

국내 유통 발효식품 중 biogenic amines 함량 분석

조태용* · 한규홍 · 반경녀 · 손영욱 · 장미란 · 이창희 · 김소희 · 김대병 · 김선봉¹

부산지방식품의약품안전청 시험분석센터, ¹부경대학교 식품공학과

Evaluation of Biogenic Amines in Korean Commercial Fermented Foods

Tae-Yong Cho*, Gyu-Hong Han, Kyeong-Nyeo Bahn, Yeong-Wook Son, Mi-Ran Jang,
Chang-Hee Lee, So-Hee Kim, Dae-Byoung Kim, and Seon-Bong Kim¹

Test and Analysis Center, Busan Regional KFDA

¹Department of Food Science and Technology, Pukyong National University

Abstract High performance liquid chromatographic methods for the simultaneous determination of 12 biogenic amines were developed and contents of biogenic amines in 23 varieties of Korean commercial fermented food were analyzed. Dansyl derivatives of biogenic amine were very stable and had good peak resolution. Except agmatine, the recovery of biogenic amines from soybean paste with extraction of 0.1 N HCl added biogenic amines to soybean paste was greater 85%. The calibration curve showed good linearity over a concentration range up to 50 µg/mL. In the determination of biogenic amine level in Korean commercial fermented foods, doenjang and chungkukjang (fermented soybean pastes), soy sauce, anchovy and pacific sand lance liquid jeotkal (fermented fish sauce products), and cabbage kimchi had high level biogenic amines. Especially, traditional doenjang had a histamine (HIS) level of 952.0 mg/kg, a tyramine (TYR) level of 1,430.7 mg/kg. Most cheese had low level of biogenic amines, but one Gouda cheese had a tyramine (TYR) level of 97.5 mg/kg. A low level of biogenic amines was detected in wines, beer, yoghurt, and sausage. Putrescine (PUT), cadaverine (CAD), tryptamine (TRY), histamine (HIS), tyramine (TYR), and 2-phenylethylamine (PHE) were mainly formed in fermented foods by the action of microorganism, so their levels were high with a wide range. On the other hand, spermidine (SPD), spermine (SPM), serotonin (SER), noradrenaline (NOR), and dopamine (DOP) were formed originally via biosynthesis with consequent low level.

Key words: biogenic amines, fermented food, histamine, tyramine

서 론

Biogenic amines(BAs)은 단백질을 함유한 식품이 부패하거나 발효·숙성과정에서 유리아미노산이 미생물의 탈탄산작용으로 생성되는 물질로서 인체 및 동물체내에서 중추신경의 신경전달물질 또는 직·간접적인 혈관계 조절에 관여한다. 이들은 구조상 지방족화합물(putrescine, cadaverine, agmatine, spermine, spermidine), 방향족화합물(tyramine, 2-phenylethylamine), 헤테로고리화합물(histamine, tryptamine)로 나눌 수 있는데, 지방족화합물은 부패의 지표물질로서 흔히 이용되고 있으며 식물 성장과정 중 생합성 되어 채소나 과일에서 발견되기도 한다(1). 최근에 이들 polyamine류는 세포의 성장과 증식에 관여하는 인자로 알려져 연구가 진행되고 있으며(2), N-nitrosamine과 같은 발암물질로 전환될 수 있는 잠재성을 갖고 있는 것으로 알려져 있다(3). 방향족 및 헤테로고리화합물은 과량 섭취시 신경계 및 혈관계를 자극하여 독성을 유발하는 ‘vasoactive amine’으로 알려져 있는데(4) BAs

중 가장 널리 알려진 물질은 histamine으로 고등어나, 꽂치, 정어리, 참치 등의 어종이 비위생적 처리로 인한 부패로 다량 발생하게 되어 ‘scombrototoxicosis’를 유발하게 된다(5). 하지만 histamine에 의한 식중독은 식품섭취를 통한 알레르기과 비슷해서 그 발생빈도가 잘 알려져 있지 않다. 일반적으로 인체에는 BAs를 분해하는 mono-, diamine oxidase가 소장에 존재하여 무독화하는 시스템을 갖추고 있다. 하지만 과잉의 아민이 섭취되는 경우, 우울증 치료제인 phenelzine과 같은 monoamine oxidase inhibitors(MAOIs)를 복용하고 있는 환자의 경우, 술을 과량 섭취한 경우, putrescine과 cadaverine 등이 함께 존재하는 경우 및 소장에 질환이 있는 경우에는 효소의 작용이 이루어지지 않아 BAs가 소량 섭취되어도 인체에 유해한 증상이 나타날 수 있다(6-7). 특히 tyramine은 혈관 수축에 관여하여 ‘cheese reaction’과 같이 치명적인 고혈압 위기를 일으키고, 편두통을 유발하기도 한다(8-9).

BAs의 생성은 식품의 위생적 측면뿐만 아니라 발효기술 등의 제조방법에 따라 좌우되기 때문에 국내외의 연구들은 맥주, 소시지, 치즈 등 발효식품의 BAs 함유량조사와 함께 이들 성분을 최소화하는 방향으로 진행되고 있다(10-15). 수입개방과 더불어 우리나라에는 다양한 종류의 식품들이 유통되고 있으며 특히 장류와 같은 전통 발효식품의 섭취량이 높고 우울증 증가로 인한 MAOIs 복용자, 편두통환자 등 BAs 함유식품 섭취 위험군이 증가하는 추세이므로 식품의 안전성 측면에서 BAs의 분포 및 함유량조사는 매우 중요하나 우리나라에는 이들 BAs에 대한 기준·

*Corresponding author: Tae-Yong Cho, Test and Analysis Center, Busan regional Korea Food and Drug Administration, 123-7 Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-829, Korea
Tel: 82-51-610-6261
Fax: 82-51-610-6199
E-mail: okcho@kfda.go.kr
Received August 29, 2006; accepted November 22, 2006

규격이 전혀 마련되어 있지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 BAs의 분석을 위한 최적 분석방법을 확립하고, 우리나라 전통발효식품을 비롯한 국내 유통 발효식품의 BAs 함유량을 조사하고자 한다.

재료 및 방법

시약 및 재료

Biogenic amine의 표준품 agmatine(AGM) sulfate(97%), putrescine (PUT) dihydrochloride(98%), cadaverine(CAD)(95%), spermidine (SPD), spermine(SPM)(97%), tryptamine(TRY)(98%), histamine (HIS) dihydrochloride(99%), tyramine(TYR) hydrochloride(99%), β-phenylethylamine(PHE) hydrochloride, serotonin(SER) hydrochloride, noradrenaline(NOR) hydrochloride, dopamine(DOP) hydrochloride와 내부표준물질로서 사용되는 1,7-diaminoheptane(I.S.) 및 유도체시약 dansyl chloride는 모두 Sigma사(Steinhein, Germany)에서 구입한 것을 사용하였다. 이동상인 acetonitrile은 HPLC급을 사용하였으며 에테르 등 시약은 모두 특급을 사용하였다. BAs 함량 조사를 위한 시료 수집은 대형 할인매장 및 일반 시장에서 구입한 것을 사용하였고, 그 분석 시료 목록을 Table 1에 나타내었다.

표준용액 조제

각 표준품 및 내부표준물질을 0.1 N HCl에 녹여 약 1,000 mg/L 되도록 한 것을 표준원액으로 사용하였고 이를 각각 혼합하여 AGM 및 DOP는 각각 30 mg/L, PUT, CAD, SPD, SPM, TRY, HIS, TYR, PHE, SER 및 NOR은 각각 10 mg/L로 희석한 것을 혼합 표준용액으로 하였다.

시료추출 및 유도체화

BAs의 분석은 일본위생시험법(16)의 불취발성부패아민 분석법을 변형하여 사용하였다. 시료 약 2~5 g을 취하여 산성용액(0.1 N 염산 또는 0.4 M 인산 또는 5% 삼염화초산) 20 mL를 가한 후 균질화하고, 이것을 원심분리(3,000 rpm, 4°C, 15 min)한 후 상층액을 취하고 잔사에 다시 산성용액 20 mL를 가하여 위의 조작을 반복하여 얻은 상층액을 합쳐 산성용액 50 mL로 한 것을 추출용액으로 하였다.

Dansyl chloride를 이용한 유도체화는 혼합 표준용액 및 추출용액 각각 1 mL을 마개 달린 시험관에 취한 다음 내부표준용액 (I.S.)(100 mg/L) 100 µL를 가한 후 포화 탄산나트륨 용액 0.5 mL와 1% dansyl chloride 아세톤용액 1 mL를 가하여 혼합한 후 마개를 하여 45°C에서 1시간 유도체화하였다. 유도체화 후 10% proline 용액 0.5 mL를 가하여 과잉의 dansyl chloride를 제거하였

다. 시험관에 에테르 5 mL를 가하여 3분간 진탕하고 상층액을 취하여 질소농축한 뒤 아세토니트릴 1 mL를 가하여 0.45 µm로 여과한 것을 시험용액으로 하였다.

기기분석 조건

Diode array 검출기 및 형광검출기가 부착된 HPLC(Shiseido SI-2, Shiseido Co. Ltd., Tokyo, Japan)을 사용하였고 분리칼럼으로는 Shiseido UG-120(4.6 mm × 250 mm, 5 µm particle size)를 사용하였다. 유속은 1 mL/min, 칼럼온도는 40°C를 유지시켰다. Dansyl chloride 유도체의 이동상 조건은 5% 아세토니트릴을 최초 10분간 유지 후 15분까지 65%, 20분까지 80%로 하여 5분간 유지 후, 30분까지 90%로 하여 5분간 유지시켰다. 검출파장은 UV 254 nm 및 형광 Ex 325 nm, Em 525 nm로 하였다(Fig. 1).

결과 및 고찰

검출파장 선택

BAs의 dansyl 유도체를 UV 254 nm 및 형광 Ex 325 nm, Em 525 nm에서 동시 측정된 결과 UV 254 nm에서는 농도에 따른 감도차가 크지 않았으나 형광의 경우 HIS, SER, TYR, NOR 및 DOP의 경우 상대적으로 크게 감도가 낮았고(Fig. 1), UV 254 nm에서는 시료분석에 따른 피크분리 및 방해피크의 문제가 적어(Fig. 2) 이후 정량은 UV 254 nm에서 측정하였고, 형광은 정성적인 결과를 보조하는 수단으로 사용하였다.

추출용매 선택 및 회수율

BAs의 최적 추출 용매 선정을 위하여 0.1 N 염산, 0.4 M 인산 및 5% 삼염화초산 3가지 용매를 선택하여 회수율을 측정하였다. Table 2는 용매별 회수율을 비교한 것이다. AGM의 회수율은 다른 BAs에 비해 현저하게 떨어졌다. 회수율은 모든 용매에서 AGM을 제외하고 75% 이상을 나타내었으나, 0.1 N HCl의 경우가 모두 85% 이상으로 다른 추출용매에 비해 우수하게 나타났다. 단백질이 많이 함유하는 식품에서는 단백질 응집 효과가 있는 삼염화초산을 용매로 사용하는 것이 좋은 것으로 보고(17)되고 있으나 본 실험에서는 큰 효과가 없는 것으로 나타났다.

검량곡선 및 검출한계

Dns 유도체는 Table 3에서 보는 바와 같이 PUT, CAD, HIS, TYR, SPD 및 SPM은 검출한계가 0.10 µg/mL 이하로 나타났다. 검량곡선은 50 µg/mL까지의 농도에서는 R²가 0.9983~0.9999의 직선성을 나타내었으나 그 이상의 농도(0~100 µg/mL)에서는 PUT 0.9660, SPM 0.9736, TYR 0.9463으로 농도에 따른 정량성이 떨어졌다. 따라서 이들 BAs의 검출 농도가 50 µg/mL 이하가 되도록

Table 1. List of analyzed samples

Food class	Samples
Seasoning products	soy sauce (traditional type, commercial modern type), Doenjang (traditional type, modern type), miso, Kochujang, Chungkukjang (traditional type, powder), Chunjang
Dairy products	cheese, yokurt
Kimchi and pickled products	cabbage-kimchi, jeotkals (scallop, echiurid, bigeye herring, pacific cod gills, squid, beka squid, whiparm octopus, pollack roe, oyster, baby clam, toha shrimp), liquid jeotkals (anchovy, pacific sand lance, shrimp)
Alcoholic beverages	wine, beer, pomegranate wine, wild grape wine, wild berry wine
Health functional foods	enzyme foods
Meat products	sausage

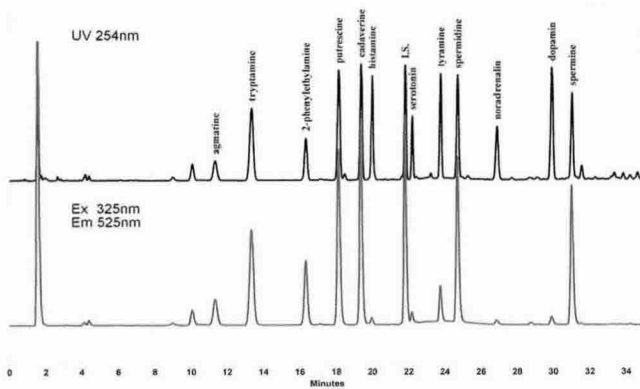


Fig. 1. Chromatograms of dansyl derivatives using diode array detector and fluorescence detector.

록 하여 분석해야 하는 것으로 나타나 시료 분석시 50 µg/mL 이상 검출되는 이들 BAs는 다시 회석하여 유도체화하였다. AGM, TRY, PHE, SER, NOR 및 DOP의 검출한계는 0.12~0.40 µg/mL로 나타났다.

식품별 biogenic amine 함유량

장류: 장류식품에는 된장, 간장, 고추장, 청국장, 춘장 등이 있으며, 이들 제품은 곰팡이, 효모 및 세균으로 대두를 발효시켜 만들기 때문에 BAs 생성량이 많을 것으로 예상되는 식품이다. 된장의 경우 식품공전상 매주를 이용하는 한식된장과 곡류와 탈지대두 등이 섞인 종국을 이용하는 된장으로 분류되며, 현재 식품공장에서 대량 생산하는 것은 대부분 종국을 이용하는 된장이다. Table 4에서 보는 바와 같이 한식된장이 된장보다 훨씬 많은 BAs가 생성되는데 HIS 및 TYR의 함량이 최고 각각 952.0 mg/kg, 1430 mg/kg에 이르고 있다. 이는 한식된장의 경우 된장에 비해 미생물 균종의 선택이 이루어지지 않아 탈탄산효능이 높은 잡균의 오염 때문인 것으로 생각된다. 된장의 경우 HIS와 TYR 함량이 비교적 높았는데 시료 간 차이가 매우 크게 나타났다. 동일

Table 2. Comparisons of extraction recovery with 0.1 N HCl, 0.4 M H₃PO₄ and 5% trichloroacetic acid(TCA)

Amines	Recovery%		
	0.1 N HCl	0.4 M H ₃ PO ₄	5% TCA
AGM ²⁾	70.2 ± 3.1 (4.2) ¹⁾	65.4 ± 2.9 (4.2)	59.6 ± 3.5 (5.5)
TRY	86.8 ± 2.8 (3.1)	88.3 ± 2.7 (3.0)	75.9 ± 3.2 (4.0)
PHE	88.5 ± 2.5 (2.7)	81.6 ± 3.3 (3.9)	87.7 ± 2.4 (2.7)
PUT	92.9 ± 1.3 (1.4)	75.4 ± 1.2 (1.6)	91.4 ± 1.8 (1.9)
CAD	92.7 ± 1.6 (1.7)	86.2 ± 1.5 (1.7)	89.3 ± 1.6 (1.8)
HIS	93.0 ± 2.1 (2.2)	94.7 ± 1.6 (1.7)	89.2 ± 1.7 (1.9)
SER	87.9 ± 3.1 (3.4)	88.0 ± 2.7 (3.0)	89.8 ± 2.5 (2.7)
TYR	93.7 ± 1.1 (1.2)	91.0 ± 1.3 (1.4)	88.7 ± 1.0 (1.1)
SPD	92.0 ± 1.7 (1.8)	76.5 ± 2.3 (2.9)	77.7 ± 1.2 (1.5)
NOR	88.2 ± 3.3 (3.6)	82.7 ± 3.2 (3.7)	78.9 ± 3.5 (4.2)
DOP	85.0 ± 3.8 (4.3)	83.5 ± 3.7 (4.2)	81.9 ± 3.7 (4.3)
SPM	90.8 ± 1.3 (1.4)	73.3 ± 2.5 (3.3)	89.7 ± 2.0 (2.2)

¹⁾Mean value ± standard deviation (relative standard deviation, %).

²⁾PUT (putrescine), CAD (cadaverine), SPD (spermidine), SPM (spermine), TRY (tryptamine), HIS (histamine), TYR (tyramine), PHE (2-phenylethylamine), SER (serotonin), NOR (noradrenaline), DOP (dopamine).

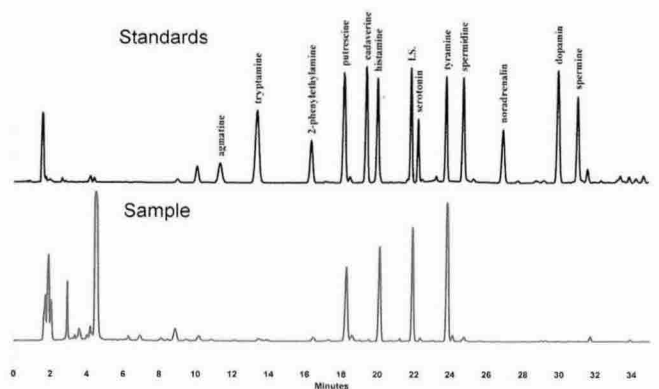


Fig. 2. Chromatograms of biogenic amines standard and sample using diode array detector (UV 254 nm).

회사에서 생산되는 된장 간에도 HIS 및 TYR의 함량차가 매우 커서 중국의 균일화 및 제조공정의 재현성이 필요한 것으로 생각되었고 중국 및 제조공정의 개선으로 BAs 생성을 감소시킬 수 있을 것으로 생각되었다. 일본 된장인 미소는 우리나라 된장에 비하여 BAs 생성량이 적었다.

청국장은 최근 소비자들에게 웰빙식품으로 소개가 되면서 섭취량이 증가되고 있는 식품이다. 청국장의 경우 전통적으로 *Bacillus* 속 균 중 주로 *Bacillus subtilis*으로 발효시키는데 일반적으로 벧집 속에 있는 균을 이용한다. 따라서 *Bacillus*속이 우점종이더라도 여러 균종이 존재할 수 있기 때문에 BAs의 생성량도 starter에 따라 큰 차이가 날 수 있다. Table 4에서도 청국장 TYR 함량이 0.7~483.1 mg/kg으로 큰 차이가 나는 것으로 나타나 제조과정 중 잡균오염 및 starter가 균일하지 않다는 것을 나타내고 있다. 청국장분말은 보통 청국장을 대량생산하는 시설에서 제조된 것으로 벧집 대신 *Bacillus subtilis*, *Bacillus natto* 및 *Bacillus licheniformis* 등으로 종균을 만들어 직접 접종하여 제조하는데 전통 청국장에 비해 BAs 함량이 낮은 것으로 나타나 starter 및

Table 3. Detection limits (LOD for 3 × S/N) and comparison of correlation coefficients (R²) by concentration range of biogenic amine derivatives

Amines	LOD (µg/mL)	Correlation coefficients (R ²) by concentration range		
		0-25 µg/mL	0-50 µg/mL	0-100 µg/mL
AGM ¹⁾	0.40	0.9981	0.9972	0.9991
PUT	0.04	0.9993	0.9991	0.9660
CAD	0.04	0.9969	0.9994	0.9996
SPD	0.05	0.9923	0.9983	0.9930
SPM	0.07	0.9936	0.9997	0.9736
TRY	0.22	0.9960	0.9988	0.9994
HIS	0.02	0.9998	0.9999	0.9995
TYR	0.04	0.9922	0.9995	0.9463
PHE	0.12	0.9979	0.9994	0.9966
SER	0.14	0.9946	0.9976	0.9508
NOR	0.27	0.9607	0.9965	0.9605
DOP	0.25	0.9915	0.9988	0.9987

¹⁾PUT (putrescine), CAD (cadaverine), SPD (spermidine), SPM (spermine), TRY (tryptamine), HIS (histamine), TYR (tyramine), PHE (2-phenylethylamine), SER (serotonin), NOR (noradrenaline), DOP (dopamine).

Table 4. The contents of biogenic amines in fermented soybean products

Samples	N ¹⁾	Biogenic amines (mg/kg)										
		PUT ²⁾	CAD	SPD	SPM	TRY	HIS	TYR	PHE	SER	NOR	DOP
Doenjang (traditional type)	6	99.6-1453.7 ³⁾ (462.6)	4.6-65.4 (23.5)	8.2-23.4 (15.6)	1.5-8.4 (3.8)	9.2-234.1 (105.5)	260.1-952.0 (569.4)	284.7-1430.7 (669.5)	24.5-529.2 (244.7)	2.0-48.2 (26.8)	ND ⁴⁾	ND-55.9 (32.0)
Doenjang (modern type)	8	9.9-180.6 (46.4)	0.3-7.7 (3.2)	4.2-14.9 (7.4)	ND-10.2 (2.4)	6.1-43.5 (22.4)	1.5-210.7 (83.6)	3.4-295.5 (133.0)	ND-13.0 (6.5)	3.0-21.1 (6.7)	ND	ND-8.5 (1.5)
Miso	5	16.4-23.2 (19.8)	2.8-3.2 (3.0)	9.5-21.9 (15.7)	1.3-3.1 (2.2)	21.6-23.7 (22.6)	0.8-1.1 (0.9)	2.0-95.3 (48.6)	0.7-8.1 (4.4)	6.6-7.1 (6.8)	ND	ND-17.6 (8.8)
Chungkukjang	7	4.7-121.3 (26.4)	2.1-20.2 (9.7)	39.6-59.2 (52.0)	7.1-14.7 (10.7)	6.7-236.4 (69.9)	1.3-54.3 (10.1)	0.7-483.1 (133.8)	ND-40.8 (22.0)	5.2-27.9 (13.1)	ND	7.1-14.7 (10.7)
Chungkukjang powder	5	4.8-20.6 (10.2)	4.5-30.0 (12.1)	34.2-67.7 (54.6)	5.9-23.1 (15.5)	15.7-70.9 (35.0)	ND-2.0 (1.0)	5.9-162.9 (68.1)	8.4-25.2 (17.0)	3.2-9.8 (6.3)	ND	ND-16.5 (4.9)
Chunjang	4	9.2-11.7 (10.7)	1.7-6.6 (3.3)	1.4-12.8 (6.1)	ND-2.9 (1.1)	13.3-19.9 (16.6)	11.6-22.4 (16.8)	29.7-54.6 (44.3)	2.2-11.8 (7.0)	ND-12.4 (6.3)	ND	ND
Soy sauce (traditional type)	6	19.8-1007.5 (376.9)	1.8-32.3 (16.1)	2.3-53.1 (24.5)	0.2-16.1 (6.6)	ND-31.2 (12.1)	3.9-398.8 (225.9)	26.8-485.9 (241.6)	1.5-23.7 (13.5)	4.3-14.8 (9.8)	ND	1.1-57.2 (21.4)
Soy sauce (modern type)	5	2.5-184.6 (56.8)	0.7-20.0 (6.1)	1.5-13.0 (6.3)	ND-2.3 (1.0)	30.7-45.8 (36.6)	13.8-229.8 (129.8)	81.6-794.3 (594.5)	3.5-121.6 (40.8)	1.1-8.0 (3.3)	ND	ND-4.3 (0.9)
Kochujang	5	2.5-3.2 (2.9)	ND-1.1 (0.5)	1.6-3.4 (2.5)	1.4-1.8 (1.6)	17.9-36.6 (27.2)	0.6-1.3 (1.0)	2.1-4.9 (3.5)	0.7-9.1 (4.9)	ND-2.9 (1.5)	ND	ND

¹⁾Number of samples examined.

²⁾PUT (putrescine), CAD (cadaverine), SPD (spermidine), SPM (spermine), TRY (tryptamine), HIS (histamine), TYR (tyramine), PHE (2-phenylethylamine), SER (serotonin), NOR (noradrenaline), DOP (dopamine).

³⁾Minimum-maximum (mean value).

⁴⁾Not detected.

Table 5. The contents of biogenic amines in jeotkals, salted fermented fish products

Jeotkals	N ¹⁾	Biogenic amines (mg/kg)										
		PUT ²⁾	CAD	SPD	SPM	TRY	HIS	TYR	PHE	SER	NOR	DOP
Scallop jeotkal	5	2.2-6.9 ³⁾ (4.5)	ND ⁴⁾ -2.2 (1.1)	1.3-4.3 (2.8)	1.9-4.8 (3.5)	1.6-4.5 (3.8)	ND-1.8 (1.0)	ND-4.5 (2.2)	ND	ND-4.3 (3.0)	ND	ND
Echiurid jeotkal	5	4.5-8.3 (6.2)	1.7-4.2 (2.9)	ND-1.9 (1.1)	ND	2.0-3.6 (2.8)	ND-1.4 (0.8)	ND-1.4 (0.9)	ND	2.6-5.4 (4.1)	ND	ND
Bigeye herring jeotkal	5	5.5-16.7 (8.9)	2.3-19.0 (5.6)	ND-2.3 (1.1)	ND-2.5 (0.8)	ND-4.6 (2.4)	10.9-57.8 (30.8)	5.9-14.1 (8.8)	ND	ND-20.9 (5.1)	ND	ND
Pacific cod gills jeotkal	5	2.3-4.7 (3.2)	1.6-3.4 (2.5)	ND-1.7 (1.0)	ND	ND	ND-2.4 (1.0)	ND-2.2 (1.1)	ND	2.9-8.0 (5.0)	ND	ND
Squid jeotkal	5	2.3-3.9 (3.0)	ND-1.6 (0.9)	ND-2.0 (1.0)	ND	ND-2.7 (1.6)	ND-2.4 (1.0)	ND-2.2 (0.9)	ND-3.8 (0.8)	2.7-9.7 (4.2)	ND	ND
Beka squid jeotkal	5	3.8-7.6 (5.4)	5.7-17.9 (10.2)	ND	ND	ND-10.6 (3.8)	ND-2.0 (1.0)	3.2-27.8 (10.9)	ND	ND-13.8 (2.9)	ND	ND
Whiparm octopus jeotkal	5	3.8-7.7 (4.4)	ND-4.7 (2.5)	ND	ND	ND-4.1 (2.1)	ND-2.7 (1.4)	ND-3.2 (1.7)	ND	ND-9.6 (2.7)	ND	ND
Pollack roe jeotkal	5	4.4-16.5 (8.5)	3.6-13.9 (4.7)	ND-6.1 (2.5)	5.2-17.4 (7.7)	2.5-8.9 (3.8)	ND	ND-3.5 (1.2)	ND	ND-7.4 (3.0)	ND	ND
Oyster jeotkal	5	2.5-5.8 (3.2)	3.6-14.5 (5.7)	ND	5.8-29.1 (15.2)	ND-4.2 (2.9)	ND-2.8 (1.1)	ND-3.2 (1.4)	ND	ND-4.0 (1.9)	ND	ND
Baby clam jeotkal	5	ND	ND	ND	ND	ND-7.7 (3.2)	ND	ND	ND	ND-7.7 (2.2)	ND	ND
Toha shrimp jeotkal	5	5.7-18.0 (11.9)	1.2-7.0 (4.1)	2.1-4.5 (3.3)	2.0-2.5 (2.3)	2.3-3.9 (3.1)	ND	ND-2.5 (1.3)	ND-1.5 (0.8)	3.8-5.8 (4.8)	ND	ND
Anchovy liquid jeotkal (liquid)	8	33.8-182.1 (86.5)	81.6-263.6 (181.1)	4.7-27.1 (11.7)	1.9-12.2 (4.9)	60.1-296.8 (123.3)	352.5-1127.6 (624.5)	93.9-611.3 (330.1)	9.3-54.1 (31.3)	ND-77.9 (22.4)	ND	ND-62.6 (18.2)
Pacific sand lance jeotkal (liquid)	8	1.6-311.6 (84.9)	52.1-314.8 (165.3)	4.0-23.4 (9.7)	2.2-12.8 (4.5)	62.0-187.2 (117.1)	215.4-1124.1 (584.2)	142.7-583.0 (342.7)	10.4-51.7 (30.4)	ND-42.0	ND	ND
Shrimp jeotkal (liquid)	5	2.0-5.2 (3.6)	6.7-8.5 (7.6)	1.6-2.9 (2.3)	ND-0.7 (0.4)	5.3-10.6 (7.9)	28.6-33.0 (30.8)	11.2-15.2 (13.2)	ND-1.9 (0.9)	ND-4.6	ND	ND

¹⁾Number of samples examined.²⁾PUT (putrescine), CAD (cadaverine), SPD (spermidine), SPM (spermine), TRY (tryptamine), HIS (histamine), TYR (tyramine), PHE (2-phenylethylamine), SER (serotonin), NOR (noradrenaline), DOP (dopamine).³⁾Minimum-maximum (mean value).⁴⁾Not detected.

Table 6. The contents of biogenic amine in various fermented foods

Samples	N ¹⁾	Biogenic amines (mg/kg)											
		PUT ²⁾	CAD	SPD	SPM	TRY	HIS	TYR	PHE	SER	NOR	DOP	
Beer	13	3.0-12.9 ³⁾ (5.4)	0.4-3.0 (0.9)	0.5-3.6 (1.4)	ND ⁴⁾ -1.4 (0.4)	ND	ND-3.3 (0.8)	1.1-3.3 (1.8)	ND	ND-4.3 (1.8)	ND	ND	
Wine	12	2.1-30.0 (10.7)	0.7-3.9 (1.7)	ND-2.8 (0.7)	0.4-2.3 (1.3)	ND	0.5-8.5 (4.4)	ND-7.7 (2.9)	ND	ND-2.5 (2.9)	ND-10.8 (1.1)	ND-64.9 (14.8)	
Pomegranate wine	5	1.3-1.9 (1.5)	1.2-2.3 (1.6)	1.2-1.8 (1.5)	ND	ND	ND-2.2 (1.0)	ND-1.6 (0.9)	ND	ND	ND	ND	
Wild grape wine	5	ND-3.1 (1.6)	ND-2.2 (1.2)	ND	ND	ND	ND-3.2 (1.6)	ND	ND	ND	ND	ND	
Wild strawberry wine	5	1.1-11.1 (4.9)	1.0-7.3 (3.3)	0.3-0.6 (0.5)	ND-0.8 (0.4)	ND	1.5-7.3 (3.6)	ND-7.4 (2.7)	ND-4.0 (1.3)	1.1-1.9 (1.4)	ND	ND	
Sausage	5	2.5-14.1 ^c (6.5)	3.0-6.1 (4.5)	1.2-6.7 (4.0)	1.6-19.2 (12.6)	ND-4.3 (0.9)	ND-1.4 (0.6)	ND-3.9 (1.1)	ND	ND-6.6 (3.6)	ND	ND	
Yokurt	8	0.5-20.2 (7.8)	0.8-16.5 (9.6)	ND-0.6 (0.1)	ND-16.6 (7.3)	ND	ND-1.0 (0.4)	ND-4.2 (1.9)	ND-7.0 (3.1)	ND-3.3 (2.3)	ND	ND-25.3 (11.4)	
Cheese	14	ND-4.9 (0.6)	ND-244.4 (18.3)	ND-16.5 (4.2)	ND-3.3 (0.5)	ND-18.5 (4.6)	ND-41.8 (4.4)	ND-97.5 (10.6)	ND-2.4 (0.4)	ND-10.8 (5.0)	ND	ND-5.9 (0.6)	
Enzyme foods	18	1.5-40.7 (11.7)	0.7-25.1 (4.4)	1.9-81.3 (19.2)	1.3-32.2 (9.5)	ND-82.7 (17.3)	0.3-13.0 (2.9)	0.5-18.8 (3.6)	ND-13.4 (1.6)	ND-13.8 (4.3)	ND-6.5 (0.4)	ND-18.1 (2.7)	
Cabbage-kimchi (Korean)	10	15.1-192.3 (69.7)	3.6-44.9 (15.2)	7.8-16.5 (12.0)	1.2-3.7 (2.4)	2.3-22.6 (12.3)	3.4-142.3 (50.0)	9.7-118.2 (49.4)	ND-6.8 (3.0)	ND-2.9 (1.6)	ND	ND	
Cabbage-kimchi (Chinese)	10	16.0-240.4 (70.6)	3.7-31.0 (12.5)	7.7-15.2 (11.9)	ND-3.7 (2.1)	2.4-20.0 (12.1)	0.6-8.5 (2.7)	10.7-76.0 (35.1)	2.1-6.7 (4.4)	ND-3.6 (2.5)	ND	ND	

¹⁾Number of samples examined.
²⁾PUT (putrescine), CAD (cadaverine), SPD (spermidine), SPM (spermine), TRY (tryptamine), HIS (histamine), TYR (tyramine), PHE (2-phenylethylamine), SER (serotonin), NOR (noradrenaline), DOP (dopamine).
³⁾Minimum-maximum (mean value).
⁴⁾Not detected.

제조공정의 개선으로 BAs 함량을 줄일 수 있을 것으로 생각된다. 청국장에는 TRY, TYR SPD의 함량이 높았으나 HIS의 함량은 그다지 높지 않았다.

간장은 된장과 같이 배주를 이용하는 전통간장과 종국(koji)을 이용하는 양조간장으로 대별되는데 된장의 경우처럼 전통간장의 BAs 함유량이 높을 것으로 예상되었으나 전통간장의 BAs 함유량이 양조간장에 비해 크게 높지 않았으며, TYR은 오히려 양조간장(평균 594.5 mg/kg)이 전통간장(평균 241.6 mg/kg) 보다 높았다. 이것은 양조간장의 식염농도는 약 15%이나 전통간장은 약 25%로 미생물의 생육이 비교적 억제되었거나 한식된장에서 생성된 BAs가 간장으로 많이 용출되지 않았기 때문으로 추측된다. 춘장 및 고추장의 BAs 함량은 높지 않았다.

젓갈류: 젓갈은 어류, 갑각류, 연체동물류 등의 전체 또는 일부분을 주원료로 하여 식염을 가하여 발효 숙성시킨 식품이다. Table 5에서 제시한 바와 같이 육젓의 경우 어체가 비교적 큰 벤딩이젓은 HIS(57.8 mg/kg)를 제외하고는 매우 낮은 BAs 함량을 갖는 것으로 분석되었다. 하지만 멸치액젓의 경우 PUT(86.5 mg/kg), CAD(181.1 mg/kg), TRY(123.3 mg/kg), HIS(624.5 mg/kg), 및 TYR(330.1 mg/kg)의 함량이 높게 나타났으며 특히, HIS는 최고 1,127.6 mg/kg로 매우 높은 함량을 함유하는 것으로 나타났다. 까나리 액젓도 멸치액젓과 매우 유사한 양상을 나타내었다. 멸치액젓 및 까나리 액젓의 BAs 함량은 매우 높은 수준이지만 식품의 부재료로서 소량 첨가되어 섭취되므로 일상적인 식생활에서의 위험성은 그다지 높지 않을 것으로 생각된다. 하지만 멸치 및 까나리 액젓은 BAs 함량을 감소시킬 수 있는 제조방법 개선이 필요할 것으로 생각된다.

과실주 및 맥주: 포도주와 맥주의 발효에 관여하는 효모는 보통 BAs 생성능이 없기 때문에 이들 주류에 BAs의 생성은 주로 세균 오염의 척도로 보고 있다. 포도주의 HIS 권장규격은 독일에서는 2 mg/L, 벨기에에 5~6 mg/L, 스위스와 오스트리아 10 mg/L, 프랑스 8 mg/L, 네덜란드 3 mg/L로 정하고 있는데(18) 이는 위해 관리 측면보다는 세균오염의 척도로 보는 품질관리 측면을 고려한 기준이라 볼 수 있다. 다만 알콜은 장에서 BAs를 분해하는 효소인 Mono-, di-oxidase를 저해하고 많은 양을 섭취하기 때문에 다른 식품보다는 BAs의 함량이 낮아야 할 것으로 생각된다. Table 6에서 나타난 바와 같이 맥주의 HIS 및 TYR의 농도는 평균 각각 0.8 mg/L, 1.8 mg/L 검출되어 유럽 권장규격에 적합하였고, 포도주, 복분자주의 HIS 농도가 최고 각각 8.5 mg/L, 7.3 mg/L로 권장규격을 넘거나 육박하는 수준의 시료가 있었다.

기타: 유럽 등 서구에서 Bas가 과다하게 검출되어 문제가 되

는 식품은 주로 소시지와 치즈이나 섭취량이 적기 때문에 다양한 소시지와 치즈가 유통되지 않았다. 치즈에서의 TYR 검출량은 97.5 mg/kg으로 Gouda 치즈에서 TYR의 농도가 약간 높게 나왔으나 전체적으로 BAs 함량은 낮은 수준이었다. 과거 유럽에서 MAOIs를 복용하는 환자들이 TYR이 과다 함유된 치즈를 먹고 치명적인 고혈압 위기가 유발되었으며 심지어 사망하는 예까지 발생하는 등 사회적으로 큰 문제가 되었다(19). 이 후 유럽에서는 원료 우유의 살균, 숙성시간 및 pH 조절 뿐만 아니라 탈탄산 효소 활성이 적은 starter 개발 등 치즈 중 BAs 저감화를 위해 노력하고 있다. 요구르트 등 제품의 BAs 함량은 매우 낮았다.

건강기능식품으로 분류되어 있는 효소함유제품은 곡류, 배아 또는 과채류를 주원료로 발효시킨 것으로 그 유형에 관계없이 BAs 함유량은 많지 않았다. 우리나라 효소함유제품과 유사한 일본 건강보조식품인 식물발효식품의 HIS 및 TYR의 권장규격은 불검출로 규정하고 있다. 배추김치는 배추에 식염, 고춧가루, 마늘, 젓갈 등 부재료를 넣어 만든 발효식품으로 PUT, HIS 및 TYR의 함량이 대체로 높았다. 그러나 배추김치의 원료가 되는 배추, 고춧가루의 BAs 함량이 높지 않은 것으로 나타나 김치에 많이 사용되는 멸치액젓과 까나리 액젓에서 BAs가 유래되는 것으로 추정되며 국내산 배추김치가 중국산에 비하여 HIS 및 TYR함량이 높게 나타난 것은 국내산 배추김치의 액젓 사용량이 많기 때문인 것으로 사료된다. 국내산 김치의 평균 HIS(50.0 mg/kg) 및 TYR(49.4 mg/kg) 함량은 Kalac 등(20)이 제안한 BAs 함유량인 HIS 10 mg/kg, TYR 20 mg/kg 이하보다 높은 것으로 나타나 액젓의 BAs 함유량을 감소시키는 노력이 필요할 것으로 생각된다.

Biogenic amine의 섭취량

국민건강·영양조사(21-22)에서 제시하는 식품별 일일섭취량을 기초로 하여 BAs 함량이 비교적 많은 된장, 간장, 청국장, 배추김치 및 멸치액젓에서 TYR, HIS 및 PHE의 일일섭취량을 추정하였다(Table 7). 그 결과 이들은 식품의 부재료로서 일일섭취량이 매우 적은 수준이어서 BAs의 섭취량도 대체로 낮은 수준이었으나 TYR의 MAOIs를 복용하는 경우 약 6 mg 이상이 되면 혈관이 수축한다는 보고(23-24)가 있어 TYR 섭취량이 6 mg 이상이 되는 전통된장과 배추김치는 편두통환자나 MAOIs계 약물을 복용하는 사람은 가급적 피하는 것이 좋을 것으로 사료된다.

요 약

국내 유통 발효식품 중 BAs 함량을 분석하고자 HPLC를 이용한 최적 분석방법을 확립하고, 유통 발효식품 중 BAs 함량을 조사하였다. BAs의 분석에는 0.1 N 염산으로 추출한 후 dansyl 유도체를 사용하는 방법이 최적 분석방법으로 선택이 되었고, 검출

Table 7. Estimation of histamine, tyramine and 2-phenylethylamine intake based on dietary intake about fermented foods

Samples	Daily intake (g/day)	Intake (mg/day)		
		Histamine	Tyramine	2-Phenylethylamine
Doenjang (traditional type)	9.3	2.4-8.9	0.6-13.3	0.2-4.9
Doenjang (modern type)	9.3	0-2.0	0-2.7	0-0.1
Soy sauce (traditional type)	1.5	0-0.6	0-0.7	0
Soy sauce (modern type)	4.6	0.1-1.1	0.4-3.7	0-0.6
Chungkukjang	1.0	0-0.1	0-0.5	0
Cabbage-kimchi	91.9	0.3-13.1	0.9-10.9	0.2-0.6
Anchovy jeotkal (liquid)	0.1	0-0.1	0-0.1	0

한계가 0.10 µg/mL 이하로 나타났다. 식품별 BAs의 함유량은 장류의 경우 한식된장에서 HIS 및 TYR의 함량이 높게 나타났고, 청국장도 유사하였다. 특히 전통적으로 생산한 된장과 청국장에서 BAs함량이 높게 나타나 종국 및 제조공정의 개선이 필요한 것으로 사료되었다. 간장의 경우 양조간장과 전통간장의 차이가 크지 않았으나, 젓갈류 중에서는 멸치액젓과 까나리 액젓에서 PUT, CAD, TRY, HIS, 및 TYR의 함량이 높게 나타났다. 과실주와 맥주에서는 보통 발효에 관여하는 효모가 BAs 생성능이 없기 때문에 낮은 HIS 수치를 보여주었고, 치즈에서는 TYR의 농도가 약간 높게 나왔을 뿐 전체적인 BAs의 함량은 낮은 수준이었다. 배추김치의 경우 PUT, HIS 및 TYR의 함량이 높게 나타났으나, 김치 제조에 부재료로 들어가는 멸치액젓과 까나리 액젓이 BAs의 함량을 높이는 것으로 추정되었다. 각 식품의 BAs의 함량 결과를 국민건강·영양조사의 일일섭취량에 대입하여 일일섭취량을 조사한 결과 매우 적은 수준으로 나타났으나 TYR의 MAOIs를 복용하는 환자의 경우 BAs가 많이 함유한 식품의 섭취는 가급적 피하는 것이 좋을 것으로 사료된다.

문 헌

1. Ten Brink B, Damink C, Joosten HM, Huis in't Veld JH. Occurrence and formation of biologically active amines in foods. *Int. J. Food Microbiol.* 11: 73-84 (1990)
2. Kalac P, Krausova P. A review of dietary polyamines: Formation, implications for growth and health and occurrence in foods. *Food Chem.* 90: 219-230 (2005)
3. Huis in't Veld JH, Hose H, Schaafsma GJ, Silla H, Smith JE. Health aspects of food biotechnology. pp. 273-297. In: *Processing and Quality of Foods Vol. 2. Food Biotechnology: Avenues to Health and Nutritious Products.* Zeuthen P, Cheftel JC, Ericksson C, Gormley TR, Link P, Paulus K(eds). Elsevier Applied Science, London and New York (1990)
4. Fritz SB, Baldwin JL. Pharmacologic food reactions. pp. 395-407. In: *Food allergy: Adverse Reactions to Foods and Food Additives.* 3rd ed. Metcalfe DD, Sampson HA, Simon RA(eds). Blackwell Publishing, Malden Massachusetts, USA (2003)
5. Tylor SL. Histamine food poisoning: toxicology and clinical aspects. *Crit. Rev. Toxicol.* 17: 91-128 (1986)
6. Chu CH, Bjeldanes LF. Effects of diamines polyamines and tuna fish extracts on the binding of histamine to mucin in vitro. *J. Food Sci.* 47: 7980-7988 (1981)
7. Bjeldanes LF, Schutz DE, Morris MM. On the aetiology of scombroid poisoning: cadaverine potentiation histamine toxicity in guinea pig. *Food Cosmet. Toxicol.* 16: 157-159 (1978)
8. Blackwell B. Hypertensive crises due to monoamine-oxidase inhibitors. *Lancet* 38: 849-850 (1963)

9. Joostern HMLG. The biogenic amine contents of dutch cheese and their toxicological significance. *Neth. Milk Dairy J.* 42: 25-42 (1988)
10. Vidal-Carou MC, Ambattle-Espunyes A, Ulla-Ulla MC, Marine-Font A. Histamine and tyramine in Spanish wines: their formation during the winemaking process. *Am. J. Enol. Vitic.* 41: 160-167 (1990)
11. Suzzi G, Gardini F. Biogenic amines in dry fermented sausages: a review. *Int. J. Food Microbiol.* 88: 41-54 (2003)
12. Komprada T, Smelá D, Pechová P, Kalhotka L, Stenel J, Klejdus B. Effect of starter culture, spice mix and storage time and temperature on biogenic amine content of dry fermented sausages. *Meat Sci.* 67: 607-616 (2004)
13. Bover-Cid S, Izquierdo-Pulido M, Vidal-Carou MC. Effect of proteolytic starter cultures of *Staphylococcus* sp. on biogenic amine formation during the ripening of dry fermented sausages. *Int. J. Food Microbiol.* 46: 95-104 (1999)
14. Novella-Rodríguez S, Veciana-Nogués MT, Roig-Sagués AX, Trujillo-Mesa AJ, Vidal-Carou MC. Influence of starter and non-starter on the formation of biogenic amine in goat cheese during ripening. *J. Dairy Sci.* 85: 2471-2478 (2002)
15. Joostern HMLJ, Nuñez M. Prevention of histamine formation in cheese by bacteriocin-producing lactic acid bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 62: 1178-1181 (1996)
16. The Pharmaceutical Society of Japan. *Methods of Analysis in Health Science.* Kanehara & Co., Ltd., Tokyo, Japan. pp. 180-182 (2005)
17. Moret S, Conte LS. High-performance liquid chromatographic evaluation of biogenic amines in foods: an analysis of different methods of sample preparation in relation to food characteristics. *J. Chromatogra. A.* 729: 363-369 (1996)
18. Busto O, Guasch J, Borrull F. Biogenic amines in wine: a review of analytical methods. *J. Int. Sci. Vigne. Vin.* 30: 85-101 (1996)
19. Stratton JE, Hutkins RW, Taylor SL. Biogenic amines in cheese and other fermented foods: a review. *J. Food Prot.* 54: 460-470 (1991)
20. Kalac P, Spicka J, Krizek M, Steidlova S, Pelikanova T. Concentrations of seven biogenic amines in sauerkraut. *Food Chem.* 67: 275-280 (1999)
21. Korean Health Industry Development Institute. Report on 1998 national health and nutrition survey (dietary intake survey). Korean Ministry of Health & Welfare, Seoul, Korea, pp. 57-68 (1999)
22. Korean Health Industry Development Institute. Report on 2001 national health and nutrition survey nutrition survey (I). Korean Ministry of Health & Welfare, Seoul, Korea, pp. 99-112 (2002)
23. Horowitz D, Lovenberg W, Engelmann K. Monoamine oxidase inhibitors, tyramine, and cheese. *JAMA,* 188: 1108 (1964)
24. Bieck PR, Antonin KH. Oral tyramine pressor test and the safety of monoamine oxidase inhibitor drugs: comparison of brofaromine and tranylepromine in healthy subjects. *J. Clin. Psychopharmacol.* 8: 237-245 (1988)