

쌀과 밀가루 배합비율을 달리하여 담근 막걸리 저장 중의 품질 특성 및 Biogenic Amine 함량 변화

김순미* · 한아라
가천대학교 식품영양학과

Storage Properties and Biogenic Amines Production of *Makgeolli* Brewed with Different Proportions of Rice and Wheat Flour

Soon Mi Kim* and Ara Han

Department of Food & Nutrition, Gachon University

Abstract Four kinds of *makgeolli* brewed with different proportions of rice and wheat flour were prepared to investigate the effects of the carbohydrates source on the storage properties, and to examine the chemical characteristics and BA (biogenic amine) contents in *makgeolli* stored over 30 days at 4, 10 and 20°C, respectively. The chemical properties and BA contents were sustained at a consistent level for those *makgeolli* stored at 4°C over 30 days. The alcohol content was significantly higher for *makgeolli* brewed with higher proportions of rice (R) over wheat flour (WF) (R 100: WF 0, R 70: WF 30) when compared with those brewed with a high proportion of wheat flour (R 30: WF 70, R 0: WF 100), and increased with increasing storage temperature and duration. The free amino acid contents of *makgeolli* brewed with high proportion of rice were significantly lower under the same conditions. Among the 8 BAs examined, tyramine, putrescine, cadaverine and phenylethylamine were detected, while tyramine and putrescine were mainly detected. Histamine was not detected throughout storage. *Makgeolli* brewed with rice as the only carbohydrate source exhibited very low levels of total BA during 30 days of storing at 20°C. Total BA contents of R100, R70, R30, R0 were 178.6, 682.9, 1186.7 and 1150.4 mg/L, respectively. These results suggest that *makgeolli* brewed with relatively higher proportions of rice have better storage properties and are safer for consumption.

Keywords: *makgeolli*, rice proportion, biogenic amine, storage properties, storage temperature

서 론

우리나라의 막걸리 원료는 원래 쌀이었다. 1966년, 극심한 식량난으로 인하여 쌀을 이용한 술 제조가 금지되면서 수입밀로 대체되었으며 이후 보리, 옥수수, 고구마, 도토리, 울무, 타피오카 등 값싼 다양한 전분질들이 막걸리 제조에 사용되었다(1,2). 1991년 쌀의 원료사용이 허가되고, 2007년 전통술산업육성 지원 대책, 2009년 막걸리 열풍으로 소비자들에게 다양한 종류의 막걸리가 시판되고 있다.

Park(2)은 향후 외관을 고급화하고 효과적인 마케팅을 전개한다면 막걸리는 저가주의 이미지를 탈피하여 소비증진에 큰 촉매제가 될 것이라고 제안하였다. 또한 Yang과 Yang(3)은 국산 쌀 막걸리에 대한 지불의사를 분석한 논문에서 조사대상자들은 쌀과 밀의 혼합 막걸리보다는 쌀 100%에, 수입산 보다는 국내산에, 살균 막걸리보다는 생 막걸리에 더 높은 가치를 두고 있다고 보고하였다. 즉, 100% 국내산 쌀로 담근 생 막걸리의 품질을 향

상시키고 소비를 증대시키고자 하는 노력들은 소비자들의 막걸리에 대한 인식을 높이는 동시에 쌀 소비 감소와 수입 증가로 쌀 재고량이 2009년 현재 10만 톤에 이르는 문제를 해결하는데 기여할 수 있을 것이다.

막걸리는 다른 주류와는 달리 단백질, 당질, 비타민 및 각종 유기산을 포함한 영양성분과 함께 잠재적인 건강기능성을 갖고 있는 식품이라 할 수 있다(4-13). Lee 등(14)이 행한 막걸리와 건강과의 관계를 묻는 조사에서는 남자의 56.5%, 여자의 46.3%가 막걸리가 건강에 도움이 된다고 답하였다. 반면, 막걸리 음용 후 트림, 두통 등의 부작용을 경험했다고 답한 비율도 높은 만큼 막걸리 산업의 발전 및 막걸리의 세계화를 위해서는 품질 향상을 위한 노력이 지속되어야 한다.

막걸리는 효모를 비롯한 많은 미생물이 살아있는 상태에서 유통되고 음용 되는 발효주이다. 본 연구진은 막걸리를 실온(20°C)에서 저장한 경우, 저온(4°C)에서 저장한 막걸리에 비해 유산균의 수가 급격히 증가하고 이와 함께 유산균 균종의 분포가 크게 변화함을 알 수 있었다. 또한 막걸리를 실온에서 저장하는 경우, 저장기간이 증가할수록 생성되는 biogenic amine의 종류와 함량이 크게 늘어남을 보고한 바 있다(15). 이러한 연구 결과는 막걸리의 품질에 있어서 담금 과정뿐 아니라 유통 과정 및 구매 후 섭취까지의 전 과정에서 온도가 매우 중요한 요인임을 시사하는 것이다.

Biogenic amine(BA)은 발효식품이나 발효주에서 흔히 발견되는

*Corresponding author: Soon Mi Kim, Department of Food & Nutrition, Gachon University, Seongnam, Gyeonggi 461-701, Korea
Tel: 82-31-750-5967
Fax: 82-31-750-5974
E-mail: soonmik@gachon.ac.kr
Received February 27, 2012; revised May 30, 2012;
accepted July 6, 2012

생물학적 활성을 갖는 염기성 유기물질(16)이며, 주로 식품 원재료의 효소에 의해 형성되거나 미생물의 아미노산 탈탄산 반응에 의해서 생성된다(17). 실제 생산, 과일, 채소, 육류 등의 비 발효 식품과 치즈 등의 유제품, 앤초비나 소시지 같은 발효 어육류 제품, 채소와 콩 발효제품 및 와인, 맥주 같은 발효주 등 다양한 식품에 BA가 함유되어 있다(16). 또한 국내에서도 시판 재래식 된장, 시판 간장, 청국장 등의 발효식품과 국내 유통 발효식품 중의 BA 함량을 조사한 바 있다(18-22).

특히 와인의 BA에 대해서는 연구가 활발하게 진행되어 왔는데, 와인에서는 다양한 유산균 등의 세균과 효모들이 BA를 생성한다는 사실이 알려져 있고, 검출되는 BA에는 주로 histamine, cadaverine, putrescine, tyramine, phenylethylamine, spermine, spermidine 등이 있다(23-26). BA는 체내에서 중추신경 전달물질이나 혈관계에 작용하는 등 다양한 생리활성을 나타내는 필수 성분이기도 하지만 독성 작용을 나타내기도 한다(16,27).

막걸리에는 많은 수의 유산균이 살아 있고, 막걸리의 발효 및 유통과정에서 BA의 전구체가 될 수 있는 다량의 유리 아미노산이 생성될 수 있다. 동시에 알코올 및 아세트알데히드의 존재에 의해 BA의 독성이 증가할 수 있다는 점(28,29)과 1회 음용량이 많다는 점을 고려할 때 유통과정에서의 온도 관리가 철저하지 못할 경우 막걸리가 잠재적인 위험 식품이 될 가능성도 배제할 수 없다. 이를 위해 막걸리의 BA 생성 및 저감화에 대한 연구가 시급하다고 하겠다.

현재 시판되고 있는 막걸리의 전분질 원료는 쌀 100%인 것을 비롯해 밀가루 100%까지 매우 다양한 배합비율을 나타내고 있다. 따라서 본 연구에서는 막걸리의 품질 유지 및 BA 생성을 낮추는데 있어서 전분질 원료가 영향을 미치는지를 알아보기 위하여 쌀과 밀가루의 배합비율을 달리한 4종류의 막걸리를 담근 후 다른 온도에 저장하면서 막걸리의 이화학적 특성의 변화 및 BA 생성 특성을 살펴보았다.

재료 및 방법

막걸리 제조

본 실험에서 담근 막걸리 재료 중 쌀은 2010년 강화산 아끼바레, 밀가루는 곰표 중력분(Daehan Flour Co., Seoul, Korea), 누룩은 소울곡(Songhak-gokja, Song-gung, Korea), 효모는 활성 드라이 이스트(Ottogi, Anyang, Korea)를 구입하여 사용하였으며, 물은 제주 삼다수(Nongshim, Seoul, Korea)를 사용하였다. 막걸리는 쌀을 100%(R100), 쌀 70%와 밀가루 30%(R70), 쌀 30%와 밀가루 70%(R30)와 밀가루 100%(R0)의 모두 4종류를 이단담금법으로 제조하였으며, 재료비는 Table 1과 같다.

쌀은 깨끗한 물이 나올 때까지 10회 씻어 3시간 불린 후 30분간 소쿠리에서 물기를 뺀 다음 가루를 내었다. 이때 쌀가루의 무게와 씻기 전 쌀의 무게 차이를 측정하였다. 밀술 제조 시 누룩과 효모에 각각 40-45°C의 물 700 mL와 50 mL를 넣고 2시간 불렸으며, 분량의 쌀가루와 밀가루를 혼합한 후 설기떡을 만들기 위하여 스프레이에 물을 넣고 뿌려가며 손으로 비볐다. 물은 가루를 손으로 짰을 때 형태가 유지되는 정도까지 첨가하였으며, 사용된 물의 양을 각각 측정하였다. 찜통에 면포를 깔고 찌서 식힌 후 각각의 재료를 유리병에 넣고 잘 섞어 주었다. 이때 첨가한 물의 양은 Table 1의 분량에서 쌀가루의 증량분과 누룩과 효모를 불린 데 사용한 물, 설기떡 제조를 위해 스프레이 한 물의 양을 뺀 나머지 분량이었다. 병 입구를 3겹의 거즈로 덮고, 유리병을 차광한 후 실내 온도를 유지하면서 3일간 발효시켰다. 4

Table 1. Composition of raw materials in *makgeolli* prepared

Stage	Materials	R100	R70	R30	R0
1st stage mash	Rice (g)	700	490	210	-
	Wheat flour (g)	-	210	490	700
	Nuruk (g)	500	500	500	500
	Dry yeast (g)	4	4	4	4
	Water (mL)*	1200	1200	1200	1200
2nd stage mash	Rice (g)	1300	910	390	-
	Wheat flour (g)	-	390	910	1300
	Nuruk (g)	250	250	250	250
	Dry yeast (g)	4	4	4	4
	Water (mL)*	1800	1800	1800	1800

*It contains the water volume used for soaking of rice, Nuruk and yeast and spraying for preparation of rice/wheat flour cakes.

일제 같은 방법으로 덧술을 만들어 밀술과 혼합하여 6일간 발효시켰다. 막걸리 담금 과정 중 매일 오전 오후 2회씩 술덧을 저어주었으며, 실온과 품온을 측정하였다. 또한 이 과정에서 미생물의 오염을 줄이기 위하여 막걸리 담금에 직접 사용되는 모든 기구를 소독하거나 1회용 제품을 이용하였다.

담금 기간 내내 실내 온도는 22-23°C를 유지하였으며, 품온은 24-28°C의 범위를 나타내었다. 최종 술덧의 알코올 농도는 14.2-16.0%이었다. 각 술덧의 알코올 농도가 6.0%가 되도록 희석하여 거른 후 750 mL 막걸리 용기에 병입하였다. 각각 4, 10, 20°C에 30일간 저장하면서 이화학적 변화와 BA의 변화를 살펴보았다.

이화학적 분석

알코올 농도는 술덧 또는 막걸리 100 mL를 취해 국세청의 주류분석규정(30)에 따라 증류한 다음 15°C에서 주정계를 이용하여 측정하였다. pH는 pH meter(Seven Easy pH, Mettler Toledo, Schwerzenbach, Switzerland)를 사용하여 측정하였고, 총산은 막걸리를 3000 rpm에서 20분간 원심분리 후 여과시킨 시료 10 mL에 phenolphthalein 지시약을 넣고 0.1 N NaOH로 적정하여 이때 소비된 NaOH 양을 lactic acid(%)로 환산하여 계산하였다. 아미노산도는 산도 측정이 끝난 시료 10 mL에 중성 formalin 용액 5 mL를 넣어 유리된 산을 0.1 N NaOH 용액으로 pH 8.3이 될 때까지 적정하여 소비된 mL로 나타내었다.

Biogenic amine 분석

8종의 BA(histamine, tryptamine, tyramine, phenylethylamine, putrescine, cadaverine, spermidine, spermine; ≥99%)와 4-chloro-3,5-dinitrobenzotrifluoride(CNBF)는 시그마알드리치(St. Louis, MO, USA)에서, acetonitrile은 Fisher Scientific, Inc.(Fair Lawn, NJ, USA)에서 구입하였다.

막걸리 BA의 검출은 Kim 등(15)의 방법으로 HPLC를 이용하여 측정하였다. 즉, 막걸리 시료 1 mL을 원심분리기(Micro 17TR, Hanil Co., Incheon, Korea)에서 13,000 rpm, 20°C, 5분간 원심분리하여 얻은 상층액을 0.20 µm 수용성 filter로 여과하여 측정 시까지 -20°C에서 보관하였다. CNBF 유도과정은 원심분리 후 여과한 시료 200 µL를 CNBF methanol solution(18.5 mM) 100 µL와 H₃BO₃-Na₂B₄O₇(pH 9.5) buffer 300 µL를 섞고, 1 mL까지 증류수로 채운 후 65°C에서 30분간 반응시켰다. H₃BO₃-Na₂B₄O₇(pH 9.5) buffer는 0.2 M H₃BO₃ 용액과 0.05 M Na₂B₄O₇ 용액을 혼합한 뒤 pH를 맞춰주었다. 반응은 2 M HCl(10 µL)로 종료시키고 기기

Table 2. The pH and total acidity of *makgeolli* brewed with different proportions of rice and wheat flours during storage

	Storage temp. (°C)	pH				Total acidity (%)			
		Storage time (day)				Storage time (day)			
		0	10	20	30	0	10	20	30
R100 ¹⁾	4	4.38±0.01 ²⁾	4.37±0.00	4.32±0.01	4.28±0.01	0.29±0.00	0.23±0.00	0.23±0.00	0.24±0.00
	10	4.38±0.01	4.09±0.01	3.77±0.00	3.54±0.01	0.29±0.00	0.30±0.00	0.51±0.00	0.72±0.01
	20	4.38±0.01	3.57±0.00	3.41±0.01	3.30±0.02	0.29±0.00	0.86±0.01	1.29±0.01	1.51±0.02
R70	4	4.33±0.02	4.32±0.01	4.27±0.01	4.23±0.01	0.30±0.01	0.24±0.00	0.24±0.00	0.26±0.00
	10	4.33±0.02	4.22±0.01	4.02±0.01	3.73±0.00	0.30±0.01	0.30±0.00	0.37±0.00	0.56±0.00
	20	4.33±0.02	3.65±0.00	3.46±0.00	3.34±0.01	0.30±0.01	0.87±0.00	1.27±0.00	1.50±0.00
R30	4	4.36±0.02	4.37±0.02	4.31±0.00	4.28±0.01	0.24±0.00	0.21±0.00	0.23±0.00	0.22±0.00
	10	4.36±0.02	4.30±0.01	4.09±0.02	3.80±0.05	0.24±0.00	0.25±0.00	0.34±0.00	0.54±0.00
	20	4.36±0.02	3.71±0.01	3.52±0.00	3.40±0.01	0.24±0.00	0.72±0.00	1.12±0.00	1.33±0.01
R0	4	4.33±0.00	4.33±0.00	4.30±0.01	4.26±0.01	0.26±0.01	0.23±0.00	0.24±0.00	0.25±0.00
	10	4.33±0.00	4.29±0.01	4.11±0.00	3.81±0.02	0.26±0.01	0.26±0.00	0.38±0.01	0.60±0.01
	20	4.33±0.00	3.74±0.01	3.56±0.00	3.43±0.01	0.26±0.01	0.79±0.00	1.12±0.00	1.35±0.01

¹⁾R100: rice 100%, R70: rice 70%+wheat flour 30%, R30: rice 30%+wheat flour 70%, R0: wheat flour 100%

²⁾Values are expressed as mean±SD.

에 주입한 뒤 확인하였고, CNBF로 유도시킨 후 BA 검출을 위한 이동상으로 acetonitrile(eluent A)과 acetate buffer(0.1 M, pH 6.2, eluent B)를 이용하였다.

막걸리에서 생성된 BA를 분석하기 위해 UV/Vis detector가 부착된 HPLC(Younglin Co., Anyang, Korea)기기와 Zorbax Eclipse XDB-C18 컬럼(4.6×250 mm, 5 µm, Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA)을 사용하였다. HPLC의 측정은 이동상의 유속을 1 mL/min, 농도구배는 eluent A를 초기 70%에서 100%가 되도록 프로그램 하여 총 22분간 시행하였다. 컬럼 온도는 35°C, UV 검출기의 파장은 254 nm에서 시행하였다. 8가지 BA 표준물질에서 검출된 peak 시간을 바탕으로 표준곡선을 확보한 후, 막걸리 시료에서의 BA 생성 확인을 위한 기준으로 이용하였다.

통계처리

온도에 따른 막걸리의 화학적 특성 및 BA의 변화는 One-way ANOVA로 분석하였으며, 막걸리의 쌀과 밀가루 배합비율과 저장 기간에 따른 화학적 특성 및 BA의 변화는 Two-way ANOVA로 분석하였다. 이와 함께 이화학적 특성과 BA 각각의 상관관계를 살펴보았다. 모든 통계처리는 MINITAB version 14(Minitab Inc., State College, PA, USA)를 이용하였다.

결과 및 고찰

알코올 농도

쌀과 밀가루의 배합비율을 달리하여 담근 막걸리의 알코올 농도가 저장 온도에 따라 어떻게 변화하는 지를 측정하였다. 알코올 농도는 저장기간이 증가할수록, 저장온도가 높을수록 증가하였으며, 증가 폭은 쌀 배합비율이 높은 R100, R70 막걸리가 밀가루 배합비율이 높은 R30, R0 막걸리에 비해 유의적으로 크게 나타났다(Fig. 1, Table 3). 4종류의 막걸리 모두 4°C에서 저장한 경우 알코올 농도의 변화는 크지 않았으나, 10°C와 20°C에 저장한 경우 쌀 비율이 높은 막걸리는 저장 초기부터 알코올 농도가 크게 증가하여 30일째에 R100은 각각 9.1, 9.0%를 나타냈으며, R70은 각각 8.6, 8.5%를 나타내었다. 반면, 밀가루 배합비율이 높

은 막걸리의 알코올 농도는 R30가 각각 7.1, 7.0%, R0는 각각 7.7, 7.5%로 저장 초기와 비교하여 큰 변화가 없었다.

막걸리는 발효단계는 물론 저장 및 유통단계에도 많은 수의 효모가 살아있다(15,31). 따라서 막걸리는 유통 중에도 알코올 함량이 변화할 것으로 예상됨에도 불구하고 이제까지의 연구는 막걸리 담금 과정에서 변화에 대한 연구에 한정되어 있었다. 본 연구 결과, 막걸리는 저장 및 유통 중에도 알코올 발효가 진행되어 알코올 함량이 변할 수 있으며, 저장온도가 높을 경우 발효 정도가 더욱 증가한다는 것을 알 수 있었다. 또한 전분질 재료의 중량이 같을 경우 쌀 비율이 높은 막걸리는 밀가루 비율이 높은 막걸리에 비해 알코올을 생성할 수 있는 잠재능력이 더 크다는 사실도 알 수 있었는데 이러한 결과는 본 실험에 사용한 밀가루는 중력분으로써 쌀(일반미)에 비해 단백질 함량은 높고, 당질 함량은 낮은데 기인한 것으로 볼 수 있다(32).

단, 밀가루 배합비율이 높은 막걸리의 알코올 농도가 일정 수준을 유지한 것에 비해 쌀 배합비율이 높은 막걸리의 알코올 농도가 증가한 것은 쌀 막걸리가 밀가루 막걸리에 비해 더 긴 발효 기간을 필요로 하기 때문일 수 있다는 가능성을 배제할 수 없다.

pH와 산도

막걸리의 pH는 숙성이 시작되면서 감소하는데(33), 일반적으로 상품으로서의 막걸리는 pH 4.2 내외이다(31). 본 연구에서 저장 초기의 pH는 4.33-4.38로써 막걸리 군 간의 차이를 보이지 않았으며 4°C에 저장한 막걸리는 저장 30일째까지 그 수준을 유지하였다. 그러나 10°C에서 저장한 막걸리는 약 10일째까지 완만한 변화를 보인 이후 pH감소폭이 더 커진 반면 20°C에서 저장한 막걸리는 초기에 큰 폭으로 감소한 이후 30일째까지는 완만한 감소를 나타내었다. 저장 30일째 pH의 범위는 4°C에서는 pH 4.23-4.28, 10°C는 pH 3.54-3.81, 20°C의 경우 pH 3.30-3.43을 나타내었다. 즉 저장온도가 증가함에 따라 그리고 저장기간이 길어짐에 따라 pH는 유의적으로 감소하였으며, 막걸리의 pH는 쌀 배합비율에 따라서도 차이를 보여 쌀 배합비율이 높은 막걸리의 pH 감소가 더 크게 나타나는 경향이 있음을 알 수 있었다. 막걸리의 산도 역시 pH와 비슷한 경향을 나타내었으나 R100의 경우만 20°C에서 저장한 막걸리의 경우 30일째 산도가 약간 감소하는 경

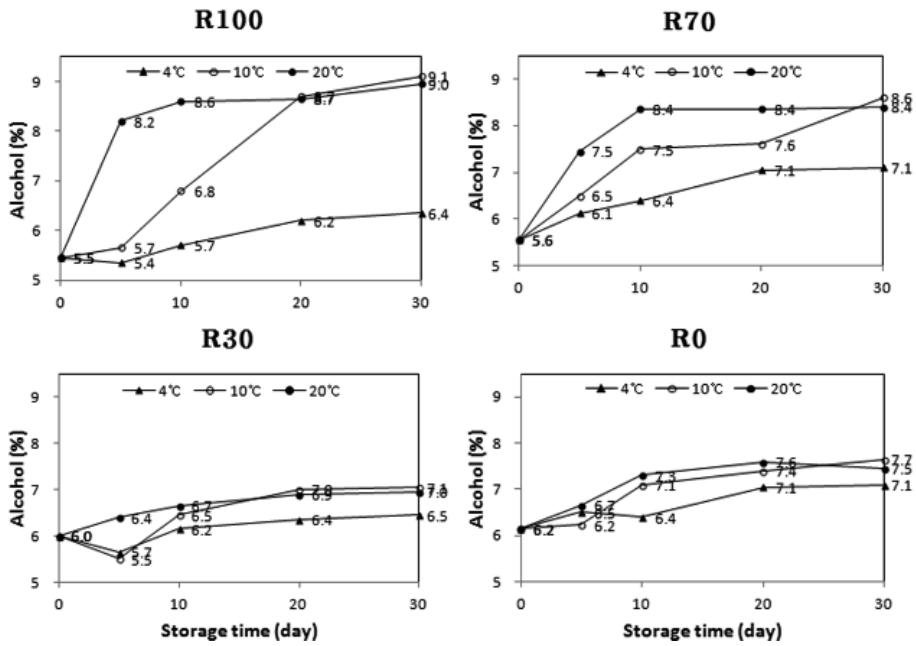


Fig. 1. Alcohol concentrations of *makgeolli* brewed with different proportions of rice and wheat flours during storage. R100: rice 100%, R70: rice 70%+wheat flour 30%, R30: rice 30%+wheat flour 70%, R0: wheat flour 100%.

Table 3. The effect of storage temperature, rice proportion and storage day on chemical properties and BA content in *makgeolli*¹⁾

		Alcohol	pH	Total acidity	Amino acidity	TYR ²⁾	PUT	CAD	Total BA
Storage temperature ³⁾		**	**	**	**	**	**	-	**
4°C ⁴⁾	Rice proportion (A)	**	**	**	**	**	**	**	**
	Storage day (B)	**	**	**	**	**	**	**	**
	A×B	**	*	**	**	-	**	-	**
10°C	Rice proportion (A)	**	**	**	**	**	**	**	**
	Storage day (B)	**	**	**	**	**	**	**	**
	A×B	**	**	**	**	**	**	*	**
20°C	Rice proportion (A)	**	**	**	**	**	**	**	**
	Storage day (B)	**	**	**	**	**	**	**	**
	A×B	**	**	**	**	**	**	**	**

¹⁾*Makgeolli* were prepared with different proportions of rice and wheat flours and stored at different temperatures.

²⁾TYR: tyramine, PUT: putrescine, CAD: cadaverine

³⁾Statistical significance of factors was analyzed by one-way ANOVA.

⁴⁾Statistical significance of factors was analyzed by two-way ANOVA.

*, **: significant at $\alpha=0.05, 0.01$ respectively

향을 나타내었다. 그러나 4종의 막걸리 모두 저장온도와 저장기간이 증가하면서 pH의 감소와 함께 산도가 유의적으로 증가하였으며, 저온에서의 변화는 극히 적었다(Table 2, Table 3).

Lee 등(31)은 막걸리를 4°C에서 보존한 경우 pH는 5일경 3.9까지 증가한 이후 일정하게 유지되고 총산 역시 0.54%로 감소한 이후 그 수준을 유지하였으나 25°C에서 보존한 경우는 15일경 pH 5.1, 총산은 0.32%로 감소하여 막걸리의 보존온도가 막걸리의 품질저하에 매우 중요한 요인임을 시사하였다. 그러나 이 연구에서는 막걸리의 보존기간이 늘어날수록 pH는 증가하고, 총산은 감소하여 본 연구 결과 중 R100의 30일째 결과를 제외한 나머지 결과와 상반되는 경향을 나타내었다. 실제로 본 연구실에서 시판 막걸리를 4°C와 20°C에 20일간 저장하면서 pH를 측정할 경우 20°C에 저장한 막걸리는 초기에 pH 3.46이었던 것이 20일째 pH 3.97까지 증가하였다(결과 미제시). 이러한 차이가 시판 막걸

리의 제성 과정에서 첨가하는 기타 원료 등 제조방법에 따른 차이인지 아니면 포장상태의 차이에 기인하는 것인지에 대해서는 후속 연구가 필요할 것이다.

아미노산 함량

막걸리 저장기간 중 아미노산도의 변화를 측정하고 분석한 결과는 Fig. 2와 Table 3과 같다. 아미노산 함량 역시 저장온도가 올라가고, 저장기간이 길어질수록 증가하는 경향을 나타내었으며, 같은 저장온도에서는 쌀과 밀가루의 배합비율과 저장기간에 따라서도 유의적인 차이를 나타내었다($p<0.01$). 실험 초기 아미노산도는 쌀 배합비율이 높은 R100과 R70이 밀가루 배합비율이 높은 R30과 R0에 비해 높게 나타났으나 10°C와 20°C에서 저장한 30일째 막걸리의 아미노산도는 이들 간의 별다른 차이를 나타내지 않았으므로 10°C와 20°C에서 저장한 막걸리의 아미노산

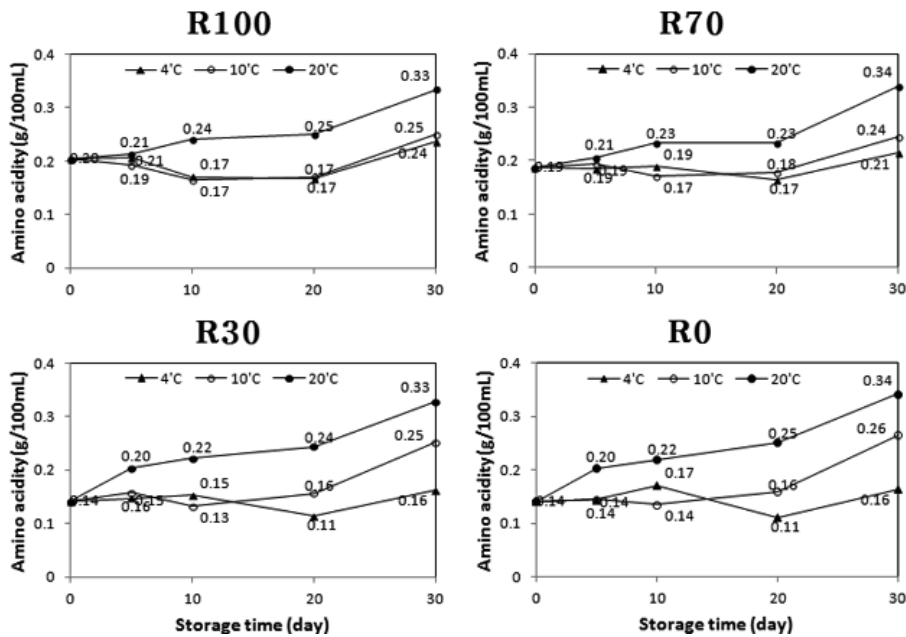


Fig. 2. Amino acidity of *makgeolli* brewed with different proportions of rice and wheat flours during storage. R100: rice 100%, R70: rice 70%+wheat flour 30%, R30: rice 30%+wheat flour 70%, R0: wheat flour 100%.

도는 밀가루 배합비율이 높은 막걸리에서 더욱 크게 증가함을 알 수 있었다.

막걸리는 단백질 함량과 유리 아미노산 함량이 매우 높은 술이다(32,34). 막걸리가 발효되고, 숙성되는 과정에서 살아있는 발효미생물의 단백분해능과 효모의 자가분해 등으로 인하여 유리되는 이러한 아미노산의 변화는 BA의 전구체로써 BA 생성에 서로 다른 영향을 미칠 수 있을 것으로 보아 막걸리 저장 중의 BA의 변화를 측정하였다.

Biogenic amine 함량

본 연구에서 쌀과 밀가루 배합비율을 달리하여 제조한 4종의 막걸리를 4°C, 10°C와, 20°C에서 각각 30일간 저장하면서 생성되는 BA의 종류와 함량을 측정한 결과는 전분질 원료로써 밀가루보다 쌀의 배합비율을 증가시킬 경우 BA 생성이 현저하게 감소하는 결과를 얻을 수 있었다(Fig. 3, Table 3).

우선, 4°C와 10°C에서 저장한 막걸리에서는 분석 대상인 8종의 BA 중 tyramine과 putrescine, cadaverine 만이 검출되었으나 20°C에 저장한 막걸리에서는 미량이지만 phenylethylamine도 검출되었다. 그러나 시판 막걸리에서 검출되었던 histamine과 tryptamine (15)은 검출되지 않았다. 유산균들은 BA를 형성하는 능력이 서로 다르므로(26), 이러한 차이는 각각의 막걸리에 존재하는 유산균 균종이나 균주의 차이에 의한 것으로 판단된다.

4°C에서 저장한 막걸리의 가장 주된 BA는 모든 실험군에서 putrescine으로 나타났으며, 검출된 BA 모두 20일째까지는 증가하는 경향을 보였으나 30일째는 감소하였다. 또한 R100과 R70에 비해 밀가루 비율이 높은 R30, R0의 BA 함량이 높았다. 이러한 경향은 막걸리를 10°C에서 저장한 경우 매우 뚜렷한 차이를 나타내어, R100과 R70은 4°C에서 저장했을 때와 비교하여 tyramine과 putrescine 함량에 별다른 변화가 없었으나 R30과 R0의 함량은 현저하게 증가하였다. 그러나 이들 막걸리의 tyramine은 30일째 함량이 감소하였으며, putrescine은 저장 30일까지 계속 증가하였다.

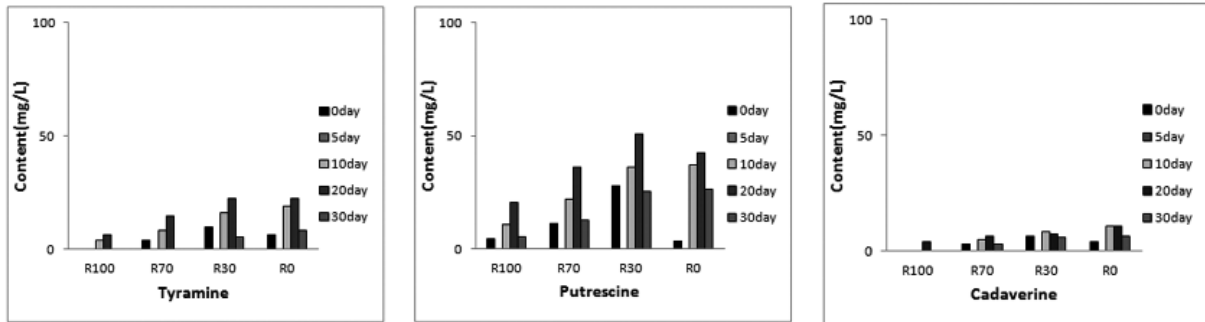
막걸리를 20°C에서 저장했을 때의 BA 생성 역시 같은 경향을 보였으나 tyramine과 putrescine의 생성량은 10°C에 비해 크게 증가하였으며, R100은 여전히 낮은 수준이었으나 R70의 생성량은 크게 증가하였다. 또한 10°C에서는 R30, R0의 BA가 20일째부터 함량이 크게 증가한 반면 20°C에서는 증가 시기가 앞당겨져 5일째부터 현저한 증가를 나타내었으며, R70은 10일째부터 증가하였다. 그러나 R100의 tyramine과 R30의 putrescine을 제외한 대부분 막걸리의 tyramine과 putrescine 함량은 10일째를 정점으로 감소하였다.

와인 양조에 있어서 BA 생성에 영향을 미치는 주요인은 유리 아미노산 농도와 아미노산을 탈탄산화 할 수 있는 유산균과 효모에 달려 있다는 사실은 잘 알려져 있다(35-37). 쌀과 밀가루는 알코올의 원료가 되는 당질의 함량을 비롯한 다른 영양성분에서 많은 차이가 있으며, 이러한 차이는 BA 생성에 영향을 미치는 미생물의 증식에도 영향을 미칠 것이다. 또한 쌀 배합비율을 달리한 본 실험에서 나타난 알코올 농도, pH, 산도, 아미노산도 등의 차이 또한 미생물의 증식에 영향을 주었을 것으로 볼 수 있으며, 이러한 미생물의 차이가 각 실험군에서의 BA 생성 및 함량의 차이로 나타났을 것으로 생각된다. 그러나 이를 뒷받침하기 위해서는 후속 연구가 필요할 것이다.

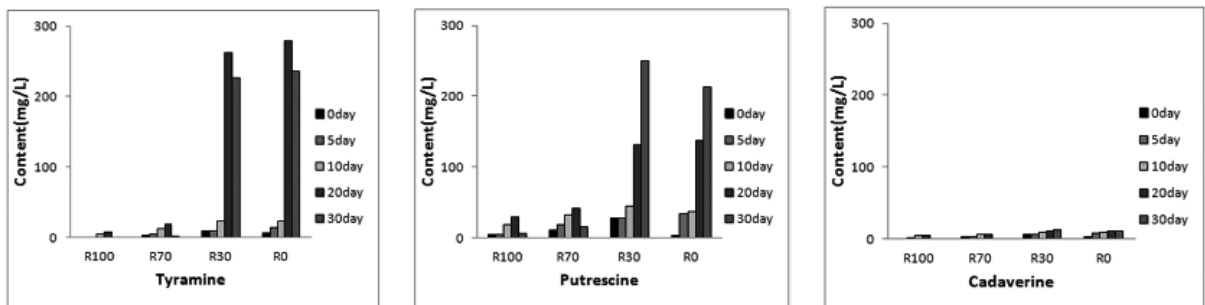
BA는 아미노산 탈탄산 효소 활성을 갖는 미생물에 의해 생성되지만, 아민 산화효소 활성을 갖는 미생물은 BA의 생성을 억제시킬 수 있다(38,39). Fadda 등(40)은 아미노산 탈탄산 효소 활성을 갖지 않는 *Lactobacillus* 균종들이 tyramine을 분해시켰으며 그 중 *L. casei*와 *L. plantarum* 균주는 높은 분해율을 나타냈다고 보고하고 있다. 막걸리에도 다양한 *L. plantarum* 균주가 존재하고 있으므로(41,42,15), 이들 균주의 성장이 BA의 감소에 영향을 미쳤을 것으로 생각된다.

이들 막걸리에서 생성된 막걸리 별 총 BA의 함량변화는 Fig. 4와 같다. R100은 저장온도가 증가함에도 불구하고 막걸리에서 생성된 총 BA 함량이 낮은 수준을 유지하였고, R70은 4°C와 10°C의 차이를 보이지 않았으나 20°C에서 저장한 경우에 함량이

(A) 4°C



(B) 10°C



(C) 20°C

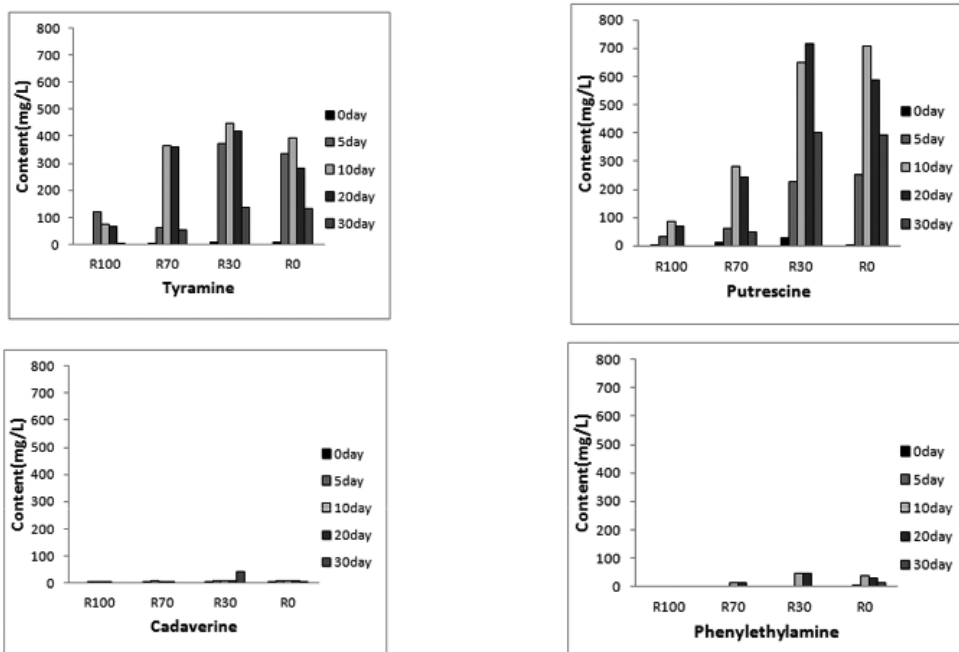


Fig. 3. The individual biogenic amine content produced in *makgeolli* brewed with different proportions of rice and wheat flours and stored at different temperatures. R100: rice 100%, R70: rice 70%+wheat flour 30%, R30: rice 30%+wheat flour 70%, R0: wheat flour 100%.

증가하였다. 반면, R30과 R0는 저장온도가 증가함에 따라 총 BA 함량이 유의적으로 증가하였다. 또한 총 BA의 최고 생성량도 R100과 R70이 각각 178.6와 682.9 mg/L를 나타낸 반면 R30과 R0는 각각 1186.7와 1150.4 mg/L를 나타내어 쌀의 배합비율이 높을수록 각각의 BA 뿐만 아니라 총 BA의 함량 역시 유의적으로 감소함을 알 수 있었다(Table 3). 이러한 결과는 Fig. 2의 아미노산도의 변화와 매우 비슷한 경향을 보여 밀가루 배합비율이 높

은 막걸리는 쌀 배합비율이 높은 막걸리에 비해 저장 중의 아미노산도가 더 많이 증가하고 이들 유리 아미노산이 BA 생성의 전구체로 작용함으로써 BA 생성을 더 많이 증가시켰을 가능성을 시사해 준다고 할 수 있다.

식품의 BA 함량은 미생물의 증식 특히 세균의 증식과 함께 증가한다는 사실 때문에 식품의 품질이나 열악한 제조 과정의 지표로 사용할 것을 제안하고 있다(35,43). BA는 식품에서 미생물

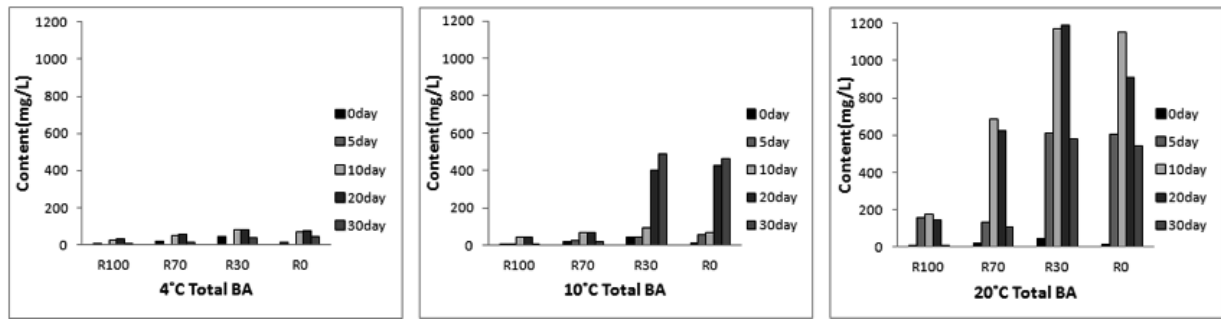


Fig. 4. Total biogenic amine content produced in *makgeolli* brewed with different proportions of rice and wheat flours and stored at different temperatures. R100: rice 100%, R70: rice 70%+wheat flour 30%, R30: rice 30%+wheat flour 70%, R0: wheat flour 100%.

활성 결과 생성되는 물질이므로 다양한 발효 식품에 함유되어 있고, 그 함량도 매우 다양하다. 발효 식품 중의 BA 함량에 대해 잘 고찰한 논문(26)에 따르면 와인의 경우 총 아민 함량은 미량-130 mg/L의 범위에서 매우 다양하며, 단백질 함량이 많은 원재료를 발효 시킨 식품의 BA 함량은 매우 높아서 건조 소시지의 경우 histamine, cadaverine, putrescine, tyramine의 함량이 각각 0-357.7, 0-658.1, 0-500.7, 0-742.6 mg/kg의 범위에서 검출되었으며, 숙성 치즈의 경우 각각 2.21-163.56, 4.23-215.28, 0-611.68, 0-241.92 mg/kg의 범위에서 검출되었다고 한다.

와인에 함유된 아민 중에서 소비자에게 독성을 나타내는 것은 발견되지 않았지만, histamine, putrescine, cadaverine, phenylethylamine과 tryptamine 등 주요 BA는 식중독의 원인이 되며, histamine은 특히 알레르기성 과민반응을 일으키는 강력한 혈관확장제로 작용한다. 따라서 독일, 벨기에, 프랑스와 스위스 등은 와인에서 검출되는 histamine의 허용 상한선을 각각 2, 5-6, 8, 10 mg/L로 정하고 있다(35). 하지만 식품이나 음료로 섭취한 BA는 대부분 monoamine oxidase(MAO)와 diamine oxidase(DAO), N-methyl transferase(HMT) 같은 효소에 의해 장에서 쉽게 대사되어 무독화된다(35,44,26).

그러나 히스타민이나 다른 BA 섭취량이 많거나 다른 물질들에 의해 효소 작용이 방해 받을 경우 이러한 방어 기전이 저해될 수 있는데 특히 알코올과 아세트알데히드는 MAO와 DAO의 억제제로 작용하므로 BA함량이 높은 식품과 함께 섭취할 경우 바람직하지 못한 생리적 효과를 유발할 수 있다(28,29). 또한 많은 종의 유산균이 식품 내에서 아미노산 탈탄산작용에 의해 BA를 생성하는 것으로 알려져 있으므로(25), 다수의 유산균이 살아있는 채 유통되는 발효주인 막걸리의 BA 함량은 막걸리의 안전성과 품질 측면에서 관리되어야 하는 주요 요인이라 할 수 있다. 특히 본 실험에서는 전 기간에 걸쳐 histamine은 검출되지 않았다. 이는 막걸리를 담는 과정에서 원재료 이외의 요인에 의한 잡균의 오염을 최대한 줄이려고 노력한 결과일 수 있다.

미생물의 성장은 온도, pH, 산도 등 다양한 물리화학적 요인에 의한 영향을 받는다. 이러한 조건은 세균의 수를 증가시켜 아민을 생성하는 균주가 증식할 가능성을 높여 준다(45). 본 실험 결과 4°C에서 저장한 막걸리의 BA 총 함량의 최고치는 20일째 R0로써 75.69 mg/L이었으며, 10°C에 저장한 막걸리는 저장 10일째까지의 최고치가 R30의 75.67 mg/L로써 낮은 수준을 유지하고 있으므로 막걸리를 출고 단계부터 소비까지의 전 과정을 통틀어 10°C 이하에서 10일간 저장한다고 하면 막걸리의 BA 함량을 염려할 필요는 없을 것으로 보인다. 하지만 현재의 막걸리 유통 구조를 볼 때 출고 시점부터 소비까지의 전 과정에서 10°C 이하를 유지하기는 쉽지 않으며, 특히 여름철 외부 온도에 짧은 시간 노

출되는 것만으로도 BA 함량은 크게 증가할 수 있다. 더욱이 최근 별다른 기준 없이 업체 자율적으로 유통기한을 늘이는 분위기는 장기적으로 소비자들이 막걸리를 외면하게 하는 원인이 될 수 있다. 따라서 현재의 생산, 유통 상태에서의 막걸리의 BA 생성 저하를 위한 노력은 막걸리의 대중화 및 세계화를 위한 매우 의미 있는 연구가 될 것이다.

화학적 특성과 Biogenic amine 함량의 상관관계

쌀 배합비율을 달리하여 제조한 4종의 막걸리의 화학적 특성과 BA 함량과의 상관관계를 Table 4에 나타내었다. 총 BA 함량은 막걸리의 알코올 함량, pH, 산도 및 아미노산 함량과 유의적인 상관관계가 있음을 알 수 있었다. 특히 pH와 총 BA는 유의적인 상관관계를 나타내어 pH의 감소와 함께 총 BA 함량이 증가하였다($p < 0.01$). 아미노산 탈탄산 효소의 활성에 있어서 pH는 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 아미노산으로부터 BA를 생성하는 아미노산 탈탄산 효소의 활성은 산성 환경에서 더 강해지며, 최적 pH의 범위는 4.0-5.5라고 알려져 있다(46,47). Table 2의 결과를 보면 10°C에서 저장한 경우, R100을 제외한 다른 막걸리는 20일째까지는 BA 생성을 위한 최적 pH의 범위를 유지하였으나 30일째는 그 이하로 감소하였다. 그런데 실제로 총 BA는 30일까지 지속적으로 증가하는 경향을 보였으며, 20°C에서 저장한 경우는 10일째부터 pH 3.74 이하로 떨어진 후 지속적인 감소를 보였는데 이때의 BA는 10일째를 정점으로 감소하는 경향을 보여주어서 pH 범위와 BA 생성 간의 관련이 있음을 알 수 있었다.

와인 양조 시 알코올 발효 기간 동안 효모는 아미노산을 주로 생합성이나 질소원으로 사용하고 BA 생성을 위한 탈탄산 작용을 위해서는 적은 양만을 사용하므로 이 시기 BA 생성과 전구체 아미노산 소비 사이에는 상관관계가 없다고 한다(26). 그러나 유리 아미노산은 발효에 있어서 세균의 영양원으로도 작용하므로 막걸리의 저장 중 BA를 생성하는 세균의 성장을 도와 줄 수 있고, BA의 전구체로도 작용할 것이다. Table 4에서는 막걸리 중의 유리 아미노산 함량이 총 BA 함량 및 tyramine, putrescine의 함량과 유의적인 상관관계가 있음을 보여준다. 따라서 막걸리 속의 유리 아미노산 함량은 BA 생성에 영향을 미칠 수 있을 것으로 생각된다.

이상의 결과로부터 막걸리는 시판 후 유통 기간 중에도 알코올 함량을 비롯한 화학적 품질 특성이 변화하고, BA 함량이 증가할 수 있으며, 이러한 변화는 저장 온도에 따라 크게 달라진다는 것을 알 수 있었다. 따라서 품질 변화를 늦추기 위해서는 막걸리를 저온 저장해야 하며, 10°C보다는 4°C에서의 저장이 권장된다. 최근 각 가정에 보급되어 있는 김치냉장고의 온도가 4°C

Table 4. Correlation coefficients between chemical characteristics and biogenic amine contents of makgeolli¹⁾

	Alcohol	pH	Total acidity	Amino acidity	Total BA	TYR ²⁾	PUT	CAD
Alcohol	1.000	-0.803**	0.653**	0.517**	0.234*	0.286**	0.193	0.021
pH		1.000	-0.945**	-0.824**	-0.566**	-0.537**	-0.560**	-0.204*
Total acidity			1.000	0.853**	0.534**	0.476**	0.541**	0.189
Amino acidity				1.000	0.385**	0.324**	0.412**	0.105
Total BA					1.000	0.948**	0.978**	0.405**
TYR						1.000	0.861**	0.339**
PUT							1.000	0.413**
CAD								1.000

¹⁾Makgeolli were prepared with different proportions of rice and wheat flours and stored at different temperatures.

²⁾TYR: tyramine, PUT: putrescine, CAD: cadaverine

*, **: significant at $\alpha=0.05, 0.01$ respectively

전후인 만큼 구입 후의 막걸리는 냉장고(10°C 전후)보다는 김치 냉장고에 보관하는 것이 신선도를 오래 유지하는 방법이 될 수 있다. 또한 본 연구를 통해 쌀만으로 제조한 막걸리 또는 쌀의 배합비율이 높은 막걸리는 밀가루 비율이 높은 막걸리에 비해 알코올 생성량은 많으면서도 BA 생성량은 유의적으로 낮아 막걸리의 품질 특성뿐만 아니라 안전성 측면에서도 우수하다는 것을 알 수 있었다. 이러한 연구결과가 막걸리의 유통기한을 연장시켜 막걸리 폐기율을 낮춤으로써 자원을 절약하고, 전량 수입에 의존하는 막걸리용 밀가루를 국내산 잉여 쌀로 대체하게 함으로써 막걸리의 품질을 향상시키고 쌀 재고량을 감소시키는 데 도움이 될 수 있기를 기대한다.

요 약

본 연구는 막걸리의 전분질 원료가 막걸리의 화학적 특성 및 BA 생성에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다. 이를 위해 쌀과 밀가루 배합비율을 달리하여 제조한 4종류의 막걸리를 4, 10와 20°C에 각각 30일간 저장하면서 알코올 함량, pH, 산도, 아미노산 함량과 함께 8종의 BA 생성 특성을 측정하였다. 막걸리의 알코올 함량은 저장기간이 경과하고 저장온도가 증가함에 따라 증가하였다. 또한 쌀만으로 제조한 막걸리 R100과 쌀 70%와 밀가루 30%로 제조한 R70의 알코올 함량이 밀가루 70%와 쌀 30%로 만든 막걸리 R30과 밀가루만으로 제조한 R0에 비해 많았다. 막걸리의 pH는 4°C에서는 저장 30일까지 별다른 변화를 보이지 않았으나 저장온도가 증가할수록 낮아져서 초기에 pH 4.33-4.38 이었던 것이 10°C와 20°C에서 30일째 저장한 경우 각각 pH 3.54-3.81, pH 3.30-3.43까지 감소하였다. 산도는 pH와 같은 경향을 보였으며, pH의 감소와 함께 산도는 증가하였다. BA의 전구체가 되는 유리 아미노산의 함량 역시 저장기간이 경과할수록 그리고 저장온도가 증가할수록 증가하였다. 막걸리에서 측정된 8종의 BA 중 tyramine, putrescine, cadaverine과 phenylethylamine의 4종이 검출되었고, 이 중 가장 주된 BA는 putrescine과 tyramine이었다. BA 생성량은 막걸리의 종류와 저장온도 및 저장기간에 따라 현저한 차이를 나타내었다. 저장온도가 증가함에 따라 각각의 BA 함량이 크게 증가하였고, 4°C와 10°C에서는 tyramine, putrescine, cadaverine만 검출된 것과 달리 20°C에서는 미량이지만 phenylethylamine도 검출되었다. 그러나 전 기간을 걸쳐 histamine은 검출되지 않았다. 쌀과 밀가루 배합비율을 달리한 막걸리에 있어서 BA 생성량은 매우 큰 차이를 나타내었다. 총 BA의 최고 생성량은 R100과 R70이 각각 178.6와 682.9 mg/L를 나타낸 반면 R30과 R0는 각각 1186.7와 1150.4 mg/L를 나타내어 쌀의 배합비율이

높을수록 각각의 BA 뿐만 아니라 총 BA의 함량 역시 유의적으로 감소함을 알 수 있었다. 또한 막걸리의 화학적 특성과 BA 함량의 상관관계를 분석한 결과 pH의 변화 및 유리 아미노산 함량은 막걸리의 BA 생성과 유의적인 상관관계를 갖고 있음을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 막걸리는 시판 후 유통 기간 중에도 알코올 함량을 비롯한 화학적 품질 특성이 변화하고, BA 함량이 증가할 수 있으며, 이러한 변화는 저장 온도에 따라 크게 달라진다는 것을 알 수 있었다. 따라서 품질 변화를 늦추기 위해서는 막걸리를 저온 저장해야 하며, 10°C보다는 4°C에서의 저장이 권장된다. 또한 쌀의 배합비율이 높은 막걸리는 밀가루 비율이 높은 막걸리에 비해 알코올 생성량은 많으면서도 BA 생성량은 유의적으로 낮아서 막걸리의 품질 특성뿐만 아니라 안전성 측면에서도 우수하다는 사실을 시사하였다. 이러한 연구결과가 막걸리를 쌀로 제조하여 저온저장 함으로써 막걸리의 짧은 유통기한을 연장하고, 전량 수입에 의존하는 막걸리용 밀가루를 국내산 잉여 쌀로 대체하게 함으로써 막걸리의 품질을 향상시키고 쌀 재고량을 감소시키는 데 도움이 될 수 있기를 기대한다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 한식 세계화 및 전통식품 산업화 기술 개발 사업(PJ0066992011)의 연구비 지원으로 수행된 연구결과와 일부로 이에 감사 드립니다. 또한 본 연구 수행에 도움을 주신 농촌진흥청 국립농업과학원 발효이용과 정식태 연구관과 가천대학교 생명과학과 김재영 교수 그리고 광희정, 정은실 학생에게 감사 드립니다.

문 헌

1. Koh KH. Korean alcohol beverage from the viewpoint of food culture. Korean J. Food Culture 24: 33-38 (2009)
2. Park JR. Makgeolli, the revival of a thousand years! a trend, not fad. Morning Brief, Hanwha Securities 03.22 (2010)
3. Yang SB, Yang SR. The willingness-to-pay price for makgeolli made of domestic rice. Korean J. Food Market. Econ. 28: 57-77 (2011)
4. Lee HS, Hong KH, Yoon CH, Kim JM, Kim SM. Effect of Korean turbid rice wine (takju) lees extract on blood glucose in the db/db mouse. Korean J. Food Culture 24: 219-223 (2009)
5. Lee HS, Hong KH, Kim JY, Kim DH, Yoon CH, Kim SM. Blood pressure lowering effect of Korean turbid rice wine (takju) lees extract in spontaneously hypertensive rat (SHR). Korean J. Food Culture 24: 338-343 (2009)
6. Bae SH, Jung EY, Kim SY, Shin KS, Suh HJ. Antioxidant and immuno-modulating activities of Korean traditional rice wine,

- takju*. J. Food Biochem. 34: 233-248 (2010)
7. Shin MO, Kim MH, Bae SJ. The effect of *makgeolli* on blood flow, serum lipid improvement and inhibition of ACE *in vitro*. J. Life Sci. 20: 710-716 (2010)
 8. Cho EK, Kim HY, Byeon HJ, Kim SW, Choi YJ. Nitrite scavenging and alcohol metabolizing activities of hot water extract from *makgeolli* and its angiotensin converting enzyme inhibitory effect. J. Life Sci. 20: 768-774 (2010)
 9. Jeong JW, Nam PW, Lee SJ, Lee KG. Antioxidant activities of Korean rice wine concentrates. J. Agr. Food Chem. 59: 7039-7044 (2011)
 10. Ha BJ, Kwon RH, Chae GY. The effects of the *makgeolli* on the antioxidative activity in the endotoxin LPS-treated rats. J. Fd. Hyg. Safety 26: 166-170 (2011)
 11. Shin MO, Kang DY, Kim MH, Bae SJ. Effect of growth inhibition and quinone reductase activity stimulation on *makgeolli* fractions in various cancer cells. J. Korean Soc. Food Nutr. 37: 288-293 (2008)
 12. Kim JE, Jung SK, Lee SJ, Lee KW, Kim GW, Lee HJ. Nuruk extract inhibits lipopolysaccharide-induced production of nitrite and interleukin-6 in RAW 264.7 cells through blocking activation of p38 mitogen-activated protein kinase. J. Microbiol. Biotechn. 18: 1423-1426 (2008)
 13. Lee SJ, Kim JH, Jung YW, Park SY, Shin WC, Park CS, Hong SY, Kim KW. Composition of organic acids and physiological functionality of commercial *makgeolli*. Korean J. Food Sci. 43: 125-248 (2011)
 14. Lee HS, Kwak HJ, Kim JY, Cho WK, Kim SM. A survey of drinking habits and health perception of *makgeolli*. Korean J. Food Culture 25: 544-557 (2010)
 15. Kim JY, Kim DH, Park P, Kang HI, Ryu EK, Kim SM. Effects of storage temperature and time on the biogenic amine content and microflora in Korean turbid rice wine, *makgeolli*. Food Chem. 128: 87-92 (2011)
 16. Silla-Santos MH. Biogenic amines; their importance in foods. Int. J. Food Microbiol. 29: 213-231 (1996)
 17. Brink BT, Damink C, Joosten H, Huis in't Veld J. Occurrence and formation of biologically active amines in foods. Int. J. Food Microbiol. 11: 73-84 (1990)
 18. Kim JH, Ahn HJ, Yook HS, Park HJ, Byun MW. Biogenic amines content in commercial Korean traditional fermented soybean paste. Korean J. Food Sci. Technol. 33: 682-685 (2001)
 19. Kim JH, Park HJ, Kim MJ, Ahn HJ, Byun MW. Survey of biogenic amine contents in commercial soy sauce. Korean J. Food Sci. Technol. 35: 325-328 (2003)
 20. Kim JH, Ahn HJ, Hong JW, Han SB, Byun MW. Survey of biogenic amine contents in commercial beers. Korean J. Food Sci. Technol. 34: 1127-1129 (2002)
 21. Han GH, Cho TY, Yoo MS, Kim CS, Kim JM, Kim HA, Kim MO, Kim SC, Lee SA, Ko YS, Kim SH, Kim DB. Biogenic amines formation and content in fermented soybean paste (*cheonggukjang*). Korean J. Food Sci. Technol. 39: 541-545 (2002)
 22. Cho TY, Han GH, Bahn KN, Son YW, Jang MR, Lee CH, Kim SH, Kim DB, Kim SB. Evaluation of biogenic amines in Korean commercial fermented foods. Korean J. Food Sci. Technol. 38: 730-737 (2006)
 23. Bover-Cid S, Holzapfel WH. Improved screening procedure for biogenic amine production by lactic acid bacteria. Int. J. Food Microbiol. 53: 33-41 (1999)
 24. Moreno-Arribas MV, Polo MC, Jorganes F, Muñoz R. Screening of biogenic amine production by lactic acid bacteria isolated from grape must and wine. Int. J. Food Microbiol. 84: 117-123 (2003)
 25. Landete JM, Ferrer S, Pardo I. Biogenic amine production by lactic acid bacteria, acetic bacteria, and yeast isolated from wine. Food Control 18: 1569-1574 (2007)
 26. Ancín-Azpilicueta C, González-Marco A, Jiménez-Moreno N. Current knowledge about the presence of amines in wine. Crit. Rev. Food Sci. 48: 257-275 (2008)
 27. Shalaby AR. Significance of biogenic amines to food safety and human health. Food Res. Int. 29: 675-690 (1996)
 28. Smith AA. Interaction of biogenic amines with ethanol. Adv. Exp. Med. Biol. 56: 265-275 (1975)
 29. Maynard LS, Schenker VJ. Monoamine-oxidase inhibition by ethanol *in vitro*. Nature 196: 575-576 (1996)
 30. NTSTSI. Manufacturing Guideline of *Takju* and *Yakju*. National Tax Service Technical Service Institute. Seoul, Korea. pp. 195-198 (2005)
 31. Lee TJ, Hwang DY, Lee CY, Son HJ. Changes in yeast cell number, total acid, and organic acid production and distribution processes of *makgeolli*, traditional alcohol of Korea. Korean J. Microbiol. 45: 391-396 (2009)
 32. Korea Food & Drug Administration. Nutritive components. Available from: <http://www.foodnara.go.kr>. Accessed Oct. 11, 2012.
 33. Song JC, Park HJ, Shin WC. Change of *takju* qualities by addition of cyclodextrin during the brewing and aging. Korean J. Food Sci. Technol. 29: 895-900 (1997)
 34. Lee WK, Kim JR, Lee MW. Studies on the changes in free amino acids and organic acids of *takju* prepared with different *koji* strains. J. Korean Agr. Chem. Soc. 30: 323-327 (1987)
 35. Landete JM, Ferrer S, Polo L, Pardo I. Biogenic amine in wines from three spanish regions. J. Agr. Food Chem. 53: 1119-1124 (2005)
 36. Lonvaud-Funel A, Joyeux A. Histamine production by wine lactic acid bacteria; isolation of a histamine producing strain of *Leuconostoc oenos*. J. Appl. Bacteriol. 77: 401-407 (1994)
 37. Moreno-Arribas V, Torlois S, Joyeux A, Bertrand A, Lonvaud-Funel A. Isolation, properties and behaviour of tyramine-producing lactic acid bacteria from wine. J. Appl. Microbiol. 88: 584-593 (2000)
 38. Leuschner RG, Hammes WP. Tyramine degradation by micrococci during ripening of fermented sausage. Meat Sci. 49: 289-296 (1998)
 39. Martuscelli M, Crudele MA, Gardini F, Suzzi G. Biogenic amine formation and oxidation by *Staphylococcus xylosum* strains from artisanal fermented sausages. Lett. Appl. Microbiol. 31: 228-232 (2000)
 40. Fadda S, Vignolo G, Oliver G. Tyramine degradation and tyramine/histamine production by lactic acid bacteria and *Kocuria* strains. Biotechnol. Lett. 23: 2015-2019 (2001)
 41. Jianbo J, Kim SY, Jin Q, Eom HJ, Han NS. Diversity analysis of lactic acid bacteria in *takju*, Korean rice wine. J. Microbiol. Biotechn. 18: 1678-1682 (2008)
 42. Kim SY, Yoo KS, Kim JE, Kim JS, Jung JY, Jin Q, Eom HJ, Han NS. Diversity analysis of lactic acid bacteria in Korean rice wines by culture-independent method using PCR-denaturing gradient gel electrophoresis. Food Sci. Biotechnol. 19: 749-755 (2010)
 43. Önal A. A review: Current analytical methods for the determination of biogenic amines in foods. Food Chem. 103: 1475-1486 (2007)
 44. Rice SL, Eitenmiller RR, Koehler PE. Biologically active amines in food. A review. J. Milk Food Technol. 39: 353-358 (1976)
 45. Wibowo D, Eschenbruch, R. Davis CR, Fleet GH, Lee TH. Occurrence and growth of lactic acid bacteria in wine. A review. Am. J. Enol. Viticult. 36: 302-313 (1985)
 46. Sinell HJ. Biogenic amine als Risikofaktoren in der Fischhygiene. Arch. Lebensmittelhyg. 29: 206-210 (1978)
 47. Teodoroviã V, Bunëië S, Smiljanïã D. A study of factors influencing histamine production in meat. Fleischwirtschaft. 74: 170-172 (1994)