

## 시판 맥주 중의 biogenic amines 함량 조사

김재현 · 안현주 · 홍진환<sup>1</sup> · 한상배<sup>1</sup> · 변명우\*

한국원자력연구소 방사선 식품 · 생명공학기술개발팀, '식품의약품안전청 식품규격과

## Survey of Biogenic Amines Contents in Commercial Beers

Jae-Hyun Kim, Hyun-Joo Ahn, <sup>1</sup>Jin-Hwan Hong, <sup>1</sup>Sang-Bae Han and Myung-Woo Byun\*

Team for Radiation Food Science & Biotechnology, Korea Atomic Energy Research Institute

<sup>1</sup>Department of Food Evaluation, Korea Food and Drug Administration

Fourteen commercial beers (eight domestic and six imported) were investigated for their biogenic amine contents. In all products, six biogenic amines, putrescine, cadaverine, tryptamine,  $\beta$ -phenylethylamine, spermine, and tyramine, were detected at different contents among the products, with the spermine content being the highest. Contents of cadaverine and  $\beta$ -phenylethylamine in domestic beers, and  $\beta$ -phenylethylamine and tyramine in imported ones were not significantly different. Results indicate that continuous monitoring of biogenic amine levels in commercial beers is needed to maintain chemical safety and qualities.

**Key words:** beer, biogenic amines

### 서 론

농·수·축산식품을 포함한 다양한 종류의 식품 및 발효 식품에서 저장, 숙성 또는 발효과정 중에 생성되는 biogenic amine은 신경계 및 혈관계를 자극하여 식중독 증상을 유발시키거나, 혹은 휘발성 N-nitrosamine과 같은 강력한 발암물질로 전환될 수 있는 가능성을 가지고 있다<sup>(1)</sup>. 식품에서 주로 발견되는 biogenic amine으로는 histamine, putrescine, cadaverine, tyramine, tryptamine,  $\beta$ -phenylethylamine, spermine 및 spermidine 등이 있으며, 미생물에 의한 유리아미노산의 탈탄산 반응으로 형성된다<sup>(1)</sup>. Biogenic amine은 그 종류 및 섭취량에 따라 다양한 임상병리학적 증세 및 식중독을 일으킬 수 있으며, 또한 아질산염 및 biogenic amine을 포함한 아민류가 함유된 식품을 섭취하였을 때 urinary nitrosamine이 증가하는 것으로 나타나, 식품의 안전성 측면에서 중요한 문제로 대두되고 있다<sup>(2)</sup>.

최근 국외의 연구결과들을 살펴보면, 발효식품들에 대한 biogenic amine의 함량, 관여 미생물 탐색 및 분석방법 최적화에 대한 연구 등이 활발히 진행되고 있으며, sauerkraut, 발효치즈 및 발효소시지 등을 포함한 발효식품 중에 상당한 양

의 biogenic amine이 함유된 것으로 보고되고 있다<sup>(3-7)</sup>. 그러나 biogenic amine에 대한 국내 연구는 매우 미흡한 상태이며, 일부 식품군 중의 함량조사 등의 몇몇 연구만이 이루어져 있으며, 각종 시판 식품에 존재하는 biogenic amine의 종류 및 함량 등이 아직 구체적으로 제시되지 못하고 있는 실정이다. 국내 시판 맥주 중의 biogenic amine 종류 및 함량 등의 연구 또한 미비한 실정으로 국외의 일부 연구결과만이 보고되고 있다<sup>(8-11)</sup>. 맥주의 biogenic amine 생성요인은 원료 혹은 가공기술에 영향을 받는 것으로 알려져 있지만, 아직까지 정확한 기작이 밝혀져 있지 않다<sup>(9)</sup>. 맥주의 높은 소비량과 국내 양조산업의 발전과 안전성 확보를 위해 식품 위해 요소에 대한 지속적인 모니터링은 식품위생적 측면에서 중요한 문제라 할 수 있다.

따라서 본 연구는 국내·외에서 상업적으로 제조, 수입되어 현재 시중에 유통되고 있는 맥주 중의 biogenic amine을 검출하여 그 종류와 함량을 조사하였다.

### 재료 및 방법

#### 실험재료

맥주는 대형 소매점에서 유통되고 있는 14개사 제품을 3개의 매장에서 각각 구입하여 유리병에 혼합한 후 실험에 사용하였다. 시판 맥주의 포장 용기에 표시된 제조형태 및 알콜 함량은 Table 1과 같으며, 각 14개사 제품은 국내산 및 수입산에 따라 분류하였으며, 회사명과 관계없이 A~N의 순으로 나열하였다. 각 시료는 filtration apparatus 및 membrane

\*Corresponding author: Myung-Woo Byun, Team for Radiation Food Science and Biotechnology, Korea Atomic Energy Research Institute, Yusung, P.O. Box 105, Daejeon 305-600, Korea  
Tel: 82-42-868-8060  
Fax: 82-42-868-8043  
E-mail: mwbyun@kaeri.rc.kr

**Table 1. Domestic and imported beers used in this study**

Sample	Type of beer	Alcohol content (%) <sup>2)</sup>	
Domestic beer	A <sup>1)</sup>	Lager	4.5
	B	Lager	4.5
	C	Lager	4.2
	D	Lager	4.2
	E	Lager	4.5
	F	Lager	4.1
	G	Lager	5.0
	H	Dark	5.0
Imported beer	I	Lager	4.6
	J	Lager	5.0
	K	Lager	5.0
	L	Lager	5.0
	M	Lager	5.0
	N	Dark	5.0

<sup>1)</sup>Sample: A-N, the beers were remarked irrespective of their own brand.

<sup>2)</sup>Alcohol content labelled in beers.

filter(0.45 µm pore size)를 이용하여 진공하에서 여과 및 탈기(degassing)를 하였으며, 다시 초음파 세척기(8210R-DTH, ultrasonic cleaner, Branson ultrasonics Co., Danbury, CT, USA)에서 1시간동안 탈기하여 완전히 가스를 제거한 후 실험에 사용하였다.

### Biogenic amines

시판 맥주의 biogenic amines(BAs)의 함량은 García-García 등<sup>(12)</sup> 및 Hwang 등<sup>(13)</sup>의 방법을 약간 변형하여 측정하였다. BAs의 표준시약으로 putrescine, cadaverine, β-phenylethylamine, spermidine, spermine, tryptamine, histamine, tyramine 및 agmatine(Sigma Chemical Co., St. Louis, MO, USA)을 각각 1000 mg%의 농도로 조제하여 실험에 사용하였다. 표준시약 및 시료 2 mL에 2 M NaOH 1 mL와 benzoyl chloride 10 µL를 가하여 30°C에서 40분간 반응을 시킨 후(benzoylation), 포화 NaCl 2 mL로 반응을 정지시키고, diethyl ether 3 mL를 가하여 vortex mixer(G-560, Scientific Industries Inc., Bohemia, NY, USA)를 이용, 3분간 추출한 후 2500 rpm에서 20분간 원심분리를 실시하였다. 상등액 1.5 mL를 분취한 후 질소 가스를 사용하여 diethyl ether를 모두 건조시키고, methyl alcohol(HPLC grade) 1 mL에 용해하여 HPLC system으로 분석하였다.

BAs 함량측정에 사용한 HPLC system은 Separations module(2690, Waters Co., Milford, MA, USA), Photodiode array detector(996, Waters), Millennium 32 chromatography manager(System Software, Workstation version 3.01, Waters), Symmetry® C18, 3.9×150 mm, particle size; 5 µm column(Waters)을 사용하였으며, 이때 HPLC의 분석조건은 이동상으로서 methyl alcohol: water(gradient composition; 50, 70, 85, 100%)를 0.9 mL/min의 유속으로 사용하였으며, injection volume은 20 µL, column 온도는 25°C로 고정하여 225 nm에서 분석하였다. 모든 측정은 전과정을 3회 반복하여 시행하였다.

**Table 2. Biogenic amines in domestic beers selling in Korea (unit: mg%)**

Sample <sup>1)</sup>	Biogenic amines					
	PUT <sup>2)</sup>	CAD	TRP	PHE	SPM	TYR
A	8.3 <sup>b3)</sup>	0.7	1.9 <sup>b</sup>	3.8	168.0 <sup>a</sup>	0.3 <sup>bc</sup>
B	12.1 <sup>b</sup>	1.3	3.9 <sup>ab</sup>	4.2	65.7 <sup>d</sup>	0.3 <sup>bc</sup>
C	8.8 <sup>b</sup>	0.7	2.1 <sup>b</sup>	3.9	137.4 <sup>b</sup>	0.4 <sup>bc</sup>
D	7.3 <sup>b</sup>	1.0	3.0 <sup>ab</sup>	4.0	148.2 <sup>b</sup>	0.5 <sup>ab</sup>
E	12.5 <sup>b</sup>	0.8	3.1 <sup>ab</sup>	4.1	169.7 <sup>a</sup>	0.3 <sup>bc</sup>
F	7.7 <sup>b</sup>	1.1	3.9 <sup>ab</sup>	4.4	79.3 <sup>c</sup>	0.6 <sup>a</sup>
G	24.8 <sup>a</sup>	1.7	5.4 <sup>a</sup>	3.5	33.4 <sup>c</sup>	ND <sup>4)</sup>
H	9.4 <sup>b</sup>	0.7	5.2 <sup>a</sup>	4.1	84.4 <sup>c</sup>	0.2 <sup>c</sup>
SEM <sup>5)</sup>	2.01	0.38	0.85	0.61	5.78	0.06

<sup>1)</sup>The beers were remarked irrespective of their own brand.

<sup>2)</sup>Abbreviations: PUT; putrescine, CAD; cadaverine, TRP; tryptamine, PHE; β-phenylethylamine, SPM; spermine, TYR; tyramine.

<sup>3)</sup>Values with different letters within a column with the same biogenic amine differ significantly (P<0.05).

<sup>4)</sup>ND: not detected.

<sup>5)</sup>SEM: standard errors of mean (n=24).

### 통계분석

BAs 함량 측정 결과는 Statistical analysis system(Version 5 edition)<sup>(14)</sup>을 이용하여 ANOVA 분석 후 Student-Newman-Keuls test로 p<0.05 수준에서의 유의차 검정을 하였다.

## 결과 및 고찰

### Biogenic amines 함량

국내산 맥주 중의 biogenic amines(BAs) 함량은 Table 2와 같다. 검출된 BAs는 총 6종류로서 putrescine(PUT), cadaverine(CAD), tryptamine(TRP), β-phenylethylamine(PHE), spermine(SPM) 및 tyramine(TYR) 등으로 각 제조사에 따른 함량 차이를 보였다. 국내산 맥주의 BAs 중 SPM의 함량이 가장 높은 것으로 나타났다. 각 제품간의 유의적인 함량 차이를 보인 것은 PUT, TRP, SPM 및 TYR이었으며(p<0.05), 이 중 다른 독성 아민류로의 변환 잠재성 및 혈압상승 등을 유발하는 것으로 알려진 PUT, CAD 및 TRP 중 G사의 제품에서 PUT의 함량이 타제품에 비해 약 2-3배 유의적으로 높은 함량을 나타내었고, 그이외의 제품간에는 각 제조사간의 유의적인 함량 차이를 보이지 않았다. CAD은 각 제조사 별로 함량 차이를 보이지 않았으며, 약 0.7~1.7 mg% 수준으로 나타났다. TRP의 경우 G 및 H사 제품이 유의적으로 가장 높게 나타났으며, A 및 C사의 제품이 유의적으로 낮은 함량을 나타내었다. 교감신경자극, 혈압상승 및 편두통 등의 증세를 유발할 수 있는 PHE의 경우 제조사 별로 약 3.5~4.4 mg% 수준을 나타내었으나, 유의적인 함량 차이는 없었다. 강력한 발암물질인 N-nitrosamine으로의 전환 가능성이 큰 SPM의 경우 A 및 E사 제품에서 유의적으로 가장 높은 함량을 보였으며, E사 제품이 타사 제품의 20~60% 수준으로 검출되어 가장 낮은 함량을 나타내었다. 말초혈관 자극에 의한 혈압상승 및 박동증가, 신경계질환, 동공확대, 호흡 및 혈당 증가 등과 같은 여러 임상병리학적 증세를 동반할 수 있는 TYR

**Table 3. Biogenic amines in imported beers selling in Korea**  
(unit: mg%)

Sample <sup>1)</sup>	Biogenic amines					
	PUT <sup>2)</sup>	CAD	TRP	PHE	SPM	TYR
I	11.1 <sup>ab3)</sup>	0.6 <sup>bc</sup>	3.4 <sup>a</sup>	4.5	166.2 <sup>a</sup>	0.3
J	7.7 <sup>b</sup>	0.3 <sup>cd</sup>	3.6 <sup>a</sup>	3.3	179.5 <sup>a</sup>	0.2
K	11.7 <sup>a</sup>	1.7 <sup>a</sup>	2.4 <sup>ab</sup>	3.8	159.4 <sup>a</sup>	0.2
L	11.5 <sup>a</sup>	1.0 <sup>b</sup>	4.1 <sup>a</sup>	4.3	98.8 <sup>b</sup>	0.3
M	5.8 <sup>b</sup>	0.1 <sup>d</sup>	1.6 <sup>b</sup>	3.0	158.2 <sup>a</sup>	0.2
N	7.2 <sup>b</sup>	0.3 <sup>cd</sup>	3.1 <sup>ab</sup>	3.4	172.3 <sup>a</sup>	0.3
SEM <sup>4)</sup>	0.80	0.12	0.47	0.54	8.46	0.06

<sup>1)</sup>The beers were remarked irrespective of their own brand.

<sup>2)</sup>Abbreviations: PUT; putrescine, CAD; cadaverine, TRP; tryptamine, PHE; β-phenylethylamine, SPM; spermine, TYR; tyramine.

<sup>3)</sup>Values with different letters within a column with the same biogenic amine differ significantly (P<0.05).

<sup>4)</sup>SEM: standard errors of mean (n=18).

의 경우는 F사 제품에서 유의적으로 가장 높은 함량을 나타내었으나, F사 제품을 포함한 모든 제품의 함량이 Nout<sup>(15)</sup>가 제시한 제한 수준인 10~80 mg%에 미치지 못하는 적은 양으로 나타나 과량을 섭취하지 않는다면 국내산 맥주 중의 TYR에 의한 독성발현 가능성은 희박할 것으로 사료되었다. 반면 G사 제품의 경우는 TYR이 전혀 검출되지 않았다.

수입산 맥주의 경우도 국내산과 비슷한 수준의 BAs 종류 및 함량을 나타내었다(Table 3). PUT, CAD 및 TRP의 경우 제조사별로 유의적인 차이를 나타내었으며, PHE 역시 국내산과 비슷한 수준으로 각 제품간의 유의적인 차이가 없었다. SPM 또한 검출된 BAs 가운데 가장 높은 함량을 보였으나, 55~62% 낮은 L사 제품을 제외한 타제품들은 비교적 높은 수준으로 나타났다. 반면 TYR은 국내산과 마찬가지로 낮은 함량을 보였으며, 제품들 간에 유의적인 차이를 나타내지 않았다. Buiatti 등<sup>(8)</sup> 및 Kala 등<sup>(10)</sup>의 보고에서도 본 연구와 같은 BAs분포와 함량수준을 보고하였는데, SPM의 경우 본 연구에서의 함량이 다소 높게 나타나 차이를 보이는 것으로 나타났다.

따라서 현재 시판 중인 맥주 중의 BAs의 섭취로 인해 발생할 수도 있는 다양한 임상병리학적 증세 및 질병 유발 가능성 배제를 위한 BAs의 생성억제, 제거 및 허용함량의 기준규격 설정 등과 관련해 국내 시판 맥주의 화학적 안전성 확보를 위한 지속적인 함량조사 및 연구가 수행되어야 할 것이다.

## 요 약

국내에 유통되고 있는 시판 14개사 맥주 중의 biogenic amines의 함량을 조사하였다. 시판 국내·외산 맥주에서 검출된 biogenic amine은 putrescine, cadaverine, tryptamine, β-phenylethylamine, spermine 및 tyramine 등으로 총 6가지 종류가 검출되었으며, 각 제조회사에 따른 함량 차이를 보였다.

검출된 biogenic amines 중 모든 제품에서 SPM이 가장 높은 함량을 보였다. 국내산 맥주 중에는 CAD 및 PHE, 수입산 제품의 경우는 PHE 및 TYR의 함량이 제조사별 유의적 차이를 나타내지 않았다. 따라서 맥주의 화학적 안전성 확보를 위해 지속적인 함량조사가 필요하다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 그 지원에 감사드립니다.

## 문 헌

- Shalaby, A.R. Significance of biogenic amines to food safety and human health. *Food Research Int.* 29: 675-690 (1996)
- Doyle, M.E., Steinhart, C.E. and Cochran, B.A. *Food Safety*, pp. 254-259. Marcel Dekker, New York, USA (1993)
- Kalac, P., Spicka, J., Krizek, M. and Pelikanova, T. Changes in biogenic amine concentrations during sauerkraut storage. *Food Chem.* 69: 309-314 (2000)
- Valsamaki, K., Michaelidou, A. and Polychroniadou, A. Biogenic amine production in Feta cheese. *Food Chem.* 71: 259-266 (2000)
- Fernandez-Garcia, E., Tomillo, J. and Nunez, M. Effect of added proteinases and level of starter culture on the formation of biogenic amines in raw milk Manchego cheese. *Int. J. Food Microbiol.* 52: 189-196 (1999)
- Bover-Cid, S., Izquierdo-Pulido, M. and Vidal-Carou, M.C. Influence of hygienic quality of raw materials on biogenic amine production during ripening and storage of dry fermented sausages. *J. Food Prot.* 63: 1544-1550 (2000)
- Bover-Cid, S., Schoppen, S., Izquierdo-Pulido, M. and Vidal-Carou, M.C. Relationship between biogenic amine contents and the size of dry fermented sausages. *Meat Sci.* 51: 305-311 (1999)
- Buiatti, S., Boschelle, O., Mozzon, M., Battistutta, F. Determination of biogenic amines in alcoholic and non-alcoholic beers by HPLC. *Food Chem.* 52:199-202 (1995)
- Izquierdo-Pulido, M., Font-Fabregas, J. and Vidal-Carou, C. Influence of *Saccharomyces cerevisiae* var. *uvarum* on histamine and tyramine formation during beer fermentation. *Food Chem.* 54: 51-54 (1995)
- Kalac, P., Hlavata, V. and Krizek, M. Concentrations of five biogenic amines in Czech beers and factors affecting their formation. *Food Chem.* 58: 209-214 (1997)
- Lasekan, O.O., Lasekan, W.O. Biogenic amines in traditional alcoholic beverages produced in Nigeria. *Food Chem.* 69: 267-271 (2000)
- Garcia-Garcia, P., Brenes-Balbuena, M., Hornero-Mendez, D., Garcia-Borrego, A. and Garrido-Fernandez, A. Content of biogenic amines in table olives. *J. Food Prot.* 63: 111-116 (2000)
- Hwang, D.F., Chang, S.H., Shiu, C.Y. and Chai, T.J. High-performance liquid chromatographic determination of biogenic amines in fish implicated in food poisoning. *J. Chromatogr. B.* 693: 23-30 (1997)
- SAS Institute, Inc. *Statistical Analysis System User's Guide*. Statistics Version 5th ed. SAS Institute Inc., Cary, NC, USA (1985)
- Nout, M.J.R. Fermented foods and food safety. *Food Res. Int.* 27: 291 (1994)

(2002년 7월 12일 접수, 2002년 10월 8일 채택)