

ÇEŞİTLİ MADEN SULARINDA ANYON VE KATYON MİKTARLARININ BELİRLENMESİ

Yağmur Oruç^{1*}, Belgin İzgi²

¹Uludağ İçecek Türk A.Ş., Ar&Ge Merkezi, Yeniceköy mah, İnegöl, Bursa, Türkiye

²Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Nilüfer, Bursa, Türkiye

Geliş / Received: 29.05.2019; Kabul / Accepted: 08.11.2019; Online baskı / Published online: 24.02.2020

Oruç, Y., İzgi, B. (2019). Çeşitli maden sularında anyon ve katyon miktarlarının belirlenmesi. *GIDA* (2020) 45(2) 242-252 doi: 10.15237/gida.GD19092.

Oruç, Y., İzgi, B. (2019). Determination of anion and cation amounts in various mineral waters. *GIDA* (2010) 45(2) 242-252 doi: 10.15237/gida.GD19092.

ÖZ

Maden suyu insan sağlığı açısından yararlı mineralleri yüksek oranda bünyesinde bulunduran doğal bir gıda ürünüdür. Bu mineraller insan vücudunda sentezlenemez ve dışarıdan alınmalıdır. Çalışmanın amacı, maden sularının mevcut mineral içeriği üzerine katkı maddelerinden gelebilecek olumlu/olumsuz etkilerinin olup olmadığı yanı sıra bu sınıftaki içeceklerin gerçekten zengin minerali su ile hazırlanıp/hazırlanmadığının belirlenmesidir. Çalışma kapsamında; ticari olarak piyasada bulunan 4 farklı kategoride; sade, aroma, meyve konsantresi ve vitamin katkılı maden suyu çeşitlerinde iletkenlik detektörlü iyon kromatografisi (IC-CD) kullanılarak, anyon (Cl⁻, F⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻) ve katyon (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) içerikleri kıyaslanmıştır. SO₄ için; katkısız maden suyunda, aroma, vitamin ve meyve katkılı maden suyunda konsantrasyonları sırası ile 24.55 mg/L, 21.52 mg/L, 21.20 mg/L ve 55.08 mg/L olarak tespit edildi. K için ise; katkısız maden suyunda, aroma, vitamin ve meyve katkılı maden suyunda konsantrasyonları sırası ile 27.97 mg/L, 22.51 mg/L, 26.10 mg/L ve 185.60 mg/L olarak tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Anyon, doğal maden suyu (maden minerali sular), iyon kromatografisi, Katyon

DETERMINATION OF ANION AND CATION AMOUNTS IN VARIOUS MINERAL WATERS

ABSTRACT

Spring mineral water contains minerals in itself that is beneficial for human health. These minerals are not synthesized in the human body, and they should be taken from outside. The aim of the study is to determine whether the mineral waters have positive/negative effects on the mineral content of the additives and the determination of using / disuse mineral water when preparing products. In this study, four different categories were compared in the local market: standard mineral water, flavored mineral water, fruity mineral water, and mineral water with vitamin. Anion (Cl⁻, F⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻) and cation (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) compounds were determined by ion chromatography with conductivity detector (IC-CD). Result of SO₄ 24.55 mgL⁻¹, 21.52 mg L⁻¹, 21.20 mg L⁻¹, and 55.08 mg L⁻¹ for standard, flavored, fruity mineral water, and mineral water with vitamin.

Keywords Anion, cation, ion chromatography, natural mineral water

* Yazışmalardan sorumlu yazar/Corresponding author:

✉ yoruc@uludagicecek.com.tr,

☎ (+90) 224 777 0100-3368

☎ (+90) 224 777 0116

Yağmur Oruç; ORCID no: 0000-0001-9043-4264

Belgin İzgi; ORCID no: 0000-0002-1074-3612

GİRİŞ

Mineralli su; çözülmüş mineral tuzları, elementler ve gaz içermektedir. Genel olarak, jeolojik ve fiziksel olarak koruma altında tutulan yeraltı sularından kuyu açılarak veya kaynaktan doldurularak elde edilmektedir (T.C. Sağlık Bakanlığı Doğal Mineralli Sular Rehber Kitabı, 2008). Kar ve yağmur gibi yüzey suları çeşitli yollar ile zamanla yer altına sızılmaktadırlar. 10-100 yıl arası depolanan bu sular buldukları ortamdaki kayaların özelliklerine göre çeşitli mineralleri bünyesine alırlar. Bünyelerine aldıkları mineraller 1000mg/L'ye ulaştığında sular geleneksel adı olan maden suyu özelliği kazanmış olur (Gezer, 2016; Gültekin ve Dilek, 2005). Maden suyu içerisinde bulundurduğu zengin mineraller sebebi ile içme sularına oranla sertliği daha yüksek olduğu için halk arasında 'acı su' diye de tabir edilir (Kopar, 2002). Bu özelliğinin yanında gıda endüstrisi alanında maden suyunun içimini kolaylaştırmak ve mikrobiyolojik oluşumları engellemek açısından karbondioksit ilavesi yapılmaktadır.

01.12.2004 tarihli ve 25657 sayılı resmi gazetede yayınlanan, Doğal mineralli sular hakkındaki yönetmelikte; mineralli suların tanımı; *'Yerkabuğunun çeşitli derinliklerinde uygun jeolojik şartlarda doğal olarak oluşan, bir veya daha fazla kaynaktan yeryüzüne kendiliğinden çıkan veya teknik usullerle çıkartılan, mineral içeriği, kalıntı elementleri ve diğer bileşenleri ile tanımlanan, her türlü kirlenme riskine karşı korunmuş, mikrobiyolojik yönden uygun yönetmelikte belirtilen kimyasal parametrelere uygun su'* olarak tanımlanmaktadır (Anonymous, 2013).

Bu bilgilerin yanında doğal mineralli sularla ilgili olarak aynı yönetmelikte, Madde 25 içinde yer verilen ve *"Piyasada veya tanıtımlarda doğal mineralli suyun ihtiva ettiği maddelerin veya doğal mineralli suyun önemli bir niteliğinin vurgulanması açısından aşağıda belirtilen hususlara uyulur"* ifadesine göre de doğal mineralli suların farklı şekillerde sınıflandırılması da yapılmaktadır. Aşağıda kısaca bu sınıflandırılma özetlenmiştir.

Katı tortu olarak hesaplanan mineral miktarına göre;
1500 mg/L'nin üzerinde ise "zengin mineralli"
500 mg/L'nin üzerinde ise "düşük mineralli",

50 mg/L'nin altında ise "çok düşük mineralli" adını alır.

Ayrıca isimlendirme için bileşen içeriğine göre de aşağıdaki şekilde;
bikarbonat değeri 600 mg/L'nin üzerinde ise "Bikarbonatlı",
sülfat değeri 200 mg/L'nin üzerinde ise "Sülfatlı",
klorür değeri 200 mg/L'nin Klorürlü,
kalsiyum değeri 150 mg/L'nin üzerinde ise "Kalsiyumlu",
magnezyum değeri 50 mg/L'nin üzerinde ise "Magnezyumlu",
çift değerli Demir değeri 1mg/L'nin üzerinde ise "Demirli",
florür değeri 1 mg/L'nin üzerinde ise "Florürlü",
sodyum değeri 200 mg/L'nin "Sodyumlu",
ibarelerini alır. (Anonymous, 2013)

Sıcak ve soğuk mineralli su kaynakları açısından Türkiye, dünyada ilk 7 ülke arasında yer almaktadır. Bunun en önemli sebebi, coğrafi konumunda volkanik ve tektonik arazilerin oldukça fazla olmasıdır. Ülkemizde toplam 1300 adet farklı debilerde mineralli su kaynağı bulunmaktadır. Bu kaynaklara kaplıca, ılıca gibi termal su kaynakları da dâhildir (Toroglu ve Ceylan, 2013; Korkmaz, Karataş; 2011).

Vücudun dengeli bir şekilde büyüyüp gelişmesi için makro minerallere ve eser elementlere ihtiyacı vardır. Bu mineraller de maden suyu içerisinde bolca bulunmaktadır. Vücudun günlük gereksinimi 250 mg'ın üzerinde olan minerallere makro mineraller, günlük gereksinimi 20 mg'ın altında olan minerallere ise eser element denir. Makro minerallere sodyum, potasyum, kalsiyum gibi mineraller örnek verilirken, eser elementlere ise demir, çinko, selenyum örnek verilebilir.

Minerallerin yetersiz alınımı ya da hiç alınmaması insan sağlığında olumsuz etkilere sebep olabilir. Bu olumsuz etkilere, öğrenme yeteneğinde azalma, zihinsel problemler, enfeksiyon riskinde artış, düşük çalışma kapasitesi, görme bozukluğu ve prematüre ölümler örnek verilebilir. Bu tür rahatsızlıklar büyüme, gelişme ve yaşam kalitesi açısından yarattığı olumsuz etkiler sebebi ile ulusların, sosyal ve ekonomik potansiyelinde

önemli kayıplar yaratmaktadır (Mete ve Altuner, 2017; Samur, 2008). Magnezyum alınımları kronik arter hastalıklarına, havaleye ve insülin direncine karşı koruyucu bir etkiye sahiptir. Yaklaşık 350 enzimde kofaktör olarak, protein ve nükleik asitlerin sentezinde görev alır. Ayrıca ATP sentezine yardımcı olarak enerji üretimini sağlar. Çinko, selenyum, magnezyum ise metabolik yollarda katalizör olarak görev alarak hormonal fonksiyonlarda etkin rol oynar. Sodyum, klor, potasyum gibi iyonlar ise vücuttaki su-elektrolit dengesini sağlar. Yine Kalsiyum, fosfor, magnezyum, flor gibi mineraller kemik ve zar yapılarında bulunur. Ayrıca vücutta alınan kalsiyumun menopoz sonrası osteoporoz göstergelerinde azaltıcı etkiye sahip olduğu ve kardiyovasküler hastalık potansiyelini azaltmaya yardımcı olduğu yapılan çalışmalar ile kanıtlanmıştır (Gatarska vd., 2016; Balcıoğlu, 2013; Manaver vd., 2017; Danone Nutritopics Magazine, 2007). Futbolcular ile yapılan bir çalışmada ise, maden suyunun vücuttaki elektrolit dengesini iyi düzenlediği ortaya çıkmıştır (Kara vd., 2012).

Ülkemizde bu kadar fazla mineralli su kaynağı bulunmasına ve maden suyunun içerisinde bulunan zengin mineral düzeyinin sağlığa olumlu etkisine rağmen, maden suyu tüketimi oldukça azdır. Ülkemizde kişi başına düşen maden suyu tüketim değeri 2002'de 2.5 L iken 2010 yılında 6.5 L'ye ulaşmıştır. Ancak Avrupa'daki tüketimin yıllık 120 L olduğu düşünülürse ülkemizdeki tüketim miktarı Avrupa ülkelerine göre oldukça azdır (Kızıloğlu, 2013; TURKSTAT, 2011; FAO, 2011). Günümüzde üreten ve geliştiren toplumlarda sanayinin payı oldukça büyüktür. Ülkemizde sanayide gıda endüstrisi, önemli bir yerdedir. Gıda endüstrisinde inovasyon yapılırken toplum sağlığı doğrudan düşünülmemektedir. Mineralli maden sularının tüketiminin artırılması adına yapılan en önemli inovasyonlardan biri, aromalı ve meyveli maden sularının piyasaya sürülmesidir. Maden suyuna getirilen bu iki yeni çeşit ile maden suyu tüketiminin artırılmasına katkı sağlanmıştır. Bu tür ürünler, toplumun her yaşta ve cinsiyetten kesimine yönelik olması ve özellikle aromalı maden sularının diğer içeceklerle göre pazar fiyatının düşük olması gibi

etmenlerden dolayı çok fazla ilgi görmesine neden olmuştur.

Maden sularının gerçekte bulundurulması gereken mineral miktarının tespit edilmesinde çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler başlıca spektrofotometrik, kromatografik ve titrimetrik yöntemlerdir. Titrimetrik yöntemde, çeşitli dönüm noktalarına göre (renk değiştirme, çökelti oluşturma gibi) analiz yapılırken, spektrofotometrik ve kromatografik yöntemlerde ise ileri teknikteki cihazlar ile kalitatif ve kantitatif ölçümler yapılabilmektedir. Maden sularının analizlerinde spektrofotometrik olarak en çok indüktif eşleşmiş plazma- optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS), alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (Alevli-AAS), elektro termal atomik absorpsiyon spektrometresi (ET-AAS) gibi yöntemler kullanılırken, kromatografik olarak İyon Değişim Kromatografisi yöntemi (IC) sıklıkla kullanılmaktadır.

IC'nin çalışma prensibine kısaca bakıldığında, iyon değiştirici kolonda ayrımı sağlanan anyonlar ya da katyonlar suppressor adı verilen baskılama aracına gönderilirler. Burada hareketli fazdan gelen iyonlar baskılanırken, analitlerin iletkenliği artırılır. İletkenliği artırılmış analitlerin çeşitli dedektörler sayesinde analizi yapılır. Dedektöre ulaşan derişimi bilinen standart içerisindeki analit miktarının alanına ya da yüksekliğine göre çizilen kalibrasyon eğrisi yardımı ile, bilinmeyen örnekteki analit miktarının dedektörde verdiği alanı ya da yüksekliği kullanılarak derişimi tespit edilir (Cataldi, vd. 2002; Ramzan vd. 2012).

Bu çalışmada Türkiye piyasasında bulunan zengin mineralli içeceklerde anyon katyon analizleri yapılmıştır. Sade, aroma katkılı, meyve (konsantre) katkılı ve vitamin katkılı olmak üzere 4 farklı kategoride yer alan maden sularının, birbirleriyle ve kendi içlerinde kıyaslaması yapılmıştır. Örnekler ultra saf su ile seyreltilerek analize hazır hale getirilmiştir. Tüm analizler IC-CD ile gerçekleştirilmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Deneysel çalışmada kullanılan tüm kimyasallar kromatografik saflıktadır. Hareketli faz olarak oksalik asit, sodyum karbonat ve sodyum bikarbonat kullanılmıştır (Merk, Darmstadt, Germany). Standartlar tekli halde alınmış olup, analiz sırasında standart karışımı haline getirilmiştir. Kullanılan standartlar; klorür, florür, nitrit, nitrat, fosfat, sülfat, sodyum, amonyum, potasyum, kalsiyum, magnezyumdur (AccuStandard, New haven, ABD). Ultra saf su Millipore Direct-Q UV deiyonizasyon su sistemi kullanılarak hazırlanmıştır (Burlington, ABD).

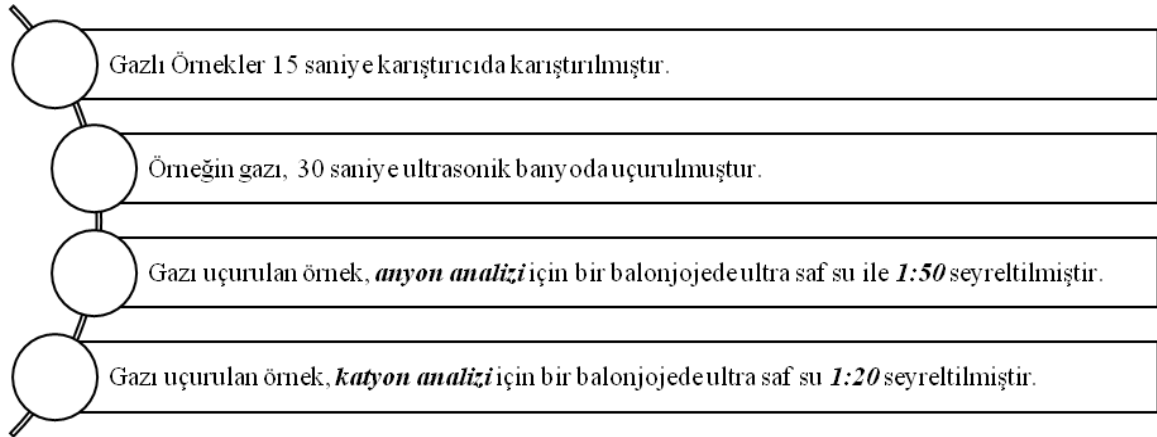
Standart Hazırlama

Anyon standart çözeltileri (Cl^- , F^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}), ultra saf su ile 3 noktalı olacak şekilde uygun derişimlere seyreltilerek hazırlanmıştır. Katyon standart çözeltileri (Na^+ ,

NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), de aynı uygulama ile hazırlanmıştır.

Örnek Hazırlama

Bu çalışmada, toplamda 17 çeşit mineralli su ile hazırlanmış içeceğin analizi gerçekleştirilmiştir. Standart maden suyu sınıfında 2 çeşit farklı CO_2 oranına sahip numuneler kullanılmıştır. Aromalı maden suları sınıfında elma, limon, şeftali, çilek, karpuz & çilek olmak üzere 5 çeşit farklı aromaya sahip numune kullanılmıştır. Meyve katkılı maden sularında narlı, mandalinalı, kavunlu, yeşil limonlu, çarkıfelek meyveli, armutlu ve karışık orman meyveli olmak üzere 7 farklı çeşit numune kullanılmıştır. Vitamin katkılı tüm maden sularında vitamin B3, B5, B6, B9 ve B12 ve C vitamini katkılı ancak limon, portakal ve kivi olmak üzere farklı aroma tipinde 3 numune tercih edilmiştir. Örnek hazırlama basamağı Şekil 1'de özetlenmiştir.



Şekil 1 Örnek hazırlama basamağı
Fig 1 Step of sample preparation

Örnekler 3 tekrarlı olacak şekilde hazırlanarak analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarında numune isimleri firmaların gizliliğinin korunması için kodlama yapılarak verilmiştir.

Cihaz şartları

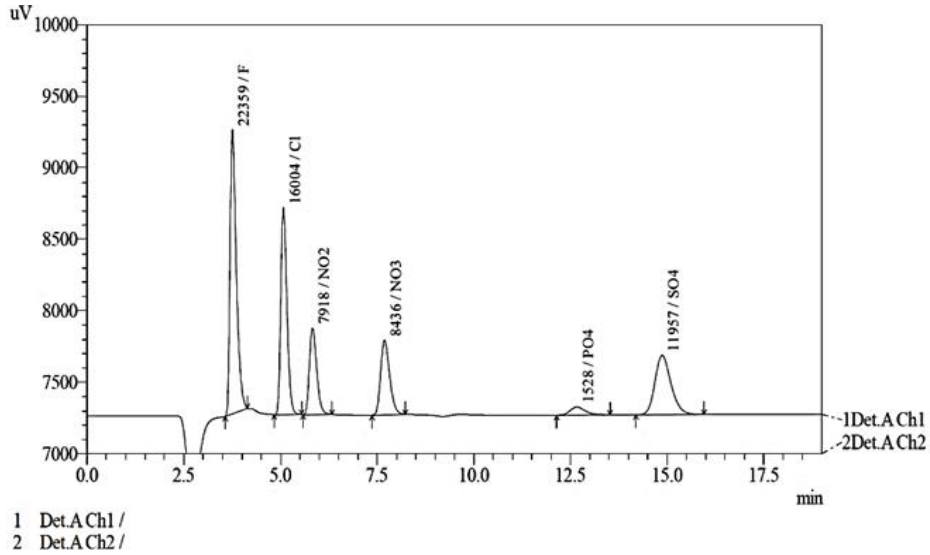
Analizler IC-CD ile gerçekleştirilmiştir (CBM-20A Veri modülü, 2 adet LC-20AD sp pompa ünitesi, CTO-20AC sp kolon fırını, CDD-10A sp iletkenlik detektörü). Katyon ayırımında Shim-pack IC-C4 kuaterner amonyum gruplu katyon değiştirici kolon (150 × 4.6 mm) ve Shim-pack IC

GC4 katyon değiştirici kolon için koruyucu kolon kullanılmıştır. Anyon analizinde ise Shim-pack IC-SA2 karboksil gruplu anyon değiştirici kolon (150 × 4.0 mm) ve Shim-pack IC-SA2(G) anyon değiştirici kolon için koruyucu kolon kullanılmıştır. Yine anyon analizi için Shimadzu P/N 228-40612-91 anyon suppressörü ve kartuşu kullanılmıştır (Shimadzu, Kyoto, Japonya).

Anyon analizi olarak, EPA 300.0 metodu üzerinde bazı değişiklikler yapılarak oluşturulan in-house bir metod kullanılmıştır. Analizler, suppressor

sistemi açık olarak yapılmıştır. Mobil faz olarak, 1.8 mM Sodyum karbonat (Na_2CO_3), 1.7 mM Sodyum bikarbonat (NaHCO_3) olacak şekilde ultra saf su ile hazırlanarak kullanılmıştır. Kolon olarak kuaterner amonyum grubu bağlı kolon ve buna uygun ayırıcı kolon kullanılmıştır. Mobil faz Şekil-2

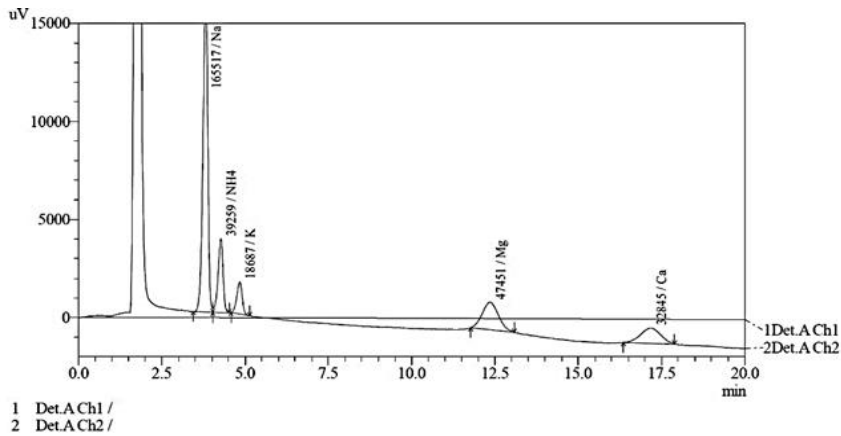
izobarik akışta, akış hızı 1 mL/dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Kolon sıcaklığı 30 °C, enjeksiyon hacmi 20 μL , analiz süresi 19 dakikadır. (Michalski, 2006; EPA, 1993) Anyon analizi için laboratuvarında uygulanan standartların kromatogramı Şekil 2'deki gibidir.



Şekil 2 Anyon için standartların kromatogramı
Fig 2 Chromatogram of anion standards

Katyon analizi olarak, ASTM D6919-03 metodu üzerinde bazı değişiklikler yapılarak oluşturulan in-house bir metot kullanılmıştır. Analizler, suppressor sistemi kapalı olarak yapılmıştır. Mobil faz için 2.5mM oksalik asit ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) ultra saf su ile hazırlanmıştır. Kolon olarak karboksil grubu bağlı kolon ve buna uygun koruyucu kolon

kullanılmıştır. Akış hızı izobarik şekilde 1 mL/dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Kolon sıcaklığı 40 °C, enjeksiyon hacmi 20 μL , analiz süresi 20 dakikadır. (Michalski, 2006; ASTM, 2017) Anyon analizi için laboratuvarında uygulanan standartların kromatogramı Şekil 3'teki gibidir.



Şekil 3 Katyon için standartların kromatogramı
Fig 3 Chromatogram of cation standards

SONUÇ VE TARTIŞMA

Anyon analizi için lineer çalışma aralığı, regresyon katsayısı ve geri kazanım çalışması sonucu Çizelge 1'deki gibidir.

Çizelge 1. Anyon analizi için Lineer aralık, regresyon katsayısı, eklenen miktar, elde edilen miktar ve yüzde geri kazanım değerleri/

Table 1 Linear range, correlation coefficients, Recovery (%) of anions.

Anyonlar	Lineer Aralık (mg/L)	Regresyon Katsayısı	Eklenen Miktar (mg/L)	Elde Edilen Miktar	%Geri Kazanım
F^-	0.25-0.5-1	0.9996	1.00	1.03	103
Cl^-	0.25-0.5-1	0.9996	1.00	1.09	109
NO_2^-	0.25-0.5-1	0.9987	1.00	0.98	98
NO_3^-	0.25-0.5-1	0.9978	1.00	1.01	101
PO_4^-	0.25-0.5-1	0.9999	1.00	0.96	96
SO_4^{2-}	0.25-0.5-1	0.9966	1.00	1.01	101

Anyon analizi için kalibrasyon eğrisi için lineer çalışma aralığı, regresyon katsayısı ve geri kazanım çalışması sonucu Çizelge 2'deki gibidir.

Çizelge 2. Katyon analizi için Lineer aralık, regresyon katsayısı, eklenen miktar, elde edilen miktar ve yüzde geri kazanım değerleri

Table 2 Linear range, correlation coefficients, Recovery (%) of cations

Katyonlar	Lineer Aralık (mg/L)	Regresyon Katsayısı	Eklenen Miktar (mg/L)	Elde Edilen Miktar	%Geri Kazanım
Na^+	1.25-2.5-5	0.9980	5.00	4.68	94
NH_4^+	0.25-0.5-1	0.9975	1.00	1.04	104
K^+	0.25-0.5-1	0.9974	1.00	1.00	100
Mg^{2+}	0.25-0.5-1	0.9996	1.00	0.99	99
Ca^{2+}	0.25-0.5-1	0.9999	1.00	1.05	105

Her iki grup için regresyon değerleri 0.99 ve üzerinde saptanmıştır. Yüzde geri kazanım çalışması için sodyum (sodyum için 5 mg/L) hariç tüm analizler 1 mg/L olacak şekilde maden suyu matrisine ilave (spike) edilerek yapılmıştır. Çalışma sonunda yüzde geri kazanımların %93-108 arasında olduğu görülmüştür. Standart maden suyu çeşitleri için analiz sonuçları Çizelge 3'teki gibidir.

Üretim tarihleri farklı iki katkısız maden sularının analiz sonuçları değerlendirildiğinde, her iki örnek

için, nitrit ve fosfat tespit edilmezken nitrat ve florürün Sağlık Bakanlığı tarafından belirlenen limitlerin altında olduğu tespit edilmiştir. Her iki örnekte de amonyum değerinin 0.5 mg/L, magnezyum miktarının 77 mg/L civarında, klorür miktarının ise 50 mg/L civarında olduğu görülmüştür. İki örneğin kalsiyum miktarı yukarıda da bahsedilen kalsiyumlu ibaresinin yazılabilmesi için uygun olduğu tespit edilmiştir. İki örneğin sodyum miktarlarının birbirinden farklı olduğu görülmüştür. Bunun sebebi olarak, sodyum değeri maden sularında mevsime göre,

yağış durumuna göre, ya da kaynakların bulunduğu yüzeyin jeolojik durumuna göre değişkenlik gösterdiği söylenilebilir. Aroma katkılı maden suyu çeşitlerinin analiz sonucu Çizelge 4'teki gibidir.

Çizelge 3. Sade maden suyu analiz sonuçları
Table 3 Anions and cations concentration in mineral water

ANALİT (mg/L)	75-A	%RSD	C-89	%RSD	
ANYON	F ⁻	0.96	4.11	1.03	2.24
	Cl ⁻	57.23	1.97	51.90	0.44
	NO ₂ ⁻	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
	NO ₃ ⁻	0.55	12.74	0.44	1.61
	PO ₄ ⁻	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
	SO ₄ ²⁻	35.09	1.33	24.55	0.83
KATYON	Na ⁺	189.52	0.92	165.06	1.42
	NH ₄ ⁺	0.56	21.03	0.57	0.55
	K ⁺	32.02	1.37	27.97	1.78
	Mg ²⁺	77.62	1.61	78.76	0.92
	Ca ²⁺	152.78	0.96	153.20	1.13

T.E. Tespit Edilemedi / Undetected

Aromalı maden sularında ise, nitrit, fosfat ve amonyum tespit edilmezken nitrat ve florürün Sağlık Bakanlığı tarafından belirlenen limitlerin altın olduğu gözlenmiştir. Magnezyum miktarının 60 mg/L civarında tespit edilirken. Yine tüm örneklerde sodyum miktarı değişkenlik göstermiştir. Genel sonuçlara bakıldığında anyon ve katyon değerlerinin yaklaşık %5-10 arasında düşüş gösterdiği görülmüştür. Bu değişimin sebebi olarak, üretim prosesinde bu tür ürünlerin hazırlanmasında şeker, asitlik düzenleyiciler gibi katkı maddelerinin kullanılmasının etkisi gösterilebilir. Bu katkı maddeleri toplam hacme etki ettiğinden dolayı böyle bir azalmaya sebep olmaktadır. Meyve katkılı maden suyu çeşitlerinin analiz sonucu Çizelge 5'teki gibidir.

Meyve katkılı ürünlerin hiçbirinde, nitrit ve fosfat tespit edilmemiştir. Diğer anyon ve katyon parametrelerinin analiz sonuçlarında, meyvenin türüne göre farklılıklar tespit edilmiştir. Bilindiği gibi meyvelerin de anyon ve katyon içerikleri bulunmaktadır. Bu içerikler meyveden meyveye değişkenlik göstermektedir. Bu sebepten dolayı, ürünlerin her çeşidinde anyon ve katyon miktarlarında değişkenlikler tespit edilmiştir. Vitamin katkılı maden suyu çeşitlerinin analiz sonuçları Çizelge 6'daki gibidir.

Çizelge 4. Aroma katkılı maden suyu analiz sonuçları
Table 4 Anions and cations concentration in flavored mineral water

ANALİT (mg/L)	S5	%RSD	K7	%RSD	T12	%RSD	P1	%RSD	Y9	%RSD	
ANYON	F ⁻	1.06	8.87	1.44	14.72	1.54	6.31	2.69	11.22	1.99	8.85
	Cl ⁻	44.76	2.72	40.29	1.95	43.78	7.63	42.84	2.61	39.67	3.94
	NO ₂ ⁻	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
	NO ₃ ⁻	1.93	7.06	0.43	11.32	1.26	22.68	1.05	3.15	0.69	6.98
	PO ₄ ⁻	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
	SO ₄ ²⁻	21.52	4.92	18.29	2.59	21.66	13.32	26.32	7.53	18.65	0.26
KATYON	Na ⁺	162.00	8.26	172.50	8.02	139.10	1.18	152.80	0.71	156.70	2.68
	NH ₄ ⁺	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
	K ⁺	22.51	4.01	21.79	3.70	21.81	2.68	24.00	0.64	22.35	9.16
	Mg ²⁺	61.56	1.12	65.50	1.22	66.23	1.90	65.17	1.15	67.74	1.16
	Ca ²⁺	126.80	1.65	129.10	0.80	124.00	2.52	129.10	3.36	134.00	1.77

T.E. Tespit Edilemedi / Undetected

Çizelge 5. Meyve Konsantresi katkılı maden suyu analiz sonuçları
 Table 5 Anions and cations concentration in fruity mineral water.

ANALİT (mg/L)	5H	%RSD	8R	%RSD	2K	%RSD	9T	%RSD	4B	%RSD	3D	%RSD	Z3	%RSD	
ANYON	F ⁻	T.E.	T.E.	2.19	8.06	1.51	12.19	1.48	9.65	1.50	16.76	T.E.	T.E.	3.01	2.49
	Cl ⁻	38.55	2.83	48.01	2.05	42.89	6.23	51.67	9.52	47.19	13.77	49.24	0.80	58.82	4.29
	NO ₂ ⁻	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
	NO ₃ ⁻	T.E.	T.E.	1.02	39.10	0.34	7.84	3.41	8.13	T.E.	T.E.	0.71	7.19	1.19	7.05
	PO ₄ ⁻	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
	SO ₄ ²⁻	72.11	5.28	41.81	1.67	77.95	5.76	55.08	13.91	77.43	9.80	62.30	4.51	34.43	5.75
KATYON	Na ⁺	167.80	1.53	157.90	5.87	147.40	3.03	157.60	3.51	166.10	0.12	151.60	1.10	155.30	8.24
	NH ₄ ⁺	2.72	2.78	6.01	1.06	2.69	2.07	1.92	1.02	T.E.	T.E.	6.38	1.24	T.E.	T.E.
	K ⁺	69.36	4.77	156.80	1.47	158.50	1.92	185.60	1.44	125.30	0.60	132.30	1.51	118.80	2.33
	Mg ²⁺	64.16	1.60	63.48	2.25	63.31	2.00	65.88	1.79	65.74	1.90	49.19	1.50	61.85	5.68
	Ca ²⁺	125.40	1.38	131.90	2.53	124.40	0.48	128.80	1.20	133.80	1.10	129.30	1.14	124.70	5.18

T.E. Tespit Edilemedi / *Undetected*

Çizelge 6. Vitamin katkılı maden suyu analiz sonuçları
 Table 6 Anions and cations concentration in mineral water with vitamin

ANALİT (mg/L)	PT8	%RSD	YD4	%RSD	KL5	%RSD	
ANYON	F ⁻	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	
	Cl ⁻	41.10	22.04	37.10	2.94	35.20	8.69
	NO ₂ ⁻	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
	NO ₃ ⁻	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
	PO ₄ ⁻	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
	SO ₄ ²⁻	21.20	15.07	25.10	11.38	20.90	7.32
KATYON	Na ⁺	155.00	2,77	161,00	3,43	159,00	0,91
	NH ₄ ⁺	T.E.	T.E.	1,7	1,29	T.E.	T.E.
	K ⁺	26.10	1,54	39,20	3,91	25,90	0,36
	Mg ²⁺	60.80	0,40	61,00	1,78	56,80	1,00
	Ca ²⁺	126.00	1,26	126,00	2,22	120,00	0,32

T.E. Tespit Edilemedi / *Undetected*

Vitamin katkılı ürünlerde ise genel olarak, florür, klorür, nitrit, nitrat, fosfat ve bir ürün hariç amonyum tespit edilememiştir. Yine yukarıda bahsedildiği gibi kullanılan hammaddelerden dolayı %5-10 arasında anyon ve katyon değerlerinde düşüş görülmüştür.

Çizelge 7'de tüm gruplardan birer örneğin analiz sonuçları verilmiştir. Genel bir değerlendirme yapıldığında meyve katkılı maden suyunun bazı parametreleri hariç diğer ürünlerde %5-10 arasında azalma söz konusudur. Meyve katkılı maden sularında kesin bir sonuç söylenmesi

zordur. Çünkü her meyvenin içeriği kendine özgüdür. Hatta bu içeriklere göre meyvelerde orijin çalışmaları yapılmaktadır. Bu yüzden her bir

meyve konsantresinin son ürüne yaptığı katkı farklıdır.

Çizelge 7. Her ürün grubu için karşılaştırılması sonuç çizelgesi
Table 7 Comparison of anion cation results in all groups of mineral water samples

ANALİT (mg/L)		C-89	%RSD	S5	%RSD	PT8	%RSD	9T	%RSD
ANYON	F ⁻	1.03	2.24	1.06	8.87	T.E.	T.E.	1.48	9.65
	Cl ⁻	51.90	0.44	44.76	2.72	41.10	22.04	51.67	9.52
	NO ₂ ⁻	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
	NO ₃ ⁻	0.44	1.61	1.93	7.06	T.E.	T.E.	3.41	8.13
	PO ₄ ⁻	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.
	SO ₄ ²⁻	24.55	0.83	21.52	4.92	21.20	15.07	55.08	13.91
KATYON	Na ⁺	165.10	1.42	162.00	8.26	155.00	2.77	157.60	3.51
	NH ₄ ⁺	0.57	0.55	T.E.	T.E.	T.E.	T.E.	1.92	1.02
	K ⁺	27.97	1.78	22.51	4.01	26.10	1.54	185.60	1.44
	Mg ²⁺	78.76	0.92	61.56	1.12	60.80	0.40	65.88	1.79
	Ca ²⁺	153.20	1.13	126.80	1.65	126.00	1.26	128.80	1.20

T.E. Tespit Edilemedi / *Undetected*

Günümüzde teknolojinin gelişmesi ile gıda sektöründe de çeşitlilik artmıştır. Tüketicilere gıda güvenliğine uygun ve tercih edilir ürünler sunmak gıda sektöründeki firmaların en önemli görevlerinden biridir. Tüketiciler herhangi bir gıdayı alırken, fonksiyonel olup olmadığına da dikkat etmektedir. Günümüzün getirdiği trendler ile ürün içerisindeki mineral, vitamin gibi yararlı bileşenlerin miktarının fazla olması ürünü pazarda tercih edilir kılmaktadır. Sonuçlardan yola çıkılarak, 'doğal mineralli su' ibaresi taşıyan bu ürünlerin gerçekten mineralli su ile hazırlandığı görülmektedir. Şöyle ki; aroma katkılı maden suyunda klor konsantrasyonu 44.76 mg/L, sodyum konsantrasyonu 162.00 mg/L, kalsiyum miktarı ise 126.80 mg/L tespit edilmiştir. Yine aynı şekilde vitamin katkılı maden suyunda klor konsantrasyonu 37.10 mg/L, sodyum konsantrasyonu 161.00 mg/L, kalsiyum miktarı 126.00 mg/L tespit edilmiştir. Son olarak meyve katkılı maden suyunda klor konsantrasyonu 48.01 mg/L, sodyum konsantrasyonu 157.90 mg/L,

kalsiyum miktarı 131.20 mg/L tespit edilmiştir. Öte yandan, katkılı maden sularının anyon katyon değerlerinde standart maden sularına göre hammadde ilavesinden kaynaklanan %5-10 arasında daha az minerale sahip olduğu görülmektedir. Bu azalmada bile ürün içerisindeki mineral miktarı diğer sınıftaki gazlı ve gazsız içecek ürünlerine kıyasla yüksektir. Bunun dışında meyve katkılı maden sularında meyveden gelen minerallerin son ürüne etki ettiği de açıkça görülmektedir. Meyve katkılı maden sularında her bir mineral için ortalama değer söylemek mümkün değildir. Çünkü her meyvenin vitamin ve mineral içeriği o meyveye has olduğu için son üründe de farklı mineral içeriğine sebep olmuştur. Biyoyararlılık açısından suyun vücutta emiliminin yüksek olduğu düşünülürse, maden suyu mineral bakımından epey zengin bir gıda ürünüdür. Maden suyu bulunduğu coğrafi şartlara göre mineral değeri değişen bir gıda ürünüdür. Maden suyu kaynağının kendine has mineral özellikleri ve meyvelerden gelecek olan mineraller ile zengin

içeriğe sahip, porsiyon kontrolü yapılabilen ürünler tüketiciye sunulabilir. Bu tür geliştirilen fonksiyonel ürünler ile ülkemizdeki maden suyu tüketimi daha da üst seviyelere çıkarılabilir. Birçok hastalığa sebep olan makro minerallerin alınımı, yine geliştirilen fonksiyonel ürünler ile arttırılabilir.

Ayrıca benzer ürün grubundakiler için çalışmanın sonuçlarının kalite kontrol performansları açısından verimli değerlendirme yapılmasına katkı sağlayacaktır. Özellikle ürünlerin son kullanma sürelerine göre içeriklerindeki değişimler incelenerek raf ömrü uzatılması ile alakalı yeni proje çalışmalarına da yol göstermesi mümkündür.

TEŞEKKÜR

Çalışma boyunca laboratuvarındaki tüm imkânların kullanılmasında ayrıca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen Ar&Ge Müdürü Tuğba ŞİMŞEK ve Ar&Ge Yöneticisi Mustafa Çağlar ERCAN başta olmak üzere ULUDAĞ İÇECEK AR&GE MERKEZİ ailesine sonsuz teşekkürlerimi iletirim.

KAYNAKLAR

Anonymous (2013). Doğal Mineralli Sular Hakkında Yönetmelik. T.C. Sağlık Bakanlığı 07 Mart 2013 tarihli ve 25657 sayılı Resmî Gazete, Ankara.

Anonymous (2007). Su, Mineral ve Esas Elementlerin Vektörü. *Danone Nutritopics Magazine*, <https://dergipark.org.tr/download/article-file/78395> (Accessed: 23.05.2019).

ASTM D6919-03 (2017). <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D6919-03.htm> (Accessed: 23.05.2019)

Balcıoğulları A. (2014). Evliya Çelebi'nin Seyahatnamasei'nde Anadolu şifalı suları ve günümüzün termal turizmi. *Türkiye Sosyal Araştırmalar Dergisi*, 173(173), 287-306.

Cataldi T. R. I., Angelotti M., D'Erchia L., Altieri G., Di Renzo G. C. (2002). Ion-exchange chromatographic analysis of soluble cations, anions and sugar in milk whey. *Eur Food Res*

Technol, 216, 75-82, DOI: 10.1007/s00217-002-0598-7.

EPA 300.0 (1993). https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-08/documents/method_300-0_rev_2-1_1993.pdf (Accessed: 23.05.2019).

FAO Water Statistical Databases (2011). <http://www.fao.org>. (Accessed: 24.05.2019).

Gatarska A., Tonska E., Ciborska J. (2016). Natural mineral bottled waters available on the polish market asa source of minerals fort he consumers. Part 1. Calcium and magnesium, *National Institute of Public Health*. 67(1), 1-8.

Gezer N. N. (2016). Sade ve aroma içeren doğal mineralli maden sularındaki ağır metal düzeylerinin toksikolojik açıdan değerlendirilmesi, Ankara Üniversitesi Disiplinlerarası Adli Bilimler Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Ankara, Türkiye, 119 s.

Gültekin F., Dilek R. (2005). Gümüşhane yöresi mineralli su kaynaklarının iz element ve radyoaktivite içerikleri. *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 29(1), 36-43, DOI: 10.17714/gufbed.2016.06.002.

Kara E., Akıl M., Andsoy I. I., Acat M., Güngör T. (2012). Müsabaka arası içilen maden suyu serum elektrolit düzeylerine etkisi. *Selçuk Üniversitesi Beden Eğitimi ve Spor Bilimleri Dergisi*, 14(1), 18-21.

Kızıloğlu R., Kızılaslan H., (2013). Maden suyu talebini etkileyen faktörlerin tobit modeli ile analizi: Beypazarı ilçesi örneği. *Gaziösmenpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 30(2), 80-85, DOI: 10.13002/jafag303.

Kopar İ., (2002). Erdemli (Kayseri) maden suyu kaynağının rekreasyon alanı olarak planlanması. *Doğu Coğrafya Dergisi*, 7(7), 89-107.

Korkmaz H., Karataş A. (2011). Hatay ili mineralli su kaynakları. *Fiziki Coğrafya Araştırmaları; Sistematik ve Bölgesel, Türk Coğrafya Kurumu Yayınları*, 5, 393-340.

Maraver F., Vitoria I., Ferrira-Pego C., Armijo F., Salas-Salvad J. (2015). Magnesium in tap and bottled mineral water in Spain and its contribution to nutritional recommendations.

Nutricion Hospitalaria, 31(5), 2297-2312, DOI: 10.3305/nh.2015.31.5.8589.

Mete M., Altın D. D. (2017) Eriştenin farklı un katkıları ile zenginleştirilmesi. *Akademik Gıda*, 16(2), 252-256, DOI: 10.24323/akademik-gida.449870.

Michalski R. (2006). Ion chromatography as a reference method for determination of inorganic ions in water and wastewater. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 36, 107-127, DOI:10.1080/10408340600713678.

Ramza N., Feroze N., Kazmi M., Ashraf M. A., Hasan S. (2012). Performance analysis of cation and anion exchangers in water treatment plant: an industrial case study. *Pol J Chem Technol*, 14(2), 35-41, DOI: 10.2478v/10026-012-0068-3.

Samur G. (2008). Vitaminler, Mineraller ve Sağlığımız. <https://sbu.saglik.gov.tr/Ekutuphane/kitaplar/B%202.pdf> (Accessed: 23.05.2019)

T.C. Sağlık Bakanlığı Doğal Mineralli Sular Rehber Kitabı (2008). https://hsgm.saglik.gov.tr/depo/birimler/cevre-sagligi/1-su-guvenligi/Kitaplar/Dogal_Mineralli_Sular_Rehber_Kitabi.pdf (Accessed: 23.05.2019)

Toroğlu E., Ceylan S. (2013). Niğde yöresi kaplıca, içmece ve doğal mineralli suları, sorunlar ve öneriler. *Doğu Coğrafya Dergisi*, 18(30), 47-69.

TURKSTAT (2011). Survey results for household consumption expenses. <http://www.turkstat.gov.tr> (Accessed: 24.05.2019).