

## 보리차 제조시 수돗물 중 염소소독부산물의 제거 여부 및 보리차·옥수수차·결명차 중 Maillard 반응 생성물 동정

김희갑\* · 이수형

강원대학교 자연과학대학 환경과학과

**초 록 :** 붉은 보리 알과 보리 티백으로부터 일상적인 차를 만드는 과정에 따라 보리차를 제조할 때 염소로 소독된 물로부터 염소소독부산물의 수준이 감소되는지의 여부를 알아보았다. 수돗물과 두 종류의 보리차 중의 여덟 가지 염소소독부산물 중에서 여섯 가지의 휘발성화합물들은 10분 동안의 가열한 후에 검출한계 이하가 되었으므로, 비휘발성 화합물인 dichloroacetic acid, trichloroacetic acid 및 총잔류염소에 대해 서로 비교하였다. 가열 전후의 상대적인 양의 변화를 비교한 결과, 세 항목 모두 유의적인 차이가 발견되지 않았으며, 원래의 물 중에서 존재하지 않았던 새로운 봉우리들이 기체크로마토그래프/전자포획검출기(GC/ECD)의 총이온크로마토그램(TIC)상에 나타났다. 종류되고 탈이온화된 물을 이용하여 두 종류의 보리차(알곡과 티백), 옥수수차와 결명차를 제조한 후 액-액 추출법과 기체크로마토그래피/질량선택검출(GC/MSD)을 이용하여 phenol류, furan류, pyrrole류 등 33종의 유기화합물을 분리·확인하였다. (1999년 5월 24일 접수, 1999년 7월 28일 수리)

### 서 론

보리차, 옥수수차와 결명차 등은 가정 및 음식점 등에서 흔히 음용수로 이용되고 있는데, 일반적으로 그 재료인 종자를 200°C 정도의 고온에서 볶음 처리함으로써 풋냄새와 맛이 제거되고, 주된 구성 성분인 탄수화물과 단백질이 고온에서 Maillard 반응을 통해 방향족 화합물들이 생성되어 기호성이 증대되는 것으로 알려져 있다.<sup>1)</sup> 또한, 많은 사람들은 표면에 볶음 처리 과정에서 생기는 검댕이 활성탄처럼 작용하여 물 중에 존재하는 중금속 등의 유해한 화합물을 제거할 수 있다고 생각하고 있다. 더욱이, 물 오염이 심각한 문제로 등장되고 염소로 소독처리한 음용수에 여러 종류의 부산물(chlorination by-products, CBPs)이 생성된다는 것이 알려진 이후,<sup>2)</sup> 많은 사람들이 수돗물 자체를 음용수로 사용하기보다는 보리차, 옥수수차, 결명차 등을 만들어 섭취하고 있다.<sup>3)</sup>

단당류, 아미노산, 지방 등의 여러 가지의 성분들이 열에 의해 비효소적 갈변화 반응인 Maillard 반응, 아미노산의 Strecker 분해 반응, 지질의 산화와 같은 복잡한 과정을 거쳐 여러 가지의 새로운 화합물들이 생성된다는 것이 여러 논문에서 보고되었다.<sup>1)</sup> 또한, 육류(쇠고기, 닭고기, 돼지고기), 감자요리(구운 것, 파삭파삭하게 익힌 것, 기름에 튀겨 익힌 것) 및 음료(커피, 차, 코코아)에서 향기를 내는 주된 휘발성 화합물이 긴 사슬의 헤테로고리의 화합물이라는 것도 보고되어 왔다.<sup>1)</sup>

그런데, 이와 같은 많은 Maillard 반응 생성물들은 염색체이상유발성(clastogenicity)과 돌연변이원성(mutagenicity)을 일으키는 것으로 보고되었으며,<sup>4,5)</sup> 또한, 영업 및 가정용으로 시판되는 붉은 보리로부터 물, 에탄올, 석유에테르 등의 용매를 사

용하여 추출한 액을 농축한 뒤 *Salmonella typhimurium* TA100에 대하여 Ames test를 실시한 결과 돌연변이원성이 관찰되기도 하였다.<sup>6)</sup>

최근의 연구에서는 붉은 결명자 중의 향기 성분을 Licken and Nickson's Apparatus를 이용하여 2시간 동안 연속수증기증류·추출한 뒤, 기체크로마토그래프/질량선택검출기(GC/MSD)을 이용하여 지방산 외에 3종의 pyrazine류, 4종의 pyrrole류와 pyridine류, 9종의 furan류와 phenol류, 2종의 alcohol류, 9종의 aldehyde류와 ketone류, 그 외에 6종의 화합물들을 확인하였다.<sup>7)</sup>

본 연구에서는 가정에서 제조하는 방법에 따라 보리차를 만들 때 수돗물 중의 CBPs의 수준이 감소되는지의 여부를 알아보고, 보리차·옥수수차·결명차를 제조할 때 물 중으로 용출되는 유기화합물들을 GC/MSD를 이용하여 분리·동정하였다.

### 재료 및 방법

#### 재료 및 시약

차 제조에 사용된 붉은 보리 종자, 보리 티백, 붉은 옥수수 종자 및 결명자 티백은 시중에서 상품으로 포장된 상태의 것을 구입하였다. 그리고 bromodichloromethane(BDCM), ( $\pm$ )-2-bromopropionic acid(BPA), *t*-butyl methyl ether(MTBE), chloral hydrate(CH), dichloroacetic acid(DCAA), methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), sodium sulfate( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), sodium thiosulfate ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), sulfuric acid( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )와 trichloroacetic acid(TCAA)는 Fluka Chemie사에서, chloroform(CF)은 Junsei Chemical사에서, 1-bromo-3-chloropropane(BCP), dichloroacetonitrile(DC-AN)과 1,1-dichloro-2-propanone(DCP)은 Aldrich Chemical사에서 1,1,1-trichloropropanone(TCP)은 Supelco사에서, HCl(35%)은 Matsunoe Chemicals사에서, ethyl ether는 SHOWA 사에서 구입하였으며 모두 정제하지 않고 사용하였다.

찾는말 : 결명차, 돌연변이원성, 방향족 화합물, 보리차, 염소소독부산물, 옥수수차, GC/MSD, Maillard 반응 생성물.

\*연락처자

**보리차의 염소소독부산물 흡착·제거 작용 여부 확인 실험**  
 대조표준 실험으로 모두 네 차례에 걸쳐 1 l의 수돗물을 10분 동안 가열하였다. 그리고, 시중에서 유통되고 있는 두 종류의 가정용 보리차 재료를 실험에 사용하였는데, 먼저 15.5 g의 볶은 보리를 1 l의 수돗물이 들어있는 알루미늄 냄비에 넣고 도시가스를 연료로 사용하여 720°C의 불꽃 온도에서 10분 동안 가열하였다. 또한, 1 l의 수돗물을 10분 동안 가열한 직후에 10 g의 볶은 보리 조각들이 들어있는 티백을 넣고 10분 동안 방치하였다. 위의 두 실험은 각각 세 차례에 걸쳐 반복 실시하였다.

### 수돗물 및 보리차 시료의 분석

실험 직후 pH(Model 71P, Isteck)와 총잔류염소(T-Cl ; CP-15 Chlorine Photometer, HF Scientific)를 측정하였고, 물 시료는 4 mg의  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 가 들어있는 40 ml의 유리 용기에 담아 실험실로 운반하여 8개 항목의 유기화합물에 대하여 분석하였다.

수돗물 중의 CBPs는 Kim 과 Lee<sup>3)</sup>의 방법에 따라 분석하였는데, CF을 포함한 6개 화합물에 대해서는 MTBE 추출액을 직접 GC/ECD로, DCAA와 TCAA는 추출 후 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 함유한  $\text{CH}_3\text{OH}$ 을 사용하여 methyl ester의 유도체를 만들어 GC/ECD로 분석하였다. 한편, 보리차 중의 CF, BDCM, CH, DCP, TCP과 DCAN에 대한 분석은 두 층간의 분리를 좋게 하기 위하여 시료에 0.5 ml의 진한 황산을 가해 산성화( $\text{pH} < 0.5$ )하고 추출 용매로 MTBE 대신에 10 ml의 ethyl ether를 사용하였다. 또한, 수돗물 시료와는 다르게  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 첨가하지 않은 상태에서 추출한 후 동일한 과정을 거쳐 상층인 ethyl ether 층 2  $\mu\text{l}$ 을 GC/ECD로 분석하였다. 한편, DCAA와 TCAA에 대해서는 7 ml 대신 10 ml의 MTBE를 사용한 것 이외에는 수돗물 시료와 동일한 방법으로 분석하였다.

### 보리차 · 옥수수차 · 결명차의 제조

가정용으로 시판되고 있는 두 종류의 보리차, 옥수수차와 결명차의 재료를 구입하여, 각 회사에서 제시하는 방법에 따라 증류되고 탈이온화된 물을 사용하여 차를 제조하였다. 단, 볶은 보리와 옥수수 종자를 재료로 사용하여 차를 제조할 경우에는 보통의 경우보다 많은 50 g을 첨가하였다. 이들 재료를 1 l의 물에 넣고 알루미늄 냄비에서 10분 동안 가열하였고, 보리 티백(10 g) 및 결명차 티백(8 g)의 경우에는 1 l의 증류수를 10분 동안 가열한 후에 티백을 넣고 10분 동안 방치하였다.

### 보리차 · 옥수수차 · 결명차 중 유기화합물 동정

실험 종료 후 현장에서 pH를 측정하고(Accumet AP62 Portable, Fisher Scientific) 차 시료는 200 ml의 유리 용기에 채취하여 실험실로 운반하였다. 175 ml의 차 시료는 500 ml 용량의 분액깔때기에 넣고 100 ml의 ethyl ether를 첨가한 후, 손으로 약 5분 동안 격렬하게 훈들어 주었다. 두 층이 완전히 분리된 후, 아래층인 수용액은 제거하고 상층인 ether 용액은 비커에 담은 후  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  40 g을 넣고 상온에서 약 1시간 정도 방치하였다. 여과하여  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 제거한 후, 여과액은 감압 하에 상온에서 회전증발기(rotary evaporator)를 이용하여 농축시켜

최종 부피를 2 ml 정도로 맞추었다. 단, 옥수수차의 경우에는 두 층간의 분리를 좋게 하기 위해 50 ml의 ether를 더 첨가하여 총 150 ml의 용매를 사용하였다. 약 1 ml의 준비된 시료는 4 ml의 작은 유리 용기에 담아 분석 전까지 4°C에서 보관하였다.

또한, 차 중에 존재하는 지방산 및 기타의 carboxylic acids는 methyl esters의 형태로 전환 후 분석하였다. 차 시료 175 ml를 500 ml의 분액깔때기에 넣은 후 황산 7 ml를 넣어 pH가 0.5 이하가 되도록 조정하고, 200 ml의 ethyl ether를 첨가한 후 약 5분 동안 격렬하게 훈들어 주었다. 여기에서 얻어진 2 ml의 ether 농축액은 15 ml의 원심분리관에 옮긴 후 질소 가스를 이용해 용매를 제거하였다. Methyl esters의 유도체를 만든 후 분석시료는 4 ml의 유리 용기에 옮긴 후 분석 전까지 냉장고에 보관하였다.

준비된 시료 2  $\mu\text{l}$ 은 GC/MSD를 이용하여 분리 · 동정하였다. 분석에 사용된 기기의 조건으로는 주입구와 이온 필라멘트의 온도는 200°C였고, 분리에 사용된 모세관은 HP-5(30 m × 0.32 mm × 0.25  $\mu\text{m}$ )이었으며, 관 운반 기체인 헬륨은 1.8 ml/min의 유속으로 흐르게 하였다. 오븐의 온도는 초기에 60°C에서 4분간 유지하다가 분당 10°C씩 증가하여 150°C까지 상승한 후 4분간 유지시켰으며, 분당 15°C씩 상승하여 250°C까지 도달한 뒤 20분 동안 유지하였다. 질량검출기는 EI 방식으로 분석하였고 scan 범위는 30~450  $m/z$ 이었다.

GC/MSD에서 얻어진 총이온크로마토그램(total ion chromatogram, TIC)의 각 봉우리마다 바탕의 평균을 뺀 후에 얻어진 질량 스펙트럼을 National Institute of Science & Technology(NIST, 1992) Library의 표준스펙트럼과 비교하여 similarity index(SI) 값이 700 이상이 되는 경우에 동정된 화합물에 포함시켰다.

### 결과 및 고찰

#### 보리차의 수돗물 중 염소소독부산물 흡착·제거 작용 여부

수돗물을 10분 동안 가열함에 따른 물의 부피, pH, T-Cl 및 8개 CBPs의 농도를 측정한 결과(Table 1), 물의 부피는 1,000 ml에서 평균 849 ml로, T-Cl은 평균 0.40 mg/l에서 0.29 mg/l로 감소한 반면에, pH는 6.8에서 8.1로 증가되었다. 이로부터, 가열에 의해 잔류 염소는 일부 제거됨을 알 수 있고, pH의 증가는 가열에 의해 이산화탄소가 공기 중으로 휘발됨에 따라 수소 이온의 농도가 감소되기 때문인 것으로 설명 할 수 있다. 염소소독부산물 중에서 CF, BDCM, CH, DCP, TCP 및 DCAN의 농도는 10분 동안 가열한 후에 검출한계 이하가 되었고, TCAA의 농도는 평균 33% 감소한 반면에 DCAA의 농도는 평균 108% 증가하였다.

보리차에 대한 결과(Table 2), T-Cl은 0.41 mg/l에서 0.31 mg/l로 감소한 반면에, pH는 7.0이었던 것이 볶은 보리의 경우에는 6.8, 보리 티백의 경우는 6.4로 감소하였다. 따라서, pH 감소에 기여하는 물질이 차의 재료로부터 물 중으로 용출되었음을 알 수 있다. 수돗물의 경우와 마찬가지로 가열에 의해 CF를 포함한 여섯 가지의 화합물들의 농도는 검출한계 이하가 되었고, TCAA의 농도는 볶은 보리와 보리 티백에 대해 각각 평

**Table 1.** Changes in the volume of water, pH, total chlorine residual (T-Cl), and the concentrations of CF, BDCM, CH, DCP, TCP, DCAN, DCAA, and TCAA in the tap water following 10 minute heating

Time (min)	Vol (ml)	T-Cl ( $\mu\text{g/l}$ )	pH	CF ( $\mu\text{g/l}$ )	BDCM ( $\mu\text{g/l}$ )	CH ( $\mu\text{g/l}$ )	DCP ( $\mu\text{g/l}$ )	TCP ( $\mu\text{g/l}$ )	DCAN ( $\mu\text{g/l}$ )	DCAA ( $\mu\text{g/l}$ )	TCAA ( $\mu\text{g/l}$ )
0	1,000	0.40 ± 0.04	6.8 ± 0.3	7.7 ± 1.7	0.84 ± 0.05	1.5 ± 0.7	0.98 ± 0.27	0.91 ± 0.15	0.72 ± 0.61	13 ± 2	14 ± 2
10	849 ± 29*	0.29 ± 0.04	8.1 ± 0.3	#	-	-	-	-	-	27 ± 8	9.4 ± 1.8

\*: Mean standard deviation ( $n = 4$ ).#: Below the method detection limit (CF, 0.61; BDCM, 0.20; CH, 0.81; DCP, 0.32; TCP, 0.17; DCAN, 0.070  $\mu\text{g/l}$ ).**Table 2.** Changes in the volume of water, pH, total chlorine residual (T-Cl), and the concentrations of CF, BDCM, CH, DCP, TCP, DCAN, DCAA, and TCAA in the barley tea with roasted grains and barley tea with a tea bag

	Time (min)	Vol (ml)	T-Cl ( $\mu\text{g/l}$ )	pH	CF ( $\mu\text{g/l}$ )	BDCM ( $\mu\text{g/l}$ )	CH ( $\mu\text{g/l}$ )	DCP ( $\mu\text{g/l}$ )	TCP ( $\mu\text{g/l}$ )	DCAN ( $\mu\text{g/l}$ )	DCAA ( $\mu\text{g/l}$ )	TCAA ( $\mu\text{g/l}$ )
Initial tap water	0	1,000	0.41	7.0	6.4	0.83	1.0	1.2	0.79	0.19	5.5	13
Barley tea with roasted grains	10	833 ± 42*	0.31 ± 0.04	6.8 ± 0.1	#	-	-	-	-	-	9.6 ± 1.5	9.8 ± 1.3
Barley tea with a tea bag	10	810 ± 10	0.31 ± 0.04	6.4 ± 0.1	-	-	-	-	-	-	11.8 ± 2.8	8.6 ± 2.4

\*: Mean ± standard deviation of three measurements.

#: Below the method detection limit (CF, 1.1 ; BDCM, 0.18 ; CH, 0.50 ; DCP, 0.62 ; TCP, 0.17 ; DCAN, 0.096  $\mu\text{g/l}$ ).

균 25% 및 34% 감소한 반면에, DCAA의 농도는 각각 75% 및 118% 증가하였다.

물을 가열하여 보리차를 만들어 마실 때 물 중 CBPs의 수준이 감소되어 이를 화합물에 대한 인체 노출량이 감소될 수 있는지의 여부를 알아보기 위해, 수돗물 자체만을 끓인 경우와 두 종류의 보리차를 제조한 경우에 대해 서로 비교하였다. CF을 포함한 6개의 화합물의 농도는 10분 동안 가열함에 따라 검출한계 이하가 되었기 때문에 T-Cl, DCAA 및 TCAA에 대해서만 비교하였다. 수돗물과 보리차의 경우에 초기의 농도와 가열 후의 부피가 서로 달랐기 때문에, 농도대신 가열 전후 질

량의 상대적인 변화율 ( $\frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100$ , 여기서  $m_f$ 는 가열 후의 질량;  $m_i$ 는 가열 전의 질량)을 계산하여 수돗물과 볶은 보리 및 수돗물과 보리 티백 사이에 서로 비교하였는데, Mann-Whitney U 검정을 실시한 결과 세 가지 항목에 대해 5%의 유의수준( $\alpha$ )에서 차이가 없는 것으로 나타났다(Table 3, T-Cl에 대해 각각  $p = 0.858$ ,  $p = 0.480$ ; DCAA에 대해  $p = 0.480$ ,  $p = 0.724$ ; TCAA에 대해  $p = 0.285$ ,  $p = 1.00$ ). 따라서, 보리를 볶는 과정에서 표면에 생성되는 진한 갈색 또는 흑색의 물질은 활성탄으로 작용하여 차를 제조하는 과정에서 CBPs를 흡착·제거하는 기능을 하지 못함을 알 수 있다.

#### 보리차 · 옥수수차 · 결명차에서 확인된 유기화합물

볶은 보리로 만든 보리차, 보리 티백으로 만든 보리차, 옥수수차와 및 결명차로부터 ethyl ether를 용매로 사용하여 액-액 추출한 뒤 직접 주입한 후 GC/MSD로 분리·확인한 유기화합물들은 Table 4에, 추출 후 메틸화된 유도체를 만들어 확인한 화합물들은 Table 5에 나타내었다. 볶은 보리차는 총 19종, 티백 보리차는 9종, 옥수수차는 22종, 그리고 결명차에 대해서는 14종의 화합물들이 확인되었다. 두 종류의 보리차의 경우에 볶음 처리 과정과 차의 제조 과정이 서로 다르기 때문에

**Table 3.** Percent changes in the amounts of T-Cl, DCAA and TCAA in the tap water, barley tea with roasted grains, and barley tea with a tea bag, following heating for 10 minutes

	T-Cl	DCAA	TCAA
Tap water only	-39 ± 2*	70 ± 30	-42 ± 10
Barley tea with roasted grains	-40 ± 5#	57 ± 18	-32 ± 7
Barley tea with a tea bag	-43 ± 8#	62 ± 32	-38 ± 12

\*: Mean ± standard deviation ( $n = 4$ ).#: Mean ± standard deviation ( $n = 3$ ).

검출된 화합물의 종류가 일부 다름을 보여주고 있다. 추출 후 직접 주입한 경우에 티백 보리차와 결명차에 대해 각각 1종 및 2종의 화합물만이 확인되었고, 처음부터 차의 재료를 넣고 가열하여 차를 제조한 경우인 볶은 보리차와 옥수수차의 경우에는 각각 8종 및 7종의 화합물이 검출되어 티백으로 차를 제조한 경우보다 더 많은 화합물들이 용출됨을 알 수 있다. 이 화합물들을 구조별로 분류하면 furan류에는 5종이, pyranone류에는 2종이, pyrrole류에는 1종이, 그리고 phenol류에는 10종의 화합물들이 속해 있다. 또한, 다환방향족탄화수소(PAHs)의 일종인 anthracene의 산화 형태인 anthraquinone 유도체도 볶음 처리 과정에서 생성됨을 알 수 있다.

Fig. 1에서는 두 종류의 보리차에 대한 TIC를 보여주고 있는데, 볶은 보리차(A,B)가 티백으로 만든 보리차(C,D)보다 더 많은 종류의 화합물을 함유하고 있음을 보여주고 있다. 그렇지만, TIC에는 NIST library로 확인되지 않은 많은 화합물들이 존재하고 있음을 알 수 있다.

국내의 연구에 의하면<sup>7)</sup> 약 200°C에서 볶은 결명자로부터 용매 추출하여 확인된 화합물들은 10분 동안 볶은 경우에는 단지 10종이었으나, 40분 동안 볶았을 때는 무려 35종이나 되었고 생성되는 양도 증가함을 보여주었다. 그렇지만, 본 연구에서는 결명차의 경우 2종의 화합물만이 확인되었는데, 이는 티

백으로 결명차를 제조할 때 결명자에 존재하는 화합물들 중 휘발성이 강한 화합물들은 공기 중으로 대부분 손실되고 일부만이 물 중으로 용출되었기 때문이라고 생각한다.

### Maillard 반응생성물의 건강효과에 대한 관점

차의 재료를 볶음 처리함으로써 풋냄새는 없어지고 대신 구수한 향미를 내지만, 보리차 추출물에 대해 독성 시험을 실시한 결과 돌연변이원성을 나타내는 것으로 알려졌다.<sup>6)</sup> 본 실험에서 확인된 화합물들을 대상으로 MEDLINE<sup>8)</sup>과 TOXLINE<sup>9)</sup> 같은 데이터베이스를 이용하여 독성 반응을 검색한 결과, 화합물 3은 돌연변이원성을<sup>10)</sup> 나타내고, 화합물 10은 중추신경계에

영향을 줄뿐만 아니라<sup>11)</sup> 매우 낮은 농도에서도 염색체이상을 증가시키는 것으로 보고되었다.<sup>12)</sup> 화합물 11은 돌연변이 및 염색체이상을 억제하는 효과가 있는 반면에,<sup>13,14)</sup> 간, 신장 및 비장에 손상을 주고<sup>15,16)</sup> 쥐에 있어서는 장에서 보발암물질인 catechol로 전환되는 것으로 보고되었다.<sup>17)</sup> 화합물 18은 간에서 지질과산화를 일으키거나<sup>18)</sup> 지방의 생성을 감소시키는<sup>19)</sup> 것으로 알려져 있다.

이와 같이 보리차, 옥수수차 및 결명차에는 여러 종류의 Maillard 반응 생성물들이 존재하고 일부 화합물들에 대해서는 독성이 알려져 있는 반면에 대부분의 화합물에 대해서는 연구 결과가 알려져 있지 않지만, 장기간에 걸쳐 이와 같은 종류의

**Table 4. A list of the compounds identified in the extracts from barley tea with grains (BG), barley tea with a tea bag (BB), corn tea (CoT), and *Cassia tora* seed tea (CaT)**

No.	RT*	Compound Name	BG	BB	CoT	CaT
1	5.34	5-Methyl-2-furancarboxaldehyde	0 <sup>#</sup>			
2	7.18	1H-Pyrrole-2-carboxaldehyde	0			
3	9.43	2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one (DDMP)			0	
4	10.27	3,5-Dihydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one			0	
5	11.19	5-Hydroxymethyl-2-furancarboxaldehyde	0	0	0	
6	11.25	2,3-Dihydrobenzofuran			0	
7	11.52	1-(2,4-dihydroxyphenyl)-ethanone	0			
8	12.28	1-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-ethanone	0		0	
9	12.56	2,6-Dimethoxyphenol (syringol)	0			
10	13.02	Resorcinol (1,3-benzenediol)				0
11	13.50	Vanillin (4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde)	0		0	
12	19.21	4-Hydroxy-3,5-dimethoxybenzaldehyde	0		0	
13	26.09	1,8-Dihydroxy-3-methyl-9,10-anthracenedione				0

\*: Retention time (min).

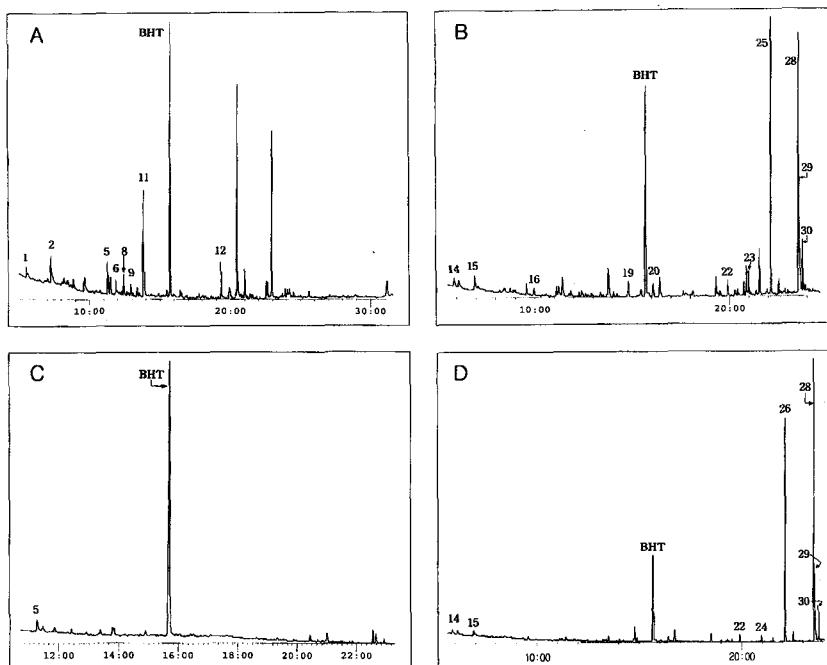
<sup>#</sup>: The compound was identified.

**Table 5. A list of the compounds identified as methylated forms in the extracts from barley tea with grains (BG), barley tea with a tea bag (BB), corn tea (CoT), and *Cassia tora* seed tea (CaT).**

No.	RT*	Compound Name	BG	BB	CoT	CaT
14	5.51	Furancarboxylic acid	0 <sup>#</sup>	0	0	0
15	6.57	2-Butenedioic acid (E)	0	0		0
16	9.59	Benzeneacetic acid	0		0	
17	12.56	5-(hydroxymethyl)-2-furancarboxylic acid				0
18	14.01	9-Oxononanoic acid				0
19	14.49	2-Methoxy-4-propylphenol	0			
20	16.06	4-Hydroxy-3-methoxybenzoic acid	0		0	
21	16.25	3,6-Dimethyldecanedioic acid			0	0
22	19.56	Tetradecanoic acid	0	0	0	0
23	20.54	3-(3-Hydroxyphenyl)-2-propenoic acid	0		0	0
24	21.34	3-[4-(Acetoxy)-3-hydroxyphenyl]-2-propenoic acid		0	0	
25	22.08	14-Methylpentadecanoic acid	0		0	
26	22.09	12-(Acetoxy)-[R-(Z)]-9-octadecenoic acid		0		0
27	23.01	15-Methylhexadecanoic acid			0	
28	23.35	10,13-Octadecadienoic acid (Z,Z)	0	0	0	0
29	23.37	9-Octadecenoic acid (E)	0	0	0	0
30	23.48	Octadecanoic acid	0	0	0	0
31	25.30	Eicosanoic acid			0	0
32	27.59	Docosanoic acid			0	
33	32.01	Tetracosanoic acid			0	

\*: Retention time (min).

<sup>#</sup>: The compound was identified.



**Fig. 1. Selected total ion chromatograms for barley tea with roasted grains (A,B) and barley tea with a tea bag (C,D).** Chromatograms A and C were obtained by analyzing 2 l of ether extracts, while B and D were obtained by injecting 2 l of the methylated analytes. BHT denotes butylated hydroxytoluene contained in ethyl ether.

차를 섭취할 때 건강상의 장해가 일어날 것인지에 대한 연구가 필요하다고 생각된다. 본 실험에서는 차의 제조 과정에서 수돗물 대신 틸이온화된 중류수를 사용하였는데, 이는 Maillard 반응 생성물을 자체를 확인하기 위함이었다. 그렇지만, 일반적으로 차를 제조할 때 염소로 소독된 수돗물을 사용하기 때문에, Maillard 반응 생성물이 물 중의 잔류 염소와 반응하여 산화 및 염소화된 화합물이 생성될 수 있으므로 이 화합물들을 분리하여 확인하는 것뿐만 아니라 그 추출물에 대한 독성 연구도 앞으로 수행해야 할 과제로 남아 있다.

### 참고문헌

- Whitfield, F. B. (1992) Volatiles with interactions of maillard reactions and lipids. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **31**, 1-58.
- Krasner, S. W., McGuire, M. J., Jacangelo, J. C., Patania, N. L., Reagan, K. M. and Aiea, E. M. (1989) The occurrence of disinfection by-products in US drinking water. *J. AWWA* **81**(8), 41-53.
- Kim, H. and Lee, S. (1999) Changes in the concentrations of the tap water chlorination by-products by heating during cooking and human ingestion exposure. *Kor. J. Environ. Toxicol.* **14**, 35-43.
- Kim, S. -B., Yeom, D. -M., Do, J. -R., Yoon, H. -S., Byun, H. -S. and Park, Y. -H. (1989) Mutagenicities of carbonyl compounds derived from maillard reaction and their desmutagenicity mechanism. *Kor. J. Food Sci. Technol.* **21**, 435-440.
- Powrie, W. D., Wu, C. H., Rosin, M. P. and Stich, H. F. (1981) Clastogenic and mutagenic activities of maillard reaction model systems. *J. Food Sci.* **46**, 1433-1438.
- Choi, S. K. (1989) Studies on mutagenicity of barley extract by Ames test. M.S. thesis, Korea University, Seoul, Korea.
- Kim, J. K. (1994) Effect of the roasting conditions on volatile flavor compounds and physicochemical characteristics in *Cassia tora* seeds. Ph.D. Dissertation, Kyungpook National University, Taegu, Korea.
- HealthGate Data Corp., MEDLINE, <http://www.healthgate.com/medline/adv-medline.shtml>.
- Medscape Inc., TOXLINE, <http://www.medscape.com/misc/FormToxlineInfLive.html>.
- Hiramoto, K., Nasuhara, A., Michikoshi, K., Kato, T. and Kikugawa, K. (1997) DNA strand-breaking activity and mutagenicity of 2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one (DDMP), a Maillard reaction product of glucose and glycine. *Mutat. Res.* **395**, 47-56.
- ANON (1993) Toxicology and carcinogenesis studies of resorcinol (CAS No. 108-46-3) in F344/N rats and B6C3F1 mice (Gavage studies). Govt. Reports Announcements & Index, Issue 05.
- Darroudi, F. and Natarajan, A.T. (1983) Cytogenetic analysis of human peripheral blood lymphocytes (*in vitro*) treated resorcinol. *Mutat. Res.* **124**, 179-189.
- Ohta, T., Watanabe, M., Shirasu, Y. and Inoue, T. (1988) Post-replication repair and recombination in uvrA umcC strains of *Escherichia coli* are enhanced by vanillin, an antimutagenic compound. *Mutat. Res.* **201**, 107-112.
- Sasaki, Y. F., Ohta, T., Imanishi, H., Watanabe, M., Matsumoto, K., Kato, T. and Shirasu, Y. (1990) Suppressing effects of vanillin, cinnamaldehyde, and anisaldehyde on chromosome aberrations induced by X-rays in mice. *Mutat. Res.* **243**, 299-302.
- Bamforth, K. J., Jones, A. L., Roberts, R. C. and Coughtrie, M. W. (1993) Common food additives are potential inhibitors of

- human liver 17 alpha-ethinyloestradiol and dopamine sulphotransferases. *Biochem. Pharmacol.* **46**, 1713-1720.
16. BIBRA Working Group (1990) Vanillin. Toxicity Profile. The British Industrial Biological Research Association, p 8.
17. Jansson, T. and Zech, L. (1987) Effects of vanillin on sister-chromatid exchanges and chromosome aberrations in human lymphocytes. *Mutat. Res.* **190**, 221-224.
18. Minamoto, S., Kanazawa, K., Ashida, H., Danno, G.-I., and Natake, M. (1985) The induction of lipid peroxidation in rat liver by oral intake of 9-oxononanoic acid contained in autoxidized linoleic acid. *Agric. Biol. Chem.* **49**, 2747-2751.
19. Minamoto, S., Kanazawa, K., Ashida, H. and Natake, M. (1988) Effect of orally administered 9-oxononanoic acid on lipogenesis in rat liver. *Biochem. Biophys. Acta* **958**, 199-204.

**Effect of Barley Tea on the Reduction of the Tap Water Chlorination By-Products in Top Water and Identification of Maillard Reaction Products in the Extracts of Barley Tea, Corn Tea, and *Cassia tora* Seed Tea Using GC/MSD**

Hekap Kim\* and Soohyung Lee (*Department of Environmental Science, College of Natural Sciences, Kangwon National University, Chunchon, 200-701, Korea*)

**Abstract :** This study was conducted to investigate the effect of barley tea with roasted grains and barley tea with a tea bag on the reduction of chlorination by-product(CBP) levels in chlorinated drinking water. Since the concentrations of six volatile compounds of eight CBPs were below their respective detection limits after 10 minute heating, two nonvolatile CBPs dichloroacetic acid and trichloroacetic acid, and total chlorine were compared between tap water and two kinds of barley tea. No significant differences were observed in the relative changes of the amounts of the above three items, and new peaks which were not found in the original water appeared in the chromatograms of gas chromatograph/electron capture detector(GC/ECD). Thirty three organic compounds were identified in the extracts of barley tea with roasted grains, barley tea with a tea bag, corn tea, and *Cassia tora* seed tea which were prepared with distilled/deionized water, using gas chromatography/mass selective detection(GC/MSD). Exclusive of fatty acids, most of the compounds were aromatic compounds such as phenols, furans, and pyrroles.

Key words : aromatic compounds, barley tea, *Cassia tora* seed tea, chlorination by-products, corn tea, Maillard reaction products, mutagenicity

\*Corresponding author