sahiptir. Baryum klorid ve baryum karbonatın 0,8-0,9 g ağız yoluyla alımı ölüm ile sonuçlanmaktadır (Salçın 2021).




**Şekil 4.8** Kaya tuzu numunelerinin Ba elementi derişimleri açısından karşılaştırılması

Ba bileşiklerinin sondaj uygulamalarında kullanılması sebebiyle kaya tuzu numunelerinde yüksek konsantrasyonda Ba elementinin elde edilmesine neden olmuştur. Çalışmamızda kullanılan tuz numunelerinde Ba elementinin derişim aralığı 612,5 ± 1867,5 µg kg$^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre Ba elementi, saturatör (1. Yıkama olan $S_1$ ve $S_2$) ve desikatör (2. Yıkama olan $D_1$-$D_2$-$D_3$) aşamalarındaki numunelerde yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmiştir.

Dünya Sağlık Örgütü'nün limit değer olarak bildirdiği 5 g/gün tuz miktarı değerlendirildiğinde ise kaya tuzu numunelerinden alınan en fazla Ba elementinin miktarı 0,09 mg/5 g'dır. Bu miktarın %90'ının dışkı ile atıldığı bilindiğine göre 0,081 mg dışkı ile atılırken kalan %10'luk kısmı ise 0,009 mg olarak idrar ile vücudumuzdan atılmaktadır. Bu itibarla tuz numunelerinin Ba elementini içermesi açısından önemlidir fakat çok düşük miktarlarda olduğu için mineralleri karşılayacak tek kaynak olması bakımından yetersiz olduğu sonucuna varılmaktadır.

Çalışmamız kapsamında ICP-MS analizi uygulanan kaya tuzu numunelerinde mineral analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz edilen tuz numunelerinde Ni, Li, Co, Al, Fe ve Sn gibi elementlerin ve As, Hg, Pb, V, Cr, Sb ve Cd gibi toksik ağır metallerin bulunmadığı tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra kaya tuzu numunelerinde Ti, Mn, Ca, Mg, Cu, Zn ve Ba elementleri tespit edilmiştir. Tuz numunelerinin sıralanan mineralleri içermesi açısından önemlidir fakat çok düşük miktarlarda olduğu için mineralleri karşılayacak tek kaynak olması bakımından yetersiz olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca tuzun rafinasyon işlemi ile kimyasal yapısında bulunan birçok doğal elementin ayıklandığı analiz sonuçlarına göre tespit edilmiştir.

## 4.2 Kaya Tuzu Numunelerinde Tespit Edilen Element Derişimlerinin İstatistiki Değerlendirmesi

### 4.2.1 Tek yönlü varyans (ANOVA) analizi

İkiden fazla bağımsız numunelerin ortalamalarının karşılaştırılması işlemi Tek yönlü varyans analizi ile gerçekleştirilmektedir. ''Tek yönlü'' terimi ise oluşturulan grupların birbirinden ayrılmasını sağlayan tek bir özellik olduğunu belirtmektedir. Bu test, gruplar arasında kaya tuzu numuneleri arasında anlamlı bir fark olmadığı hakkında bilgi vermektedir (Akyol vd. 2010).

### 4.2.2 Duncan testi

Duncan Testi 1951 yılında David B. Duncan tarafından geliştirilen ve günümüzde de kullanılan bir çoklu karşılaştırma testidir (Sevinç 2021). Duncan testinde grup

ortalamaların birbirinden farklılığını karşılaştırılırken ortalamalar büyüklüklerine göre sıralanmaktadır. Bu yöntem de gruplar arasındaki farklılıkların olup olmadığını ve asgari farkı Duncan tablosu kullanılarak hesaplanmaktadır. Tespit edilen elementlerin konsantrasyonları arasında anlamlı bir farkın olup olmadığını belirlenmesini sağlayan Tek yönlü varyans (ANOVA) analizi ve ardından anlamlı bir fark bulunan grupların da gruplar arasındaki farklılıkları belirlemek için çoklu karşılaştırma testi (DUNCAN) yapılmıştır.

**Çizelge 4.4** 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 | | |
| **Saturatör (1. yıkama) $S_1$-$S_2$** | 7 | 373,61643 | 632,255047 | 238,969946 | -211,12196 | 958,35482 | ,470 | 1712,750 |
| **Dekantör (2.yıkama) $D_1$-$D_2$-$D_3$** | 7 | 339,82714 | 545,857831 | 206,314867 | -165,00715 | 844,66144 | ,700 | 1463,710 |
| **Evaparatör (kristalizasyon) $E_1$-$E_2$-$E_3$** | 7 | 281,33286 | 423,791794 | 160,178242 | -110,60918 | 673,27490 | ,000 | 1091,750 |
| **Kurutma $K_1$-$K_2$-$K_3$** | 7 | 254,40143 | 352,547562 | 133,250453 | -71,65069 | 580,45354 | ,000 | 840,830 |
| **Katkılı Tuz (E536) $KT_1$** | 7 | 259,10714 | 332,296863 | 125,596409 | -48,21620 | 566,43048 | ,000 | 820,250 |
| **Katkılı Tuz (E535) $KT_2$** | 7 | 265,85714 | 341,240227 | 128,976683 | -49,73743 | 581,45172 | ,000 | 807,500 |
| **Toplam** | 42 | 295,69036 | 426,440001 | 65,801121 | 162,80230 | 428,57842 | ,000 | 1712,750 |

**Çizelge 4.5** Kaya tuzu numunelerinde varyansların homojenlik testi

| Levene Testi | Serbestlik Derecesi 1 | Serbestlik Derecesi 2 | P değeri |
|---|---|---|---|
| ,657 | 5 | 36 | ,658 |

**Çizelge 4.5**'de analiz sonucunda elde edilen varyansların homojenlik testi belirtilmektedir. Levene testi sonucuna göre P değeri 0,658 olarak bulunmuştur.

P=0,658>0,05 olduğu için varyanslarının eşitliğini yokluk hipotezi olarak kabul edilmiştir. Eğer yapılan test sonucu p<0,05 veya p<0,01 tespit edilseydi yokluk hipotezi reddedilerek analiz burada sonlandırılacaktı. Bu yüzden analiz sonuçları elde edildiğinde varyansların homojenlik testinde kontrol edilmesi gerekmektedir.

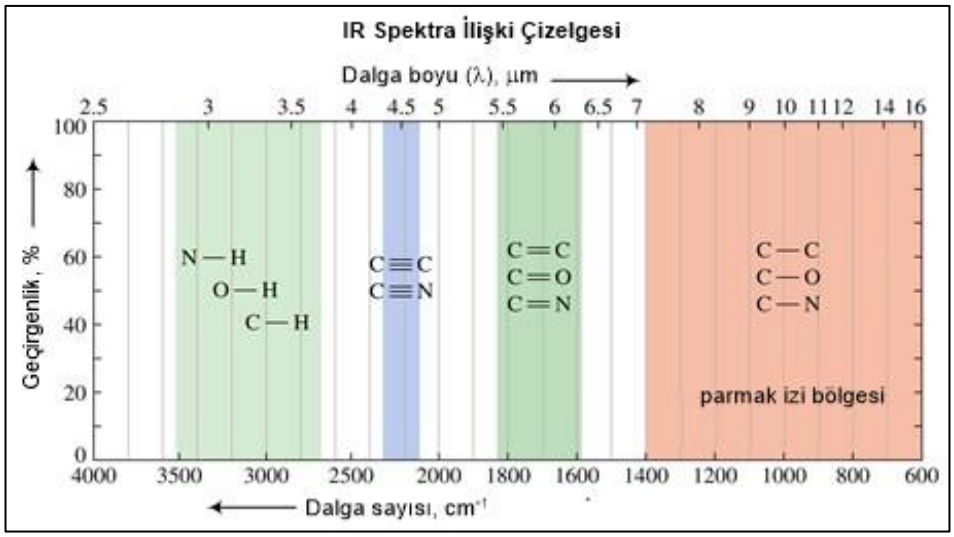
**Çizelge 4.6** Kaya tuzu numunelerinin tek yönlü varyans (ANOVA) analizi sonuçları

| **Analiz** | **Karelerin Toplamı** | **Serbestlik Derecesi** | **Kareler Ortalaması** | **F Testi** | **P değeri** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Gruplar Arası** | 85118,559 | 5 | 17023,712 | ,083 | ,994 |
| **Grup İçi** | 7370775,494 | 36 | 204743,764 | | |
| **Toplam** | 7455894,053 | 41 | | | |

**Çizelge 4.6**'da yer alan tek yönlü varyans (ANOVA) analizinde ise hesaplanan F istatistiği 0,101 ve P değeri 1,000 olarak elde edilmiştir. P=994>0,01 (0,05) olduğundan dolayı ortalamaların eşitliğini belirten sıfır hipotezi kabul edilmiştir. Güven aralığı (%95) olarak tespit edilmiştir. Bu itibarla kaya tuzu numunelerinden elde edilen element değerleri arasında anlamlı bir farklılık olmadığı ve birbirine benzer özelliklerde olduğu değerlendirilmiştir. Bu yüzden numuneler arasında farklılık olduğunu gösteren Duncan testine gerek kalmamıştır.

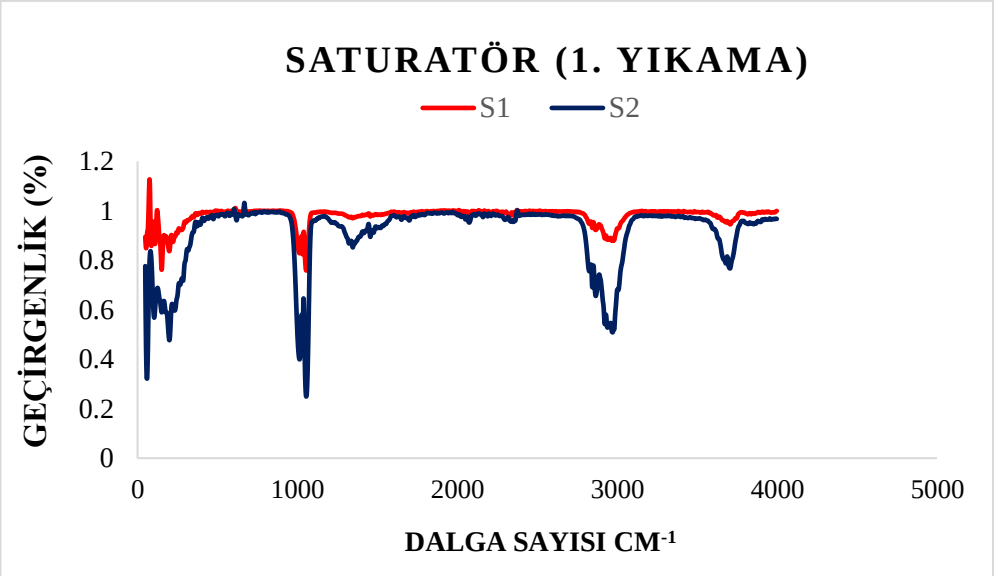
## 4.3 Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) Ölçümleri

FT-IR spektroskopisi, numunelerin moleküler bileşimi ile ilgili bilgi vermek için kullanılmaktadır. Spektrumlarında çok sayıda absorbsiyon bantları bulunur ve bunlar maddelerin birbirleriyle karşılaştırılmasına yardımcı olur. Gıda bileşenleri ile spesifik absorbsiyon bantları arasında bağ oluşturmaktadır. -NH, -OH, CH, C = O, C = C ve C = N gibi kilit bantları bulunmaktadır.



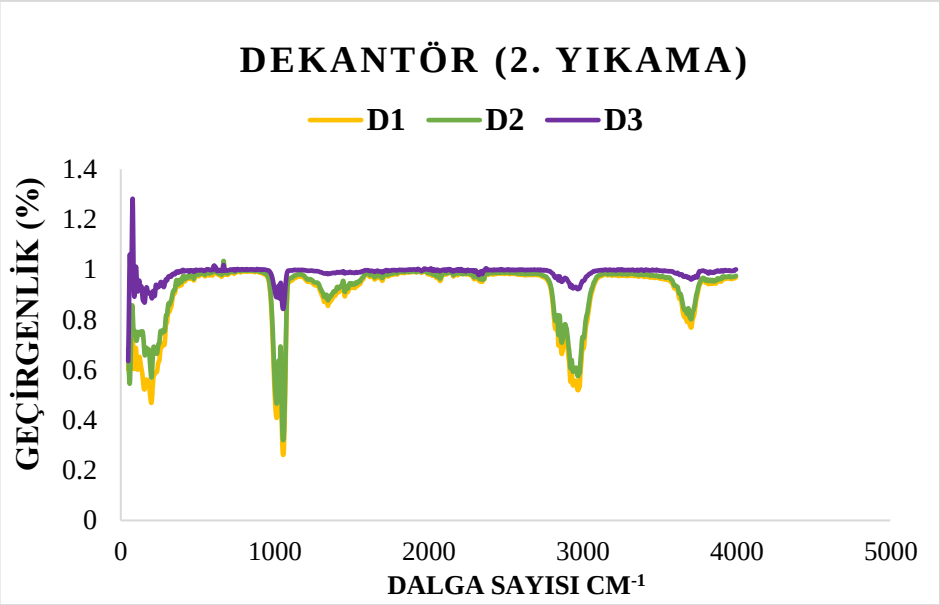

**Şekil 4.9** IR Spektroskopi absorbsiyon bantları (Çırak 2017)

İncelemelerde spektrumların yayılma ve odaklanma bölgelerinde paralel dalga sayılarında sinyal oluşturduğu belirtilmiştir. IR sprektrumunda dalga sayıları 500 $cm^{-1}$ ve 4500 $cm^{-1}$ değerlerinde verilmiş olup bu değerlerin altında kalan bölge parmak izi bölgesidir. Bu bölgedeki frekanslar, molekül yapısı hakkında bilgi verdiği için moleküllerin karakteristik özellikleri hakkında bilgi vermektedir. 1500 $cm^{-1}$ dalga sayısındaki spektrum titreşimleri C=N, C=C ve N=O çift bağlarında oluşmakta ve bu bağ titreşimleri aromatik halkaların pikler oluşturduğu bölge olarak belirtilmektedir. 2000 $cm^{-1}$ 'de elde edilen spektrumlar ise $N+ \equiv C^-$ gerilme ve C≡C bağların gerilmesine sonucu titreşimleri açıklamaktadır. Çankırı Tuz Mağarası'ndaki tuzların aynı spektral değerlerde sinyal verildiği gözlemlenmiştir. Bu durum tuz numunelerinde karakteristik ve kalitatif özelliklerinin birbirine benzer olduğunu sonucuna varılmıştır.



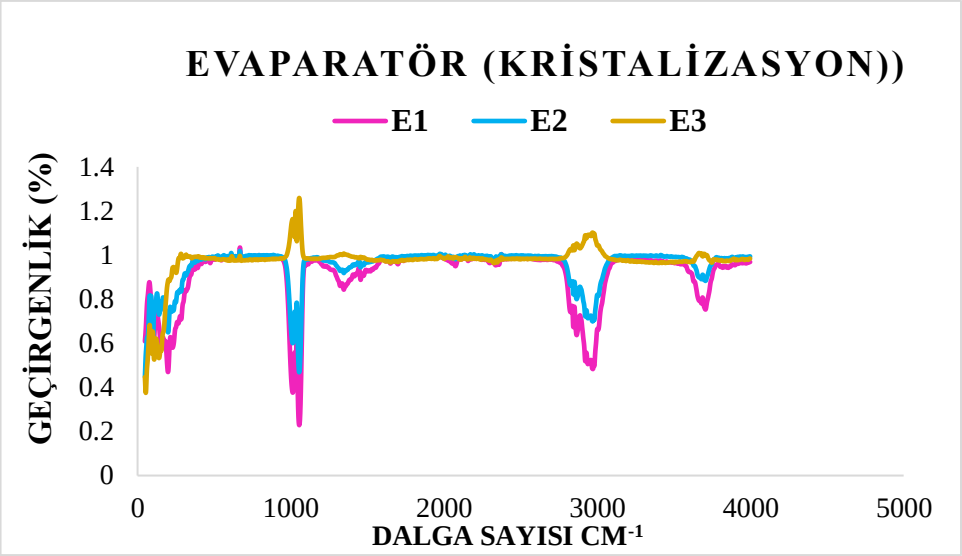

**Şekil 4.10** Saturatör **(**1. yıkama) numunelerinin ($S_1$ ve $S_2$) FT-IR spektrumları

Kaya tuzu numunelerinin FT-IR analizi sonucuna göre IR sprektrumunda dalga sayıları 500 $cm^{-1}$ ve 4000 $cm^{-1}$ değerlerinde verilmiş olup bu değerlerin altında kalan bölge parmak izi bölgesidir. Bu bölgedeki frekanslar, molekül yapısı hakkında bilgi verdiği için moleküllerin karakteristik özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Şekil 4.10 grafiğine göre kaya tuzu numunelerinin ($S_1$ ve $S_2$) FT-IR spektrumlarının değerleri parmak izi bölgesinde tanımlanması sebebiyle verdiği spektrumlar aynı noktalar üzerinde grafik oluşturmuştur. Bu durum ise kaya tuzu numunelerinin karakteristik özelliklerinin benzer özellikte olduğunu göstermektedir.



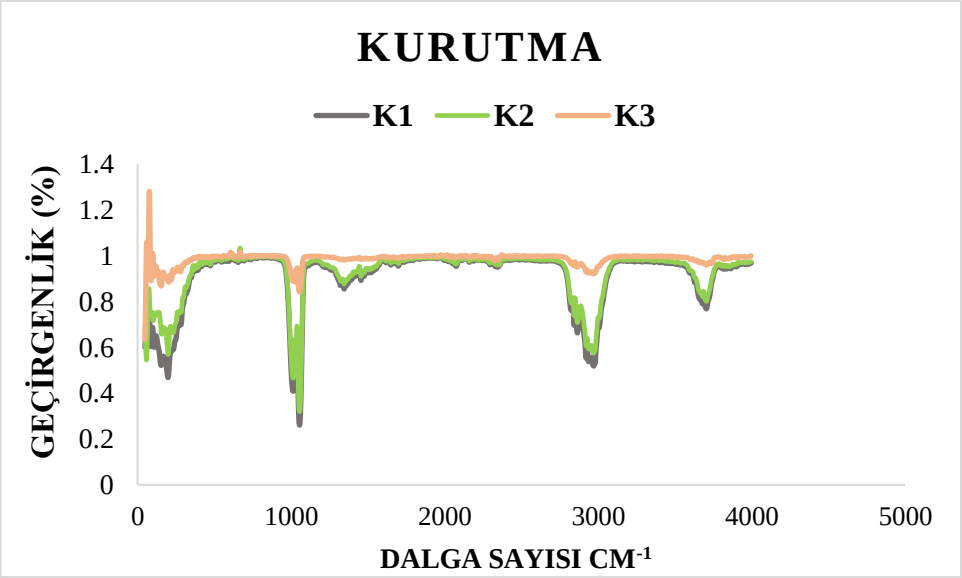

**Şekil 4.11** Kaya tuzu numunelerinin dekantör aşamasındaki ($D_1$-$D_2$-$D_3$) FT-IR spektrumları

Kaya tuzu numunelerinin FT-IR analizi sonucuna göre dekantör aşamasında IR sprektrumunda dalga sayıları 500 $cm^{-1}$ ve 4000 $cm^{-1}$ değerlerinde verilmiş olup bu değerlerin altında kalan bölge parmak izi bölgesidir. Bu bölgedeki frekanslar, molekül yapısı hakkında bilgi verdiği için moleküllerin karakteristik özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Şekil 4.11 grafiğine göre kaya tuzu numunelerinin ($D_1$-$D_2$-$D_3$) FT-IR spektrumlarının değerleri parmak izi bölgesinde tanımlanması sebebiyle dalga sayısında aynı noktalar üzerinde grafik oluşturmuştur. Bu durum ise kaya tuzu numunelerinin karakteristik özelliklerinin benzer özellikte olduğunu göstermektedir.



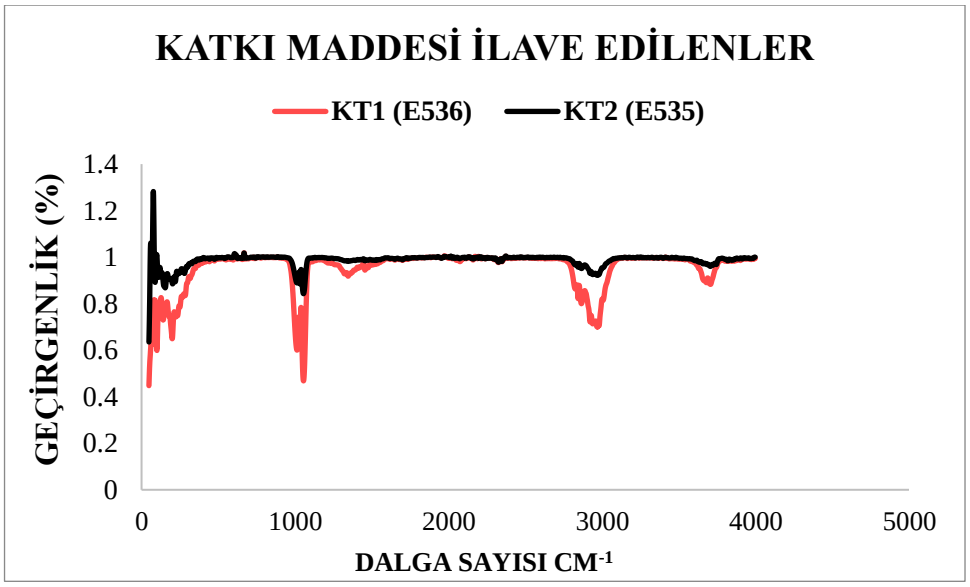

**Şekil 4.12** Kaya tuzu numunelerinin evaparatör aşamasındaki ($E_1$-$E_2$-$E_3$) FT-IR spektrumları

Şekil 4.12 grafiğine göre kaya tuzu numunelerinin evaparatör aşamasındaki ($E_1$-$E_2$-$E_3$) değerleri parmak izi bölgesinde tanımlanması sebebiyle aynı noktalar üzerinde grafik oluşturmuştur. Bu durum ise kaya tuzu numunelerinin karakteristik özelliklerinin benzer özellikte olduğunu göstermektedir.




**Şekil 4.13** Kaya tuzu numunelerinin kurutma aşamasındaki ($K_1$-$K_2$-$K_3$) FT-IR spektrumları

Şekil 4.13 grafiğine göre kaya tuzu numunelerinin kurutma aşamasındaki ($K_1$-$K_2$-$K_3$) FT-IR spektrumlarının değerleri parmak izi bölgesinde tanımlanması sebebiyle aynı noktalar üzerinde grafik oluşturmuştur. Bu durum ise kaya tuzu numunelerinin karakteristik özelliklerinin benzer özellikte olduğunu göstermektedir.




**Şekil 4.14** Kaya tuzu numunelerinin katkı maddesi ilave edilmesi aşamasındaki ($KT_1$- $KT_2$) FT-IR spektrumları

Tuz numunelerine potasyum ferrosiyanür 20 mg/kg olarak, sodyum ferrosiyanür ise 13 mg/kg ilave edilmiştir. Şekil 4.14 grafiğine göre kaya tuzu numunelerinin $KT_1$ (E536) ve $KT_2$ (E535) katkı maddesi ilave edilmesi sonucunda parmak izi bölgesinde tanımlanmış olup aynı noktalar üzerinde grafik oluşturmuştur. Bu durum ise kaya tuzu numunelerinin karakteristik özelliklerinin benzer özellikte olduğunu göstermektedir.

### 4.4 Kaya Tuzu Numunelerinin Nötralimetri Titrasyonların ve pH Ölçüm Sonuçları

Çalışmamızda kaya tuzu numunelerin pH ölçümleri A&E ph502 cihazıyla yapılmıştır. pH değeri 7'den büyük çözeltiler bazik yani alkali olarak kabul edilmektedir. Çalışmamızda 6 adet kaya tuzu numunelerinde pH değerleri 7,2-7,9 aralığında tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.7** Kaya tuzu numunelerinin pH analiz sonuçları

| UYGULANAN İŞLEMLER | pH |
|---|---|
| **Saturatör (1.yıkama) ($S_1$-$S_2$)** | 7,59 |
| **Dekantör (2.yıkama) ($D_1$-$D_2$-$D_3$)** | 7,40 |
| **Evaparatör (kristalizasyon) ($E_1$-$E_2$-$E_3$)** | 7,22 |
| **Kurutma Aşaması ($K_1$-$K_2$-$K_3$)** | 7,55 |
| **E536 Katkılı ($KT_1$)** | 7,98 |
| **E535 Katkılı ($KT_2$)** | 7,89 |

Titrasyon asitliği analizinde ise Çankırı Tuz Mağarası'ndan elde edilen kaya tuzu numunelerinin HCl değeri, limit değerin altında olduğu tespit edilmiştir.

## 4.5 pH Ölçüm Sonuçlarının İstatiksel Analizi

Kaya tuzu numunelerinde yapılan analizlerin sonuçlarında SPSS 23.0 (IBM SPSS) istatistik programı kullanılmıştır. İki bağımsız grup arasında ortalamalar arasında farkın olup olmadığını belirlemek için T testi yapılmıştır. T testi sonucuna göre; iki grup ortalamasının $KT_1$ ve $KT_2$ numunelerinin değerleri ile önemli derecede anlamlı bir farkın olduğu tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.8** Kaya tuzu numunelerinin standart sapması ve standart hatası

**One-Sample Statistics**

| | N-Örneklem Genişliği | Ortalama | Standart Sapma | Standart Hata |
|---|---|---|---|---|
| pH Değerleri | 13 | 7,4992 | ,26361 | ,07311 |

**Çizelge 4.9** T testi sonuçları

| One-Sample Test | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Test Değeri = 7 | | | | | |
| | t | Serbestlik Derecesi | P değeri | Ortalama Fark | Ortalama Farkın %95 Güven Aralığı | |
| | | | | | Alt Sınır | Üst Sınır |
| pH Değerleri | 5,142 | 5 | ,004 | ,60500 | ,3025 | ,9075 |

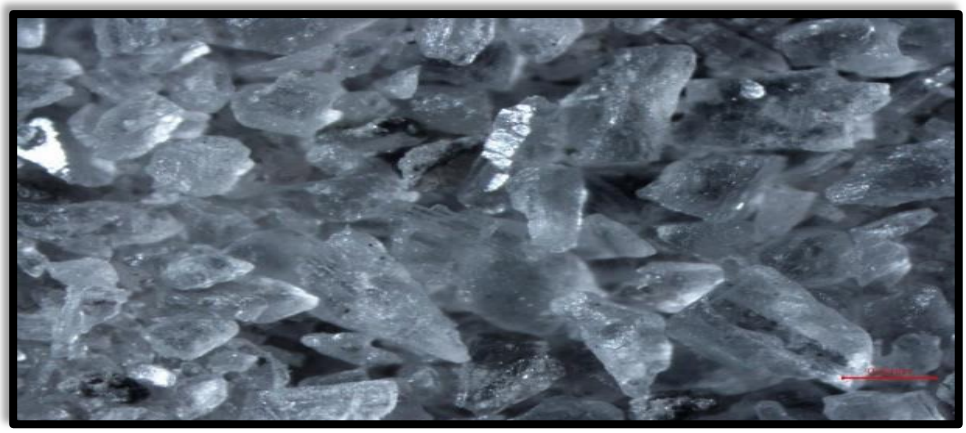
T testi sonucuna göre; iki grup ortalamasının varyans değerleri (,05'ten büyükse, varyanslar homojendir) katkı maddesi ilave edilen $KT_1$ ve $KT_2$ numunelerinin değerlerinin önemli derecede anlamlı bir farkın olduğu tespit edilmiştir.

### 4.6 Kaya Tuzu Numunelerinin Stereo Mikroskobu ile Görüntülenmesi

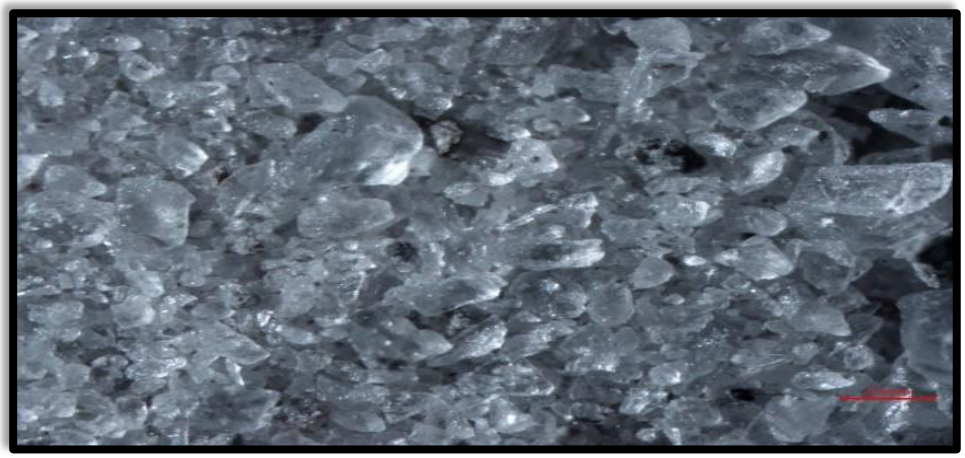
Çalışmamızda, tuzdaki safsızlıkların görsel dağılımını belirlemek için mikrofotoğraflar çekilmiştir. Stereo mikroskobu ile kaya tuzu numunelerinin 50 µm'lik ölçüdeki görüntüleri elde edilmiştir. Mikroskop görüntüleri sıralanmıştır.



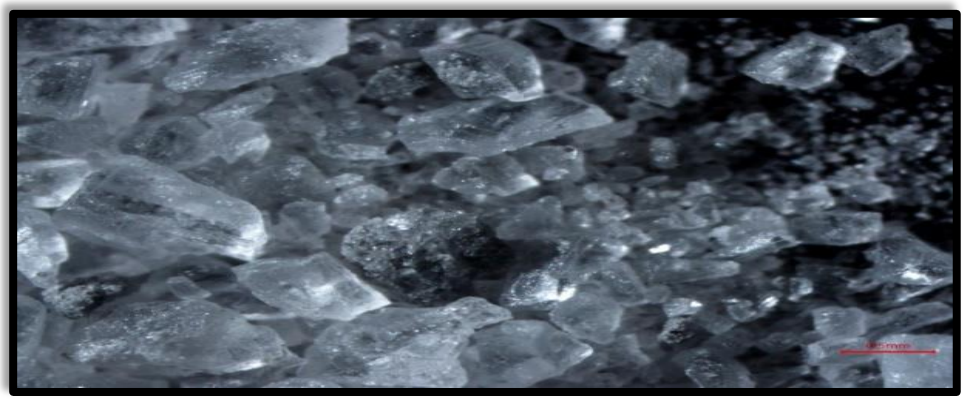
**Şekil 4.15** $S_1$'in 50µm lik kesitleri saturatör (1. yıkama)



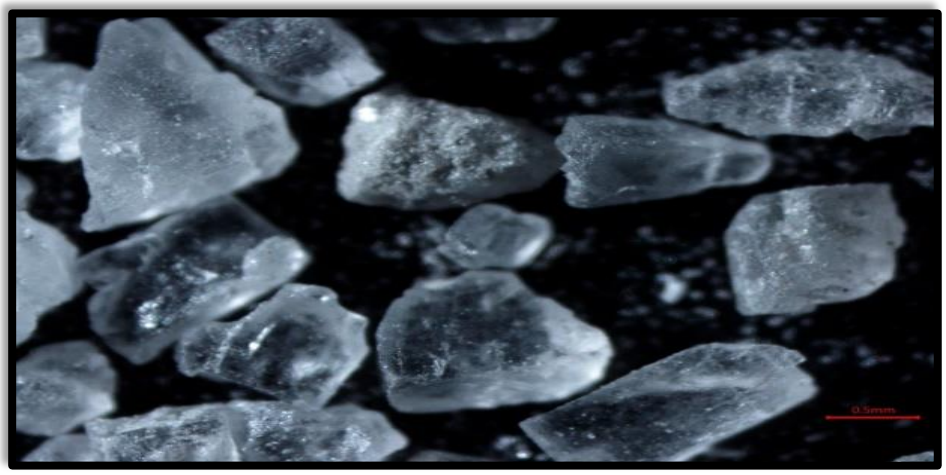
**Şekil 4.16** $S_2$'nin 50µm lik kesitleri saturatör (1. yıkama)



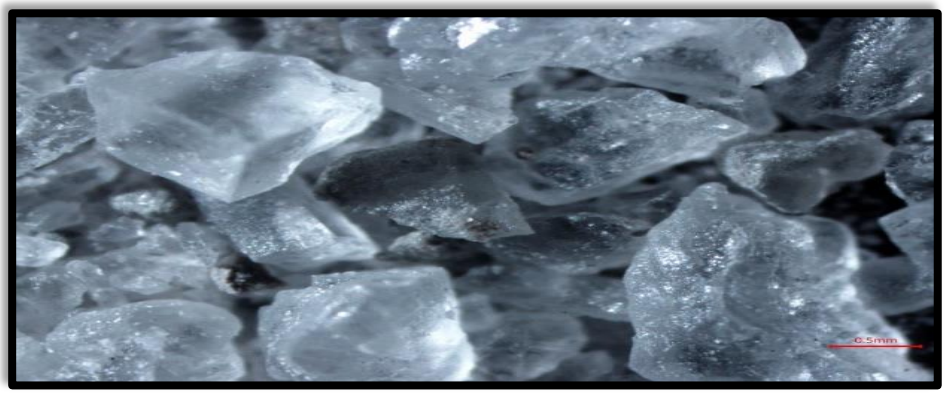
**Şekil 4.17** $D_1$'in 50µm lik kesitleri dekantör aşaması (2. yıkama)



**Şekil 4.18** $D_2$'nin 50µm lik kesitleri dekantör aşaması (2. yıkama)



**Şekil 4.19** $D_3$'ün 50µm lik kesitleri dekantör aşaması (2. yıkama)



**Şekil 4.20** $E_1$'in 50µm lik kesitleri evaparatör (kristalizasyon)



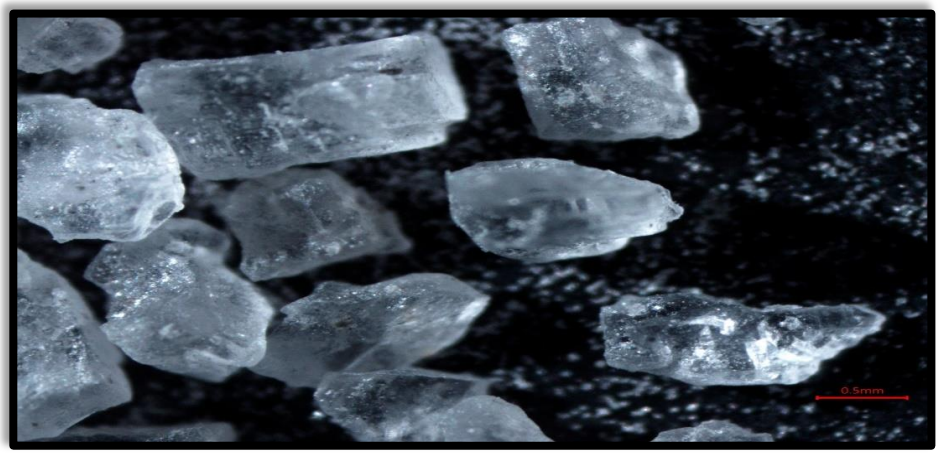
**Şekil 4.21** $E_2$'nin 50µm lik kesitleri evaparatör aşaması (kristalizasyon)



**Şekil 4.22** $E_3$'ün 50µm lik kesitleri evaparatör aşaması (kristalizasyon)



**Şekil 4.23** $K_1$'in 50µmlik kesitleri kurutma



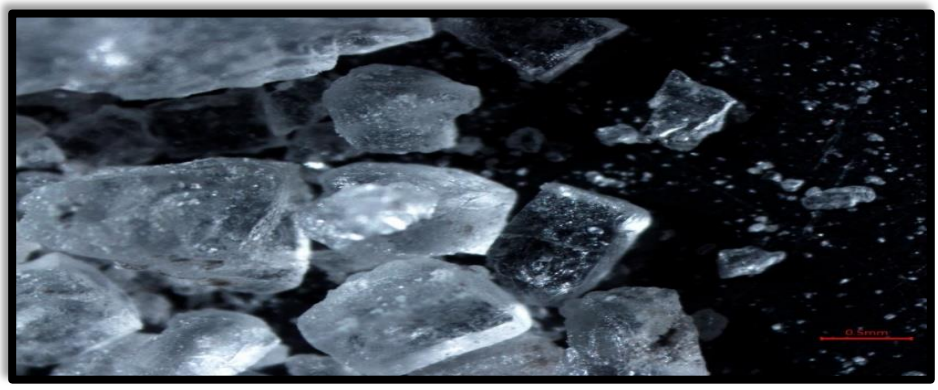
**Şekil 4.24** $KT_2$'nin 50µmlik kesitleri kurutma



**Şekil 4.25** $KT_3$'ün 50µmlik kesitleri kurutma



**Şekil 4.26** $KT_1$'in 50µmlik kesitleri (E536 katkılı tuz)



**Şekil 4.27** $KT_2$'nin 50µmlik kesitleri (E535 katkılı tuz)

Saturatör (1. Yıkama olan $S_1$-$S_2$) ve dekantör (2. Yıkama olan $D_1$-$D_2$-$D_3$) tuz örneklerinde görülen resimlerde tuz numuneleri parçalanmış büyük tuz kristallerinin amorf-şekilsiz görüntüleri yer almaktadır. Tuz kristali tipik kübik tuz kristali yerine şekilsiz olmaları çok büyük kristallerin parçalanmasından kaynaklandığı görülmektedir. Tuz kristali parçalarının yüzeylerindeki toz halindeki tuz yıkama nedeniyle temizlenmiştir ve böylece her bir parça tuz kristalinin içi görülebilmektedir. Tuz kristalleri içerisinde az olmakla beraber kristalin içerisine sıkışmış kil görülebilmektedir. Bununla birlikte parçalama nedeniyle kristallerin içerisinde çatlaklar nedeniyle bazı kısımların opal görüntüsü fark edilebilmektedir.

Dekantörden sonra alınan $E_1$, $E_2$ ve $E_3$ örnekleri $S_1$-$S_2$ ve $D_1$-$D_2$-$D_3$ tuz örneklerine göre daha temiz görüntü vermektedir. Kristaller arasına sıkışan kil parçaları uzaklaşmış ve tuz parçaları arasında çatlaklardan kaynaklanan opal görünüm azalmıştır. Bu aşamada tuz çok büyük oranda temizlenmiştir. Dekantör aşamasında tuz parçalarının kenarları daha yuvarlak haldedir. Sonraki aşama temizlenmiş tuzun kurutulduğu aşama ile tuzun en saf hali görülmektedir. Tuz parçacıkları en parlak ve en saydam hali görülmektedir. $K_1$, $K_2$ ve $K_3$ örnekleri tuzun saflaştırılması sonrasında boyutlarının daha üniform hale getirildiği halidir ve içerisinde toz halinde tuz bulunmamaktadır. $KT_1$ ve $KT_2$ tuzları kekleşme önleyici katkılı tuzlardır. $KT_1$ ve $KT_2$ tuz örneklerinde katılan katkı maddesi çok küçük ancak farklı morfolojide kristaller homojen bir şekilde dağılmış olarak görülürken $KT_1$ örneğinde küçük kristallerden oluşan katkı maddesi olduğu düşünülen topaklar görülmektedir.

## 5. SONUÇ

Çankırı Tuz Mağarası'ndan elde edilen kaya tuzu numunelerinin eser elementleri ve ağır metalleri tespit etmek amacıyla ICP-MS analizi, kaya tuzunun moleküler düzeyde kalitatif özelliklerini ve karakteristiğini özelliklerini belirlemek için FT-IR analizi yapılmıştır. İlaveten, tuzun safsızlıklarının görsel dağılımını belirleyebilmek için tuz kristallerinin mikro fotoğrafları çekilmiştir.

ICP-MS cihazı ile kaya tuzlarının mineral analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz edilen tuz numunelerinin hiçbiri arsenik, civa, kurşun, kalay, lityum, alüminyum, vanadyum, krom, demir, kobalt, nikel, antimon ve kadminyum içermemiştir. Bunun yanı sıra kaya tuzu numunelerinde Ti, Mn, Ca, Mg, Cu, Zn ve Ba elementleri tespit edilmiştir. Tuz numunelerinde Ti mineralinin miktarı 0,3±1,5 µg $kg^{-1}$ derişim aralığında belirlenmiştir. Eser elementlerden biri olan Mg mineralinin tuz numunelerindeki miktarı, 37,0±70,5 mg $kg^{-1}$ derişim aralığında belirlenmişken Zn mineralinin tuz numunelerindeki miktarı 173,0±300,5 µg $kg^{-1}$ derişim aralığında belirlenmiştir. Aynı numunelerin Ba mineralinin derişim aralığı 612,5±1867,5 µg $kg^{-1}$ olarak, Mn mineralinin derişimi ise 9,5±39,5 µg $kg^{-1}$ aralığında bulunmuştur. Tuz numunelerinde Cu mineralinin derişimi 0,3±0,9 µg $kg^{-1}$ ve Ca elementinin derişim aralığı ise 589,5±825,0 mg $kg^{-1}$ derişim aralığında bulunmuştur.

Toplum içerisinde Çankırı Kaya Tuzu'nun içeriğinde 84 mineralin bulunduğuna ilişkin yaygın bir yanlış kanaat uyandırılmıştır. Yapılan ICP-MS analizler sonuçları doğrultusunda Çankırı Kaya Tuzu içeriğinde 84 minerale rastlanılamamıştır. Ayrıca aşağıda detayı ile değinildiği üzere Çankırı Kaya Tuzu içeriğinde birtakım eser nitelikte minerallere rastlanılmış ise de tespit edilen mineralleri içermesi açısından önemlidir fakat tuzun içeriğinde bulunan mineral miktarları eser miktarda tespit edilmiştir. Tuzun günlük tüketime izin verilen miktar ile vücudumuzun herhangi bir mineral ihtiyacını karşılamak mümkün değildir. Dolayısıyla, Çankırı Kaya tuzu dahil olmak üzere tuz iddaa edildiği gibi bir mineral kaynağı olmadığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca rafinasyon işleminde tuzun kimyasal yapısında bulunan birçok doğal elementin ayıklandığı ve tuzun %99 oranında saflaştırıldığı tespit edilmiştir.

FT-IR sprektrumunda dalga sayıları 500 $cm^{-1}$ ve 4500 $cm^{-1}$ değer aralığında verilmiş olup parmak izi bölgesinde tespit edilmiştir. Bu bölgedeki frekanslar, molekül yapısı ve organik bileşiklerin tanımlanması hakkında bilgi vermektedir. Çalışmamızda kaya tuzu numunelerinin değerleri parmak izi bölgesinde tanımlanması sebebiyle verdiği spektrumlar aynı noktalar üzerinde grafik oluşturmuştur. Bu durum ise kaya tuzu numunelerinin karakteristik özelliklerinin benzer özellikte olduğunu göstermektedir. Çankırı Tuz Mağarası'ndaki tuzların aynı spektral değerlerde sinyal verildiği gözlemlenmiştir. Bu durum tuz numunelerinde karakteristik ve kalitatif özelliklerinin birbirine benzer olduğunu sonucuna varılmıştır.

Çankırı kaya tuzlarında bulunan safsızlıkların kristalin tüm matrisi üzerinde homojen bir şekilde görsel dağılımını belirlemek için mikrofotoğraflar çekilmiştir. Saturatör (1. Yıkama olan $S_1$-$S_2$) ve dekantör (2. Yıkama olan $D_1$-$D_2$-$D_3$) tuz örneklerinde görülen resimlerde tuz numuneleri parçalanmış büyük tuz kristallerinin amorf-şekilsiz görüntüleri tespit edilmiştir. Tuz kristali tipik kübik tuz kristali yerine şekilsiz olmaları çok büyük kristallerin parçalanmasından kaynaklandığı görülmüştür. Tuz kristali parçalarının yüzeylerindeki toz halindeki tuz yıkama nedeniyle temizlenmiştir ve böylece her bir parça tuz kristalinin içi görülebilmektedir. Tuz kristalleri içerisinde az olmakla beraber kristalin içerisine sıkışmış kil görülebilmektedir. Bununla birlikte parçalama nedeniyle kristallerin içerisinde çatlaklar nedeniyle bazı kısımların opal görüntüsü fark edilebilmektedir. Dekantörden sonra alınan $E_1$, $E_2$ ve $E_3$ örnekleri $S_1$-$S_2$ ve $D_1$-$D_2$-$D_3$ tuz örneklerine göre daha temiz görüntü oluşmuştur. Kristaller arasına sıkışan kil parçaları uzaklaşmış ve tuz parçaları arasında çatlaklardan kaynaklanan opal görünüm azalmıştır. Bu aşamada tuz çok büyük oranda temizlenmiştir. Dekantör aşamasında tuz parçalarının kenarları daha yuvarlak haldedir. Sonraki aşama temizlenmiş tuzun kurutulduğu aşama ile tuzun en saf hali görülmektedir. Tuz parçacıkları en parlak ve en saydam hali görülmektedir. $K_1$, $K_2$ ve $K_3$ örnekleri tuzun saflaştırılması sonrasında boyutlarının daha üniform hale getirildiği halidir ve içerisinde toz halinde tuz bulunmamaktadır. $KT_1$ ve $KT_2$ tuzları kekleşme önleyici katkılı tuzlardır. $KT_1$ ve $KT_2$ tuz örneklerinde katılan katkı maddesi çok küçük ancak farklı morfolojide kristaller homojen bir şekilde dağılmış olarak görülürken $KT_1$ örneğinde küçük kristallerden oluşan katkı maddesi olduğu düşünülen topaklar gözlemlenmiştir. Tuzun kalite kriteri saflığıdır. Çalışmamız da Çankırı tuzunun saf bir

tuz olduğu ve safsızlıkların ise kristalin tüm matrisi üzerinde homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlenmiştir.

Çankırı kaya tuzu numunelerinin nötralimetri titrasyonları ve ph ölçüm sonuçları istatiksel analizler ile değerlendirilmiştir. İstatiksel analiz olarak bağımsız T testi kullanılmıştır. T testinin yapılabilmesi için örneklerin homojen olması gerekmektedir. Çankırı kaya tuzu numuneleri analiz sonuçlarına göre homojen olarak tespit edilmiştir. T testi sonucuna göre; iki grup ortalamasının varyans değerleri (,05'ten büyükse, varyanslar homojendir) katkı maddesi ilave edilen $KT_1$ ve $KT_2$ numunelerinin değerlerinin önemli derecede anlamlı bir farkın olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmamızda dünyadaki en saf tuzlarından birisi olduğu ortaya çıkan Çankırı kaya tuzunun içeriğinde ağır metallere rastlanılmamış olması ve saflık derecesinin yüksek olması gibi hususlar birlikte değerlendirildiğinde insan sağlığı için güvenle tüketilebilecek bir gıda maddesi olduğu sonucuna varılmıştır.

## KAYNAKLAR


Akdeniz, V., Kınık, Ö., Yerlikaya, O. ve Akan, E. 2016. İnsan sağlığı ve beslenme fizyolojisi açısından çinkonun önemi. Akademik Gıda, 14(3), 307-314.

Akgün, B., Genç, S. ve Arıcı, M. 2018. Tuz: Gıdalardaki algısı, fonksiyonları ve kullanımının azaltılmasına yönelik stratejiler. Akademik Gıda, 16(3), 361-370.

Aksel, Y. 2014. Kars Kağızman bölgesinde çıkarılan kaya tuzu örneklerindeki bazı eser metallerin ICP-MS ile analizi. Yüksek lisans tezi. Kafkas Üniversitesi, 167-188 s., Kars.

Akyol, G., Bağcaz, D.S., Göloğlu, C., Hasıripi, Ö.S., Özerhan, A.O. ve Uyanık, E. 2010. İkiden fazla grup ortalamasının karşılaştırılması: Tek yönlü varyans analizi. Yüksek lisans tezi(Yayımlanmamış). Başkent Üniversitesi, 9 s., Ankara.

Altun, B., Şengül, Ş., Akpolat, T., Erdem, Y., Derici, U., Arıcı, M., Karatan, O., Turgan, Ç., Sındel, S., Hasanoğlu, E. ve Cağlar, S. 2003. 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.

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

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

Atılgan, O. 2019. Tuz gölü suyundan yüksek saflıkta tuz eldesi ve tuz kalitesinin öngörülmesi. Yüksek lisans tezi. Hitit Üniversitesi, 64 s., Çorum.

Avcı, S. 2003. Ekonomik coğrafya açısından önemli bir maden: tuz. Coğrafya Dergisi, cilt (11); 21-45.

Bakırcı, S. 2019. Aydın ilinde üretimi yapılan bazı arı ürünlerindeki ağır metal düzeylerinin karşılaştırılması. Yüksek lisans tezi. Aydın Adnan Menderes Üniversitesi, 108 s., Aydın.

Berik, N. 2018. Titanyum dioksit ve nano titanyum dioksit kullanımının su ürünlerine olası zararları. COMU J Mar Sci Fish, 1(2), s, 59-65.

Besler, H.T., Rakıcıoğlu, N., Ayaz, A., Demirel, Z., Özel, H. ve Samur, G. 2015. Salt consumption and health, Türkiye'ye Özgü Besin ve Beslenme Rehberi, 1. Baskı. Merdiven Reklam Tanıtım yayını, 55(7) s., Ankara.

Bilici, M., Borazan, A., İlikhan, S.U. ve Yılmaz, F. 2016. Does the awareness of the patient about the amount of daily salt consumption decrease his/her salt intake? Journal of Medeniyet Medical, 31(4), 237-240.

Caner, C. 2019. Gıda Kimyasının Temelleri. Mineraller. Sidaş Medya Yayınları, 319-330, Ankara.

Caner, M. 2014. ICP-MS ile demir analizlerindeki girişim etkilerinin gıda, cam ve su örneklerinde incelenmesi. Yüksek lisans tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, 43 s., İstanbul.

Çatalbaş, F. 2017. Tuz gölü tuzlarında mikroplastik varlığının incelenmesi. Yüksek lisans tezi. Sakarya Üniversitesi, 95 s., Sakarya.

Çırak, O. 2017. Fourier transform ınfrared spektroskopisi (FT-IR) ile sütte tür tayininin yapılması. Yüksek lisans tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, 60 s., İstanbul.

Ercoşkun, H. 2022a. Tuz ve Gıda. Nobel Bilimsel Eserler, 191 s., Ankara.

Ercoşkun, H. 2022b. Impurities of natural salts of the earth. Journal of Food Addıtıves & Contaminants, Part B, 9 s.

Ergene, N. ve Solak Görmüş, I. Z. 2003. Magnezyumun klinik önemi, Genel Tıp Dergisi, 12(2), 69-75.

Ergin, Z. 1988. Tuzun üretim teknolojisi ve insan sağlığındaki yeri. Madencilik Dergisi, 27(1), 21-30.

Eyüboğlu, K. 2019. Çankırı ilinde bulunan tuz ocaklarından toplanan kaya tuzu örneklerinin radyonüklit ve ağır metal içeriklerinin belirlenmesi. Yüksek lisans tezi. Kastamonu Üniversitesi, 62 s., Kastamonu.

Google Haritalar, 2020. Web sitesi. https://www.google.com/maps/place/Tuz+G%C3%B6l%C3% BC/@ 38.8566742, 33.1281316,10z/data=!3m1!4b1!4m5!3m4! 1s0x14d46bcf739b797d:0xda5f91ff3 1d3aa34!8m2!3d38.7627226!4d33. 3486168. Erişim Tarihi: 15.08.2021.

Halilova, H. 2008. Elementlerin insan sağlığına etkisi. Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Sayı (351); 44-49.

He, F.J., Li, J. and Mac Gregor, G.A. 2013. Effect of longer term modest salt reduction on blood pressure: Cochrane systematic review and meta-analysis of randomized trials. BMJ, 1-15.

Kılıç, G.B. ve Karahan, A.G. 2010. Fourıer dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi ve laktik asit bakterilerin tanısında kullanılması. Gıda Dergisi, 35(6), 445-452.

MEB, 2015. Vitaminler ve mineraller. Gıda Teknolojisi. Milli Eğitim Bakanlığı, 57-76 s., Ankara.

MEGEP 2011. Gıda Teknolojisi. Gıdalarda volumetrik analizler-1. Milli Eğitim Bakanlığı, 3-28, Ankara.

Öztürk, R.İ. ve Garipağaoğlu, M. 2018. Tuz tüketimi ve Sağlık, Türkiye Klinikleri Journal of Health Sciences, 3(1), 57-65.

Pektaş, İ. 2017. Vücudumuzdaki metalurji, 2. Baskı., Ajans yayını 007, 14-48 s., Ankara.

Rakıcıoğlu, N. 2008. Kalsiyum, D vitamini ve osteoporoz. T.C. Sağlık Bakanlığı, 20 s., Ankara.

Salçın, N. 2021. Çankırı'da satılan Çankırı kaya tuzlarının bazı fizikokimyasal özellikleri. Yüksek lisans tezi. Çankırı Karatekin Üniversitesi, 120 s., Çankırı.

Saruhan, A. 2021. Yemeklik tuz tiplerinin mineral profili açısından karşılaştırılması. Yüksek lisans tezi. Başkent Üniversitesi, 47 s., Ankara.

Sevinç, İ.A. 2021. Safir mağarasının tuzlarının bileşimi ve insan sağlığı açısından önemi. Yüksek lisans tezi. Çankırı Karatekin Üniversitesi, 87 s., Çankırı.

Sönmez, İ. ve Aydındağ, K.A. 2017. Çankırı Çorum Havzasında halit (NaCl), Globerit (Na2Ca(SO4)2) ve Blodit (Na2Mg(SO4)24H2O) oluşumları. MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni, cilt (23); 13-26.

Türk Gıda Kodeksi Beslenme ve Sağlık Beyanları Yönetmeliği, 2017. Web sitesi. https://www. resmigazete.gov.tr/eskiler/2017/01/20170126M1-5.htm. Erişim Tarihi: 17.09.2021.

Türk Gıda Kodeksi Ekmek ve Ekmek Çeşitleri Tebliği, 2012. Web sitesi. https://www.resmigazete. gov.tr/eskiler/2012/01/20120104-6.htm. Erişim Tarihi: 18.08.2021.

Türk Gıda Kodeksi Et ve Et Ürünleri Tebliği, 2012. Web sitesi. https://www.resmigazete. gov.tr/eskiler/2012/12/20121205-12.htm. Erişim Tarihi: 25.09.2021.

Türk Gıda Kodeksi Takviye Edici Gıdalar Tebliği, 2013. Web sitesi. https://kms.kaysis.gov.tr/ eskiler/2013/01/20130104-6.htm. Erişim Tarihi: 15.09.2021

Türk Gıda Kodeksi Tuz Tebliği, 2013. https://www.mevzuat.gov.tr/mevzuat ?MevzuatNo=18730&MevzuatTur=9&MevzuatTertip=5. Web sitesi. Erişim Tarihi: 03.08.2021.

TÜRKOMP, 2020a. Türkiye'ye Özgü Besin Kompozisyonu Veri Tabanı, Web sitesi. http://www.turkomp.gov.tr/component_result-manganez-mn-22. Erişim Tarihi: 05.09.2021.

TÜRKOMP, 2020b. Türkiye'ye Özgü Besin Kompozisyonu Veri Tabanı, Web sitesi. http://www.turkomp.gov.tr/component_result-bakır-cu-24. Erişim Tarihi: 06.09.2021.

TÜRKOMP, 2020c. Türkiye'ye Özgü Besin Kompozisyonu Veri Tabanı, Web sitesi. http://www.turkomp.gov.tr/component_result-magnezyum-mg-25. Erişim Tarihi: 10.09.2021.

TÜRKOMP, 2020d. Türkiye'ye Özgü Besin Kompozisyonu Veri Tabanı, Web sitesi. http://www.turkomp.gov.tr/component_result-cinko-zn-27. Erişim Tarihi: 11.09.2021.

TÜRKOMP, 2020e. Türkiye'ye Özgü Besin Kompozisyonu Veri Tabanı, Web sitesi. http://www.turkomp.gov.tr/component_result-kalsiyum-ca-21. Erişim Tarihi: 12.09.2021.

Yalçın, E. ve Ertem, M.E. 1997. Deniz tuzlalarının Türkiye tuz potansiyelindeki yeri. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, s. 208-215, İzmir.

# ÖZGEÇMİŞ


Adı ve Soyadı : Selin ŞAFAK

Doğum Yeri : Bursa

Doğum Tarihi : 13.01.1996

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : selinnozluu@gmail.com


Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Ertuğrul Gazi Anadolu Lisesi

Lisans : Atatürk Üniversitesi

Yüksek Lisans : Çankırı Karatekin Üniversitesi

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Ülker Golf Dondurma, Ar-Ge Stajeri 2018

Atatürk Üniversitesi Merkezi Yemekhane, Gıda Mühendisi 2017-2019

Venüs Bisküvi, Ar-Ge ve Kalite Mühendisi 2020-2021

Köfteci Yusuf Et Entegre Tesisi, İmalat ve Üretim Şefi 2021-2022

Sakarya Geyve Belediyesi, Gıda Mühendisi 2022-2023

Yayınları (SCI ve diğer)


1- Et ve Sağlıklı Beslenme, Gıda ve Yem Bilimi Teknolojisi Dergisi, 2021, Cilt 0, Sayı 25, 15-29.

2- Özlü, S. ve Ercoşkun, H. 2022. Düşük Sodyumlu Tuzlar ve İnsan Sağlığı. Tuz ve Gıda, 1. Baskı, Nobel Bilimsel Yayıncılık, Ankara.