

# Allelopathy 作用性を 나타내는 雜草중의 揮發性 Terpene類의 同定

全載哲 · 韓康完\*

## An Identification of Volatile Terpenes in Allelopathic Weeds

Chun, J.C. and K.W. Han\*

### ABSTRACT

Volatile terpenes responsible for allelopathic activity in four weed species were identified using gas chromatography (GC) and GC-mass spectrometry. *Artemisia asiatica* Nakai contained 26 volatile terpenes, consisting of 16 monoterpenes and 10 sesquiterpenes, whereas there were only four terpenes in *Trifolium repens* L. and three terpenes each in *Portulaca oleracea* L. and *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medik. Suspected allelochemicals were  $\alpha$ -phellandrene, 1,8-cineole, limonene,  $\alpha$ -pinene, borneol, selinene, and caryophyllene in *A. asiatica*,  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -caryophyllene in *T. repens*, and  $\alpha$ -pinene in *C. bursa-pastoris*. No these compounds were found in *P. oleracea*.

Key words : Allelopathy, Volatile terpene

### 緒 言

植物體가 生産하는 天然物質 中에는 植物體 - 植物體 間的 相互作用性으로 알려진 allelopathy 現狀의 原因物質로 밝혀진 것이 많다. Allelochemicals<sup>1)</sup>라 일컬어지는 이들은 一般적으로 2次代謝産物 또는 基本代謝로부터 生産되는 物質로서 分類된다.<sup>13)</sup>

Rice<sup>11)</sup>는 allelopathy 原因物質類를 이들의 化學的 特性과 生合成 經路를 근거로 하여 14個 物質群으로 分類하고, 이들 中 農業生態系에서 가장 重要한 것으로는 terpenoid와 steroid, phenol類와 그 誘導體, coumarin, flavonoid, tannin 및 alkaloid와 cyanohydrin 등이라고 하였다. 이들 中 植物體의 精油成分 가운데 여러가지 monoterpene 이 種子의 發芽를 阻害하거나 數種 박테리아 生育을 抑制함이 Sigmund에 의하여 60餘年前에 報告<sup>11)</sup>되어 왔음에도 불구하고 allelopathy 原因物質에 대한 研究는 주로 phenol類 및 그 誘導體에 限定되어 이

루어져 왔다. 이것은 phenol 化合物의 分離 同定이 terpenoid 系列의 것에 비하면 비교적 수월한 것이 그 原因으로 간주되어져 왔다.<sup>6)</sup>

植物體의 精油成分 中 가장 重要한 構成成分은 monoterpene 類로 알려져 있다.<sup>1)</sup> Evenari<sup>5)</sup>에 따르면 構成成分들에 의한 阻害活性은 주로 monoterpene 類와 芳香族 aldehyde 때문이라고 하였다. Muller<sup>10)</sup>는 *Salvia*가 分泌하는 terpene 類 中 特定 植物의 生長을 가장 크게 抑制하는 物質은 camphor와 1,8-cineole 이었다고 報告하였다. 또한 세 개의 isoprenoid로 構成된 C<sub>15</sub>의 sesquiterpene 類도 이들에 의하여 나타나는 allelopathy 作用性 때문에 많은 研究의 對象이 되어지고 있다.<sup>7)</sup> 따라서 본 연구에서는 우리나라 밭 主要 잡초 中 allelopathy 作用性<sup>2)</sup>을 나타내었던 쪽, 냉이, 쇠비름 및 토끼풀에 대하여 allelopathy 關聯 phenol 物質 檢索<sup>3)</sup>에 이어서 이들 雜草 中에 存在하는 揮發性 terpene 類를 分離 同定하였다.

本 論文은 韓國科學財團의 研究費支援(862-1502-022-2)으로 遂行한 研究結果의 一部分

\* 全北大學校 農科大學 Department of Agricultural Chemistry, Jeonbug National University, Jeonju 560-756, Korea

## 材料 및 方法

**試料調製** 雜草試料은 1986年 7月 중에 採取하여 바람이 잘 통하는 陰地에서 一次 風乾시킨 후 60°C의 熱風乾燥器에 옮겨 24時間 乾燥시켰다. 이 試料을 40 mesh의 粉碎機에서 分碎하여 實驗에 使用하였다.

**揮發性 成分의 抽出** 乾燥分沫試料 100 g 에 증류수 1.5 l를 가하여 Liken & Nickerson 裝置를 이용하여 連續 水蒸氣 蒸溜를 3時間 동안 行하였다. 이때 使用한 抽出溶媒는 n-pentane과 diethyl ether을 1:1로 섞은 混合溶媒 50 ml 이었다. 蒸溜 후 N<sub>2</sub> 가스 氣流下에서 抽出溶媒를 常壓 40°C 하에서 濃縮 除去한 후 抽出物을 Gas Chromatography(GC) 및 GC-Mass Spectrometry(GC-MS) 分析에 使用하였다.

**GC 및 GC-MS 分析 條件** GC 分析은 Hewlett-Packard 5880 A 및 5880 A Terminal 을 使用하였다. 使用된 column은 SE-54 Fused Silica Capillary (30m×0.25 mm) 컬럼으로 N<sub>2</sub> 가스의 流速은 0.8ml/min, Split Ratio는 50:1 이었으며, 이때 使用된 檢出器는 FID이었다. 또한 GC-MS 分析에는 Varian MAT 212 MS로, 컬럼은 SPB-1 (30 m×0.32 mm)이었다. 分析時 Ioni-

zing voltage는 70 eV, Accelerating voltage는 3200 V, Ion source 溫度는 200°C이었다.

## 結果 및 考察

Allelopathy 作用性이 認定되었던 草을 비롯한 3種의 雜草 중에 含有되어 있는 揮發性 物質을 GC로 分離한 結果 4草種 중 草에서 가장 많은 揮發性 物質이 確認되었다(그림 1~4). 쇠비름은 다른 草種에 비하여 비교적 단순한 揮發性 成分의 chromatogram을 보여 주었다.

草에서 分離 同定된 揮發性 物質 중 terpene 類는 26種이었는데 이중에는 monoterpene 16種과 sesquiterpene 10種이 包含되어 있었다(表 1). Monoterpene 類 16種 가운데는 terpene hydrocarbon 7種, terpene alcohol 7種 및 terpene ketone 2種의 化合物이 確認되었으며, sesquiterpene 類 중에는 6種의 sesquiterpene hydrocarbon과 4種의 sesquiterpene alcohol이 包含되어 있었다. 同定된 揮發性 terpene 중 相對의 含量 比率이 가장 높았던 것은  $\alpha$ -himachalene 이었으며, 그 다음으로 allobimachalol과 himachalol 順이었다(그림 1). 한편 草 이외의 다른 3草種에서는 植物體內에 含有되어 있는 揮發性 成分의 種類는 草에 비하여서는 多樣하지 못하여서 토끼풀에서 21種, 쇠비름에서

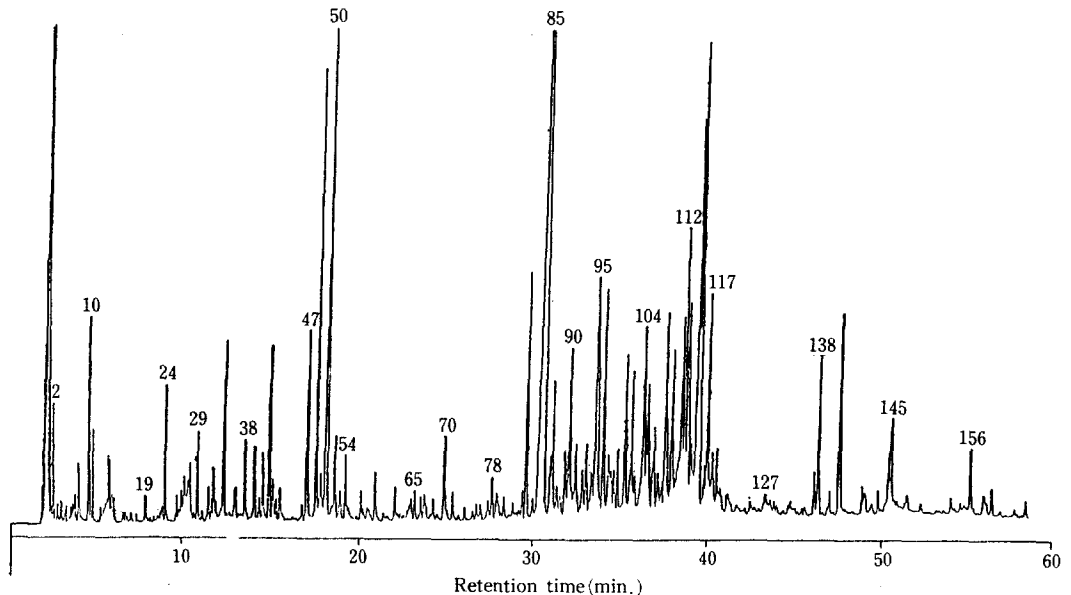


Fig. 1. Gas chromatogram of volatile components of *Artemisia asiatica* obtained by simultaneous steam distillation extraction.

**Table 1.** Volatile terpenes identified in *Artemisia asiatica*.

Peak Number <sup>1)</sup>	Terpene	Means of Identification*
19	$\alpha$ -Thujene	GC
24	Yomogi alcohol	GC
25	$\beta$ -Pinene	GC
27	Myrcene	GC
29	$\alpha$ -Phellandrene	GC, MS
31	$\rho$ -Cymene	GC
32	1,8-Cineole	GC, MS
33	Limonene	GC
39	Terpinolene	GC, MS
43	Linalool	GC, MS
44	$\beta$ -Thujone	GC, MS
47	Borneol	GC, MS
53	$\alpha$ -Terpineol	GC, MS
59	Nerol	GC, MS
61	Carvone	GC, MS
62	Geraniol	GC
83	$\beta$ -Caryophyllene	GC, MS
85	$\alpha$ -Himachalene	GC, MS
86	$\alpha$ -Humulene	GC
95	$\gamma$ -Himachalene	GC
96	Germacrene D	GC, MS
101	Selinene	GC
102	Nerolidol	GC
105	Caryophyllene oxide	GC, MS
112	Himachalol	GC, MS
115	Allohimachalol	GC, MS

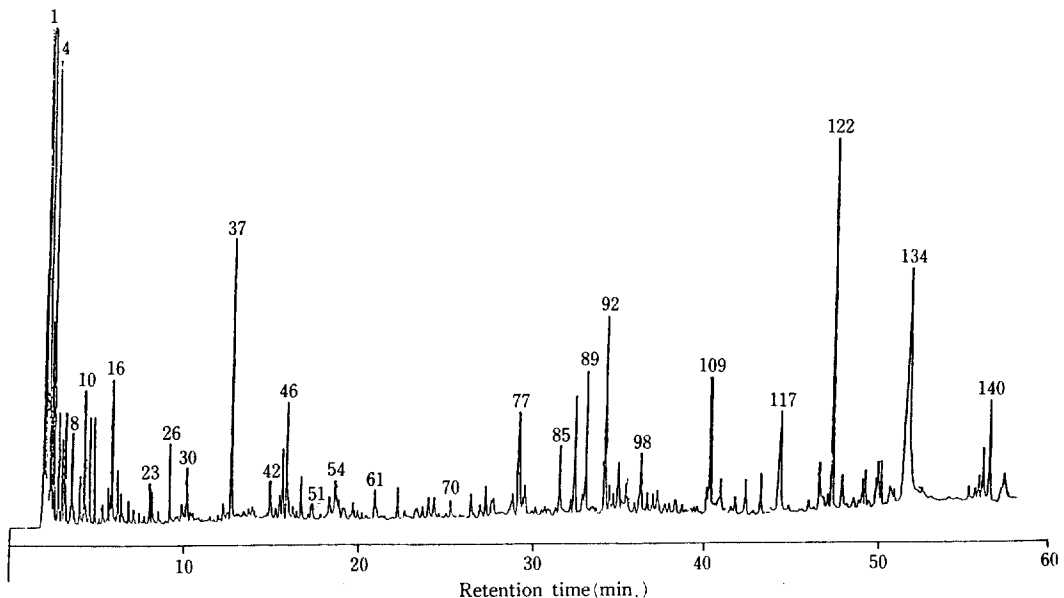
\*GC = Gas Chromatography, MS = GC - Mass Spectrometry. 1) Refer to Fig. 1.

10種 및 냉이에서 16種이 確認되었으나 이들 대부분은 alcohol, aldehyde 및 acid 類이었으며 揮發性 terpene 類는 草種別로 3~4 種類에 불과하였다. 토끼풀 중에는  $\alpha$ -pinene 을 비롯한 monoterpenes 2種과 sesquiterpene 으로  $\beta$ -caryophyllene 만이 同定되었으며, 쇠비름 중에서는 mono 및 sesquiterpene 各 1種과 terpene acid 및 dihydro-actinidiolide 가 唯一하게 確認되었다(表 2). 또한 냉이에 있어서도 揮發性 terpene 類는 매우 單純하여 terpene hydrocarbon 2種과 sesquiterpene 1種이 同定되었다.

以上の 4種 雜草에서 同定된 揮發性 terpene 類

**Table 2.** Volatile terpenes identified in *Trifolium repens*, *Portulaca oleracea*, and *Capsella bursa-pastoris*.

Weed Species	Peak No.	Terpene	Chromatogram Reference
<i>Trifolium repens</i>	23	$\alpha$ -Pinene	Fig. 2
	44	Linalool	
	56	Geraniol	
<i>Portulaca oleracea</i>	79	$\beta$ -Caryophyllene	Fig. 3
	27	Linalool	
	34	$\alpha$ -Humulene	
<i>Capsella bursa-pastoris</i>	41	Dihydroactinidiolide	Fig. 4
	19	$\alpha$ -Thujene	
	20	$\alpha$ -Pinene	
	65	$\alpha$ -Humulene	



**Fig. 2.** Gas chromatogram of volatile components of *Trifolium repens* obtained by simultaneous steam distillation extraction.

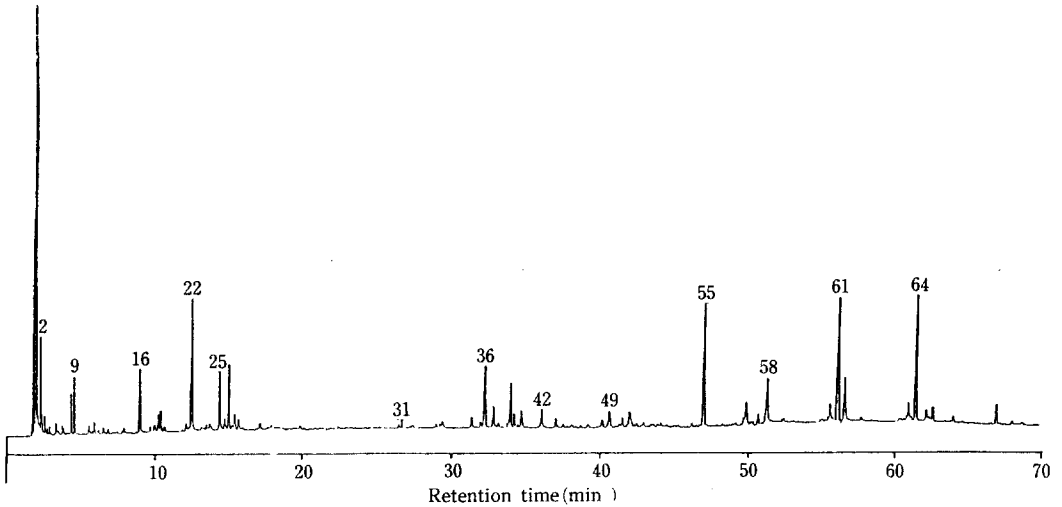


Fig. 3. Gas chromatogram of volatile components of *Portulaca oleracea* obtained by simultaneous steam distillation extraction.

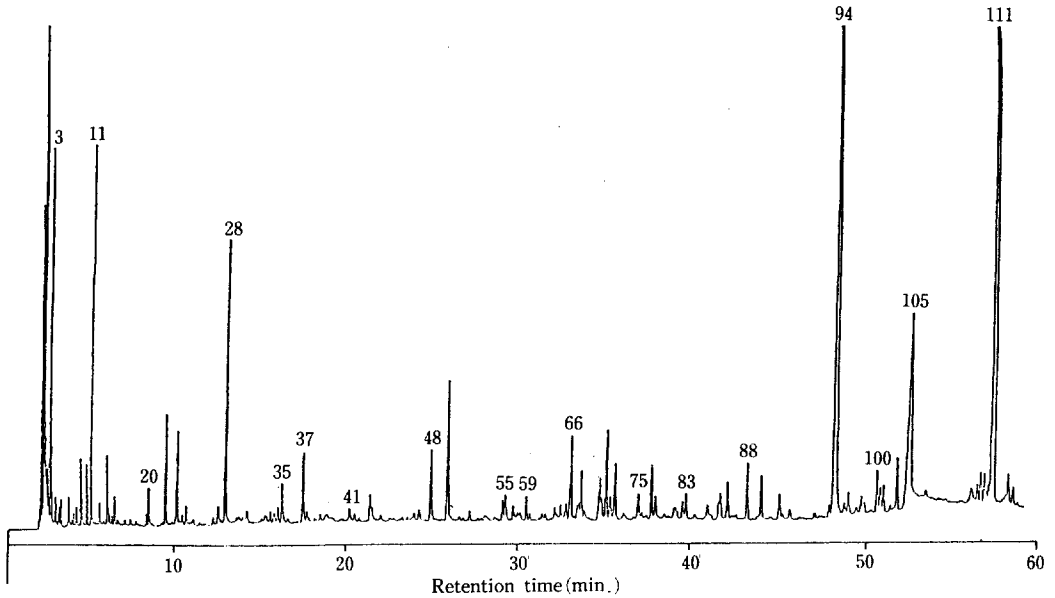


Fig. 4. Gas chromatogram of volatile components of *Capsella bursa-pastoris* obtained by simultaneous steam distillation extraction.

들은 草種에 따라서는 매우 多樣하게 分布되어 있지만, allelopathy 原因物質로서 간주되고 있는 terpene 類는 매우 制限的으로 나타나는 것으로 생각된다. 이러한 allelochemics 들로는 쪽에서는  $\alpha$ -phellandrene, 1,8-cineole, limonene,  $\beta$ -pinene, broneol, selinene, caryophyllene 등이 分布되었지만, 토끼풀에서는  $\alpha$ -pinene 과  $\beta$ -caryophyllene, 그리고 냉이에서  $\alpha$ -pinene 만이 存在하고 있었으

며, 이들의 相對的 含有 比率도 매우 낮았다 (그림 2, 4).

Asplund<sup>1)</sup>는 10種의 monoterpene 類에 의한 무우 種子 發芽에 대한 效果 實驗에서  $\alpha$ -phellandrene, 1,8-cineole, limonene,  $\alpha$  및  $\beta$ -pinene, borneol 등이 混害效果를 나타내었음을 調査하고, 이중  $\beta$ -pinene 의 活性이 가장 낮았음을 報告하였다. del Moral 과 Muller<sup>4)</sup>는 *Eucalyptus camaldur*

*lensis*에 의하여 생성되는揮發性抑制物質로서 cineole,  $\alpha$ -phellandrene,  $\alpha$ - 및  $\beta$ -pinene을分離同定하고, 이 가운데 cineole과  $\alpha$ -pinene은 많은량이土壤에吸着됨으로서 다른物質보다 훨씬重要的allelopathy作用性を 나타내는原因物質이라고하였다. Hoffman과 Hazlett<sup>8)</sup>는국화과의 *Artemisia tridentata*의 allelochemics는 camphor, pinene 및 cineole 등임을 確證한 바 있으며, Grummer<sup>7)</sup>는국화과의 *Artemisia absinthium*의 allelopathy作用性が sesquiterpene인  $\beta$ -caryophyllene이라고報告하였다. 또한植物體内に存在하는 selinene은酸化過程을 거침으로서  $\alpha$ -cyperone으로 변하게 되는데,<sup>9)</sup> 이 물질은 향부자가 나타내는 allelopathy原因物質로 밝혀졌다. 이상의 결과들에 따르면 쪽이 나타내는 allelopathy作用力은 쪽에存在하는多様な種類의揮發性 terpene類가主要役割을 할 것으로 생각된다. 그러나 토끼풀과 냉이에서는 그種類도單純하며分布되는相對的含량도 낮아서 이들에 의한 allelopathy作用性은 크지 않을 것으로 생각된다.

### 摘 要

Allelopathy作用性を 나타내는 4種의雜草중에存在하는揮發性 terpene物質을 GC 및 GC-MS로同定하였다. 쪽에서는 26種의揮發性 terpene類를分離同定하였는데 이들은 monoterpene 16種과 sesquiterpene 10種이었다. 또한 토끼풀에서는 4種, 쇠비름과 냉이에서各 3種이 確證되었다. 同定된 terpene중 allelopathy作用性を 나타내는物質로는 쪽에서  $\alpha$ -phellandrene, 1,8-cineole, limonene,  $\beta$ -pinene, borneol, selinene 및 caryophyllene, 토끼풀에서  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -caryophyllene, 그리고 냉이에서  $\alpha$ -pinene 등이었고, 쇠비름 중에는 allelopathy作用性を 나타내는揮發性 terpene類는 없는 것으로 나타났다.

### 引 用 文 獻

1. Asplund, R.O. 1968. Monoterpenes: Relationship between structure and inhibition of germination. *Phytochemistry* 7: 1995-1997.
2. 全載哲·韓康完·張炳春·申鉉承. 1987. 발主

- 要 優占雜草의 Allelopathy作用性檢索. 韓雜草誌 7: 156-164.
3. 全載哲·韓康完·張炳春·申鉉承. 1988. 발雜草중에存在하는 Allelopathy關聯 phenol化合物的檢索. 韓雜草誌 8: 258-264.
4. Del Moral, R. and C.H. Muller. 1970. The allelopathic effect of *Eucalyptus camaldulensis*. *Am. Midl. Nat.* 83: 254-282.
5. Evenari, M. 1949. Germination inhibitors. *Bot. Rev.* 15: 153-194.
6. Fischer, N.H. 1986. The function of mono and sesquiterpenes as plant germination and growth regulators. pp.203-218. *In* A.R. Putnam and C.S. Tang, ed. *The Science of Allelopathy*. John Wiley & Sons, New York.
7. Germmer, G. 1961. The role of toxic substances in the interrelationships between higher plants. pp.219-228. *In* F.L. Mithorpe, ed. *Mechanisms in Biological Competition*. Academic Press, New York.
8. Hoffman, G.R. and D.L. Hazlett. 1971. Effects of aqueous *Artemisia* extracts and volatile substances on germination of selected species. *J. Range Management* 30: 134-137.
9. 駒井功一郎. 1985. Allelopathy의化學的研究의現狀と課題. 日本雜草學會 Symposium講演要旨 7: 37-53.
10. Muller, W.H. 1965. Volatile materials produced by *Salvia leucophylla*: effects on seedling growth and soil bacteria. *Bot. Gaz.* 126: 195-200.
11. Rice, E.L. 1984. *Allelopathy* (2nd ed.) Academic Press, New York.
12. Robinson, T. 1983. *The organic constituents of higher plants*. 5th ed. Cordus Press, North Amherst, Massachusetts.
13. Swain, T. 1977. Secondary compounds as protective agents. *Ann. Rev. Plant Physiol.* 28: 479-501.
14. Whittaker, R.H. and P.P. Feeny. 1971. Allelochemics: Chemical interactions between species. *Science* 171: 757-770.