

들깨(*Perilla frutescens*)와 쑥(*Artemisia asiatica*)잎으로부터 휘발성 타감 작용 성분의 분리

임선옥* · 서영호 · 이영근¹ · 백남인²

서울대학교 농화학과, ¹부산보건환경연구원, ²한국인삼연초연구원

초록 : 본 연구는 들깨와 쑥 잎의 휘발성 타감작용을 확인하고, 그 성분을 동정하려 한 것이다. 휘발성분을 벼, 무우, 녹두, 상치를 대상으로 생물검정하여 휘발성 타감작용을 확인했다. 휘발성분을 headspace cold trapping-Tenax GC 흡착으로 분리하여 들깨잎으로부터 terpenoid 4종, aldehyde 3종, alcohol 3종, 탄화수소류 3종, 기타 성분 1종을 동정하였으며, 쑥으로부터는 terpenoid 9종, aldehyde 3종, alcohol 1종, 기타 성분 1종을 검출하였다. 한편, 수증기 증류-추출로 포집한 경우에는, 들깨잎으로부터 terpenoid 2종, alcohol 2종의 동정되었으며, 쑥 잎으로부터는 terpenoid 6종, alcohol 1종, 탄화수소류 1종, 기타 성분 2종이 검출되었다. 수증기 증류-추출로부터 나누어진 각 분획을 무우를 대상으로 생물검정한 결과 중성 분획이 가장 타감작용 활성이 컸다. 휘발성 타감작용 성분을 분리하기 위해 이를 GC-MS로 분석한 결과, 들깨로부터 terpenoid 7종과 alcohol 2종 등 9종을 동정하였고, 쑥으로부터 terpenoid 15종과 alcohol 3종, aldehyde 1종, 탄화수소류 2종, 기타 성분 3종 등 24종을 동정하였다(1993년 12월 28일 접수, 1994년 2월 15일 수리).

서 론

들깨(*Perilla frutescens* var. *japonica* Hara)는 꿀풀과에 속하며, 잎을 식용으로 하고 종자는 기름을 짜서 약용 또는 식용으로 한다. 잎은 독특한 향기로 인해서 향료의 원료로도 쓰이고, 한방에서는 강장, 소화, 충독, 해독, 음종, 옷의 해독 등에 쓰이고 있다. 쑥(*Artemisia asiatica* Nakai)은 국화과에 속하며, 쑥국과 쑥떡의 원료로 즐겨 사용되어져 왔다. 한방에서는 치한, 복통, 토사, 자궁 출혈, 지혈제와 뜸쑥의 원료로 쓰인다.¹⁾

타감작용(Allelopathy)은 한 식물체가 화학 물질을 생성하여 환경에 분비함으로써 타식물의 발아 및 생육에 직접적으로 또는 간접적으로 영향을 미치는 현상으로서, 물리적 경쟁과 더불어 자연 생태계와 농업 생태계에서 식물 생장에 영향을 주는 중요한 요인이 된다.²⁾ 즉 타감작용은 생태계에서 식물군의 조절과 분포의 변형에 기여하는 주요 인자로서 작용한다. 따라서 타감작용 물질을 자연 제초제로 개발, 이용하면 미래의 농업과 생태학적 문제 해결에 큰 도움이 될 수 있으므로, 세계적으로 많은 연구가 이루어지고 있다. 우리나라에서는 Lim

등³⁾이 결명자 잎과 종실의 추출물과 휘발성분의 타감작용을 발표했고, 임과 문⁴⁾은 결명자 종실로부터 얻어진 수용성 추출물의 벼와 무우에 대한 타감작용 기작을 연구하였다.

식물체가 타감작용 물질을 서식 환경에 분비하는 주된 경로 가운데 하나는 대기로 휘발성분을 방출하는 것이다. 1964년에 Muller 등⁵⁾이 방향성 관목으로부터 휘발성 생장 저해제가 분비된다고 제안한 이래, 여러 식물종으로부터 타식물의 발아 및 생육을 저해하는 휘발 물질이 방출된다는 증거는 계속 보고되어져 왔다.

식물 생장에 대한 휘발성 화학 저해제로 최초로 알려진 것은 ethylene, carbon dioxide, hydrogen cyanide, ammonia, mustard oils, essential oils, acetaldehyde, benzaldehyde 등이다. Connick 등⁶⁾은 amaranth로부터 34종의 휘발 성분을 분리하고 이들을 생물 검정한 결과, 2-heptanone과 2-heptanol을 포함하여 15종이 타식물의 발아에 뚜렷한 저해적인 효과를 보였다고 하였으며, 주요 휘발성 타감작용 성분으로서 Singh 등⁷⁾은 eucalyptus로부터 cineole과 limonene을, Hisey와 Delwiche⁸⁾는 *Trichostema lanceolatum*로부터 terpinen-4-ol을 분리했다.

Key words : *Perilla frutescens*, *Artemisia asiatica*, volatile allelochemicals, terpenoids

*Corresponding author : S.-U. Lim

Halligan⁹⁾이 *Artemisia californica*를 증류하여 얻은 5종 terpenoids 가운데 가장 타감작용 활성이 큰 것은 camphor와 1,8-cineole이었다.

휘발성분에 의한 타감작용은 매우 소량으로 이루어질 것이므로, 휘발성 타감작용 성분의 탐색은 농업적, 생태학적으로 매우 유용한 가치가 있다.

본 연구에서는 벼, 무우, 녹두, 상치를 대상으로 한 생물 검정을 통해 들깨와 쑥의 휘발성 타감작용을 확인하고, headspace cold trapping-Tenax GC 흡착을 하여 그 휘발성분을 포집, 분리, 농축하고 GC-MS를 통해 물질 조성을 분석하였다. 또한, 수증기 증류-추출 방법을 사용하여 들깨와 쑥의 휘발성분을 분리한 후 일차적으로 용해성에 따라 분획을 나누고, 이 가운데 가장 타감작용 활성이 큰 분획의 성분을 GC-MS로 분석하여, 들깨와 쑥의 휘발성 타감작용 성분을 분리, 정제, 동정을 시도하여 기초 자료를 얻고자 하였다.

재료 및 방법

공시 재료

본 실험에 쓰인 들깨는 작물시험장으로부터 분양받은 '엽실 들깨' 종자로 1993년 서울대학교 농업생명과학대학 포장에서 재배, 수확한 것이며, 쑥은 야생의 것을 대학구내에서 채취하거나, 비닐하우스에서 재배, 채취하여 사용하였다. 생물 검정을 위해 사용된 시험 종자로는 화본과의 벼, 십자화과의 무우, 두과의 녹두, 국화과의 상치였으며, 이들의 품종은 각각 동진벼, 용현무, 선화 녹두, 독섬적축면상추이다.

생물 검정

식물체에서 방출되는 휘발 성분의 생물검정은 Lim 등³⁾의 방법을 응용하였다. 들깨잎과 쑥 잎을 증류수로 한번 씻어낸 후 각각 15g과 30g을 얇게 잘라서 곧바로 직경 15.5 cm의 Petri dish에 놓고 이를 5000 cm³ 크기의 desiccator로 옮겼다. Desiccator 밑바닥에는 여지(Whatman No. 2) 한 장을 깔은 직경 15.5 cm의 Petri dish를 놓고 증류수 10 ml로 적신 후 벼, 무우, 녹두, 상치 각각 40개, 50개, 25개, 80개의 종자를 놓았다. 그 여지 중앙에 50 ml의 beaker를 놓고 그 위에 시료를 담은 Petri dish를 올려놓은 후, 휘발 성분의 손실을 막기 위해 즉시 desiccator의 뚜껑을 닫았다. 시료를 넣지 않은 것을 무처리구로 하고, 각각 3반복 실시하였다. 준비된 desiccator를 25°C, 빛이 있는 조건의 향온 배양기에 옮기고 4일간 기른 후, Petri dish를 꺼내어 시험 식물의 발아 및 생육 저해 정도를 측정하였다.

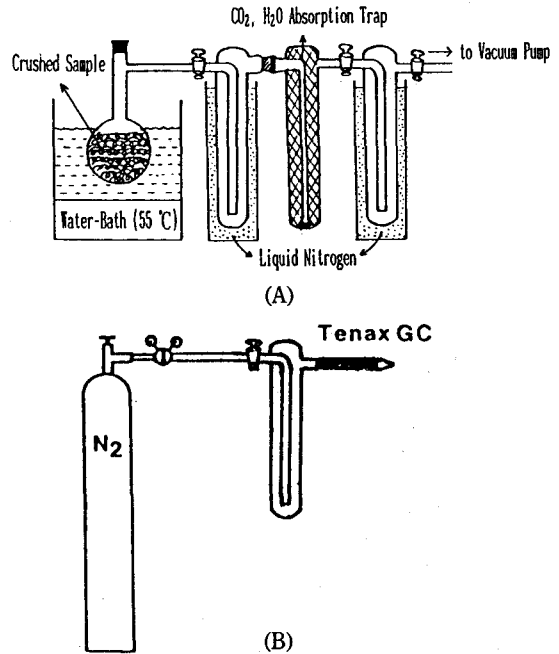


Fig. 1. Apparatus used for the collection of volatile compounds.

(A) Headspace cold trapping (B) Tenax GC adsorption.

수증기 증류-추출을 한 뒤 분리하여 얻은 중성, 염기성, phenol성, 산성 분획의 생물 검정은 Shimoni 등¹⁰⁾의 방법을 응용하였다. 직경 5 cm의 Petri dish에 여지(Whatman No. 2) 한 장을 깔고, 증류수 1 ml로 적신 후 무우 종자 15개를 놓았다. 이 Petri dish를 가로 세로 2.5 cm의 여지 조각 두 장을 포함한 직경 9 cm의 Petri dish에 옮겼으며, 작은 Petri dish와 여지의 직접적인 접촉을 피하기 위해 서로 약간의 간격을 두고 놓았다. 여지 조각에 각 분획을 gas-tight syringe로 들깨의 경우에는 20 μ 와 200 μ 두 수준으로 처리하고, 쑥의 경우에는 각각 25 μ 와 100 μ 를 처리한 후, 즉시 뚜껑을 닫고 Parafilm으로 밀봉하였다. 각 분획의 농도는 1 mg/ml이며, 순수한 용매를 처리한 것을 무처리구로 하였다. 밀봉한 Petri dish는 25°C 향온 배양기에서 암조건으로 4일간 기른 후 발아율 및 생장 정도를 측정하였다. 실험은 3반복으로 하였다.

휘발 성분의 분리, 농축 및 분석

들깨와 쑥의 휘발 성분의 분리는 두 가지 방법을 사용하였다. 먼저 headspace cold trapping-Tenax GC 흡착은 Fig. 1과 같이 하였다. 들깨와 쑥을 적당량씩 취하여

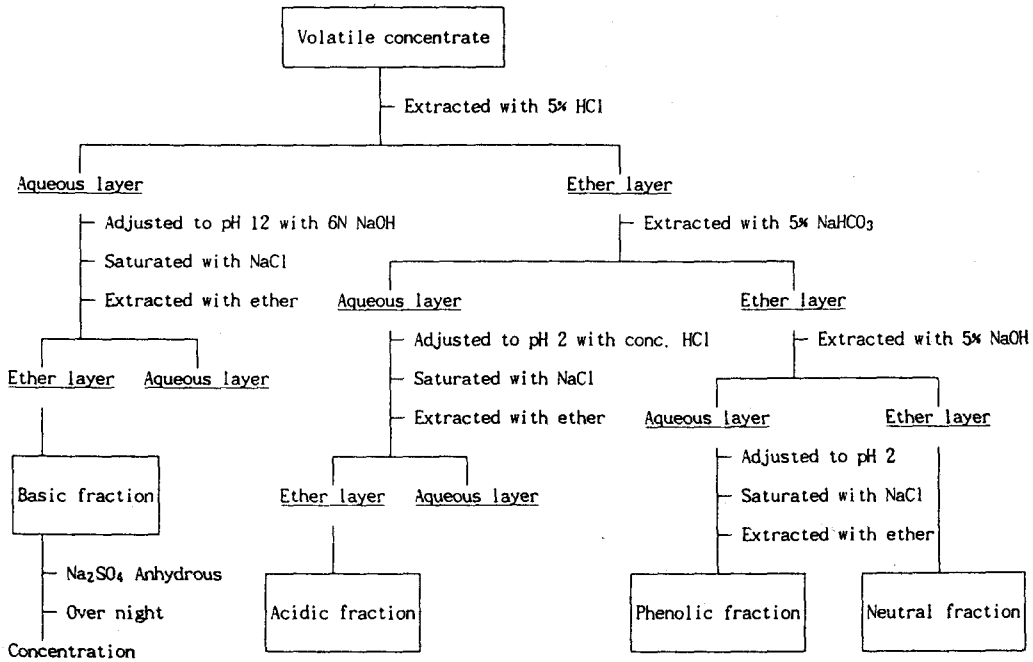


Fig. 2. Fractionation of volatile concentrate obtained from *Perilla frutescens* and *Artemisia asiatica*.

액체 질소로 얼리고, 막사 사발에서 약 30초 동안 마쇄한 다음 500 ml 가지달린 둥근 flask에 즉시 넣었으며, Vacuum pump를 이용하여 휘발 성분을 빨아들인 후 액체 질소로써 액화시켰다. 여기에 질소를 불어넣어 Tenax trap(60~80 mesh Tenax GC를 함유하고 있는 130×5 mm glass tube)을 통과시켰다. 흡착된 휘발 성분은 diethyl ether로 용출하고 이를 약 2 μ로 농축하여 GC-MS (HP 5890 A-HP 5970 MSD)로 분석하였다. Ultra-2 capillary column(50 m×0.2 mm, 0.11 μm film thickness)을 사용하였고, carrier gas는 He(1 ml/min)이며, 70℃에서 5분간 있다가 180℃까지 2℃/min 속도로 온도를 올렸다. 각 성분의 retention time과 그 peak에 대한 GC-MS의 ion화 fragment를 Willey, REVE 및 REVF NBS library와 비교하여 동정하였다.

수증기 증류-추출에 의한 휘발 성분의 분리는 김¹¹⁾의 방법을 응용하였다. 생쑥잎과 들깨잎 4 kg을 실험시마다 적당량씩 취하여 2l의 삼각 flask에 담고 상압 수증기 증류를 행하여 약 4l의 수증기 증류 유출액을 회수하였다. 이 중 적당량씩을 취하여 NaCl로써 포화시킨 후 diethyl ether로써 3회 추출하여 얻어진 ether 추출액을 합하였고, 여기에 sodium sulfate anhydrous를 가하여 하룻밤 건조시킨 ether층을 여과하여 얻어진 여과액을 상압하, 37℃의 수조에서 농축하여 약 100 ml를 얻어

GC-MS 분석 및 동정에 사용하였다. 이 농축액을 Fig. 2와 같이 1차적으로 분획을 나누었다. 얻어진 4개의 분획(중성, 염기성, phenolic성, 산성 분획)을 각각 생물검정하였으며, 이 가운데 가정 활성이 높은 중성 분획은 그 성분을 다음과 같은 조건으로 GC-MS 분석, 동정하였다. Column은 FFAP 50 m×0.2 mm이고, carrier gas는 He였다. Injector, detector, transfer line의 온도는 230℃이고, column 온도는 50℃에서 10분간 있다가 220℃까지 3℃/min 속도로 온도를 올렸으며, scan range는 35~400이었다.

결과 및 고찰

들깨와 쑥 잎의 휘발성 타감 작용의 확인

들깨와 쑥 잎의 휘발 성분이 타감 작용의 효과를 나타냄을 확인하기 위하여 벼, 무우, 녹두, 상치에 대하여 생물 검정한 결과를 Table 1과 2에 나타내었다.

조사한 4종의 시험 종자 모두 정도의 차이는 있으나, 발아보다는 유묘의 성장이 저해에 더욱 민감했다. 벼에서는 들깨와 쑥 모두의 휘발 성분에 의해 유묘의 초장은 무처리에 비해 컸으나, 연약하고 녹색이 엷음을 관찰하여 엽록소의 함량을 Arnon의 분광학적 측정법으로 측정한 결과 처리에 의해서 그 함량이 40~60% 낮아졌다.

Table 1. The effects of volatile components from fresh leaves of *Perilla frutescens* on germination and seedling growth of radish, rice, mung bean and lettuce

Treatment (g fresh weight)	Germination	Hypocotyl length (% of control)	Radicle length
Radish			
15	91.7	66.6	69.8
30	93.8	42.2	50.2
Rice			
15	103.6	147.2	34.5
30	92.9	125.0	10.7
Mung bean			
15	94.1	70.3	59.3
30	85.3	42.8	40.7
Lettuce			
15	104.4	45.9	37.1
30	105.3	43.0	31.2

Table 2. The effects of volatile components from fresh leaves of *Artemisia asiatica* on germination and seedling growth of radish, rice, mung bean and lettuce

Treatment (g fresh weight)	Germination	Hypocotyl length (% of control)	Radicle length
Radish			
15	97.9	41.7	58.1
30	92.4	26.1	32.9
Rice			
15	95.9	156.2	64.3
30	97.4	202.6	54.1
Mung bean			
15	80.7	58.3	77.2
30	81.2	61.1	53.3
Lettuce			
15	0	0	0
30	0	0	0

흡착제를 이용한 휘발 성분의 분석

들깨와 쑥의 휘발 성분을 headspace cold trapping으로 포집하고, Tenax GC 흡착으로 농축한 뒤 이를 GC-MS로 분석하였으며, chromatography로써 분리된 각 peak들의 retention time과 이 가운데 동정된 성분들의 peak 면적(%)을 Table 3과 4에 나타내었다.

들깨로부터 얻어진 휘발 성분은 terpenoid 4종, aldehyde 3종, alcohol 3종, 탄화수소류 3종, 기타 성분 1종이 동정되었으며, 쑥으로부터는 terpenoid 9종, aldehyde 3종, alcohol 1종, 기타 성분 1종이 검출되었다. 들깨에서는 aldehyde와 alcohol, 탄화수소류가 다수를 차지하였으며, 쑥의 경우에는 GC-MS로 확인된 14종 가운데 terpe-

noid가 9종이나 되었다.

수증기 증류-추출에 의해 포집된 휘발 성분의 분석

들깨와 쑥의 휘발 성분을 수증기 증류법에 의해 분리한 다음 GC-MS로 분석하였으며 chromatography로써 분리된 각 peak들의 retention time과 이 가운데 동정된 성분들의 peak 면적(%)을 Table 5와 6에 나타내었다.

들깨에서는 terpenoid 2종과 alcohol 2종이 동정되었으며, 쑥으로부터는 terpenoid 6종, alcohol 1종, 탄화수소류 1종, 기타 성분 2종이 검출되었다. 들깨의 휘발 성분에서 headspace cold trapping-Tenax GC 흡착에서와 마찬가지로 7-octen-4-ol(4)과 perilla ketone(6), α -fa-

Table 3. Volatiles isolated from *Perilla frutescens* by headspace cold trapping-Tenax GC adsorption

Retention time (min)	Compound	Peak area (%)
5.688	2-Methyl-4-pentenal (1)	18.73
5.941	trans-2-Hexenal (2)	28.26
6.366	2,4-Hexadienal (3)	2.40
6.964	7-Octen-4-ol (4)	7.98
7.167	3-Octanol	0.70
8.746	1,4-Dichlorobenzene	0.05
8.976	Unknown	0.11
9.134	Linalool (5)	0.65
12.133	Dodecane	0.10
15.113	Perilla ketone (6)	36.61
15.316	Unknown	0.10
18.741	Unknown	0.05
22.118	1trans- β -Caryophyllene (7)	1.18
24.055	Spiro[4,4]non-1-ene	0.06
24.623	1-Bromoheptadecane	0.81
27.357	α -Farnesene (8)	0.77
30.468	2-Propyldecan-1-ol	0.13
30.546	Unknown	0.21
32.748	Unknown	0.11

*The volatiles were separated on Ultra-2- capillary column.

nesene(8)이 검출되었다. 쑥에서 동정된 성분 가운데 terpenoid가 다수를 차지하여 headspace cold trapping-Tenax GC 흡착과 동일한 양상을 나타내었으며, 이 가운데 1,8-cineole(16)과 trans- β -caryophyllene(7)은 공통적으로 검출되었다. α -humulene과 caryophyllene이 함께 검출되어 김¹¹⁾의 결과와 같았다.

수증기 증류 유출액의 ether 추출액으로부터 나누어진 각 분획의 수득량은 다음과 같다. 들깨에서는 중성 분획이 82.34 mg, 염기성 분획이 10.58 mg, phenol성 분획이 24.11 mg, 산성 분획이 2.62 mg이었으며, 쑥에서는 중성 분획이 44.60 mg, 염기성 분획이 17.80 mg, phenol성 분획이 35.91 mg, 산성 분획이 10.69 mg이었다.

들깨와 쑥의 각 분획의 무우를 대상으로 한 생물 검정의 결과는 Fig. 4와 5에 나타내었다. 들깨와 쑥 모두 중성 분획에서 타감 작용 활성이 가장 높았다.

중성 분획의 휘발성 성분 분석 및 동정

타감 작용 활성이 가장 높은 것으로 나타난 중성 분획을 GC-MS로 분석하였으며, chromatography로써 분리된 각 peak들 가운데 동정된 성분들의 retention

Table 4. Volatiles isolated from *Artemisia asiatica* by headspace cold trapping-Tenax GC adsorption

Retention time (min)	Compound	Peak area (%)
5.368	2-Methyl-butanal (9)	43.20
5.657	Hexanal (10)	26.64
5.905	trans-2-hexenal (2)	7.50
6.383	α -Pinene (11)	5.09
6.550	Camphene (12)	0.50
6.823	β -Pinene (13)	6.07
6.907	3-Buten-2-ol	0.35
6.990	Myrcene (14)	2.07
7.307	cis-3-Hexenyl acetate (15)	0.35
7.545	1,8-Cineole (16)	4.45
7.721	cis- β -Ocimene (Z-Ocimene)	0.65
7.939	trans- β -Ocimene (E-Ocimene)	0.15
8.156	Unknown	0.07
9.004	Unknown	0.01
9.468	Unknown	0.14
10.855	Unknown	0.69
14.690	Unknown	0.23
22.004	trans- β -Caryophyllene (7)	1.00
23.898	(-)-Rothrockene (17)	0.21
24.684	Unknown	0.18
25.567	Unknown	0.15

*The volatiles were separated on Ultra-2 capillary column.

Table 5. Volatiles isolated from *P. frutescens* by steam distillation-extraction

Retention time (min)	Compound	Peak area (%)
5.805	cis-3-Hexen-1-ol (18)	5.41
6.028	7-Octen-4-ol (4)	1.72
6.424	Unknown	0.91
7.204	Unknown	0.01
7.447	Perilla ketone (6)	88.38
8.972	Unknown	1.41
9.889	α -Farnesene (8)	2.17

*The volatiles were separated on Ultra-2 capillary column.

time과 peak면적(%)은 Table 7과 8에 나타내었다.

들깨로부터는 모두 31종의 peak가 분리되었는데, 이 가운데 terpenoid 7종과 alcohol 2종 등 모두 9종이 동정되었다. retention time이 51.784분과 51.988분인 peak는 perilla ketone(6)과 이온화 fragment 양상이 비

Table 6. Volatiles isolated from *P. frutescens* by steam distillation-extraction

Retention time (min)	Compound	Peak area (%)
5.807	cis-3-Hexen-1-ol (18)	10.80
6.025	3-Ethyl-3-methyl hexane	7.26
6.166	1,8-Cineole (16)	8.56
6.315	2-Pyrrolidinone (19)	7.27
6.455	3-Thujanone (20)	5.62
6.780	<i>p</i> -Menthane-7-ol(1RS, 4RS) (21)	39.21
7.418	Unknown	2.64
7.632	Bornyl formate (22)	1.57
8.872	Unknown	1.78
8.958	trans- β -Caryophyllene (7)	4.04
9.360	α -Humulene	1.60
9.700	7-Methyl-3-methylene-4-(1-methylethyl)-cyclopental[1,3]cyclopropa[1,2] benzene	3.41
10.211	Unknown	0.39
10.768	Unknown	0.39
10.890	Unknown	1.83
11.614	Unknown	1.27
11.752	Unknown	2.36

*The volatiles were separated on Ultra-2 capillary column.

슷한 것으로 보아 perilla ketone과 구조가 비슷한 ego-maketone이나 isoegomaketone일 것으로 추측된다.

쑥의 휘발 성분으로부터 분리된 69종 peak 가운데 terpenoid 15종과 alcohol 3종, aldehyde 1종, 탄화수소류 2종, 기타 성분 3종 등 모두 24종이 동정되었으며, 그 주요성분은 1,8-cineole(**16**)과 α -thujone(**23**), camphor(**24**), trans- β -caryophyllene(**7**), borneol(**26**), geraniol(**27**)이었다. 김¹¹⁾이 쑥 정유의 중성 분획에서 동정한 성분 가운데 중요한 성분은 cineole, camphor, caryophyllene, borneol, bisabolene이었다.

휘발성 타감작용 성분으로서의 Terpenoids

Terpenoids에 속하는 화합물은 매우 광범위하고 많은 것의 화학 구조와 성질이 잘 알려져 있으며, 그 가운데 일부는 유용하게 사용되는 수도 있다.¹²⁾ 최근에는 휘발성 타감작용 성분으로서 많은 관심을 모으고 있다. Reynolds¹³⁾는 monoterpenes을 포함한 73종의 alicyclic 화합물의 발아 저해 활성을 측정하여 구조와 활성과의 관계를 규명하였는데, 친지성은 활성에 중요한 인자로 작용하여

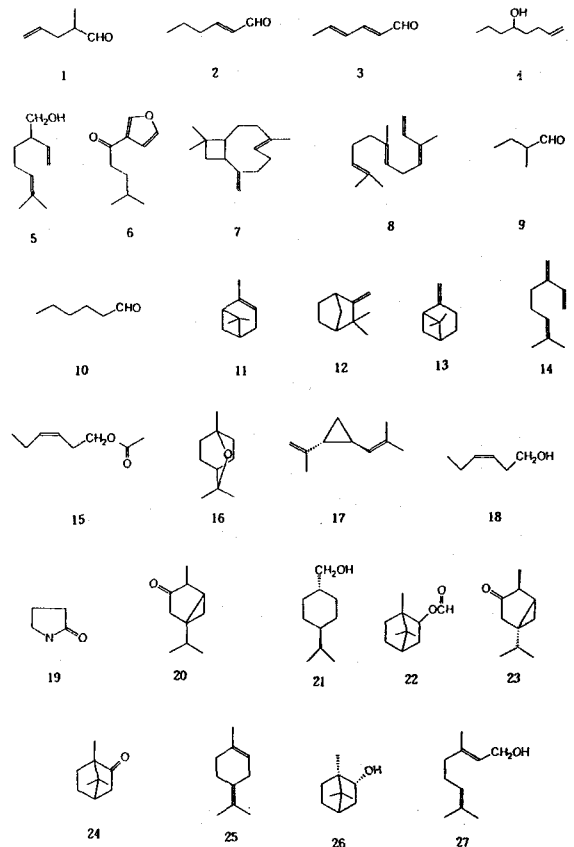


Fig. 3. Structures of major volatile components isolated from leaves of *Perilla frutescens* and *Artemisia asiatica*

이중결합과 methyl이나 methylene기의 부가는 활성을 증가시키며 수산기를 가진 terpene과 ketone 화합물은 특히 활성이 컸으며, 본 실험에서 검출된 성분 가운데 linalool(**5**)은 0.24 ± 0.09 , α -pinene(**11**)은 1.3 ± 0.5 , β -pinene(**13**)은 2.5 이상, camphene(**12**)은 5.0 이상, myrcene(**14**)은 10.0 이상, nerolidol은 2.0 이상, thujone(**23**)은 0.022 ± 0.010 , camphor(**24**)는 0.18 ± 0.06 , cineole(**16**)은 13.2 ± 2.3 mM에서, 쑥의 중성 분획에서 분리된 geraniol(**27**), terpinen-4-ol, α -terpineol, borneol(**26**)은 각각 0.14 ± 0.01 , 0.44 ± 0.02 , 0.47 ± 0.20 mM에서 상치의 발아를 50% 저해함을 보고하였다. Ikawa 등¹⁴⁾은 녹조류에 대한 20종의 terpene과 6종 hexenol의 저해 효과를 조사한 결과, 1급 alcohol이나 aldehyde기를 가진 acyclic terpenes이 가장 활성이 컸고, 본 실험에서 검출한 1,8-cineole(**16**), camphor(**24**), myrcene(**14**), α -pinene(**11**), β -pinene(**13**), linalool(**5**)과 수증기 증류-추출로 분리한

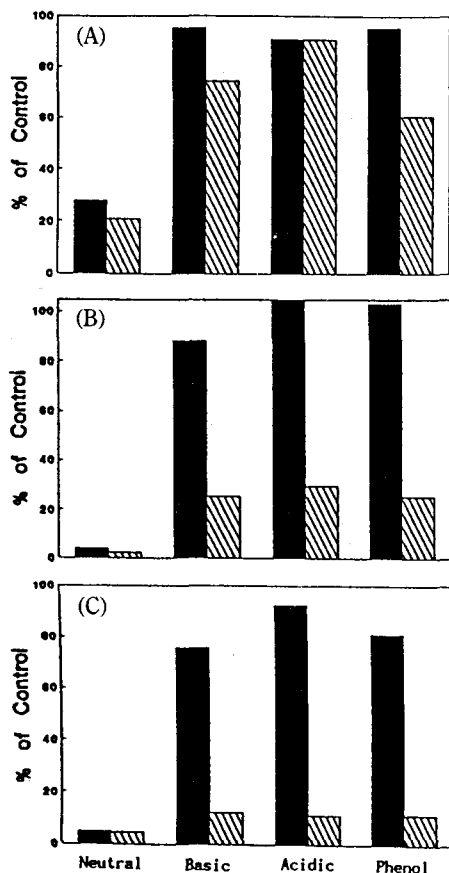


Fig. 4. The effects of the fractions obtained from *Perilla frutescens* volatiles on germination (A), hypocotyl length (B) and radicle length (C) of radish ■ 20 μM ▨ 200 μM.

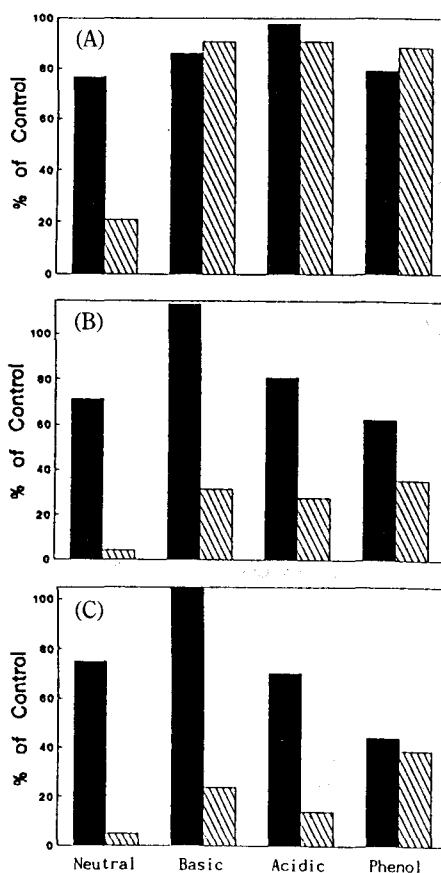


Fig. 5. The effects of the fractions obtained from *Artemisia asiatica* volatiles on germination (A), hypocotyl length (B) and radicle length (C) of radish ■ 25 μM ▨ 100 μM.

Table 7. Components identified from neutral fraction of *P. frutescens* volatiles

Retention time (min)	Compound	Peak area (%)
23.080	1,8-Cineole (16)	0.80
32.835	cis-3-Hexen-1-ol (18)	0.28
35.092	α-Thujone (23)	0.37
35.903	1-Octen-3-ol	0.64
39.830	Camphor (24)	0.13
40.422	α-Terpinolene (25)	1.26
43.185	trans-β-Caryophyllene (7)	2.24
51.656	Perilla ketone (6)	32.01
51.784	Unknown	32.94
51.988	Unknown	23.60
59.719	Nerolidol isomer	0.20

*The volatiles were separated on FFAP capillary column.

3-hexen-1-ol(**18**)과 trans-2-hexen-1-ol(쪽의 중성 분획)도 저해 활성이 있다고 보고한 바 있다.

Wilt 등¹⁵⁾은 식물에 유해한 monoterpenes과 같은 비극성 탄화수소는 기체 상태로 목표에 도달하거나, 토양이나 식물체의 소수성 성분에 결합하여 종자 표피나 주변 토양에 집적됨으로써 간접적으로 이동될 수 있다고 하였다. 물에 비교적 잘 녹지 않는 지질 성분이 micelle을 형성하여 용해도를 증가시킴으로써 잎 표면으로부터 토양으로의 이동을 쉽게 한다는 가설이 있다. Tanrisever 등¹⁶⁾은 잎의 침출액에 존재하는 ursolic 산이 micelle 형성을 돕는다고 보고한 바 있다.

또한, 흡수를 통해 식물체에 들어가 활성을 나타낼 수 있다. Weidenhamer 등¹⁷⁾은 생물학적 활성을 가진 31종 monoterpenoid의 물에서의 용해도를 측정 한 결과, 탄화수소류는 <35 ppm, ketones은 155~6990 ppm, alcohols

Table 8. Components identified from neutral fraction of *A. asiatica* volatiles

Retention time (min)	Compound	Peak area (%)
23.103	1,8-Cineole (16)	6.35
24.203	2-Hexenal (2)	0.21
29.426	cis-3-Hexen-1-yl acetate (15)	0.29
32.483	Octen-1-yl acetate	0.19
32.817	cis-3-Hexen-1-ol (18)	2.03
33.892	trans-2-Hexen-1-ol	0.18
35.107	α -Thujone (23)	6.15
35.889	-Octen-3-ol	2.76
36.017	β -Thujone	0.64
36.701	trans-Sabinene hydrate	1.31
39.832	Camphor (24)	3.92
42.377	Exobornyl acetate	3.06
42.648	(-)-Elemene	0.29
43.182	trans- α -Caryophyllene (7)	5.43
43.258	Terpinene-4-ol	1.35
46.324	α -Humulene	1.74
47.260	α -Terpineol	0.36
47.569	Borneol (26)	17.54
49.363	Gernaniol (27)	10.38
49.759	delta-Cadinene	0.43
51.374	1-(2-Furyl)-ethanone	0.38
59.702	Nerolidol isomer	0.54
78.703	Hexacosane	1.59
89.127	Octacosane	1.93

*The volatiles were separated on FFAP capillary column.

은 183~1360 ppm이었다. 쑥의 휘발성분 가운데 중성 분획에서 검출된 (+)-camphor(24)와 borneol(26)의 경우 5 ppm에서도 활성을 나타내는 등 많은 monoterpenes이 100 ppm 이하에서 활성을 가지므로,¹⁷⁾ 자연 상태의 저농도 불포화 용액도 생물학적 저해제로 작용할 수 있다.

효과적인 제초제를 만들기 위해 특정 monoterpene을 parent 구조로 선정하여 구조활성 실험을 할 때에는, 치환기를 부가할 수 있는 반응성 부위를 가지고 있어야

하며, 화학적인 변형 후에도 활성과 선택성에 변화가 없어야 하며, 포장에서 사용하기 쉽고 휘발성이나 용탈에 의한 손실을 막을 수 있어야 하며, 잔류 문제를 일으키지 않도록 비활성 물질로의 분해가 빨라야 할 것이다.¹⁸⁾

참 고 문 헌

1. 농촌진흥청편: 약용식물도감, 수원(1972)
2. Balke, N. E. In 'The Chemistry of Allelopathy', Thompson, A. C.(ed), Chap 11, ACS. Washington D. C.(1985)
3. Lim, S. U., Kim, G. S. and Sa, T. M.: J. Korean Soc. Soil Sci. Fert., 25 : 160(1992)
4. 임선옥, 문경환: 한국토양비료화학지, 26 : 189(1993)
5. Muller, C. H., Muller, W. H. and Haines, B. L.: Science, 143 : 471(1964)
6. Connick, W. J., Jr., Bradow, J. M. and Legendre, M. G.: J. Agric. Food Chem., 37 : 792(1989)
7. Singh, D. Kohli, R. K. and Saxena, D. B.: Plant and Soil, 137 : 223(1991)
8. Heisey, R. M. and Delwiche, C. C.: Amer. J. Bot., 71 : 821(1984)
9. Halligan, J. P.: Ecology, 56 : 999(1975)
10. Shimoni, M., Putievsky, E., Ravid, U. and Reuveni, R.: J. Chem. Ecol., 19 : 1129(1993)
11. 김지미: 부산대학교 박사학위 논문(1984)
12. Connolly, J. D. and Hill, R. A.: 'Dictionary of Terpenoids', Chapman & Hall, London(1991)
13. Reynolds, T.: Ann. Bot., 60 : 215(1987)
14. Ikawa, M., Mosley, S. P. and Barbero, L. J.: J. Chem. Ecol., 18 : 1755(1992)
15. Wilt, F. M., Miller, G. C. and Everett, R. L.: J. Chem. Ecol., 19 : 1417(1993)
16. Tansriever, N., Fischer, N. H. and Williamson, G. B.: Phytochemistry, 27 : 2523(1988)
17. Weidenhamer, J. D., Macias, F. A., Fischer, N. H. and Williamson, G. B.: J. Chem. Ecol., 19 : 1799(1993)
18. Vaughn, S. F. and Spencer, G. F.: Weed Sci., 41 : 114(1993)

Isolation of Volatile Allelochemicals from Leaves of *Perilla frutescens* and *Artemisia asiatica*

Sun-Uk Lim*, Young-Ho Seo, Young-Guen Lee¹ and Nam-In Baek² (Department of Agricultural Chemistry, Seoul National University, Suwon 441-744, Korea, ¹Pusan Institute of Health and Environment, Pusan, ²Korea Ginseng & Tobacco Research Institute, Taejon)

Abstract : Allelopathic activity of the volatiles from leaves of *Perilla frutescens* and *Artemisia asiatica* was determined on the basis of bioassay, which tested germination and seedling growth of radish, rice, mung bean and lettuce. Seedling growth was more inhibited by phytotoxic volatiles than germination. Volatile components collected by headspace cold trapping-Tenax GC adsorption were analyzed by GC-MS. Fifteen volatile components in *P. frutescens* and 15 components in *A. asiatica* were identified. By steam distillation-extraction, 4 flavor components in *P. frutescens* and 10 components in *A. asiatica* were identified. The inhibitory activity of the fractions, obtained by steam distillation-extraction, was determined by virtue of bioassay on radish. Volatile allelochemicals of the most active fraction, neutral fraction, isolated from *P. frutescens* contained 9 components. In *A. asiatica*, 24 volatile allelochemicals were identified.