

# 쇠비름(*Portulaca oleracea*)의 병원균, *Drechslera portulacae*가 생산하는 식물독소의 구조 동정

제 2 보. Zeaenol의 단리 및 제초활성

김 건 우\*

## Identification of Phytotoxins Produced by *Drechslera portulacae*, a Pathogen of Purslane (*Portulaca oleracea*)

II. Isolation of Zeaenol and Its Herbicidal Activity

Kim, K. W. \*

### ABSTRACT

Zeaenol isolated from the culture filtrate of a fungal weed pathogen *Drechslera portulacae*, which causes necrosis on the leaves and stem of purslane (*Portulaca oleracea*). Its structure was determined by single-crystal x-ray diffraction method together with assignments of <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C-NMR experiments. Zeaenol inhibited root length of *Echinochloa crus-galli* and *Abutilon avicennae* by 22.8% and 54.8% at 3×10<sup>-6</sup>M, respectively.

**Key words :** Zeaenol, phytotoxin, *Drechslera portulacae*, *Portulaca oleracea*, fungal weed pathogen

### 서 언

현재까지 식물에 기생하는 미생물이 생산하는 식물생리활성물질에 대해서는 주로 식물병리학적인 측면에서 폭넓게 연구되어져 왔지만 아직도 상당수에 있어서 그 화학구조가 불명의 상태에 있다. 일반적으로 기주식물에 병원성을 나타내는 식물병원균이 생산하는 식물독소에는 고등식물에 흥미있는 생리활성을 보이는 것들이 많으며 이들 식물독소에 관한 상세한 연구는 식물의 생리현상을 해명하기 위한 중요한 실마리를 제공할 수도 있다. 그 좋은 예로서, 벼 키다리병의 병원균인 *Gibberella fujikuroi*가 일으키는 병징의 추구<sup>15)</sup>로부터 중요한 식물호르몬인 지베렐린의 연구가

서장을 열었던 사실 및 방선균, *Streptomyces hygroscopicus*의 대사산물인 phosphinothricin의 추구에 의해 글루타민 생합성기구가 자세하게 해석되어지고 있는 시점에 와 있는 것<sup>14)</sup> 등을 들 수 있다. 뿐만 아니라, 식물병원균이 생산하는 식물독소가 제초활성을 나타내는 경우에는 식물독소를 잡초방제에 이용하려는 연구도 행해지고 있다.<sup>2,3,6,7,12,13)</sup>

식물병원균, *Drechslera portulacae* (Radar) De Hoog & Van Oors는 세계적으로 널리 분포되어 있는 밭의 문제잡초인 쇠비름 (*Portulaca oleraceae* L.)의 잎 및 줄기에 흑갈색의 병반을 형성시키며 엽병조직의 괴사에 의한 잎의 탈리를 가져온다<sup>10)</sup>. 이 잡초병원균이 주지의 종임에도 불구하고 그 대사산물에 관하여 식물병리학적으

\* 한국화학연구소 (KRICT, P. O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-606, Korea)

<1994. 9. 5 접수>

로나 화학적으로 연구되어진 바 없다. 그래서 본 연구에서는 먼저 병징의 발현에 관여하는 물질들을 추구하여 그 화학적 구조를 밝히고 단리된 화합물의 식물에 대한 생리활성을 구명함을 목표로 하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 쇠비름에 대한 *D. portulacae* 포자현탁액의 접종

*D. portulacae*의 배양액을 4중 cheesecloth로 여과하여 얻어진 균사체를 증류수로 세정한 다음, 균사체의 교반에 의해 얻어진 상정액을 포자현탁액으로 사용하였다. *D. portulacae*의 쇠비름에 대한 병원성을 확인하기 위해 포자현탁액을 항습접종상에 넣어 둔 파종 후 1개월 째의 식물체에 hand spray로 산포하여 25°C, 연속광하에 두고 병징을 경시적으로 관찰하였다.

### 2. 생물검정

녹두(*Phaseolus aureus* Roxb.)와 쇠비름의 상배축을 사용하여 배양액 중에 식물독소가 존재하는지를 확인하였다. 녹두는 vermiculite에 파종 후 26°C~28°C, 온실에서 1주간 생육시켰으며, 쇠비름은 동일한 환경에서 3주간 생육되었다. 크기가 균일한 유포를 골라 하배축을 절단한 다음, 7ml의 배양액을 넣어 둔 vial 내에 담그어 28°C, 연속광하에서 3~4일간<sup>11)</sup> 두면서 식물체상의 반응을 관찰하였다.

병원성의 발현에 관여된 식물독소의 정제과정 및 병징의 확인을 위한 검정법에는 *D. portulacae*의 기주식물인 쇠비름의 잎이 사용되었다. 미세한 구멍을 낸 5개의 잎을 직경 5cm petri dish상의 시료용액(2ml)에 침지하고 25°C, 연속광하에서 2~4일간 유지시켰다. 생리활성의 판정에는 원래의 병징과 동일한 현상의 유무 및 괴저병반의 크기를 지표로 삼았다.

### 3. 배양 및 추출

Potato dextrose agar 사면배지상에서 계대배양한 *D. portulacae*를 potato dextrose broth 액체배지(11:8)에 접종하여 25°C, 연속광하에

서 3주간 200rpm으로 진탕배양하였다<sup>11)</sup>. 4중의 cheesecloth로 균사체를 제거하여 배양여액을 얻었다. 활성성분의 추출은 배양여액 1/당 500ml의 ethyl acetate로 3회 반복하여 실시되었다. 이 ethyl acetate 분획에 무수 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 가하여 탈수·여과 후 여액을 감압하 40°C에서 농축·건고하여 평균 60mg 전후의 추출물이 얻어졌다.

### 4. 단리 및 정제

추출물에 대해서 CHCl<sub>3</sub>-MeOH(9:1)의 용매계를 사용한 silica gel flash column chromatography(silica gel 60, 230-400 mesh, Merck, 250×10mm), CHCl<sub>3</sub>-MeOH(10:1) 또는 toluene-EtOAc(1:3)의 용매계를 사용한 분취 TLC(silica gel 60, 0.5mm thickness, Merck, 200×200mm) 및 methanol을 사용한 gel filtration(Sephadex LH-20, Pharmacia, 600×10mm)을 순차적으로 적용하여 단리·정제하였다.

단리된 화합물의 TLC상의 R<sub>f</sub>치는 CHCl<sub>3</sub>-MeOH(9:1)에서 전개하여 결정하였다. 순도의 분석은 유속 2ml min<sup>-1</sup>(80kg cm<sup>-3</sup>)의 MeOH-H<sub>2</sub>O(4:1)을 ODS Column(7μm, RP-18, E. Merck, 250×10mm)에 적용시킨 HPLC로 행하였으며, peak의 검출 및 R<sub>f</sub>치의 결정에는 photodiode array detector(200-360nm)를 사용하였다.

### 5. 기기분석

NMR spectra는 CDCl<sub>3</sub> 중에서 JEOL JNM GX-400(<sup>1</sup>H: 400MHz, <sup>13</sup>C: 100MHz)과 JNM GX-500(<sup>1</sup>H: 500MHz, <sup>13</sup>C: 125MHz)에 의해 측정되었으며, chemical shift는 TMS(tetramethylsilane)를 기준으로 하여 δ(ppm)으로 나타내었다.

EIMS(elctron impact mass spectrography)는 Finnigan MAT INCOS 50을, 고분해능질량 분석은 HITACHI M-80을 사용하여 측정하였다. 또한, 용점은 柳本社용접추정기에서, UV 흡수spectrum은 HITACHI spectrophotometer 220A로, 선광도는 Perkin Elmer Model MC241에 의해 측정되었다.

## 6. X선결정구조해석

단리한 화합물의 결정 ( $C_{19}H_{24}O_7 \cdot H_2O$ , Mr=382.4)은 공간군  $C2$ ,  $a=16.891(3) \text{ \AA}$ ,  $b=5.006(1) \text{ \AA}$ ,  $c=23.360(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta=105.49(2)^\circ$ ,  $U=1903(8) \text{ \AA}^3$ ,  $z=4$ ,  $D_c=1.33\text{g/cm}^3$ ,  $\lambda=1.54184 \text{ \AA}$ ,  $\mu(\text{CuK}\alpha)=8.3\text{cm}^{-1}$  및  $F(000)=816$ 을 가지는 단사정계에 속하였다. 강도 데이터는 Enraf-Nonius사의 4축형자동회석계, CAD-4로 측정하였다.  $\theta < 70^\circ$ 의 범위 내에서  $|F_o| > 5\sigma(|F_o|)$ 의 독립반사 1873개가 얻어졌다, 격자의 강도는 Lorenz편광인자에 의해 보정되었으며, 결정 구조의 해석에 있어서는 MULTAN 78을 사용한 직접법에 의해 행하였다. 모든 수소원자의 위치는 축차Fourier법에 의해 결정되었다. 구조의 정밀화는 비수소원자에 대한 이방성온도인자 및 수소원자에 대한 등방성온도인자를 사용한 블록대각근사최소2승법에 의해 행하였다. 최종R치는  $R=0.041$ ,  $R_w=0.043$ 이었다. 구조해석의 계산은 UNICS-III프로그램시스템을 사용하여 Fujitsu FACOM M-780 컴퓨터로 하였다. 구조인자와 원자좌표는 Cambridge Crystallographic Data Centre에 제공되었다.

## 7. 제조활성검정

시료를 소량의 methanol에 용해시켜 최종적으로 동일량의 용매가 처리될 수 있도록 농도에 따라 methanol로 희석하였다. 조제한 시료용액으로 petri dish상의 여지(Whatman No.2)의 전면을 고르게 적시게 한 다음, chemical fume hood내에서 여지에 포함되어 있는 methanol을 제거하였다. 시험초종으로써는 식용피(*Echinochloa crus-galli* P. B. var. *formosensis* OHWI)와 어저귀(*Abutilon avicennae* GAERTN.)를 사용하였다. 직경 9cm의 각 petri dish마다 5m의 증류수를 부은 후 식용피는 10립, 어저귀는 6립씩 파종하여 치상기간 중 petri dish내 수분함량을 유지하기 위해 sealing film으로 밀봉하였다. 그리고 25°C, 14/10시간 광주기의 growth chamber내에 두고 8일간 생육시킨 다음, 유묘의 초장과 근장을 측정하였다.

## 결과 및 고찰

*D. portulacae*의 쇠비름에 대한 병원성은 포자현탁액의 산포처리 후 1일만에 확인되었다. 쇠비름의 경엽부에 흑갈색의 병반이 나타났을 뿐만 아니라, 처리 후 2일째에는 엽병조직의 괴사에 의한 잎의 탈리현상이 관찰되어 보고<sup>10)</sup>된 바와 같은 결과가 얻어졌다. 이와 같은 감염은 공시한 벼, 밀 등 다른 식물에는 인정되지 않았다.

*D. portulacae*의 식물독소의 생산 여부는 *D. portulacae*의 배양여액에 대하여 쇠비름과 녹두의 상배축이 나타낸 반응으로 조사하였다. 그 결과, 쇠비름에서는 *D. portulacae*에 의한 병징과 동일한 현상이, 또 녹두의 잎에서는 적갈색의 반점 및 위조현상이 관찰되었다. 이에 따라, *D. portulacae*의 배양액 중에 존재하는 활성본체를 추구하고 전보<sup>8)</sup>에서 보고한 것처럼, 병원성의 발현에 관여하는 물질의 하나를 단리하고 그 화학구조를 methyl-dihydroxyzearenone으로 동정한 바 있다. 이 단리·정제과정 중, 또 하나의 활성물질의 존재가 시사되었기에 본 화합물의 구조를 밝히고 다른 식물에 대한 생리활성을 조사하기로 하였다.

배양여액으로부터 활성성분의 추출은 ethyl acetate로 하였으며, 이 ethyl acetate 분획을 건조한 추출물을 silica gel flash column chromatography, 분취TLC 및 gel filtration chromatography를 차례로 사용하여 배양액 1/당 3.1mg의 본 화합물(그림 1)을 단리하였다.

본 화합물의 HPLC상의  $R_f$ 은 10.9min, TLC상의  $R_f$ 치는 0.24이었다. 각종 기기분석의 결과, EIMS에서  $[M]^+$ 가  $m/z$  364로, 융점은 198-200°C로, 선광도는  $[\alpha]_D^{20} -92^\circ$  (MeOH; c 0.52)

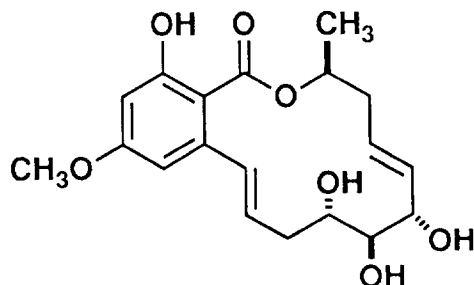


Fig. 1. Structure of zeaenol.

도 나타났으며, UV spectrum에 있어서는 UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm( $\epsilon$ ): 237(31000), 274(13000), 316(6200)이었다. 또한, HREIMS에서 m/z 364.1504를 나타내어 단리된 화합물은 methylidihydroxyzearealenone과 동일한 분자식인 C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>로 결정되었다.

단리된 화합물의 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY 및 <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H COSY스펙트럼은 methylidihydroxyzearealenone의 NMR스펙트럼과 유사한 signal을 보여주었다. 그러나, 본 화합물의 스펙트럼에는 2개의 olefin, 1개의 phenol 및 3개의 alcohol부분이 존재하는 것으로 나타났다.  $\delta$ 7.12(H-12)(C-12,  $\delta$ 133.4)와  $\delta$ 5.82(H-11)(C-11,  $\delta$ 128.9)의 2개의 olefin proton들은 J=15.46Hz의 trans-coupling constant를 보여주었다. 관측되어진 cross peak들이 나타낸 결합관계는 olefin(H-12)-olefin(H-11)-methylene(H-10,  $\delta$ 2.51-2.43)(C-10,  $\delta$ 35.9)-methine(H-9,  $\delta$ 3.98)(C-9,  $\delta$ 72.3)-methine(H-8,  $\delta$ 3.59)(C-8,  $\delta$ 77.2)-methine(H-7,  $\delta$ 4.26)(C-7,  $\delta$ 72.3)-olefin(H-6,  $\delta$ 5.71)(C-7,  $\delta$ 131.3)-olefin(H-5,  $\delta$ 5.98)(C-5,  $\delta$ 128.7)-methylene(H-4,  $\delta$ 2.53)(C-4,  $\delta$ 37.5)-methine(H-3,  $\delta$ 5.32)(C3,  $\delta$ 71.4)-methyl doublet(H-17,  $\delta$ 1.41)(C-17,  $\delta$ 19.3)proton들이었다.

위와 같은 NMR 스펙트럼의 해석결과에 따라, 본 화합물의 부분구조의 하나인 방향환-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH(O)-CH(O)-CH(O)-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH(O)-CH<sub>3</sub>를 유도해낼 수 있었다. 또, 1개의 phenol( $\delta$ 11.85)과 1개의 methoxy methyl( $\delta$ 3.82/C,  $\delta$ 55.3)proton, meta-coupling 관계에 있는  $\delta$ 6.44(H-13)(C-13,  $\delta$ 107.5)과  $\delta$ 6.39(H-15)(C-15,  $\delta$ 99.9)의 방향족 proton 및 1개의 ester carbonyl탄소(C-1,  $\delta$ 171.0)의

signal들도 관측되었다. 방향환부분에 있어서의 최종적인 귀속은 COLOC(Long range <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H COSY)실험(표 1)에 의해 행해졌다. 2개의 방향족 proton들 중에  $\delta$ 6.44(H-13)의 signal은  $\delta$ 163.9(C-14),  $\delta$ 133.4(C-12),  $\delta$ 107.5(C-13),  $\delta$ 103.8(C-16a) 및  $\delta$ 99.9(C-15)의 탄소 signal들과 이중핵원격결합을 나타내었다. 다른 하나의 방향족 proton( $\delta$ 6.39, H-15)의 signal은  $\delta$ 165.0(C-16),  $\delta$ 107.5(C-13) 및  $\delta$ 103.8(C-16a)의 탄소signal들과의 결합을 보여주었다. 그리고 methoxy methyl proton은  $\delta$ 163.9(C-14)의 방향족탄소와의 사이에 관측된 cross peak에 의해 본 탄소와 결합하는 것으로 판명되었다. 이와 같은 NMR 해석결과는 methylidihydroxyzearealenone의 C-7의 carbonyl기가 환원되고 C-5, 6위가 2중결합으로 산화된 본 화합물의 구조(그림 1)를 추정하게 하였다. NMR스펙트럼에서 관측된 각 signal의 귀속결과는 표 2에 요약하였다.

Triol부분(C-7, 8, 9) 및 전체구조의 입체화학은 X-ray결정해석에 의해 결정되었다. 해석에 공여된 단결정은 CHCl<sub>3</sub>-MeOH-H<sub>2</sub>O에서 재결정되었다. 단리한 화합물의 결정은 단사정계이었으며, a=16.891(3) Å, b=5.006(1) Å, c=23.360(5) Å,  $\beta$ =105.49(2) Å의 단위격자를 가지는 공간군 C2에 속하였다. 결정의 구조해석에 있어서는, 구조인자의 위상결정을 직접법에 의해 행하였으며, [|Fo| > 5 $\sigma$ (|Fo|)]의 관측된 반사 1873개, 이방성비수소원자 및 등방성비수소원자를 사용한 블록대각근사최소2승법은 최종R치 0.041로 구조정밀화가 행해졌다. 최종 X선모델의 ORTEP투영도를 그림 2에 나타내었다. 절대배치를 X선해석으로 결정하기 위하여 해석계산을 시도했으나 성공하지 못하였다. 그러나,

**Table 1.** Assignments of two- and three-bond couplings of zeanol from COLOC(500MHz) experiments.

Observed	<sup>1</sup> H	Two- and three-bond couplings with C
H-13	(6.44) <sup>a</sup>	C-12(133.4), C-14(163.9), C-15(99.9), C-16a(103.8)
H-15	(6.39)	C-13(107.5), C-16(165.0), C-16a(103.8)
CH <sub>3</sub> O	(3.82)	C-14(163.9)
H-12	(7.12)	C-13(107.5)
CH <sub>3</sub>	(1.41)	C-4 (37.5)

a : Chemical shifts were expressed  $\delta$  ppm from TMS in parenthesis.

**Table 2.** Comparative  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR data of zeaenol

Compound		zeaenol	
Number	$^1\text{H}^a$	$^{13}\text{C}$	
1	-	171.0(s)	
3	5.32 <sup>b</sup> (m)	71.4(d)	
4	2.53(m)	37.5(t)	
5	5.98(td ; 6.05, 15.46)	128.7(d)	
6	5.71(dd ; 7.39, 15.46)	131.3(d)	
7	4.26(dd ; 7.39, 8.07)	72.3(d)	
8	3.59(dd ; 2.02, 8.07)	77.2(d)	
9	3.98(ddd ; 1.30, 2.02, 8.07)	72.3(d)	
10	2.43(m), 2.51(m)	35.9(t)	
11	5.82(ddd ; 4.03, 10.08, 15.46) <sup>c</sup>	128.9(d)	
12	7.12(d ; 15.46)	133.4(d)	
12a	-	142.9(s)	
13	6.44(d ; 2.69)	107.5(d)	
14	-	163.9(s)	
15	6.39(d ; 2.69)	99.9(d)	
16	-	165.0(s)	
16a	-	103.8(s)	
17	1.41(d ; 6.05)	19.3(q)	
Phenol	11.85(s)	-	
Methoxy	3.82(s)	55.3(q)	

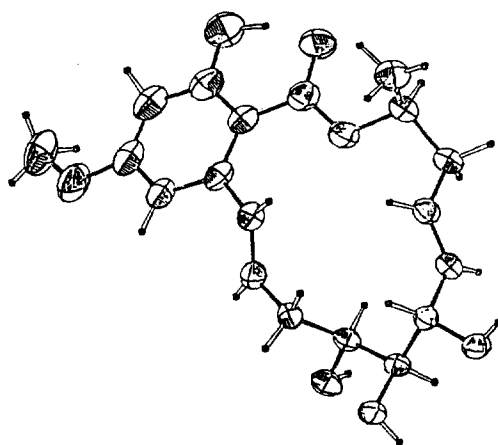
a :  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR data were recorded in  $\text{CDCl}_3$  and  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{OD}$  (9 : 1), respectively.

b : Chemical shifts are expressed in d(ppm) from TMS as internal standard.

c : Multiplicity and coupling constant (in Herz).

zearalenone유연체의 3위의 methyl기의 절대배치가 *S*인 것은 X선해석<sup>16,17)</sup> 및 CD스펙트럼<sup>11)</sup>의 검토에 의해 결정되어 있으므로, 단리한 화합물의 구조를 (3*S*, 5*E*, 7*S*, 8*S*, 9*S*, 11*E*)-3, 4, 7, 8, 9, 10-hexahydro-7, 8, 9, 16-tetrahydroxy-14-methoxy-3-methyl-1*H*-2-benzoxacyclotetradecin-1-one으로 결정하였다. 본 화합물은 zeaenol으로 보고<sup>8)</sup>된 바 있으나 그 입체화학에 있어서는 미결정인 채로 있었다.

Zeaenol도 전보<sup>8)</sup>에서 보고한 methyl-dihydroxyzearalenone처럼 기주식물인 쇠비름에 대한 병원성을 나타내는지 여부를 확인하기 위하여 미세한 구멍을 낸 쇠비름 잎을 시료용액에 침지하여 *D. portulacae*가 일으키는 병징과 동일한 현상을 보이는지 여부를 조사하였다. Zeaenol 역시  $1 \times 10^{-6}\text{M}$ 에서  $1 \times 10^{-5}\text{M}$ 에 걸쳐 갈색의 괴저조



**Fig. 2.** Computer generated perspective drawing of zeaenol. Absolute configuration is not implicit.

직이 발달되는 것을 확인할 수 있었으나,  $1 \times 10^{-4}\text{M}$ 의 처리구에서조차 갈변이상의 현상은 관찰할 수 없었다. 따라서, Zeaenol은 쇠비름에 대한 *D. portulacae*의 병원성 발현에 직접적으로 관여한다고 보기는 어렵다. 그러나 쇠비름의 경엽부에 흑갈색의 괴저병반을 형성하는데 있어서 methyl-dihydroxyzearalenone과 더불어 기여할 가능성은 배제할 수 없다.

Zeaenol의 식물독소로서의 가능성은 시험초종인 식용피와 어저귀를 대상으로 하여 조사되었다. 그 결과, 유묘의 초장에 대한 억제효과는 공시된 두초종(그림 3, 4)에서 모두 인정되지 않았다. 한편, 근생장에 있어서 초종별로 농도에 따른 차이는 있었으나,  $3 \times 10^{-5}\text{M}$ 의 처리시 대조구에 비해 식용피(그림 3)는 22.8%, 어저귀(그림 4)는 54.8%의 억제율을 나타내었다.

위의 연구 결과로부터 잡초병원균 *D. portulacae*의 배양액 중에서 병원성의 발현에는 직접 관여하지 않으나, 쇠비름에 대해서 식물독소로서의 활성을 지니는 화합물을 단리하여 화학구조를 해명한 결과, zeaenol으로서 동정·확인되었다. Zeaenol은 식물병원균으로부터 단리된 예도, 식물생리활성에 대해 조사된 바도 없었으며,<sup>4)</sup> 본 연구에 의해 잡초병원균 *D. portulacae*가 생산하는 식물독소로서 그 제조활성이 확인되었다. 그러나 zeaenol은 쇠비름에 대한 병징의 유발에 있어서나 제조활성에 있어서 화학구조상

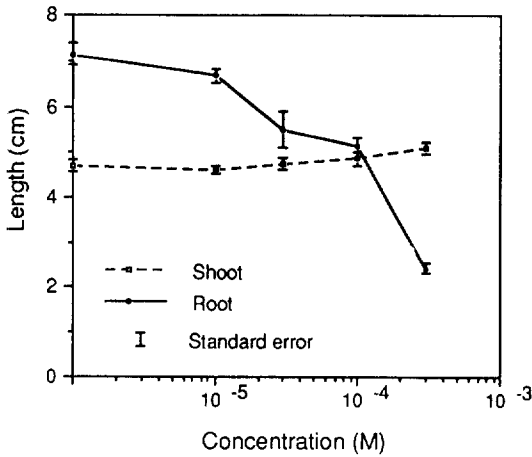


Fig. 3. Effects of zeaenol on the growth of *Echinochloa crus-galli*.

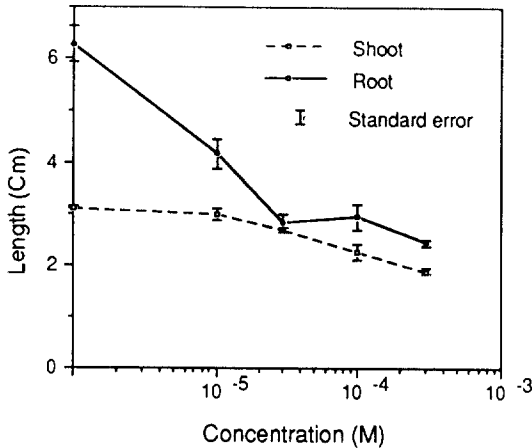


Fig. 4. Effects of zeaenol on the growth of *Abutilon avicennae*.

유사한 methyl-dihydroxyzearealenone보다 그 역할의 정도가 낮았다. 식물독소를 모핵으로 삼아 새로운 제초제를 개발하고자 하는 합성화학자들에게는 이와 같이 구조활성상관관계를 보여주는 자료가 시사하는 바 크다고 여겨지며 본 연구의 결과가 참고가 되기를 기대한다.

### 적 요

잡초병원균 *Drechslera portulacae*가 생산하는 식물독소를 단리하여 그 화학구조를 결정한 결과, zeaenol로서 동정하였다. Zeaenol은 기질 물질이나 지금까지 입체화학적 면에서는 불명

인 채 남아있었으며, 본 연구에서 처음으로 그 입체구조를 명백하게 하였다. 또한, 잡초방제적인 측면에서 식물독소의 활용가능성을 찾기 위하여 zeaenol의 제조활성을 조사하였다. 그 결과, 식용피 및 어저귀의 유묘의 초장에 대한 억제효과는 보여주지 않았으나,  $3 \times 10^{-5}M$ 의 처리구에서 식용피 및 어저귀의 유묘의 생장을 대조구에 비해 각각 22.8%, 54.8% 억제하였다.

### 인 용 문 헌

1. Curtis, R. W. 1976. A mung bean assay for malformin-induced growth stimulation. *Plant Physiol.* 57 : 365-368.
2. Cutler, H. G. 1988. Perspectives on discovery of microbial phytotoxins with herbicidal activity. *Weed Tech.* 2 : 525-532.
3. Duke, S. O. and J. Lyndon. 1987. Herbicides from natural compounds. *Weed Tech.* 1 : 122-128.
4. Franck, B. 1984. Mycotoxins from mold fungi-weapons of uninvited fellow-boarders of man and animal: structures, biological activity, biosynthesis, and precautions. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 : 493-505.
5. Hradil, C. M., Y. F. Hallock, J. Clardy, D. S. Kenfield, and G. Strobel. 1989. Phytotoxins from *Alternaria cassiae*. *Phytochemistry* 28 : 73-75.
6. Kenfield, D., G. Bunkers, G. A. Strobel, and F. Sugawara. 1988. Potential new herbicides-phytotoxins from plant pathogens. *Weed Tech.* 2 : 519-524.
7. Kenfield, D., G. Bunkers, Y. H. Wu, G. Strobel, F. Sugawara, Y. Hallock, and J. Clardy. 1989. Gigantenone, a novel sesquiterpene phytohormone mimic. *Experientia* 45 : 900-902.
8. 金建佑·趙匡衍. 1994. 쇠비름(*Portulaca oleracea*)의 병원균, *Drechslera portulacae*가 생산하는 식물독소의 구조 동정. 제 1보.

- methyldihydrozearalenone의 단리 및 제조  
활성. 韓雜草誌 14(3) : 184~191.
9. Nukina, M., T. Sassa, and S. Marumo. 1978. Chemical studies on aversion-antagonism among different strains of the same fungal species. Aversion factor and new metabolites of *Cochliobolus lunata*. 21th Symposium on the Chemistry of Natural Products. pp.144-151. (1979. Chem. Abst. 90 : 99737p)
  10. Rader, W.M.E. 1948. *Helminthosporium portulacae* a new pathogen of *Portulaca oleracea* L. Mycologia 40 : 342-346.
  11. Snatzke, G., C. Angeli, E. Decorte, F. Moiman, B. Kojic-Podic, Z. Ruzic-Toros, and V. Sunjic. 1986. Preparation via diastereoselective hydrogenation, absolute conformation and configuration of exogeneous anabolic zeaenol((3*S*, 7*R*)-3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12-Decahydro-7, 4, 16-trihydroxy-3-methyl-1*H*-2-benzoxacyclotetradecin-1-one). Helv. Chim. Acta. 69 : 734-748.
  12. Stierle, A.C., J.H. Cardellina II, and G. A. Strobel. 1988. Maculosin, a host-specific phytotoxin for spotted knapweed from *Alternaria alternata*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 : 8008-8011.
  13. Sugawara F. 1989. Phytotoxic metabolites from weedy pathogen. Chem. Reg. Plants 24 : 121-126.
  14. Tachibana K. and K. Kaneko. 1986. Development of a new herbicide, bialaphos. J. Pestic. Sci. 11 : 297-304.
  15. 高橋信孝·丸茂晋吾·大岳. 1981. 生理活性天然物化學. 第2版. 東京大學出版會. pp. 18-25.
  16. Taub, D., N.N. Girotra, R.D. Hoffsommer, C.H. Kuo, H.L. Slates, S. Weber, and N.L. Wendler. 1968. Total synthesis of the macrolide, zearalenone. Tetrahedron 24 : 2443-2461.
  17. Watson, W., V. Zabel, C.J. Mirocha, and S.V. Pathre. 1982. (3*S*, 7*R*, 11*E*)-3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10-Otahydro-7, 14, 16-trihydroxy-3-methyl-1*H*-2-benzoxacyclotetradecen-1-one methanol solvate. Acta Cryst., B38 : 1037-1040.