

Výskyt a vznik biogénnych amínov v potravinách

EVA KOLESÁROVÁ

SÚHRN. Výskyt biogénnych amínov (BA) v potravinách je podmienený endogénnymi a exogénnymi faktormi. Endogénne faktory súvisia s typom suroviny rastlinného pôvodu a v technologickom procese výroby potravín sa nedajú ovplyvňovať. Exogénne faktory súvisia s metabolickým pôsobením prirodzenej alebo kontaminujúcej dekarboxyláza pozitívnej mikroflóry a riziko, súvisiace s ich pôsobením možno redukovať. Práca rozoberá vznik a výskyt jednotlivých BA v potravinách a zároveň uvádza možnosti zníženia rizika ich výskytu.

Biogénne amíny (BA) predstavujú skupinu zlúčenín, ktorých prítomnosť v potravinách predstavuje toxikologické riziko. Ich najvýznamnejšie fyziologické účinky sa prejavujú vo vplyve na vaskulárnu kontraktáciu a dilatáciu, čím je ovplyvňovaný tlak krvi. U senzitívnych jedincov sa pri ich výskyte v prijatej potrave môžu prejavovať rovnaké klinické príznaky, ako u imunologických reakcií alergického pôvodu, nakoľko pôsobky týchto reakcií sú práve niektoré BA. Extrémne prípady intoxikácie boli pozorované pri konzumácii väčšieho množstva syra. V dôsledku výskytu tyramínu v ňom boli zaznamenané dokonca prípady úmrtí [1, 2, 3].

V súčasnosti platná legislatíva SR zaraďuje tieto látky do skupiny endogénnych cudzorodých látok. Vo Vyhláške MZ SR z r.1993 sú stanovené maximálne prípustné limity pre dva biogénne amíny. Jedná sa o histamín (20 mg.kg^{-1} v pive a 200 mg.kg^{-1} v rybách a rybích výrobkoch) a tyramín (200 mg.kg^{-1} v tvrdých syroch). Na základe epidemiologických nálezov v poslednom období možno konštatovať, že monitoring a kontrola BA v potravinách je v súčasnosti aktuálnym problémom.

BA vznikajú z aminokyselín činnosťou dekarboxyláz, ktoré môžu byť lokalizované na bunkových štruktúrach rastlín, alebo v bunkách mikroorganizmov. V súvislosti s tým výskyt BA v potravinách je podmienený:

1. endogénnymi faktormi - v závislosti od typu suroviny rastlinného pôvodu,
2. exogénnymi faktormi - ako výsledok metabolického pôsobenia mikroorganizmov [4]. BA sa v tomto prípade stávajú indikátorom mikrobiálnej kontaminácie a ich výskyt môže byť ukazovateľom kvality výrobku [5]. Príklady lokalizácie dekarboxyláz v bunkách niektorých mikroorganizmov sú uvedené v tab.1.

Tabuľka 1. Možnosti vzniku niektorých biogénnych amínov z príslušných prekursorov prostredníctvom mikrobiálnej dekarboxylázy.

Table 1. Possibilities of origin of some biogeneous amines from relevant precursors by the means of microbial decarboxylase.

AMINOKYSELINA ¹	AMÍN ²	VÝSKYT ENZÝMU ³
lyzín	kadaverín	<i>Clos. cadaveris</i> <i>Enterobacter aerogenes</i>
arginín	putrescín agmatín	<i>Clostridium septicum</i> <i>Enterobacteriaceae</i>
metionín	spermín	vírusy
serín	etanolamín	rôzne mikroorganizmy
treonín	propanolamín	<i>Streptococ. griseus</i>
cysteín	cystamín	rôzne mikroorganizmy
kys. asparágová	β -alanín	rôzne mikroorganizmy
histidín	histamín	<i>Lactobacillus</i> spp. <i>Hafnia alvei</i> <i>Lactobacillus buchneri</i> <i>Pediococcus cerevisiae</i> <i>Enterobacter aerogenes</i>
tyrozín	tyramín	<i>Streptococcus faecalis</i> <i>Enterococcus faecium</i> <i>Enterococcus faecalis</i> <i>Carnobacterium</i> spp. <i>Leuconostoc oenos</i>

1 - amino acid, 2 - amine, 3 - enzyme occurrence.

1. Endogénne BA

Problemátike endogénnych BA sa venuje pomerne málo pozornosti, nakoľko ich prirodzený výskyt v rastlinných surovinách nepredstavuje veľké toxikologické nebezpečenstvo [1]. Najčastejšie sa vyskytujú v ovocí a zelenine. Kvantitatívny obsah niektorých BA v týchto surovinách je uvedený v tab.2.

Tabuľka 2. Výskyt biogénnych amínov v niektorých druhoch ovocia a zeleniny [$\mu\text{g.g}^{-1}$ čerstvej hmotnosti].

Table 2. Occurrence of biogenic amines in some types of fruits and vegetables [$\mu\text{g.g}^{-1}$ of fresh weight].

AMÍN	dopamín	epinefrín	norepinefrín	serotonín	tryptamín	tyramín
avokádo ¹	45	-	-	10	-	23
banán ²	68	< 2,5	108	50	1,2	79
baklažán ³	-	-	-	2	-	3
pomaranč ⁴	1	-	-	-	-	10
č. slivka ⁵	-	-	-	10	2	6
rajčina ⁶	-	-	-	12	4	4
ďatle ⁷	< 0,8	< 0,8	< 0,8	9	-	-
figy ⁸	< 0,2	< 0,2	< 0,2	13	-	-
broskyňa ⁹	50	-	-	50	-	-
b. slivka ¹⁰	-	-	-	-	5	-
zemiak ¹¹	0,1	-	0,1	-	-	1

1 - avocado, 2 - banana, 3 - aubergine, 4 - orange, 5 - red plum, 6 - tomato, 7 - date, 8 - fig, 9 - peach, 10 - white plum, 11 - potato.

Okrem uvedených BA bol zaznamenaný výskyt histamínu v zreľých rajčinách ($11,1 \mu\text{g.g}^{-1}$), tyramínu v jablkách ($3,6 \mu\text{g.g}^{-1}$), spermidínu v listovej zelenine ($11 \mu\text{g.g}^{-1}$) [6, 7, 8]. Citrusové ovocie obsahuje deriváty metylovaného tyramínu: oktopamín, synefrín, feruloylputrescín a hordeín. Oktopamín je tiež prítomný v banánoch a hordeín v jačmeni, kde sa jeho výskyt zvyšuje najmä počas klíčenia. V strukoch a semenách strukovín sa nachádza dihydrofeny-lalanín (DOPA), ktorý môže byť dekarboxylovaný na dopamín [1]. Tiež ostatné druhy rastlinných potravín môžu obsahovať BA. Táto problematika si vyžaduje ďalšie systematické štúdium, predovšetkým s ohľadom na tie technologické spôsoby spracovávanía rastlinných surovín, kde dochádza k ich zakonzentrovávaniu.

2. Skladované a spracované ovocie a zelenina

Pri skladovaní čerstvej zeleniny a čerstvých šalátov z listovej zeleniny bol zistený zvýšený obsah putrescínu na 3 až 8 násobok pôvodnej hodnoty v závislosti od druhu zeleniny [6]. Najväčší výskyt bol zistený u čínskej kapusty, pričom sa predpokladá súvislosť medzi prítomnosťou populácie *Enterobacteriaceae*, ktorá tvorí až 90 % prítomnej mikroflóry a produkciou putrescínu.

Priaznivejšia situácia je u nakladanej zeleniny, kde sú BA prítomné v množstvách, ktoré nepredstavujú zdravotné riziko. Yen [9] sledoval obsah BA v nakladaných uhorkách, redkovke, bambusových výhonkoch, horčici a hlávkovom šaláte. Namerané hodnoty tyramínu, tryptamínu, β -fenyletylalanínu, putrescínu, kadaverínu a histamínu boli 58,7; 28,5; 25,7; 26,9; 31,0 a $8,3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Vyšší výskyt BA bol zaznamenaný v konzervovanom ovocí a ovocných šťavách [10, 11]. Je pravdepodobné, že tieto pochádzajú zväčša z mikrobiálnej kontaminácie.

Maximálne namerané hodnoty majoritných BA:

putrescín	$95,95 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ pomarančovej šťavy
histamín	nad $1,5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ v džúsoch a nektároch s obsahom citrónovej šťavy
putrescín	$138,88 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ pomarančovej šťavy (čerstvo lisovanej)
tyramín	$66,66 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ malinovej šťavy (čerstvo lisované)
serotonín	$64,6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ konzervovaného ananásu
serotonín	$15,6 - 21,2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ananásovej šťavy

3. Fermentované rastlinné produkty

Všeobecne platí, že riadenou fermentáciou a dodržiavaním technologických podmienok je výskyt BA v týchto výrobkoch pod hranicou zdravotného rizika. Treba mať na zreteli predovšetkým vhodný výber produkčného kmeňa a zamedzenie kontaminácie príslušnou sanitáciou.

Sója a sójové výrobky

Obsah BA pri namáčaní sóje je nízky a nezvyšuje sa ani pri skladovaní a operáciách kulinárnej úpravy (varenie, smaženie, dusenie). Mierne zvýšenie obsahu biogénnych amínov bolo pozorované pri dusení, zatiaľ čo smažením na oleji sa znížil obsah putrescínu a tyramínu [12].

Produkcia BA u fermentovaných sójových výrobkov je vyššia. Závisí od použitého kmeňa mikroorganizmu, fermentačných podmienok a prítomnosti prekursorov. *Rhizopus oligosporus* produkuje hlavne tyramín a putrescín, *Klebsiella pneumoniae* a *Trichosporon beigeli* kadaverín. Najlepšie výsledky sa dosiahli pri použití kmeňa *Lactobacillus plantarum*, kde bola zaznamenaná redukcia kadaverínu a zníženie celkového obsahu BA [12].

Pri výrobe sójovej pasty (miso) vzniká tyramín (producent *Enterococcus faecium*) a histamín (*Lactobacillus sp.*) [12]. Všeobecne pri týchto typoch fermentovaných sójových výrobkov vzniká menšie množstvo biogénnych amínov ako pri výrobe inyu (z čiernej sóje), kde sa ich obsah zvyšuje na 1,8 až 2,4 násobok pôvodnej hodnoty v sójovej šťave [14, 15].

V číselnom vyjadrení sú to tieto hodnoty pre jednotlivé BA:

tyramín	1,10 g.dm ⁻³
putrescín	0,48 g.dm ⁻³
fenyletylamín	0,33 g.dm ⁻³
kadaverín	0,20 g.dm ⁻³
tryptamín	0,19 g.dm ⁻³
histamín	0,16 g.dm ⁻³

Kvasená zelenina

Obsah BA je jedným z kvalitatívnych ukazovateľov v technológii výroby kvasenej kapusty. Množstvo BA v produkte veľmi kolíše v závislosti od technologických podmienok a prítomnej mikroflóry.

Spontánne kvasenie kyslej kapusty prebieha v troch stupňoch, charakteristických aktívnou mikroflórou, produkujúcou príslušné BA:

1. *Leuconostoc mesenteroides* - putrescín
2. *Lactobacillus sp.* - putrescín, tyramín
3. *Pediococcus sp.* - histamín

Najvýraznejšia je tvorba putrescínu, ktorého sa môže vyprodukovať až 250 mg.kg⁻¹ [16].

Riadenou fermentáciou kmeňom *Lactobacillus plantarum* možno potlačiť nárast *Leuconostoc mesenteroides* v 1. fáze a *Pediococcus sp.* v 3. fáze. Doporučuje sa ukončiť fermentáciu, ak pH klesne pod 4,0, nakoľko v tomto štádiu začínajú svoju aktivitu kvasinky *Pediococcus cerevisiae*, ktoré produkujú histamín v množstve do 200 mg.kg⁻¹ [17].

Pri fermentácii iných druhov zeleniny kmeňom *Lactobacillus plantarum* bol zaznamenaný najmä výskyt histamínu a kadaverínu. Ich obsah bol však pod hranicou toxikologického nebezpečenstva.

Víno

BA vo vínach pochádzajú z rôznych zdrojov. Mušty obsahujú etanolamín a tyramín. Po alkoholickej fermentácii sa objavuje kadaverín a histamín, produkuje sa tiež agmatín, putrescín a etanolamín. Po jablčno-mliečnej fermentácii sa zvyšuje obsah tyramínu [18].

Údaje o vzniku jednotlivých BA počas fermentácie nie sú jednotné. Všeobecne sa predpokladá, že koncentrácia histamínu, ktorého prítomnosť je klinicky najzávažnejšia, rastie so vzrastajúcim pH. Jeho producentom je *Pediococcus cerevisiae*, podieľajúci sa na jablčno-mliečnej fermentácii (znáša pH nad 3,5) [17, 19].

Obsah histamínu sa vo vínach pohybuje v rozpätí 0 - 30 mg.dm⁻³ v závislosti od odrody a podmienok fermentácie [20]. Ak sa dodržia technologické podmienky, je možné jeho obsah udržať pod hladinou 4 mg.dm⁻³ [21]. Tyramín, putrescín, kadaverín a pravdepodobne aj β-fenyletylamín boli identifikované tiež ako produkty bakteriálneho metabolizmu [22].

Tabuľka 3. Porovnanie obsahu niektorých biogénnych amínov vo vínach.
Table 3. Comparison of some biogeneous amines in wines.

BA	b.v. ¹ [24] [ppm]	b.v. ¹ [25] [mg.dm ⁻³]	č.v. ² [26] [mg.dm ⁻³]	b.v. ¹ [26] [mg.dm ⁻³]	č.v. ² [27] [mg.dm ⁻³]
histidín	10,6 - 21,1	0,5	11,55	3,50	26
tyramín	3,1 - 22,7	1,0	8,06	2,71	8
putrescín	2,4 - 55,7	0,3	24,20	1,70	9
kadaverín	0,1 - 0,3	-	3,02	2,76	0
etanolamín	18,1 - 22,9	0,5 - 2,0	-	-	17
izopropylamín	0,1 - 7,4	-	-	-	-
izoamylamín	-	1,0 - 4,0	-	-	3
hexylamín	-	0,4 - 0,7	-	-	-
4azaheptame- tyléndiamín	-	-	1,27	2,69	-
spermín	-	-	1,27	0,75	-
fenyletylamín	6,2	-	5,12	3,82	6

1 - biele víno/white wine, 2 - červené víno/red wine.

Kvantitatívne zastúpenie jednotlivých BA v zreých vínach je uvedené v tabuľke 3. Ako vidno, ich obsah vo vínach kolíše. Všeobecne možno konštatovať, že v červených vínach sa nachádza približne 3 krát viac histamínu ako v bielych vínach. Obsah putrescínu a tyramínu v červených vínach tiež niekoľkonásobne prevyšuje ich hodnotu vo vínach bielych [20, 23].

K obmedzeniu výstytu BA patrí predovšetkým prevencia, ktorá spočíva v zbere zreých bobúľ bez potreby docukrovania muštov, optimálne podmienky pri kvasnom procese, využívanie odstredieviek pri odkaľovaní a včasné prvé stáčanie mladých vín pomocou kremelinového filtra. Pri ošetroaní muštov a vín treba aplikovať optimálne dávky SO₂ a bentonitu [19].

Obsah už existujúcich BA vo vínach možno znížiť použitím vhodných postupov na čírenie a stabilizáciu vína. Diatomit, kyselina metavínna a feroxyanid draselný znižujú obsah BA len v malej miere [23]. Účinnejší je bentonit [28, 29], ktorý však nemá príliš veľký vplyv na histamín. Značný pokles obsahu všetkých amínov bol dosiahnutý za použitia prípravku isinglass/gelatin, najmä u bielych vín [28].

Pivo

Obsah BA v pive je ovplyvnený kvalitou sladu a čistotou kvasného procesu. BA v slade sú produkované prirodzenou mikrofórou jačmenného zrna prítomnou počas procesu klíčenia [30]. Biologická kyslosť a chmelenie tiež ovplyvňujú ich prítomnosť [31].

Tabuľka 4. Obsah biogénnych amínov v pive [ppm] [32].
Table 4. Content of biogeneous amines in beer [ppm] [32].

hordein	0,5 - 5,0
kadaverín	7,5 - 37,5
putrescín	7,5
β -fenyletylamín	1,0 - 4,2
tryptamín	2,2 - 7,5
histamín	0,1 - 25
tyramín	0,1 - 52,6

Všeobecne pívá s vyššou kyslosťou obsahujú väčšie množstvo BA [30]. Počas kvasného procesu prichádza do úvahy kontaminácia predovšetkým baktériami rodu *Lactobacillus* [20].

Nameraný obsah jednotlivých BA v pivách z 12 krajín, publikovaný Cetutim [32] je uvedený v tabuľke 4.

Riziko BA v pive sa zväčšuje možnosťou tvorby nitrózoamínov. Hordeín, gramín a pravdepodobne i dimetylamín môžu byť prekursorami vzniku N-nitrózodimetylamínu [33].

Alkoholické nápoje

BA môžu byť prítomné aj v alkoholických nápojoch, kde ich výskyt závisí od použitej suroviny a technologického procesu. Z dostupných zdrojov však zatiaľ nie sú známe údaje o výrobkoch, v ktorých by ich množstvo znamenalo toxikologické riziko [34].

4. Biogénne amíny v potravinách živočíšneho pôvodu

Syry

V technológii výroby syrov môžu BA vznikáť pri viacerých technologických operáciách. O ich prítomnosti na vstupe rozhoduje kvalita mlieka. Mlieka s vysokým obsahom dekarboxylačných baktérií obsahujú väčšie množstvo BA [35]. Tomuto možno predísť tepelným ošetrením mlieka.

Počas zrenia syrov sa bielkoviny enzymaticky degradujú, výsledkom čoho je vzrast obsahu voľných aminokyselín. Tieto môžu byť prekursorami vzniku BA [36]. V súčasnosti je snaha používať štartovacie kultúry, ktoré neprodukujú BA. Prítomné bakteriálne kontaminanty však predstavujú potenciálne riziko pre ich vznik. Jedná sa napríklad o heterofermentatívne laktobacily *Enterobacteriaceae*, *Hafnia alvei* a iné [37, 38]. Počas zrenia vzrastá obsah BA u všet-

kých syrov. Kinetika ich vzniku závisí tiež od druhu syra a použitej technológie. Tvrdé syry obsahujú napr. menej BA ako syry mäkké [39].

U čerstvých nefermentovaných syrov dochádza počas skladovania tiež k proteolýze. Na produkciu BA vplyva najmä obsah soli, bielkovín a pH [40].

Obsah jednotlivých BA v syroch je rôzny; každý syr má charakteristické spektrum [43]. Najviac sa vyskytuje tyramín a histamín v množstvách do 146 a do 85 mg/100g [41 až 47].

Vo všeobecnosti tyramín tvorí 28 až 68 % všetkých prítomných BA [43]. Z ostatných boli v syroch identifikované tryptamín, fenyletylamín, putrescín, kadaverín, spermin, spermidín, adrenalín a noradrenalín [41, 45, 48, 49].

Mäso a mäsové výrobky

BA sa nachádzajú už v čerstvom mäse. Počas skladovania sa ich obsah zvyšuje a je indikátorom kvality. Zastúpenie jednotlivých BA je však rôzne. V čerstvom mäse sa nachádza najmä adrenalín, spermidín ($13 - 17 \text{ mg.kg}^{-1}$) a spermin ($0,5 - 0,7 \text{ mg.kg}^{-1}$) [50,51]. Niektorí autori udávajú ich obsah dokonca rádovo vyšší [52]. V menšom množstve sa nachádzajú noradrenalín, 1,3-diaminopropán, putrescín, kadaverín, dopamín, agmatín, fenyletylamín, tryptamín a serotonín. Počas skladovania sa zvyšuje najmä obsah putrescínu a kadaverínu, ale aj spermidínu, tyramínu a histamínu. Tieto BA sú indikátorom mikrobiálnej nákazy [53, 54, 55]. Monitorizáciou obsahu BA vo vákuovo balenom hovädzom mäse bol zistený najmä nárast obsahu tyramínu. Pri skladovaní týchto výrobkov nad 60 dní, pri 1°C môže tento predstavovať zdravotné riziko [56]. Bolo zistené, že za nárast koncentrácie putrescínu zodpovedajú baktérie rodu *Pseudomonas* a *Enterobacteriaceae* zas produkujú kadaverín [55, 57]. Nárast obsahu BA pri skladovaní možno demonštrovať na čerstvom sekanom mäse, ktoré obsahovalo menej ako 5 mg.kg^{-1} kadaverínu, putrescínu, histamínu a tyramínu. Po dvoch dňoch skladovania sa v tomto mäse zvýšil obsah kadaverínu na 53 mg.kg^{-1} a po troch dňoch na 96 mg.kg^{-1} [58].

Sledovanie obsahu a kinetiky vzniku BA je aktuálne tiež vo fermentovaných mäsoových výrobkoch. Aj v tomto prípade, podobne ako u syrov, sa spektrum BA líši na začiatku a na konci zrenia. Kým na začiatku fermentácie sa vyskytuje najmä kadaverín a histamín, ku koncu je to putrescín a tyramín [59]. Okrem týchto BA sa vo finálnych výrobkoch môžu vyskytovať tryptamín, kadaverín, fenyletylamín, spermin a spermidín [60, 61].

Veľa pozornosti sa venuje tiež vplyvu glukózo-delta-laktónu na produkciu BA. Toto aditívum sa pridáva do mäsových výrobkov na začiatku fermentácie za účelom zníženia pH, čo má následne vplyv na vyššiu fyziologickú aktivitu baktérií. Zvyšuje sa najmä produkcia tyramínu, histamínu a putrescínu [61, 62, 63, 64]. Produkcia týchto BA je zákonite vyššia u výrobkov s prídavkom glukózo-delta-laktónu v porovnaní s výrobkami bez aditíva. Pri fermentácii sa používajú štartovacie kultúry s negatívnou produkciou BA. Tieto látky však produkuje kontaminujúca mikroflóra prítomná v mäse. Zo sedem druhov

trvanlivých mäsových výrobkov bolo počas zrenia izolovaných až 42 druhov mliečnych baktérií, z ktorých 10 bolo pozitívnych na produkciu BA. Zistilo sa, že tieto kontaminujúce mliečne baktérie hrajú dôležitú úlohu pri produkcii tyramínu a histamínu počas zrenia [63]. V práci Tiecca [59] bolo z mäsových výrobkov izolovaných až 191 bakteriálnych kmeňov, z čoho 120 bolo histidín dekarboxyláza pozitívnych. Boli to hlavne *Pseudomonas fluorescens*, *Citrobacter freundii* a *Acinetobacter calcoaceticus* var. *anitratum*. Okrem týchto Maiala [62] uvádza *Enterococcus faecalis* pozitívny na tyramín a *Hafnia alvei* pozitívny na histamín.

Ryby a rybie výrobky

Nakolko na koži rýb a na ich žiabrách sa nachádza veľké množstvo mikroorganizmov, k produkcii BA môže dôjsť hneď pri manipulácii s čerstvým mäsom. Všeobecne platí, že produkcia BA je úmerná teplote a dobe skladovania [65 až 69]. Skladovaním rýb 24 hodín pri 30 °C sa dosiahnu hodnoty BA rovnaké ako pri skladovaní 8 dní pri 4 °C. Skladovaním pri teplote 30 °C môže prekročiť obsah histamínu akceptovateľnú dávku po 48 hodinách [67].

Rozdiely v obsahu BA závisia tiež od druhu rýb. Najnáchylnejšie na obsah histamínu sú sardinky [70, 71], v červených rybách (*Sebastes* spp.) bolo dokázané najväčšie množstvo kadaverínu. Pri skladovaní tuniaka 5 dní pri 30 °C boli dokázané rozdiely v produkcii BA v bielom a tmavom mäse. Kým v tmavom mäse sa vyskytlo najviac kadaverínu a putrescínu, vo svetlom mäse bolo najviac histamínu [68].

Obsah BA v rybích produktoch závisí od spôsobu spracovania. V makrelách bolo ich najväčšie množstvo dokázané v surovom mäse v porovnaní s údeným a konzervovaným [72]. Skladovaním haringov 60 dní pri 7 °C bol dokázaný nárast trimetylamínu na dvojnásobok u solených a sedemnásobok u údených. Obsah histamínu môže v tomto prípade preročiť akceptovateľnú dennú dávku (200 mg.kg⁻¹) po 21 dňoch.

Identifikácii mikrobiálnych kmeňov pozitívnych na dekarboxylázu v rybích výrobkoch sa v porovnaní s mäsom venuje málo pozornosti. Bolo dokázané, že producentom tyramínu u vákuovo balených rýb sú *Carnobacterium pisciola* a *Lactobacillus viridescens* [73]. Tieto kmene produkujú BA v exponenciálnej fáze rastu. Tyramín a histamín v sardinkách produkujú halotolerantné baktérie *Staphylococcus* spp., *Vibrio* spp. a *Pseudomonas*, schopné rásť pri koncentrácii 12 % NaCl [74].

Z toxikologického hľadiska najväčšie riziko predstavuje histamín, nakolko ryby obsahujú veľké množstvo voľného histidínu [98]. Monitorizácia obsahu histamínu však nemôže nahradiť v kontrole senzorické a bakteriologické skúšky [72]. Koncentrácia histamínu nad 300 mg.kg⁻¹, sprevádzaná tiež prítomnosťou kadaverínu, putrescínu a tyramínu, je spojená s cudzím zápachom [74]. Chemický index je v tomto prípade v korelácii so senzorickými zmenami, čo sa môže použiť na indikáciu kvality výrobkov [75, 76].

Ďalším z ukazovateľov kvality rýb a rybích produktov je obsah trimetylamínu ako bakteriálneho metabolitu spojeného s cudzím zápachom [77].

Na minimalizáciu toxikologického nebezpečenstva sa odporúča skladovanie v chlade, nikdy nie dlhšie ako 1 deň, marinované výrobky uchovávať pod hladinou marinády v chlade a senzorické skúšky [70]. Na predchádzanie otrávam, predovšetkým z tuniakov (scombroid poisoning v USA) nestačí však náhodná kontrola vzoriek [78]. Je potrebná kompletná monitorizácia rizika.

5. Čokoláda

BA prítomné v čokoláde pochádzajú z kontaminovaných surovín - kakaa alebo mlieka. Množstvo BA v kakau je determinované stupňom kontaminácie šúp. Indikátorom kontaminácie je obsah tryptamínu a β -hydroxytryptamínu [79].

Hladina BA v čokoláde je vo všeobecnosti nízka v porovnaní s ostatnými potravinami [80, 81]. Z jednotlivých BA sa najviac vyskytuje tyramín, tryptamín, 2-fenyletylamín a serotonín. Predpokladá sa, že tyramín v čokoláde sa nachádza vo viazanej forme, pravdepodobne na karbonylovú skupinu. Tento fakt predstavuje nový poznatok v jeho fyziologickej úlohe.

Ako vyplýva z uvedeného prehľadu, výskyt biogénnych amínov môže ohrozovať bezpečnosť potravín takmer vo všetkých odvetviach potravinárskeho priemyslu. Riziko, ktoré predstavujú, je možné znížiť všade tam, kde je výskyt BA dôsledkom pôsobenia exogénnej mikroflóry. Kritické body, charakterizované možnosťou prejavu sa aktivity mikrobiálnych dekarboxyláz, predstavuje skladovanie suroviny, fermentačný proces a skladovanie hotových výrobkov. Aktivitu dekarboxylázy pozitívnych mikroorganizmov možno znížiť viacerými spôsobmi. Najčastejšie to býva nízka teplota, nízke pH a čistota kvasného procesu. Spôsob kontroly v kritickom bode je pre každú technológiu špecifický. Analýza rizika a následná kontrola kritického bodu sú však jednoznačne najlepším spôsobom zabezpečenia zdravotnej nezávadnosti.

Literatúra

1. CONCERN, J.M.: Food Toxicology. Part A. Principles and Concepts. 1. vyd. Marcel Decker Inc. 1988, s.675.
2. SOMOGYI, J.C.: Natural toxic substances in food. World Review of Nutrition and Dietetic, 29, 1978, s.42-59.
3. MARTIN, C.R.A.: Dry food incompatibilities. British Food Journal, 80, 1978, 882, s.8-10.
4. LOVENBERG, W.: Toxic amines in human food substances. Abstracts of Papers American Chemical Society, 165, AGFD 30, 1983.
5. ASKAR, A.: Histamin und Tyramin in Lebensmitteln. Alimenta, 18, 1979, 1, s.7-14.
6. JADHAV, S.S. - KULKAUNI, P.R.: Pressor amines in foods. Journal of Food Science and Technology, India, 18, 1981, 4, s.156-157.

7. SIMON - SAKADI, L. - HOLZAPFEL, W.H.: Determination of biogenic amines in leafy vegetables. *Zeitschrift fuer Lebensmittel Untersuchung und Forschung*, 198, 1994, 3, s.230-233.
8. STACHELBERGER, H. - BANCHER, E. - WASHUTTL, J. a kol.: Quantitative Bestimmung einiger biogener Amine in Bananen, Datteln und Feigen. *Qualitas Planarum Plant Foods for Human Nutrition*, 27, 1977, 3/4, s.287-291.
9. YEN, G.C.: Studies of biogenic amines in foods. III. Formation of biogenic amines during inu (black soya souce) fermentation. *Journal of the Chinese Agricultural Chemical Science*, 24, 1987, 2, s.211-227.
10. BANCHER, E.: Quantitative Bestimmung einiger biogener Amine in Ananasprodukten. *Alimenta*, 14, 1975, 6, s.195-196.
11. MAXA, E. - BRANDER, W.: Biogene Amine in Fruchtsaefen. *Mitteilungen Klosterneuburg Rebe und Wein*, 43, 1993, 3, s.101-106.
12. NOUT, M.R.J. - RUIKES, M.M.W. - BOUWMEESTER, H.M. - BELJAARS, P.R.: Effect of processing conditions on the formation of biogenic amines and ethyl carbamate in soybean tempe. *Journal of Food Safety*, 13, 1993, 4, s.293-303.
13. IBE, A. - NISHIMA, T. - KASAI, N.: Bacteriological properties of and amine production conditing for tyramine - producing and histamine producing bacterial strains isolated from soybean paste (miso) starting materials. *Japanese Journal of Toxicology and Enviromental Health*, 38, 1992, 5, s.403-409.
14. YEN, G.C.: Studies of biogenic amines in foods. I.Determination of biogenic amines in fermented soybean foods by HPLC. *Journal of the Chinese Agricultural Chemical Science*, 24, 1986, 2, s.211-227.
15. YEN, G.C.: Studies of biogenic amines in foods. III. Formation of biogenic amines during inu (black soya souce) fermentation. *Journal of the Chinese Agricultural Chemical Science*, 25, 1987, 1, s.60-68.
16. KÜNSCH, U. - SCHÄRER, H. - TEMPERLI, A.: Biogene amine des Qualitätsindikator vor Sauerkraut. *Deutsche Gesellschaft für Quatitätsforschung. XXIV. Vortragstatung. Qualitätsaspekte von Obst und Gemüse. Ahrensburg, März 1989*, s.192-204.
17. MAYER, K.: Biogene amine in Lebensmitteln. Einige Unterschungen in Wein und Sauerkraut. *Qualitas Planarum Plant Foods for Human Nutrition*, 26, 1976, 1/3, s.263-269.
18. BUTEAN, C. - DUTSCHAEVER, C.L. - ASHTON, G.C.: A study of biogenesis of amines in a Villard noir wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 35, 1984, 4, s.228-236.
19. OTÁHAL, J. - KRAUSOVÁ, J. - ŠPINAR, B.: Studium biogenních aminů v jihomoravských vínech. In: *Zborník z XV. celoštátnej konferencie zo zahraničnou účasťou. Cudzorodé látky v požívatinách, máj 1991, St. Smokovec*, s.125-127.
20. ŠPINAR, B. - KELLNER, V. - ČULÍK, J.: Histamín vo víne a v pive. In: *Zborník z XV. celoštátnej konferencie zo zahraničnou účasťou. Cudzorodé látky v požívatinách, máj 1991, St. Smokovec*, s.142-144.
21. FROELICH, D. - BATTAGLIA, R.: HPLC Analyse von biogenen Aminen in Wein. *Mitteilungen aus dem gebiete der Lebensmittel*, 71, 1980, 1, s.38-44.
22. MAYER, K. - PAUSE, G.: Nicht fluechtige biogene Amine in Wein. *Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmittel ...*, 64, 1973, 1, s.171-179.
23. ZEE, J.A. - SIMARD, R.E. - HEUREUX, L. - TREMBLEY, J.: Biogenic amines in wines. *American Journal of Enology and viticulture*, 34, 1983, 1, s.6-9.
24. LUETHY, J. - SCHLATTER, C.: Biogene Amine in Lebensmitteln.: Zur Wirkung von Histamin, Tyramin und Phenylethylamin auf dem menschen. *Zeitschrift fuer Lebensmittel Unterschung und Forschung*, 177, 1983, 6, s.439-443.
25. PUPUTTI, E. - SUOMALAINEN, H.: Mitteilungen. Rebe, Wein, Ostban und Fruechte, 19, 1969, 3, s.184-192.
26. WOIDICH, H. - PFANNHAUSER, W. - BLAICHER, G. - PECHANNEK, U.: Betraig zur Unterschung von biogenen Aminen in Rot- und Weissweinen. *Mitteilungen. Klosterneuburg Rebe und Wein*, 30, 1980, 1, s.27-31.

27. WALTHER, H. - SCHLUNEGGER, U.P. - FRIEDLI, F.: Profiling and quantification of biogenic amines in wine by constant B-2E linked scan mass spectrometry. *Biomedical and Environmental Mass Spectrometry*, 14, 1987, 5, s.229-233.
28. DESSER, H. - BAUDION, F.: Zur Kenntnis einiger biogener Amine des Traubenweines bezüglich ihrer Konzentrations Veranderungen durch bestimmte kellerwirtschaftliche Massnahmen und waehrend Lagerung von Flaschenwein. *Mitteilungen Klosterneuburg Rebe und Wein*, 35, 1985, s.16-19.
29. CERUTTI, G. - COLOMBO, G.: Histamine, tyramine and other non - volatile amines in Italian wines. II. Removal of amines by bentonites. *Rivista di Viticoltura e di Enologia*, 25, 1972, 10, s.451-458.
30. DUMONT, E. - GEETER, H. - HUYGHEBAERT, A.: Presence and formation of biogenic amines in local belgian beers. *Mededelingen van de Faculteit Landbouwwetenschap...*, 57, 1992, 4B, s.1911-1913.
31. DONHAUSER, S. - WAGNER, D. - GEIGER, E.: Biogene Amine. Bedeutung, Vorkommen und Bewertung. *Branwelt*, 132, 1992, 27, s.1272-1274, 1276, 1278, 1280.
32. CERUTTI, G. - FINOLI, C. - VECCHIO, A. - MACCAGNOLA, P.: Indices of quality for beer I. The lever of vasoactive non - volatile amines. *Monatschrift fuer Brauwissenschaft*, 40, 1987, 9, s.369-372.
33. BOONTHONG - DOOCHARONEN - BARBOUR, J.F. a kol.: Precursors of N - nitroso-dimethylamine in malted barley I. Determination of hordeine and gramine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40, 1992, 11, s.2216-2221.
34. YEN, G.C. - CHANDRA, T.: Biogenic amines in alcoholic beverages produced in Taiwan. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 44, 1988, 3, s.273-280.
35. ANTILA, P.: On the formation of biogenic amines in cheesemaking. *Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte*, 35, 1983, 3, s.373-375.
36. JOOSTEN, H.M. - OLIEMAN, C.: Determination of biogenic amines in cheese and some other food products by HPLC in combination with thermo sensitized reaction detection. *Journal of Chromatography*, 356, 1986, s.311-319.
37. JOOSTEN, H.M.L.J. - WEERKAMP, A.H.: Formation of biogenic amines in cheese. *Voedingsmiddelentechnologie*, 27, 1994, 3, s.9-11.
38. JOOSTEN, H.M.L.J.: Conditions allowing the formation of biogenic amines in cheese III. Factors influencing the amounts formed. *Netherlands Milk and Dairy Journal*, 41, 1987, 4, s.329-357.
39. LAVANCHY, P. - SIEBER, R.: Proteolyse in verschiedenen Hart und Halbhartkaesen II. Amine. *Schweizerische milchwirtschaftliche Foorschung*, 22, 1993, 4, s.65-68.
40. DIAZ CINCO, M.E. - FRAJO, O. - GRAJEDA, P. - LOZANO TAYLOR, J.: Microbial and chemical analysis of chihuahua cheese and relationship to histamine and tyramine. *Journal of Food Science*, 57, 1992, 2, s.355-365.
41. MORET, S. - BORTOLOMEASSI, M. - FERUGLIO, M. - LERCKER, G.: Biogenic amines in italian cheese. *Scienza e Technica Lattiero Casearia*, 43, 1992, 3, s.187-198.
42. BINDER, E. - BRANDL, E.: Tyramin und Histamin gehalt von Kaese. *Wiener Tieraertzliche Monatsschrift*, 71, 1984, 1, s.14-19.
43. CERUTTI, G. - SEMENZA, F. - ZAPPAVIGNA, R.: Tyramine and other pressor amines in foods, particularly in cheese. II. Experiments on Italian cheeses. *Latte*, 45, 1971, 1, s.15-22.
44. CERUTTI, G. - MARGO, A. - TAMBORINI, A.: Fatty acid composition, polyphosphates content and pressor amines in normal processed cheese. *Latte*, 44, 1970, 10, s.715-721.
45. ANTILA, P. - ANTILA, V. - MATILLA, J. - HAKKARAINEN, H.: Biogenic amines in cheese. I. Determination of biogenic amines in Finish cheese using HPLC. *Milchwissenschaft*, 39, 1984, 2, s.81-85.
46. JOOSTEN, H.M.L.J.: The biogenic amine contents of Dutch cheese and their toxicological significance. *Netherlands Milk and Dairy Journal*, 42, 1988, 1, s.25-42.
47. MILJONIC, V. - MIJACEVIC, Z. - KETIC, V.: Biogenic amines in milk and milk products. *Hrana i Ishrana*, 31, 1990, 1, s.17-19.

48. ANTILA, P. - PAHKALA, E.: HPLC analysis of biogenic amines in Egyptian cheese. *Egyptian Journal of Dairy science*, 17, 1989, 1, s.19-26.
49. ZEE, J.A. - SIMARD, R.E. - HEUREUX, L.: An automated method for the composite analysis of biogenic amines in cheese. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 18, 1985, 4, s.245-248.
50. ROGOWSKI, B. - DOETHLA, I.: Biogene Amine in Fleisch und Fleischwaren. *Mitteilungsblatt der Bundesanstalt fuer Fleisch...*, 81, 1983, s.5601-5606.
51. NEMETH - SZERDAHELYI, E. - FREUNDENREICH, P. - FISCHER, K.: Untersuchungen ueber der Gehalt biogenen amine in Schweinefleisch. *Fleischwirtschaft*, 73, 1993, 7, s.789-790.
52. ZEE, J.A. - SIMARD, R.E. - HEUREUX, L.: Evaluation of analytical methods for determination of biogenic amines in fresh and processed meat. *Journal of Food Protection*, 46, 1983, 12, s.1044-1049, 1054.
53. SAYEM, E.D.N. - SIMARD, R.E. - FILION, J. - ROBERGE, A.G.: Extraction and determination of biogenic amines in ground beef and their relation to microbial quality. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 17, 1984, 1, s.20-23.
54. BUNCIC, S. - SMILJANIC, D. - TEODOROVIC, V.: Biogenic amines in meat and meat products. *Technologija Mesa*, 31, 1990, 2, s.60-66.
55. TEODOROVIC, V.B.: Biogenic amines in meat products in relation to food poisoning. *Technologija mesa*, 32, 1991, 6, s.247-250.
56. SMITH, J.S. - KENNEY, P.B. - KASTNER, C.L. - MOORE, M.M.: Biogenic amine formation in fresh vacuum packaged beef during storage at 1 degree for 120 days. *Journal of Food Protection*, 56, 1993, 6, s.427-500.
57. SLEMR, J.: Biogene Amine als potentieller chemischer Qualitatindikator fuer Fleisch. *Fleischwirtschaft*, 61, 1981, 6, s.921-924, 926.
58. WORTBERG, B. - WOLLER, R.: Zur Qualitaet und Frische von Fleisch und Fleischwaren in Hinblick auf ihren Gehalt an biogenen Aminen. *Fleischwirtschaft*, 62, 1982, 11, s.1457-1460, 1463.
59. TIECCO, G. - TANTILLO, G. - FRANCIOSO, E. a kol: Qualitative and quantitative determination of some biogenic amines in sausages during rippening. *Industria Alimentari*, 25, 1986, 236, s.209-213.
60. SHALAY, A.R.: Survey on biogenic amines in Egyptian foods: sausage. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 62, 1993, 3, s.291-293.
61. LANGER, H.J.: Die chemische Zusammensetzung von Salami und Cervelatwurst in Berlin. *Fleischerei*, 31, 1980, 5, s.498-500, 502.
62. MAJALA, R.L. - EEROLA, S.H. - AHO, M.A. - HIRN, J.A.: The effect of GDL - induced pH decrease on the formation of biogenic amines in meat. *Journal of Food Protection*, 56, 1993, 2, s.125-129.
63. MAIJALA, R. - EEROLA, S.: Contaminant lactic acid bacteria of dry sausages. *Meat Science*, 35, 1993, 3, s.387-395.
64. TEODOROVIC, V. - BUNCIC, S. - SMILJANIC, D.: A study of factor influencing histamine production in meat. *Fleischwirtschaft*, 74, 1994, 2, s.181-183.
65. STEDE, M. - STOCKEMER, J.: Biogene amine in seefischen. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 19, 1986, 4, s.283-287.
66. ASKAR, A. - EL-SAIDY, S. - ALI, A. a kol.: Biogenic amines in fish products. *Deutsche Lebensmittel Rundschau*, 82, 1986, 6, s.188-191.
67. MOODIE, I.M. - COLLIER, G.S. - MUELLER, P.: Analysis of biogenic amines. *Annual Report Fishing Industry Research Institute*, 35, 1981, s.25-27.
68. STOKENER, J.: Bestimmung der Aminosauern und biogenen Amine in der dunklen und hellen Muskulatur des Thunfisches mittels Aminosaeureanalysator und Hochdruckfluesigkeitchromatographie. *Zeitschrift fuer Lebensmittel Untersuchung und Forschung*, 174, 1982, 2, s.108-113.
69. ABABOUC, L. - AFIAL, M.E. - BENABDELJELIL, H. - BUSTA, F.F.: Quantitative changes in bacteria, amino acids and biogenic amines in sardine (*Sardine pilchardus*) stored

- at ambient temperature (25 - 28 degree) and in ice. *International Journal of Food science and Technology*, 26, 1991, 3, s.297-306.
70. DUERR, K. - KOSSUROK, B. - SCHÖBER, B.: Zum Auftreten von biogenen Aminen in Rohfisch und Bratfischerzeugnissen. *Lebensmittelindustrie*, 27, 1980, 6, s.253-258.
 71. SIOFIO, B. - TISSE, C. - GUERERE, M.: New method for quantitative determination of biogenic amines. Application to canned sardines. *Sciences des Aliments*, 31, 1993, 4, s.737-750.
 72. SCHULZE, K. - ZIMMERMAN, T.: Untersuchungen zum Einfluss verschiedener biogener Amine in Thunfisch und Mackrelenfisch. *Fleischwirtschaft*, 62, 1982, 7, s.906-910.
 73. SCHULZE, K. - ZIMMERMANN, T.: Nachweis von biogenen Aminen in Thunfisch und Oelesardinen konserven. *Fleischwirtschaft*, 60, 1980, 12, s.2236-2240.
 74. LEISNER, J.J. - MILLAN, J.C. - HUSS, H.H. - LARSEN, L.M.: Production of histamine and tyramine by lactic acid bacteria isolated from vacuum packed sugar salted fish. *Journal of Applied Bacteriology*, 76, 1994, 5, s.417-423.
 75. YATSUNAMI, K. - ECGIGO, T.: Studies on halotolerant and halophilic histamine forming bacteria. III. Changes in the number of halotolerant histamine forming bacteria and contents of non-volatile amines in sardine meat with addition NaCl. *Bulletin of the Japanese Society of Scientific...*, 59, 1993, 1, s.123-127.
 76. KARNAS, E.: Biogenic amines as indicators of seafood freshness. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 14(5), 1981, s.273-275.
 77. SIMS, G.G. - FARN, G. - YORK, R.K.: Quality indices for canned skipjack tuna: Correlation of sensory attributes with chemical indices. *Journal of Food Science*, 57, 1992, 5, s.1112-1115.
 78. ANONYM: Guide to aminex HPLC columns for food and beverage analysis. Boi Rad. Chemical Division. Section 7. Organic base separation. s.26 - 28.
 79. SINELL, H.J.: Biogene amine als Risikofaktoren in der Fischhygiene, 29(6), 1978, s.206-210.
 80. TREPTOW, H. - ASKAR, A.: Biogene amine in Kakao und Schokolade. *Gordian*, 87, 1987, 11, s.223-224.
 81. HURST, W.J. - TOOMEY, P.B.: HPLC determination of four biogenic amine in chocolate. *Analyst*, 106, 1981, 1261, s.394-402.
 82. INGLES, D.L. - TINDALE, C.R. - GALLIMORE, D.: Recovery of biogenic amines in chocolate. *Chemistry and industry*, 12, 1978, s.432-433.

Do redakcie došlo 4.8.1995.

Occurrence and origin of biogenic amines

EVA KOLESÁROVÁ

SUMMARY. Occurrence of biogenic amines (BA) in food is conditioned by endogenous and exogenous factors. Endogenous factors are connected with a type of plant origin raw-material and can not be influenced in technological process of food production. Exogenous factors are related to metabolic influence of natural or contaminating decarboxylase of positive microflora and risk connected with their influence can be reduced. The paper analyses origin and occurrence of different BA in food and at the same time gives possibilities to reduce the risk of their occurrence.