

ET ve ET ÜRÜNLERİNDE PROTEİN OKSİDASYONU

Aslı ZUNGUR BASTIOĞLU¹, Meltem SERDAROĞLU², Berker NACAĞ²

¹ Adnan Menderes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Aydın, Türkiye

² Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Bornova/İzmir, Türkiye

Received: 27.05.2016

Accepted: 19.08.2016

Published online: 25.08.2016

Corresponding author:

Meltem SERDAROĞLU, Ege Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 35100 Bornova/İzmir, Türkiye

E-mail: Meltem.serdaroglu@ege.edu.tr

Öz:

Et ve et ürünleri bünyesinde barındırdıkları yüksek besleyici bileşenler nedeniyle sağlıklı ve dengeli beslenmede önemli yer tutmaktadır, ancak işleme ve depolama sırasında kalite ve kabul edilebilirliğini sınırlayan önemli değişikliklerden biride lipit ve protein oksidasyonudur. Et ve et ürünlerinde oksidasyon, geri dönüşümü olmayan kimyasal değişimlere neden olarak kaliteyi olumsuz yönde etkilemektedir. Protein oksidasyonu reaktif oksijen türleri ile gelişen doğrudan reaksiyonlar veya oksidatif stres sonucu oluşan ikincil ürünler ile dolaylı reaksiyonlar nedeniyle proteinlerin yapısındaki değişimler olarak tanımlanabilir. Et ve et ürünlerinde gelişen protein oksidasyonu proteinlerin yapısal özelliklerinde değişimlere neden olarak proteinlerin biyoyararlılığında dolayısıyla besleyici değerinde azalmaya ve ürünlerde arzu edilmeyen kalite problemlerine neden olduğu gibi, potansiyel toksik bileşiklerin oluşumuyla gıda güvenliği açısından da risk oluşturmaktadır. Bu derlemede et ve et ürünlerinde meydana gelen protein oksidasyonu hakkında kısaca bilgi verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Oksidasyon, Protein oksidasyonu, Et ürünleri, Sosis, Et kalitesi

Abstract:

Protein Oxidation in Meat and Meat Products

Meat and meat products are essential components of the diet which supply valuable amounts of the nutrients needed for a healthy, balanced diet. Oxidation of lipid and proteins during storage and processing is recognized as a major cause of limitation of quality and acceptability of the products. Protein oxidation is defined as the modification of a protein structure induced by the direct reactions with reactive oxygen species (ROS) or indirect reactions with secondary products of oxidative stress. Protein oxidation in meat and meat products can change protein structure and these changes can be involved bioavailability, nutritive value and meat quality, besides produce a risk in food security by potential toxic compounds. In this review basic principles of protein oxidation and the implications of protein oxidation in meat and meat products were discussed.

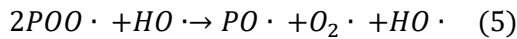
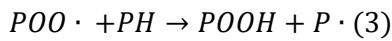
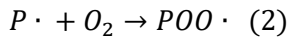
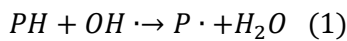
Keywords: Oxidation, Protein oxidation, Meat products, Sausage, Meat quality

Giriş

Protein oksidasyonu genel anlamıyla, OH[·], H₂O₂ gibi reaktif oksijen türleri (ROT) ile doğrudan veya oksidatif stresin ikincil ürünleri ile reaksiyonlar sonucu dolaylı olarak indüklenen, proteinlerin kovalent modifikasyonu olarak tanımlanmaktadır (Shacter, 2000; Gülbahar, 2007). Reaktif oksijen türlerinin oluşumuna neden olan tüm reaksiyonlar ve ajanlar protein oksidasyonuna yol açabilir (Berlett ve Stadtman, 1997).

Kas proteinleri serbest radikal oluşturan sistemlere yakın olması nedeniyle oksidasyona karşı duyarlılık göstermektedir. Proteinlerde meydana gelen oksidatif değişimler lipit oksidasyonunda olduğu gibi zincir reaksiyonları şeklinde belirli bir sırada olmaktadır. Öncelikle reaktif oksijen türleri ile protein ana yapısının reaksiyonu sonucunda yapıda bulunan amino asidin α karbonundan bir H atomunun OH[·]'e bağlanarak ayrılması ve H₂O molekülü oluşturmaya başlar (Stadtman ve Levine, 2003). H atomunun OH[·]'ne bağlanarak ayrılması karbon merkezli radikal oluşumuna neden olur ve oluşan bu radikal, oksijen varlığında hızlıca peroksit radikale dönüşür. Oluşan bu peroksit radikalleri hızlı bir şekilde başka bir molekülden hidrojen atomu alarak protein hidroperoksitlerini ve yeni bir protein radikalini oluştururlar. Oluşan protein hidroperoksit radikallerinin parçalanması ile bazı amino asit kalıntıları karbonil türevine dönüşürler (Şekil 1).

Protein oksidasyonu sırasında meydana gelen reaksiyonlar karbon merkezli radikale oksijenin eklenmesine bağlıdır, ancak oksijen varlığında ilerleyen bu ileri reaksiyonlar HO₂[·] dışında Fe⁺² aracılığında da indüklenebilmektedir.



Şekil 1. Protein oksidasyon reaksiyonları (Neuzil vd. 1993)

Figure 1. Protein oxidation reactions (Neuzil et al., 1993)

Proteinlerin oksidasyonu sonucunda meydana gelen değişimler yeni reaktif türlerin oluşumu, fazla miktarda radikal oluşumu ve zincir reaksiyonu şeklinde ilerleme, protein ya da amino asitlerde çökme, proteinin doğal katlanmasının bozulması

veya konformasyon değişimi, yapısal bozulmaya bağlı işlevsel kayıp, enzim gibi işlevsel proteinlerin sayısının değişmesi, gen düzenlenmesinin ve ifadesinin değişimi, hücre sinyal yollarında modifikasyon, çapraz bağlanmalar, yanlış katlanmalar, hidrofobik yapıda değişiklikler, proteinlerin katalitik aktivitelerinde kayıp ve proteolitik parçalanmaya karşı duyarlılıkta artış olarak sıralanabilir (Zirlin ve Karel, 1969; Neuzil vd., 1993; Stadtman, 1990; Martinaud vd., 1997; Hawkins ve Davies, 2001; Quali 1992). Proteinlerin ROT veya oksidatif stresin ikincil ürünleri ile reaksiyonu, karbonil gruplarına sahip protein türevlerinin oluşumuna neden olabilir (Levine vd., 1990; Meucci vd., 1991, Liu vd., 2000). Bunlara ek olarak proteinlerde yer alan sülfidril gruplarının oksidasyonu ile proteinin kendi içinde ve diğer proteinlerle aralarında çapraz disülfid bağları oluşarak proteinlerin bu şekilde ısıl kararlılığında ve çözünürlüklerinde azalmalar olmaktadır. Ayrıca proteinde glutation, sistein veya diğer düşük molekül ağırlıklı merkaptanlarla karışık disülfid bağları oluşturulur (Stadtman, 1990).

Et ve Et Ürünlerinde Protein Oksidasyonu

Kas dokunun önemli bileşeni olan proteinler sağlıklı ve dengeli diyetin önemli bileşenleri olmanın yanı sıra, et ve et ürünlerinde duyuşal ve teknolojik kalite üzerinde önemli etkilere sahiptir (Friedman, 1996). Etin depolanması ve işlenmesi sırasında lipitlerde ve proteinlerde önemli değişiklikler söz konusudur. Oksidasyon, gıdaların işlenmesi ve depolanması sırasında gelişen ve kaliteyi olumsuz etkileyen önemli değişikliklerden biridir. Kaslı gıdalarda kalite kaybına neden olan oksidatif zararın daha çok lipit kaynaklı olduğu düşünülerek bu konuda yoğun çalışmalar yapılmıştır. Ancak proteinlerin de lipitler gibi oksidasyon reaksiyonlarında substrat olduğunun anlaşılmasıyla birlikte biyolojik sistemlerde gelişen protein oksidasyonu yaklaşık 50 yıldır çeşitli çalışmalara konu olmuş ve proteinlerde gelişen oksidatif tahribat ile yaşlanmadan kaynaklanan hastalıklar arasındaki ilişki ortaya konulmuştur (Zhang vd., 2013). Gıda proteinlerinde reaktif oksijen kaynaklarıyla gelişen protein oksidasyonu konusundaki çalışmalar ise ilk kez 1990'lı yıllarda başlatılmıştır. Yapılan çalışmalarda proteinlerde oksidasyon reaksiyonları sonucunda oluşan değişiklikler; denatürasyon, proteinlerin doğal dördüncül yapılarındaki kayıp, endojen ve eksojen enzimlerle gerçekleşen hidrolitik parçalanma reaksiyonlarının (proteoliz) sınırlandırılması olarak sıralanabilir.

Etin işlenmesi sırasında soğutma, dondurma, kúrleme ve ısıl işlem gibi uygulamalar proteinlerin fiziko-kimyasal özelliklerini, dolayısıyla amino asitlerin biyoyararlılığını etkileyebilir. Et ve et ürünlerinde depolama ve işleme sırasında protein oksidasyonuna açık koşullar olduğu; okside lipitler, metal iyonları ve diğer pro-oksidan ajanların varlığıyla gelişen oksidasyon ile birlikte et kalitesinde de olumsuz değişiklikler olduğu ortaya konulmuştur (Xiong ve Decker, 1995; Estévez vd., 2008).

Miyofibriler proteinlerin oksidasyonu sonucunda elzem amino asit miktarındaki ve proteinlerin sindirebilirliğindeki azalmaya bağlı olarak ürünün besin değerinde kayıplar meydana gelmektedir (Xiong, 2000). Bunlara ek olarak et ve et ürünlerinde protein oksidasyonuna bağlı olarak üründe renk ve tekstür gibi kalite parametrelerinde de istenmeyen değişikliklerin olduğu bulgulanmıştır (Estévez vd., 2005b)

Et ve et ürünlerinde lipit oksidasyonu ve protein oksidasyonunun mekanizması ve reaksiyon yolları farklı olmakla birlikte iki mekanizma birbiriyle ilişkilidir, iki mekanizmada benzer pro-oksidan ve antioksidanlardan etkilenir (Estevez vd., 2008b). Çalışmalar protein oksidasyonunun lipit oksidasyonuna benzer olarak serbest radikal zincir reaksiyonları ile geliştiğini göstermektedir. Protein oksidasyonu oldukça karmaşık bir fenomendir, oksidasyonun yolları ve oksidasyon ürünleri protein oksidasyonunun gerçekleşme şekline göre farklılık gösterir. Protein oksidasyonundaki karmaşıklik ve protein oksidasyon ürünlerinin çeşitliliği, spesifik mekanizmanın belirlenmesini zorlaştırmaktadır.

Proteinlerin üç boyutlu yapıları ve aminoasit kompozisyonları oksidasyona olan eğilimlerini etkilemektedir (Stadtman ve Levine, 2003). Protein oksidasyonu; et türü, yağ miktarı, yağ asidi kompozisyonu, pH, sıcaklık, işleme koşulları, su aktivitesi ve ortamda bulunan katalizör ve inhibitör maddeler gibi çevresel faktörlerden etkilenmektedir (Estevez, 2011). Isıl işlem ve et ve et ürünlerinde yağ miktarı protein oksidasyonunu teşvik etmektedir, protein oksidasyonu ya doğrudan reaktif oksijen türleri ile başlar ya da dolaylı olarak oksidatif stresin ikincil ürünleri tarafından başlatılır (Estévez, 2011; Traore vd., 2012). Ayrıca uygulanan ısıl işlem, et proteinlerinde biyolojik değerde kayıplara neden olan yapısal değişikliklere ve protein kümelenmesine yol açmakta, sindirim enzimlerinin proteoliz bölgelerini tanıma kabiliyetini azaltarak sindirilebilirliği azaltmaktadır. Taze et

ve et ürünlerinde protein oksidasyonu üzerine literatürde yapılmış olan çalışmalar sırasıyla Tablo 1 ve 2'de derlenmiştir. Yapılan çalışmalardan anlaşılacağı gibi et ve et ürünlerinde meydana gelen protein oksidasyonunun derecesi ürüne uygulanan işlemlere ek olarak ürünün içerdii et türü, yağ kaynağı ve eklenen katkılardan da doğrudan etkilenmektedir.

Yapılan çalışmalar incelendiğinde ürünlerin işlenmesi, depolanma koşulları ve depolama sırasında kullanılan ambalaj materyalinin kas yapıda meydana gelen protein oksidasyonu üzerinde doğrudan veya dolaylı olarak etkisi bulunduğu sonucuna varılmıştır. Et ve et ürünlerinin muhafazası için sıkça kullanılan bir yöntem olan dondurma işlemi ve donmuş ürünlerin depolama sıcaklıkları da oksidasyonu etkileyen faktörlerden biridir. Et ve et ürünlerinin dondurulması sırasında oluşan buz kristalleri hücrelerin parçalanmasına neden olmaktadır, ayrıca bünyede var olan suyun bir kısmının donmasıyla donmamış kısımdaki pro-oksidan madde konsantrasyonunun artmasıyla birlikte oksidasyon reaksiyonlarında artış meydana gelmektedir (Utrera vd., 2014; Zartitzky, 2012). Soyer vd. (2010) ve Huang vd. (2013) yaptıkları çalışmalarda -7°C ve -18°C'de depolanan etlerde depolama sıcaklıklarının artmasına bağlı olarak protein oksidasyonu değerlerinde artma tespit etmişlerdir. Bunun yanı sıra, taze jambon ve dondurulup çözündürülmüş jambonların protein oksidasyonu değerlerinin incelendiği bir çalışmada, dondurulmuş jambonların taze jambonlara kıyasla daha yüksek protein oksidasyonu değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir (Utrera vd., 2012). Bu durum göz önünde bulundurulduğunda, et ve et ürünlerinin raf ömrünün uzatılması amacıyla yapılan dondurarak veya soğukta saklama işlemi oksidasyon açısından incelendiğinde kontrollü koşullar altında yapılması gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Depolama sıcaklığı ve üründe gelişen oksidasyon arasında ilişki olduğu yapılan çalışmalar sonucunda ortaya konmuştur. Depolama işleminde olduğu gibi, ısıl işlemin boyutları da üründe proteinlerin oksidasyon oranını etkilemektedir (Sun vd., 2011). Yapılan çalışmalar sonucunda pişirme süresi uzadıkça protein oksidasyonunun yoğunluğunun arttığı saptanmıştır (Sante-Lhoutellier vd., 2008; Roldan vd., 2014). Cava vd., (2009), Fuentes vd., (2010) ve Fuentes vd.,(2013) yaptıkları çalışmalarda yüksek basınç uygulamasının protein oksidasyonu üzerine etkisini incelemişler ve yüksek basınç uygulaması sonucunda protein oksidasyonunda artış meydana geldiği görülmüştür. Do-

muz etlerinin kıyma haline getirilmesi ile daha geniş yüzey alanı elde edilmiş dolayısıyla örneklerin protein oksidasyonu değerlerinde artış gözlenmiştir (Estevez vd., 2011). Aynı çalışmada boyut küçültmenin yanı sıra paketleme materyalinin de protein oksidasyonu üzerine etkisi incelenmiş olup; oksijen geçirgenliği olan ambalaj materyali ile paketlenmesi sonucunda protein oksidasyonunun daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Estevez vd., 2011). İşleme ve depolama koşullarının yanı sıra et türü ve ürün formülasyonu da protein oksidasyonunun boyutlarında etkili olabilmektedir. Utrera ve Estevez, (2013) tarafından yapılan kanatlı, dana ve domuz etinden yapılmış köftelerin -18°C'de 20 haftalık depolanması sırasında lipit ve protein oksidasyonunda meydana gelen değişimlerin incelendiği çalışmada, proteinlerin okside olma derecesi et türüne göre farklılık göstermektedir. Kırmızı ette bulunan hem demirin protein oksidasyonunda büyük bir etkisi olduğu saptanmıştır. Bünyede yer alan demir iyonu pro-oksidan görevi görmekte ve protein oksidasyonuna neden olmaktadır. Hem demir H₂O₂ varlığında reaktif oksijen türlerine dönüşmekte ve protein oksidasyonunu başlatmaktadır (Utrera ve Estevez, 2013).

Literatürde formülasyona eklenen doğal ve sentetik antioksidan maddelerin depolama süresince protein ve lipit oksidasyonu üzerine etkisi birçok çalışmaya konu olmuş ve kullanılan katkıların protein oksidasyonunu yavaşlattığı sonucuna varılmıştır (Sante-Lhoutellier vd., 2008; Ganhao vd., 2010; Rodríguez-Carpena vd., 2011; Salminen vd., 2006; Estevez vd., 2006; Estevez ve Cava, 2006; Badr ve Mahmoud, 2011; Zhang vd., 2013; Shi vd., 2014).

Bitkisel kaynaklı birçok doğal antioksidan kullanımının ürünün raf ömrü üzerinde olumlu etkileri olacağı görülmüştür (Ganhao vd., 2010; Estevez vd., 2006; Estevez ve Cava, 2006). Shi vd., (2014) balık filetosunda üzüm çekirdeği ve karanfil tomurcuğunun lipit ve protein oksidasyonunu yavaşlatarak raf ömrünü uzatmada etkili olabileceğini belirtmişlerdir. Frankfurter tipi sosislerde kuşburnu esansiyel yağı kullanımının protein oksidasyonunu engelleyici etkisi olduğu ve bu etkinin konsantrasyona bağlı olduğu bildirilmiştir (Estevez ve Cava, 2006). Oksidasyona karşı stabili-

teyi arttırmak amacıyla ürünlerin formülasyonlarına katılan doğal veya sentetik antioksidanlara ek olarak, antioksidanlarca zenginleştirilmiş yemlerin beside kullanılması da etkili bir yöntem olarak önerilmektedir (Sante-Lhoutellier vd., 2008).

Protein Oksidasyonu ve Lipit Oksidasyonu Arasındaki İlişki

Okside lipitler protein oksidasyonu üzerine etkili olabilmektedir, protein oksidasyonunu doğrudan reaktif oksijen türleri veya dolaylı bir şekilde okside olmuş lipitler başlatabildiği gibi, protein oksidasyonu, işleme sırasında meydana gelen diğer pro-oksidanlar gibi ikincil oksidatif stres ürünleri ile de indüklenir (Estevez, 2011). Lipit oksidasyon ürünleri olan hidroksiperoksitler ve malonaldehitler protein kalıntılarına bağlanarak proteinlerde oksidasyona neden olmaktadır (Uchida ve Stadtman, 1994; Requena vd., 1997). Yapılan çalışmalar lipit oksidasyonu sonucunda çoklu doymamış yağ asitlerinin parçalanmasıyla oluşan serbest radikallerin proteinin yapısında değişikliklere neden olduğunu ortaya koymaktadır (Salminen vd., 2006). Aminoasit modifikasyonu ve protein polimerlerinin oluşumu şeklinde gözlenen bu değişimler protein oksidasyonuna neden olmaktadır (Lund vd., 2007; Estevez, 2011). Bu nedenle et ve et ürünlerinde meydana gelen lipit ve protein oksidasyonunun tespiti et endüstrisi için önem teşkil etmektedir.

Lipit oksidasyonu ürünlerinin balık (Baron vd., 2007; Eymard vd., 2009; Soyer ve Hultin, 2000; Srinivasan ve Hultin, 1997), hindi (Mercier vd., 1998; Renner vd., 1999; Batifoulier vd., 2002) ve dana etinde (Mercier vd., 1995), tavuk but ve göğüs etinde (Soyer vd., 2010) ileri derecede protein oksidasyonuna neden olduğu saptanmıştır. Soyer vd., (2010) tarafından yapılan çalışmada lipit ve protein oksidasyonu arasında iyi bir korelasyon olduğu sonucuna varılmış, birincil ve ikincil lipit oksidasyonu ürünlerinin protein oksidasyonu için substrat görevi gördüğü belirtilmiştir. Kikugawa vd. (1991) dondurularak depolanan balıklarda da benzer sonuçları bulgulamıştır. Literatürde yapılan çalışmaların sonuçlarına bağlı olarak oksidasyon lipitler ile başlamakta ve proteinler ile devam etmektedir denilebilir.

Tablo 1. Taze ette protein oksidasyonu üzerine yapılmış alışmalar**Table 1.** Summary of studies on protein oxidation of meat

Ürün	Protein oksidasyonu üzerine etkisi incelenen parametre	Elde edilen bulgular	Kaynak
Domuz eti	Fenolik madde (troloks, kuersetin, jenistein, gallik asit) kullanımının lipit oksidasyonu ve protein (AAS, AAA, Schiff baz) oksidasyonu üzerine etkisi	Fenolik maddelerin oksidasyonu önleyici etkisi olduğu ancak bu etkinin konsantrasyona bağlı olarak değiştiği bulgulanmıştır.	Utrera ve Estevez, 2013
Ticari ve organik domuz eti	4°C’de 7 gün depolama süresince organik ve ticari olarak yetiştirilmiş domuz etlerinde lipit oksidasyonu (TBA) ve protein oksidasyonundaki(DNPH) değişim	7 günlük depolamanın sonucunda ticari olarak yetiştirilmiş domuz etlerinin karbonil miktarının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.	Karwowska ve Dolatowski, 2013
Domuz eti	-18°C’de 12 haftalık depolama sırasında meydana gelen protein oksidasyonu (AAS-GGS) üzerine kas tipi, boyut küçültme ve ambalajlamanın etkisi	Kıyım haline getirilmiş <i>M. longissimus dorsi</i> kaslarının oksijen geçirgenliği olan ambalaj materyali ile ambalajlanması sonucunda protein oksidasyonunun daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.	Estevez vd., 2011
Kuzu eti	E vitamini katkılı besi ve +4°C’de depolamanın, myofibriler protein oksidasyonu (DNPH) ve in-vitro sindirilebilirlik üzerine etkileri	Depolama sırasında karbonil miktarında artış gözlenmekle birlikte, E vitamini katkılı besinin protein oksidasyonuna karşı stabiliteyi arttırdığı belirlenmiştir.	Sante-Lhoutellier vd., 2008a
Kırmızı et	Pişirme sıcaklığı ve süresinin (100°C’de 5, 15, 30, 45 dk. ve 270°C’de 1 dk.) protein oksidasyonu (DNPH) üzerine etkisi	100°C’de pişirme sırasında süre artışına bağlı olarak karbonil miktarı artmıştır.	Sante-Lhoutellier vd., 2008b
Tavuk eti	Dondurma sıcaklığı (-7,-12,-18°C) ve depolamanın lipit oksidasyonu ve protein (DNPH, sülfür grupları) oksidasyonu üzerine etkisi	Depolama süresince karbonil miktarında bir artış gözlenmiş, dondurma sıcaklığının azalmasına bağlı olarak karbonil miktarı da azalmıştır.	Soyer vd., 2010
Hindi göğüs eti	Taze ve dondurulmuş hindi göğüs etlerinde pH’ın protein oksidasyonu (DNPH) üzerine etkisi	Toplam karbonil miktarına pH’ın bir etkisi bulunmamaktadır.	Chan vd., 2011
Gümüş sazan bağlı filetosu	Doğal antioksidan (üzüm çekirdeği ve karanfil tomurcuğu) kullanımının protein oksidasyonu (DNPH), renk ve tekstür üzerine etkisi	Üzüm çekirdeği ve karanfil tomurcuğunun lipit ve protein oksidasyonu bakımından raf ömrünü uzatmak amacıyla kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.	Shi vd., 2014
Tavşan eti	Olgunlaştırmanın lipit oksidasyonu ve protein oksidasyonu üzerine etkisi	+4°C’de 7 günlük olgunlaştırmanın lipit ve protein oksidasyonunu arttırdığı bulgulanmıştır.	Nakyinsige vd., 2015

Tablo 2. Et ürünlerinde protein oksidasyonu üzerine yapılmış çalışmalar**Table 2.** Summary of studies on protein oxidation of meat products

Ürün	Protein oksidasyonu üzerine etkisi incelenen parameter	Elde edilen bulgular	Kaynak
Kanath, dana ve domuz etinden yapılmış köfte	-18°C'de 20 haftalık depolama süresince lipit oksidasyonu (TBA) ve protein oksidasyonundaki (AAS-GGS, AAA, Shiff Baz) değişim	Proteinlerin okside olma derecesi et çeşidine göre farklılık göstermiş, kırmızı ette bulunan hem demirin protein oksidasyonunun artışıyla etkili olduğu sonucuna varılmıştır.	Utrera ve Estevez, 2013
Emülsifiye burger köftesi	Antioksidan (kocayemiş, alıç, yaban gülü, böğürtlen ekstraktları) kullanılmış köftelerin 2°C'de 12 gün depolama sırasında protein oksidasyonundaki (DNPH) değişim	Kullanılan ekstraktların protein oksidasyonuna karşı antioksidan etki gösterdiği ve oksidasyon stabilitesini en çok arttıran meyvenin yaban gülü olduğu bulgulanmıştır.	Ganhao vd., 2010
Domuz eti köftesi	Antioksidan (avokado püresi) kullanımının protein oksidasyonu (DNPH) üzerine etkisi	Avokado kullanımının protein oksidasyonuna karşı stabiliteyi arttırdığı bulgulanmıştır.	Rodríguez-Carpena vd., 2011
Dana köftesi	Kullanılan yağ miktarı (3, 20 ve 35%) ve uygulan işlemin (pişirme ve dondurma) -18°C'de 20 haftalık depolama sırasında lipit oksidasyonu (TBA) ve protein oksidasyonu (AAS, triptofan ve shiff baz) üzerine etkisi	Ürünün içerdiği toplam yağ miktarının protein oksidasyonu üzerine önemli bir etkisi olduğu bulgulanmıştır.	Utrera vd., 2014
Pişmiş domuz eti köftesi	Kolza tohumu, keten tohumu ve soya unu kullanımının 10 günlük depolama süresince protein oksidasyonu (DNPH) üzerine etkisi	Kolza tohumu, keten tohumu, soya unu ve bunların kombinasyonlarının protein oksidasyonunu inhibe edici etkisi olduğu bulgulanmıştır.	Salminen vd., 2006
Pişmiş kuzu fileto	Pişirme sıcaklığı (60-70-80°C) ve süresinin (6-12-24 sa) örneğin lipit oksidasyonu ve protein oksidasyonu (DNPH, AAS-GGS) üzerine etkisi	Toplam karbonil miktarı her pişirme sıcaklığında sürenin artışıyla artarken; AAS-GGS miktarı zamana bağlı olarak 60°C'de artmış 80°C'de ise sabit kalmıştır.	Roldan vd., 2014
Domuz ciğeri ezmesi	Doğal (adaçayı ve biberiye ekstraktı) ve sentetik (BHT) antioksidan kullanımıyla 4°C'de 90 günlük depolama sırasında protein oksidasyonundaki (DNPH) değişim	Depolama süresince toplam karbonil miktarında artış gözlenmiştir. Antioksidan kullanılmayan kontrol grubunda bu artışın daha fazla olduğu sonucuna varılmış, adaçayı ve biberiye'nin BHT'ye alternatif olarak kullanılabilirliği belirtilmiştir.	Estevez vd., 2006
Domuz Dumpling (Etili bir Çin yemeği)	Depolama sıcaklığı (-7°C, -18°C, -7°C -18°C arasında dalgalanma) ve süresinin (0,30,60,90,180 gün) lipit (TBA ve peroksit) oksidasyonu ve protein oksidasyonu (DNPH) üzerine etkisi	Depolama süresince toplam karbonil miktarı artmıştır ve -7°C'de en yüksek artış saptanmıştır.	Huang vd., 2013
Fermente sucuk	Yağ miktarı (%4, 10, 15) ve çeşidi (hayvansal ve bitkisel yağ) kullanımının lipit oksidasyonu (TBA) ve protein (DNPH, AAS-GGS) oksidasyonu üzerine etkisi	En yüksek protein oksidasyonu %10 yağ içeren örneklerde gözlenmiştir. Bitkisel yağ içeren örneklerde AAS-GGS miktarı daha düşük olarak bulgulanmıştır.	Fuentes vd., 2014

Frankfurter tipi sosis	Kuşburnu esansiyel yağı kullanımının 4°C’de 60 günlük depolama süresince lipit oksidasyonu (TBA) ve protein oksidasyonu (DNPH) zerine etkisi	Kuşburnu esansiyel yağı kullanımının protein oksidasyonunu yavaşlatıcı etkisi olduğu ve bu etkinin konsantrasyona bağlı olarak değiştiği sonucuna varılmıştır.	Estevez ve Cava, 2006
Kantonese tipi sosis	üretim aşamalarında protein oksidasyonundaki (DNPH) değişim	ürün işleme sırasında zamana bağlı olarak karbonil miktarı artmıştır.	Sun vd., 2011
Sosis	Sosis retiminde antioksidan (havuç suyu) kullanımının lipit oksidasyonu (TBA) ve protein oksidasyonu (DNPH) zerine etkisi	Havuç suyu kullanımının protein oksidasyonunu yavaşlatıcı etkisi olduğu bulunmuştur.	Badr vd., 2011
Bologna tipi sosis	Sosis retiminde yeşil çay ve kuşburnu ekstraktı kullanımının lipit oksidasyonu (TBA) ve protein (DNPH) oksidasyonu üzerine etkisi	Fenolik maddece zengin doğal ekstraktların kullanımıyla protein oksidasyonu azalmaktadır.	Jongberg vd., 2013
in tipi sosis	4°C’de 21 günlük depolama sırasında adaçayı ekstraktı kullanımının lipit oksidasyonu (TBA) ve protein oksidasyonu (DNPH ve tiyol grupların analizi) zerine etkisi	Adaçayı kullanımın protein oksidasyonuna karşı stabiliteyi arttırdığı belirlenmiştir.	Zhang vd., 2013
Jambon	Taze ve dondurulmuş jambonun pişirilmesiyle meydana gelen lipit oksidasyonu (TBA) ve protein oksidasyonunun (AAS-GGS) incelenmesi	Dondurulmuş jambonun pişirilmesiyle protein oksidasyonunun üründe kalite kayıplarına neden olduğu bulunmuştur.	Utrera vd., 2012
Krlenmiş jambon ve fileto	Jambon retiminde uygulanan yüksek basınç uygulamasının ve uygulama süresinin (200 MPa 15 dk., 200 MPa 30 dk., 300 MPa 15 dk, 300 MPa 30 dk) depolama süresince meydana gelen lipit oksidasyonu (TBA) ve protein oksidasyonu (DNPH) zerine etkisi	Uygulanan basınç ve sürenin artışıyla protein oksidasyonu artış göstermiştir.	Cava vd., 2009
Krlenmiş jambon	120 günlük depolama sresinde jambon üretiminde kullanılan yüksek basınç uygulamasının ve içerdiği yağ miktarının protein oksidasyonu (AAS-GGS) zerine etkisi	Yüksek basınç uygulanan ve düşük yağ içeriğine sahip örneklerde protein oksidasyonunun daha yüksek olduğu grlmştir.	Fuentes vd., 2013
Vakum ambalajlı jambon	Jambon retiminde uygulanan yüksek hidrostatik basının protein oksidasyonu (AAS-GGS) zerine etkisi	Yüksek basınç kullanımının protein oksidasyonunu arttırdığı gözlenmiştir.	Fuentes vd., 2010

Yağ miktarı protein oksidasyonunu etkileyen önemli faktörlerden biridir. Et ürünlerinde formülasyonda artan yağ miktarının lipit oksidasyonunda artışa neden olduğu birçok araştırmacı tarafından saptanmıştır (Utrera vd., 2014; Estévez vd., 2003; Sasaki vd., 2001; Estévez vd., 2005a). Yağ miktarındaki artışa bağlı olarak ürünlerde protein oksidasyonu sonucunda açığa çıkan spesifik ürünlerin miktarında da artış gözlenmiştir (Utrera vd., 2014; Fuentes vd., 2014). Formülasyonda bulunan yağ miktarının artışına bağlı olarak ürün lipit oksidasyona daha açık hale gelmekte ve lipit oksidasyonundaki artışa bağlı olarak protein oksidasyonu derecesinde de artış gözlenmektedir. Ürün formülasyonunda bulunan yağ miktarına ek olarak yağ asidi kompozisyonun da protein oksidasyonu üzerine önemli bir etkisi bulunmaktadır. Fuentes vd., (2104) fermente sosislerde hayvansal yağ yerine bitkisel kaynaklı yağ kullanıldığında protein oksidasyonunun daha düşük oranda gerçekleştiğini saptamışlardır. Lysin oksidasyon ürünü olan α -aminoadipik semialdehitlerin (AAS) ve arjinin ve prolin oksidasyonu sonucunda ortaya çıkan γ -glutamik semialdehidlerin (GGs) miktarları belirlenerek izlenen protein oksidasyonu seyrinde yağ miktarının artmasıyla fermente sosislerde protein oksidasyonunun yüksek oranda geliştiği saptanmıştır (Fuentes vd., 2014). Bununla birlikte protein oksidasyonu DPNH yöntemi ile izlendiğinde yağ miktarının %15'ten %4'e azaltılmasının karbonil miktarında önemli oranda azalmaya neden olduğu saptanmıştır.

Et ve Et Ürünlerinde Protein Oksidasyonunun Saptanması

Karbonillerin oluşumu protein oksidasyonunun en temel belirtisidir. Protein karbonilleri 4 farklı yol ile oluşmaktadır.

- (1) Alfa amidleşme yolu ve beta ayrılması boyunca parçalara ayrılma.
- (2) Lipit peroksidasyonundan lizin amino grupları, sistin sülfidrilleri, histidin imidazollerini bulduran aminoasit yan zincirlerine sahip proteine Michael reaksiyonuyla (4-hidroksi-2-nonenal (HNE) ve malondialdehit) polar olmayan karbonil bileşenlerinin bağlanması (Burcham ve Kuhan, 1996; Berlett ve Stadtman, 1997; Refsgaard vd., 2000).
- (3) Arjinin, lizin, prolin ve treonin içeren aminoasit yan zincirlerinin oksidasyonu (Amici vd., 1989).

- (4) Lysin ile reaksiyona girdikten sonra indirgen şekerler ve onların oksidasyon ürünleri tarafından oluşturulan reaktif karbonil türevlerinin (ketoaminler, ketoaldehidler ve deoksosonlar) eklenmesi (Lund vd., 2011; Decker vd., 2000).

Bugüne kadar et ve et ürünlerinde protein oksidasyonunun tespitinde analitik metodlar kullanılmıştır. Bu metodlardan 2,4-dinitrofenilhidrazin (DNPH) metodu (Oliver vd., 1987) çiğ ette, et emülsiyonlarında ve kürlenmiş et ürünlerinde yaygın olarak kullanılan bir metottur (Estévez ve Cava, 2004; Lund vd., 2007; Ventanas vd., 2006). Bu metotta karbonil bileşikler DNPH ile türevlendirilmekte ve spektrofotometrik ölçüm ile tespit edilmektedir. Daha sonraları ise, DNPH metoduna ek olarak özellikle emülsifiye et ürünlerinde meydana gelen değişimler floresans spektroskopisi ile belirlenmiştir (Estévez vd., 2008a; Viljanen vd., 2004). Bu metod lipit oksidasyonu ürünleri ve amino grup arasında meydana gelen reaksiyon sonucunda açığa çıkan ürünleri belirleme niteliğinde olduğundan protein oksidasyonunun saptanmasında kullanılmaktadır (Heinonen vd., 1998; Viljanen vd., 2004). Proteinlerde meydana gelen oksidasyonun düzeyini belirlemek amacıyla toplam karbonil miktarının yanı sıra sülfidril gruplarının miktarı da tespit edilmektedir (Martinaud vd. 1997, Mercier vd. 1998). Proteinlerde meydana gelen oksidasyon sonucunda, sülfidril grupları disülfidlere ve diğer okside ürünlere dönüşmekte ve miktarında azalma görülmektedir (Dean vd., 1997; Martinaud vd. 1997)

DNPH metodu ve sülfidril gruplarının miktarları toplam karbonil miktarı hakkında bilgi vermekte ancak spesifik protein oksidasyonu ürünleri ve oksidasyon ürünlerinin oluşum mekanizmaları hakkında bilgi sağlayamamaktadır. Bu nedenle son yapılan çalışmalarda karbonil türevlerinin kimyasal yapısı ve oluşum mekanizmalarını belirlemek amacıyla yeni metodlar geliştirilmiştir.

Son yıllarda lizin deaminasyon ürünü olan AAS (α -aminoadipik semialdehitler), ve arjinin ile prolin kalıntılarından Maillard reaksiyonu sonucu oluşan GGS (γ -glutamik semialdehidler) gibi spesifik protein oksidasyonu ürünlerinin tayin edilmesi de mümkün olmaktadır (Akagawa vd., 2006, Utrera vd., 2011, Utrera vd., 2012; Vossen vd., 2012; Timm-Heinrich vd., 2012). Biyolojik sistemlerde ve gıdalarda AAS ve GGS toplam protein karbonillerinin yaklaşık olarak %60'ını oluşturmakta (Requena vd., 2001; Utrera vd., 2011) ve okside olmuş proteinlerin ana karbonil ürünleri

olarak tanımlanmaktadır (Akagawa vd., 2006). Lisinin oksidasyonu sonucunda oluşan diğer ürünler ise α -aminoadipik asit (AAA) ve Schiff bazı (SB)'dir. AAA ve SB lisinin daha güçlü oksidasyon koşullarına maruz kalması sonucunda ortaya çıkmaktadır, bu nedenle lisinin oksidasyonu sonucunda ortaya çıkan ürünlerin tespiti, oksidasyon mekanizması ve derecesi hakkında da bilgi vermektedir (Utrera ve Estevez,2012b).

Sonuç

Etin depolanması ve işlenmesi sırasında proteinlerde meydana gelen oksidatif reaksiyonlar proteinlerde değişime neden olmakta ve ürünün fonksiyonel kalitesi (protein çözünürlüğü, su tutma kapasitesi, emülsiyon kapasitesi) ve olgunlaşma boyunca gelişen proteolize bağlı gevrekleşme derecesi önemli ölçüde etkilendiği gibi biyoyararlılığı da etkilenerak besin değeri de azalmaktadır. Protein oksidasyonu ürünleri potansiyel toksik peptidleri içerdiğinden oksidasyonun ilerlemesiyle duyuşal ve tekstürel kalite problemlerinin yanı sıra bu bileşikleri yüksek miktarda içeren ürünler gıda güvenliği açısından risk teşkil etmektedir. Tüm bu nedenler göz önünde bulundurulduğunda et ve et ürünlerinde, üretim ve depolama süresince protein oksidasyonunun incelenmesi büyük bir önem teşkil etmektedir.

Kaynaklar

- Akagawa, M., Sasaki, D., Ishii, Y., Kurota, Y., Yotsu-Yamashita, M., Uchida, K. & Suyama, K. (2006). New method for the quantitative determination of major protein carbonyls, α -aminoadipic and γ -glutamic semialdehydes: investigation of the formation mechanism and chemical nature in vitro and in vivo. *Chemical Research in Toxicology*, 19(8), 1059-1065.
- Amici, A., Levine, R.L., Tsai, L. & Stadtman, E.R. (1989). Conversion of amino acid residues in proteins and amino acid homopolymers to carbonyl derivatives by metal-catalyzed oxidation reactions. *Journal of Biological Chemistry*, 264(6), 3341-3346.
- Badr, H.M. & Mahmoud, K.A. (2011). Antioxidant activity of carrot juice in gamma irradiated beef sausage during refrigerated and frozen storage. *Food Chemistry*, 127, 1119-1130.
- Baron, C.P., Kjærsgård, I.V.H., Jessen, F. & Jacobsen, C. (2007). Protein and lipid oxidation during frozen storage of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 8118-8125.
- Batifoulier, F., Mercier, Y., Gatellier, P. & Renner, M. (2002). Influence of vitamin E on lipid and protein oxidation induced by H₂O₂-activated MetMb in microsomal membranes from turkey muscle. *Meat Science*, 61, 389-395.
- Berlett, B.S. & Stadtman, E.R. (1997). Protein oxidation in aging disease and oxidative stress. *The Journal of Biological Chemistry*, 272(33), 20313-20316.
- Burcham, P.C. & Kuhan, Y.T. (1996). Introduction of carbonyl groups into proteins by the lipid peroxidation product, malondialdehyde. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 220(3), 996-1001.
- Cava, R., Ladero, L., González, S., Carrasco, A. & Ramírez, M.R. (2009). Effect of pressure and holding time on colour, protein and lipid oxidation of sliced dry-cured Iberian ham and loin during refrigerated storage. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 10, 76-81.
- Chan, J.T., Omana, D.A. & Betti, M. (2011). Effect of ultimate pH and freezing on the biochemical properties of proteins in turkey breast meat. *Food Chemistry*, 127(1), 109-117.
- Dean RT, Fu S, Stocker R & Davies M.J. (1997) Biochemistry and pathology of radical-mediated protein oxidation. *Biochemical Journal*, 324: 1-18
- Estévez, M. (2011). Protein carbonyls in meat systems: A review. *Meat Science*, 89, 259-279.
- Estévez, M. & Cava, R. (2004). Lipid and protein oxidation, release of iron from heme molecule and colour deterioration during refrigerated storage of liver pâté. *Meat Science*, 68(4), 551-558.
- Estévez, M. & Cava, R. (2006). Effectiveness of rosemary essential oil as an inhibitor of lipid and protein oxidation: Contradictory effects in different types of frankfurters. *Meat Science*, 72, 348-355.
- Estévez, M., Killy, P., Puolanne, E., Kivikari, R. & Heinonen, M. (2008a). Fluorescence spectroscopy as a novel approach for the assessment of myofibrillar protein oxidation in oil-

- in-water emulsions. *Meat Science*, 80, 1290-1296.
- Estévez, M., Kylli, P., Puolanne, E., Kivikari, R. & Heinonen, M. (2008b). Oxidation of skeletal muscle myofibrillar proteins in oil-in-water emulsions: Interaction with lipids and effect of selected phenolic compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 10933-10940.
- Estévez, M., Morcuende, D., Ventanas, S. & Cava, R. (2003). Analysis of volatiles in meat from Iberian pigs and lean pigs after refrigeration and cooking by using SPME-GCMS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 3429-3435.
- Estévez, M., Ventanas, S. & Cava, R. (2005a). Physicochemical properties and oxidative stability of liver pâté as affected by fat content. *Food Chemistry*, 92, 449-457.
- Estévez, M., Ventanas, S. & Cava, R. (2005b). Protein oxidation in frankfurters with increasing levels of added rosemary essential oil: Effect on colour and texture deterioration. *Journal of Food Science*, 70, 427-432.
- Estévez, M., Ventanas, S., Heinonen, M. & Puolanne, E. (2011). Protein carbonylation and water-holding capacity of pork subjected to freeze storage: effect of muscle type, premincing and packaging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 5435-5443.
- Estévez, M., Ventanas, V. & Cava, R. (2006). Effect of natural and synthetic antioxidants on protein oxidation and colour and texture changes in refrigerated stored porcine liver pâté. *Meat Science*, 74, 396-403.
- Estévez, M., Morcuende, D. & Ventanas, S. (2008). Determination of oxidation. Handbook of processed meat and poultry analysis. Editörler: L.M.L. Mollet, F. Toldrá. Boca Raton FL, USA: CRC Press. ISBN: 978-1-4200-4531-4
- Eymard, S., Baron, C.P. & Jacobsen, C. (2009). Oxidation of lipid and protein in horse mackerel (*Trachurus trachurus*) mince and washed minces during processing and storage. *Food Chemistry*, 114, 57-65.
- Friedman, M. (1996). Nutritional value of proteins from different food sources. A Review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 6-29.
- Fuentes, V., Estévez, M., Ventanas, J. & Ventanas, S. (2014). Impact of lipid content and composition on lipid oxidation and protein carbonylation in experimental fermented sausages. *Food Chemistry*, 147, 70-77
- Fuentes, V., Ventanas, J., Morcuende, D., Estévez, M. & Ventanas, S. (2010). Lipid and protein oxidation and sensory properties of vacuum-packaged dry-cured ham subjected to high hydrostatic pressure. *Meat Science*, 85, 506-514.
- Fuentes, V., Ventanas, J., Morcuende, D. & Ventanas, S. (2013). Effect of intramuscular fat content and serving temperature on temporal sensory perception of sliced and vacuum packaged dry-cured ham. *Meat Science*, 93, 621-629.
- Ganhão, R., Morcuende, D. & Estévez, M., (2010). Protein oxidation in emulsified cooked burger patties with added fruit extracts: Influence on colour and texture deterioration during chill storage. *Meat Science*, 85(3), 402-409
- Gülbahar, Ö. (2007). Protein oksidasyonun mekanizması, önemi ve yaşlılıkla ilgisi. *Turkish Journal of Geriatrics*, 10(1): 43-48.
- Hawkins, C.L. & Davies, M.J. (2001). Generation and propagation of radical reactions on proteins. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 1504(2), 196-219.
- Heinonen, I.M., Meyer, A.S. & Frankel, E.N. (1998). Antioxidant activity of berry phenolics on human low-density lipoprotein and liposome oxidation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(10), 4107-4112.
- Huang, L., Xiong, Y.L., Kong, B., Huang, X. & Li, J. (2013). Influence of storage temperature and duration on lipid and protein oxidation and flavour changes in frozen pork dumpling filler. *Meat Science*, 95, 295-301.
- Jongberg, S., Tørngren, M.A., Gunvig, A., Skibsted, L.H. & Lund, M.A. (2013). Effect of green tea or rosemary extract on protein oxidation in Bologna type sausages prepared

- from oxidatively stressed pork. *Meat Science*, 93, 538-546.
- Karwowska, M. & Dolatowski, Z.J. (2013). Comparison of lipid and protein oxidation, total iron content and fatty acid profile of conventional and organic pork. *International Journal of Food Science & Technology*, 48(10), 2200-2206.
- Kikugawa, K., Kato, T. & Hayasaka, A. (1991). Formation of dityrosine and other fluorescent amino acids by reaction of amino acids with lipid hydroperoxides. *Lipids*, 26, 922-929.
- Levine, R.L., Gorland, D.J., Oliver, C.N., Amici, A., Climent, I., Lenz, A.G., Ahn, B.W., Shaltiel, S. & Stadtman, E.R. (1990). Determination of carbonyl content in oxidatively modified proteins. *Methods of Enzymology*, 186, 464-477.
- Liu, G., Xiong, Y.L. & Butterfield, D.D. (2000). Chemical, physical and gel forming properties of oxidized myofibrils and whey and soy protein isolates. *Journal of Food Science*, 65(5), 811-818.
- Lund, M.N., Heinonen, M., Baron, C.P. & Estevez, M. (2011). Protein oxidation in muscle foods: A review. *Molecular Nutrition & Food Research*, 55(1), 83-95.
- Lund, M.N., Lametsch, R., Hviid, M.S., Jensen, O.N. & Skibsted, L.H. (2007). High-oxygen packaging atmosphere influences protein oxidation and tenderness of porcine longissimus dorsi during chill storage. *Meat Science*, 77, 295-303.
- Martinaud, A., Mercier, T., Marinova, P., Tassy, C., Gatellier, P. & Renerre, M. (1997). Comparison of oxidative processes on myofibrillar proteins from beef during maturation and by different model oxidation systems. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 45, 2481-2487.
- Mercier, Y., Gatellier, P. & Renerre, M. (1995). Relationships between lipid and protein oxidation in different beef muscles, Proceedings 41st International Congress of Meat Science and Technology, 562-564.
- Mercier, Y., Gatellier, Ph., Viau, M., Remignon, H. & Renerre, M. (1998). Effect of fat and vitamin E on colour stability and lipid and protein oxidation in turkey meat during storage. *Meat Science*, 48, 301-318.
- Meucci, E., Mordente, A. & Martoranai, G.E. (1991). Metal-catalyzed oxidation of human serum albumin: conformational and functional changes. *Journal of Biological Chemistry*, 266, 4692-4699.
- Nakyinsige, K., Sazili, A.Q., Aghwan, Z.A., Zulkifli, I., Goh, Y.M., Bakar, F.A. & Sarah, S. A. (2015). Development of microbial spoilage and lipid and protein oxidation in rabbit meat. *Meat science*, 108, 125-131.
- Neuzil, J., Gebicki, J.M. & Stacker, R. (1993). Radical-induced chain oxidation of proteins and its inhibition by chain-breaking antioxidants. *Journal of Biochemistry*, 293, 601-606.
- Oliver, C.N., Ahn, B.W., Moerman, E.J., Goldstein, S. & Stadtman, E.R. (1987). Age-related changes in oxidized proteins. *Journal of Biological Chemistry*, 262(12), 5488-5491.
- Quali, A. (1992). Proteolytic and physiological mechanisms involved in meat texture development. *Biochimie*, 74, 251.
- Refsgaard, H.H., Tsai, L. & Stadtman, E. R. (2000). Modifications of proteins by polyunsaturated fatty acid peroxidation products. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97(2), 611-616.
- Renerre, M., Poncet, K., Mercier, Y., Gatellier, P. & Metro, B. (1999). Influence of dietary fat and vitamin E on antioxidant status of muscles of turkey. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 237-244.
- Requena, J.R., Chao, C.C., Levine, R.L. & Stadtman, E.R. (2001). Glutamic and amino-adipic semialdehydes are the main carbonyl products of metal-catalyzed oxidation of proteins. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98(1), 69-74.
- Requena, J.R., Fu, M.X., Ahmed, M.U., Jenkins, A.J., Lyons, T.J., Baynes, J.W. & Thorpe, S.R. (1997). Quantification of malondialdehyde and 4-hydroxynonenal adducts to lysine residues in native and oxidized human lowdensity lipoprotein. *Journal of Biochemistry*, 322, 317-325.
- Rodríguez-Carpena, J.G., Morcuende, D. & Estévez, M. (2011). Avocado by-products as

- inhibitors of color deterioration and lipid and protein oxidation in raw porcine patties subjected to chilled storage. *Meat Science*, 89, 166-173.
- Roldán, M., Antequera, T., Pérez-Palacios, T. & Ruiz, J. (2014). Effect of added phosphate and type of cooking method on physico-chemical and sensory features of cooked lamb loins. *Meat Science*, 97, 69-75.
- Salminen, H., Estévez, M., Kivikari, R. & Heimonen, M. (2006). Inhibition of protein and lipid oxidation by rapeseed, camelina and soy meal in cooked pork meat patties. *European Food Research and Technology*, 223, 461-468
- Santé-Lhoutellier, V., Engel, E., Aubry, L. & Gatellier, P. (2008a). Effect of animal (lamb) diet and meat storage on myofibrillar protein oxidation and in vitro digestibility. *Meat science*, 79(4), 777-783.
- Santé-Lhoutellier, V., Astruc, T., Marinova, P., Greve, E. & Gatellier, P. (2008b). Effect of meat cooking on physicochemical state and in vitro digestibility of myofibrillar proteins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(4), 1488-1494.
- Sasaki, K., Mitsumoto, M. & Kawabata, K. (2001). Relationship between lipid peroxidation and fat content in Japanese black beef longissimus muscle during storage. *Meat Science*, 59, 407-410.
- Shacter, E. (2000). Quantification and significance of protein oxidation in biological samples. *Drug Metabolism Reviews*, 32(3-4), 307-326
- Shi, C., Cui, J., Yin, X., Luo, Y. & Zhou, Z. (2014). Grape seed and clove bud extracts as natural antioxidants in silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) fillets during chilled storage: Effect on lipid and protein oxidation. *Food Control*, 40, 134-139.
- Soyer, A. & Hultin, H. (2000). Kinetics of oxidation of the lipids and proteins of cod sarcoplasmic reticulum. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 48, 2127-2134.
- Soyer, A., Özalp, B., Dalmiş, Ü. & Bilgin, V. (2010). Effects of freezing temperature and duration of frozen storage on lipid and protein oxidation in chicken meat. *Food Chemistry*, 120(4), 1025-1030.
- Srinivasan, S. & Hultin, H. O. (1997). Chemical, physical and functional properties of cod proteins modified by a nonenzyme free-radical-generating system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 310-320.
- Stadtman, E.R. (1990) Metal-ion-catalysed oxidation of proteins: Biochemical mechanism and biological consequences. *Free Radical Biology and Medicine*, 8, 315-325.
- Stadtman, E.R. & Levine, R.L. (2003). Free radical-mediated oxidation of free amino acids and amino acid residues in proteins. *Amino Acids*, 25, 207-218.
- Sun, W., Zhao, M., Yang, B., Zhao, H. & Cui, C. (2011). Oxidation of sarcoplasmic proteins during processing of Cantonese sausage in relation to their aggregation behaviour and in vitro digestibility. *Meat Science*, 88, 462-467
- Timm-Heinrich, M., Eymard, S., Baron, C.P., Nielsen, H.H. & Jacobsen, C. (2012). Oxidative changes during ice storage of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fed different ratios of marine and vegetable feed ingredients. *Food Chemistry*, 136(3), 1220-1230.
- Traore, S., Aubry, L., Gatellier, P., Przybylski, W., Jaworska, D. & Kajak-Siemaszko, K. (2012). Higher drip loss is associated with protein oxidation. *Meat Science*, 90, 917-924.
- Uchida, K. & Stadtman, E.R. (1994). Quantification of 4-hydroxynonenal protein adducts. *Methods in Enzymology*, 233, 371-380.
- Utrera, M. & Estévez, M. (2013). Oxidative damage to poultry, pork, and beef during frozen storage through the analysis of novel protein oxidation markers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(33), 7987-7993.
- Utrera, M., Armenteros, M., Ventanas, S., Solano, F. & Estévez, M. 2012. Prefreezing raw hams affects quality traits in cooked hams: Potential influence of protein oxidation. *Meat Science*, 92, 596-603.
- Utrera, M., Morcuende, D. & Estévez, M. (2014). Fat content has a significant impact on protein oxidation occurred during frozen storage of beef patties. *LWT - Food Science and Technology*, 56(1), 62-68.

Journal abbreviation: **J Food Health Sci**

- Utrera, M., Morcuende, D., Rodríguez-Carpena, J.G. & Estévez, M. (2011). Fluorescent HPLC for the detection of specific protein oxidation carbonyls— α -amino adipic and γ -glutamic semialdehydes—in meat systems. *Meat Science*, 89(4), 500-506.
- Ventanas, S., Estevez, M., Tejada, J.F. & Ruiz, J. (2006). Protein and lipid oxidation in Longissimus dorsi and dry cured loin from Iberian pigs as affected by crossbreeding and diet. *Meat Science*, 72(4), 647-655.
- Viljanen, K., Kylli, P., Kivikari, R. & Heinonen, M. (2004). Inhibition of protein and lipid oxidation in liposomes by berry phenolics. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(24), 7419-7424.
- Vossen, E., Utrera, M., De Smet, S., Morcuende, D. & Estévez, M. (2012). Dog rose (*Rosa canina* L.) as a functional ingredient in porcine frankfurters without added sodium ascorbate and sodium nitrite. *Meat Science*, 92(4), 451-457.
- Xiong, Y.L. (2000). Protein oxidation and implications for muscle foods quality. Antioxidants in muscle foods. Editörler: Decker, E. A., Faustman, C., Lopez-Bote, C. J. New York: Wiley. ISBN: 0-471-31454-4
- Xiong, Y.L. & Decker, E.A. (1995). Alteration of muscle protein functionality by oxidative and antioxidative process. *Journal of Muscle Food*, 6, 139-160.
- Zaritzky, N. (2012). Physical-chemical principles in freezing. In D. W. Sun (Ed.), Handbook of frozen food processing and packaging (pp. 3e38). CRC Press. ISBN: 978-1-4398-3605-7
- Zhang, L., Lin, Y.H., Leng, X.J., Huang, M. & Zhou, G.H. (2013). Effect of sage (*Salvia officinalis*) on the oxidative stability of Chinese-style sausage during refrigerated storage. *Meat Science*, 95(2), 145-50.
- Zirlin, A. & Karel, M. (1969). Oxidation effects in a freeze-dried gelatin-methyl linoleate system. *Journal of Food Science*, 34, 160-164.