

식물유래 2차 대사물질의 병충해 및 잡초 방제효과

김 종 범*

농업생명공학연구원 신기능소재개발팀

Pathogen, Insect and Weed Control Effects of Secondary Metabolites from Plants

Jong-Bum Kim*

Plant Metabolite Engineering Team, National Institute of Agricultural Biotechnology, RDA, Suwon 441-707, Korea

Received January 31, 2005; Accepted March 5, 2005

Pathogens, insects and weeds have significantly reduced agricultural productivity. Thus, to increase the productivity, synthetic agricultural chemicals have been overused. However, these synthetic compounds that are different from natural products cannot be broken down easily in natural systems, causing the destruction of soil quality and agricultural environments and the gradually difficulty in continuous agriculture. Now agriculture is faced with the various problems of minimizing the damage in agricultural environments, securing the safety of human health, while simultaneously increasing agricultural productivity. Meanwhile, plants produce secondary metabolites to protect themselves from external invaders and to secure their region for survival. Plants infected with pathogens produce antibiotics phytoalexin; monocotyledonous plants produce flavonoids and diterpenoids phytoalexins, and dicotyledonous plant, despite of infected pathogens, produce family-specific phytoalexin such as flavonoids in Leguminosae, indole derivatives in Cruciferae, sesquiterpenoids in Solanaceae, coumarins in Umbelliferae, making the plant resistant to specific pathogen. Growth inhibitor or antifeedant substances to insects are terpenoids pyrethrin, azadirachtin, limonin, cedrelanoid, toosendanin and fraxinellone/dictamnine, and terpenoid-alkaloid mixed compounds sesquiterpene pyridine and norditerpenoids, and azepine-, amide-, loline-, stemofoline-, pyrrolizidine-alkaloids and so on. Also plants produces the substances to inhibit other plant growths to secure the regions for plant itself, which is including terpenoids essential oil and sesquiterpene lactone, and additionally, benzoxazinoids, glucosinolate, quassinoid, cyanogenic glycoside, saponin, sorgolennone, juglone and lots of other different of secondary metabolites. Hence, phytoalexin, an antibiotic compound produced by plants infected with pathogens, can be employed for pathogen control. Terpenoids and alkaloids inhibiting insect growth can be utilized for insect control. Allelochemicals, a compound released from a certain plant to hinder the growth of other plants for their survival, can be also used directly as a herbicides for weed control as well. Therefore, the use of the natural secondary metabolites for pest control might be one of the alternatives for environmentally friendly agriculture. However, the natural substances are destroyed easily causing low the pest-control efficacy, and also there is the limitation to producing the substances using plant cell. In the future, effects should be made to try to find the secondary metabolites with good pest-control effect and no harmful to human health. Also the biosynthetic pathways of secondary metabolites have to be elucidated continuously, and the metabolic engineering should be applied to improve transgenics having the resistance to specific pest.

Key words: Phytoalexin, elicitor, pathogen-resistance, allelochemical, allelopathy, terpene alkaloids, pest-control, secondary metabolite, environmentally friendly agriculture, fungicide, insecticide, herbicide, natural substances

서 론

인류 역사상 농업생산량 증대는 품종개발, 화학비료 및 농약

의 개발과 이용에 의하여 크게 영향을 받아왔다. 실제로 농업 생산성을 높이기 위하여 살충제, 살균제 및 제초제 등 농약 사용량을 꾸준히 증가시켜왔고, 이로 인하여 잔류독성, 천적곤충이나 유용한 토양미생물의 사멸 등 토양의 황폐화, 농업환경의 파괴를 초래하고 있어서 지속적인 농업생산을 유지하기가 어려운 실정이다. 오늘날의 농업은 자연환경을 해치지 않고 인체에 대한 안전성을 확보함과 동시에 생산량을 증대시켜야하는 복잡

*Corresponding author
Phone: 82-31-299-1733; Fax: 82-31-299-1732
E-mail: jong9571@rda.go.kr

한 문제를 가지고 있는데, 이와 같은 문제를 동시에 해결할 수 있는 방법은 자연계 특히 식물에 있는 방어계(protective system)를 이용하는 것이라 할 수 있을 것이다.

식물이 살아 있다는 것은 대사의 흐름이 이루어지고 있다는 것인데 식물의 대사에는 1차와 2차 대사가 있고 이에 따라서 물질을 1차 대사물질과 2차 대사물질로 나눌 수 있다. 1차 대사물질이란 식물의 생명현상을 유지하는데 가장 기본이 되는 물질들로서 당, 지질, 아미노산, 단백질 등이라고 한다면, 2차 대사물질이란 식물의 생명을 이어가는데 필수적인 물질은 아니지만 식물특유의 특성이나 기능을 가지게 하는 물질로서 식물들의 생리 대사를 촉진시키거나 외부의 침입으로부터 자신을 보호하고 자신의 생활 영역을 확보하기 위하여 생합성 된다. 즉, phytoalexin은 병원균으로부터 공격을 받거나 불량한 환경에 놓였을 때 자신을 방어하기 위하여,^{1,2)} 카로테노이드와 플라보노이드 등의 색소성분은 자외선으로부터 자신을 보호할 뿐만 아니라,³⁾ 매개충을 유인하여 후대를 퍼뜨리기 위하여,⁴⁾ allelochemicals는 생태계에서 식물자신의 영역을 확보하기 위하여 만들어진다.^{5,6)}

식물이 병원균으로부터 자신을 보호하기 위하여 생합성하는 특유의 2차 물질인 phytoalexin은 화본과의 경우 벼에서는 phytocassane, momilactone A, sakuranetin, 사탕수수에서는 piceatannol, 수수에서는 3-deoxyanthocyanidin, 백합과에서는 zygacine, 양(yam)에서는 batatasin, 난에서는 orchinol, hircinol, loroglossol 등이 생성되어 항곰팡이 활성을 갖는다. 쌍자엽 식물의 경우 감염된 병원균의 종류에 상관없이 생합성되는 phytoalexin은 대개 과(family) 수준에서 특이성을 보인다.⁷⁾ 즉 Leguminosae과는 flavonoids계의 medicarpin과 glyceollin, maackiain, isoflavonoid계 phytoalexin은 kievitone(isoflavanone), vestitol(isoflavan), casbene, desoxyhemigossypol, hemigossypol 및 pterocarpan 등을 생합성하며, Cruciferae과는 indole 유도체인 brassinin, cyclobraassinin, spirobraassinin, camalexin 등을, Solanaceae과는 sesquiterpenoids계인 rishintin, lumbimin, phytuberol, phytuberin, solavertivone, debneyol, capsidiol 등을, Umbelliferae과는 coumarin계인 psoralen, bergapten, xanthotoxin 등을 주로 생합성하여 곰팡이 병원균에 대하여 저항성을 갖는다.

곤충 방제효과가 있는 식물유래 물질들은 주로 살충제, 기피제, 거식제의 기능이 있으며, terpene alcohol과 hydrocarbon의 복합형태인 pyrethrin은 현재 매우 중요한 천연 살충제로서 곤충을 재빠르게 마비시키지만, 포유류와 정온동물에 대하여 미미한 독성을 보인다. Terpene계 화합물 중 Neem 나무에서 분리된 azadirachtin 등의 살충효과는 합성살충제를 대체시킬 수 있는 화합물로 많은 관심을 받고 있고,⁸⁾ 이외에 주로 거식제로서 limonin과 cedrelanoid, 성장저해제로서 toosendanin과 살충효과가 있는 fraxinellone 및 dictamnine 등이 보고되고 있다. 그리고, 해충에 대하여 강한 성장 억제력이 있는 alkaloid계 물질로는 sesquiterpene pyridine alkaloids계열의 wilfordine, alatqmine, wilfridine, alatusimine euonine, euonymine, ebenifoline E-I 등이 있고, norditerpenoid alkaloid계열의 naconitine, cardiopetalidine, azepines alkaloids계열의 kaltenegeger, amide alkaloid계열의 isobutylamides, ryanodine-형의 ryanodines와

spiganthines, pyrrolizidine alkaloid계열의 megalanthonine과 lycopsamine 등이 보고되고 있다.

잡초 방제효과가 있는 allelochemical로는 휘발성 monoterpene인 geraniol, α -terpineol, 1,4와 1,8-cineole, citronellal, citronellol, cineole, inalool과 essential oil은 잡초발아저해 활성이 있으며, sesquiterpene lactone계의 artemisinin은 강력한 성장저해제로서 parthenin은 제초제 및 살충제로서의 특성을 가지고 있다. 화본과 식물들은 allelopathy 활성을 가지는 2차 대사물질로서 benzoxazinoid를 생합성 한다. 이 물질은 잡초 방제뿐만 아니라 해충방제 효과도 있다. Brassicaceae, Residaceae와 Capparidaceae 과에서 주로 찾아볼 수 있는 2차 대사산물인 glucosinolate계 화합물인 organic cyanides, isothiocyanates, oxazolidinithiones와 ionic thiocyanate는 잡초종자의 발아를 억제한다.⁹⁾ 이외에 quassinoid계열의 ailanthone은 식물에 독성이 크며, 토양에서 빨리 분해된다. Cyanogenic glycoside계열은 식물이 피해를 받았을 때 β -glucosidase 활성에 의하여 hydrogen cyanide와 aglycone cyanohydrin을 생성하므로 다른 식물의 성장을 억제한다. Saponin계의 medicagenic acid와 canavanine은 *Amaranthus* sp와 *Lepidium* sp 등의 엽병을 저해한다. 이외에 sorgoleone, juglone., caffeine, α -terthienyl, lignan, agrostemin, clerodane, withanolides, L-DOPA 등의 화합물이 식물의 광합성 및 광호흡, 성장 등을 저해하므로 경쟁되는 다른 식물을 방제하는 효과를 보인다.

이러한 식물 고유의 방어능력을 대사공학연구를 통하여 증진시키거나 또는 직접 그 물질을 이용한 방제기술을 개발하여 응용한다면 친환경 농업 지속농업이 가능하게 되리라 생각한다. 따라서 본 총설은 식물이 생산하는 2차 대사물질의 병해충 및 잡초방제효과를 종합적으로 정리하므로 친환경농업 및 관련연구를 위한 기초 정보를 제공하고자 정리되었다.

Phytoalexin의 병원균 방제 효과

프랑스 식물학자인 Bernard는 1911년 식물이 곰팡이의 공격을 받았을 때 특이적인 항곰팡이성 물질을 생성한다는 사실을 발견하였다. 곰팡이 *Candida lipolytica* BY 17로 감염된 난(*Orchis militaris*와 *Loroglossum hircinum*) 종구가 다른 곰팡이 침입에 대하여 저항성을 가지게 되었으며, 감염된 종구조직을 agar 배지에 치상한 후 곰팡이를 이식한 실험에서 감염조직이 곰팡이 성장을 저해하였다.¹⁰⁾ 이와 같이 면역계가 없는 식물은 병원균인 미생물의 공격으로부터 자신을 보호하기 위하여 주로 2차 대사물질에 의한 화학적 방어에 의존하게 되는데, 식물병원균의 형성과 성장을 저해하는 물질을 phytoalexin이라 하며, 이들 물질을 유도하는 생물학적 또는 비생물학적 인자를 elicitor라 한다. Phytoalexin은 나자식물(Gymnosperms) 뿐만 아니라 단자엽과 쌍자엽을 포함하는 피자식물(Angiosperms)에서도 발견되며, 화학구조를 기초로 했을 때 식물의 과(family) 수준에서 종종 특이적으로 동일한 계통의 화합물이 합성된다. 예를 들면, Leguminosae에서 생성되는 주요 phytoalexin은 isoflavonoid계인 반면, Cruciferae에서는 황 함유인 indole phytoalexin이, Umbelliferae에서는 coumarin계 등이 특이적으로 발견된다¹¹⁾ (Table 1).

Table 1. Typical phytoalexins produced in major plants and pathogens tested

Genus and species	Phytoalexin	Pathogen, tested
Monocotyledonous		
Rice ¹¹⁻¹³⁾ <i>Oryza sativa</i>	Phytocassane, Momilactone A, Sakuranetin, Oryzalexin A	<i>Fusarium solanis</i> <i>Magnaporthe grisea</i> <i>Phytophthora infestan</i> <i>Pyricularia oryzae</i> the genus <i>Acremonium</i>
Poaceae ¹⁴⁾ <i>Festuca versuta</i>	Resveratrol	
Sorghum ^{15,16)} <i>Sorghum bicolar</i>	3-Deoxyanthocyanidin	<i>Cochliobolus heterostrophus</i> <i>Colletotrichum sublineolum</i>
Death camas ¹⁷⁾ <i>Zygadenus gramineus</i>	Zygacine, Zygadenine	<i>Phytophthora capsici</i>
Banana ¹⁸⁾ <i>Musa acuminata</i>	Musanolones C-F	<i>Fusarium oxysporum</i>
Orchids ¹⁹⁾ <i>Loroglossum hircium</i>	Orchinol, Hircinol, Loroglossol	<i>Mycoryzal fungi</i>
Sugarcane ²⁰⁾ <i>Saccharum officinarum</i>	Piceatannol	<i>Colletotrichum falcatum</i>
Yam ²¹⁾ <i>Dioscorea rotundata</i>	Batatasin	<i>Botryodiplodia theobromae</i>
Leguminosae		
Alfalfa ²²⁾ <i>Medicago sativa</i>	Medicarpin	<i>Phoma medicaginis</i>
Chick pea ²³⁾ <i>Cicer arietinum</i> L.	Medicarpin, Maackiain	<i>Fusarium oxysporum</i> <i>Ascochyta rabiei</i>
Cowpea ²⁴⁻²⁷⁾ <i>Vigna unguiculata</i> L.	Kievitone, Phaseollidine Vignafuran, 2-Arylbenzofuran	<i>Colletotrichum destructivum</i> <i>Colletotrichum lindemuthianum</i>
Bean ²⁸⁾ <i>Phaseolus vulgaris</i> L. <i>Tetragonolobus maritimus</i>	Kievitone, Phaseolline, Phaseollinisoflavone	<i>Pythium ultimum</i>
Sweet pea ^{29,30)} <i>Lathyrus odoratus</i>	6-Demethylvignafuran Lathodoratin	<i>Helminthosporium carbonum</i> <i>Helminthosporium carbonum</i>
French bean ³¹⁾ <i>Phaseolus vulgaris</i>	Phaseollin, Kievitone	<i>Colletotrichum lindemuthianum</i>
Pea <i>Pisum sativum</i>	Pisatin, Maackiain	<i>Thanatephorus cucumeris</i>
Soybean ³³⁻³⁵⁾ <i>Glycine max</i>	Glyceolin, Medicarpin, Maackiain	<i>Phytophthora sojae</i> <i>Fusarium solani</i>
Caster bean ³⁶⁾ <i>Ricinus communis</i>	Casbene	<i>Rhizopus stolonifer</i> <i>Aspergillus niger</i> <i>Fusarium moniliforme</i>
Cotton ^{37,38)} <i>Gossypium hirsutum</i>	Desoxyhemigossypol, Hemigossypol	<i>Xanthomonas campestris</i> <i>Verticillium dahliae</i>

식물이 생산하는 주요 phytoalexin

회분과인 벼의 phytoalexin은 flavonoid와 diterpenoid계 화합물이 주성분을 이루고 있다. 벼가 *Fusarium solanis*, *Magnaporthe grisea*, *Phytophthora infestan*으로 감염되었을 때 phytocassane 이 유도되고, *Pyricularia oryzae*에 의하여 momilactone A, sakuranetin, oryzalexin A, naringenin 등의 항곰팡이 화합물이 생성된다.¹¹⁻¹³⁾ 그린리프페스큐(*Festuca versuta*) 앞에서는 *Acremonium*속의 병원균이 감염되면 stilbene계인 resveratrol이 유도되는데,¹⁴⁾ resveratrol은 쌍자엽인 땅콩(*Arachis hypogaea*)과 포도(*Vitis vinifera*)에서도 발견되고 있다. 사탕수수(*Saccharum officinarum*)의 앞에 *Colletotrichum falcatum*이 감염되면 piceatannol 등이 생합성되어 곰팡이 저항성을 나타낸다. 수수(*Sorghum bicolar*)에 *Cochliobolus heterostrophus*, *Colletotrichum sublineolum* 등이 감염되었을 때 3-deoxyanthocyanidin이 집적되

며,^{15,16)} zygacine, zygadenine 등은 백합의 일종인 *Zigadenus elegans*에서 유도되어 *Phytophthora capsici*에 저항성을 보인다.¹⁷⁾ 바나나(*Musa paradisiaca*)에 *Fusarium oxysporum*균이 감염되면 항균활성을 갖는 musanolones C-F 화합물이 집적된다는 보고도 있다.¹⁸⁾ 난(Orchids)이 mycorrhizal 곰팡이로 감염되었을 때 orchinol, hircinol, loroglossol 등이 집적되며,¹⁹⁾ batatasin과 piceatannol은 각각 양(yam)이 *Botryodiplodia theobromae*로, 사탕수수가 *Colletotrichum falcatum*로 감염되었을 때 생성되어 항곰팡이 활성을 보이는 화합물이다.^{20,21)}

쌍자엽 식물의 경우 감염된 병원균의 종류에 상관없이 생합성되는 phytoalexin은 대개 과(family) 수준에서 특이성을 보인다. 즉 Leguminosae과는 flavonoids계, Cruciferae과는 indole 유도체, Solanaceae과는 sesquiterpenoids계, Umbelliferae과는 coumarin계 등이 주로 생합성 된다.

Flavonoids. Flavonoid계 phytoalexin은 주로 두과에서 합성되

Table 1. Continued

Genus and species	Phytoalexin	Pathogen, tested
Cruciferae		
Arabidopsis ³⁹⁾ <i>Arabidopsis thaliana</i>	Camalexin	<i>Hyaloperonospora parasitica</i>
Chinese cabbage ⁴⁰⁾ <i>Brassica campestris</i>	Spirobrassinin, Cyclobrassinin, Oxymethoxybrassinin, Methoxybrassinin, Dioxbrassinin, Brassicanals A-C	<i>Alternaria brassicae</i>
Mustard ⁴¹⁾ <i>B. carinata</i>	Brassilexin, Cyclobrassinin monosulphoxide	<i>Phoma lingam</i>
Brown mustard ⁴¹⁾ <i>B. juncea</i>	Brassilexin, Cyclobrassinin monosulphoxide	<i>Phoma lingam</i> <i>Leptosphaeria maculans</i>
Turnip ^{41,42)} <i>B. rapa</i>	Brassinin, Cyclobrassinin, Brassilexin, Camalexin glucosinolate	<i>Phoma lingam</i> <i>Leptosphaeria maculans</i>
Canola ⁴³⁾ <i>B. napus</i>	Methoxybrassinin, Cyclobrassinin	<i>Leptosphaeria maculans</i>
Black mustard ⁴¹⁾ <i>B. nigra</i>	Brassilexin, Cyclobrassinin monosulphoxide	<i>Phoma lingam</i>
Cabbage ⁴⁴⁾ <i>B. oleracea</i> var. <i>capitata</i>	4-Methoxybrassinin, Brassinin, 1-methoxybrassinin, Cyclobrassinin, Methoxybrassinin, Spirobrassinin	<i>Pseudomonas cichorii</i>
Kohlrab ⁴⁴⁾ <i>B. oleracea</i> var. <i>gongyloides</i>	Cyclobrassinone, 1-Methoxyspirobrassinin, Spirobrassinin, Methoxybrassinin, Methoxybrassinin	<i>Pseudomonas cichorii</i>
Chinese cabbage ⁴⁰⁾ <i>B. pekinensis</i>	Brassinin, 1-Methoxybrassinin, Cyclobrassinin, Methoxybrassinin	<i>Alternaria brassicae</i>
False flax ⁴⁰⁾ <i>Camelina sativa</i>	Camalexin, Methoxycamalexin	<i>Alternaria brassicae</i>
Radish ⁴⁵⁾ <i>Raphanus sativus</i>	Spirobrassinin, Methoxybrassinin, Brassinin and Oxymethoxybrassinin	<i>Pseudomonas cichorii</i>
Solanaceae		
Potato ⁴⁶⁾ <i>Solanum tuberosum</i>	Rishitin, Solavetivone, Solanascone, Phytuberol, Lubimin, Phytuberin	<i>Erwinia carotovora</i> <i>Phytophthora infestan</i>
Tomato ⁴⁷⁾ <i>Lycopersicon esculentum</i>	Rishitin	<i>Fusarium oxysporum</i>
Tobacco ^{48,49)} <i>Nicotiana tabacum</i>	Glutinosone, Rishitin, Lubimin, Phytuberol	<i>tobacco mosaic virus</i> <i>Phytophthora nicotianae</i>
<i>Nicotiana attenuata</i> ⁵⁰⁾ <i>N. sylvestris</i>	Capsidiol, Lubumin, Solavetivone, Phytuberin, Phytuberol	<i>Pseudomonas lachrymans</i>
<i>Nicotiana debneyi</i> ⁵¹⁾	Debneyol	tobacco necrosis virus
Pepper ⁵²⁾ <i>Capsicum annum</i> L. <i>Capsicum frutescens</i>	Capsidiol	<i>Phytophthora</i> spp.
Umbelliferae		
Toothpickweed ⁵⁴⁾ <i>Amni visnaga</i>	Psoralen, Bergapten, Isopimpinellin, Amimirin, Umbelliferone	<i>Penicillium expansum</i>
Celery ^{55,56)} <i>Apium graveolens</i>	Psoralen, Angelicin, Columbianetin	<i>Sclerotinia sclerotiorum</i> <i>Biotrytis cinerea</i>
Glehnia ⁵⁷⁾ <i>Glehnia littoralis</i>	Psoralen, Xanthotoxin, Bergapten, Demethylsuberosin	<i>Pseudomonas cichorii</i>
Hemlock ⁵⁸⁾ <i>Conium maculatum</i>	Psoralen, Xanthotoxin, Bergapten	<i>Cladosporium herbarum</i> <i>Botrytis cinerea</i> <i>Alternaria brassicicola</i>
Parsnip ⁵⁹⁾ <i>Pastinaca sativa</i>	Xanthotoxin	<i>Phloeospora heraclei</i>
Parsley ⁶⁰⁾ <i>Petroselinum crispum</i>	Psoralen, Xanthotoxin, Bergapten, Isopimpinellin, Graveolonem, Marmesin	<i>Cercospora petroselinii</i>
Carrot ⁶¹⁾ <i>Daucus carota</i>	6-Methoxymellein, Falcarinol	<i>Cercospora carotae</i> <i>Fusarium moniliforme</i>

며, 대부분 isoflavonoid계 화합물이다. 가장 공통적으로 발견되는 것은 isoflavonoid subclass인 pterocarpan계로서, 여기에는 medicarpin, glyceollin 등과 같은 화합물이 포함된다.^{22,23,33-35)} 이

외에 곰팡이 독성을 보이는 isoflavonoid계 phytoalexin은 kievitone(isoflavanone), vestitol(isoflavan) 등이 있다. 대두(*Glycine max* L.), 강낭콩(*Phaseolus vulgaris*), 알팔파(*Medicago sativa*),

이집트콩(*Cicer arietinum*)과 완두콩(*Pisum sativum* L.)은 곰팡이로 감염되었을 때 phytoalexin pterocarpin이 대부분의 기관에 축적되며, isoflavone이나 isoflavone 및 pterocarpin 배당체는 주로 뿌리에 집적된다. Isoflavonoid계 phytoalexin의 생합성 및 관련된 효소와 분자수준에서의 연구는 가장 많이 수행되어 왔으며, 병원균 침입에 대한 이들의 저항성은 침입 시간과 부위에 따라 다르게 나타난다. Medicarpin, maackiain은 알팔파와 이집트콩에 *Phoma medicaginis*, *Fusarium oxysporum*와 *Ascochyta rabiei*에 감염되었을 때 생합성되어 저항성을 나타내는 phytoalexin이다.^{22,23} Kievitone과 phaseollin은 cowpea (*Striga gesnerioides*), bean(*Phaseolus vulgaris*)에서 생성되는 phytoalexin으로서 *Colletotrichum destructivum*, *C. lindemuthianum*와 *Helminthosporium carbonum* 병원균에 대하여 저해활성을 보인다.^{21-24,27,31} Casbene은 피마자(*Ricinus communis*)에서 생합성되는 주요 phytoalexin으로서 *Rhizopus stolonifer*, *Aspergillus niger*, *Fusarium moniliforme*에 대하여 저해활성을 갖는다.³⁶ Desoxyhemigossypol, hemigossypol 등은 면화(*Gossypium barbadense*)가 *Xanthomonas campestris*, *Verticillium dahliae* 식물병원균으로 감염되었을 때 유도되어 저항성을 부여한다.^{37,38}

Indole-sulfur 화합물. Indole-sulfur계열의 phytoalexin은 주로 십자화과에서 유도되며 지금까지 약 20개의 구조가 보고되어 있다. 일반적으로 brassinin, cyclobraassinin, spirobraassinin 등이 mustard, turnip, cabbage, kohlrabi 등에서 생합성되며,^{39-41,44} *Phoma lingam*, *Leptosphaeria maculans*, *Pseudomonas cichorii*와 *Alternaria brassicae* 등의 병원균에 대하여 저해활성을 보인다. Camalexin과 그 배당체들은 애기장대(*Arabidopsis*)와 아마(flax)가 *Hyaloperonospora parasitica*, *Alternaria brassicae* 등에 감염되었을 때 유도되며 미생물의 공격을 포함하는 여러 가지 형태의 자극에 반응해서 생성되는 화학방어물질의 일부분으로서 유도시기, 축적정도, phytoalexin의 상대적인 양 등이 병원균의 침투에 대한 식물의 저항성에 중요한 역할을 한다.^{39,40}

Sesquiterpenes. Sesquiterpene계 phytoalexin은 고추, 담배, 감자 등 십자화과에서 주로 유도되어 생합성 된다. 감자(*Solanum tuberosum*)와 마름병원균의 상호작용은 phytoalexin 가설을 정립하는데 많이 이용되어 감자 괴경에서 sesquiterpene계 phytoalexin들에 대한 특성 조사가 상당히 이루어졌다. 흔히 발견되는 phytoalexin으로는 rishintin, lumbimin, phytuberol, phytuberin 등으로서, *Erwinia cartovora* L. *Phytophthora infestan*, *Fusarium oxysporum* 등의 병원균에 의하여 감염되었을 때 생성되며, 같은 병원균에 대하여 저해활성을 보인다.⁴⁶⁻⁵⁰ 감자에서 분리된 phytoalexin들은 다른 가지과 식물에서도 발견되는데, 특히 동일한 속인 *Capsicum*, *Nicotiana*와 *Solanum*의 경우에는 유의성이 있을 정도로 동일한 종류의 phytoalexin이 생성된다.⁴⁸⁻⁵² 한편 담배에서 발견되는 debneyol, glutinosone은 tobacco mosaic virus에 의하여 유도되어 저항성을 부여하는 것으로 보고되고 있다.^{48,51} 고추의 capsidiol은 역병인 *Phytophthora capsici*에 저항성을 갖는 품종에서 지속적으로 합성되고 감수성인 품종에서는 감염 후 초기에 강한 합성 경향에서 점차 약한 합성을 보인다고 보고하고 있다.^{52,53} Elicitor 처리에 의하여 생성되는 가지과 phytoalexin은 주로 sesquiterpenoid계로서

rishitin, lumbimin, solavertivone, phytuberin과 capsidiol 등 20여 개가 보고되어 있다. 예외적으로 토마토(*Lycopersicon esculentum*), 가지(*Solanum melongena*)에서는 falcarinol 등 미량성분으로서 acetylenic계 화합물을 생성한다.^{47,54}

Coumarins. Coumarin계 phytoalexin은 주로 운향과(Rutaceae)에서 생합성되며, 지금까지 운향과에서 구명된 7종의 phytoalexin 중 6종이 furanocoumarin이어서 과(family) 내에서 상당히 안정되어 있는 것 같다(Table 1). 운향과에서 공통적을 발견되는 phytoalexin은 psoralen, bergapten, xanthotoxin 등으로,⁵⁵⁻⁶¹ toothpick weed(*Ammi visnaga*)이 *Penicillium expansum*으로, 셀러리가 *Sclerotinia sclerotiorum*, *Botrytis cinerea*으로, 갯방풍이 *Pseudomonas cichorii*으로, 독미나리가 *Cladosporium herbarum*, *Botrytis cinerea*, *Alternaria brassicicola*으로, 순무가 *Phloeospora heraclei* 등의 병원균으로 각각 감염되었을 때 보다 강하게 유도되어 저항성을 띠게 한다. Afek 등은 marmesin과 columbianetin이 셀러리에서 생성되는 가장 중요한 phytoalexin으로서 psoralen이나 bergapten보다 각각 100배와 80배 더 높은 곰팡이 독성이 있다고 보고하였다.⁵⁷ 운향과인 당근뿌리를 잘게 잘라서 곰팡이 *Cercospora carotae*를 접종시켰을 때 isocoumarin계인 6-methoxymellein과 acetylenic계인 falcarinol이 합성되었으며, 당근 잎을 *Cercospora carotae*로 감염시켰을 때 또한 유도되어 저항성을 보였다.⁶¹

2차 대사물질의 곤충방제 효과

해충 방제에 곤충에 대하여 저항성인 식물을 이용하는 것은 종합방제에서 있어서 중요한 방법 중의 하나이다. 곤충방제 효과가 있는 식물들은 살충제, 기피제, 거식제로서 많이 이용되어져 왔으며, 주로 terpenoid계 및 alkaloid계 물질들을 많이 포함하고 있다(Table 2). 여러 종류의 *Chrysanthemum*식물이 살충성을 갖고 있다는 것은 수 세기 동안 아시아지역에서 일반적으로 알려져 있어서, 곤충 방제에 이 식물체를 이용하기도 하였다. *Chrysanthemum*식물의 주요성분인 pyrethrins이 6개의 terpenoid ester 구조를 하고 있다는 사실이 구명된 후 많은 pyrethroid계 유사체들이 합성되어 현재 상업적으로 이용되고 있다.⁶² 이외에 *Meliaceae*와 *Rutaceae*과에서 유래하는 deazadirachtin와 terpenoid인 limonoid군은 여러 곤충류에 대하여 강력한 성장저해활성을 갖는다는 보고를 하고 있다.⁶³ 또한 alkaloid계 화합물은 곤충에 독성이 있는 가장 중요한 화합물 중의 하나로서 현대 생물학적 살충제의 주요한 자원이기도 하다. 많은 알칼로이드는 진디(aphid)나 다른 해충에 강한 억제력이 있음이 증명되어 왔고, 중요한 식물 살충제로 개발되고 이용되고 있다.^{64,65} Indole alkaloids는 단자엽식물에 넓게 분포되어 있으며 *Schizaphis graminum*, *Rhopalosiphum padi*와 *Sitobion avenae*에 독성을 갖는다.⁶⁶⁻⁶⁹

식물이 생산하는 주요 곤충방제 물질

Pyrethrin. Pyrethrin은 terpene alcohol과 hydrocarbon의 복합형태인 2차 대사물질로 pyrethrum 식물에서 처음으로 동정되

Table 2. Insecticidal secondary metabolites produced in higher plants and their effects

Compounds	Type of allelochemicals	Sources	Insects, tested	Effect on weed
Terpene-hydrocarbon ⁷⁰⁻⁷²⁾ complex	Pyrethrin	<i>Chrysanthemum cinerariaefolium</i>	<i>Tribolium castaneum</i> ,	Antifeedant
Limonoids ⁷³⁻⁷⁸⁾	Azadirachtin	<i>Azadirachta indica</i> (seeds, stem bark, leaves),	<i>Schistocerca gregaria</i> <i>Chrysoperla carnea</i>	Antifeedant Insecticidal
	Limonin	<i>Citrus</i> species	<i>Spodoptera frugiperda</i>	Antifeedant
	Cedrelanoid	<i>Cedrela salvadorensis</i> (stem bark)	<i>Spodoptera frugiperda</i>	Antifeedant
	Toosendanin	<i>Melia dubia</i>	<i>Helicoverpa armigera</i>	Antifeedant Growth inhibitor
	Fraxinellone, Dictamnine	<i>Dictamnus dasycarpus</i> Turcz	<i>Tribolium castaneum</i> , <i>Sitophilus zeamata</i>	Antifeedant
Sesquiterpene ⁷⁹⁻⁸¹⁾ pyridine alkaloids	Wilfordine, Alatusinine, Ecuonine	<i>Maytenus chiapensis</i>	<i>Spodoptera littoralis</i>	Antifeedant
	Euojaponine A, B, C, Euophelline	<i>Euonymus verrucosides</i> , <i>E. fortunei</i> , <i>E. phellomana</i> (root)	<i>Mythimna separate</i>	Insecticidal
Norditerpenoids alkaloids ⁸²⁾	24,18,14-O-acetyldecosine, delphatine aconitine, cardiopetalidine,		<i>Spodoptera littoralis</i> <i>Leptinotarsa decemlineata</i>	Antifeedant
Azepines alkaloids ⁸³⁾	Pyridol[1,2-a]stemokerrin, Methoxystemokerin-N-oxide, Oxystemokerrine, Oxystemokerrine-N- oxide, Pyridostgemin, Pyrrolo[1,2-a] dehydroprostemonine, Oxyprotostemonine, Stemocochinin, Protostemonine, Stemofoline, 2'- Hydroxystemofoline, Parvistemonine	<i>Stemona curtisii</i> , <i>S. cochinchinensis</i> <i>S. kerrii</i> (root)	<i>Spodoptera littoralis</i>	Insecticidal
Amide alkaloids ⁸⁴⁾	Pipercide, Retrofractamide A, Guineensine, Pellitorine, Piperine	<i>Piper nigrum</i> (fruit)	<i>Culex pipiens pallens</i> , <i>Aedes aegypti</i> A. <i>togoi</i>	Insecticidal
Loline alkaloids ^{85,86)}	Loline N-acetylnorloline, N-fromylloline	Symbiosis of <i>Epichloe</i> species with genera <i>Lolium</i> and <i>Festuca</i>	<i>Hematobia irritans</i> larvae	Insecticidal
Stemofoline alkaloids ⁸⁷⁾	16,17-Dihydro-16(E)-stemofoline, 16,17-Dihydro-4(E)-16(E)-stemofoline	<i>Stemona collinsae</i> (root)	<i>Diamondback moth</i> larvae	Insecticidal Antifeedant
Ryanoids ^{88,89)}	Ryanodines, Spiganthines	<i>Spigelia anthelmia</i> (Loganiaceae)	<i>Spodoptera littoralis</i> larvae, <i>Leptinotarsa decemlineata</i> adults	Insecticidal Antifeedant
Pyrrolizidine alkaloids ⁹⁰⁾	Megalanthonine, Lycopsamine	<i>Heliotropium megalanthum</i> <i>Pancreatium maritimum</i> (bulbs and leaves)	<i>Spodoptera littoralis</i> larvae, <i>Leptinotarsa decemlineata</i> adults	Insecticidal Antifeedant

었다. Pyrethrin은 현재 매우 중요한 천연 살충제로 알려진 화합물로서 화학적으로 밀접하게 연관된 6개의 복합 ester가 있다.⁷⁰⁾ Pyrethrin의 주요한 원료인 pyrethrum(*Chrysanthemum cinerariaefolium*)은 온대지방에 자생하는 회고 노란 꽃 머리를 가지고 있는 일년생 허브이다. Pyrethrin은 pyrethrum식물 전부 위에 분포되어 있지만 특히 꽃의 머리부분에 가장 많이 함유하고 있다. 다른 꽃으로 만든 가루나 추출액은 오래 동안 살충제로 사용되어왔다. 천연 pyrethrin은 광범위한 범위의 곤충에 대하여 살충 효과가 매우 좋으며, 저항성이 거의 생기지 않는 점에서 이상적인 방제제로 간주되고 있다. 특히 주목할 만한 것은 곤충을 재빠르게 마비시켜 약하게 피해를 주고, 포유류와 정온동물에 대하여 약한 독성을 보이며, 거식제로서의 기능도 있다는 것이다. 이와 같이 환경에 대하여 아주 긍정적인 효과가 있음에도 불구하고 일반적인 천연 pyrethrin이 갖고 있는 불안정성은 다목적 살충제로서의 응용을 제한하고 있다. Pyrethrin

은 강한 햇빛과 바람이 없는 조건에서만 유용하기 때문에 농작물이나 밀립의 해충방제 등의 야외에서 사용하기에는 적합하지 않다. 이러한 불안정성을 개선시키기 위하여 pyrethrin과 유사한 pyrethroid라는 안정성이 크게 개선된 화합물이 합성되었다. 그러나 이것은 곤충에 저항성을 야기시키는 원인이 되며, 포유동물에는 잠재적인 독성이 있거나 발암 효과를 증대시키는 원인이 될 가능성이 있어서 시판이 중단되었다. 이와 같은 합성 pyrethroid의 단점 때문에 천연 pyrethrin을 생산하기 위한 방법으로 callus 배양, 세포배양 및 뿌리 배양 등 bioreactor를 이용하여 pyrethrin을 생산하는 연구를 진행하고 있다.⁷¹⁾ 지금까지 callus는 pyrethrin 전구체만을 생산하고 있지만 최근 식물유래 효소나 형질전환 미생물을 이용하여 사용 가능한 전구체를 쉽게 pyrethrin으로 변환하는 방법이 개발되어 특허 출원되었다(1984년에 McLaughlin Gormley King Co.에 귀속된 특허가 있다).⁷²⁾

Limonoids계 화합물. 4,4,8-trimethyl-17-furanylsteroid 기본골격을 가지는 전구체로부터 유도되는 변형된 triterpene계 화합물로서 4개의 ring 구조 중 하나 또는 그 이상의 변화에 따라서 분류되며, ring은 A, B, C, D로 구분된다. 현재까지 300종 이상의 물질이 밝혀져 있으며 항공팡이, 항세균 및 항바이러스 효과도 보고되고 있고, 최근 몇 년 동안 Rutaceae와 Meliaceae과에서 많은 limonoid가 동정되었다. 살충제 관점에서 가장 효과적인 것으로는 azadirachtin 등이 있으며, 이외에 cedrelanoide, limonin, nomilin, toosendanin 등이 연구되고 있다.

Azadirachtin. Azadirachtin은 limonoid계열에 속하는 화합물로서 Neem tree(*Azadirachta indica*) 종자와 잎뿐만 아니라 껍질에도 존재하는 2차 대사산물이다. 처음에는 desert locust (*Schistocerca gregaria*)의 feeding 저해제로서의 활성이 알려졌고, 현재 200종 이상의 곤충에 거식제와 성장저해제로서 효과가 있다고 알려져 있다.⁷³⁾ C-seco 군으로 구분되는데 C-ring이 열려 있고 ring의 다른 부위에 산소가 결합되어있는 구조를 하고 있으며, 살충제로서 경제성 있게 이용되고 있다. 이 화합물은 1 ppm의 농도로 실험했을 때 탈피 억제, 거식제 및 성장 억제 활성을 보인다. 생물학적으로도 쉽게 분해되며, 포유동물에 독성이 적을 뿐만 아니라, 환경에도 부정적인 영향을 끼치지 않으므로 천연살충제로서의 모든 요구조건을 충족시키고 있어서 합성살충제를 대체시킬 수 있는 화합물로 간주된다.

Limoinin. Limoinin은 A,D seco limonoid로서 감귤의 쓴맛을 내는 성분으로서 많은 관심을 끄는 화합물이다. 700-1000 ppm 농도수준에서 연구대상 곤충의 50%의 성장저해 효과를 보였다. 이 화합물은 효과적인 일회투입량이 많기 때문에 살충제로서 경제적인 관심을 끌지는 못하고 있다. 또 다른 A,D seco limonoid인 nomilin은 70-100 ppm 수준에서 곤충의 성장저해 효과를 보이며, 이들 limonoids계 화합물은 주로 거식제 화합물로서의 기능을 보인다. 감귤 나무에서는 1000 ppm 이상의 매우 높은 농도로 존재한다.^{74,75)}

Cedrelanoide. Cedrelanoide는 멕시코의 건조한 태평양 연안의 작은 나무인 *Cedrela salvadorensis*의 줄기, 껍질에서 분리된 B-seco limonoide이다. Cedrelanoide는 최근에 밝혀졌기 때문에 곤충에 대한 효과는 아직 연구되어있지 않지만, toonacilin과 같은 B-seco limonoids는 2000 ppm의 농도에서 feeding 저해를 보인다.⁷⁶⁾

Toosendanin. Toosendanin은 극동지역에서 발견되는 또 다른 limonoid계 화합물로서 ring의 변경이 없는 apocuphol limonoid이다. Azadirachtin과 같이 추출되어서 식물방제에 사용되어왔으며, 200-400 ppm 수준에서 feeding과 성장을 저해하는 활성을 보였다.⁷⁷⁾

Fraxinellone, Dictamnine. Liu 등은 한방약초식물로부터 살충효과가 있는 것을 검색하여 저장기간 동안에 발생하는 곤충 *Tribolium castaneum*과 *Sitophilus zeamais*에 대한 유의성 있는 기피성분이 *Dictamnus dasycarpus*의 뿌리껍질에서 존재한다고 보고하였고, 이 물질이 fraxinellone과 dictamnine이라고 동정하였다. Fraxinellone은 *T. castaneum*의 성충과 유충 그리고 *S. zeamais*의 성충에 거식제 활성을 가지고 있음을 보였고, EC₅₀은 각각 36.4, 29.1과 71.2 ppm이었다. Dictamnine은 *T. castaneum*

의 성충과 유충 그리고 *S. zeamais*의 성충에 EC₅₀이 각각 57.6, 47.9, 91.7 ppm이었다.⁷⁸⁾

Alkaloids계 화합물. Alkaloid계의 2차 대사물질은 진디나 다른 해충에 강한 성장 억제력이 있음이 증명되어, 중요한 살충제와 antixenotic chemicals로 개발되어 이용되고 있다. Indole alkaloids계 2차 대사물질은 단자엽식물에 넓게 분포되어 있으며, 밀의 경우 성장단계에 따라 그 함량이 달라서 영양성장기 동안에 더 많이 집적되고 생식성장기 동안에는 집적량이 감소하였으며, 기관에 따라서 그 합성능력에 차이를 보였다. 식물의 길항화합물은 주로 곤충의 detoxifying 효소에 영향을 미치며, 이러한 영향은 기주식물의 2차 대사물질의 생성량과 밀접한 관련이 있다.

Sesquiterpene pyridine alkaloids. Nunez 등은 *Maytenus chiapensis* 잎으로부터 wilfordine, alatqmine, wilfridine, alatusinine, euonine, euonymine, ebenifoline E-I, forrestine, mayteine 및 4-hydroxy-7-epi-chuchuhuanine E-V 외에 새로운 sesquiterpene pyridine alkaloids chiapenine 인 ES-I, II, III 및 IV를 분리하여 구조를 구명하였으며, 이들 중 wilfordine, alatusinine 및 euonine등이 *Spodoptera littoralis*에 대하여 강한 기피활성이 있음을 보고하였다.⁷⁹⁻⁸¹⁾

Norditerpenoid alkaloids. *Aconitum* 및 *Delphinium*속 식물 유래의 norditerpenoids 43종에 대한 살충효과를 *Spodoptera littoralis*와 *Leptinotarsa decemlineata*을 대상으로 연구되었다. 대부분 *Leptinotarsa decemlineata*에 대하여 가장 큰 기피효과를 보이는 물질은 aconitine, cardiopetalidine 등이며, *Spodoptera littoralis*에 대해서는 24,18,14-O-acetyldecosine, delphatine 등이었다. 특히 구조와 종류에 따라서 그 효과가 다르게 나타나고 있다.⁸²⁾

Azepines alkaloids. Azepines alkaloids는 Kaltenecker 등이 *Stemona species*로부터 살충성 효과를 보이는 8종의 물질을 분리, 동정하여 밝혀진 화합물로서 세계 많은 나라에서 전통적인 의약품으로 널리 쓰여온 일년생 허브인 *Ageratum conyzoides*로부터 alkaloids, flavonoids, chromenes, benzofuran 및 terpenoids를 포함하는 다양한 화합물을 분리하여 *Spodoptera littoralis*, *S. curtissii* 및 *S. cochinchinensis* 등에 대하여 강력한 살충효과가 있음을 보였다.⁸³⁾

Amide alkaloids. Park 등은 후추 열매로부터 모기 유충에 대한 살충효과가 있는 isobutylamides를 동정하였고, *C. pipiens pallens* 유충에 대하여 살충효과가 있으며, 구조상으로 N-isobutylamine 부분이 유충에 대한 살충효과에 결정적인 기능을 가진다고 하였다.⁸⁴⁾

Loline alkaloids. Loline alkaloids는 *Epichloe festucae*, *Neotyphodium coenophilum*, *N. uncinatum* 등으로 감염된 *Festuca*과 기주에서 또는 감염이 없는 *Argyria mollis*(Convolvulaceae)와 *Adenocarpus spp.*(Fabaceae) 식물 자체에서 생합성되는 화합물로서 *Hematobia irritans* L.의 유충에 대하여 살충효과가 있다.^{85,86)}

Stemofoline alkaloids. Jiwajinda 등은 *Stemona collinsae*에 살충성 alkaloids인 16,17-didehydro-16(E)-stemofoline과 16,17-didehydro-4(E)-16(E)-stemofoline이 존재함을 보고하였다. *Stemona*

Table 3. Typical allelochemicals produced in higher plants and their effects

Compounds	Type of allelochemicals	Sources	Effect on weed
Monoterpenes ⁹¹⁻⁹⁴⁾	Geraniol, α -Terpineol		Inhibition of germination of Italianryegrass, large crabgrass, redroot pigweed, velvetleaf spiny amaranth
	1,4- and 1,8-Cineole		Toxicity against sicklepod, barnyard grass
	Cineole, Citronellol		Toxic against billgoat weed, germination, seedling growth, chlorophyll content, respiratory activity
Volatile ^{95,96)} essential oil	Citronellal, Cineole, Linalool		Affect energy metabolism of coffeeweed
	Volatile oil	Bible hyssop, Tea hyssop, Lemon grass	Inhibition of the growth of hairy beggarticks, wildoat, coffeeweed
Sesquiterpene ⁹⁷⁻¹⁰⁰⁾ lactones	Volatile oil	Red thyme, Summer savory, Cinnamon, Clove	Most toxic on dandelion, common lambsquarters, common ragweed, johnsongrass
	Artemisinin	Wormwood	Inhibition of root growth of pigweed, common purslane, velvetleaf
	Parthenin and its analogues	<i>Ragweed parthenium</i>	Inhibition of germination and growth of billgoat weed, phytotoxicity against wild oat, hairy beggarticks, chlorophyll content, photosynthetic and respiratory activities, content of protein
	Heliannuoles	Sunflower	Bioactive plant defense against dicot weeds
	Dehydrozalanin C		Phytotoxic against a wide range of monocot and dicot species
	Arturin, Ovatifolin and their derivatives	<i>Podanthus ovatifolius</i> , <i>Podanthus mitiqui</i>	Reduction of seedling growth and respiration of Italian ryegrass, red clover, lettuce, Mexican husk tomato
Benzoxazinoids ^{101,102)}	Podolactones, Suanolide		Phytotoxic
	Sesquiterpenes		
Glucosinolate ^{103,104)}	2,4-Dihydroxy-1,4-benzoxazinoid	Rye	Strong phytotoxicity against velvetleaf
	2,4-Dihydroxy-7-methoxy-1,4-benzoxazin-3-one	Wheat, Maize	Inhibit root growth of wild oats
Organic cyanides, Isothiocyanate, Oxazolidinithione Ionic thiocyanates		<i>Brassicaceae</i> , <i>Rsidaceae</i> , <i>Capparidaceae</i>	Biocidal effects
	Volatile component	Cruciferous	Inhibition of germination and seedling growth of barnyard grass
Quassinoids ¹⁰⁵⁾	Hirsutin	Creeping yellowcress	Strong inhibitory activity against lettuce
	Ailanthone	<i>Ailanthus altissima</i>	Inhibition of redroot pigweed, garden cress, yellow foxtail, barnyard grass
Hailanthone			Inhibition of green foxtail, sicklepod, shortening and swelling of the roots in tef
			Inhibition of the growth of creeping bent grass and lettuce
Cyanogenic ^{106,107)} glycosides	Chaparrinone, Glaucarubolone, Holacanthone		
Saponins ^{108,109)}	Dhurrin, Aglycone cyanohydrin	Sorghum	Suppressing growth of other plants
	Medicagenic glycosides	Alfalfa	Selective phytotoxicity
Sorgolenone ^{110,111)} Juglone ¹¹¹⁾	Meducagenic acid, Hederogenin, Lecernic acid, Zhanic acid, Soyasapogenol B		Reduce germination and the growth of barnyard grass, cheat grass
	p-Benzoquinone	Sorghum	Inhibition of photosynthesis and respiration
Caffeine ¹¹²⁾	5-Hydroxy-1,4-naphthoquinone	Walnut family	Inhibition of germination and seedling growth, and mitochondrial respiration
	1,3,7-Trimethylxanthine	<i>Coffea arabica</i>	Inhibition of seed germination of spiny amaranth, wild oat, barnyard grass, and jungle rice
α -Terthienyl ¹¹³⁾	α -Compounds, Polyacetylenes	<i>Asteraceae</i> family	Inhibit the growth of redroot pigweed and common lambsquarters, phytotoxic to seedlings of common milkweed, timothy grass, and red clover,
Lignan ¹¹⁴⁾	Phenylheptatriyne	<i>Taetes</i> sp.	
	Diayangambin, Epiyangambin, Diasesartemin, Epiashantin	<i>Texas sage</i>	Inhibit the seed germination of bentgrass and seedling development of lettuce
Agrostemin ¹¹⁵⁾		<i>Corn cockle</i>	Decrease the incidence of weedy forbs
Clerodane ¹¹⁶⁾		<i>Viguiera tucumanensis</i>	Inhibit the germination and root growth of common lambsquarters, Johnson grass, and tall morning glory
Withanolides ¹¹⁷⁾		<i>Solanaceae</i> family	Inhibit growth of common lambsquarters, Johnson grass
L-DOPA ¹¹⁸⁾	Withanolides	<i>Velvet bean</i>	Biological activity
Umbellierone ¹¹⁹⁾	L-3,4-Dihydroxyphenylalanine	<i>Apiaceae</i> family	Reduce the growth of velvetleaf, pigweed, and prosomillet
	7-Hydroxycoumarin		

*collinsae*은 태국을 포함하는 동남아시아의 여러 나라에서 오랫동안 살충식물로 이용되어왔는데, 뿌리로부터 16,17-didehydro-16(E)-stemofoline과 16,17-didehydro-4(E)-16(E)-stemofoline 등 3종의 alkaloids stemofoline이 분리 동정되었으며 diamondback moth에 대한 살충효과가 보고되었고, 16,17-didehydro-16(E)-stemofoline의 살충 효과가 가장 뛰어났다.⁸⁷⁾

Ryanoids. Ryanoids는 열대성 관목식물인 *Ryania speciosa*의 줄기에서 최초로 분리, 동정되었고, *R. speciosa*의 추출물은 약 50여 년 동안 살충제로서 사용되어왔다. 줄기에는 ryanodol/isoryanodol-type(nonalkaloid-type), ryanodine-type(alkaloid-type) 두 종류가 존재하며, 비알칼로이드 유형을 *Persea indica*에서, 알칼로이드 유형인 ryanodines와 spiganthines을 *Spigelia anthelmia*에서 분리하여 살충효과를 조사한 결과 *Spodoptera littoralis*의 유충과 *Leptinotarsa decemlinea*의 성충에 대하여 강한 살충 및 거식성 효과를 보였다.^{88,89)}

Pyrrrolizidine alkaloids. Pyrrrolizidine alkaloids는 칠레 북부에서 자생하고 있는 관목식물인 *Heliotropium megalanthum*, *Pancreatium maritimum*에 다량 존재하며 megalanthonine과 lycopsamine 등이 분리되어 구조가 동정되었다. *Spodoptera littoralis*의 유충과 *Leptinotarsa decemlinea*의 성충에 대하여 조사한 결과 살충성 및 거식성 효과가 있으며, 특히, megalanthonine은 *L. decemlinea*에 대하여 강한 거식성 효과를 보였지만, *S. littoralis*에 대하여는 아무 영향도 주지 못했고, lycopsamine는 두 가지 곤충에 대하여 모두 중간 세기 정도의 거식성 효과를 가졌다. 이 화합물은 적용범위가 넓지만 곤충에 대한 특이성은 떨어졌다.⁹⁰⁾

Allelochemicals/allelopathy의 잡초방제 효과

Allelopathy란 한 식물의 생장이 다른 식물의 생장을 저해하는 현상을 말하며, 자연계에서 일어나는 식물들 간의 화학적인 상호작용으로서 B.C 300년 경 Theophrastus에 의하여 처음으로 관찰된 이래 1907-1909년 Schreiner와 Reed가 식물에 대하여 독성이 있는(phytotoxic) 물질들을 분리하면서부터 주목을 받기 시작하였다.⁶⁾ 잡초는 농작물을 재배함에 있어서 생산성을 떨어뜨릴 뿐만 방제를 위하여 막대한 노동력을 요구하기 때문에 불가피하게 합성제초제를 사용할 수 밖에 없는 실정이다. 하지만 합성제초제는 식물생태계와 인체에 심각한 영향을 주기 때문에 전 세계적으로 합성제초제의 의존도를 덜어주기 위하여 많은 노력을 하고 있다. 뿌리에서 토양으로 배출되는 allelopathic 물질이나, 살아있는 조직에서 만들어지는 휘발성 물질 또는 식물 잔유물의 분해에 의하여 생성되는 방어적인 물질은 이웃하는 식물의 생리작용을 저해시킴으로 번식이나 생장을 억제하는 allelopathy 현상은 지속적인 잡초방제를 위한 가능한 선택중의 하나일 것이다(Table 3).

식물이 생산하는 주요 allelochemicals

휘발성 monoterpene. Geraniol은 3 mM의 농도에서 토마토 등에 어떤 영향도 미치지 않으면서 spiny amaranth(*Amaranthus*

spinusosus)의 발아를 저해한다. Vaughan 등은 geraniol, α -terpineol과 같은 휘발성 monoterpene이 Italian ryegrass(*Lolium multiflorum*), large crabgrass(*Digitaria sanguinalis*), redroot(*Lachnanthes cardiniana*) 등과 같은 영년생 잡초의 발아를 선택적으로 저해한다는 보고를 하고 있다.⁹¹⁾ 1,4-와 1,8-cineole은 sicklepod (*Senna obtusifolia*)와 barnyard grass(*Echinochloa crusgalli*)에, cineole과 citronellol 등은 billgoat weed(*Ageratum conyzoides*)에 독성이 있어서 발아, 유묘성장, 엽록체합량, 호흡활성 등에 심각하게 영향을 주며,⁹²⁾ cineole이 상대적으로 더 효과적이었다. Citronellal, citronellol, cineole, inalool 등은 coffeeweed (*Sesbania exaltata*)의 발아뿐만 아니라 에너지대사에도 영향을 주며 호흡대사를 저해하는 것으로 확인되었다.^{93,94)}

휘발성 essential oil. Dudai 등은 bible hyssop(*Origanum syriacum*), tea hyssop(*Hyssopus officinalis*), lemon grass (*Cymbopogon citratus*) 등에서 유래된 휘발성 oil이 잡초의 발아를 저해하므로 bioherbicide로 이용될 수 있다고 하였다.⁹⁵⁾ 하지만 이 효과는 토양의 종류에 따라 다르게 나타나는 것으로 알려졌다. Singh 등은 lemon-scented eucalypt 유래의 휘발성 oil이 hairy beggartick(*Bidens pilosa*), wild oat(*Avena fatua*), coffeeweed 등의 생장을 저해한다고 보고 하였고,⁹⁴⁾ Tworokski 는 red thyme(*Thymus vulgaris*), summer savory(*Satureja hortensis*), cinnamon(*Cinnamomum zeylanicum*), clove(*Eugenia caryophyllata*) 등에서 유래된 휘발성 oil이 식물독성이 강하며 민들레의 잎에 적용하였을 때 전해물질의 빠른 손실로 세포괴사의 원인이 된다는 보고를 하였다.⁹⁶⁾

Sesquiterpene lactone. 1년생 초본인 wormwood(*Artemisia absinthium*)에서 유래된 artemisinin은 강력한 생장저해제이며 식물독성이 있다.⁹⁷⁾ Ragweed parthenium(*Parthenium hysterophorus*) 유래 parthenin은 제초제 및 살충제로서의 특성을 가지고 있다.⁹⁸⁾ Batish 등은 parthenin이 비슷한 농도수준일때 밀에는 아무 영향이 없지만 billgoat weed(*Ageratum conyzoides*)의 발아와 생장을 선택적으로 저해하며 광합성 및 호흡 능력에 영향을 줌으로 billgoat weed의 생장을 약화시킨다고 하였다.^{99,100)}

Benzoxazinoids. 화본과 식물들은 allelopathy 활성을 가지는 2차 대사물질로서 benzoxazinoid 물질을 생합성한다. 이 물질은 병충해 뿐아니라 잡초 방제 효과도 있으며, 이 중 중요한 것은 2,4-dihydroxy-1,4-benzoxazine-3-on(DIBOA)와 2,4-dihydroxy-7-methoxy-1,4-benzoxazin-3-one(DIMBOA)로서 밀, 옥수수, 귀리 등에 많이 들어 있고, Poaceae외에 Acanthaceae, Ranunculaceae, Scrophulariaceae과에서도 발견된다. 식물에서는 배당체로서 존재하고 β -glucosidase의 활성에 의하여 aglycone으로 방출된다. DIBOA는 효소가수분해 후 2-(3H)-benzoxazolinone(BOA)으로 방출되며 velvetleaf(*Abutilon theophrasti*)에 대하여 강한 식물독성이 있다. BOA는 diazoperoxide-2,2'-oxo-1,1'-azobenzene(AZOB)로 전환될 수 있으며 BOA에 비하여 8-9배 더 활성이 강하다. 이 물질들은 barnyard grass(*Echinochloa crusgalli*), crabgrass (*Digitaria sanguinalis*), prosomillet(*Panicum milianceum*)을 포함하는 많은 식물종의 유묘 성장을 저해한다.^{101,102)}

Glucosinolates(isocyanates). Glucosinolates는 Brassicaceae, Residaceae와 Capparidaceae과에서 주로 찾아볼 수 있는 2차 대

사산물로서 정상적인 식물의 생육상태에서 잘 보존되어 있다가 식물이 해를 받거나 피해를 입었을 때 myrosinase라는 효소에 의하여 glucosinolate의 glucose-sulfur 결합이 잘리고 재정렬된 다음 organic cyanides, isothiocyanates, oxazolidinithiones와 ionic thiocyanate를 생성한다. 특히 isothiocyanates는 생물독성 효과가 매우 크며, 종자의 발아를 저해하므로 토양에서 잡초종자의 발아를 억제하여 잡초방제효과를 낸다.^{103,104)}

Quassinoids. Quassinoids는 *Simaroubaceae*과 식물에서 생산되는 쓴맛을 내는 천연물질이다. *Ailanthus altissima*에서 분리된 ailanthone은 식물에 독성을 띤다. 잡초방제효과가 커서 광역제초제로 개발 될 수 있는 물질이고 토양에서 빨리 분해된다.¹⁰⁵⁾

Cyanogenic glycosides. Cyanogenic glycosides는 glucosinolate와 매우 유사한 allelochemical로서 식물이 피해를 받았을 때 β -glucosidase 활성에 의하여 hydrogen cyanide와 aglycone cyanohydrin을 생성한다. *Sorghum* spp는 cyanogenic glycoside를 생성하여 다른 식물의 성장을 억제하는 가장 대표적인 예이다.^{106,107)}

Saponins. Saponins는 소수성 steroid 또는 triterpenoid 부위에 수용성 다당체인 극성 부위를 가지고 있는 배당체이다. 많은 식물에서 발견되며, 광범위한 활성으로 관심의 대상이 되고 있다. 알팔파는 선택적인 식물독성이 있는 medicagenic glycosides와 같은 allelopathic saponin을 생산한다. 알팔파 유래 medicagenic acid와 canavanine은 *Amaranthus* sp와 *Lepidium* sp 등의 엽병을 저해한다는 보고가 있다.^{108,109)}

Sorgoleone. Sorgoleone계화합물로는 여러 종류의 수수 뿌리로부터 분리되는 *p*-benzoquinone이 알려져 있다. 이웃하는 식물의 성장저해는 광합성과 호흡 저해에 기인하는 것으로 알려졌다. 특히 광엽식물의 성장과 발달을 저해한다.^{110,111)}

Juglone. Juglone은 많은 호두나무 과에서 발견되는 물질로서 가장 식물독성이 큰 물질 중 하나이다. 1 μ M의 농도에서도 여러 종류의 식물의 성장을 저해할 수 있고, 1 mM의 농도에서는 velvet, redroot pigweed(*Amaranthus retroflexus* L.) 종자의 발아를 저해하고 barnyard grass의 성장을 90%까지 저해할 수 있다. 엽록체와 미토콘드리아의 기능을 교란시킴으로 식물의 성장을 저해하는 것으로 알려져 있다.¹¹¹⁾

Caffeine. Caffeine은 천연 제초제로 사용할 수 있는 잠재적 가능성을 가지고 있는 식물독성 물질이다. Black gram(*Vigna mungo*)에 대해서는 영향을 미치지 않지만 spiny amaranth(*Amaranthus spinosus*)를 저해하는 선택적 식물독성 물질이다.¹¹²⁾

α -Terthienyl. α -Terthienyl은 Asteraceae과의 *Taetes*종은 α -terthienyl과 polyacetylene 등을 포함하는 많은 종류의 allelochemical을 생성한다. α -terthienyl은 빛에 의하여 강하게 활성을 나타내며, 포유류에도 강한 독성을 나타낸다.¹¹³⁾

Lignans. Lignans은 강한 식물독성을 나타내는 물질로서 Texas sage 유래의 diyangambin, epiyangambin, diasesartemin, epiashantin 등은 gentgrass의 종자 발아를 저해하고, 상추 어린 식물 발달을 저해한다. Mayapple(*Podophyllum peltatum*)의 잎에 들어있는 podophyllotoxin(aryltetralin lignan)은 쌍자엽인 상추보다, 단자엽인 Italian ryegrass(*Lolium multiflorum*)에 더 강한 독성을 나타낸다.¹¹⁴⁾

Agrostemin. Agrostemin은 corn cockle(*Agrostemma githago*)에서 유래된 천연물질로서 초지에서 잡초의 근락 형성을 저해한다.¹¹⁵⁾

Clerodane. Clerodane은 *Viguiera tucumanensis*에서 분리된 물질로서 명아주, Johnson grass(*Sorghum halapense*)와 큰키나 팔꽃의 발아와 성장을 저해하지만 canola에는 무해하다.¹¹⁶⁾

Withanolides. Withanolides는 C28의 ergot 형태의 steroids로서 일반적으로 Solanaceae과에서 발견된다. 명아주와 Johnson grass의 성장을 선택적으로 저해한다.¹¹⁷⁾

L-DOPA. L-DOPA는 Velvet bean(*Mucuna pruriens*)에서 동정된 주요 식물독성 물질로서 뿌리에서 토양으로 분비되어 광엽식물의 성장을 선택적으로 저해한다.¹¹⁸⁾

Umbelliferone. Umbelliferone은 일반적으로 Apiaceae과에서 발견되며, velvetleaf, pigweed 등의 성장을 떨어뜨린다.¹¹⁹⁾

결 론

농업의 생산성을 높이면서 또한 환경을 보호하는 농업을 구현하기 위해서는 식물 고유의 방어계를 이용해야 할 것이다. 식물은 방대하고도 다양한 저분자의 2차 대사물질들을 생산하는데, 주위의 환경으로부터 자신을 보호하는 기능을 가진 물질들이 주를 이루고 있다. 즉, phytoalexin은 식물이 병원침입에 대응하여 자신을 보호하기 위한 중요한 기구로 인식되어지고 있기 때문에 phytoalexin 합성계는 병 방제를 위한 수단으로, 곤충에 대하여 거식성 물질, 성장과 탈피를 변화시키는 물질, 짝짓기동안의 행동과 산란을 교란하게 하는 물질 등은 식물의 곤충저항성의 중요한 생화학적 근거로서 곤충방제수단으로, 그리고 식물독성이 있는 2차대사물질인 allelochemicals는 주위의 경쟁적인 식물 또는 잡초의 성장을 저해하므로 잡초방제의 수단으로 이용될 수 있다.

실제로 곰팡이병을 예방하기 위하여 다양한 작물에 여러 종류의 elicitor를 처리하여 phytoalexin을 유도한 시험에서 곰팡이 병원균에 대한 저항성을 보고하였다.¹²⁰⁾ 진디에 강한 저항성을 보이는 보리는 phenol계 화합물과 tannin을 높은 농도로 가지고 있으며,¹²¹⁾ 단자엽 작물의 2차 대사물질인 hydroxamic acid는 진디에 저항성을 갖게 한다는 보고를 하고 있다.^{122,123)} 완두(*Pisum sativum*)의 잔유물은 allelopathic 물질인 pisatin을 분비하여 상추, 밀, 수수 등의 성장을 억제한다는 보고가 있으며,¹²⁴⁾ *Artemisia annua* L. 유래 sesquiterpenoid lactone인 artemisinin은 식물생장저해제로서 뿐만 아니라 상업적제초제 cinmethylin으로 잘 알려져 있다.¹²⁵⁾

2차 대사물질들은 식물에 따라서 특정한 대사경로를 통하여 효소의 반응에 의하여 생합성 된다. 일반적으로 terpene계 화합물은 isoprenoids 생합성경로를 통하여, flavonoid계 화합물은 phenylpropanoid 생합성 경로를 통하여, alkaloid계 화합물은 주로 아미노산을 전구체로 한 합질소 화합물 합성경로를 통하여 생합성 된다. 지금까지 단순한 2차 대사물질의 생합성 경로는 잘 밝혀져 있으며 이러한 기초적인 정보를 이용하여 대사공학 기술은 응용한 방제에 적용되는 연구가 진행되고 있다. 예를 든다면, 포도 유래의 stilbene 합성효소 유전자를 담배에 도

입하였을 때 resveratrol 생합성이 유도되어 *Botrytis cinerea*을 감염시켰을 때 저항성을 보였다.¹²⁶⁾ 물론 Resveratrol 생합성에 이용되는 전구체들은 대부분 식물에 존재하므로 한 가지 유전자만을 이용한 대사공학이 가능하였다. 그러나 복잡한 구조를 갖는 phytoalexin의 경우 생합성에 관여하는 경로와 효소는 아직 밝혀져 있지 않은 것이 많으며, 설령 대사공학적으로 접근을 한다 하더라도 다수의 효소유전자들이 도입되어야 함으로 원하는 형질을 부여하기에는 어려울 수도 있다. 그렇지만 목표로 하는 물질(phytoalexin, 해충저항성 물질 또는 allelochemicals)의 생합성에 관여하는 최소한의 주요 유전자와 전체 생합성경로상의 반응속도를 제한하는 rate-determining 단계의 효소 유전자나 또는 전반적으로 관련된 유전자를 최대한으로 활성화시킬 수 있는 전사 인자 등을 이용한다면 적게는 한 개 또는 두, 세 개의 유전자 도입으로 병해충저항성 또는 잡초방제 효과를 갖는 식물소재가 개발될 수 있을 것으로 사료된다.

한편, Neem 나무가 생산하는 2차 대사물질은 환경안전성이 있는 합성살충제 및 살균제 대용의 하나로 인식되고 있다.⁷³⁾ 그러나 광범위한 생물에 대한 살균 및 살충 독성이 있음에도 불구하고 불안정성, 느린 활성, 짧은 잔류활성 뿐만 아니라, 빛과 열, 그리고 미생물 및 효소적으로 쉽게 분해되어 사용상의 문제가 제기되고 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 구조 변형이나 안정제 또는 보조제를 섞어 사용하므로 안정성과 생물학적인 효율을 증진하기 위한 시도가 진행되고 있다.

비록 현 단계에서는 phytoalexin과 살충성이 있는 천연물질 그리고 allelochemicals을 이용한 병충해 및 잡초의 방제에 한계가 있을지 모르지만 친환경농업과 지속농업이 우리가 추구해야 할 농업의 방향이라면 효과적인 식물 유래의 2차 대사물질을 찾고 또한 이들의 생합성 경로를 구명함과 동시에 관련된 효소 유전자를 개발하여 농업에 응용하는 연구가 심도 있게 그리고 지속적으로 이루어져야 할 것이며 그 결과가 기대된다.

초 록

농작물이 병해충 및 잡초 등에 의하여 피해를 받게 되면 농업생산성은 상당히 저하된다. 따라서 농업생산성을 높이기 위하여 합성농약을 과용해 왔고, 이로 인하여 토양의 질과 농업환경이 파괴되는 결과를 초래하고 있어서 지속적인 농업이 점차 어려워지고 있다. 오늘날의 농업은 농업환경의 파괴를 최소화하고 농산물의 안전성을 확보함과 동시에 생산성을 증대해야 하는 복합적인 문제에 직면해 있다. 한편, 식물은 일반적으로 생존하기 위하여 외부의 침입으로부터 자신을 보호하거나 자신의 영역을 확보하기 위하여 다양한 종류의 2차대사물질을 생산하고 방출한다. 병원균이 침입했을 때 식물이 생산하는 항생물질인 phytoalexin으로는 화본과 식물의 경우 flavonoid계와 diterpenoid계의 물질을 생성하고, 쌍자엽 식물은 감염된 병원균의 종류에 상관없이 Leguminosae과는 flavonoids계, Cruciferae과는 indole 유도체, Solanaceae과는 sesquiterpenoid계, Umbelliferae과는 coumarin계 물질들을 생성하여 병원균에 저항성을 가진다. 곤충의 생리작용을 저해하거나 섭생을 싫어하게 하는 기능의 물질로는 terpene계의 pyrethrin, azadirachtin,

limonin, cedrelanoid, toosendanin, fraxinellone/dictamine 등이 있으며, alkaloid계로서는 terpenoid와 alkaloid가 결합된 sesquiterpene pyridine 및 norditerpenoids alkaloids와 azepine계, amide계, loline계, stemofoline계, pyrrolizidine계 alkaloids 등이 있다. 식물은 또한 자신의 영역을 확보하기 위하여 다른 식물의 생장을 저해하는 물질을 생성하는데 여기에는 terpene계의 essential oil 및 sesquiterpene lactone과 이외에 benzoxazinoids, glucosinolate, quassinoid, cyanogenic glycoside, saponin, sorgolennone, juglone 등 다수의 2차 대사물질들이 있다. 이와 같은 기능의 2차 대사물질을 병해충 및 잡초 방제에 직, 간접적으로 이용하는 것은 친환경농업의 한 가지 방법일 수 있다. 그러나 천연물질들은 자연계에서 쉽게 분해되어 효율이 떨어지는 경우가 많고 식물을 통하여 생산하는데도 한계가 있다. 따라서 보다 안전성과 효율성이 뛰어난 2차 대사물질을 찾아내는 연구와 아울러 방제기능이 있는 물질의 생합성경로를 구명하고 대사공학적으로 이용하므로 병해충에 저항성이 있고 잡초 방제효과를 갖는 형질전환 식물을 육성하는 연구가 지속적으로 이루어져야 할 것이다.

Key words: phytoalexin, elicitor, pathogen-resistance, allelochemical, allelopathy, terpene alkaloids, pest-control, 2차 대사물질, 친환경농업, 살균제, 살충제, 제초제, 천연물질

참고문헌

- Hammerschmidt, R. (1999) Phytoalexins: What have we learned after 60 years? *Ann. Rev. Phytopathol.* **37**, 285-306.
- Osborn, A. E. (1999) Antimicrobial phytoprotectants and fungal pathogens: A commentary. *Fungal Gen. Biol.* **26**, 163-168.
- Bassman, J. H. (2004) Ecosystem consequences of enhanced solar ultraviolet radiation: Secondary plant metabolites as mediators of multiple tropic interactions in terrestrial plant communities. *Photochem. Photobiol.* **79**, 382-398.
- Tan, K. H., Nishida, R. and Toong, Y. C. (2002) Floral synomone of a wild orchid, *Bulbophyllum cheiri*, lures *Bactrocera* fruit flies for pollination. *J. Chem. Ecol.* **28**, 1161-1172.
- Singh, H. P., Batish, D. R. and Kohli, R. K. (2003) Allelopathic interactions and allelochemicals: New possibilities for sustainable weed management. *Critic. Rev. Plant Sci.* **22**, 239-311.
- Chou, C.-H. (1999) Roles of allelopathy in plant biodiversity and sustainable agriculture. *Critic. Rev. Plant Sci.* **18**, 609-636.
- Harborne, J. B. (1999) The comparative biochemistry of phytoalexin induction in plants. *Biochem. System. Ecol.* **27**, 335-367.
- Klocke, J. A. (1987) Natural plant compounds useful in insect control. *Amer. Chem. Soc. Ser.* **330**, 396-415.
- Kawabata, J., Fukushi, Y., Hayashi, R., Suzuki, K., Mishima, Y., Yamane, A. and Mizutani, J. (1989) 8-methylsulfinyloctyl isothiocyanate as allelochemical candidate from *Rorippa sylvestris* Besser. *Agric. Biol. Chem.* **53**, 3361-3362.
- Fisch, M. H., Flick, B. H. and Arditt, J. (1973) Structure and

- antifungal activity of hircinol, loroglossol and orchinol. *Phytochemistry* **12**, 437-441
11. Koga, J., Ogawa, N., Yamauchi, T., Kikuchi, M., Ogasawara, N. and Shimura, M. (1997) Functional moiety for the antifungal activity of phytocassane E, a diterpene phytoalexin from rice. *Phytochemistry* **44**, 249-253.
 12. Yajima, A., Mori, K. and Yabuta, G. (2004) Total synthesis of ent-cassa-12,15-diene, a putative precursor of rice phytoalexins, phytocassanes A-E. *Tetrahedron Lett.* **45**, 167-169.
 13. Dillon, V. M., Overton, J., Grayer, R. J. and Harborne, J. B. (1997) Differences in phytoalexin response among rice cultivars of different resistance to blast. *Phytochemistry* **44**, 599-603.
 14. Powell, R. G., TePaske, M. R., Plattner, R. D., White, J. F. and Clement, S. L. (1994) Isolation of resveratrol from *Festuca versuta* and evidence for the widespread occurrence of this stilbene in the poaceae. *Phytochemistry* **35**, 335-338.
 15. Lo, S. C., Verdier, K. D. and Nicholson, R. L. (1999) Accumulation of 3-deoxyanthocyanidin phytoalexins and resistance to *Colletotrichum sublineolum* in sorghum. *Physiol. Mol. Plant P.* **55**, 263-273.
 16. Agüero, M. E., Gevens, A. and Nicholson, R. L. (2002) Interaction of *Cochliobolus heterostrophus* with phytoalexin inclusions in *Sorghum bicolor*. *Physiol. Mol. Plant P.* **61**, 267-271.
 17. Gilbertson, T. J. (1973) Zygacine and zygadenine: The major alkaloids from *Zygadenus gramineus*. *Phytochemistry* **12**, 2079-2080.
 18. Luis, J. G., Quinones, W., Echeverri, F., Grillo, T. A., Kishi, M. P., Garcia-Garcia, F., Torres, F. and Cardona, G. (1996) Musanolones: four 9-phenalenones from rhizomes of *Musa Acuminata*. *Phytochemistry* **41**, 753-757.
 19. Fisch, M. H., Flick, B. H. and Arditti, J. (1973) Structure and antifungal activity of hircinol, loroglossol and orchinol. *Phytochemistry* **12**, 437-441.
 20. Brinker, A. M. and Seigler, D. S. (1993) Time course of piceatannol accumulation in resistant and susceptible sugarcane stalks after inoculation with *Colletotrichum falcatum*. *Physiol. Mol. Plant P.* **42**, 169-176.
 21. Cline, E. I., Adesanya, S. A., Ogundana, S. K. and Roberts, M. F. (1989) Induction of pal activity and dihydrostilbene phytoalexins in *Dioscorea alata* and their plant growth inhibitory properties. *Phytochemistry* **28**, 2621-2625.
 22. Lopez-Meyer, M. and Paiva, N. L. (2002) Immunolocalization of vestitone reductase and isoflavone reductase, two enzymes involved in the biosynthesis of the phytoalexin medicarpin. *Physiol. Mol. Plant P.* **61**, 15-30.
 23. Stevenson, P. C., Turner, H. C. and Haware, M. P. (1997) Phytoalexin accumulation in the roots of chickpea (*Cicer arietinum* L.) seedlings associated with resistance to fusarium wilt (*Fusarium oxysporum* sp. ciceri). *Physiol. Mol. Plant P.* **50**, 167-178.
 24. Martin, M. and Dewick, P. M. (1979) Biosynthesis of the 2-arylbenzofuran phytoalexin vignafuran in *Vigna unguiculata*. *Phytochemistry* **18**, 1309-1317.
 25. Ingham, J. L. and Dewick, P. M. (1978) 6-Demethylvignafuran as a phytoalexin of *Tetragonolobus maritimus*. *Phytochemistry* **17**, 535-538.
 26. Preston, N. W., Chamberlian, K. and Skipp, R. A. (1975) A 2-arylbenzofuran phytoalexin from cowpea (*Vigna unguiculata*). *Phytochemistry* **14**, 1843-1844.
 27. Latunde-Dada, A. O. and Lucas, J. A. (2001) The plant defence activator acibenzolar-S-methyl primes cowpea [*Vigna unguiculata* (L.) Walp.] seedlings for rapid induction of resistance. *Physiol. Mol. Plant P.* **58**, 199-208.
 28. Liu, L., Punja, Z. K. and Rahe, J. E. (1995) Effect of *Pythium* spp. and glyphosate on phytoalexin production and exudation by bean (*Phaseolus vulgaris* L.) roots grown in different media. *Physiol. Mol. Plant P.* **47**, 391-405.
 29. Clough, J. M. and Snell, B. K. (1981) Confirmation of the structure of the phytoalexins lathodoratin and methyl-lathodoratin by synthesis. *Phytochemistry* **20**, 1752.
 30. Robeson, D. J., Ingham, J. L. and Harborne, J. B. (1980) Identification of two chromone phytoalexins in the sweet pea, *Lathyrus odoratus*. *Phytochemistry* **19**, 2171-2173.
 31. Dixon, R. A. and Lamb, C. J. (1979) Stimulation of de novo synthesis of phenylalanine ammonia-lyase in relation to phytoalexin accumulation in *colletotrichum lindemuthianum* elicitor-treated cell suspension cultures of french bean (*phaseolus vulgaris*). *Biochim. Biophys. Acta* **586**, 453-463.
 32. Delsereone, L. M., Matthews, D. E. and VanEtten, H. D. (1992) Differential toxicity of enantiomers of maackiain and pisatin to phytopathogenic fungi. *Phytochemistry* **31**, 3813-3819.
 33. Losovaya, V. V., Lygin, A. V., Zernova, O. V., Li, S., Hartman, G. L. and Widholm, J. M. (2004) Isoflavonoid accumulation in soybean hairy roots upon treatment with *Fusarium solani*. *Plant Physiol. Biochem.* **42**, 671-679.
 34. Abbasi, P. A., Graham, M. Y. and Graham, T. L. (2001) Effects of soybean genotype on the glycellin elicitation competency of cotyledon tissues to *Phytophthora sojae* lucan elicitors. *Physiol. Mol. Plant P.* **59**, 95-105.
 35. Schopfer, C. R., Kochs, G., Lottspeich, F. and Ebel, J. (1998) Molecular characterization and functional expression of dihydroxypterocarpan 6a-hydroxylase, an enzyme specific for pterocarpanoid phytoalexin biosynthesis in soybean (*Glycine max* L.). *FEBS Lett.* **432**, 182-186.
 36. Moesta, P. and West, C. A. (1985) Casbene synthetase: regulation of phytoalexin biosynthesis in *Ricinus communis* L. seedlings. Purification of casbene synthetase and regulation of its biosynthesis during elicitation. *Arch. Biochem. Biophys.* **238**, 325-333.
 37. Bianchini, G. M., Stipanovic, R. D. and Bell, A. A. (1999) Induction of delta-cadinene synthase and sesquiterpenoid phytoalexins in cotton by *Verticillium dahliae*. *J. Agric. Food Chem.* **47**, 4403-4406.
 38. Mace, M. E., Stipanovic, R. D. and Bell, A. A. (1993) Toxicity of cotton phytoalexins to zoopathogenic fungi. *Nat. Toxins* **1**, 294-295.
 39. Mert-Turk, F., Bennett, M. H., Mansfield, J. W. and Holub, E. B. (2003) Camalexin accumulation in *Arabidopsis thaliana* following abiotic elicitation or inoculation with virulent or avirulent *Hyaloperonospora parasitica*. *Physiol. Mol. Plant P.* **62**, 137-145.
 40. Conn, K. L., Tewari, J. P. and Dahiya, J. S. (1988) Resistance to *Alternaria brassicae* and phytoalexin-elicitation in rapeseed

- and other crucifers. *Plant Sci.* **56**, 21-26.
41. Pedras, M. S. C., Nycholat, C. M., Montaut, S., Xu, Y. and Khan, A. Q. (2002) Chemical defenses of crucifers: elicitation and metabolism of phytoalexins and indole-3-acetonitrile in brown mustard and turnip. *Phytochemistry* **59**, 611-625.
 42. Pedras, M. S. C., Loukaci, A. and Okanga, F. I. (1998) The cruciferous phytoalexins brassinin and cyclobraassinin are intermediates in the biosynthesis of brassilexin. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **8**, 3037-3038.
 43. Dahiya, J. S. and Rimmer, S. R. (1988) Phytoalexin accumulation in tissues of *Brassica napus* inoculated with *Leptosphaeria maculans*. *Phytochemistry* **27**, 3105-3107.
 44. Monde, K., Sasaki, K., Shirata, A. and Takasugi, M. (1991) Brassicanal C and two dioxindoles from cabbage. *Phytochemistry* **30**, 2915-2917.
 45. Monde, K., Takasugi, M. and Shirata, A. (1995) Three sulphur-containing stress metabolites from Japanese radish. *Phytochemistry* **39**, 581-586.
 46. Abenthum, K., Hildenbrand, S. and Ninnemann, H. (1995) Elicitation and accumulation of phytoalexins in stems, stolons and roots of *Erwinia*-infected potato plants. *Physiol. Mol. Plant P.* **46**, 349-359.
 47. Suleman, P., Tohamy, A. M., Saleh, A. A., Madkour, M. A. and Straney, D. C. (1996) Variation in sensitivity to tomatine and rishitin among isolates of *Fusarium oxysporum* sp. *lycopersici*, and strains not pathogenic on tomato. *Physiol. Mol. Plant P.* **48**, 131-144.
 48. Xie, C. and Kuc, J. (1997) Induction of resistance to *Peronospora tabacina* in tobacco leaf disks with induced resistance. *Physiol. Mol. Plant P.* **51**, 279-286.
 49. Perrone, S. T., McDonald, K. L., Sutherland, M. W. and Guest, D. I. (2003) Superoxide release is necessary for phytoalexin accumulation in *Nicotiana tabacum* cells during the expression of cultivar-race and non-host resistance towards *Phytophthora* spp. *Physiol. Mol. Plant P.* **62**, 127-135.
 50. Nugroho, L. H., Peltenburg-Looman, A. M. G., Verberne, M. C. and Verpoorte, R. (2002) Is accumulation of sesquiterpenoid phytoalexins induced in tobacco plants constitutively producing salicylic acid? *Plant Sci.* **162**, 989-993.
 51. Burden, R. S., Rowell, P. M., Bailey, J. A., Loeffler, R. S. T., Kemp, M. S. and Brown, C. A. (1985) Debneyol, a fungicidal sesquiterpene from tnv infected *Nicotiana debneyi*. *Phytochemistry* **24**, 2191-2194.
 52. Cano-Camacho, H., Lopez-Romero, E. and Lozoya-Gloria, E. (1997) Partial purification and characterization of an elicitor stimulated sesquiterpene cyclase from chili pepper (*Capsicum annum* L.) fruits. *Plant Sci.* **124**, 23-31.
 53. Kim, J. B., Lee, S. G., Ha, S. H., Lee, M. C., Ye, W. H., Lee, J. Y., Lee, S. W., Kim, J. B., Cho, K. J. and Hwang, Y. S. (2001) Molecular cloning and characterization of sesquiterpene cyclase cDNA from pepper plant infected with *Phytophthora capsici*. *Agric. Chem. Biotechnol.* **44**, 59-64.
 54. Van Der Sluis, W. G. and Van Arke, J. L. (1981) Thin-layer chromatographic assay of photoactive compounds (furocoumarins) using the fungus *penicillium expansum* as a test organism. *J. Chromatogr.* **214**, 349-359.
 55. Beier, R. C. and Oertli, E. H. (1983) Psoralen and other linear furocoumarins as phytoalexins in celery. *Phytochemistry* **22**, 2595-2597.
 56. Afek, U., Carmeli, S. and Aharoni, N. (1995) Columbianetin, a phytoalexin associated with celery resistance to pathogens during storage. *Phytochemistry* **39**, 1347-1350.
 57. Masuda, T., Takasugi, M. and Anetai, M. (1998) Psoralen and other linear furanocoumarins as phytoalexins in *Glehnia littoralis*. *Phytochemistry* **47**, 13-16.
 58. Al-Barwani, F. M. and Eltayeb, E. A. (2004) Antifungal compounds from induced *Conium maculatum* L. plants. *Biochem. Syst. Ecol.* **32**, 1097-1108.
 59. Johnson, C., Brannon, D. R. and Kuc, J. (1973) Xanthotoxin: a phytoalexin of *Pastinaca sativa* root. *Phytochemistry* **12**, 2961-2962.
 60. Hashem, F. A. E.-M. and Sahab, A. F. (1999) Chemical response of parsley and mentha herbs to certain stress agents. *Food Chem.* **65**, 29-33.
 61. Marinelli, F., Ronchi, V. N., Dario, P. and Salvador, P. (1990) Induction of 6-methoxymellein 6-hydroxymellein production in carrot cell. *Phytochemistry* **29**, 849-851.
 62. Hitmi, A., Barthomeuf, C. and Sallanon, H. (1999) Rapid mass propagation of *Chrysanthemum cinerariaefolium* Vis. by callus culture and ability to synthesis pyrethrins. *Plant Cell Rep.* **19**, 156-160.
 63. Duke, S. O. (1990) Natural pesticides from plants. In *Advances in new crops*. Timber Press, Portland, OR. pp. 551-517.
 64. Luo, W., Li, Y. and Mu, L. (1997) The toxicities of alkaloids from *S. ophora alopecuroids* against turnip aphid and effect on several esterases. *Acta Entomol. Sin.* **40**, 385-365.
 65. Jiang, S., Liu, J. and Lan, Z. (1999) Insecticidal effects of three kinds of alkaloids on wheat aphids. *J. Gansu Agri. Univ.* **4**, 361-364.
 66. Corcuera, L. L. (1984) Effects of indole alkaloids from gramineae on aphids. *Phytochemistry* **23**, 539-541.
 67. Zuniga, G. E., Salgado, M. S. and Corcuera, L. J. (1985) Role of an indole alkaloid in the resistance of barley seedlings to aphids. *Phytochemistry* **24**, 945-947.
 68. Zuniga, G. E. and Corcuera, L. J. (1986) Effect of gramine in the resistance of barley seedlings to the aphid *Rhopalosiphum padi*. *Entomol. Exp. Appl.* **40**, 259-262.
 69. Leszczynski, B., Wright, L. C. and Bakowski, T. (1989) Effect of secondary plant substances on winter wheat resistance to grain aphid. *Entomol. Exp. Appl.* **52**, 135-139.
 70. Elliott, M., Janes, N. F., Jeffs, K. A., Needham, P. H. and Sawicki, R. M. (1965) New pyrethrin-like esters with high insecticidal activity. *Nature* **207**, 938-40.
 71. Hitmi, A., Coudret, A. and Barthomeuf, C. (2000) The production of pyrethrins by plant cell and tissue cultures of *Chrysanthemum cinerariaefolium* and *Tagetes* species. *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.* **35**, 317-337.
 72. Verma, K. V. and Rahman, S. J. (1984) Comparative efficacy of synthetic pyrethroids, natural pyrethrins and DDT against mosquito larvae. *J. Commun. Dis.* **16**, 144-147.
 73. Linton, Y. M., Nisbet, A. J. and Mordue, A. J. (1997) The effects of azadirachtin on the testes of the desert locust, *Schistocerca gregaria* (Forsk.). *J. Insect Physiol.* **43**, 1077-1084.

74. Ruberto, G., Renda, A., Tringali, C., Napoli, E. M. and Simmonds, M. S. (2002) Citrus limonoids and their semisynthetic derivatives as antifeedant agents against *Spodoptera frugiperda* larvae. A structure-activity relationship study. *J. Agric. Food Chem.* **50**, 6766-74.
75. Cespedes, C. L., Calderon, J. S., Lina, L. and Aranda, E. (2000) Growth inhibitory effects on fall armyworm *Spodoptera frugiperda* of some limonoids isolated from *Cedrela* spp. (*Meliaceae*). *J. Agric. Food Chem.* **48**, 1903-1908.
76. Jimenez, A., Mata, R., Pereda-Miranda, R., Calderon, J., Isman, M. B., Nicol, R. and Arnason, J. T. (1997) Insecticidal limonoids from *Swietenia humilis* and *Cedrela salvadorensis*. *J. Chem. Ecol.* **23**, 1225-1234.
77. Koul, O., Multani, J. S., Singh, G. and Wahab, S. (2002) Bioefficacy of toosendanin from *Melia dubia* (syn. *M. azedarach*) against gram pod-borer, *Helicoverpa armigera* (Hubner). *Curr. Sci. India* **83**, 1387-1391.
78. Liu, Z. L., Xu, Y. J., Wu, J., Goh, S. H. and Ho, S. H. (2002) Feeding deterrents from *Dictamnus dasycarpus* Turcz against two stored-product insects. *J. Agric. Food Chem.* **50**, 1447-1450.
79. Jinbo, Z., Mingan, W., Wenjun, W., Zhiqing, J. and Zhaonong, H. (2002) Insecticidal sesquiterpene pyridine alkaloids from *Euonymus* species. *Phytochemistry* **61**, 699-704.
80. Nunez, M. J., Guadano, A., Jimenez, I. A., Ravelo, A. G., Gonzalez-Coloma, A. and Bazzocchi, I. L. (2004) Insecticidal sesquiterpene pyridine alkaloids from *Maytenus chiapensis*. *J. Nat. Prod.* **67**, 14-18.
81. Jinbo, Z., Mingan, W., Wenjun, W., Zhiqing, J. and Zhaonong, H. (2002) Insecticidal sesquiterpene pyridine alkaloids from *Euonymus* species. *Phytochemistry* **61**, 699-704.
82. Gonzalez-Coloma, A., Reina, M., Medinaveitia, A., Guadano, A., Santana, O., Martinez-Diaz, R., Ruiz-Mesia, L., Alva, A., Grandez, M., Diaz, R., Gavin, J. A. and De la Fuente, G. (2004) Structural diversity and defensive properties of norditerpenoid alkaloids. *J. Chem Ecol.* **30**, 1393-1408.
83. Kaltenecker, E., Brem, B., Mereiter, K., Kalchhauser, H., K hlig, H., Höfer, O., Vajrodaya, S. and Greger, H. (2003) Insecticidal pyridol[1,2-a]azepine alkaloids and related derivatives from *Stemona* species. *Phytochemistry* **63**, 803-816.
84. Park, I. K., Lee, S. G., Shin, S. C., Park, J. D. and Ahn, Y. J. (2002) Larvicidal activity of isobutylamides identified in *Piper nigrum* fruits against three mosquito species. *J. Agric. Food Chem.* **50**, 1866-1870.
85. Blankenship, J. D., Spiering, M. J., Wilkinson, H. H., Fannin, F. F., Bush, L. P. and Schardl, C. L. (2001) Production of loline alkaloids by the grass endophyte, *Neotyphodium uncinatum*, in defined media. *Phytochemistry* **58**, 395-401.
86. Blankenship, J. D., Spiering, M. J., Wilkinson, H. H., Fannin, F. F., Bush, L. P. and Schardl, C. L. (2001) Production of loline alkaloids by the grass endophyte, *Neotyphodium uncinatum*, in defined media. *Phytochemistry* **58**, 395-401.
87. Jiwajinda, S., Hirai, N., Watanabe, K., Santisopasri, V., Chuengsamarnyart, N., Koshimizu, K. and Ohigashi, H. (2001) Occurrence of the insecticidal 16,17-didehydro-16(E)-stemofoline in *Stemona collinsae*. *Phytochemistry* **56**, 693-695.
88. Gonzalez-Coloma, A., Gutierrez, C., Hubne, H., Achenbach, H., Terrero, D. and Fraga, B. M. (1999) Selective insect antifeedant and toxic action of ryanoid diterpenes. *J. Agric. Food Chem.* **47**, 4419-24.
89. Jefferies, P. R., Toia, R. F., Casida, J. E. (1991) Ryanodol 3-(pyridine-3-carboxylate): a novel ryanoid from *Ryania* insecticide. *J. Nat. Prod.* **54**, 1147-1149.
90. Reina, M., Gonzalez-Coloma, A., Gutierrez, C., Cabrera, R., Henriquez, J. and Villarroel, L. (1998) Pyrrolizidine alkaloids from *Heliotropium megalanthum*. *J. Nat. Prod.* **61**, 1418-1420.
91. Vaughan, S. F. and Spencer, G. F. (1993) Volatile monoterpenes as potential parent structures for new herbicides. *Weed Sci.* **41**, 114-119.
92. Romagni, J. G., Allen, S. N. and Dayan, F. E. (2000) Allelopathic effects of volatile cineoles on two weedy plant species. *J. Chem. Ecol.* **26**, 303-313.
93. Singh, H. P., Batish, D. R. and Kohli, R. K. (2002) Allelopathic effects of two volatile monoterpenes against bill goat weed (*Ageratum conyzoides* L.). *Crop Protect.* **21**, 347-350.
94. Singh, H. P., Batish, D. R., Kaur, S., Ramezani, H. and Kohli, R. K. (2002) Comparative phytotoxicity of four monoterpenes against *Cassia occidentalis*. *Ann. Appl. Biol.* **141**, 111-116.
95. Dudai, N., Poljakoff-Mayber, A., Mayer, A. M., Putievsky, E. and Lerner, H. R. (1999) Essential oils as allelochemicals and their potential use as bioherbicides. *J. Chem. Ecol.* **25**, 1079-1089.
96. Tworkoski, T. (2002) Herbicide activity of essential oils. *Weed Sci.* **50**, 425-431.
97. Lydon, J., Teasdale, J. R. and Chen, P. K. (1997) Allelopathic activity of wormwood (*Artemisia annua*) and the role of artemisinin. *Weed Sci.* **45**, 807-811.
98. Macias, F. A., Molinillo, J. M. G., Galindo, J. C. G., Varela, R. M., Torres, A. and Simonet, A. M. (1999) Terpenoids with potential use as natural herbicide templates. In *Biologically Active Natural Products: Agrochemicals*. CRC Press, Boca Raton, FL. pp. 15-31.
99. Batish, D. R., Singh, H. P., Kohli, R. K. and Saxena, D. B. (2001) Allelopathic effects of parthenin-a sesquiterpene lactone, on germination, and early growth of mung bean (*Phaseolus aureus* Roxb.). *Plant Growth Regl. Soc. Am. Quart.* **29**, 81-91
100. Cespedes, C. L., Hoeneisen, M., Bittner, M., Becerra, J. and Silva, M. (2001) Comparative study of ovatifolin antioxidant and growth inhibition activities. *J. Agric Food Chem.* **49**, 4243-4251.
101. Friebe, A. (2001) Role of benzoxazinones in cereals. *J. Crop. Prod.* **4**, 379-400.
102. Mizutani, J. (1999) Selected allelochemicals. *Crit. Rev. Plant Sci.* **18**, 653-671.
103. Oleszek, W. and Jurzysta, M. (1987) The allelopathic potential of alfalfa root medicagenic acid glycosides and their fate in soil environment. *Plant Soil* **98**, 67-80.
104. Kawabata, J., Fukushi, Y., Hayashi, R., Suzuki, K., Mishima, Y., Yamane, A. and Mizutani, J. (1989) 8-methylsulfinyloctyl isothiocyanate as allelochemical candidate from *Rorippa sylvestris* Besser. *Agric. Biol. Chem.* **53**, 3361-3362.
105. Dayan, F. E., Watson, S. B., Galindo, J. C. G., Hernandez, A., Dou, J., McChesney, J. D. and Duke, S. O. (1999) Phytotoxicity of quassinoids: Physiological responses and

- structural requirements. *Pestic. Biochem. Phys.* **65**, 15-24.
106. Weston, L. A. (1996) Utilization of allelopathy for weed management in agroecosystems. *Agron. J.* **88**, 860-866.
107. Anaya, A. L. (1999) Allelopathy as a tool in the management of biotic resource in agroecosystems. *Crit. Rev. Plant Sci.* **18**, 697-739.
108. Waller, G. R., Jurzysta, M. and Thome, R. L. Z. (1995) Root saponins from alfalfa (*Medicago Sativa* L.) and their allelopathic activity on weeds and wheat. *Allelopathy J.* **2**, 21-30.
109. Gorski, P. M., Miersch, J. and Ploszynski, M. (1991) Production and biological activity of saponins and canavanine in alfalfa seedlings. *J. Chem. Ecol.* **17**, 1135-1143.
110. Gonzalez, V. M., Kazimir, J., Nimbale, C., Weston, L. A. and Cheniae, G. M. (1997) Inhibition of a photosystem II electron transfer reaction by the natural product sorgoleone. *J. Agric. Food Chem.* **45**, 1415-1421.
111. Willis, R. J. (2000) *Juglans* spp. juglone and allelopathy. *Allelopathy J.* **7**, 1-55.
112. Rizvi, S. J. H., Rizvi, V., Mukerji, D. and Mathur, S. N. (1987) 1,3,7-Trimethylxanthine, an allelochemical from seeds of *Coffea arabica*, some aspects of its mode of action as a natural herbicide. *Plant Soil* **98**, 81-91.
113. Campbell, G., Lambert, J. D. H., Arnason and Towers, G. H. N. (1982) Allelopathic properties of α -terthienyl and phenylheptatriene, naturally occurring compounds from species of Asteraceae. *J. Chem. Ecol.* **8**, 961-972.
114. Rimando, A. M., Dayan, F. E., Mikell, J. R. and Moraes, R. M. (1999) Phytotoxic lignans of *Leucophyllum frutescens*. *Nat. Toxins* **7**, 39-43.
115. Gajic, D., Malencic, S., Vrbaski, M. and Vrbaski, S. (1976) Study of the quantitative and qualitative improvement of wheat yield through agrostemin as an allelopathic factor. *Fragm. Herb. Jugoslavica* **63**, 121-141.
116. Vaccarini, C. E., Palacios, S. M., Meragelman, K. M. and Sosa, V. E. (1999) Phytogrowth-inhibitory activities of a clerodane from *Viguiera tucumanensis*. *Phytochemistry* **50**, 227-230.
117. Vaccarini, C. E. and Bonetto, G. M. (2000) Selective phytotoxic activity of withanolides from *Iochroma australe* to crop and weed species. *J. Chem. Ecol.* **26**, 2187-2196.
118. Fujii, Y. (1999) Allelopathy of velvetbean: Determination and identification of L-DOPA as a candidate of allelopathic substances. In *Biologically Active Natural Products*. CRC Press, Boca Raton, FL. pp. 33-48.
119. Shettel, N. L. and Balke, N. E. (1983) Plant growth response to several allelopathic chemicals. *Weed Sci.* **31**, 293-298.
120. Sinha, A. K. (1994) Possible role of phytoalexin inducer chemicals in plant disease control. In *Handbook of phytoalexin metabolism and action*. Marcel Dekker, New York. pp. 555-591.
121. Corcuera, L. J. (1993) Biochemical basis for the resistance of barley to aphids. *Phytochemistry* **33**, 741-747.
122. Niemeyer, H. M. (1988) Hydroxamic acid content of *Triticum* species. *Euphytica* **37**, 289-293.
123. Nicol, D., Copaja, S. V., Wratten, S. D. and Niemeyer, H. M. (1992) A screen of worldwide wheat cultivars for hydroxamic acid levels and aphid antixenosis. *Ann. Appl. Biol.* **121**, 11-18.
124. Kato-Noguchi, H. (2003) Isolation and identification of an allelopathic substance in *Pisum sativum*. *Phytochemistry* **62**, 1141-1144.
125. Chen, P. K. and Leather, G. R. (1990) Plant growth regulatory activities of artemisinin and its related compounds. *J. Chem. Ecol.* **16**, 1867-1876.
126. Fisher, R., Budde, I. and Hain, R. (1997) Stilbene synthase gene expression causes changes in flower colour and male sterility in tobacco. *Plant J.* **11**, 489-498.