

T.C.
İSTANBUL SABAHATTİN ZAİM ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
BESLENME VE DİYETETİK ANABİLİM DALI
BESLENME VE DİYETETİK BİLİM DALI

MAYONEZ, TEREYAĞI, MARGARİN, KREMA VE
KAYMAKTA MALONDİALDEHİT (MDA)
DÜZEYLERİNİN BELİRLENMESİ VE *İN VİTRO*
BİYOERİŞİLEBİLİRLİĞİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şeyma İremnur ÖZDEMİR

İstanbul
Mayıs-2022

T.C.

**İSTANBUL SABAHATTİN ZAİM ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
BESLENME VE DİYETETİK ANABİLİM DALI
BESLENME VE DİYETETİK BİLİM DALI**

**MAYONEZ, TEREYAĞI, MARGARİN, KREMA VE
KAYMAKTA MALONDİALDEHİT (MDA) DÜZEYLERİNİN
BELİRLENMESİ VE *İN VİTRO* BİYOERİŞİLEBİLİRLİĞİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şeyma İremnur ÖZDEMİR

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Jale ÇATAK

İstanbul

Mayıs-2022

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu çalışma, jürimiz tarafından Beslenme ve Diyetetik Anabilim Dalı, Beslenme ve Diyetetik Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman Doç. Dr. Jale ÇATAK

Üye Doç. Dr Mustafa YAMAN

Üye Doç. Dr. Zafer CEYLAN

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylım.

Prof. Dr. Metin TOPRAK

Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİMİ

Yüksek lisans tezi olarak hazırladığım “**Mayonez, Tereyağı, Margarin, Krema ve Kaymakta Malondialdehit (MDA) Düzeylerinin Belirlenmesi ve *İn Vitro* Biyoerişilebilirliği**” adlı çalışmanın öneri aşamasından sonuçlandığı aşamaya kadar geçen süreçte bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle uyduğumu, tez içindeki tüm bilgileri bilimsel ahlak ve gelenek çerçevesinde elde ettiğimi, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığımı, bu çalışmamda doğrudan veya dolaylı olarak yaptığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu beyan ederim.

Şeyma İremnur ÖZDEMİR

ÖN SÖZ

Tezimin başlangıcından sonuna kadar tüm aşamalarında bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen, her şartta ulaşabildiğim saygıdeğer tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Jale ÇATAK'a,

Laboratuvar aşamasında destek olan, Ömer Faruk MIZRAK ve sevgili arkadaşım Merve DUMAN'a,

Eğitim hayatımın her döneminde de olduğu gibi bu dönemde de her anlamda beni destekleyen, teşvik eden, ilham veren ve şanslı hissettiren annem Nur ÖZDEMİR ve babam Yavuz ÖZDEMİR'e çok teşekkür ederim.

Şeyma İremnur ÖZDEMİR

İstanbul-2022

ÖZET
MAYONEZ, TEREYAĞI, MARGARİN, KREMA VE
KAYMAKTA MALONDİALDEHİT (MDA) DÜZEYLERİNİN
BELİRLENMESİ VE *İN VİTRO* BİYOERİŞİLEBİLİRLİĞİ

Şeyma İremnur ÖZDEMİR

Yüksek Lisans, Beslenme ve Diyetetik

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Jale ÇATAK

Mayıs - 2022, 99 Sayfa

Malondialdehit (MDA), enzimatik veya enzimatik olmayan lipid peroksidasyonu sonucu oluşan ikincil ürünlerdendir. MDA, lipid peroksidasyonunun biyobelirteci olarak kabul edilmektedir. Lipid peroksidasyonunun son ürünü olarak meydana gelen MDA, özellikle yağlı gıdalarda zengin miktarda bulunmaktadır. Mayonez, tereyağı, margarin, krema ve kaymak yüksek oranda yağ içeren gıdalardır. Bu çalışmanın amacı, yüksek oranda yağ içeriğine sahip olup beslenmede önemli yer tutan ve sıklıkla tüketilen mayonez, tereyağı, margarin, krema ve kaymak çeşitlerinin sindirim öncesi ve sindirim sonrası MDA miktarlarının tespit edilmesi ve *in vitro* biyoerişilebilirliğinin incelenmesidir. Çalışmada, mayonez, tereyağı, margarin, krema ve kaymaktan oluşan 5 farklı ürün grubundan 4 farklı ürün olmak üzere toplamda 20 farklı örnek İstanbul'daki marketlerden satın alınmıştır. Örneklerimizdeki MDA miktarları yüksek basınçlı sıvı kromatografisinde (HPLC) belirlenmiştir. İncelenen ürün gruplarında en yüksek MDA biyoerişilebilirliğine sahip ürün grubunun tereyağı olduğu bulunmuştur. Fakat sindirim sonrası MDA miktarı en yüksek ürün grubu margarin olduğundan, incelenen gruplar arasındaki risk açısından margarin grubunun MDA oluşumuna en elverişli grup olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Sonuç olarak, gıdalardaki yağ asidi oranı, gıda koruyucu maddeleri, gıda işleme prosesleri, depolama ve saklama koşullarının gıdalarda MDA oluşumunu etkilediği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Malondialdehit, Margarin, Tereyağı, *In vitro* sindirim, HPLC

ABSTRACT

DETERMINATION OF MALONDIALDEHYDE (MDA) LEVELS IN MAYONNAISE, BUTTER, MARGARINE, CREAM, AND KAYMAK AND *IN VITRO* BIOACCESSIBILITY

Şeyma İremnur ÖZDEMİR

Master, Nutrition and Dietetics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Jale ÇATAK

May - 2022, 99 Pages

Malondialdehyde (MDA) is one of the secondary products formed as a result of enzymatic or non-enzymatic lipid peroxidation. MDA is accepted as a biomarker of lipid peroxidation. MDA, which is the end product of lipid peroxidation, is especially rich in fatty foods. Mayonnaise, butter, margarine, cream, and kaymak are foods containing high fat. The aim of this study is to determine the pre-digestion and post-digestion MDA amounts and examine the *in vitro* bioaccessibility of mayonnaise, butter, margarine, cream, and kaymak varieties, which are frequently consumed and have a high-fat content. In the study, a total of 20 different samples, four different products from five different product groups consisting of mayonnaise, butter, margarine, cream, and kaymak, were purchased from markets in Istanbul. The amounts of MDA in our samples were determined by high-pressure liquid chromatography (HPLC). It was found that the product group with the highest MDA bioaccessibility was the butter group. However, since margarine is the product group with the highest amount of MDA after digestion, it was concluded that the margarine group was the most prone to MDA formation in terms of risk among the groups examined. As a result, it is thought that the fatty acid ratio in foods, food preservatives, food processing processes, and storage conditions affect the formation of MDA in foods.

Keywords: Malondialdehyde, Margarine, Butter, *In vitro* digestion, HPLC

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI.....	i
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİMİ.....	ii
ÖN SÖZ.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	x
KISALTMALAR LİSTESİ.....	xi
SEMBOLLER LİSTESİ.....	xii
BİRİNCİ BÖLÜM	
GİRİŞ.....	1

İKİNCİ BÖLÜM

LİTERATÜR TARAMASI.....	3
2.1. Lipid Peroksidasyonu.....	3
2.1.1. Otoksidasyon.....	4
2.1.2. Foto-Oksidasyon.....	7
2.1.3 Enzimatik Oksidasyon.....	8
2.2. Lipid Peroksidasyonu Ürünleri.....	9
2.2.1. Lipid Peroksidasyonu Sonucu Oluşan İkincil Ürünler.....	10
2.2.1.1 4-Hidroksinoneal (4- HNE).....	11
2.2.1.2 4-Hidroksiheksenal (4-HHE).....	13
2.2.1.3 Malondialdehit (MDA).....	15

2.3. Malondialdehit'in Yapısı.....	16
2.3.1. Malondialdehit'in Metabolizması.....	17
2.3.2. Malondealdehit'in Reaktivitesi.....	18
2.3.3. Schiff Baz Reaksiyonu.....	19
2.4. Malondialdehit Ölçüm Yöntemleri.....	21
2.4.1. Tiobarbitürik Asit Yöntemi.....	22
2.4.2. Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (HPLC).....	23
2.5. Margarin.....	25
2.6. Tereyağı.....	27
2.7. Krema.....	29
2.8. Kaymak.....	29
2.9. Mayonez.....	30

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA YÖNTEMİ.....	33
3.1. Araştırmanın Amacı.....	33
3.2. Araştırma Zamanı, Yeri ve Örnekler.....	33
3.3. Kullanılan Cihazlar.....	33
3.4. Analizi Yapılan Malzeme Listesi ve Miktarları.....	35
3.5. Malondialdehit Tayini.....	39
3.5.1. Deney Çözeltilerinin Hazırlanması.....	39
3.5.2. Örneğin Hazırlanması ve Analiz.....	39
3.5.3. Blank Hazırlanışı.....	40
3.5.4. Standart Hazırlanışı.....	40
3.5.5. HPLC koşulları.....	40
3.6. <i>İn Vitro</i> Analiz.....	41
3.7. İstatistiksel Analizler.....	41

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

BULGULAR.....42

4.1. Margarin, Tereyağ, Krema, Kaymak ve Mayonez Örneklerinde Sindirim Öncesi ve Sonrası MDA Miktarları ve Biyoerişilebilirliği.....42

BEŞİNCİ BÖLÜM

TARTIŞMA.....47

SONUÇ VE ÖNERİLER.....66

KAYNAKÇA.....68

ÖZGEÇMİŞ.....87

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1: Analizde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	34
Tablo 3.2: Analizde Kullanılan Kimyasallar.....	35
Tablo 3.3: Analizi Yapılan Örneklerin Listesi ve Miktarları.....	35
Tablo 3.4: Margarin Örneklerinin İçerik Tablosu.....	36
Tablo 3.5: Tereyağı Örneklerinin İçerik Tablosu.....	37
Tablo 3.6: Krema Örneklerinin İçerik Tablosu.....	38
Tablo 3.7: Kaymak Örneklerinin İçerik Tablosu.....	38
Tablo 3.8: Mayonez Örneklerinin İçerik Tablosu.....	39
Tablo 4.1: Margarin Örneklerinin Sindirim Öncesi ve Sonrası MDA Miktarları ve Biyoerişilebilirliği.....	42
Tablo 4.2: Tereyağı Örneklerinin Sindirim Öncesi ve Sonrası MDA Miktarları ve Biyoerişilebilirliği.....	43
Tablo 4.3: Krema Örneklerinin Sindirim Öncesi ve Sonrası MDA Miktarları ve Biyoerişilebilirliği.....	43
Tablo 4.4: Kaymak Örneklerinin Sindirim Öncesi ve Sonrası MDA Miktarları ve Biyoerişilebilirliği.....	43
Tablo 4.5: Mayonez Örneklerinin Sindirim Öncesi ve Sonrası MDA Miktarları ve Biyoerişilebilirliği.....	44
Tablo 4.6: Besin Gruplarının Sindirim Öncesi ve Sindirim Sonrası MDA Miktarlarının ve Biyoerişilebilirliğinin Ortalama Değerleri.....	44

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1: Lipid Peroksidasyonu Yayılma Fazı.....	6
Şekil 2.2: Malondialdehit (MDA), 4-hidroksi- <i>trans</i> -2-heksenal (HHE) ve 4-hidroksi trans -2-nonenal (HNE) Kimyasal Yapısı.....	11
Şekil 2.3: Malondialdehitin Kimyasal Yapısı.....	16
Şekil 2.4: Malondialdehitin Oluşumu ve Metabolizması.....	18
Şekil 2.5: Lizin- MDA Eklentilerinin Oluşumu.....	20
Şekil 2.6: HPLC Sistemi.....	24
Şekil 3.1: Numuneleri Homojenize Etme Aşaması.....	33
Şekil 4.1: Örneklerin Biyoerişebilirlik Oranlarının Grafik ile Gösterimi.....	45

KISALTMALAR LİSTESİ

ATP: Adenozin trifosfat

ÇDYA: Çoklu doymamış yağ asidi

GC: Gaz Kromatografisi

H: Hidrojen

HHE: 4- hidroksiheksenal

HNE: 4- hidroksi-2-nonenal

HPLC: Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi

LDL: Düşük yoğunluklu lipoprotein

LH: Lipid substratı

LOOH: Hidroperoksitler

LOO: Peroksi radikali

LO•: Alkoksil radikalleri

LP: Lipid peroksidasyonu

MAA: Malondialdehit asetaldehit

MDA: Malondialdehit

ROS: Reaktif oksijen türleri

SFA: Doymuş yağ asitleri

TBA: Tiobarbitürik asit

TBARS: Tiobarbitürik asit reaktif madde

TFA: Trans yağ asitleri

UV: Ultraviyole

SEMBOLLER LİSTESİ

dk	:Dakika
g	:Gram
°C	:Santigrat Derece
°F	:Fahrenheit
nm	:Nanometre
mg	:Miligram
mL	:Mililitre
mm	:Milimetre
µm	:Mikrometre
µg	:Mikrogram
mcg	:Mikrogram
%	:Yüzde
vd	: ve diğerleri

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

Heterojen bir bileşik grubu olan lipidler vücudumuzda birçok önemli işlevi yerine getirmektedir. Diyet lipidlerinin kalitesi ve miktarı kan lipid parametrelerini etkilemektedir. Yüksek miktarda uzun zincirli doymuş yağ asidi içeren yağların damar sertliğine neden olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, çoklu doymamış yağ asidi (ÇDYA) bakımından zengin yağlar, kalp ve damar hastalıkları riskini azaltmak için yaygın olarak tavsiye edilmektedir. Ancak bu doymamış yağlar, ısıya ve geçiş metal iyonunun neden olduğu peroksidasyona karşı daha hassastırlar (Doureradjou ve Koner 2008).

Lipid peroksidasyonu (LP), bitkisel yağlar ve yağ bazlı gıdalarda kalite bozulmalarının başlıca nedenidir. Özellikle ÇDYA bakımından zengin olan bitkisel yağlar, lipid peroksidasyonu adı verilen bir işlemde kolayca oksitlenir ve çok çeşitli ürünlere dönüştürülürler (Ma ve Liu, 2019). Lipid oksidasyon hızı, büyük ölçüde yağın doymamışlık derecesine bağlıdır. Yüksek konsantrasyonda çoklu doymamış yağ asitleri, yağı oksidasyona daha yatkın hale getirir (Vandemoortele ve De Meulenaer, 2021). Genel olarak ÇDYA'ların oksidatif bozulması olarak tanımlanan bu süreç, birincil oksidasyon ürünleri olan hidroperoksitleri (LOOH) üretir. Hidroperoksitler, özellikle aldehitler olmak üzere ikincil oksidasyon ürünlerine ayrışabilen kararsız bileşiklerdir (Ma vd., 2019). Lipid peroksidasyonunun ikinci ürünleri 4-hidroksi-2-nonenal (HNE), 4-hidroksiheksenal (HHE) ve malondialdehittir (MDA) (Esterbauer vd., 1991). Bunlar arasında ise 4-hidroksi-2-nonenal ve malondialdehit en bol bulunanlardır.

Karakteristik bir aldehit olan malondialdehit, omega-3 ve omega-6 yağ asitlerinin oksidasyonu sırasında üretilir ve lipidlerin oksidatif bozulmasının derecesini ölçmek için yaygın olarak bir belirteç olarak kullanılır (Vandemoortele ve De Meulenaer, 2021). MDA, eksojen kaynaklı olarak gıdalarda meydana gelebileceği gibi endojen olarak vücut dokularında da meydana gelebilmektedir. Oluşum mekanizmasında etken birden çok faktörden söz edilebilmektedir.

Bunlardan başlıcaları; yağ asidi çeşidi, yağ asidi zincirinin uzunluğu, yapıda bulunan antioksidan kapasitesi, ortam koşulları (sıcaklık, pH vb.), üretim aşamaları ve

depolama şartlarıdır. Ayrıca uzun zamandır lipid peroksidasyonun biyobelirteci olarak birçok araştırmada MDA' ya yer verilmiştir (Karabudak, 2002).

İkincil peroksidasyon ürünleri bitkisel yağlar ile gıdalara dahil edilebildiğinden, insan diyetinin bir parçası haline gelirler. Sonunda, ince bağırsağa girebilir ve kan dolaşımına emilebilirler. MDA, HHE ve HNE'nin gıdalarla alınmasının, inflamasyonu teşvik ettiği, redoks homeostazını bozduğu ve aterosenez, diyabet ve hatta kanser gibi çeşitli hastalıklara neden olduğu kabul edilmiştir (Ma ve Liu, 2019). MDA'nın insan vücudundaki çeşitli biyolojik süreçleri etkilediği bulunmuştur. Ateroskleroza, proteinin glikasyonunu ve dolayısıyla glikasyon son ürününün oluşumunu arttırdığı tespit edilmiştir. Malondialdehit tüketiminin kanser, kardiyovasküler hastalık vb. gibi çeşitli hastalıklara yatkın olmamıza neden olarak yüksek morbidite ve mortaliteye neden olması MDA'nın sağlığa zararlı olduğunu göstermektedir (Doureradjou ve Koner, 2008). Proteinlere ve DNA'ya karşı yüksek reaktivitesi, çeşitli eklentiler ve çapraz bağlar oluşturması nedeniyle, MDA'nın insanlar için potansiyel olarak toksik olduğu düşünülmektedir (Vandemoortele ve De Meulenaer, 2021).

Bu çalışmanın amacı, zengin yağ içeriğine sahip olan ve diyetle sıklıkla tüketilen besinlerden olan margarin, tereyağı, krema, kaymak ve mayonez ürünlerinde sindirim öncesi ve sonrasında MDA düzeylerinin saptanması ve biyoerişebilirliğinin belirlenmesidir.

İKİNCİ BÖLÜM

LİTERATÜR TARAMASI

2.1 Lipid Peroksidasyonu

Lipidler, hücrelerin yapısını koruyan ve işlevlerini kontrol eden hücre zarlarının temel bileşenleri olup aynı zamanda serbest oksijen radikalleri gibi reaktif oksijen türlerinin (ROS) saldırısının birincil hedefleridir (Esterbauer, 1993). Lipidler üç yağ asidi ile bir alkol veya gliserol molekülünün esterleşmesiyle oluşurlar (Ubhayasekera, 2009). Doymamış yağ asitleri, esas olarak oksidasyona karşı oldukça hassas olan omega-9, omega-6 ve omega-3 serilerinden oluşur (Galano vd., 2015). Oksidasyon oranı, doymamışlık derecesine bağlıdır ve yağ asitlerinin çift bağındaki artışla artar. Oksijen doymamış lipidlerle reaksiyona girdiğinde, lipid peroksidasyonu ile çok çeşitli oksidasyon ürünleri üretilir. Lipid peroksidasyonu hayati zar protein yapısını ve işlevini değiştirebilir ve kontrol edilmezse hücresel işlev bozukluğuna ve yaygın doku hasarına yol açabilir (Ramana vd., 2017).

Lipid oksidasyon ürünleri mutajenik, kanserojen ve sitotoksik özelliklere sahiptir ve insan sağlığı için risk faktörü olarak kabul edilir (Julia vd., 2015). Lipid oksidasyonu, esansiyel çoklu doymamış yağ asitlerinin içeriğini sınırlayarak birçok karmaşık gıda ürününün raf ömrünü ve gıdaların besin değerini azaltır (Böttcher vd., 2015). Lipid peroksidasyonu, kimyagerler tarafından doğal bileşiklerin (katı yağlar, sıvı yağlar) bozunma süreci ve özellikle gıda kalitesinin (koku, tat, renk, doku, toksisite) bozulmasında bir faktör olarak incelenmiştir (Guéraud vd., 2010). Besinlerde lipid peroksidasyonun gerçekleşmesi ile meydana gelen çok spesifik bazı oluşumlar ise şu şekilde sıralanabilir (Riemenschneider, 1955; Dziezak, 1986; Özdalyan, 1991):

- Katı ve sıvı yağlar ile yağ içeren gıdalarda ransit
- Pigmentlerde renk değişiminin oluşması
- Toksik etkiye sahip oksidasyon ürünleri oluşumu

- Gıdalarda tat ve kokuda kayıp ve de bozuklukların meydana gelmesi
- Tekstründe deęişmeler
- Oksidasyon ile birlikte vitaminler ve esansiyel yağ asitlerinin tahribata uğraması ve bu sebeple besinlerin besleyicilik değerinin azalması.

Lipid peroksidasyonuna sebep olan veya hızlandıran reaktiflerin başında oksijen gelmekte olup, ayrıca ışık, sıcaklık, demir ve bakır gibi metal iyonları, bir kısım pigmentler ve doymamışlık derecesi oksidasyonu hızlandırmaktadır (Riemenschneider, 1955; Keskin, 1981; Dziezak, 1986; Anon., 1991; Frankel, 1991). Bu faktörler ortadan kalktığı takdirde oksidasyon da ortadan kalkmaktadır. Ancak pratikte bu mümkün olmamaktadır. Bu nedenle otoksidasyonu, dışardan herhangi bir madde katmadan önlemek çok zordur. Bu sebeple, otoksidasyonun fiziksel ve teknolojik yöntemlerle önlenemediği durumlarda antioksidanlar ve sinerjistler katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Saldamlı, 1985; Dziezak, 1986). LP mekanizmaları enzimatik, enzimatik olmayan, radikal olmayan peroksidasyon ve enzimatik olmayan serbest radikal aracılı peroksidasyon (otoksidasyon) olarak sınıflandırılabilir (Guéraud vd., 2010).

2.1.1 Otoksidasyon

Organik bileşiklerin serbest radikal zincir oksidasyonu, tarihsel olarak organik ve fiziksel kimyacılar tarafından otoksidasyon olarak adlandırılmıştır. Reaksiyonun peroksit ürünleri, belirli koşullar altında işlemin başlatıcıları olarak hizmet edebilir ve bu koşullar altında, peroksit ürünleri oluştuğça oksijen tüketim hızı zamanla artar. Serbest radikal otoksidasyonunun mekanizması, başlatma, yayılma ve sonlandırma adımlarından oluşan bir zincir süreci ile anlaşılabilir. Reaksiyona giren bileşik bir lipid veya biyolojik öneme sahip başka bir bileşik (protein, karbonhidrat, nükleik asit) olduğunda, süreç normal olarak peroksidasyon olarak adlandırılır. Hücre zarları, serbest kolesterolün yanı sıra fosfolipidler üzerinde esterlenmiş önemli miktarlarda çoklu doymamış yağ asitleri içerir. Bu lipidler, serbest radikal saldırı için birincil hedeflerdir ve bu nedenle serbest radikal lipid peroksidasyonu, canlı sistemlerin biyolojisi üzerinde derin bir etkiye sahiptir (Yin vd., 2011).

Otoksidasyon reaksiyonu, lipidlerin parçalanmasına ve farklı oksidasyon ürünlerinin oluşumuna yol açar (Kubow, 1992). Lipid substratı (LH) ısıya, ışığa veya metal iyonlarına maruz kaldığında, çift bağın hidrojen atomu (H) ekstrakte edilir ve serbest veya alkil radikali ($L\bullet$) oluşur (Lee vd., 2004). Bu serbest radikaller oksijen ile reaksiyona girer ve hidrojen atomunun başka bir doymamış yağ asidinden çıkarılmasıyla peroksi radikali ($LOO\bullet$) oluşur. Başlatma, yayılma ve sonlandırma mekanizmaları ile hidroperoksitler adı verilen birincil oksidasyon ürünlerinin oluşumuna yol açar (Julia vd., 2015). Yayılma döngüsünün uzunluğu, lipid doymamışlığı derecesi ile doğru orantılıdır (Kubow, 1992). Bu birincil oksidasyon ürünleri stabil değildir ve ayrıca aldehit, ketonlar ve alkoller gibi karbonil bileşiklerine ayrılır (Tirosh vd., 2015). Enzimatik olmayan serbest radikal mekanizması üç aşamada meydana gelir (Guéraud vd., 2010):

Başlatma: lipid substratı $\rightarrow L\bullet + H\bullet$

Yayılma: $L\bullet + O_2 \rightarrow LOO\bullet$

$LOO\bullet + \text{lipid substratı} \rightarrow \text{hidroperoksitler} + L\bullet$

Sonlandırma: $LOO\bullet + LOO\bullet \rightarrow \text{radikal olmayan ürün}$

$LOO\bullet + L\bullet \rightarrow \text{radikal olmayan ürün}$

$L\bullet + L\bullet \rightarrow \text{radikal olmayan ürün}$

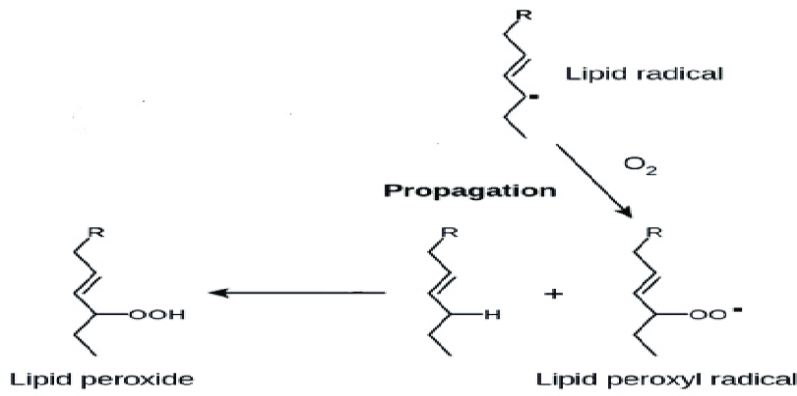
Hidroperoksitin erröz iyon Fe^{+2} ile daha fazla reaksiyonu, peroksil radikalini ve alkoksil radikallerini ($LO\bullet$) verir. Bu reaksiyon hızlı olacak ve Fe^{+2} yenilenecek, ancak Fe^{+2} rejenerasyonu yavaş olacaktır (Gutowski ve Kowalczyk, 2013).

• Hızlı reaksiyon: $Fe^{+2} + LOOH \rightarrow Fe^{+3} + LO\bullet + OH^-$

• Yavaş reaksiyon: $Fe^{+3} + LOOH \rightarrow LOO\bullet + Fe^{+2} + H + \text{alkil radikalleri ve aldehitler, alkoksil radikalinin bozulması ve } \beta\text{-skisyonu nedeniyle oluşur.}$

Serbest radikaller sonlandırma döngüsünde çıkarılır ve iki radikal, radikal olmayan bir bileşik oluşturmak için birleşir ve son olarak yayılma döngüsü sonlandırılır (Kubow, 1992).

- **Başlatma:** bir lipid radikali vermek için bir lipid substratı zincirinden H radikalının ayrıştırılması; bir başlatıcı gereklidir. Lipid radikallerinin oluşumunda, lipid bir ÇDYA olduğunda özellikle uygundur, çünkü ortaya çıkan radikal rezonansı stabilize edilmiştir.
- **Yayılma:** lipid radikali, oksijenle reaksiyona girerek bir lipoperoksil radikali verebilir, bu da bir lipid radikali ve bir lipid hidroperoksit vermek üzere bir lipid ile reaksiyona girer.



Şekil 2.1. Lipid Peroksidasyonu Yayılma Fazı

Kaynak: Hashemi, 2019.

Hidroperoksitler kararsızdır: yeni peroksil ve alkol radikalleri oluştururlar ve ikincil ürünlere ayrışırlar (Halliwell, Chirico, 1993; Gardner, 1989; Spiteller vd., 2001).

- **Sonlandırma:** Radikal olmayan veya çoğalmayan türler vermek için radikal türlerin bir kombinasyonudur. Reaktif oksijen türleri normal fizyolojik koşullar altında bulunur ve doğal savunmalar aşıldığında *in vivo* daha büyük miktarlarda üretilebilir. Lipid peroksidasyonunun başlatılmasında rol oynayabilirler. Hidroksil radikali, en reaktif radikaldir ve *in vivo* olarak açıkça kanıtlanmamıştır. Fenton reaksiyonunun ve Haber-Weiss reaksiyonunun her ikisinin de hidrojen peroksit ve metal türlerinden (demir, bakır) hidroksil radikalini oluşturması beklenir (Cheng ve Li 2007). Hidroperoksitler ayrıca başlangıç türlerine, yani peroksil ve alkoksil radikallerine dönüştürülebilir.

Birincil ürünler olan hidroperoksitler, çeşitli mekanizmalarla potansiyel toksisiteye sahip daha stabil ikincil ürünlere ayrışır. Çoklu doymamış yağ asitlerinin peroksidasyonu karmaşıktır, çünkü memelilerde farklı bölmelerde birçok yağ asidi bulunur. Alkoksil radikallerinin oluşumu, daha sonra β -skisyona eğilimli olarak, kısa zincirli ürünlere ve modifiye zincir lipidine (karboksilik kısım) yol açar. Hidroperoksitler ayrıca hidroksil ve epoksiasitlere yeniden düzenlenebilir, dimerize edilebilir veya polimerize edilebilir (Esterbauer, 1982). LP tarafından üretilen yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerden neredeyse hiç bahsedilmemektedir, çünkü muhtemelen kısa zincirli uçucu maddelerden daha fazla analiz edilmeleri daha zordur, ancak aynı zamanda zararlı etkilere de sahip olabilirler (Frankel, 1982; Nakamura ve Toyomizu, 1977).

2.1.2 Foto-Oksidasyon

Foto-oksidasyon, ketonlar, aldehitler, karboksilik asitler, yağ asitleri, esterler, epoksiler, sülfonlar, fenoller, anhidritler, kinonlar ve alkoller sülfoksitler gibi alifatik ve aromatik oksitlenmiş bileşikler üretir (Lee, 2003). Işık varlığında, fotosensitizörler üçlü oksijeni yüksek reaktif ve radikal olmayan bir molekül olan tekli oksijene dönüştürür. Üçlü oksijene kıyasla gıda ile reaksiyonu aktive etmek için düşük enerji gerektirir, bu nedenle sıcaklığın tekli oksijenin neden olduğu oksidasyon üzerinde üçlü oksijenden daha az etkisi vardır (Min ve Boff, 2002). Yağlar güneş radyasyonuna maruz kaldığında, ham ve rafine yağlarda foto-oksidasyon meydana gelir (Lee, 2003). Güneş ışığının dalga uzunluğu 220 nm'den az ise, doymamış yağ asitleri ışığı ememez, ancak foto-oksidasyon sırasında klorofil, porfirin veya gül bengal gibi boyalar gibi hassaslaştırıcı moleküller ışık enerjisini emer ve üçlü durum hassaslaştırıcısını tekli durum hassaslaştırıcısına dönüştürür. Floresan ışığı hassaslaştırıcı moleküller tarafından yayılır ve üçlü hassaslaştırıcı oluşturmak için bu üçlü hassaslaştırıcı iki mekanizma ile reaksiyona girer (Choe ve Min, 2005). İlk mekanizmada, sensitizer, serbest radikal ve tekli sensitizerin karmaşık bir karışımını oluşturmak için lipid substratı ile reaksiyona girer, daha sonra bu karışım üçlü ile reaksiyona girer, oksijen ve hidroperoksit, yapı olarak otoksidasyon ile benzer şekilde verilir.

• 3 Sens + lipid substrat $\rightarrow$ serbest radikal ($L\bullet$) + tekli sensitizer (SensH)

- Serbest radikal ($L\bullet$) + tekli sensitizer (SensH) $3O_2 \rightarrow$ ikinci mekanizmada Hidroperoksit üçlü sensitizer ayrıca üçlü oksijen ile reaksiyona girer ve tekli oksijen verir (Song vd., 2007). Bu tekli oksijen, doymamış lipidlerin çift bağıyla doğrudan reaksiyona girer ve hidroperoksitleri üretir. Bu hidroperoksit otoksik ürünlerden farklıdır ve bu durumda radikal temizleyiciler müdahale etmez, çünkü serbest radikallerin katılımı yoktur (Galano vd., 2015; Kubow, 1992).

- $3 \text{ Sens} + 3O_2$ (üçlü oksijen) $\rightarrow 1O_2$ (tekli oksijen)

- $1 O_2$ (tekli oksijen) + lipid substratı $\rightarrow$ Hidroperoksit

Tekli oksijen, H atomunu soyutlamadan yağ asitleri ile doğrudan reaksiyona girerek peroksitler üretir ve lipid peroksidasyon işlemi sırasında zincir reaksiyonuna girer.

2.1.3 Enzimatik Oksidasyon

Enzimatik oksidasyon işlemi ile oluşan hidroperoksit, prostagladinlerin ve eikosanoidlerin sentez sürecindeki ara maddelerdir (Frey vd., 2006). Enzimatik mekanizmalar ayrıca gıdalardaki lipidlerin lipoksijenaz ve sitokrom P450 tarafından hidroperoksitler üretmek için oksidasyonunu katalize eder. Ancak çoklu doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu, lipoksijenazlar tarafından serbest radikal mekanizmalar yoluyla başlatılarak spesifik hidroperoksitler oluşturur (Kubow, 1992; Feussner ve Wasternack, 2002).

Lipoksijenaz enzim molekülleri, lipoksijenaz için bir substrat olarak yağ asidinde istenen bir hem demir, 1, 4 cis, cis-pentadien sistemi içerir. Lipoksijenaz enziminin ferrik formu, 1,4 – cis, cis-pentadien yağ asidi parçasını, moleküler oksijen ile reaksiyona girerek radikal oluşturmak üzere pentadienil radikale okside eder ve son olarak hidroperoksitler üretir (Gajera vd., 2015; Mandal vd., 2014). Bu hidroperoksitler, enzimatik kimyasal reaksiyonun öncüsüdür, çünkü lipoksijenaz reaksiyonu, yağ asitlerinin substratından tek bir yağ asidi hidroperoksidinin sentezini başlatır (Mandal vd., 2014).

Lipoksijenaz / sitokromlar P450

•Yağ + Su Serbest yağ asitleri + Gliserol

•Serbest yağ asitleri Hidroperoksitlerin bozulması $\longrightarrow$ Aldehit, Ketonlar
oksidasyon

Sonuç olarak, lipid peroksidasyonu, farklı kimyasal fonksiyonlara, moleküler ağırlığa, fiziko-kimyasal özelliklere, reaktiviteye, toksisiteye vb. sahip çok sayıda bileşiğe yol açabilen bir dizi karmaşık enzimatik ve enzimatik olmayan reaksiyon grubunu temsil eder. Gıda kalitesinden sağlık sorunlarına kadar, çeşitli hastalıkların ortaya çıkmasında olası etkilerle birlikte büyük önem ve çeşitlilik göstermektedir. Pek çok çalışma, biyo-dönüşüm ve biyomoleküllere (proteinler, DNA) eklenme yoluyla daha fazla toksisite uygulayabilen, oldukça reaktif bileşikler oldukları için alkenallerin oluşumu ve sonraki reaksiyonları hakkında rapor vermektedir (Guéraud vd., 2010).

Lipidlerin oksidasyonunun genel kimyası, bu sürecin belirli gıdalardaki ve gıda ürünlerindeki etkilerinin ayrıntılı bir şekilde anlaşılmasına yönelik daha fazla çabanın yönlendirilmesi gerektiğini göstermektedir. Codex Alimentarius, kabul edilebilir oksidasyon sınırlarının, bütünlük, beslenme ve güvenlik değerlerinin kriterlerinin oluşturulmasına dayanarak, yenilebilir amaç için katı ve sıvı yağlarda yaklaşık 10 meq/kg peroksit seviyelerini kabul eden bazı kılavuzlar sağlamıştır (Ahmed vd., 2016).

2.2 Lipid Peroksidasyonu Ürünleri

Lipid peroksidasyonu veya oksijenin doymamış lipidlerle reaksiyonu, çok çeşitli oksidasyon ürünleri üretir. Lipid peroksidasyonunun başlıca birincil ürünleri lipid hidroperoksitlerdir. Hidroperoksitler, lipid peroksidasyon işleminin ana birincil ürününü oluşturan yayılma aşamasında üretilir (Ayala vd., 2014). Hidroperoksitler, hidroperoksitlerin önce yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ile ayrıldığı ve daha sonra luminol gibi bir kemilüminesans probu varlığında bir demir kompleksi ile reaksiyona girdiği HPLC-kemilüminesans yöntemiyle yüksek hassasiyetle belirlenebilir (Niki vd., 2005).

Hidroperoksit grubu, serbest yağ asitleri, triaçilgliseroller, fosfolipidler ve steroller gibi çeşitli lipid yapılarına bağlanabilir. Biyolojik sistemlerde lipid hidroperoksit üretimi ve efektör etkisi gözden geçirilmiştir.

Serbest radikallerin aksine, genellikle yüksek derecede reaktif ve kimyasal olarak kararsız, düşük sıcaklık ve metal iyonlarının yokluğu gibi orta reaksiyon koşullarında, lipid hidroperoksitler nispeten daha kararlı ürünlerdir. Ayrıca serumdaki lipid hidroperoksitlerin dokulardaki oksidatif stresi tahmin etmek için yararlı olabileceği tespit edilmiştir (Ayala vd., 2014).

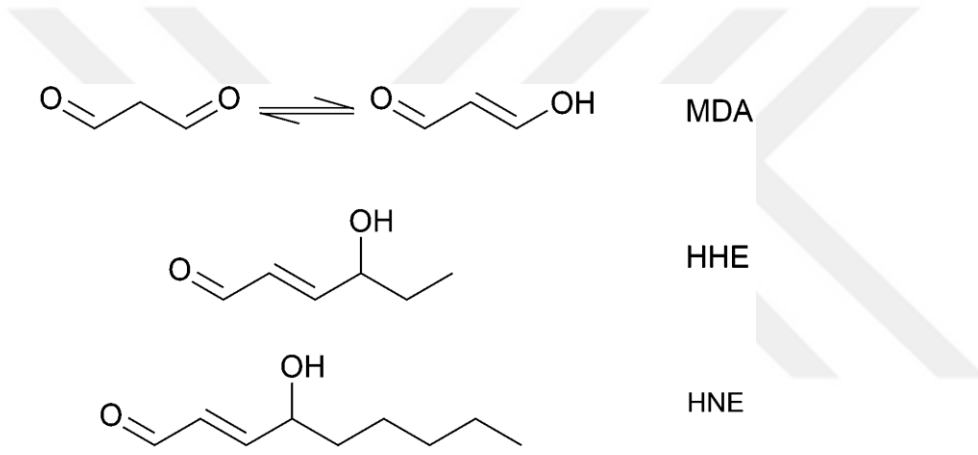
2.2.1 Lipid Peroksidasyonu Sonucu Oluşan İkincil Ürünler

Birincil ürünler olan hidroperoksitler, çeşitli mekanizmalarla, potansiyel toksisiteye sahip çok sayıda daha kararlı ikincil ürünlere ayrışır (Guéraud vd., 2010). Biyolojik sistemlerde lipid hidroperoksitler parçalandığında çok çeşitli aldehytler oluşur. Bu aldehytlerin bazıları oldukça reaktiftir ve ilk serbest radikal olaylarını yayan ve artıran ikinci toksik haberciler olarak kabul edilebilir. Şimdiye kadar en yoğun çalışılan aldehytler 4-hidroksinonenal, 4-hidroksiheksenal ve malonaldehyttir (Esterbauer vd., 1991). Bu ürünler uzun zamandır lipid peroksidasyonunun toksik son ürünleri olarak kabul edilmişlerdir. Artık, hem patolojik hem de fizyolojik koşullar altında, özellikle hücre döngüsü düzenlemesinde hücre sinyallemede gerçekten güçlü bir biyolojik rol oynadıkları bilinmektedir. Ayrıca lipid peroksidasyon/oksidatif stresin biyobelirteçleri olarak da hizmet ederler (Guéraud vd., 2010). Bununla birlikte, lipid peroksidasyon ürünlerinden MDA ve HNE, sadece oksidatif stresin biyolojik belirteçleri olarak değil, aynı zamanda fizyolojik ve patolojik önemi olan biyolojik olarak aktif bileşikler olarak kabul edilir (Tsikas, 2017).

MDA, HHE ve HNE, proteinler ve DNA ile yüksek kimyasal reaktiviteleri nedeniyle toksik maddeler olarak tanımlanmıştır, bu da yapısal hasara ve işlevselliklerinin değişmesine neden olur. Ne yazık ki, MDA, HHE ve HNE, özellikle ÇDYA bakımından zengin ve yüksek sıcaklıkta işlenmiş olan çeşitli bitkisel yağlarda bulunmuştur. Bu üç reaktif aldehyt, oksitlenmiş bitkisel yağ ile birlikte kızartılmış gıdalara dahil edilebilir ve diyetimizin bir parçası olabilir ve daha sonra bağırsaktan kan sistemine emilebilir. Bu nedenle, ÇDYA bakımından zengin bitkisel yağ ve yağ

bazlı gıdaların, dünya çapında yüksek ÇDYA ürünleri tüketimi nedeniyle insan sağlığını tehdit eden MDA, HNE ve HHE'nin önemli bir alım kaynağı olabileceği kolayca anlaşılabilir.

Dahası, Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi Bilimsel Komitesi'nin önerisinde, lipid peroksidasyonunda oluşan ikincil ürünler için bir toksikolojik endişe eşiği bildirilmiştir. MDA için maruz kalma seviyesi 30 µg/kg bw/gün ve HHE ve HNE için 1.5 µg/kg bw/gün'dür. Sonuç olarak, büyük önem taşıyan bitkisel yağda MDA, HHE ve HNE'nin oluşumuna ve inhibisyonuna giderek daha fazla dikkat çekilmiştir. Bununla birlikte, bu üç aldehitin belirlenmesi önemli bir temel ve gerekliliktir (Ma ve Liu, 2017).



Şekil 2.2. Malondialdehit (MDA), 4-hidroksi- *trans* -2-heksenal (HHE) ve 4-hidroksi- *trans* -2-nonenal (HNE) Kimyasal Yapısı.

Kaynak: Tullberg vd., 2016

2.2.1.1 4-Hidroksinonenal (4- HNE)

Aldehit ürünlerinin ana sınıfları alkanallar, alkenaller ve hidroksialkenallerdir. Bunlardan en biyolojik olarak aktif olan hidroksialkenallerdir ve bu sınıfın en önemli üyesi, hem büyük bir aldehit ürünü olan hem de güçlü biyolojik aktiviteye sahip olan 4-hidroksi nonenaldır (Cheeseman, 1993). 4-HNE, omega-6 ÇDYA'ların peroksidasyonundan ortaya çıkan dokuz karbonlu bir lipid aldehit olup birçok durumda uyum içinde hareket eden ve yüksek reaktivitesini açıklamaya yardımcı olan üç fonksiyonel grup içeren olağanüstü reaktif bir bileşiktir (Esterbauer, 1991).

En önemlisi, karbon 3'e kısmi pozitif yük sağlayan bir C=C çift bağ ve bir C=O karbonil grubunun konjuge bir sistemi vardır, çünkü bu yapı mobil π -elektronları içerir. Karbonil oksijen atomu elektronegatifdir ve bölgesel elektron eksikliğine neden olan beta-karbon atomundan mobil elektron yoğunluğunun geri çekilmesini teşvik edebilir.

Bu tip elektron polarizabilitesi göz önüne alındığında, HNE tercihen yumuşak nükleofillerle 1,4-Michael tipi adüktler oluşturan yumuşak bir elektrofil olarak kabul edilir. Sistein sülfhidril grupları, HNE'nin birincil yumuşak nükleofilik hedefleridir, lizin ve histidin kalıntıları ise daha sert biyolojik nükleofillerdir. Karbon 3 üzerindeki pozitif yük, hidroksi grubunun karbon 4'teki endüktif etkisi ile daha da artar. Bu nedenle, örneğin tiyol veya amino grupları tarafından nükleofilik saldırı, esas olarak karbon 3'te ve ikincil olarak karbonil karbon 1'de meydana gelir (Schaur vd., 2015).

4-HNE ilk olarak 60'lı yıllarda keşfedilmiştir (Ayala vd., 2014). 1980 yılında Esterbauer ve diğerleri 4-HNE'yi lipid peroksidasyonu ile üretilen başlıca sitotoksik maddelerden biri olarak tanımlamışlardır. ROS, linoleik, alfa-linolenik veya araşidonik asit gibi omega-6 çoklu doymamış yağ asitlerini oksitlediğinde, 4-HNE üretilir. Üretildikten sonra, doğal inhibitörler tarafından kontrol edilmezse, 4-HNE çoklu hedeflerle kimyasal reaksiyonlara katılır. 4-HNE, esas olarak sistein ile değil, aynı zamanda daha düşük frekansta lizin ve histidin ile 1,4-Michael ilavesi adüktlerinin oluşumunu kolaylaştırır. Lipid aldehitlerin toksisitesi, esas olarak proteinleri kovalent olarak değiştirme potansiyellerinden kaynaklanmaktadır. HNE, sistein ve histidin kalıntılarından gelen sülfhidril ve amino gruplarıyla reaksiyona girer (Uchida ve Stadtman, 1992). 4-HNE yüksek toksisitesi, tiyoller ve amino grupları ile hızlı reaksiyonları ile açıklanabilir. Ayrıca, 4-HNE'nin amino ve tiyol gruplarına karşı reaktif bir tercihe sahip olduğu belgelenmiştir (Breitzig vd., 2016). Reaktif aldehitler, özellikle 4-HNE, hem sinyal molekülleri olarak hareket eder hem de lipid peroksidasyonunun sitotoksik ürünleri olarak, özellikle makro moleküllerin kovalent modifikasyonu ile uzun süreli biyolojik sonuçlara neden olur (Ayala vd., 2014). Normal fizyolojik koşullarda, 4-HNE, 2 dakikadan daha kısa bir yarı ömür gösterir ve tipik olarak doğal inhibitörler tarafından sıkı bir şekilde düzenlenir. 4-HNE aracılı Michael ilaveleri bazen ters yönde ilerleyerek toksik olmayan moleküllerin üretilmesine neden olur: sistein ve glutatyon. Retro Michael İlavesi olarak adlandırılan bu reaksiyon, Glutatyon-S-transferaz varlığı ile katalize edilebilir

(Breitzig vd., 2016). Lipid peroksidasyonunun bir ürünü olarak, 4-HNE aynı zamanda oksidatif stresin bir biyobelirteci olarak kabul edilir ve en zorlu reaktif aldehytlerden biri olarak tanımlanır. 4-HNE addüksiyonu hücre tipine bağlı olarak hücre sağ kalımı veya ölümü ile sonuçlanabilirken, hastalık patolojisinde 4-HNE'nin varlığı dikkat çekicidir (Ayala vd., 2014).

4-HNE, alzheimer hastalığı, parkinson hastalığı, kalp hastalığı, ateroskleroz, kanserler, diyabet ve akut akciğer hasarı dahil ancak bunlarla sınırlı olmayan hastalıklarla ilişkilendirilmiştir. Bu, büyük ölçüde, çok sayıda hedefle Michael eklentileri yoluyla protein eklentileri oluşturma yeteneğinden kaynaklanmaktadır. 4-HNE tercihen, bir kısmı redoks sinyallemede yer alan proteinler olan tiyol içeren proteinlerin sistein kalıntıları ile eklentiler oluşturur (Schaur vd., 2015). Ayrıca, zararlı etkilerinin sıklıkla oluşan eklentilerin sayısı ile orantılı olduğu bulunmuştur. 4-HNE'nin, ATPaz aktivitesini bozarak, oksijen tüketimini bozarak ve hatta c-Jun NH2-terminal kinaz ile eklenti oluşumu yoluyla erken apoptozu tetikleyerek mitokondriyi etkilediği gösterilmiştir (Dalleau vd., 2013).

4-HNE, “serbest radikallerin ikinci toksik habercileri” ve ayrıca “en fizyolojik olarak aktif lipid peroksitlerinden biri”, “oksidatif stresin ana jeneratörlerinden biri”, “lipid peroksidasyonunun kemotaktik bir aldehydik son ürünü” ve “ana lipid peroksidasyon ürünü” olarak kabul edilir (Ayala vd., 2014).

2.2.1.2 4-Hidroksiheksenal (4-HHE)

Lipidler, işlevi hücrel homeostaz için hayati önem taşıyan, ancak aynı zamanda reaktif oksijen türlerinin oksidatif hasarına karşı savunmasız olan bir biyomakromolekül sınıfını temsil eder. Lipidlerin peroksidasyonu, hücrel membranların bütünlüğünün bozulmasına ve α , β -doymamış aldehytler olan akrolein, 4-hidroksiheksenal ve 4-hidroksinonenal dahil olmak üzere yayılabilir aldehyt yan ürünlerinin üretilmesine neden olur (LoPachin vd., 2009). HHE, dokosaheksaenoik asit ve eikosapentaenoik asit (22:5, n-3) içeren omega-3 çoklu doymamış yağ asitlerinin oksidasyonundan türetilir (Long ve Picklo, 2010).

Diyetteki uzun zincirli omega-3 ÇDYA, gıda kimyasındaki en önemli sorunlardan biri olan oksidasyona karşı oldukça hassastır ve besin değerlerini düşürebilmektedir.

Yapılan çalışmalarda da, peroksidasyonun beslenme kalitesinin kaybına neden olduğu ve ayrıca 4-hidroksi-2-alkenaller gibi genotoksik ve sitotoksik bileşiklerin oluşumuna yol açtığı gözlenmiştir (Awada vd., 2012). Beckman ve diğerleri tarafından yapılan araştırmalar, HHE'nin *omega*-3 oksidasyonunun küçük bir 4-hidroksi-alkenal ürünü olduğunu, buna karşın 4-hidroksi-2,6-nonadienalın ana 4-hidroksi-alkenal ürünü olduğunu göstermektedir (Beckman vd.,1990).

4-HHE, omega-3 ÇDYA' ların peroksidasyonundan çıkarılan altı karbonlu bir lipid aldehitir. Reaktiviteleri nedeniyle, lipid aldehitlerin birçok patolojik süreçte yer aldığı kanıtlanmıştır. Ayrıca 4-HNE ve 4-HHE, lipidler, nükleik asitler veya proteinler gibi (ileri lipoperoksidasyon yan ürünleri oluşturmak için) çok sayıda biyomolekül sınıfı ile reaksiyona girme eğiliminde olan önemli elektrofilik özellikler sergiler. Lipid aldehitlerin toksisitesi, esas olarak proteinler üzerinde olup proteinlere önemli ölçüde zarar verebilen, proteinleri kovalent olarak değiştirme ve kovalent eklentiler oluşturma potansiyellerinden kaynaklanmaktadır (Soulage vd., 2020). α , β -doymamış aldehitlerin toksisitesi, sistein, histidin ve lizin amino asit kalıntıları ile oldukça reaktif olan yumuşak elektrofilik doğalarına atfedilir (LoPachin vd., 2009). Bu güçlü özelliklerinden dolayı lipid aldehitler, tiyol ve amin parçaları ile reaksiyona girmeye ve proteinler, DNA ve fosfolipidler gibi biyomoleküllerle Schiff bazı ve/veya Michael eklentileri üretmeye eğilimlidirler (Awada vd., 2012).

HHE, HNE ile ortak özelliklere sahiptir, ancak özellikle addüksiyon hedefleri ve detoksifikasyon yolları açısından önemli farklılıklar vardır. Guichardant ve diğerleri tarafından yapılan çalışmalar, HHEAcid'in insan idrarında patolojik olmayan koşullar altında bulunduğunu ve HHEAcid düzeylerinin HNE'den türetilen ALDH ürünü *trans* -4-hidroksi-2-nonenoik asitten daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu ilginç bulgu, *omega*-3 çoklu doymamış yağ asidi oksidasyonunun ve ardından HHE oluşumunun HNE'den daha büyük ölçüde meydana geldiğini göstermektedir (Guichardant vd., 2006).

Çok sayıda çalışma, 4-hidroksi-2-alkenallerin patofizyolojik bağlamlarda dokular ve hücreler üzerindeki genotoksitesini ve sitotoksitesini bildirmiştir, ancak gıda ürünlerinde bulunan 4-hidroksi-2-alkenallerin olası katkısı, yutulduktan sonra akıbetleri ve metabolik etkileri bugüne kadar yeterli olarak bilinmemektedir (Awada vd., 2012).

2.2.1.3 Malondialdehit (MDA)

MDA, enzimatik eikosanoid oluşumunun bir yan ürünü ve enzimatik olmayan, metabolik olarak ayrılmamış ÇDYA'ların oksidatif bozulmasının bir son ürünüdür. Omega-3 ve omega-6 yağ asitlerinin oksidasyonundan kaynaklanan karakteristik bir aldehit olan malondialdehit, gıdalarda ve biyolojik sistemlerde lipidlerin oksidatif bozulma derecesini ölçmek için yaygın olarak bir belirteç olarak kullanılmıştır (Vandemoortele ve De Meulenaer, 2015). Lipid türevli MDA'ya yol açan çoklu doymamış yağ asitlerinin metabolik olarak ayrılmamış oksijenasyonu, yağlar, gıda maddeleri ve lipid bakımından zengin biyomoleküler düzenekler (membranlar, lipoproteinler) için dejeneratif bir süreçtir ve bu da otoksidasyon olarak adlandırılır. Otoksidasyon, lipid radikal oluşumu yoluyla kendiliğinden yayılan ve geçiş metalleri tarafından teşvik edilen, enzimatik olarak kontrol edilmeyen reaksiyonlar yoluyla ÇDYA'ların esterlerinin peroksidasyonunu içerir. Otoksidize ÇDYA'lardan MDA oluşumunun kapsamını ve miktarını belirleyen faktörler, oluşan lipid oksidasyon ürünlerinin türlerini (örneğin, çoklu doymamış yağ asidinin doymamışlık derecesi; oksijenasyon için uyaran; oksijenasyonun gerçekleştiği ortam) ve bunların ayrışmasını etkileyen faktörlerdir (Janero, 1990).

Yapılan araştırmalarda lipid peroksidasyonu sırasında üretilen en bol aldehitin MDA olduğu rapor edilmiştir. Yazarlar 4-HNE oluşumunun MDA oluşumunun sadece %10'u kadar olduğunu birkaç in vitro oksidasyon çalışmasında saptamıştır (Busch ve Binder, 2017). MDA, klinik durumlarda oksidatif stresi belirleyen en popüler ve güvenilir belirteçlerden biridir (Janero, 1990). Ayrıca MDA; DNA, lipidler veya proteinler gibi diğer biyomoleküllere kovalent olarak bağlanabilen ve böylece MDA epitopları olarak adlandırılan otolog yapılar üzerinde neo epitoplar oluşturan reaktif ve toksik bir aldehittir. Artmış lipid peroksidasyonu, kardiyovasküler, pulmoner, hepatik, retinal ve nörodejeneratif hastalıklarda lipid peroksidasyonu son ürünlerinin saptanmasıyla kanıtlandığı gibi, inflamatuvar bir bileşenle birlikte çok sayıda patolojiye eşlik eder (Busch ve Binder, 2017).

MDA'nın neden olduğu DNA hasarının kimyası ve biyolojisi, son otuz yılda birçok grup tarafından gözden geçirilmiştir. Marnett, incelemesinde "MDA'nın yaşam tarzı

ve diyet faktörlerine bağlı kansere önemli ölçüde katkıda bulunabileceği” sonucuna varmıştır.

Yapılan çalışmalar MDA'nın insan hücrelerinde mutajenik olduğunu bildirmiştir. Niedernhofer ve diğerlerinin çalışmasında, biyolojik sıvılarda ve dokularda patofizyolojik MDA düzeylerinden 6 kat daha büyük olan MDA konsantrasyonlarında mutajenik etkilerin gözlemlendiği belirtilmektedir (Niedernhofer vd., 2003).

2.3 Malondialdehitin Yapısı

MDA (Malonik aldehit; Propanedial; 1,3-Propanedial olarak da bilinir), $C_3H_4O_2$ kimyasal formülüne sahip bir aldehittir ve fizyolojik pH'ta esas olarak enol formunda bulunur. Molar kütlesi 72.06 g/mol, yoğunluğu 0.991 g/ml ve erime noktası ve kaynama noktası sırasıyla 72°C ve 108°C'dir (Nair, O'Neil ve Wang, 2001). MDA oda sıcaklığında, katı bir bileşiktir. (Tsikas, 2017). Yüksek reaktivitesinden dolayı genellikle saf formda gözlemlenmez (Nair, O'Neil ve Wang, 2001). MDA'nın kimyasal yapısı Şekil 2.3 'de verilmiştir.



Şekil 2.3. Malondialdehitin Kimyasal Yapısı

Kaynak: Nair vd., 2001.

Gerçek MDA, ticari olarak mevcut değildir (Tsikas, 2017). Malondialdehit beyaz higroskopik kristalin bir bileşiktir ve tipik olarak 1,1,3,3-tetraetoksipropanın asit hidrolizi (örn., 0.1 M HCl) ile elde edilir. Radyoaktif olarak etiketlenmiş ^{14}C -MDA, alkol dehidrojenaz kullanılarak 1,3-propanediolden üretilir. Plazmada beklenenden daha karardır, çünkü kolayca enolize olur ve nötr pH'da bir protonu kaybederek tuz oluşturur. Bu nedenle reaktivitesi pH'a çok bağlıdır (Slatter vd.,

2000). MDA suda, metanolde ve etanolde çözünür, metilen klorürde orta derecede çözünür ve dietil eterde çözünmez.

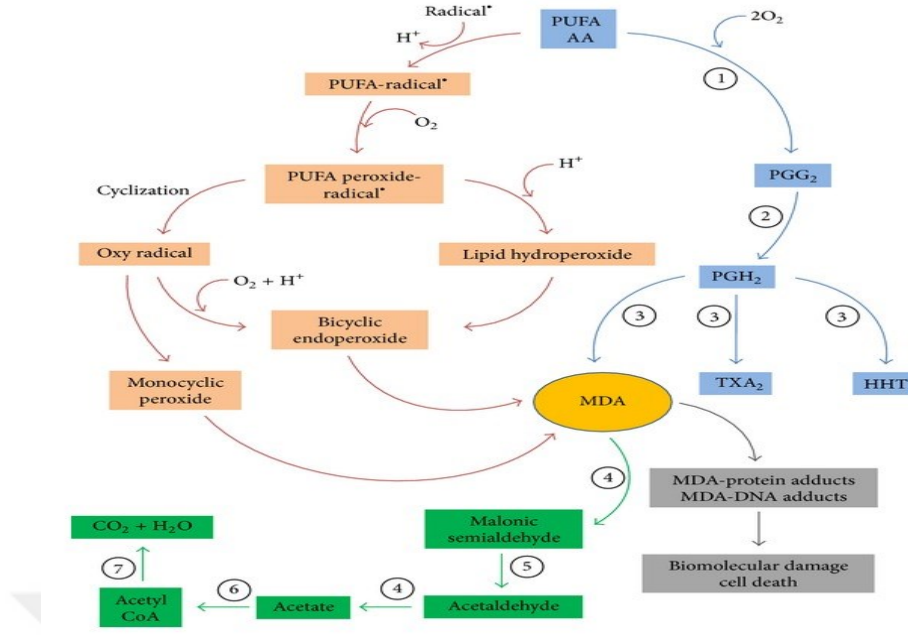
Sulu çözeltide MDA, pH'a bağlı olarak iki farklı UV (ultraviyole) maksimumu ile iki formda bulunur: maksimum absorbands dalga boyu pH < 3 için 245 nM ve pH > 7 için 267 nm'dir. Karbonilik işlevleri nedeniyle, MDA kimyasal olarak reaktiftir. Kolayca polimerleşir ve proteinlerdeki DNA ve amino asit grupları dahil olmak üzere çeşitli biyomoleküllerin nükleofilik merkezleriyle birçok reaksiyona girer.

Analitik bir bakış açısından, MDA'nın kimyasal özellikleri iki kategoriye ayrılabilir,

- 1) metilen H atomlarının CH-asitliğine göre;
- 2) iki aldehit grubunun nükleofillere karşı reaktivitesi (Tsikas, 2017).

2.3.1 Malondialdehitin Metabolizması

MDA enzimatik olarak metabolize edilebilir veya biyomoleküler hasarlara neden olan eklentiler oluşturmak için hücrel ve doku proteinleri veya DNA üzerinde reaksiyona girebilir (Ahmed vd., 2016). İlk çalışmalar, MDA metabolizması için olası bir biyokimyasal yolun, onun mitokondriyal aldehit dehidrojenaz ile oksidasyonunu, ardından aldehit dehidrojenaz tarafından asetata ve ayrıca karbondioksit ve suya oksitlenen asetaldehit üretmek için dekarboksilasyonu içerdiğini göstermiştir. Bu süreçte mitokondriyal aldehit dehidrojenazlar önce MDA'yı malonik asit semialdehite dönüştürür, bu da kendiliğinden asetaldehite dekarboksile olur. Asetaldehit daha sonra aldehit dehidrojenazlar tarafından asetata ve ayrıca karbondioksit ve suya oksitlenir. Öte yandan, fosfoglukoz izomeraz muhtemelen sitoplazmik MDA'yı metilglioksal'e ve ayrıca aktif glutasyonu bir kofaktör olarak kullanarak glioksalaz sisteminin enzimleri tarafından D-laktata metabolize etmekten sorumludur. MDA'nın bir kısmı, N-epsilon-(2-propenal)lisin veya N-2-(propenal) serin gibi çeşitli enaminaller olarak idrarla atılır (Ayala vd., 2014).



Şekil 2.4. Malondialdehitin Oluşumu ve Metabolizması

Kaynak: Ayala, 2014.

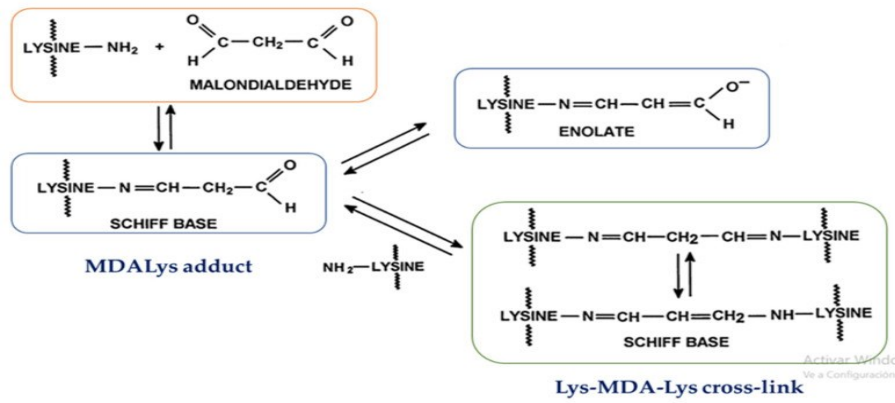
2.3.2 Malondialdehitin Reaktivitesi

MDA çok reaktif bir aldehit olup amino asitlerin amino terminalleri gibi nükleofilik amin gruplarıyla reaksiyona girer. Özellikle önemli olan, MDA'nın proteinleri çapraz bağlama potansiyeli veren ve böylece fonksiyonel kapasitelerini azaltan iki işlevli aldehidik özelliğidir (Slatter vd., 1999). İki işlevli bir elektrofil aldehit olarak, MDA reaktivitesi, fizyolojik pH'ta düşük reaktivite ile enolat iyonu (komşu C-C çift bağı ile oksijen üzerinde negatif bir yüke sahip konjuge bazlar) olarak bulunan pH'a bağlıdır. pH düştüğünde MDA beta-hidroksiakrolein olarak bulunur ve reaktivitesi artar. MDA'nın yüksek reaktivitesi, temel olarak, onu bazik amino asit kalıntıları (yani, lizin, histidin veya arginin) gibi nükleofillere karşı güçlü bir şekilde reaktif hale getiren elektrofilikliğine dayanır (Ayala vd., 2014). Fizyolojik koşullar altında çeşitli proteinlerin MDA ile etkileşiminin, çeşitli potansiyel toksik adüktler ürettiği ve lizinin serbest amin grubuna, argininin guanidin grubuna, histidinin imidazol parçasına ve sisteinin sülfhidril grubuna karşı reaktivitesi nedeniyle proteinlerin çapraz bağlanmasına neden olduğu gösterilmiştir.

MDA'nın proteinlerle reaksiyonu sonucu oluşan baskın türevlerin Schiff baz tipi ve konjuge imin tipi MDA-lizin eklentileri olduğu bildirilmiştir. Bu adüktlere ek olarak, MDA amino bileşiklerle reaksiyona girdiğinde başka birçok türev sağlayabilir (Vandemoortele ve De Meulenaer 2015). Amadori ve Cannizzaro yeniden düzenlemeleri ve Michael Ekleme Eaksiyonları ile proteine bağlı ara maddeleri içeren ikincil oksidasyon reaksiyonları bulunur (Requena vd., 1996).

2.3.3 Schiff Baz Reaksiyonu

MDA ile serbest amino asitler veya protein arasındaki ilk reaksiyonlar, Schiff-baz eklentileri oluşturur. Bu eklentiler ayrıca gelişmiş lipid peroksidasyon son ürünleri olarak da adlandırılır (Ayala vd., 2014). Fizyolojik koşullar (oda sıcaklığı ve nötre yakın pH) altında çeşitli proteinlerin MDA ile etkileşiminin, çeşitli potansiyel olarak toksik eklentiler ürettiği ve proteinlerin çapraz bağlanmasına neden olduğu gösterilmiştir (Vandemoortele vd., 2021). Serbest lizin ve arginin varlığında nötr pH'da, MDA hidrolize olabilir ve yan zincirlerinde epitoplara oluşturabilir. Ek olarak, daha düşük pH'da MDA'nın glisin, lösin, valin, histidin, arginin, triptofan, tirozin, serin ve sistein dahil olmak üzere başka bir amino asit grubu üzerinde epitoplara oluşturduğu gösterilmiştir. Proteinler tipik olarak MDA tarafından Schiff baz reaksiyonu ile çeşitli epitoplara oluşturan yan zincirlerinin ϵ -amino grupları üzerinde modifiye edilir (Slatter, Bolton ve Bailey, 2000; Watson, Preedy ve Zibadi, 2012). Bunlar tercihen lizin yan zincirlerini içerir, ancak histidin, tirozin, arginin, etiyonin, glutamin ve sistein modifikasyonları da gözlenmiştir (Esterbauer vd., 1991; Gürbüz ve Heinonen, 2015; Watson vd., 2012). Ek olarak, MDA fizyolojik koşullar altında aldol tipi kendi kendine yoğunlaşma ve hidrolitik bölünmeye eğilimlidir ve bir lipid ortamında, MDA, özellikle daha yüksek sıcaklıklarda (yani, 40 °C) kapsamlı aldol kendi kendine yoğunlaşmasına maruz kalabilir (Vandemoortele vd., 2020).



Şekil 2.5. Lizin-MDA Eklentilerinin Oluşumu

Kaynak: Jove vd., 2020.

İnsan ve hayvan hastalık modellerinde, serum ve idrarda bulunan proteinlerin yanı sıra hücre dışı matrisin proteinleri ve birçok hücre içi olanlar üzerinde MDA epitopları tespit edilmiştir (Akalin vd., 2007). MDA tarafından değiştirildiği bildirilen endojen proteinlerin dört farklı türde, beşi en az iki farklı organizmada bulunan toplam 107 proteinin MDA modifikasyonları bildirilmiştir. Bu beş protein ATP sentaz (alt ünite β), NADH dehidrojenaz Fe-s protein 2, sitokrom B-C1 kompleksi (alt ünite 1), albümin ve aktindir. İlginç bir şekilde, proteinlerin çoğunluğu mitokondriyal kökene sahiptir ve reaktif oksijen türlerinin ana rezervuarları olan mitokondrinin, MDA epitoplarının tercihen üretildiği hücre içinde bir bölge olabileceği fikrini güçlendirir (Papac-Milicevic, 2016).

Oksidatif stres altında ve MDA varlığında asetaldehit, ayrıca malondialdehit asetaldehit (MAA) eklentileri üretir. MAA eklentilerinin yüksek oranda immünojenik olduğu gösterilmiştir. MDA eklentileri biyolojik olarak önemlidir çünkü bunlar, biyomoleküllerin biyokimyasal özelliklerinde derin değişikliklere neden olabilen ve yaşlanma sırasında ve kronik hastalıklarda birikebilen intramoleküler veya moleküller arası protein/DNA çapraz bağlanmasını teşvik ederek ikincil zararlı reaksiyonlara (örneğin çapraz bağlanma) katılabilirler (Ayala vd., 2014). MDA ve MDA-protein eklentileri, stres oksidatif süreçlerin bir sonucu olarak hücrelerde ve dokularda endojen olarak üretildiğinde, farklı kanser türleri, ateroskleroz, diyabet, alzheimer hastalığı ve yaşlanma, oksidatif streste artışı, bağırsak absorpsiyonlarından sonra *in vivo* peroksidasyon ile ilişkilendirilmiştir.

Bununla birlikte, başlangıçta yutulan gıdada bulunan veya sindirim süreci sırasında oluşan MDA'nın veya eklentilerinin bağırsak absorpsiyonunun bir sonucu olduğu göz ardı edilemez (Vandemoortele vd., 2020).

MDA ve proteinler arasındaki reaksiyonun klinik önemi, gelişmiş ülkelerde yaygın olan bir hastalık olan aterosklerozda vurgulanır; burada arteriyel intima, köpük hücreleri, lipid yüklü makrofajlarla infiltre olur ve kan akışının azaldığı kalınlaşmış, dirençli olmayan arterlerle sonuçlanır. Bu kalp damar hastalıkları ve felçlerin önemli bir nedenidir. Malondialdehit-düşük yoğunluklu lipoprotein (LDL), oksitlenmiş LDL'ye ek olarak, sonuçta köpük hücre oluşumuna yol açan çeşitli proinflamatuvar ve pro aterojenik süreçlere aracılık eder. Dokularda, lokalize antioksidan eksikliklerinin lipid oksidasyonunun meydana gelmesine izin verme olasılığı daha yüksektir. Bu, diyetle alınan antioksidanların kardiyovasküler hastalıklardaki koruyucu rollerinin büyük olduğunu göstermektedir (Slatter vd., 2000). Son olarak, proteinlerin endojen çapraz bağlanan MDA epitopları, trombosit aktivasyonu üzerine trombosit proteinleri üzerinde oluşturulur ve metabolik sendrom ve orak hücre anemisi gibi trombosit aktivasyonu ile ilişkili hastalıklarda arttığı bulunmuştur (Zagol-İkapite vd., 2015).

2.4 Malondialdehit Ölçüm Yöntemleri

Reaktif oksijen türlerine ve serbest radikallere maruz kaldıktan sonra ikincil lipid peroksidasyon ürünlerinden biri olan MDA, hücre zarı hasarının bir göstergesi olarak kullanılmaktadır (Karataş vd., 2002). MDA, klinik durumlarda oksidatif stresi belirleyen en popüler ve güvenilir belirteçlerden biridir ve MDA'nın yüksek reaktivitesi ve toksisitesi nedeniyle, bu molekülün biyomedikal araştırma topluluğu ile çok ilgili olduğu gerçeğinin altında yatmaktadır. Son yıllarda, analitik teknolojilerdeki gelişmeler ve HPLC, gaz kromatografisi kütle spektrometresi (GC – MS) ve immünoassay yöntemlerinin daha da geliştirilmesi ile MDA'nın belirlenmesi için bir dizi yöntem yayınlanmıştır. Biyolojik örneklerde MDA'nın belirlenmesinde en sık kullanılan yöntemler, tiobarbitürik asit (TBA) ile derivasyon veya 2,4-dinitrofenilhidrazin ile derivasyon ve ardından sıvı kromatografisi sonrası MDA'nın spektrofotometrik analizleridir (Zelzer vd., 2013). Tiobarbitürik asit reaktif madde (TBARS) tahlili, lipid peroksidasyonunu değerlendirmek için en sık kullanılan yöntemlerden biridir (Yin vd., 2011).

Bu yöntem, TBA'nın biyomalzemelerde MDA ile reaksiyonunu içerir. Bu yöntemdeki en büyük sorun duyarlılık eksikliğidir (Karataş vd., 2002). Basit ve tekrarlanabilir olmasına rağmen, sıklıkla kullanılan TBA yöntemi spesifik değildir (Tüközkan ve Erdamar, 2006). Diğer bir problem ise yan reaksiyonların ortaya çıkmasıdır. TBA'nın hidroperoksitler ve konjuge aldehitler gibi lipid peroksidasyon ürünleri ile reaksiyonu, TBA'ya müdahale eder ve bu da yöntemin duyarlılığının olmamasına neden olur (Karataş vd., 2002). Son zamanlarda, MDA yönteminin özgüllüğünü artırmak için çeşitli HPLC yöntemleri uygulanmıştır (Tüközkan ve Erdamar, 2006). Özellikle insan deneklerde lipid peroksidasyonu çalışmasında, yüksek analitik duyarlılığı ve özgüllüğü nedeniyle MDA'nın HPLC ile ölçülmesi önerilmektedir. Ek olarak, HPLC teknikleri MDA'nın belirlenmesinde faydalıdır ve HPLC yönteminde TBA kullanılmadığından, diğer maddelere müdahale edecek yoğunlaşmış TBA bileşikler yoktur (Karataş vd., 2002).

2.4.1 Tiyobarbitürik Asit Yöntemi

Peroksidatif doku hasarı, çeşitli hastalıkların patogeneğinde yer almıştır. Lipid peroksidasyonu, malondialdehit gibi ikincil ürünlerin ölçümü ile dolaylı olarak değerlendirilir. MDA, üç karbonlu, düşük moleküler ağırlıklı bir aldehit ve çoklu doymamış yağ asitlerine serbest radikal saldırısından üretilebilen peroksitlerin kendiliğinden parçalanma ürünüdür. MDA'nın tiyobarbitürik asit tahlili ile analizi, lipid peroksidasyonunun değerlendirilmesi için biyolojik sistemlerde uzun yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır (Karataş vd., 2002). İlk olarak 1944'te Kohn ve Liversedge tarafından tanıtılmıştır. Tiyobarbitürik asitle reaksiyona giren maddeler testi lipid peroksidasyonunu değerlendirmek için hala en sık kullanılan testtir (Moore ve Roberts 1998). MDA en sık olarak, tiyobarbitürik asit reaktif maddeler olarak asidik ortamda 100°C 'de tiyobarbitürik asit ile reaksiyona girdikten ve reaksiyon karışımının 532 nm'de absorbanı ölçüldükten sonra spektrofotometrik olarak belirlenir. Bu reaksiyon, basit, ucuz ve tekrarlanabilir olmasına rağmen, ne yazık ki, TBA diğer birçok karbonil içeren bileşik ile (örn. karbonhidratlar, pigmentler, amino asitler, piridinler vb.) reaksiyona girdiğinden oldukça spesifik değildir ve sonuçlarda önemli farklılıklara neden olur. İlave antioksidanların varlığında bile numune bileşenlerinin yapay peroksidasyonuna neden olur (Mateos vd., 2005).

MDA, lipid peroksidasyonunun spesifik bir ürünü olmayıp; aynı zamanda siklo-oksijenaz zincirindeki tromboksan sentezinin bir yan ürünü olarak da oluşur.

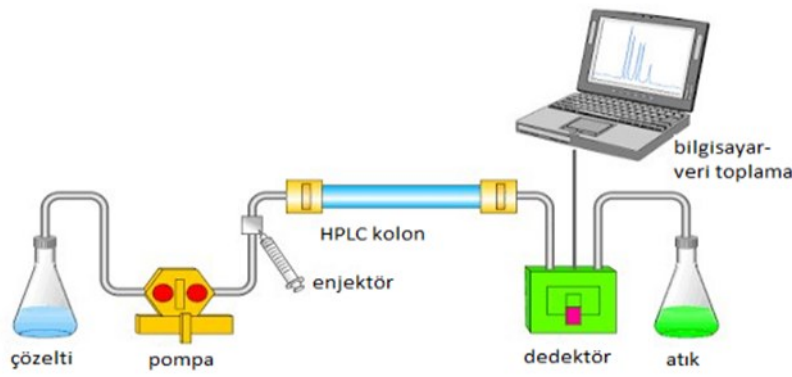
Biyolojik sistemlerde MDA ölçümlerinin bir başka potansiyel dezavantajı, lipid peroksidasyonu sırasında oluşan serbest MDA'nın, TBA testi tarafından saptanmayacak olan bir Schiff baz eklentisi oluşturmak için lizin kalıntıları üzerindeki amino grupları ile reaksiyona girebilmesidir. Ayrıca, MDA, in vivo olarak hızla metabolize edilir veya parçalanır ve bu, lipid peroksidasyonunun diğer ölçümlerinin, örneğin F(2)- izoprostanların, in vivo olarak çok daha hassas bir lipid peroksidasyon indeksi sağladığı bulgusunu açıklayabilir. in vitro olarak basit sistemlerde lipid peroksidasyonunu veya peroksidasyona duyarlılığı (bir öncekinin dolaylı ölçümü) değerlendirmek için bir dereceye kadar güvenilirlikle kullanılır, ancak daha karmaşık biyolojik sistemlere uygulandığında yapay ve spesifik olmayan reaksiyonlarla ilgili birçok soruna tabidir. Bu, aldehitleri veya ürünlerini aşağıda belirtildiği gibi ölçmek için in vitro veya in vivo başka tekniklerin geliştirilmesine yol açmıştır (Moore ve Roberts, 1998). Bu zorlukların üstesinden gelmek amacıyla, MDA'nın doğru ve spesifik kantifikasyonu için uygulanmaya uygun bir direkt kromatografik deneyde geliştirilmiştir. Ancak TBA sadece MDA ile değil, diğer birçok bileşikle de reaksiyona girmesi nedeniyle, MDA'nın 2,4-dinitrofenilhidrazin ile türevlendirilmesi ve pirazol ve hidrazin türevlerine dönüştürülmesinin, özellikle HPLC kullanılarak ayrılmalarıyla birleştirildiklerinde, bu bileşiklerin daha spesifik bir tahminine izin verdiği bulunmuştur (Tüközkan vd., 2006).

2.4.2 Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

Malondialdehit tayini için spektrofotometrik TBA testinde özgünlük eksikliği olduğu öne sürülmüştür. Bu sebeple malondialdehit içeriğinin belirlenmesi için daha duyarlı ve spesifik HPLC yöntemleri geliştirilmiştir. HPLC yöntemi, yaygın olarak kullanılan spektrofotometrik TBA testinden daha hızlı ve daha spesiftir (Raharjo vd., 1993). Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi, örneğin kimyasal bileşiklerin ayrılması veya biyolojik bir numunenin bileşenlerinin tanımlanması gibi bir karışımın bileşenlerini ayırmak, tanımlamak ve ölçmek için kullanılan kromatografik bir tekniktir. Tipik bir yüksek basınçlı sıvı kromatografi sistemi, sabit bir faz, değişen polariteye sahip bir mobil faz ve bir ultraviyole detektörü içerir.

Mobil faz tipik olarak, genel polaritenin istendiği gibi artırılabilmesi veya azaltılabilmesi için bir gradyan içinde kullanılan farklı polaritelere sahip iki çözücünden oluşur.

Özellikle lipid peroksidasyonu çalışmasında, yüksek analitik duyarlılığı ve özgüllüğü nedeniyle MDA'nın HPLC ile ölçülmesi önerilmektedir. Ek olarak, HPLC teknikleri MDA'nın belirlenmesinde faydalıdır ve HPLC yönteminde TBA kullanılmadığından, diğer maddelere müdahale edecek yoğunlaşmış TBA bileşikler yoktur (Blum, 2014). HPLC'nin sağladığı kolaylıklardan biri de analizlerde solvent ekstraksiyonu kullanımına ihtiyaç olmamasıdır. Bu yöntemin sağladığı kolaylıklar olmasına karşılık, analiz için fazla numune ile çalışılmalı; numune miktarı azaldıkça kayıplar artmaktadır (Karatas vd., 2002). HPLC, birkaç yıldır kimyasal reaksiyonların uygun şekilde izlenmesi ve ürünlerin saflığının değerlendirilmesi için saf kimyada ve ilaç endüstrisinde büyük ölçüde kullanılmaktadır. HPLC son zamanlarda klinik kimya laboratuvarlarında, esas olarak bir araştırma aracı olarak görünmeye başlamıştır (Dixon vd., 1976). Yüksek basınçlı sıvı kromatografisinin biyokimya, klinik bilim, adli tıp, çevre bilimi, nutrasötikler ve farmasötikler alanlarında birçok uygulaması vardır. Örneğin, klinik araştırmalarda, ilaç denemelerinde analiz için veya belirli bir hasta numunesindeki biyolojik bileşenlerin miktar tayini için yüksek basınçlı sıvı kromatografisi kullanılabilir (Blum, 2014).



Şekil 2.6. HPLC Sistemi

Kaynak: Wei, Liu& Sun, 2018.

2.5 Margarin

Margarinler, yağ içinde su emülsiyonları olarak kabul edilmiş ve tereyağına ekonomik olarak uygun bir alternatif olarak piyasa sunulmuştur. İlk margarinler 1869'da Fransız kimyager Hippolyte Mege Mouries tarafından üretilmiştir. Bu keşif, 1870 Franeo-Prusya savaşı sırasında Fransa'nın ekonomik krizle ve bazı gıda kıtlığıyla karşı karşıya olduğu ve savaşı kaybettiği bir dönemde III. Napolyon'un (1808-1873) düzenlediği bir yarışmadan meydana gelmiştir. Süt yağı ile hazırlanan bir ürün olan tereyağına büyük talep olmuş; ancak üretimi piyasa talebini karşılamamıştır. "Margarin" adı, "inci beyazı" anlamına gelen Yunanca "margaron" kelimesinden türetilmiştir. Margarinin ilk üreten firma Dutch Jurgens'tir. O zamandan beri margarinler, işlevsel ve duyuşsal özelliklerini geliştirmek için çeşitli değişikliklere uğramış, bu da piyasada bulunan çok çeşitli margarinlerle sonuçlanmıştır (Clark, 1986).

Margarin, sürülebilirlik, stabilite ve ağızda hoş bir his gibi belirli özelliklere sahip, yapılandırılmış bir yağ içinde su emülsiyonudur (Zevenbergen, 2009). Bitkisel ve/veya hayvansal yağlardan türetilen, yağ içeriği %80 ile %90 arasında ve süt yağı içeriği en fazla %3'tür. Emülsiyon 20°C'de katı kalır (Guillen vd., 2016). Temel olarak bu emülsiyon, sürekli bir yağ fazında dağılmış küçük su damlacıklarından (çapı birkaç mikron olan) oluşur. Üründeki su miktarı %20 (orijinal margarin) ile %80 arasında değişebilir. İnce bir yağ kristalleri ağı, su damlacıklarının birleşmesini veya başka bir deyişle birlikte büyümesini engeller. Yağ kristalleri katılmış yağdır: dolayısıyla bu yağ, ağırlıklı olarak yüksek erime noktasına sahip yağ asitlerinden, yani doymuş yağ asitleri (SFA) veya trans yağ asitlerinden (TFA) oluşmalıdır. Bu ağ olmadan margarin stabil yapıya sahip olamayarak, ağızda da istenilen algıya sahip olamaz. Bu nedenle, her margarinin daha fazla eriyen katı yağa, dolayısıyla her ikisini de beslenme nedenleriyle en aza indirmek istediğimiz SFA veya TFA'ya ihtiyacı vardır (Zevenbergen, 2009). Buluşlarından bu yana, margarinler, bileşimleri ve işlenişleriyle ilgili olarak, farklı ürünlerle sonuçlanan bir dizi değişikliğe uğramışlardır. İlk margarinler sığır içyağı ile hazırlanmıştır. Yıllar içinde, bitkisel yağların modifikasyonları geliştirilmiş ve sığır içyağı yerine kullanılmıştır.

Uzun yıllar boyunca, bitkisel yağların kısmi hidrojenasyonundan elde edilen yağlar kullanılmış olup, bu da oda sıcaklığında katı yağların elde edilmesini mümkün kılmıştır. Bununla birlikte, bu hidrojenasyon işlemi sırasında oluşan TFA ile ilgili sağlık etkilerinin keşfedilmesi, ikame üzerine bir dizi çalışmayı teşvik etmiştir (Silva vd., 2021).

Margarin üretimi şu adımları içerir: İlk olarak uygun yağlar emülgatörler, yağda çözünen vitaminler ve renklendiriciler (b karoten ve annatto) gibi yağda çözünen diğer bileşenlerle harmanlanır. Farklı suda çözünür bileşenlerin karıştırılmasıyla sulu fraksiyonun hazırlanır. Bunlara süt veya tuzlu su ve diasetil veya starter distilat gibi aromalar dahildir. 50-60°C civarında sıcaklıklarda W/O emülsiyonunu oluşturmak için hem lipidik hem de sulu fazları karıştırılır. 70-86°C civarındaki sıcaklıklarda emülsiyonun pastörizasyonu gerçekleşir. Kuvvetli çalkalama ve yoğurma (plastikleştirme) sırasında kazınmış yüzeyli bir ısı eşanjöründe 15-25°C'ye soğutma işlemi gerçekleştirilir. Bu, su fazının yağ fazında son derece ince bir şekilde dağılmasını mümkün kılar. Paketleme hattına ekstrüzyon öncesi margarinin katılaşması ile sona erer (Guillen vd., 2016). Paketleme aşaması da bir olgunlaşma aşaması olarak kabul edilir. Kristalizatörden ayrıldıktan sonra margarin kendi kabında saklanır ve yaklaşık 24 saat 5 ile 7°C arasında stabilizasyona getirilir. Margarinler mekanik, hafif ve oksijen korumalı kaplarda paketlenmelidir. %80 yağ içeren margarin, dağıtım ve pazarlama zinciri boyunca soğutulursa tipik olarak 6 ila 12 aylık bir raf ömrüne sahiptir. Bu süre az yağlı ve nem oranı yüksek ve tuz içermeyen ürünlerde daha kısadır (Silva vd., 2021). Gelişiminden bu yana, margarin sonsuz bir şekilde modifiye edilmiş ve iyileştirilmiştir, bu da şu anda piyasada bulunan ürün yelpazesini ortaya çıkarmaktadır.

Margarinler, katılıklarına ve yağlarının erime noktasına göre sınıflandırılabilir. Katı olmalarına sebep olan etmen lipid içeriklerinin daha yüksek olmasıdır. Margarinler, fırın margarini ve sofr margarinleri olarak sınıflandırılabilir. Fırın margarini daha katı olup hamur işlerinde kullanılırken, sofr margarinleri ise daha yumuşak olup sürülebilir olarak kullanılır (Miskandar vd., 2005). Margarinler genellikle içerdikleri lipid profilleri sebebiyle omega-3 yağ asitlerine kıyasla daha yüksek seviyelerde omega-6 içerir ve bu da olumsuz bir orana neden olur. Doymamış yağlar için tereyağı ve margarinin ikamesi, kardiyovasküler hastalıklar, diyabet, kanser ve

Alzheimer hastalığı gibi nedenlerden kaynaklanan ölümlerin azalmasıyla ilişkilidir ve esas olarak TFA'nın varlığı ile ilişkilidir (Zhang vd., 2021).

2.6 Tereyağı

Tereyağı, sütün yağ bileşenini korumanın en eski biçimlerinden biridir (Hettinga vd., 2005). Son yıllarda gelişmekte olan ülkelerde tüketim, bitkisel yağlardan tereyağı ve süt yağına doğru kaymıştır (Mohan vd., 2021). Yapılan çalışmalar diyetle en çok yağ tüketiminin ayçiçek yağı, margarin yağı ve tereyağı ile olduğu göstermektedir (Stanner, 2000). Ayrıca tereyağı, üretilen süt yağının büyük bir bölümünü kullanan önemli bir ticari üründür. Dünyanın en büyük tereyağı ihracatçısı ise Yeni Zelanda'dır (Mohan vd., 2021). Tereyağı, yağ kürecikleri, kristal yağ ve sürekli bir yağ fazında dağılmış sulu bir fazdan oluşan çok fazlı bir emülsiyondur (Wright ve Scanlon 2001). En eski süt ürünlerinden biri olan tereyağı, genellikle minimum 80 gr süt yağı/100 gr ve maksimum 16 gr nem/100 gr içeren yağ içinde su (W/O) emülsiyonudur. Hammaddeler süt ve/veya süttten elde edilen ürünler olmalıdır. Günümüzde, geleneksel tereyağının yanı sıra, halk sağlığı endişelerini gidermek ve tereyağı kalitelerini iyileştirmek için yağı azaltılmış ve az yağlı tereyağlar (sürükler) gibi çeşitli tereyağı ürünleri geliştirilmiş ve ticarileştirilmiştir.

Geleneksel tereyağı çeşitleri (%80 süt yağı), su içinde yağ (O/W) sütün veya krema emülsiyonunun dengesini bozmak için çalkalama işleminin ardından onaylanmış koşullar altında pastörize kremadan yapılır. Tuz eklenebilir veya eklenmeyebilir. Tuzlu tereyağı %1,6-1,7 tuz içerir ve buzdolabında 2 aya kadar saklanabilir. Dondurucu altında, tuzlu tereyağı 6-9 ay süresince dayanabilir. Aksine, tuzsuz tereyağı buzdolabında 2 haftaya kadar, donmuş durumda ise 5 aya kadar saklanabilir. Codex Alimentarius'a göre tereyağı, yalnızca süttten elde edilen yağlı bir üründür. Tereyağının minimum %80 yağ (m/m), maksimum %16 su (m/m) ve yağsız süt katıları %2 (m/m) içermesi gerektiği de belirtilmiştir. Tereyağının sınıflandırılması, öncelikle aroma özelliklerinin ve ardından gövde, renk ve tuz özelliklerinin derecelendirilmesi esasına göre belirlenir. Her parametre buna göre puanlanır. Lezzet, koku ve tat ile organoleptik olarak belirlenir. Gövde, sürülebilirliği ve ağızda bıraktığı his ile ilgili olarak tereyağının dokusal özelliklerini ifade eder (Lee ve Liao, 2018). Tereyağının dokusal özellikleri, önemli ölçüde süt yağı bileşimine ve üretim yöntemine bağlıdır (Hettinga vd., 2005). Bu, dünya çapındaki süt endüstrileri için büyük ilgi ve ekonomik öneme sahip bir alandır ve birincil odak noktası tereyağı

sürülebilirliğinin geliştirilmesidir. Bununla birlikte, bileşen süt yağının bileşimi ve yapısı, tereyağının reolojik özelliklerinden büyük ölçüde sorumludur.

Bu nedenle, süt yağının yanı sıra tereyağının reolojisi kalite değerlendirmelerinde önemli hususlardır (Wright ve Scanlon 2001). Diğer bir sınıflandırma özelliği olan renk, yağın renginin düzgünlüğünü ve sarının tonlarını ifade eder. Tuz, tuzun tadından ve tamamen çözülüp çözülmediğinden ayırt edilir. Bu parametreler değerlendirildikten sonra, her numune için puanlar eklenir ve tereyağı, Amerika Birleşik Devletleri Tarım Bakanlığı AA, A veya B sınıfı olarak derecelendirilir. AA sınıfı tereyağı, ince ve oldukça hoş bir tereyağı aromasına sahiptir. Gövde, renk ve tuz özelliklerinde izin verilen toplam bozulmalar sınırlıdır. A Sınıfı tereyağı, hafif bir dereceye kadar aşağıdaki tatlardan herhangi biri ile hoş ve arzu edilen bir tereyağı aromasına sahiptir. B Derece tereyağı, hafif derecede aşağıdaki tatlardan herhangi bir aromaya sahiptir: malt, küf, nötrleştirici, kavrulmuş, kap, ot ve peynir altı suyu. Satılan çoğu tereyağı Amerika Birleşik Devletleri Tarım Bakanlığı AA Sınıfıdır. B Sınıfı tereyağı esas olarak üretim amaçlı kullanılır (Lee ve Liao 2018).

Tereyağının, muhtemelen 12 kadar küçük (eser miktar) asitle birlikte yaklaşık 15 ana yağ asidinden oluştuğu genel olarak kabul edilmiştir. Tereyağı içindeki çok çeşitli yağ asitleri bulunmaktadır, bunlardan başlıca olanları oktadekadienoik asitler olup önemli miktarlarda bulunur. Eser miktarda heksadekadienoik asit oktadekatrienoik asit ve yüksek oranda doymamış C20 ve C22 asitleri vardır. Besin değeri açısından A vitamini içeriği önemlidir. Tereyağının A vitamini etkisi kısmen A vitamininden ve kısmen de insan vücudunda kısmen vitamene dönüştürülen karotenden kaynaklanmaktadır. Tereyağının A vitamini içeriği genellikle 6-12 mg aralığında ve karoten içeriği 2-10 mg aralığındadır; 1 IU vitamin A, 0,6 µg saf β-karoten biyolojik aktiviteye sahip miktar olarak tanımlanır. Tereyağının D vitamini içeriği, A vitamininden çok daha az önemlidir, ancak yine de kayda değerdir. Yaz aylarında en yüksek ve kışın en düşük olmak üzere yaklaşık 0.1 ila 1.0 IU g-1 arasında değişir. Ayrıca yapılan çalışmalarda tereyağının besin içeriğinin ve fiziksel özelliklerinin, inekten hangi mevsimde süt elde edildiğine göre ve de yem içeriğine göre ciddi miktarda etkilendiği saptanmıştır (Hettinga vd., 2005).

2.7 Krema

Türk Gıda Kodeksi Krema ve Kaymak Tebliği'ne göre (2009/5) krema, sütlerin ısıtılması, santrifüje edilmesi ya da bir süre kendi halinde bırakılmasıyla elde edilen ve 100 gramında en az 18 gram süt yağı bulunan kıvamlı bir süt ürünüdür (Anonim, 2003).

Krema önemli süt ürünlerinden birisi olup, tüketimi lüks bir ürün olarak kabul edilirken şimdi birçok biçimde ve çeşitli amaçlar için kolaylıkla kullanılmaktadır. Krema, yağsız sütte süt lipid globüllerinin konsantre bir emülsiyonudur ve süttten yerçekimi veya merkezkaç kuvveti ile ayrılır (Deosarkar vd., 2016).

Kremanın kalitesi, hazırlandığı sütün fizikokimyasal ve mikrobiyolojik özelliklerine ve işlenmesine bağlıdır. Krema, kısa raf ömrüne sahip yüksek nemli bir üründür. Sıcaklık muamele, patojenik ve bozulmaya neden olan organizmaların büyümesini engelleyerek ve acılaşmayı artıracılabilecek yerli lipazları denatüre ederek raf ömrünü uzatır (Budhkar vd., 2014). Çeşitli krema türleri için yağ bazlı standartlar ülkelere göre farklılık gösterir ve farklı kremaları tanımlamak için farklı isimler kullanılır. Dolayısıyla tek tip bir uluslararası tanım veya evrensel olarak kabul edilmiş bir sınıflandırma sistemi sağlamak mümkün değildir (Deosarkar vd., 2016). Krema ürünleri işleme şekillerine göre de; pastörize krema, ultra yüksek sıcaklıkta işlenmiş krema, dondurulmuş krema, kurutulmuş krema, kültürlü veya ekşi krema şeklinde de sınıflandırılmaktadır (Özcan ve Özcan, 2022).

2.8 Kaymak

Türk Gıda Kodeksi Krema ve Kaymak Tebliği'ne göre (2009/5), 100 gramında en az 60 gram süt yağı bulunan kremalara kaymak denir. Kaymakların pişirilmesi ya da pastörize edilmesi zorunludur (Anonim, 2003). Kaymak oluşumu, sütün beklemesi ile zamanla özgül ağırlığında değişim meydana gelmesi ve özgül ağırlığı daha az olan yağ kısmının yukarı çıkması şeklinde tanımlanabilir. Yağ taneciklerinin birleşmesiyle daha büyük yağ kitlesinin oluştuğu, böylece sütün yüzeyinde biriken tabakanın yağ açısından giderek zenginleştiği ve bu sayede kaymak tabakasının oluştuğu bildirilmektedir (Pamuk, 2017).

Eski zamanlarda şerbetli tatlıların yanında genellikle süslemek ve tat vermek gibi amaçlarla kullanılmakta olup; zamanımızda ise daha çok kahvaltılarda bal ve reçel ile birlikte tüketilen bir ürün halini almıştır (Akalın vd., 2006).

Kaymak kolay sindirilmesi, temel yağ asitlerinden zengin olması, A,D,E ve K vitaminlerini yüksek düzeyde içermesi ve iyi bir enerji kaynağı olması sebebiyle insan beslenmesinde çok önemli yer tutar. Kaymağın üretimindeki en önemli faktörlerden birisi olan sütün kalitesidir. Sütün yağ miktarının artmasıyla birim sütün üretilen kaymak da o kadar yüksek miktarda olur. Sütün kalite faktörlerinden olan lezzet ve aroma üzerinde hayvanın beslenme şekli son derece önemlidir. Manda sütü inek sütüyle karşılaştırıldığında yağda çözünen vitaminler açısından daha zengindir. Ayrıca mandalar yemle aldıkları β -karoteni tamamen A vitaminine çevirirler. Bu sebeple manda sütünden üretilen kaymağın rengi beyazdır (Tekinşen, 2005). İnek sütünden üretilen kaymak ise daha sarı renge sahiptir. Ayrıca kalınlığı az olup ve kolayca kırılabilir özelliktedir (Eralp, 1969).

Işık, oksijen, ortamdaki demir ve bakır iyonları, sütte oksidasyonu meydana getirerek bozulmayı meydana getirecek unsurlardır. Kaymak gibi süt yağından zengin ürünlerde oksidasyon hızlı bir şekilde oluşabilmektedir (Pamuk, 2017). Kaymak ürünü, süt yağından zengin diğer süt ürünlerinden farklı olarak daha fazla miktarda nem ve daha düşük miktarda süt yağı içermektedir. Kaymağın üretimini esnasında fermente edilmemesi, kaymağın raf ömrünü etkilemektedir. Bu sebeplerden dolayı kaymak 1 hafta tüketim süresine sahiptir. Kaymağın kalitesinin korunması bakımından, kaymağın 0 °C'ye yakın sıcaklıklarda depolanması önerilmektedir, depolama sıcaklığı 6 °C'nin üstüne çıkmasıyla bakteriler daha hızlı gelişmekte ve üründe kalite kaybı ve bozulma hızı artmaktadır (Robinson, 1983).

2.9 Mayonez

Gıda emülsiyonları gıda endüstrisinin önemli bir parçasıdır. Üretimi ve tüketimi hızla artan bir diğer insan yapımı gıda emülsiyonlarından biri mayonezdır (Harrison vd., 1985). Mayonez muhtemelen bugün dünyada en çok kullanılan sos veya çeşnilerden biridir. Kesin kökeni bir tartışma konusu olmasına rağmen, yüzyıllardır varlığını sürdürmektedir (Depree vd., 2001). Mayonezin 1756'da Port Mahon, Fransa'dan geldiği tahmin edilmektedir.

Louis Francois Armand de Vignerot du Plessis, bir mareşal duc de Richelieu (1696-1788) komutasındaki güçler tarafından Port Mahon'un fethini kutlamak için üretilmiştir. Fransa'ya aittir ve o zaman buna Maho'nnaise denilmektedir (Mirzanajafi vd., 2019). Mayonez ilk olarak 1900'lerin başında ticari olarak üretilmiş olup, 1917'den 1927'ye kadar Amerika'da ve daha yakın zamanda 1987'den 1990'a kadar satışların %21 arttığı Japonya'da popüler hale gelmiştir (Depree vd., 2001). 1917'den 1927'ye kadar, ekonomik ve endüstriyel değişiklikler, Amerikan beslenme alışkanlıklarında kaymalara neden oldu ve mayonez, büyük ölçekli bir endüstriyi kapsayan bir diyet temeli haline geldi (Harrison vd., 1985).

Mayonez, yağ (dağılmış faz), sirke (sürekli faz) ve emülgatör yumurta sarısı olmak üzere üç farklı bileşenden oluşan düşük pH'lı bir su içinde yağ emülsiyonudur (Gorji vd., 2016). Ayrıca doğal tatlandırıcılar, emülgatör (yumurta lesitini), asidik bileşenler (asetik asit, sitrik asit ve maleik asit), aroma maddeleri (tatlandırıcı, tuz, hardal veya sarımsak), doku arttırıcılar, stabilizatörler ve istenmeyen durumlar için bir inhibitör kullanılarak üretilir (Mirzanajafi vd., 2019). Mayonez, kremsi ağız hissi ve özel tadı nedeniyle yaygın olarak tüketilir. Geleneksel mayonez, dokusuna, görünümüne, aromasına ve raf ömrüne katkıda bulunan %65-80 oranında yağ içerir (Mirzanajafi vd., 2019). Yağ içeriği ağırlıkça %65'ten az olmamalı ve ürün ağırlıkça en az %2,5 asetik asit içermelidir. Limon veya misket limonu suyu formundaki sitrik asit, minimum %2,5 seviyesinde asetik asitin yerini alabilir. Yumurta sarısı, ayrılmış yumurta sarısından veya bütün yumurtadan olabilir ve sıvı, dondurulmuş ve/veya kurutulmuş formlarda olabilir (Harrison vd., 1985). Kolesterol içeriğiyle ilgili endişelere rağmen, yumurta sarısı, hem emülsiyonu oluşturmak hem de yumurta sarısı emülsiyonlarının doğru dokuyu vermek için olağanüstü nitelikleri nedeniyle hala en yaygın kullanılan emülsiyonlaştırıcı ajandır (Depree vd., 2001).

Bu bileşen, bu özelliklere ek olarak mayoneze başka hiçbir bileşen tarafından yoğunlaştırılamayan soluk sarı bir renk verir (Harrison vd., 1985). Mayonez emülsiyonu, yağın sirke, hardal ve yumurta sarısı da dahil olmak üzere bir ön karışımla yavaşça karıştırılmasıyla oluşur, çünkü sulu fazın ve yağın bir kerede karıştırılması, yağda su emülsiyonunun oluşturulmasına neden olur. Mayonezin geleneksel üretimi genellikle parti karıştırıcıları içerir; bu, yüksek hızlı bir karıştırıcı kullanılarak üretim ve parti işlemi oldukça verimsiz olmasına rağmen, aşırı karıştırma altında yağın kademeli olarak sulu bir faza eklendiği anlamına gelir.

Mayonez yapmak için sürekli prosedürler de mevcuttur. Bu yöntemlerde sürekli homojenizasyonun ardından üç faz yumurta, yağ ve suyu bir karıştırıcıda harmanlayan pompalar bulunmaktadır. Ayrıca, yağ damlacıklarını azaltmak için sürekli adımların ardından kaba form emülsiyonunun parti bazında yapıldığı, her iki prosedürün bir karışımı olan parti bazında sürekli bir yöntem mevcuttur.

Mayonez, yüksek yağ içeriği ve asidik koşulları nedeniyle mikroplara dayanıklı bir gıda maddesidir ve oda sıcaklığında saklanabilir (Mirzanajafi vd., 2019). Ancak yağ içeriği yüksek olan tüm gıdalarda olduğu gibi mayonez, yağdaki doymamış yağların otomatik oksidasyonu nedeniyle bozulmaya karşı hassastır. Mayonezdeki lipid oksidasyonu, potansiyel olarak toksik reaksiyon ürünlerinin gelişmesine, istenmeyen tatlara yol açar ve sonuç olarak mayonezin raf ömrünü azaltır. Lipid oksidasyonu sorununun üstesinden gelmek için lipid oksidasyonunu teşvik eden faktörlerin ortadan kaldırılması ve antioksidanların kullanılması gibi farklı stratejiler gereklidir (Gorji vd., 2016).

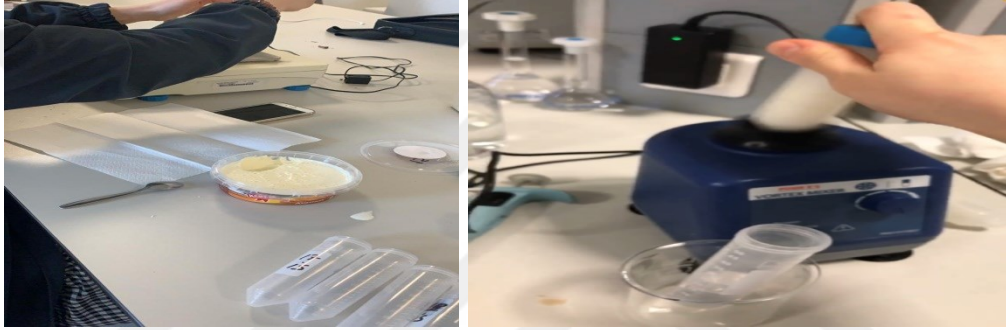


ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA YÖNTEMİ

3.1. Araştırmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı, çeşitli margarin, tereyağı, krema, kaymak ve mayonez ürünlerindeki MDA miktarlarının tespit edilmesi, *in vitro* biyoyerişilebilirliğinin incelenmesi ve karşılaştırmalarının yapılmasıdır. Labaratuvar deney aşaması Şekil 3.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Numuneleri Homojenize Etme Aşaması

3.2. Araştırma Zamanı, Yeri ve Örnekler

Bu araştırma, Mart 2021’ de İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi AR-GE laboratuvarında yapılmıştır. Bu çalışmada, margarin, tereyağı, krema, kaymak ve mayonez olmak üzere, her üründen 4’er farklı üretici firmaya ait toplamda 20 farklı çeşit ürün İstanbul’daki yerel marketlerden temin edilmiştir.

3.3. Kullanılan Cihazlar

Çalışmada kullanılan ekipmanlar Tablo 3.1’ de, kullanılan kimyasallar ise Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Analizde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

HPLC	UFLC-Shimadzu
Analitik Ters Fazlı Kolon	Lichospher 60 RP-select B 5µmLiChroCART 250-4 HPLC cartridge
Analitik terazi	(0,0001 g hassasiyetle) Radwag – AS 220.R2
0,45µm filtre	Chromafil CA-45/25
Adi filtre kağıdı	
Karıştırıcı	IsolabLaborgeröteGmbH
Çalkalamalı su banyosu	Memmert
pH metre	HANNA HI/2211PH/ORP Meter
Ultrasonik su banyosu	Selectaultrasons H-D
Otoklav	SelectaPresoclave – II
Otomatik pipet (100/1000µl-5/50µl- 2/200µl	Axypet- autoclavable
Santrifüj	Hıtachı CR22N
Buzdolabı	Uğur
Su destilasyon cihazı	Direct-Q 3 UV ultrapure (type1)
Cam tüpler ve Analiz şişeleri(50 mL’lik ağzı kapaklı)	

Tablo 3.2: Analizde Kullanılan Kimyasallar

Açık Adı, Kısaltması, Kapalı Formülü	CAS Numarası (Chemical Abstracts Service)	Diğer Ayrıntılar
Metanol, MeOH, CH ₃ OH	67-56-1	HPLC kalite
Hidroklorik asit, HCl	7647-01-0	HPLC kalite
Asetonitril, ACN, CH ₃ CN	75-05-8	HPLC kalite

Triklorasetik asit, Tiyobartirük asit (TBA), Tetraetoksipropan standardı, Etanol, Distile su, Metanol.

HPLC sistemi karışımlardaki bileşenlerin, ayrıştırılmasında, nitelik ve niceliklerinin belirlenmesinde kullanılan bir analiz tekniğidir. HPLC sistemi çalışma prensibi Şekil 2.6’da gösterilmiştir (Wei, Liu ve Sun, 2018).

3.4. Analizi Yapılan Malzeme Listesi ve Miktarları

Analizi yapılan örneklerin listesi ve miktarları Tablo 3.3’ te, örneklerin beyan edilen besin değerleri ise Tablo 3.4, Tablo 3.5, Tablo 3.6, Tablo 3.7 ve Tablo 3.8 ’de verilmiştir.

Tablo 3.3: Analizi Yapılan Örneklerin Listesi ve Miktarları

Örnek	Örneğin çeşidi	Miktarı
1	1 Numaralı Margarin	5 g
2	2 Numaralı Margarin	5 g
3	3 Numaralı Margarin	5 g
4	4 Numaralı Margarin	5 g
5	1 Numaralı Tereyağı	5 g
6	2 Numaralı Tereyağı	5 g
7	3 Numaralı Tereyağı	5 g
8	4 Numaralı Tereyağı	5 g

Tablo 3.3: Analizi Yapılan Örneklerin Listesi ve Miktarları (Devamı)

Örnek	Örneğin çeşidi	Miktarı
9	1 Numaralı Krema	5 g
10	2 Numaralı Krema	5 g
11	3 Numaralı Krema	5 g
12	4 Numaralı Krema	5 g
13	1 Numaralı Kaymak	5 g
14	2 Numaralı Kaymak	5 g
15	3 Numaralı Kaymak	5 g
16	4 Numaralı Kaymak	5 g
17	1 Numaralı Mayonez	5 g
18	2 Numaralı Mayonez	5 g
19	3 Numaralı Mayonez	5 g
20	4 Numaralı Mayonez	5 g

Tablo 3.4: Margarin Örneklerinin İçerik Tablosu

	Margarin 1	Margarin 2	Margarin 3	Margarin 4
Enerji (kJ/kcal)	2116/515	2590/630	2775/675	2775/675
Yağ (g)	57	70	75	75
Doymuş Yağ (g)	14	40	43	41
Trans Yağ (g)	<0.5	<0.7	<0.75	<0.7
Çoklu Doymamış Yağ (g)	21	-	-	-
Karbonhidrat (g)	<0.5	<0.5	0.2	<0.5
Şekerler (g)	0	0	0	0
Protein (g)	<0.5	<0.5	0.1	<0.5
Tuz (g)	0.5	0.2	0.2	0.3

Tablo 3.4: Margarin Örneklerinin İçerik Tablosu (Devamı)

Vitamin A (µg)	-	600	600	-
Vitamin D (µg)	-	2.5	2.5	-
Vitamin E (mg)	24	-	-	9
Omega-3 (ALA) (g)	1.6	-	-	-

Enerji ve besin ögesi değerleri 100 g için

Tablo 3.5: Tereyağı Örneklerinin İçerik Tablosu

Tereyağı	Enerji (kJ/kcal)	Yağ (g)	Doymuş yağ (g)	Karbonhidrat (g)	Şekerler (g)	Protein (g)	Tuz (g)	Süt yağı (%)
1	3046/741	82	53.3	0.4	0.4	0.3	0	82
2	3059/744	82	53	0.9	0.9	0.6	0	En az 82
3	3060/44	82	53.3	0.9	0.9	0.6	0	En az 82
4	3081/725	80	48	0.8	0.8	0.5	0	80

Enerji ve besin ögesi değerleri 100 g için

Tablo 3.6: Krema Örneklerinin İçerik Tablosu

Krema	Enerji (kJ/kcal)	Yağ (g)	Doymuş yağ (g)	Karbonhidrat (g)	Şekerler (g)	Protein (g)	Tuz (g)	Süt yağı (%)
1	1390/333	35	23	3	0.1	1.7	0.1	En az 35
2	1375/334	35	22.8	3	3.0	1.5	0	35
3	1276/310	32	21	3.5	3.5	1.9	0.06	32
4	1390/333	35	23	3	0.1	1.7	0.1	En az 35

Enerji ve besin ögesi değerleri 100 g için

Tablo 3.7: Kaymak Örneklerinin İçerik Tablosu

Kaymak	Enerji (kJ/kcal)	Yağ (g)	Doymuş yağ (g)	Karbonhidrat (g)	Şekerler (g)	Protein (g)	Tuz (g)	Süt yağı (%)
1	2297/549	60	43.5	1.3	0	1	0	En az 60
2	2342/569	62	40.5	2.0	2.0	0.8	0	En az 62
3	2347/570	62.0	40.5	2.3	2.3	0.8	0	En az 62
4	2455/597	64.7	38.8	2.4	2.4	1.2	0	En az 60

Enerji ve besin ögesi değerleri 100 g için

Tablo 3.8: Mayonez Örneklerinin İçerik Tablosu

Mayonez	Enerji (kJ/ kcal)	Yağ (g)	Doymuş yağ (g)	Karbonhidrat (g)	Şeker (g)	Lif (g)	Protein (g)	Tuz (g)
1	2820/696	75.9	9.1	2.4	0.2	0.6	0.5	1.0
2	2870/687	75.2	8.4	1.3	1.1	-	1.0	1.0
3 (%50 az yağlı)	1629/390	41.6	4.8	2.8	2.0	-	1.1	1.3
4	2650/644	70	9.5	2.7	1.5	-	0.8	1.0

Enerji ve besin ögesi değerleri 100 g için

3.5. MDA Tayini

3.5.1. Deney Çözeltilerinin Hazırlanması

Triklorasetik asit çözeltisi (% 10): 100 g triklorasetik asit deiyonize suda çözülerek 1000 ml' ye tamamlanmıştır.

Tiyobartirük asit çözeltisi (% 0,67): 1,675 g tiyobartirük asit distile suda çözünerek 250 ml' ye tamamlanmıştır.

Tetraotoksipropan standardı: Tetraotoksipropan standardından 0,5 ml alınarak 100 ml etanol ile tamamlanmıştır. Bu çözeltiden 0,1 ml alınarak 100 ml'ye deiyonize su ile tamamlanmıştır. Standart çözeltisinin konsantrasyonu 20 µl/L' dir.

3.5.2. Örneğin Hazırlanması ve Analiz

Çalışmamızda, diyetle sık tüketilip yüksek miktarda yağ içeriğine sahip olan margarin, tereyağı, krema, kaymak ve mayonez ürün gruplarından, her gruptan dört farklı örnek olup toplamda 20 farklı ürün kullanılmıştır. Kullanılan örneklerin tipi ve miktarı Tablo 3.3' de verilmiştir. Homojenize edilmiş 5 gram katı kıvamdaki örnekler, 50 mL'lik olan falkon tüplerinin içine konuldu ve üzerlerine 25 mL %10'luk triklorasetik asit ilave edildi. Örnekler, parçalama cihazında 1 dakika boyunca tutularak homojenize edildi ve hacmine tamamlandı.

Sonrasında, örnekler santrifüj cihazında 8000 rpm’de 5 dakika boyunca santrifüj edildi. Santrifüj edilmesinden sonra süpernatantdan 1 ml alındı ve türevlendirme işlemi için 1 ml tiyobartirük asit çözeltisinden (1,675 g/250 ml tiyobartirük asit) ilave edildi. 90 °C’de 30 dakika boyunca su banyosunda örnekler bekletildi. Örnekler 0,45 mikronluk selüloz asetat filtreden geçirildikten sonra HPLC cihazına verildi.

3.5.3. Blank Hazırlanışı

10 ml’lik test tüpü içerisine 1 ml triklorasetik asit ve 1 ml tiyobartirük asit çözeltisi ilave edilir. 10 dakika 90 °C’de su banyosunda inkübasyon yapıldıktan sonra soğutulur. Daha sonra 0,45 mikronluk selüloz asetat filtreden geçirilir ve HPLC’ye verilir.

3.5.4. Standart Hazırlanışı

0,1 ml tetraotoksipropan standart çözeltisi alınarak deney tüpü içine eklenir. Üzerine 1 ml triklorasetik asit eklenir ve 10 dakika 90 °C’de su banyosunda inkübasyon yapıldıktan sonra soğutulur. 0,45 mikronluk selüloz asetat filtreden geçirilir ve HPLC’ye verilir.

3.5.5. HPLC Koşulları

Mobil faz: 0,05M KH_2PO_4 tampon çözeltisi/Metanol/Asetonitril (72/17/11) karışımından oluşur.

Kolon: İnertsil ODS-3 (4.6 mm × 150 mm)

Dedektör: HPLC-UV

Dalga Boyu: 530-550 nm

Akış Hızı: 1 mL/dakika

Enjeksiyonun Hacmi: 10 µl

3.6. *In vitro* Analiz

In vitro gastrointestinal sindirim sistemi metodu için, 100 ml'lik erlenlere örneklerden 5'er gram tartıldı ve sıra ile ağız, mide ve ince bağırsak ortamı solüsyonları ilave edilerek *in vitro* ortamda sindirim gerçekleştirildi.

Ağız ortamında; 100 ml'lik bir beher içerisinde 5 gram tartılan örneklerin üzerine, hazırladığımız ağız solüsyonundan 5 mL eklenerek karıştırıldı ve daha sonra 30 saniye boyunca vorteks ile karıştırıldı ve homojen hale getirildi. Daha sonra bu karışım 5 dakika boyunca 37 °C'de çalkalamalı su banyosunda inkübe edildi.

Mide ortamında; ağız ortamından gelen karışıma 12 ml mide solüsyonu ilave edildi. Bu karışım, 30 saniye boyunca bir vorteks ile karıştırıldı ve 2 saat boyunca 37 ° C'de çalkalamalı su banyosunda tekrar inkübe edildi.

İnce bağırsak ortamında; mide ortamından sonra elde edilen karışıma 10 ml ince bağırsak solüsyonu ve 5 ml safra solüsyonu eklendi. Bu karışım, 2 saat süre ile 37 °C'de tekrar çalkalamalı su banyosunda inkübe edildi. Sindirim işlemi tamamlandıktan sonra, son hacim, 50 ml'ye deiyonize su ile tamamlanarak seyreltilti. Daha sonra numuneler 8000 rpm'de 10 dakika boyunca santrifüj edildi ve 0,22 mikron CA filtreden süzüldü ve analiz edilene kadar -80 °C'de dondurucuda saklandı.

3.7. İstatistiksel Analizler

Her bir örnek üç kez analiz edildi. İstatistiksel analiz, tek yönlü varyans analizi (ANOVA, $p<0,05$, Tukey testi) kullanılarak yapıldı. Gruplar arasındaki önemli farklılıklar istatistiksel olarak değerlendirildi. Tablolarda sunulan verilerin hepsi ortalama $\pm$ standart sapmadır (SS).

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Margarin, Tereyağ, Krema, Kaymak ve Mayonez Örneklerinde Sindirim Öncesi ve Sonrası MDA Miktarları ve Biyoerişilebilirliği

Toplam 20 ürün olmak üzere margarin, tereyağı, krema, kaymak ve mayonez (4 farklı markaya ait margarin, 4 farklı markaya ait tereyağı, 4 farklı markaya ait krema, 4 farklı markaya ait kaymak, 4 farklı kremaya ait mayonez) araştırılmıştır.

Margarin örneklerinin sindirim öncesi MDA düzeyi, sindirim sonrası MDA düzeyi ve biyoerişilebilirlik oranı Tablo 4.1’de, tereyağı örneklerinin sindirim öncesi MDA düzeyi, sindirim sonrası MDA düzeyi ve biyoerişilebilirlik oranı Tablo 4.2’de, krema örneklerinin sindirim öncesi MDA düzeyi, sindirim sonrası MDA düzeyi ve biyoerişilebilirlik oranı Tablo 4.3’de, kaymak ürünlerinin sindirim öncesi MDA düzeyi, sindirim sonrası MDA düzeyi ve biyoerişilebilirlik oranı Tablo 4.4’de ve mayonez örneklerinin sindirim öncesi MDA düzeyi, sindirim sonrası MDA düzeyi ve biyoerişilebilirlik oranı Tablo 4.5’ de verilmiştir. Araştırılan 4 farklı besin grubunun kendi grupları içerisinde sindirim öncesi MDA düzeyi, sindirim sonrası MDA düzeyi ve biyoerişilebilirlik oranlarının ortalamaları alınmış ve Tablo 4.6’da belirtilmiştir.

Tablo 4.1: Margarin Örneklerinin Sindirim Öncesi ve Sonrası MDA Miktarları ve Biyoerişilebilirliği

Margarin	Sindirim Öncesi (µg/100 g)	Sindirim Sonrası (µg/100 g)	Biyoerişebilirlik (%)
1	20±1	486±22	244
2	568±26	518±23	91
3	373±17	167±8	45
4	423±19	80±4	19

Tablo 4.2: Tereyağı Örneklerinin Sindirim Öncesi ve Sonrası MDA Miktarları ve Biyoerişilebilirliği

Tereyağ	Sindirim Öncesi (µg/100 g)	Sindirim Sonrası (µg/100 g)	Biyoerişebilirlik (%)
1	17±1	64±3	377
2	19±1	60±3	316
3	13±1	40±2	308
4	40±2	36±2	90

Tablo 4.3: Krema Örneklerinin Sindirim Öncesi ve Sonrası MDA Miktarları ve Biyoerişilebilirliği

Krema	Sindirim Öncesi (µg/100 g)	Sindirim Sonrası (µg/100 g)	Biyoerişebilirlik (%)
1	42±2	68±3	162
2	24±1	56±3	234
3	32±1	64±3	200
4	26±1	35±2	134

Tablo 4.4: Kaymak Örneklerinin Sindirim Öncesi ve Sonrası MDA Miktarları ve Biyoerişilebilirliği

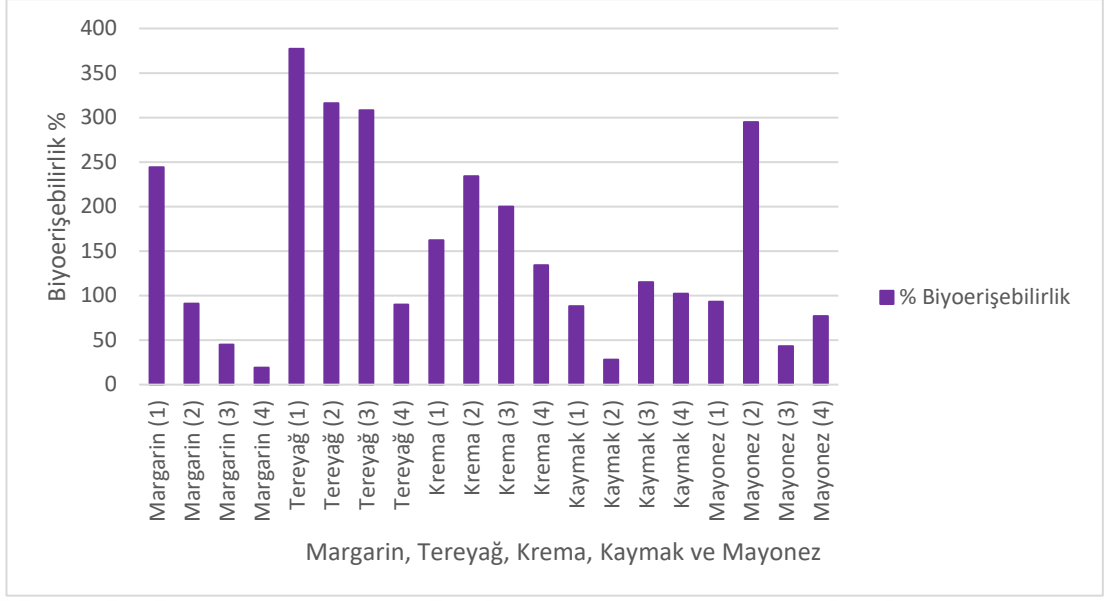
Kaymak	Sindirim Öncesi (µg/100 g)	Sindirim Sonrası (µg/100 g)	Biyoerişebilirlik (%)
1	82±4	72±3	88
2	60±3	17±1	28
3	108±5	124±6	115
4	102±5	104±5	102

Tablo 4.5: Mayonez Örneklerinin Sindirim Öncesi ve Sonrası MDA Miktarları ve Biyoerişilebilirliği

Mayonez	Sindirim Öncesi (µg/100 g)	Sindirim Sonrası (µg/100 g)	Biyoerişebilirlik (%)
1	90±4	84±4	93
2	68±3	199±9	295
3	325±15	140±6	43
4	203±9	155±7	77

Tablo 4.6: Besin Gruplarının Sindirim Öncesi ve Sindirim Sonrası MDA Miktarlarının ve Biyoerişilebilirliğinin Ortalama Değerleri

	Margarin	Tereyağı	Krema	Kaymak	Mayonez
Sindirim öncesi MDA miktarı (µg/100 g)	341	22	31	88	171
Sindirim sonrası MDA miktarı (µg/100 g)	312	50	55	79	144
Biyoerişilebilirlik %	99	272	182	83	127



Şekil 4.1: Örneklerin Biyoerişebilirlik Oranlarının Grafik ile Gösterimi

Sindirim öncesinde, margarin örneklerindeki MDA miktarları 20 – 568 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ aralığında bulunurken, tereyağı örneklerindeki MDA miktarları 13 – 40 $\mu\text{g}/100\text{ g}$, krema örneklerinde 24 – 42 $\mu\text{g}/100\text{ g}$, kaymak örneklerinde 60 – 108 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ ve mayonez örneklerinde ise 68 – 325 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ aralığında olduğu tespit edilmiştir.

Sindirim öncesi en yüksek MDA miktarları incelendiğinde; margarin örnekleri arasında 2 numaralı margarin (568 $\mu\text{g}/100\text{ g}$), tereyağı örnekleri arasında 4 numaralı tereyağı (40 $\mu\text{g}/100\text{ g}$) olduğu görülmektedir. Krema örnekleri arasında 1 numaralı krema (42 $\mu\text{g}/100\text{ g}$), kaymak örnekleri arasında 3 numaralı kaymak (108 $\mu\text{g}/100\text{ g}$) ve mayonez örnekleri arasında ise 3 numaralı mayonezin (325 $\mu\text{g}/100\text{ g}$) en yüksek MDA miktarlarına sahip olduğu tespit edilmiştir. Tüm örnekler arasında ise sindirim öncesi en yüksek MDA miktarına sahip örnek 2 numaralı margarinidir (568 $\mu\text{g}/100\text{ g}$).

Sindirim sonrası MDA miktarları incelendiğinde ise, margarin örneklerinden 2 numaralı margarin (518 $\mu\text{g}/100\text{ g}$), tereyağı örneklerinden 1 numaralı tereyağın (64 $\mu\text{g}/100\text{ g}$) en yüksek MDA miktarına sahip olduğu görülmektedir. Krema örneklerinden 1 numaralı kremanın (68 $\mu\text{g}/100\text{ g}$), kaymak örneklerinden 3 numaralı kaymağın (124 $\mu\text{g}/100\text{ g}$) ve mayonez örneklerinden ise 2 numaralı mayonezin (199 $\mu\text{g}/100\text{ g}$) en yüksek MDA miktarlarına sahip olduğu tespit edilmiştir.

Tüm örnekler arasında ise sindirim sonrası en yüksek MDA miktarına sahip örnek 2 numaralı margarindir (518 µg/100 g).

Biyoerişilebilirlik sonuçları incelendiğinde; en yüksek biyoerişilebilirlik, margarin örneklerinde 1 numaralı margarinde (% 244), tereyağı örneklerinde 1 numaralı tereyağında (% 377), krema örneklerinde 2 numaralı kremada (% 234), kaymak örneklerinde 3 numaralı kaymakta (% 115), mayonez örneklerinde ise 2 numaralı mayonezde (% 295) saptanmıştır. Tüm örnekler arasında ise % 377 oran ile en yüksek biyoerişilebilirliğe sahip örnek 1 numaralı tereyağı iken, en düşük biyoerişilebilirliğe sahip örnek ise % 19 oranı ile 4 numaralı margarin olmuştur.



BEŞİNCİ BÖLÜM

TARTIŞMA

Çoklu doymamış yağ asitleri bakımından zengin olan yemeklik yağların oksidasyonu, doğrudan ekonomik, beslenme, lezzet, güvenlik ve depolama sorunları ile ilgili olduğu için gıda endüstrisinin önemli bir endişesidir (Akoh ve Min, 1997). Buna ek olarak suda yağ emülsiyonları (süt, mayonez, krema vb.) gıdalardaki en yaygın lipid formlarını içerir (McClements, 2005). Malondialdehit, omega-3 ve omega-6 yağ asitlerinin oksidasyonundan kaynaklanan karakteristik bir aldehit olarak, gıdalarda ve biyolojik sistemlerde lipidlerin oksidatif bozulma derecesini ölçmek için yaygın olarak bir belirteç olarak kullanılmıştır (Vandemoortele ve De Meulenaer, 2015). Dolaşımdaki MDA, en yaygın olarak kullanılan oksidatif stres biyobelirteçlerinden biridir (Tsikas, 2017).

Yaptığımız çalışmada, incelenen margarin çeşitlerinin besin değerleri beyan edilmiştir. Verilere göre incelenen margarin ürünlerinde doymuş yağ oranının doymamış yağ oranına göre daha yüksek olduğu görülmüştür. İçerikleri beyan edilen margarin ürünlerinden 1 numaralı margarinin 21 g çoklu doymamış yağ asidi ve 1,6 g omega-3 içeriğine sahip olduğu gözlenmektedir. Lipid kaynağına bağlı olarak margarinler bir omega-3 ve/veya omega-6 kaynağı olarak kabul edilebilir (Silva, 2021). 1 numaralı ürüne karşılık diğer margarin ürünleri ise çoklu doymamış yağ asidi ve omega-6 içermemektedir.

İncelemiş olduğumuz margarin ürünlerinin üzerinde trans yağ içermez ibaresi yer almakta olup, içeriğinde eser miktarda trans yağ bulunmaktadır. Trans yağların sağlık üzerindeki etkilerine bakıldığında, artan toplam kolesterol seviyeleri ve kardiyovasküler hastalıklar ile ilişkili olduğu konusunda bilimsel fikir birliği bildirilmiştir (Silva, 2021).

Margarin örneklerinin içeriklerinden bir kısmını da vitaminlerin oluşturduğu görülmektedir. Bu vitaminler A, D ve E vitaminleridir. Margarinlere, ülkelere özel mevzuatla değişmekle birlikte A ve D vitamini eklenebilir. Ayçiçeği tohumu yağı gibi sıvı bitkisel yağlar bu vitaminden doğal olarak zengin olduğundan, E vitamini de margarinde bulunur. Bazı durumlarda, ÇDYA tüketildikten sonra insan vücudunda oksidasyondan korumak için ekstra E vitamini (genellikle tokoferol asetat şeklinde)

eklenir (Zevenbergen vd., 2009). 1 numaralı margarin ürünün E vitamini içeriği diğer margarinlere kıyasla en yüksek olup 24 mg'dır. Tokoferol, E vitamininin en yaygın ve en aktif formudur. Bitkisel yağ, margarin ve yeşil yapraklarda bulunur. Tokoferol, hücrel membranları lipidik peroksidasyondan koruyan, yüksek oksijen seviyelerinde etkili bir antioksidandır (Iqbal, 2014). Aynı zamanda 1 numaralı ürün diğer margarin ürünlerine kıyasla çoklu doymamış yağ oranı en yüksek orana sahip ve de doymuş yağ oranı en düşük olan üründür. Rader'in yaptığı bir çalışmada margarinlerin tokoferol içeriğinin oldukça değişken olduğu gözlenmiştir. Margarin imalatlarında kullanılan yağların (örneğin mısır, kanola, soya fasulyesi) a-tokoferol içeriğindeki farklılıklar nedeniyle geleneksel margarinlerin de (% 80 yağ içeriğine sahip olanlar) a-tokoferol içeriklerinde farklılık olduğu bulunmuştur. Ayrıca yapılan çalışmada yüksek yağlı margarinler arasında, mısır ve ayçiçeği yağı içerikli olarak etiketlenmiş olan ürünlerin en yüksek a-tokoferol seviyelerine sahip olduğu da belirtilmiştir (Rader, 1997). Tabloda içerikleri beyan edilen margarin örneklerinden 2 ve 3 numaralı örneğin 600 µg A vitamini içerdiği görülmektedir. Vitamin A, retinol, retinal ve retinoik asit içeren bir grup doymamış organik bileşiği kapsayan bir terimdir, insanlar tarafından üretilmediği için temel bir besindir ve diyetin bir parçası olarak sağlanmalıdır. Hem gelişmiş hem de gelişmekte olan ülkelerde güçlendirilmiş gıdalar, önceden oluşturulmuş A vitamininin önemli diyet kaynakları olarak hizmet edebilir. Gelişmiş ülkelerde, bu gıdalar yemeye hazır tahılları, atıştırmalık yiyecekleri, içecekleri, margarini ve işlenmiş süt ürünlerini içerir (Tanumihardjo vd., 2016). Fakat kuru matrislerin (örneğin, un ve şeker) güçlendirilmesi için gerekli olan A vitamini bileşikleri, yağlı formlardan en az dört kat daha pahalıdır ve stabiliteleri düşüktür. Bu nedenle, kuru gıdalara kıyasla yağlar ve yağdan sonra margarin ve diğer hidrojene yağ ürünleri A vitamini için en uygun araçlardır (Dary ve Mora, 2002).

Cribb vd., tarafından 18 aylık – 3 yaş aralığında 755 çocuk ile yapılan bir çalışmada, küçük çocuklarda yeterli A vitamini alımının sağlanmasında diyet kalitesinin önemi vurgulanmıştır. Ayrıca tereyağı ve tam yağlı çoklu doymamış margarin ürünleri yağ sürülmelerinde en fazla retinole katkıda bulunmuştur (Cribb vd., 2013).

Tabloda içerikleri beyan edilen margarin örneklerinden 2 ve 3 numaralı örneklerin 2,5 µg miktarında D vitamini içerdikleri görülmektedir. D vitamini besinlerde az miktarlarda bulunduğundan dolayı eksikliğine çok sık rastlanılmaktadır. Bu sebeple

besinler D vitamini ile zenginleştirilir (Tarakçı ve Dervişoğlu, 2006). Yapılan bir çalışmada, sıvı sütün şu anda Finlandiya'da kullanılan seviyeye (1 µg/100 g) artırılmasının ve margarinlerin 15 µg/100 g'a güçlendirilmesinin D vitamini alımını önemli ölçüde artıracığını göstermiştir (Itkonen vd., 2018).

Margarin içeriklerinin beyan edildiği tabloda tüm margarin ürünlerinin tuz içerdiği görülmüştür. Bu ürünlerin tuz içerikleri 0,5 g ile 0,2 g aralığında değişmektedir. Margarinlere aroma verici ve antimikrobiyal etkilerinden dolayı NaCl eklenmektedir (Fruehwirth vd., 2021).

Sonuçlarımıza göre, margarin örneklerinde sindirim öncesinde bulunan MDA değerleri incelendiğinde en yüksek MDA değerinin 2 numaralı örnekte olup 568 µg/100 g olduğu görülmektedir. Sindirim öncesinde en az MDA miktarına sahip örnek ise 20 µg/100 g değeri ile 1 numaralı örnektir. En yüksek değere sahip 2 numaralı ürünün içeriği incelendiğinde yağ ve doymuş yağ oranının 1 numaralı ürüne kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Salvati vd., tarafından rat rasyonlarına soya yağı, hindistan cevizi ve balık yağı olarak farklı yağların eklenmesinin lipid peroksidasyonuna etkilerinin incelendiği bir çalışmada, serum MDA değerlerinin en yüksek oranda balık yağı (çoklu doymamış yağ oranı yüksek) ilavesinin yapılmış olduğu grupta olduğu saptanırken, serum MDA değerinin en düşük bulunduğu grup ise Hindistan cevizi yağı (doymuş yağ oranı yüksek) verilen grup olduğu saptanmıştır (Salvati vd., 1993). Ayrıca 2 numaralı margarin örneğine ait trans yağ içeriği (<0,7) 1 numaralı margarin örneğinden (<0,5) daha yüksektir. Yapılan çalışmalar nitro-yag asitleri ve trans yağ asitlerinin ve oksidatif stresin potansiyel biyolojik belirteci olarak hizmet edebileceğini göstermektedir (Niki, 2014).

Margarinler yüksek oranda yağ içermeleri sebebiyle kimyasal olarak bozulmaya elverişli besinlerdir (Hornero-Méndez vd., 2001). Bitkisel yağlarda ambalaj malzemesi, yağın yüzeyi, yağın doymunluk derecesi ve antioksidanların, metallerin ve enzimlerin varlığı gibi birçok faktörün, lipid oksidasyon sürecini etkilediği tespit edilmiştir. Çevresel faktörlerin, sıcaklık, ışık ve oksijenin de yemeklik yağların bozulmasında çok önemli bir rol oynadığı gösterilmiştir (Pignitter, 2014). Margarin ile ilgili olarak, üründe bulunan çeşitli katkı maddeleri, emülgatörler, antioksidanlar, metal iyonları, NaCl, sitrik asit veya karotenoidler oksidatif stabiliteyi etkilemektedir.

Zaeromali vd., sofra margarinini 15 °C'de 90 gün saklamış ve fizikokimyasal özelliklerini araştırmıştır. Peroksit değerinin arttığını ve oksidatif stabilitesinin azaldığını ancak asitlik, kırılma indisi, iyot değeri ve nem içeriğinin sabit kaldığını göstermişlerdir (Zaeromali vd., 2014).

Margarin örneklerinin sindirim sonrası MDA miktarları incelendiğinde, en yüksek oranın 2 numaralı margarin örneğine (518 µg/100 g) ait olduğu görülmektedir. 2 numaralı örnek en yüksek sindirim sonrası değere sahip olmasına karşılık sindirim öncesindeki MDA değerinde (568 µg/100 g) sindirimle birlikte düşüş meydana gelmiştir. Sindirim sonrası MDA değerinde azalma 3 ve 4 numaralı örnekte de gözlenmiştir. 1 numaralı örneğin MDA değeri incelendiğinde ise sindirim ile birlikte MDA değerinde belirgin bir artış gözlenmiştir. Margarin örneği içerikleri beyan edilen tabloda 1 numaralı örnek diğer margarin örneklerine kıyasla daha az miktarda (14 g) doymuş yağ içermektedir. Bunlara ek olarak 1 numaralı örnek çoklu doymamış yağ asidi ve omega-3 içeren tek margarin örneğimizdir. Esas olarak omega-9, omega-6 ve omega-3 serilerinden oluşan doymamış yağ asitleri, oksidasyona karşı oldukça hassastır. Oksidasyon hızı, doymamışlık derecesine bağlıdır ve yağ asitlerinin çift bağının artmasıyla artar (Galano vd., 2015). Nardini vd., tarafından zeytin yağı (tekli doymamış oranı yüksek), soya yağı (çoklu doymamış oranı yüksek), hindistan cevizi yağının (doymuş yağ oranı yüksek) rat karaciğer mikrozomundaki lipid peroksidasyonuna etkilerini araştırmak amacıyla yapılan bir çalışmada, ADP/demir/askorbat sistemi tarafından başlatılan lipid peroksidasyonunun sonuçlarına göre gruplardan elde edilen MDA değerlerinin sonuçlarının arasında anlaşılır bir farklılık olduğunu, en fazla MDA değerine soya yağı (çoklu doymamış yağ oranı yüksek) verilen grupta rastlandığı sonucuna ulaşılmıştır (Nardini vd., 1993).

Yüksek çoklu doymamış yağ asidi içeriğine sahip lipidler, oksidasyona ve depolama sırasında istenmeyen tatların ve toksik ürünlerin gelişmesine karşı hassastır (Sun vd., 2011). Bozkurt vd., tarafından yapılan bir çalışmada farklı markalara ait ürünlerden oluşan kahvaltılık ve mutfak margarinleri, 4 ve 25 °C sıcaklıklarda, 12 hafta boyunca depolanmıştır. İki haftada bir numune alınarak, tokoferol içerikleri, TBA değerleri, peroksit sayıları, konjuge-dien ve yağ asidi bileşimlerinde meydana gelen değişimler incelenerek, margarinlerin oksidatif stabiliteleri değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlarda depolama süresince, kahvaltılık margarinlerin TBA değerleri mutfak

margarinlerine göre daha fazla artış göstermiştir. Bu durum kahvaltılık margarinlerin toplam doymamış yağ asidi oranlarının, mutfak margarinlerine göre yaklaşık iki kat fazla olmasına atfedilebilir (Bozkurt ve Baştürk 2018). Kahraman vd., tarafından yapılan bir çalışma yumurta tavuğu rasyonlarında % 2 ve % 4 düzeyinde ayçiçek yağı (çoklu doymamış yağ), keten yağı (omega-3) ve balık yağı olmak üzere 3 farklı yağ çeşidinin yumurta sarısı yağ asitleri kompozisyonuna ve oksidasyonuna etkisini incelemiştir. Elde edilen sonuçlarda ise MDA düzeyleri incelendiğinde çalışmanın 4. ve 8. haftalarında % 2 ve % 4 ayçiçek yağlı rasyon verilen grupların yumurta sarısındaki MDA değerlerinin, % 2 ve % 4 yağlı keten ve balık yağlı gruplara kıyasla daha düşük olduğu görülmüştür ($p<0,001$). Keten ve balık yağının doymamış yağ yüksek miktarda içeriyor olması ayrıca bu yağ asitlerinin de oksidasyona elverişli bir formda bulunması bu bulguyu doğrulamaktadır (Kahraman vd., 2004). Eseceli vd., tarafından yapılan bir çalışmada, % 4 ayçiçek yağı ilaveli rasyon verilen tavuklardaki yumurta sarısındaki MDA değeri incelendiğinde, % 4 balık yağlı ilaveli rasyon grubuna göre daha düşük olduğu saptanmıştır (Eseceli ve Kahraman, 2004). Ergün vd., tarafından yapılan bir çalışmada civcivler 5 gruba ayrılmış ve 7 hafta boyunca tereyağı, margarin, zeytinyağı, ayçiçek yağı veya mısır yağı olmak üzere 5 farklı diyet yağı ile beslenmişlerdir. Diyet yağlarının lipid peroksidasyonu üzerindeki etkilerini belirlemek için karaciğer MDA seviyesi, kan süperoksit dismutaz aktivitesi ve glutatyon peroksidaz aktivitesi, serum E vitamini ve toplam antioksidan seviyeleri ölçülmüştür. MDA sonuçları incelendiğinde, mısır yağı beslemesinin, diğer yağlara kıyasla karaciğer MDA (lipid peroksidasyonunun genotoksik bir yan ürünü) seviyesinde önemli artışlara neden olduğunu göstermiştir (Ergun vd., 2005).

İçerikleri beyan edilen margarin örnekleri incelendiğinde 1 numaralı margarin örneğinde diğer örneklere kıyasla en yüksek miktarda (0,5 g) tuz bulunduğu gözlenmektedir. NaCl'nin prooksidatif etkileri ile ilgili olarak literatür çelişkili sonuçlar göstermektedir. Bazı çalışmalar yağ/su ve su/yağ emülsiyonlarında NaCl'nin antioksidatif etkilerini belirlerken, diğerleri yağ/su emülsiyonlarında prooksidatif etkiler bulmuştur. NaCl'nin prooksidatif etkisi, klorür iyonları yoluyla metal iyonlarının suda çözünürlüğünün ve katalitik aktivitesinin artmasıyla açıklanabilir.

Ayrıca, NaCl veya KCl gibi tek değerli tuzların, yağ damlacık yüzeyindeki yüzey aktif madde tabakasının fiziksel özelliklerini etkileyerek lipid oksidasyon hızını arttırdığı gösterilmiştir (Fruehwirth vd., 2021).

Margarin örneklerinin biyoerişilebilirlik değerleri incelendiğinde ise en yüksek biyoerişilebilirlik değerinin 1 numaralı margarinde (% 244) olduğunu ve daha sonra bu değeri sırasıyla 2 numaralı margarin (% 91), 3 numaralı margarin (% 45) ve 4 numaralı margarinin (% 19) takip ettiği saptanmıştır. Sindirim sonrası 486 µg/100 g MDA değerine sahip olan 1 numaralı margarin örneği biyoerişilebilirlik olarak % 244 değeri ile biyoerişilebilirliği en yüksek örnektir.

Tereyağı, esas olarak karmaşık reolojik özelliklere sahip yağ içinde su tipi bir emülsiyon formunda yarı katı yağ bakımından zengin bir üründür ve yapısı ve kıvamı çok sayıda faktör tarafından belirlenir. Ayrıca tereyağı, özellikleri üzerinde belirleyici bir etkiye sahip olan % 80'den fazla süt yağı içermektedir. Triasilgiseroller ise tereyağındaki süt yağının % 96'sından fazlasını oluşturur (Staniewski vd., 2021). Besin değerleri tabloda incelendiğinde ise % 80 – % 82 oranında süt yağı içerdiği gözlenmektedir. Tereyağı gibi hayvansal gıdalar doymuş yağ bakımından zengin gıdalardır (Scherr ve Ribeiro 2010). Örneklerin doymuş yağ içerikleri incelendiğinde, 1 ve 3 numaralı örnekte 53,3 g, 2 numaralı örnekte 53 g ve 4 numaralı örnekte 48 g olduğu görülmektedir. Tereyağı örneklerinin yüksek miktarda doymuş yağ içeriğine sahip olup trans yağ içermediği gözlenmektedir.

Depolama sırasında herhangi bir yağ ayrışması olmadan daha iyi lezzetli, stabilize tereyağı elde etmek için farklı miktarlarda şeker, tuz, stabilizatör ve emülgatörlerin optimizasyonu gereklidir (Gorrepati vd., 2015). Tuz içermeyen tereyağı, süt yağını en az % 82 oranında içermektedir. Buna karşılık, içerdiği su oranı en fazla % 16 olmalıdır. Süt şekeri içeriği ise % 0,5 - % 0,8 oranlarında bulunmaktadır (Uruk, 2011). Tabloda içerikleri beyan edilen tereyağı örneklerinin şeker ve tuz oranı incelendiğinde, örneklerin 0,9 g ile 0,4 g arasında şeker içerdikleri, tuz içeriklerinin ise bulunmadığı görülmektedir. Sağlıklı ve besleyici bitkisel tereyağlara sahip olmak için kavurma sıcaklığı, öğütme ve depolama sırasındaki sıcaklıklar dikkate alınması gereken önemli faktörlerdir (Gorrepati vd., 2015).

Yapılan bir çalışmada ghee (sadeyağ) ve portakal kabuğu karışımı tozu 6 °C, 32 °C ve 60 °C’lerde 21 gün boyunca depolanmıştır. Depolama sıcaklığının artmasıyla birlikte TBA ve peroksit değerlerinde artma olduğu saptanmıştır.

Farklı bir çalışmada ise tereyağların depolanması farklı sıcaklıklar uygulanarak yapılmış, sonucunda ise 4 °C’de depolanan tereyağlarında depolama süresi arttıkça peroksit değerlerinde düşüş olduğu belirtilmiştir (Bulut, 2019).

Tereyağı örneklerinin sindirim öncesi MDA değerleri incelendiğinde, en yüksek değere 4 numaralı tereyağı örneğinin (40 µg/100 g), en düşük değere ise 3 numaralı örneğin (13 µg/100 g) sahip olduğu görülmektedir. 1 numaralı tereyağı örneği (17 µg/100 g) ve 2 numaralı tereyağı örneklerinin (19 µg/100 g) ise 3 numaralı örneğe yakın MDA değerine sahip oldukları gözlenmiştir. Sindirim öncesi MDA değeri en yüksek olan 4 numaralı tereyağı örneği incelendiğinde diğer tereyağı örneklerine kıyasla doymuş yağ içeriğine daha az sahip olduğu görülmektedir. 1 ve 3 numaralı tereyağı örneği 53,3 g, 2 numaralı tereyağı örneği 53 g doymuş yağ oranına, 4 numaralı örnek ise 48 g ile en düşük doymuş yağ oranına sahiptir. Yapılan bir çalışmada, yağ içerikleri üç farklı değerlere (% 55,8, % 74,3 ve % 82,9) sahip, üç tip tereyağı 8 hafta boyunca 5 ve 20 °C’de depolanmıştır. Bu süre boyunca tereyağı örneklerindeki serbest yağ içerikleri incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda en düşük yağ içeriğine sahip olan (% 55,8) tereyağı örneğinde serbest yağ asitliği içeriğinin diğer tereyağlarına kıyasla yüksek olduğu tespit edilmiştir (Piotr vd., 2008). Tereyağlarında muhafaza koşulları önemli olmakla birlikte, depolama zamanınca sıcaklık, ışık, enzim, oksijen vb. nedenlerden dolayı acılaşma ve diğer bozukluklar meydana gelmektedir.

Bu durum doymamış yağ asitlerinin oksidasyonu ile birlikte hidroperoksitlerin parçalanma ürünlerinin oluşmasına sebep olur. Bu ürünler doymuş ve doymamış aldehitler, alkoller, ketonlar, hidrokarbonlar ve malondialdehitlerdir (Fox vd., 1995). Tereyağındaki oksidasyon ile oluşan MDA miktarının değerlendirilmesi için TBA analizi ile oksidatif bozulmanın tespit edilmesi tavsiye edilmektedir (Atamer, 1993). Tereyağları -18, +4 ve +8 derecede, vakum ve normal olmak üzere 2 farklı ambalajlama şeklinde, karanlık ve aydınlık olmak üzere iki ayrı ortam kullanılarak toplamda 12 farklı depolama kombinasyonu ile bir çalışma yapılmıştır ve 0., 30. ve 90., günlerde bu farklı koşulların depolamanın tereyağı üzerindeki çeşitli etkileri

araştırılmıştır. Çalışmanın sonucunda tereyağlarında sıcaklığın artması, ışık ve oksijen varlığının olmasıyla TBA değerlerinin ve peroksidasyonun önemli ölçüde arttığı saptanmıştır (Koyuncu, 2010).

Sonuçlarımıza göre, tereyağı örneklerinin sindirim sonrası MDA içerikleri incelendiğinde, 1 numaralı tereyağı örneğinin (64 µg/100 g) en yüksek değere sahip olduğu görülmüştür. Sindirim öncesinde en yüksek MDA değerine sahip olan 4 numaralı tereyağı örneği ise sindirim sonrası MDA değeri en düşük orana (36 µg/100 g) sahiptir. Haimeur vd., tarafından yapılan bir çalışmada 39 dislipidemik (% 79 kadın) hasta rastgele iki gruba ayrılmışlardır. Deneklerin 3 hafta boyunca kahvaltıda 25 mL/gün argan yağı tükettiği argan grubu ve argan yağının yerine tereyağının kullanıldığı grup ise kontrol grubudur. 3 haftalık bir tüketim döneminden sonra, trombosit oksidatif durumu üzerinde elde edilen sonuçlar, üç haftalık müdahaleden sonra argan yağının antioksidan etkisini göstermiştir. Üç hafta boyunca argan yağı tüketen hastalarda, kontrol grubu hastalarına kıyasla daha düşük trombosit MDA seviyeleri saptanmıştır (Haimeur vd., 2013). Gökçe vd., tarafından yapılan bir çalışmada piliçlere uygulanan 5 farklı yağ çeşidinin lipid peroksidasyonuna olan etkilerini araştırmışlardır. Piliç yemlerine tereyağı (doymuş yağ oranı yüksek), margarin, ayçiçek yağı (ÇDYA oranı yüksek), zeytin yağı (tekli doymamış oranı yüksek) ve mısır yağı (ÇDYA oranı yüksek) ilave edilmiştir. Çalışmada MDA değerinin en yüksek mısır yağında, en düşük değerinin ise tereyağında olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada piliç yemlerine eklenen doymamış yağların doymuş yağlara kıyasla daha yüksek oranda peroksidasyona uğradığı saptanmıştır (Gökçe vd., 2000).

Levitsky vd., tarafından yüksek yağlı diyetin sıçanların organ ve dokularındaki MDA içeriğinin araştırılması amacıyla yapılan bir çalışmada sıçanlar 64 gün boyunca % 15'lik bir konsantrasyonda normal (yüksek linoleik) ayçiçek yağı, yüksek oleik ayçiçek yağı, palmiye, tereyağı ve hindistancevizi yağları olmak üzere farklı yağ asidi bileşimlerine sahip yağlar kullanılarak beslenmiştir. 64 günün sonunda, sıçanlardan v. porta ve v. cava inferior'dan kan alınmış, MDA içeriği ve katalaz aktivitesi, kan serumunda, karaciğer homojenatlarında, bağırsak mukoza zarlarında, iskelet kaslarında, kalpte ve beyinde belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlarda yüksek yağlı diyet, beyin hariç tüm dokularda ve hepsinden önemlisi karaciğerde ve yüksek palmitik yağların (hurma ve tereyağı) ve ayrıca yüksek linoleik ayçiçek yağı

tüketiminden sonra MDA içeriğini arttırdığı saptanmıştır. İstisna, tüketimi MDA içeriğini artırmayan yüksek oleik ayçiçek yağıdır.

Yüksek oleik ayçiçek yağı kullanan yüksek yağlı diyetin antioksidan etkisi, oleik asidin antioksidan özellikleri ile açıklanabilir (Levitsky vd., 2021).

Analiz ettiğimiz tereyağı örneklerinin biyoerişilebilirliklerine bakıldığında, en yüksek biyoerişilebilirliğin 1 numaralı tereyağı örneğinde (% 377), daha sonra sırasıyla 2 numaralı (% 316) ve 3 numaralı tereyağı örneğinde (% 308) ve en düşük MDA biyoerişilebilirlik oranının ise 4 numaralı (% 90) tereyağı örneğinde olduğu tespit edilmiştir. Tereyağı örneklerinin sindirim öncesi, sindirim sonrası ve biyoerişilebilirlik MDA oranları incelendiğinde biyoerişilebilirlik değerlerinin sıralamasının, sindirim sonrası MDA miktarları ile korelasyon içerisinde olduğu gözlenmektedir.

Krema, sütün homojenize edilmeden önce yüzeyde toplanmış ve yüksek yağ oranı içeren süt ürününe denilmektedir (Özcan ve Özcan, 2022). Kremayı esas olarak şeker, su, yağ, süt ve aroma verici bileşenler oluşturur (Lawson, 1995). Kremalar, Türk Gıda Kodeksi Krema ve Kaymak Tebliği'nde süt yağı içeriklerine göre üç gruba ayrılmışlardır. Süt yağını en az %10 içeren krema 'Az yağlı krema', süt yağını en az %18 içeren krema 'Krema' ve en az % 45 oranında süt yağı içeren krema ise 'Tam yağlı krema' olarak tanımlanmıştır (Karakuş vd., 2021). Çalışmamızda incelediğimiz krema örnekleri ise Türk Gıda Kodeksinin Tebliği'ne göre 'Krema' grubunda yer almaktadır.

Krema örneklerinin içerikleri incelendiğinde 3 numaralı krema örneğinin 32 g, 1, 2 ve 4 numaralı krema örneklerinin ise 35 g değerinde yağ içeriğine sahip oldukları görülmektedir. Ayrıca içerikleri beyan edilen 1 ve 4 numaralı krema örneklerinin tamamıyla aynı içeriklere sahip olduğu görülmektedir. Krema örneklerinin doymuş yağ değerleri 21- 23 g aralığında değişmektedir. Şeker içeriklerinde farklılık olup 1 ve 4 numaralı krema örneğinde 0.1 g, 2 numaralı krema örneğinde 3 g ve 3 numaralı krema örneğinde ise 3,5 g şeker bulunmaktadır. Protein değerleri 1,5 – 1,9 g aralığında değişmektedir. Krema örneklerinin tuz içerikleri incelendiğinde ise 2 numaralı örneğin tuz içeriğine sahip olmadığı, 3 numaralı örneğin 0,06 g, 1 ve 4 numaralı örneğin ise 0,1 g tuz içerdiği görülmektedir.

Yapılan bir arařtırmada 70 °F veya daha dūřuk sıcaklıklarda 10 gūn boyunca saklanan kremaya % 7,5 ila % 10 oranında tuz eklenmesinin, bakteri ūremesini ve asit geliřimini etkili bir řekilde geciktirdiđini ve kremanın bir sūre kōtū tatlar geliřtirmesini engellediđini gōrūlmūřtur. Yapılan bařka bir çalıřmada ise tuzun tatlı kremada bozulmayı geciktirmesinin, depolama sūresi, depolama sıcaklıđı ve de tuzun konsantrasyonu ile iliřkili olduđu saptanmıřtır (Caulfield vd., 1940).

Sonuçlarımıza gōre, krema ūrneklerinin sindirim ūncesi MDA deđerleri incelendiđinde en yūksək deđer 1 numaralı krema ūrneđinde (42 μg/100 g), en dūřuk deđer ise 2 numaralı krema ūrneđinde (24 μg/100 g) bulunmuřtur. Kremadaki lipid globūllerinin ve sūt yađı globūllerinin membran yapısı, lipid globūllerinin içeriđi, kremanın ısısı ve kremanın iřlenme tekniđi kremanın fiziksel ve kimyasal ūzelliklerini etkilemektedir. Bunun yanında kremada bulunan protein, emūlgatōrler, stabilizatōrler ve tuz gibi kuru madde bileřenleri de kremanın fiziksel ve kimyasal ūzelliklerini etkilemektedir (Ūzcan ve Ūzcan, 2022). Krema, kısa raf ūmrūne sahip yūksək nemli bir ūrūndūr. Patojenik ve bozulmaya neden olan organizmaların būyūmesini engelleyerek ve acılařmayı artıracak lipazlar içermektedir. Krema ūrūnū için depolama ve dađıtım sırasında 10 °C'lik sıcaklık ūnerilmekte olup, tercih edilen sıcaklık 5 °C' dir (Budhkar vd., 2014). Atamer vd., tarafından yapılan bir çalıřmada % 30, % 50 ve %70 olmak ūzere 3 ayrı yađ oranına sahip krema ūrnekleri, 6 ay boyunca 5 °C ve 15 °C'de depolanmıřtır. Kremaların her ay asit deđerleri, titrasyon asitlikleri ve de peroksit deđerleri incelenmiřtir. Çalıřmanın sonucunda 5 °C'de depolanan % 70 yađlı krema ūrneklerinin en dūřuk deđerlere sahip olduđu saptanmıřtır (Atamer vd., 1984). İbrahim vd., tarafından yapılan bir çalıřmada, çiđ ve pastōrize edildikten sonra –5 °C ve –15 °C'de 6 ay boyunca depolanan kremaların kimyasal ve fiziksel ūzellikleri arařtırılmıřtır. Kremalar iki hafta sūreyle test edilmiřtir. Çalıřmanın sonucuna gōre pastōrize ve dūřuk sıcaklıkta depolanmıř olan kremaların daha uzun dayanıklılıđa sahip olduđu saptanmıřtır (İbrahim vd., 1975). Gūrsel vd., tarafından yapılan bir çalıřmada, krema ūrnekleri 5, –18 ve –25 °C'de 90 gūn boyunca depolanmıřtır. Depolanan krema ūrneklerinde asit sayısındaki deđiřim incelendiđinde –18 °C ve –25 °C'de deđiřmediđi fakat 5 °C'de depolanan krema ūrneđinde ise asit deđerinin ūnemli ūlūde arttıđı saptanmıřtır (Gūrsel vd., 2006).

Yapılan araştırmalarda krema ürünlerinin düşük sıcaklıklarda depolanmasının muhafaza süresi üzerine olumlu yönde etki gösterdiği tespit edilmiştir (Atamer, 1984).

Sonuçlarımızda krema örneklerinin sindirim sonrası MDA miktarları incelendiğinde 1 numaralı krema örneğinin en yüksek (68 µg/100 g) MDA miktarına sahip olduğu görölmektedir. En düşük MDA miktarına sahip örnek ise 4 numaralı krema (35 µg/100 g) örneğidir. Krema örneklerinin sindirim sonrası MDA miktarları sindirim öncesi MDA miktarları ile kıyaslandığında tüm örneklerin MDA miktarlarında artış meydana geldiği görölmektedir. Sindirim ile birlikte MDA değeri en fazla artmış olan krema örneği 3 numaralı örnek olup sindirim öncesi MDA miktarı (32 µg/100 g) sindirimin gerçekleşmesi ile tam 2 kat artmış ve 64 µg/100 g miktarına ulaşmıştır. Krema örneklerinin içeriklerine bakıldığında, 3 numaralı örneğin en düşük yağ ve en düşük doymuş yağ miktarını içerdiği görölmektedir. Şeker içeriği ise 3,5 g olup diğer krema örneklerine göre en yüksek şeker içeriğine sahiptir.

Işık, tarafından yapılan bir çalışmada % 20, % 23, % 26 ve % 29 olmak üzere dört farklı yağ içeriğine sahip dut pekmezi kreması örnekleri 4 °C’de 90 gün boyunca depolanmıştır. Dut pekmezi kreması örneklerinde depolama süresinin farklı günlerinde fiziksel, kimyasal, mikrobiyolojik ve duyusal bazı parametreler incelenmiştir. En düşük peroksit değeri % 20 yağ içeren dut pekmezi kremasında, en yüksek peroksit değeri % 29 yağ içeriğine sahip örnekte tespit edilmiştir. Elde edilen değerler incelendiğinde dut pekmezi kremasındaki yağ içeriğinin artmasıyla birlikte asit sayısının ve de peroksit değerlerinin arttığı görölmüştür. Sonuç olarak peroksit değerleri arasındaki meydana gelen farklılığın yağ oranı ve de depolama periyoduyla ilişkili olduğu saptanmıştır (Işık, 2014).

Krema örneklerinin biyoerişilebilirlik sonuçlarına baktığımızda, en yüksek biyoerişilebilirlik 2 numaralı krema örneğine ait olup değeri ise % 234 ‘dür. Daha sonra sırasıyla 3 numaralı krema örneğinde % 200, 1 numaralı krema örneğinde % 162, 4 numaralı krema örneğinde ise % 134 oranı ile en düşük bulunmaktadır.

Bu çalışmada kullanılmış olan kaymak ürünleri pastörize inek sütü ile üretilmiş kaymaklardır. Türk Gıda Kodeksi Krema ve Kaymak Tebliği’ne göre (2009/5), en az % 60 oranındaki süt yağı içeren, inek sütünden fiziksel ayırma yöntemiyle ayrılan kremanın, krema, pastörizasyon veya buna eş olan ısıt işlemler uygulanmasının

ardından paketlenerek tüketiciye sunulmaktadır (Akalin vd., 2006). Kaymak örneklerinin içerikleri incelendiğinde, süt yağı oranlarının % 60 – % 62 oranlarında bulunduğu görülmektedir.

Analiz ettiğimiz kaymak ürünlerinin doymuş yağ oranı 38,8 g ile 43,5 g aralığında değişmektedir. Kaymak ürünü yağ asitleri ve yağda eriyen vitaminleri içeriğinde bulundurması ayrıca iyi bir enerji kaynağı olmasıyla beslenmede önemli yere sahip olmaktadır. 1 g kaymak 5,90 – 6,13 kcal enerji vermektedir (Tekinşen vd., 2005). İçerikleri beyan edilen kaymak ürünleri incelendiğinde ise 1 g kaymak ürünü 5,4 – 5,9 kcal enerji vermektedir. Tuz ve şeker içerikleri incelendiğinde ürünlerin tuz içeriklerine sahip olmadığı, şeker içeriklerinin ise 0 ile 2,4 g aralığında değiştiği görülmektedir. Kaymak, süt yağı bakımından oldukça zengin olmasıyla birlikte sütteki protein, laktoz ve mineral maddelerin de bir kısmını içermektedir (Öncü, 2012). İçerikleri beyan edilen kaymak ürünleri 0,8 g ile 1,2 g arasında protein değerine sahiptir. Kaymaklardaki protein miktarının incelendiği bazı araştırmalar, protein miktarlarının kuru madde oranına bağlı olarak değişiklik gösterebileceğini tespit etmişlerdir (Öksüz vd., 2000). Ayrıca kaymak ürünlerinin yağ ve protein açısından zengin değerlere sahip olması proteolitik ve lipolitik etki göstererek kaymaklardaki istenmeyen tat ve aromaya neden olması nedeniyle önemlidir (Akarca vd., 2014).

Ayrıca yağlar oksidasyon açısından son derece riskli bir gruptur. Yüksek yağlı gıdalarda oksidasyon meydana gelmesiyle uçucu bileşenler oluşur. Bu bileşenlerin gıdalarda tat-koku değişikliklerine sebep olduğu bildirilmektedir. Oksidasyon ile meydana gelen değişiklikler gıdanın kalite özelliklerini önemli derecede etkilemektedir (Rosenthal, 1991).

Sonuçlarımıza göre, kaymak örneklerinin sindirim öncesi MDA miktarları incelendiğinde en yüksek MDA miktarının 108 µg/100 g değerine sahip 3 numaralı örnekte olduğu görülmektedir. Daha sonra sırasıyla 2 numaralı kaymak örneğinde 102 µg/100 g, 1 numaralı kaymak örneğinde 82 µg/100 g, en düşük sindirim öncesi MDA miktarının ise 60 µg/100 g değerine sahip 2 numaralı krema örneğinde olduğu görülmektedir. Süt yağının depolanması ile meydana gelen oksidasyon, ürünlerin raf ömrünü kısaltmaktadır ve de kaliteyi düşüren özellikler meydana gelmesine sebep olur (Christensen ve Holmer, 1996). Dereli tarafından yapılan bir çalışmada kaymak ve kaymaklı lokum örnekleri dört farklı hava çeşidiyle paketlenerek depolanmıştır. Çalışmanın 0., 7., 14., 21. ve 30.

günlerinde kaymak ve kaymaklı lokum örneklerinin kimyasal analizleri yapılmıştır. Çalışmanın sonucunda paketlenme çeşidinin kaymak ve kaymaklı lokum örnekleri üzerinde yüksek oranda etkisi olmadığı görülmüştür.

Depolama süreci ise kaymak ve kaymaklı lokumda peroksit değerleri başlangıca kıyasla belirgin artmıştır fakat miktarlarının ürünleri etkilemeyecek düzeyde olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca kaymak ve kaymaklı lokum örnekleri peroksit değerleri açısından kendi aralarında karşılaştırıldığında kaymaklı lokum örneklerinde peroksit sayısının kaymak örneklerine göre daha fazla arttığı görülmüştür (Dereli, 2010).

Kocaoğlu tarafından yapılan bir çalışmada, 1 yıl boyunca yılın farklı mevsimlerinde 10 farklı markaya ait toplam 36 adette kaymak ürünü, kaymaklardaki kalite özelliklerini araştırmak amacıyla incelenmiştir. Kaymak örneklerindeki peroksit sayısını ölçüldüğünde mevsimlere göre farklılıklar meydana geldiği ve sonbahar mevsiminde çoğu örnekte peroksit değeri artış gösterirken, kış mevsiminde çoğunlukla düşük düzeyde seyretmiştir. Sonuçlar kaymak örneklerinin üretim, depolama ve de ambalaj materyalinin özelliklerinin etkili olabileceği düşünülmektedir (Kocaoğlu vd., 2009).

Çalışmamızın sonuçlarına göre, kaymak örneklerinin sindirim sonrası MDA miktarları incelendiğinde en yüksek MDA miktarının 124 µg/100 g değerine sahip 3 numaralı örnekte, en düşük MDA miktarının 17 µg/100 g değeriyle 2 numaralı örnekte olduğu görülmektedir. Sindirim sonrası MDA miktarları sindirim öncesi MDA miktarlarıyla karşılaştırıldığında 3 ve 4 numaralı kaymak örneğinde sindirim ile birlikte MDA miktarının arttığı, 1 ve 2 numaralı örnekte ise sindirim ile birlikte MDA miktarlarında azalma olduğu görülmektedir. Sindirim ile birlikte MDA miktarında en belirgin azalmanın gerçekleştiği örnek 2 numaralı örnektir. Ayrıca kaymak yapısında bulundurduğu kısa ve orta zincirli yağ asitleri sayesinde sindirilebilirliği (% 99) oldukça yüksek bir üründür (Tekinşen, 2000). Kaymak örneklerinin içerikleri incelendiğinde 1 numaralı örnek 60 g toplam yağ 43 g doymuş yağ miktarına, 2 numaralı örnek 62 g toplam yağ 40,5 g doymuş yağ, 3 numaralı örnek 62 g toplam yağ 40,5 g doymuş yağ, 4 numaralı örnek ise 64,7 g değeri ile en yüksek toplam yağ miktarına, 38,8 g doymuş yağ içeriği ile ise en düşük doymuş yağ oranına sahiptir. Dereli tarafından yapılan bir çalışmada kaymak ürünlerinin doymuş yağ asidi içeriği olarak stearik asit, palmitik asit, miristik asit açısından zengin olduğu tespit edilmiştir.

Doymamış yağ asitleri olarak incelendiğinde ise başta en yüksek oleik asit olmak üzere, miristoleik asit, Cis-10 Pentadekanoik asit, Palmitoleik asit, Cis-10 Heptadekanoik asit, Eikosenoik asit içeriğine sahip olduğu saptanmıştır (Dereli, 2010).

Bu çalışmada, kaymak örneklerinin biyoerişilebilirlik sonuçlarına göre, en yüksek biyoerişilebilirliğin 3 numaralı kaymak örneğinde % 115 oranında olduğu görülmektedir. Daha sonra 4 numaralı kaymak örneğinde % 102, 1 numaralı kaymak örneğinde % 88 oranında, en düşük biyoerişilebilirliğin ise % 28 oranıyla 2 numaralı kaymağa ait olduğu tespit edilmiştir. Kaymak örneklerinin sindirim öncesi, sindirim sonrası ve biyoerişilebilirlik MDA oranlarına bakıldığında, biyoerişilebilirlik değerlerinin sıralamasının, sindirim öncesi ve de sindirim sonrası MDA miktarları ile korelasyon içerisinde olduğu gözlenmektedir.

Mayonez, su içinde yağ (O/W) emülsiyonudur ve kremsi ağız hissi ve özel tadı nedeniyle yaygın olarak tüketilir. Geleneksel mayonez, dokusuna, görünümüne, aromasına ve raf ömrüne katkıda bulunan % 65– 80 oranında yağ içerir. Bitkisel yağ, emülgatör (yumurta lesitini), asidik bileşenler (asetik asit, sitrik asit ve maleik asit), aroma maddeleri (tatlandırıcı, tuz, hardal veya sarımsak), doku arttırıcılar, stabilizatörler ve istenmeyen durumlar için bir inhibitör kullanılarak üretilir. Ana bileşenlerden biri olan yağ, nihai üretilen mayonezin reolojik özelliklerini ve duyuşal özelliklerini olumlu yönde etkiler. Ayrıca mayonezin aromasına, dokusuna, kremsiliğine, lezzetine, görünümüne ve raf ömrüne de katkıda bulunur (Mirzanajafi-Zanjani vd., 2019).

Mayonez örneklerinin içeriklerine baktığımızda, 1 numaralı örnek 75,9 g yağ içeriği ile en yüksek yağ oranına sahiptir. 3 numaralı mayonez örneği % 50 az yağlı mayonez ürünü olması sebebiyle 41,6 g ile en düşük yağ oranına sahiptir. 1, 2 ve 4 numaralı mayonez ürünleri kalori açısından incelendiğinde 1 g mayonezin 6,4 – 6,9 kcal aralığında kalori içerdiği görülmektedir. 3 numaralı mayonez örneği % 50 yağı azaltılmış ürün olduğundan kalori bakımından da düşüktür, bu sebeple kalori değerlendirmesine dahil edilmemiştir. Mayonez ürünlerinin karbonhidrat miktarı 1,3 – 2,8 g aralığında değiştiği görülmektedir. Mayonez ürünlerine belirli miktarda tuz eklenmektedir. Tuz eklenmesi üç ana nedenden dolayı mayonezin özelliklerini iyileştirebilir. Birincisi, tuz, yumurta sarısı granüllerinin dağılmasına ve daha fazla

yüzey aktif materyalin mevcudiyetinin artmasına yardımcı olur. İkincisi, tuz protein yüklerini nötralize eder, böylece proteinler yağ damlacıklarının yüzeyine kolayca emilebilir. Üçüncüsü, yağ damlacıklarının birbirine yakınlığını sağlar, böylece daha güçlü bir şekilde etkileşime girer (Depree ve Savage, 2001). Çalışmamızda incelenen mayonez örneklerinin 1,0 – 1,3 g aralığında tuz içerdiği görülmektedir. Şeker miktarları incelendiğinde 0,2 – 2,0 g aralığında olduğu görülmektedir. Serbest haldeki suyun bağlanması katı maddeler ile sağlanır, mayonezde tuz ve şeker bağlanmayı sağlayarak koruyucu bir etki sağlar (Entani vd., 1998). Şeker, tuz kadar etkinlik sağlamaz ve viskoziteyi düşürücü etkisi vardır. Ancak sirkenin verdiği tadı dengelemek ve tatlı aroma katması nedeniyle eklenmektedir (O'Brien 2009). Protein içerikleri 0,5 – 1,1 g aralığındadır. 1 numaralı mayonez örneğinin diğer örneklerden farklı olarak lif içeriğine sahip olduğu dikkat çekmekte olup lif içeriği 0,6 g'dır.

Sonuçlarımıza göre, mayonez örneklerinin sindirim öncesi MDA miktarlarına baktığımızda, 3 numaralı mayonez örneği 325 µg/100 g miktarı ile en yüksek değere sahiptir. Daha sonra sırasıyla 4 numaralı mayonez örneği 203 µg/100 g, 1 numaralı mayonez örneği 90 µg/100 g ve 68 µg/100 g değeri ile en düşük MDA miktarına sahip 2 numaralı mayonez örneği gelmektedir.

Çalışmamızda, en yüksek MDA miktarına sahip olan 3 numaralı mayonezin içeriği incelendiğinde mayonez örnekleri arasındaki yağı azaltılmış olarak üretilen tek mayonez örneğinin olduğu görülmektedir. Yağ oranı % 50 az yağlı bir mayonez ürünü olup yağ miktarı 41,6 g'dır. Yüksek yağ tüketiminin obezitede önemli bir faktör olmasıyla az yağlı gıda üretimine ilgi artmıştır. Bu bağlamda yağsız ve az yağlı soslar, krema, yoğurt ve mayonez geliştirilmiştir (Sun vd., 2018). Ayrıca yağ mayonezin en pahalı bileşeni olduğundan mayonez üreticileri artık az yağlı mayonez üretme eğilimindedir. Üretilen az yağlı mayonezler, stabiliteyi korumak için ekstra bileşenler gerektirir. Başka bir deyişle, her bileşen dokusal ve oksidatif stabilitede belirli bir rol oynar ve alternatif emülgatörler ve yağ ikame maddelerinin kullanılması mayonezin duyusal, dokusal ve antioksidan özelliklerini etkileyebilir. Ne yazık ki, mayonezdeki yağ oranının azaltılması, yağ damlacıklarının yoğunluğunu azaltmakta, dolayısıyla damlacıklar ile emülsiyon arasındaki stabiliteyi ve etkileşimleri zayıflatmaktadır (Depree ve Savage, 2001). Ayrıca, yağ seviyesinin düşürülmesi, su içeriğinin ve sulu fazın artmasına ve ayrıca emülsiyonun sıklığı ve viskozitesinin azalmasına neden olacaktır.

Ayrıca, geleneksel mayonezlere yakın bir dokuya sahip mayonez üretmek için yağ ikameleri kullanılmaktadır (Chang vd., 2017). Düşük yağlı bir mayonezde viskozite, katkı maddeleri, özellikle hidrokolloidler tarafından artırılır, bu da birleşmeyi azaltarak emülsiyonun yoğunluğunun ve stabilitesinin artmasına neden olur (Karas, Skvarča ve Žlender, 2002).

Mayonez ve salata soslarındaki bozulmalar, emülsiyonun ayrılması, yağların kimyasal veya biyolojik etkiyle oksidasyonu ve hidrolizi, gaz veya kötü aroma üreten mikroorganizmaların büyümesi gibi çeşitli nedenlerden kaynaklanır (Kurtzman vd., 1971). Bu nedenler 3 numaralı mayonez örneğindeki sindirim öncesi MDA miktarının yüksek olması ile ilişkilendirilebilir. Mayonez örnekleri yağı azaltılmış örnek olan 3 numaralı örnek hariç edilerek incelendiğinde 2 numaralı örnek 75,2 g toplam yağ, 8,4 g doymuş yağ, 1 numaralı örnek 75,9 g toplam yağ, 9,1 g doymuş yağ, 4 numaralı örneğin 70 g toplam yağ, 9,5 doymuş yağ miktarına sahip oldukları görülmektedir. Mayonez örneği, yüksek yağ içeriği ve asidik koşulları nedeniyle mikroorganizmalara dayanıklı bir gıda maddesidir ve oda sıcaklığında saklanabilir; yine de doymamış yağ asitlerinin otooksidasyonu nedeniyle kalite kaybı her zaman mevcuttur (Aganovic vd., 2018). Mayonezin oksidatif stabilitesi, içeriğinden ve özellikle yağ türünden büyük ölçüde etkilenir. Örneğin, omega-3 çoklu doymamış yağ asitleri ile mayonez üretimi oksidasyon olasılığını artırır. ÇDYA'ların beslenme ve sağlık yararları olmasına rağmen, oksidasyonları reaktif aldehitlerin, serbest radikallerin, kötü aromaların gelişmesine ve mayonezin raf ömrünün azalmasına yol açar (Aleman vd., 2015).

Nielsen vd., farklı balık yağı seviyelerinin (% 4, % 10 ve % 14) ve depolama sıcaklıklarının (2 ve 20 °C) mayonez ürünüde lipid peroksidasyonuna etkileri araştırmışlardır. Bulgular, balık yağı seviyesi ve depolama sıcaklığının artmasıyla lipid oksidasyonunun arttığını göstermiştir (Nielsen ve Jacobsen, 2013).

Ahmadi vd., tarafından yapılan bir çalışmada *Achillea millefolium* essential yağının antioksidan aktivitesi, işlenmiş mayonezin (homojenize) 4 °C'de 6 aylık depolama süresince oksidatif stabilitesine dayalı olarak belirlenmiştir. Mayonez, uçucu yağ, T (TBHQ) ve C (kontrol) olmak üzere üç deneysel numuneye bölünmüştür. Hazırlanan mayonezler cam kavanozlara aktararak 4 °C'de muhafaza edilmiştir. 6 aylık depolama sırasında oksidasyon bozulma derecesini belirlemek için her 1 ayda bir

numuneler alınmıştır ve de yağın bozulma derecesini değerlendirmek için peroksit değeri, anisidin değeri, Totox değeri ve tiyobarbitürik asit analizleri yapılmıştır. Çalışmanın sonucunda tüm numunelerin peroksit değerleri karşılaştırıldığında, kontrol numunesinin depolama boyunca antioksidanlar eklenmiş numunelerden daha yüksek bir peroksit değeri içerdiği bulundu ($p<0.05$). Soya fasulyesi yağındaki yüksek doymamış yağ asitleri içeriğinin ve kontrol numunesinde ilave antioksidan bulunmamasının, kontrol numunesini oksidasyona karşı oldukça duyarlı hale getirebileceği varsayılmıştır. Antioksidan içeren tüm numunelerde TBA, kontrole göre oldukça düşüktü ($p<0.05$), bu da mayonezin lipid oksidasyonuna karşı direncini gösterir. Sonuçlar, mayonezde uçucu yağın etkili antioksidatif aktivitesini ve lipid oksidasyonunu azalttığını göstermiştir (Ahmadi vd., 2019). Komaç tarafından yapılan bir çalışmada, % 45 yağ ve % 40 avakado püresi içeriğinde optimum formülasyonda mayonez üretilmiştir. Optimum formülasyonda üretilen ve geleneksel formülasyona sahip mayonezler 4 °C, 25 °C ve 35 °C'de 45 gün boyunca depolanarak iki ayrı formülasyona sahip mayonez ürünlerin depolama stabilitesi belirlenmeye çalışılmıştır. Depolama süresi boyunca 0., 5., 15., 30. ve 45. günlerde mayonezlerde renk, emülsiyon kararlılığı, oksidasyon ürünleri (totox değerleri) ve α -tokoferol miktarı analizleri yapılmıştır. Çalışmada oksidasyon ürünlerinin miktarı totox değeri ile hesaplanmıştır. Çalışmanın sonucunda depolama ile mayonezlerdeki oksidasyon ürünlerindeki artışı gösteren totox değeri incelendiğinde, mayonezlerin totox değerlerinin depolama sıcaklığı ve süresi ile birlikte arttığı, bu artışın geleneksel mayonezde daha yüksek oranda hızlı ve fazla olduğu belirlenmiştir. Özellikle 35 °C'de depolanan mayonezlerin 45. gün sonundaki değerleri oldukça yüksek olduğu saptanmıştır (Komaç, 2018).

Çalışmamızın sonuçlarına göre, mayonez örneklerinin sindirim sonrası MDA miktarlarına baktığımızda, en yüksek MDA miktarının 2 numaralı mayonez örneğinde 199 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ olduğu görülmektedir. Daha sonra sırasıyla 4 numaralı mayonez örneğinde 155 $\mu\text{g}/100\text{ g}$, 3 numaralı mayonez örneğinde 140 $\mu\text{g}/100\text{ g}$, 1 numaralı mayonez örneğinde 84 $\mu\text{g}/100\text{ g}$ değeri ile en düşük sindirim sonrası MDA miktarına sahiptir. Sindirim sonrası MDA değerleri sindirim öncesi MDA değerleri ile karşılaştırıldığında, sindirim öncesinde düşük MDA miktarına sahip 2 numaralı örneğin sindirim ile MDA miktarında belirgin bir artış meydana gelmiş neredeyse 3 katına çıktığı görülmektedir.

1, 3 ve 4 numaralı örneğin ise sindirim öncesi MDA miktarlarına kıyasla sindirim sonrası MDA miktarlarında azalma görülmektedir. Mayonezlerin genel moleküler yapıları, iki dış ve orta pozisyonda yağ asitleri ile esterlenmiş bir gliserol omurgasından oluşur. İnce bağırsakta pankreatik lipaz tarafından trigliseritlerin sindirimi sırasında, dış pozisyonlardaki ester bağları hidrolize olur ve ürün olarak amfifilik monogliseritlere ve serbest yağ asitlerine yol açar.

Zincir uzunluklarına ve doyumluk derecelerine bağlı olarak, bu ürünler fazla su içinde çeşitli yapılarda kendi kendine birleşebilir. Ayrıca diğer yağlı süt ürünlerine kıyasla mayonez ürünlerindeki sindirim farklılığı mayonezdeki lipid tipi ve bileşimindeki bir farklılığa atfedilir (Salentining, 2017). Karupaiah vd., tarafından yapılan bir çalışmada denekler, her biri 2 hafta olmak üzere 4 hafta boyunca günde 20 g soya fasulyesi yağı bazlı mayonez ve 20 g palmye olein bazlı mayonez içeren diyetler tüketmiştir. Deneklerde metabolik sendrom gelişme riskini araştırmışlardır.

Sonuç olarak soya yağlı ve palmye olein bazlı formülasyonların günlük 20 g mayonez tüketimini destekleyen diyet manipülasyonuna yanıt olarak, plazma glukoz seviyelerinde ve de TBARs testinde ekzojen kaynaklı oksidatif stres parametrelerinde herhangi bir önemli neden-sonuç değişikliği bulunamamıştır (Karupaiah, 2016).

Çalışmamızda, mayonez örneklerinin biyoerişilebilirlik oranlarına bakıldığında, 2 numaralı mayonez örneğinin % 295 değeri ile en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Daha sonra sırasıyla 1 numaralı mayonez örneğinin % 93, 4 numaralı mayonez örneği % 77 ve % 43 oranı ile 3 numaralı mayonez örneğinin en düşük biyoerişilebilirlik değerine sahip olduğu görülmektedir.

Bu çalışmada kullanılan margarin, tereyağı, krema, kaymak ve mayonez olmak üzere 5 ayrı besin grubu kendi besin gruplarının başlığı içerisinde tek tek incelenmiştir. 5 ayrı besin grubuna ait toplamda 20 örneğin, kendi besin grupları arasında aritmetik ortalamaları alınarak sindirim öncesi MDA miktarları, sindirim sonrası MDA miktarları ve biyoerişilebilirliği belirlenmiştir.

Sindirim öncesi MDA miktarına en yüksek sahip besin grubunun belirgin bir farkla margarin grubu olduğu, en düşük sindirim öncesi MDA miktarına sahip besin grubunun ise krema grubu olduğu görülmüştür.

Sindirim sonrası MDA miktarları incelendiğinde margarin grubunun en yüksek miktara sahip olduğu, en düşük sindirim sonrası MDA ortalama değerlerinin ise tereyağı besin grubunda olduğu belirlenmiştir.

Biyoerişilebilirlik değerleri incelendiğinde tereyağı besin grubunun en yüksek, kaymak besin grubunun ise en düşük biyoerişilebilirlik değerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmamızda, sindirim öncesi MDA miktarlarına baktığımızda, en yüksek miktara sahip örneğin 2 numaralı margarin örneği (568 $\mu\text{g}/100\text{ g}$) olduğu, en düşük sindirim öncesi MDA miktarının ise 3 numaralı tereyağı örneğinde (13 $\mu\text{g}/100\text{ g}$) olduğu belirlenmiştir. Sindirim sonrası MDA miktarlarına baktığımızda ise, en yüksek miktara sahip örneğin 2 numaralı margarin örneği (518 $\mu\text{g}/100\text{ g}$) olduğu, en düşük sindirim sonrası MDA miktarının ise 2 numaralı kaymak örneğinde (17 $\mu\text{g}/100\text{ g}$) olduğu görülmüştür.

Biyoerişilebilirlik değerlerine bakıldığında da, en yüksek değere sahip örneğin 1 numaralı tereyağı örneği (% 377) olduğu, en düşük biyoerişilebilirlik değeri ise 4 numaralı margarin örneğinde (19 $\mu\text{g}/100\text{ g}$) tespit edilmiştir.

SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu araştırmada, günlük diyetle sık tüketilen ve de yemek yapımında sıklıkla kullanılıp yüksek yağ içeriğine sahip olan margarin, tereyağı, krema, kaymak ve mayonez olmak üzere 5 ürün grubu seçilmiştir. Dört farklı markaya ait dört farklı margarin, dört farklı markaya ait dört tereyağı, dört farklı markaya ait dört farklı krema, dört farklı markaya ait dört farklı kaymak ve dört farklı markaya ait dört farklı mayonez olup toplamda 20 ürün çalışmaya dahil edilmiştir. Bu 20 farklı besinde sindirim öncesi MDA miktarı, sindirim sonrası MDA miktarı ve biyoerişilebilirlik düzeyleri araştırılmıştır.

Yüksek yağ içeriğine sahip ürün gruplarının araştırıldığı çalışmamızda, yüksek oranda yağ içeriğine sahip olan besinlerin lipid peroksidasyonu açısından son derece risk taşıdığı görülmüştür. Doymamış yağ asidine sahip ürünler doymuş yağa kıyasla lipid peroksidasyonuna daha elverişlidir. Çoklu doymamış yağ asidi içeriğine sahip ürünler MDA oluşumu açısından özellikle risk altındadır. Fakat buna karşılık, yağlar çok geniş yelpazeye sahip bir besin grubu olduğundan her yağ çeşidinin kendine has özelliği olabilmektedir (antioksidan vs.). Bu sebeple, farklı doymamış yağ çeşitleri de kendi aralarında MDA oluşumuna elverişlilik derecelerinde farklılık gösterebilmektedirler.

Yüksek yağ içeriğine sahip ürünlerin üretim şekli, ortam koşulları (pH, ışık vb.) koruyucu madde ve antioksidan eklenmesi, ambalajlama maddesi, ambalajlama yöntemi, taşıma, depolama, depolama sıcaklığı, depolama süresi, içeriğindeki vitamin miktarı vb. birçok faktör sindirim öncesi MDA miktarında değişikliğe sebep olmaktadır. Ayrıca araştırılmaya dahil edilen besin gruplarında tuz ilave edilmesinin MDA oluşumu üzerindeki etkisi henüz kesin bilinmemektedir. Bazı çalışmalarda antioksidan etki gösterirken bazı çalışmalarda ise prooksidatif etkisi olmuştur.

MDA vücuda, besinlerde meydana gelen peroksidasyon ile alınabildiği gibi, sindirim esnasında da oluşumu meydana gelebilir. Sindirim sonrası MDA miktarı margarin, kaymak ve mayonez ürün gruplarında azalırken, tereyağı ve kremada ise artmıştır.

Literatürde bu konu ile ilgili yeterli çalışma mevcut değildir. MDA'da sindirim ile meydana gelen değişimleri gözlemleyebilmek için daha fazla çalışmaya ihtiyaç vardır.

Yapılan araştırmamızda incelenen ürün gruplarında en yüksek MDA biyoerişilebilirliğine sahip ürün grubunun tereyağı olduğu bulunmuştur. Fakat sindirim sonrası MDA miktarı en yüksek ürün grubu margarin olduğundan incelenen gruplar arasındaki risk açısından margarin grubunun sindirim öncesi MDA miktarı ve sindirim sonrası MDA miktarı ile MDA oluşumuna en elverişli grup olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



KAYNAKÇA

- Adrian, L.K., Ronald, S B., Anwasha, P., & Brian, D.C. (2015). Update on the methods for monitoring UFA oxidation in food products. *Euro. J. Lipid Sci. Technol.* 117(1):1-14.
- Aganovic, K., Bindrich, U., & Heinz, V. (2018). Ultra-high pressure homogenisation process for production of reduced fat mayonnaise with similar rheological characteristics as its full fat counterpart. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 45: 208–214. 10.1016/j.ifset.2017.10.013
- Ahmadi-Dastgerdi, A., Ezzatpanah, H., Asgary, S., Dokhani, S., Rahimi, E., & Gholami-Ahangaran, M. (2019). Oxidative stability of mayonnaise supplemented with essential oil of achillea millefolium ssp millefolium during storage. *Food Science and Technology*, 13(1). <https://doi.org/10.15673/fst.v13i1.1340>
- Ahmed, M., Pickova, J., Ahmad, T., Liaquat, M., Farid, A., & Jahangir, M. (2016). Oxidation of lipids in foods. *Sarhad Journal of Agriculture*, 32(3): 230-238.
- Akalın A. S., Gönç, S. Ünal, G. & Ökten, S. (2006). Determination of some chemical and microbiological characteristics of kaymak. *Grasas Y Aceites*, 57(4): 429-432.
- Akalin, F. A., Baltacioğlu, E., Alver, A., & Karabulut, E. (2007). Lipid peroxidation levels and total oxidant status in serum, saliva and gingival crevicular fluid in patients with chronic periodontitis. *Journal of clinical periodontology*, 34(7): 558–565. <https://doi.org/10.1111/j.1600-051X.2007.01091.x>
- Akarca, G., Tomar, O., & Çağlar, A. (2014). Afyon kaymağının geleneksel ve teknolojik yöntemlerle üretimi. *Gıda Bilimi ve Mühendisliği Dergisi*, 4(3).
- Akoh, C. C., & Min, B. D. (1997). *Food lipid chemistry, nutrition and biotechnology*. New York: Marcel Dekker.

- Aleman, M., Bou, R., Guardiola, F., Durand, E., Villeneuve, P., Jacobsen, C., & Sorensen, A. D. (2015). Antioxidative effect of lipophilized caffeic acid in fish oil enriched mayonnaise and milk. *Food Chemistry*, 167, 236–244. [10.1016/j.foodchem.2014.06.083](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.06.083)
- Anonim (2003). Türk gıda kodeksi krema ve kaymak tebliği 2003/34. [Online]. https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2003/09/20_030927.htm#7. (Erişim tarihi: 17 Şubat 2022).
- Anonymous, (1991). The secrets of shelflife (ingredient technology). *Dairy Foods*, 92(12): 59-60.
- Atamer, M. (1993). *Tereyağı teknolojisi uygulama klavuzu*. Ankara: Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları No: 1314.
- Atamer, M., & Kaptan, N. (1984). Krema dayanıklılığı üzerine yağ oranı ve depolama sıcaklığının etkisi. *Gıda*, 9(3).
- Awada, M., Soulage, C. O., Meynier, A., Debar, C., Plaisancié, P., Benoit, B., Picard, G., Loizon, E., Chauvin, M. A., Estienne, M., Peretti, N., Guichardant, M., Lagarde, M., Genot, C., & Michalski, M. C. (2012). Dietary oxidized n-3 PUFA induce oxidative stress and inflammation: role of intestinal absorption of 4-HHE and reactivity in intestinal cells. *Journal of lipid research*, 53(10): 2069–2080. <https://doi.org/10.1194/jlr.M026179>
- Ayala, A., Muñoz, M. F., & Argüelles, S. (2014). Lipid peroxidation: production, metabolism, and signaling mechanisms of malondialdehyde and 4-hydroxy-2-nonenal. *Oxidative medicine and cellular longevity*, 360-438. <https://doi.org/10.1155/2014/360438>
- Beckman, J.K., Howard, M.J., & Greene, H.L. (1990). Identification of hydroxyalkenals formed from omega-3 fatty acids. *Biochemical and biophysical research communications*, 169 1, 75-80.
- Blum F. (2014). High performance liquid chromatography. *British Journal of hospital medicine*, 75(2): C18–C21. <https://doi.org/10.12968/hmed.2014.75.Sup2.C18>

- Bozkurt, F., & Baştürk, A. (2018). Farklı depolama sıcaklıklarının kahvaltılık ve mutfak margarinlerinin oksidatif stabiliteleri üzerine etkileri. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 28(1): 103-111.
- Böttcher, S., Steinhäuser, U., & Drusch, S. (2015). Off-flavour masking of secondary lipid oxidation products by pea dextrin. *Food Chem*, 169(1): 492-498.
- Breitzig, M., Bhimineni, C., Lockey, R., & Kolliputi, N. (2016). 4-Hydroxy-2-nonenal: a critical target in oxidative stress?. *American Journal of physiology. Cell physiology*, 311(4): C537–C543. <https://doi.org/10.1152/ajpcell.00101.2016>
- Budhkar, Y. A., Bankar, S. B., & Singhal, R. S. (2014). Milk and milk products | microbiology of cream and butter. *Encyclopedia of Food Microbiology*, 728–737. doi:10.1016/b978-0-12-384730-0.00221-4
- Bulut, M. (2019). *Kuru Kayısı İlavesi İle Üretilen Tereyağlarında Depolama Süresince Bazı Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi* (Yayımlanmamış Yüksek lisans tezi), Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gümüşhane.
- Całyniuk, B., Grochowska-Niedworok, E., Walkiewicz, K. W., Kawecka, S., Popiolek, E., & Fatyga, E. (2016). Malondialdehyde (MDA)–product of lipid peroxidation as marker of homeostasis disorders and aging. In *Annales Academiae Medicae Silesiensis*, 70: 224-280.
- Caulfield, WJ, Nelson, FE ve Martin, WH (1940). Tuzun kremanın saklama kalitesine etkisi. *Journal of Dairy Science*, 23 (12): 1215-1227.
- Chang, C., Li, J., Li, X., Wang, C., Zhou, B., Su, Y., & Yang, Y. (2017). Effect of protein microparticle and pectin on properties of light mayonnaise. *LWT – Food Science and Technology*, 82(Suppl C): 8–14.
- Cheeseman, K. H. (1993). Tissue injury by free radicals. *Toxicology and Industrial Health*, 9(1–2): 39–51. <https://doi.org/10.1177/0748233793009001-205>

- Cheng Z.Y., & Li, Y.Z. (2007). What is responsible for the initiating chemistry of iron-mediated lipid peroxidation: An update. *Chemical Review*, 107: 748–766.
- Choe, E., and D.B. Min. (2005). Chemistry and reactions of reactive oxygen species in foods. *J. Food Sci.* 70(9):R142-R159. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2621.2005.tb08329.x>
- Christensen, T. C., & Hölmer, G. (1996). Lipid oxidation determination in butter and dairy spreads by HPLC. *Journal of Food Science*, 61(3): 486-489.
- Clara, J., Busch, C., Busch, J., Christoph, J., Binder, C., & Binder, J. (2017). Malondialdehyde epitopes as mediators of sterile inflammation. *Biochimica et biophysica acta*, 1862, 398-406. doi: 10.1016/j.bbalip.2016.06.016
- Clark, P. (1986). The marketing of margarine. *European Journal of Marketing*, 20(5): 52–65. <https://doi.org/10.1108/EUM00000000004647>.
- Cribb, V. L., Northstone, K., Hopkins, D., & Emmett, P. M. (2013). Sources of vitamin A in the diets of pre-school children in the avon longitudinal study of parents and children (ALSPAC). *Nutrients*, 5(5): 1609–1621. <https://doi.org/10.3390/nu5051609>
- Dalleau, S., Baradat, M., Gueraud, F., & Huc, L. (2013). Cell death and diseases related to oxidative stress: 4-hydroxynonenal (HNE) in the balance. *Cell Death Differ*, 20: 1615–1630.
- Dary, O., Mora, J. O., & International Vitamin A Consultative Group (2002). Food fortification to reduce vitamin A deficiency: International vitamin a consultative group recommendations. *The Journal of nutrition*, 132(9 Suppl): 2927–2933. <https://doi.org/10.1093/jn/132.9.2927S>
- Deosarkar S.S., Khedkar C.D., Kalyankar S.D., & Sarode A.R. (2016) Cream: Types of Cream. In: Caballero, B., Finglas, P., and Toldrá, F. (eds.) *The Encyclopedia of Food and Health*, 2: 331-337. Oxford: Academic Press.

- Depree, J. A., & Savage, G. P. (2001). Physical and flavour stability of mayonnaise. *Trends in Food Science & Technology*, 12(5): 157–163. 10.1016/S0924-2244(01)00079-6
- Dereli, Z. (2010). *Kaymak Ve Kaymaklı Lokumun Modifiye Atmosferde Paketlenmesinin Raf Ömrü Üzerine Etkisinin Araştırılması* (Yayımlanmamış Yüksek lisans tezi), Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Dixon, P. F., & Stoll, M. S. (1976). High pressure liquid chromatography in clinical chemistry. *Annals of clinical biochemistry*, 13(4): 409–432. <https://doi.org/10.1177/000456327601300131>
- Doureradjou, P., & Koner, B. C. (2008). Effect of different cooking vessels on heat induced lipid peroxidation of different edible oils. *Journal of food biochemistry*, 32(6): 740-751. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4514.2008.00195.x>
- Draper, H. H., McGirr, L. G., & Hadley, M. (1986). The metabolism of malondialdehyde. *Lipids*, 21(4): 305–307. <https://doi.org/10.1007/BF02536418>
- Dziezak, J.D. (1986). Antioxidants. *Food Technol*, 40(9): 94-102.
- Entani, E.M., Asai, S. Tsujihata, Tsukamoto, Y. & Ohta, M. (1998). Antibacterial action of vinegar against foodborne pathogenic bacteria including Escherichia coli O157:H7. *Journal of Food Protection*, 61: 953-959.
- Eralp, M. (1969). *Tereyağı ve kaymak teknolojisi*. Ankara: Ankara Üniversitesi. Ziraat Fakültesi .Yayın No:375.
- Ergun, S., Yontem, M., Yerlikaya, A., Ozata, A., Uysal, K., & Kurt, H. (2005). Influence of dietary oils on liver and blood lipid peroxidation. *Saudi medical Journal*, 26(3): 442-446.
- Eseceli, H., & Kahraman, R. (2004). Ayçiçek ve balık yağı katılan yumurta tavuğu rasyonlarına e ve c vitamini ilavesinin yumurta sarısı yağ asitleri

kompozisyonu ile malondialdehit düzeyine etkisi. *İstanbul Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 30(2): 19-35.

Esterbauer H. (1982). Aldehydic products of lipid peroxidation. In: Mc Brien DC, Slater TF, (Ed.). Free radicals, lipid peroxidation and cancer. London, UK: Academic Press, 101–128.

Esterbauer, H. (1993). *Am. J. Clin. Nutr*, (57): 779.

Esterbauer, H., Schaur, R. J., & Zollner, H. (1991). Chemistry and biochemistry of 4-hydroxynonenal, malonaldehyde and related aldehydes. *Free radical biology & medicine*, 11(1): 81–128. [https://doi.org/10.1016/0891-5849\(91\)90192-6](https://doi.org/10.1016/0891-5849(91)90192-6)

Feussner, I., & Wasternack, C. (2002). The lipoxygenase pathway. *Ann. Rev. Plant Bio.* 53: 275- 297.

Fox, P.F., Singh, T.K. & McSweeney, P.L.H. (1995). Biogenesis Of flavourcompounds in cheese. In E. L. Malin, & M. H. Tunick (Ed.). *Chemistry of structure function relationships in cheese* In, (s.59-98), NewYork: Plenum Press.

Frankel, E.N. (1982). Volatile lipid oxidation products. *Prog Lipid Res*, 22: 1–33.

Frankel, E.N. (1991). Recent advances in lipid oxidation. *J. Sci. Food Agric.* 54(4): 495-511.

Frey, P.A., Hegeman, A.D., & Reed, G.H. (2006). Free radical mechanisms in enzymology. *Chem. Rev*, 106(8):3302–3316. <http://dx.doi.org/10.1021/cr050292s>

Fruehwirth, S., Egger, S., Kurzbach, D., Windisch, J., Jirsa, F., Flecker, T., Ressler, M., Reiner, A. T., Firat, N., & Pignitter, M. (2021). Ingredient-dependent extent of lipid oxidation in margarine. *Antioxidants (Basel, Switzerland)*: 10(1): 105. <https://doi.org/10.3390/antiox10010105>

Gajera, H.P., Savaliya, D.D., Patel S.V., & Golakiya, B.A. (2015). Lipoxygenase-related defense response induced by *Trichoderma viride* against *Aspergillus*

niger Van Tieghem, inciting collar rot in groundnut (*Arachis hypogaea* L.). *Phytoparasitica*, 43(2): 229-240.

Galano, J-M., Lee, Y.Y., Durand, T., & Lee, J.C.Y. (2015). Special Issue on Analytical Methods for Oxidized Biomolecules and Antioxidants The use of isoprostanooids as biomarkers of oxidative damage, and their role in human dietary intervention studies. *Free Radical Res*, 49(5):583– 598. <http://dx.doi.org/10.3109/10715762.2015.1007969>

Gardner HW.(1989). Oxygen radical chemistry of polyunsaturated fatty acids. *Free Radical Biology Medicine*, 7(1):65–86.

Gorji, S.G., Smyth, H.E., Sharma, M., & Fitzgerald, M.A. (2016). Lipid oxidation in mayonnaise and the role of natural antioxidants: A review. *Trends in Food Science and Technology*, 56: 88-102.

Gorrepati, K., Balasubramanian, S., & Chandra, P. (2015). Plant based butters. *Journal of food science and technology*, 52(7): 3965–3976. <https://doi.org/10.1007/s13197-014-1572-7>

Gökçe, R., Akkuş, İ., Yöntem, M., Ay, M., Gürel, A., Çağlayan, O., & Bodur, S. (2000). Effects of dietary oils on lipoproteins, lipid peroxidation and thromboxane A2 production in chicks *Turk J Vet Anim Sci*, 24: 473-47

Guéraud, F., Atalay, M., Bresgen, N., Cipak, A., Eckl, P. M., Huc, L., Jouanin, I., Siems, W., & Uchida, K. (2010). Chemistry and biochemistry of lipid peroxidation products. *Free radical research*, 44(10): 1098–1124. <https://doi.org/10.3109/10715762.2010.498477>

Guichardant, M., Bacot, S., Molière, P., & Lagarde, M. (2006). Hydroxy-alkenals from the peroxidation of n-3 and n-6 fatty acids and urinary metabolites. *Prostaglandins, leukotrienes, and essential fatty acids*, 75 3, 179-82 .

Guillén, M. D., Ibargoitia, M. L., & Sopelana, P. (2016). Margarine: composition and analysis. *Encyclopedia of Food and Health*, 646–653. doi:10.1016/b978-0-12-384947-2.00446-3

- Gutowski, M., & Kowalczyk, S. (2013). A study of free radical chemistry: their role and pathophysiological significance, *Acta Biochimica Polonica*, 60(1): 1-13.
- Gürbüz, G., & Heinonen, M. (2015). LC-MS investigations on interactions between isolated β -lactoglobulin peptides and lipid oxidation product malondialdehyde. *Food chemistry*, 175: 300–305.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.11.154>
- Gürsel, A., Pamuk, Ü., Şenel, E., & Karademir, E. (2006). Kremanın dondurularak muhafazası üzerine bir araştırma. *Gıda Dergisi*, 31: 151- 157.
- Haimeur, A., Messaouri, H., Ulmann, L., Mimouni, V., Masrar, A., Chraïbi, A., Tremblin, G., & Meskini, N. (2013). Argan oil prevents prothrombotic complications by lowering lipid levels and platelet aggregation, enhancing oxidative status in dyslipidemic patients from the area of Rabat (Morocco). *Lipids in health and disease*, 12: 107.
<https://doi.org/10.1186/1476-511X-12-107>
- Halliwell, B., Chirico, S. (1993). Lipid peroxidation: its mechanism, measurement, and significance. *Am J Clin Nutrition*, 57: 715–724.
- Harrison, L.J., & Cunningham, F.E. (1985). Factors influencing the quality of mayonnaise: a review. *Journal of Food Quality*, 8: 1-20.
- Hashemi, S. (2019). *Effect of nanoparticles on lipid peroxidation in plants*. In (Ed.), *Advances in Lipid Metabolism*. IntechOpen.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.88202>.
- Hettinga, D., Van Nguyen, L. and Shahidi, F. (2005). Butter. F. Shahidi (Ed.). *Bailey's industrial oil and fat products*, 1-55
<https://doi.org/10.1002/047167849X.bio037.pub2>
- Hornero-Méndez, D., Pérez-Gálvez, A., & Mínguez-Mosquera, M.I. (2001). A rapid spectrophotometric method for the determination of peroxide value in food lipids with high carotenoid content. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78: 1151-1155.

- Ibrahim, M. K. E., Amer, S. N., Fahmi, A. H., & Ghita, I. I. (1975). Keeping quality of cream during storage at low temperature. *Egyptian Journal of dairy science*, 3: 71-77.
- Iqbal, M. A., Khan, M., Kumar, P., Kumar, A., & Ajai, K. (2014). Role of vitamin e in prevention of oral cancer:-a review. *Journal of Clinical and Diagnostic Research : JCDR*, 8(10): ZE05–ZE7.
- Işık, S. (2014). *Yeni Kahvaltılık Bir Ürün: Dut Pekmezi Kreması* (Yayımlanmamış Yüksek lisans tezi). Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- Itkonen, S. T., Erkkola, M., & Lamberg-Allardt, C. (2018). Vitamin D fortification of fluid milk products and their contribution to vitamin d intake and vitamin d status in observational studies-a review. *Nutrients*, 10(8): 1054. <https://doi.org/10.3390/nu10081054>
- Janero, D. R. (1990). Malondialdehyde and thiobarbituric acid-reactivity as diagnostic indices of lipid peroxidation and peroxidative tissue injury. *Free radical biology & medicine*, 9(6): 515–540. [https://doi.org/10.1016/0891-5849\(90\)90131-2](https://doi.org/10.1016/0891-5849(90)90131-2)
- Jové, M., Mota-Martorell, N., Pradas, I., Martín-Gari, M., Ayala, V., & Pamplona, R. (2020). The advanced lipoxidation end-product malondialdehyde-lysine in aging and longevity. *Antioxidants (Basel, Switzerland)*: 9(11): 1132. <https://doi.org/10.3390/antiox9111132>
- Julia, K., Caroline, C., Corinne, B., Marizel, A.G., Ana-Paulina, B., Michel, R., María, S.S.D., Robert, S., Anne, N.S., & Françoise, G. (2015). Antiatherogenic and antitumoral properties of *Opuntia cladodes*: inhibition of low density lipoprotein oxidation by vascular cells, and protection against the cytotoxicity of lipid oxidation product 4-hydroxynonenal in a colorectal cancer cellular model. *J. Physiol. Biochem*, 71(3):557-587.
- Kahraman, R., Akbaş, İ., Özpınar, H., Pekel, A., Kutay, H., & Keser, O. (2004). Farklı yağ asiti kaynaklarının yumurta sarısı yağ asiti kompozisyonu ve malondialdehit düzeyine etkisi. *İstanbul Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 30(2): 87-102.

- Karabudak, E. (2002). Etlerdeki lipid peroksidasyonunun bir ürünü olarak malonaldehid ve ölçüm yöntemleri. *Beslenme ve Diyet Dergisi*, 31(1): 43-48.
- Karakuş, M.Ş., Polat, Z., Kamacı, S. & Atasoy, A. (2021). Sadeyağ kullanımıyla ilgili, yoğurt ve kremanın gıdayı tüketebilmek için. *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 25(4): 546-555. DOI: 10.29050/harranziraat.984787
- Karas, R., Skvarča, M., & Žlender, B. (2002). Sensory quality of standard and light mayonnaise during storage. *Food Technology and Biotechnology*, 40: 119–127.
- Karatas, F., Karatepe, M., & Baysar, A. (2002). Determination of free malondialdehyde in human serum by high-performance liquid chromatography. *Analytical biochemistry*, 311(1): 76–79. [https://doi.org/10.1016/s0003-2697\(02\)00387-1](https://doi.org/10.1016/s0003-2697(02)00387-1)
- Karupaiah, T., Chuah, K. A., Chinna, K., Matsuoka, R., Masuda, Y., Sundram, K., & Sugano, M. (2016). Comparing effects of soybean oil- and palm olein-based mayonnaise consumption on the plasma lipid and lipoprotein profiles in human subjects: a double-blind randomized controlled trial with cross-over design. *Lipids in health and disease*, 15(1): 131. <https://doi.org/10.1186/s12944-016-0301-9>
- Keskin, H. (1981). *Besin kimyası*. I. Cilt (4. Baskı). İstanbul: Fatih Yayınevi ve Matbaası.
- Kocaoğlu, A., & Ayşe, E. (2009). *Ankara'da Satılanlar Kaymakların Bazı Beklentileri Doğrultusunda Bir Araştırma*.
- Komaç, F. (2018). *Düşük Kolesterol ve Yağ İçerikli Mayonez Üretiminde Avokado Püresinin Kullanım Olanaklarının Araştırılması*. (Yayımlanmamış Yüksek lisans tezi), Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya.
- Koyuncu, M. (2010). *Farklı Muhafaza Şartlarında Tereyağının Bazı Niteliklerinde Meydana Gelen Değişiklikler*. (Yayımlanmamış Yüksek lisans tezi), Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.

- Kubow, S. (1992). Routes of formation and toxic consequences of lipid oxidation products in food. *Free Radical Biol. Med.*, 12(1): 63-81. [http://dx.doi.org/10.1016/0891-5849\(92\)90059-P](http://dx.doi.org/10.1016/0891-5849(92)90059-P).
- Kurtzman, C. P., Rogers, R., & Hesseltine, C.W. (1971). Microbiological spoilage of mayonnaise and salad dressings. *Applied Microbiology*, 21(5): 870–874. <https://doi.org/10.1128/am.21.5.870-874.1971>
- Lawson, H. (1995). *Food oils and fats technology, utilization, and nutrition*. USA: Chapman and Hall an International Thomson Publishing Company.
- Lee, C. L., Liao, H. L., Lee, W. C., Hsu, C. K., Hsueh, F. C., Pan, J. Q., Chu, C. H., Wei, C. T., & Chen, M. J. (2018). Standards and labeling of milk fat and spread products in different countries. *Journal of Food and Drug Analysis*, 26(2): 469–480. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2017.10.006>
- Lee, J., Koo, N., & Min, D.B. (2004). Reactive oxygen species, aging, and antioxidative nutraceuticals. *Comprehensive Rev. Food Sci. Food Safe*, 3(1): 21-33. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1541-4337.2004.tb00058.x>
- Lee, R.F. (2003). Photo-oxidation and photo-toxicity of crude and refined oils. *Spill Sci. Technol. Bull*, 8(2): 157-162. [http://dx.doi.org/10.1016/S1353-2561\(03\)00015-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1353-2561(03)00015-X)
- Levitsky, A. P., Egorov, B. V., Gozhenko, A. I., Badiuk, N. S., Selivanskaya, I. A., & Lapinskaya, A. P. (2021). Influence of high-fat nutrition with different fat-acid composition of fats on lipid peroxidation processes in rat's organs and tissues. *Harmocology Online*, 1: 37-46.
- Long, E. K., & Picklo, M. J. (2010). Trans-4-hydroxy-2-hexenal, a product of n-3 fatty acid peroxidation: make some room HNE. *Free radical biology & medicine*, 49(1): 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2010.03.015>
- LoPachin, R.M., Gavin, T., Petersen, D.R., & Barber, D.S. (2009). Molecular mechanisms of 4-hydroxy-2-nonenal and acrolein toxicity: nucleophilic targets and adduct formation. *Chem Res Toxicol*, 22: 1499–1508.

- Ma, L., & Liu, G. (2017). Simultaneous analysis of malondialdehyde, 4-hydroxy-2-hexenal, and 4-hydroxy-2-nonenal in vegetable oil by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *Journal of agricultural and food chemistry*, 65(51): 11320–11328. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b04566>
- Ma, L., Liu, G., & Liu, X. (2019). Bitkisel yağlarda malondialdehit, 4-hidroksi-2-heksenal ve 4-hidroksi-2-nonenal: Oluşum kinetiği ve oksidasyon göstergeleri olarak uygulama. *Avrupa Lipid Bilimi ve Teknolojisi Dergisi*, 121(7): 1900040.
- Mandal, S., Dahuja, A., Kar, A., & Santha. I.M. (2014). In vitro kinetics of soybean lipoxygenase with combinatorial fatty substrates and its functional significance in off flavor development. *Food Chem*, 146(1):394-403. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.08.100>
- Mateos, R., Lecumberri, E., Ramos, S., Goya, L., & Bravo, L. (2005). Determination of malondialdehyde (MDA) by high-performance liquid chromatography in serum and liver as a biomarker for oxidative stress. Application to a rat model for hypercholesterolemia and evaluation of the effect of diets rich in phenolic antioxidants from fruits. *Journal of chromatography. B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences*, 827(1): 76–82. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2005.06.035>
- McClements, D. J. (2005). *Food emulsions: principles, practice, and techniques*. 2nd ed. New York: CRC Press.
- Min, D.B., & Boff, J.B. (2002). Chemistry and reaction of singlet oxygen in foods. *Comprehens. Rev. Food Sci. Food Safe*, 1(2): 58-72. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1541-4337.2002.tb00007.x>
- Mirzanajafi-Zanjani, M., Yousefi, M., & Ehsani, A. (2019). Challenges and approaches for production of a healthy and functional mayonnaise sauce. *Food science & nutrition*, 7(8): 2471–2484. <https://doi.org/10.1002/fsn3.1132>

- Miskandar, M. S., Man, Y. C., Yusoff, M. S., & Rahman, R. A. (2005). Quality of margarine: fats selection and processing parameters. *Asia Pacific Journal of clinical nutrition*, 14(4): 387–395.
- Mohan, M. S., O'Callaghan, T. F., Kelly, P., & Hogan, S. A. (2021). Milk fat: opportunities, challenges and innovation. *Critical reviews in food science and nutrition*, 61(14): 2411–2443.
- Moore, K.P., & Roberts, L.J. (1998). Measurement of lipid peroxidation. *Free radical research*, 28(6): 659-671.
- Nair, V., O'Neil, C.L., & Wang, P.G. (2001). *Encyclopedia of reagents for organic synthesis*. Malondialdehyde: John Wiley & Sons, Ltd.
- Nakamura, T., & Toyomizu, M. (1977). Lipid degradation products capable of reacting with amino acid. Identification of 4-hydroxy-2-hexenal, 9-formyl methyl-8-nonenoate, and 10-formyl methyl-9-decenoate from autoxidized methyl linolenate. *Bull Jp Soc Sci Fisheries*, 43: 1097–1104.
- Nardini M., Scaccini C., D'Aquino M., Benedetti P.C., Felice M.D., & Tomassi, G. (1993). Lipid peroxidation in liver microsomes of rats fed soybean, olive and coconut oil, *J Nutr Biochem*, 4: 39-43.
- Niedernhofer, L.J., Daniels, J.S., Rouzer, C.A., Greene, R.E., & Marnett, L.J. (2003). Malondialdehyde, a Product of Lipid Peroxidation, Is Mutagenic in Human Cells. *Journal of Biological Chemistry*, 278: 31426 - 31433.
- Nielsen, N. S., & Jacobsen, C. (2013). Retardation of lipid oxidation in fish oil-enriched fish pâté–combination effects. *Journal of Food Biochemistry*, 37(1): 88-97.
- Niki, E. (2014). Biomarkers of lipid peroxidation in clinical material. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects*, 1840(2): 809-817.
- Niki, E., Yoshida, Y., Saito, Y., & Noguchi, N. (2005). Lipid peroxidation: mechanisms, inhibition, and biological effects. *Biochemical and biophysical*

- O'Brien, R. D. (2009). *Fats and oils: formulating and processing applications*. Florida: Taylor Francis Group.
- Öksüz, Ö., Kurultay, Ş., Şimşek, O., & Gündoğdu, A. (2000). Tekirdağ ili merkezinde tüketilen kaymakların bazı kimyasal ve mikrobiyolojik özelliklerinin belirlenmesi üzerine bir araştırma. *VI. Süt ve Süt Ürünleri Sempozyumu* (s. 567-570), Tekirdağ.
- Öncü, N.A. (2012). *Raf Ömrü Boyunca Sıcaklık Değişimlerine Maruz Kalan Kaymaklarda L.Monocytogenes'in Gelişim Potansiyelinin Araştırılması*. (Yayımlanmamış Yüksek lisans tezi), İstanbul Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özcan, T., & Özcan, M. (2022). Fermente süt kreması ve özellikleri. *Food and Health*, 8(1): 78-91. <https://doi.org/10.3153/FH22008>
- Özdalvan, B. (1991). Doğal antioksidant vitaminler. *Gıda Sanayii*, 5(3) : 27.
- Pamuk, Ş. (2017). Geleneksel afyon kaymağı üretimi. *Atatürk Üniversitesi Veteriner Bilimleri Dergisi*, 12(1): 84-89. <https://doi.org/10.17094/ataunivbd.309780>
- Papac-Milicevic, N., Busch, C. J., & Binder, C. J. (2016). Malondialdehyde epitopes as targets of immunity and the implications for atherosclerosis. *Advances in immunology*, 131: 1–59. <https://doi.org/10.1016/bs.ai.2016.02.001>
- Pignitter, M., Stolze, K., Gartner, S., Dumhart, B., Stoll, C., Steiger, G., Kraemer, K., & Somoza, V. (2014). Cold fluorescent light as major inducer of lipid oxidation in soybean oil stored at household conditions for eight weeks. *Journal of agricultural and food chemistry*, 62(10): 2297–2305. <https://doi.org/10.1021/jf405736j>
- Piotr, K., Gruczynska, E., & Kowalski, B. (2008). Changes in the acid value of butter during storage at different temperatures as assessed by standard methods or by ft-ir spectroscopy. *American Journal of Food Technology*, 3: 154-163.

- Rader, J. I. (1997). Oil-soluble vitamin content of new reduced-fat and fat-free margarines. Potential implications for vitamin E intake. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 819: 242–246. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1997.tb51814.x>
- Raharjo, S., & Sofos, J. N. (1993). Methodology for measuring malonaldehyde as a product of lipid peroxidation in muscle tissues: A review. *Meat Science*, 35(2): 145–169. [https://doi.org/10.1016/0309-1740\(93\)90046-K](https://doi.org/10.1016/0309-1740(93)90046-K)
- Ramana, K. V., Srivastava, S., & Singhal, S. S. (2017). Lipid peroxidation products in human health and disease 2016. *Oxidative medicine and cellular longevity*, 2163285. <https://doi.org/10.1155/2017/2163285>
- Requena, J. R., Fu, M. X., Ahmed, M. U., Jenkins, A. J., Lyons, T. J., & Thorpe, S. R. (1996). Lipoxidation products as biomarkers of oxidative damage to proteins during lipid peroxidation reactions. *Nephrology, dialysis, transplantation : official publication of the European Dialysis and Transplant Association - European Renal Association*, 11 Suppl 5: 48–53. <https://doi.org/10.1093/ndt/11.suppl5.48>
- Riemenschneider, R.W. (1955). *Oxidative rancidity and antioxidants. Handbook of food and agriculture*. F.C. Blanck (Ed.), Reinhold Publishing Corporation, New York: Chapman Hail Ltd.
- Robinson, R. K. (1983). *Dairy microbiology. Volume 2. The microbiology of milk products*. England: Applied Science Publishers Ltd.
- Rosenthal, I. (1991). *Milk ve dairy products. Properties and processing*. (s. 1-217), Weinheim: Balaban Publishers.
- Saldamlı, I. (1985). *Gıda katkı maddeleri ve ingredientler*. Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü, (s.19)
- Salentinig, S., Amenitsch, H., & Yaghmur, A. (2017). In situ monitoring of nanostructure formation during the digestion of mayonnaise. *ACS Omega*, 2(4): 1441–1446. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00153>

- Salvati, S., Campeggi, M.L., Benedetti, P.C., Felice, M.D., Gentile, V., Nardini, M., & Tomassi, G (1993). Effects of dietary oils on fatty acid composition and lipid peroxidation of brain membranes (myelin and synaptosomes) in rats, *J Nut Biochem*, 4: 346-350.
- Schaur, R. J., Siems, W., Bresgen, N., & Eckl, P. M. (2015). 4-Hydroxy-nonenal-a bioactive lipid peroxidation product. *Biomolecules*, 5(4): 2247–2337.
- Scherr, C., & Ribeiro, J. P. (2010). Fat content of dairy products, eggs, margarines and oils: implications for atherosclerosis. *Arquivos Brasileiros de Cardiologia*, 95(1): 55–60.
- Silva, T. J., Barrera-Arellano, D., & Ribeiro, A. (2021). Margarines: Historical approach, technological aspects, nutritional profile, and global trends. *Food research international (Ottawa, Ont.)*: 147: 110486. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110486>
- Slatter, D. A., Bolton, C. H., & Bailey, A. J. (2000). The importance of lipid-derived malondialdehyde in diabetes mellitus. *Diabetologia*, 43(5): 550–557. <https://doi.org/10.1007/s001250051342>
- Slatter, D. A., Paul, R. G., Murray, M., & Bailey, A. J. (1999). Reactions of lipid-derived malondialdehyde with collagen. *Journal of Biological Chemistry*, 274(28): 19661–19669. <https://doi.org/10.1074/jbc.274.28.19661>
- Song, W., S. Bardowell and K. O'Shea. (2007). Mechanistic study and the influence of oxygen on the photosensitized transformations of microcystins (Cyanotoxins). *Env. Sci. Technol.* 41(15):5336-5341. <http://dx.doi.org/10.1021/es063066o>
- Soulage, C. O., Pelletier, C. C., Florens, N., Lemoine, S., Dubourg, L., Juillard, L., & Guebre-Egziabher, F. (2020). Two toxic lipid aldehydes, 4-hydroxy-2-hexenal (4-HHE) and 4-hydroxy-2-nonenal (4-HNE): accumulate in patients with chronic kidney disease. *Toxins*, 12(9): 567.

- Spiteller, P., Kern, W., Reiner, J., & Spiteller, G. (2001). Aldehydic lipid peroxidation products derived from linoleic acid. *Biochim Biophys Acta Mol Cell Biol*, 1531: 188–208.
- Staniewski, B., Ogrodowska, D., Staniewska, K., & Kowalik, J. (2021). The effect of triacylglycerol and fatty acid composition on the rheological properties of butter. *International Dairy Journal*, 114: 104913.
- Stanner, S. (2000). N-3 fatty acids and health. *British Nutrition Foundation, Nutr Bull*, 25: 81-84.
- Sun, C., Liu, R., Liang, B., Wu, T., Sui, W., & Zhang, M. (2018). Microparticulated whey protein-pectin complex: A texture-controllable gel for low-fat mayonnaise. *Food Research International*, 108: 151–160. 10.1016/j.foodres.2018.01.036
- Sun, Y. E., Wang, W. D., Chen, H. W., & Li, C. (2011). Autoxidation of unsaturated lipids in food emulsion. *Critical reviews in Food Science and Nutrition*, 51(5): 453–466. <https://doi.org/10.1080/10408391003672086>
- Tanumihardjo, S. A., Russell, R. M., Stephensen, C. B., Gannon, B. M., Craft, N. E., Haskell, M. J., Lietz, G., Schulze, K., & Raiten, D. J. (2016). Biomarkers of nutrition for development (BOND)-vitamin a review. *The Journal of Nutrition*, 146(9): 1816S–48S. <https://doi.org/10.3945/jn.115.229708>
- Tarakçı, Z., & Dervişoğlu, M. (2006). Vitamin D, beslenmede önemi ve gıdalarda zenginleştirilmesi. *Türkiye*, 9: 24-26.
- Tekinşen, C. (2000). *Süt ürünleri teknolojisi*, Konya: Selçuk Üniversitesi Basımevi.
- Tekinşen, O. C., & Tekinşan, K.K. (2005). *Süt ve süt ürünleri, temel bilgiler teknoloji kalite kontrolü*. Konya: Selçuk Üniversitesi Basımevi.
- Tirosh, O., Shpaizer, A., & Kanner, J. (2015). Lipid peroxidation in a stomach medium is affected by dietary oils (olive/fish) and antioxidants: The mediterranean versus western diet. *J. Agric. Food Chem*, 63(31): 7016–7023. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jafc.5b02149>

- Tsikak, D. (2017). Assessment of lipid peroxidation by measuring malondialdehyde (MDA) and relatives in biological samples: Analytical and biological challenges. *Analytical biochemistry*, 524: 13–30.
- Tullberg, C., Larsson, K., Carlsson, N. G., Comi, I., Scheers, N., Vegarud, G., & Undeland, I. (2016). Formation of reactive aldehydes (MDA, HHE, HNE) during the digestion of cod liver oil: comparison of human and porcine in vitro digestion models. *Food & Function*, 7(3): 1401–1412. <https://doi.org/10.1039/c5fo01332a>
- Tüközkan, N., & Erdamar, H. (2006). Measurement of total malondialdehyde in plasma and tissues by high-performance liquid chromatography and thiobarbituric acid assay. *Fırat Tıp Dergisi*, 11: 88-92.
- Ubhayasekera, S. (2009). *Sterols and oxysterols occurrence and analysis in by-products. (Ph.D Thesis)*. Uppsala, Sweden.
- Uchida, K., & Stadtman, E. R. (1992). Modification of histidine residues in proteins by reaction with 4-hydroxynonenal. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 89(10): 4544–4548. <https://doi.org/10.1073/pnas.89.10.4544>
- Uruk, H. A. (2011). *Farklı Hayvan Sütlerinden Üretilen Tereyağlarının Lipit Kısımında Bazı Bileşen Farklılıklarının Belirlenmesi*. (Yayımlanmamış Yüksek lisans tezi), İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Vandemoortele, A., & De Meulenaer, B. (2015). Behavior of malondialdehyde in oil-in-water emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(23): 5694–5701. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b01780>
- Vandemoortele, A., Heynderickx, P. M., Leloup, L., & De Meulenaer, B. (2021). Kinetic modeling of malondialdehyde reactivity in oil to simulate actual malondialdehyde formation upon lipid oxidation. *Food Research International*, 140: 110063.
- Watson, R.R., Preedy, V.R., & Zibadi, S. (2012). *Alcohol, nutrition, and health consequences*. New York: Humana Press.

- Wei, Q., Liu, T., & Sun, D. W. (2018). Advanced glycation end-products (AGEs) in foods and their detecting techniques and methods: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 82: 32-45.
- Wright AJ, Scanlon MG, Hartel RW, Marangoni AG.(2001). Rheological properties of milkfat and butter. *Journal of Food Science*, 66(8):1056-1071.
- Yin, H., Xu, L., & Porter, N. A. (2011). Free radical lipid peroxidation: mechanisms and analysis. *Chemical reviews*, 111(10): 5944–5972.
- Zagol-Ikapite, I., Sosa, I. R., Oram, D., Judd, A., Amarnath, K., Amarnath, V., Stec, D., Oates, J. A., & Boutaud, O. (2015). Modification of platelet proteins by malondialdehyde: prevention by dicarbonyl scavengers. *Journal of Lipid Research*, 56(11): 2196–2205. <https://doi.org/10.1194/jlr.P063271>
- Zaeromali, M., Maghsoudlou, Y., & Aryaey, P. (2014). The Change of Table Margarine Characterization during Storage Time. *European Journal of Experimental Biology*, 4(3): 185-187.
- Zelzer, S., Oberreither, R., Bernecker, C., Stelzer, I., Truschnig-Wilders, M., & Fauler, G. (2013). Measurement of total and free malondialdehyde by gas-chromatography mass spectrometry--comparison with high-performance liquid chromatography methodology. *Free Radical Research*, 47(8): 651–656. <https://doi.org/10.3109/10715762.2013.812205>
- Zevenbergen, H., de Bree, A., Zeelenberg, M., Laitinen, K., van Duijn, G., & Flöter, E. (2009). Foods with a high fat quality are essential for healthy diets. *Annals of Nutrition & Metabolism*, 54 Suppl 1: 15–24.
- Zhang, Y., Zhuang, P., Wu, F., He, W., Mao, L., Jia, W., ... & Jiao, J. (2021). Cooking oil/fat consumption and deaths from cardiometabolic diseases and other causes: prospective analysis of 521,120 individuals. *BMC Medicine*, 19(1): 1-14.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

AD SOYAD: Şeyma İremnur ÖZDEMİR

EĞİTİM BİLGİLERİ

DERECE	ÜNİVERSİTE	YIL
Yüksek Lisans	İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi	2019-2021
Lisans	Acıbadem Üniversitesi	2014-2018

Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Yayınlanan Bildiriler

1. Özdemir, Ş.İ., Çatak, J., Yaman, M., Uğur, H., Mızrak, Ö.F., Servi Yıldırım, E. (2021) Investigation of Malondialdehyde (MDA) Bioaccessibility in Margarine and Butter Using In Vitro Digestion Model. ISARC 2. International Sciences and Innovation Congress. Ankara/Turkey, May 22-23, 2021.