

蚂蚁的跟踪信息素*

白琳** 陈立***

(河北大学生命科学学院, 生命科学与绿色发展研究院, 保定 071002)

摘要 蚂蚁是一类真社会性昆虫, 其觅食系统通过跟踪信息素进行调控, 具有复杂的适应性。本文综述了蚂蚁跟踪信息素的分泌腺体来源、化学成分、功能及作用特征。蚂蚁分泌跟踪信息素的腺体主要有杜氏腺、毒腺、帕万氏腺和肛门腺等。跟踪信息素主要是易挥发性物质, 结构复杂多样, 包括碳氢化合物、生物碱、有机酸、醛、醇、酮和酯类等物质, 其功能包括招募、定向诱导和定向跟踪。最后展望了跟踪信息素在有害蚂蚁防治中的应用前景。

关键词 社会性昆虫; 昆虫信息素; 化学结构; 杜氏腺; 外分泌腺; 觅食

Ant trail pheromones

BAI Lin** CHEN Li***

(School of Life Sciences, Institute of Life Science and Green Development,
Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract Ants are eusocial insects with a complex adaptive foraging system regulated by trail pheromones. This review summarizes ants' pheromone-producing exocrine glands, the chemical composition of ant trail pheromones, and their function and functional characteristics. Glands that secrete trail pheromones include Dufour's gland, poison glands, Pavan's gland and the pygidial gland. Trail pheromones are mostly volatile substances with complex and diverse structures, including hydrocarbons, alkaloids, organic acids, aldehydes, alcohols, ketones and esters. Their functions include orientation and recruitment. Prospects for the future application of trail pheromones in pest ant management are discussed.

Key words social insect; insect pheromone; chemical structure; Dufour's gland; exocrine gland; foraging

蚂蚁是典型的真社会性昆虫, 由众多个体集群而居, 个体之间通过化学信号相互联系 (Wilson, 1971)。虽然巢群内个体的行为比较简单, 调控规则也相对简单, 但化学信号交流系统却复杂多样, 因此体现出群体生存的智慧 (Beckers *et al.*, 1989)。这些化学信号通常是由蚂蚁的特殊腺体分泌并释放到体外的信息素, 可以引起同种其他个体产生反应与行为变化, 调节蚂蚁的婚飞、求偶、交尾、产卵、招募、跟踪、识别、告警和防御等行为。蚂蚁的觅食系统具有复杂的适应性 (Czaczkes *et al.*, 2014)。当觅食

工蚁往返于食物和巢穴之间, 尤其是从食物源返回巢穴时, 通常会在所经过的路径上间歇性地释放痕量化学物质——跟踪信息素, 形成招募路径, 以便同巢穴的其他工蚁能够循迹而行。

觅食踪迹的形成是常见的生物学现象, 蚂蚁已进化出十分精巧的机制调控觅食跟踪行为, 这种调控机制的高效性决定了种群的生存和繁衍。被招募的工蚁在优质食物源完成取食后, 在返回巢穴的过程中会通过释放跟踪信息素来强化化学信号, 旨在招募更多的同巢工蚁搬运食物; 而当食物被取食完时, 回巢的工蚁不再强化化学信

*资助项目 Supported projects: 国家重点研发计划项目 (2021YFD1000500); 国家自然科学基金面上项目 (32070488); 国家自然科学基金青年科学基金项目 (31702050)

**第一作者 First author, E-mail: linbai1996@163.com

***通讯作者 Corresponding author, E-mail: chenli1@hbu.edu.cn

收稿日期 Received: 2022-12-10; 接受日期 Accepted: 2023-01-14

号;随着化学信号的减弱,相关踪迹也会逐渐消失(Vander Meer and Alonso, 1998)。蚂蚁的觅食跟踪行为符合一般生物学原理:昆虫群落的足迹网络是复杂的适应系统,当有利资源存在时,跟踪信息素起到积极的反馈作用,将同伴引导到资源所在地(Witte *et al.*, 2007)。

在蚁科(Formicidae)存在跟踪信息素的亚科有6个:臭蚁亚科(Dolichoderinae)、行军蚁亚科(Dorylinae)、蚁亚科(Formicinae)、切叶蚁亚科(Myrmicinae)、猛蚁亚科(Ponerinae)和刺猛蚁亚科(Ectatomminae)(Morgan, 2009)。本综述主要介绍蚂蚁跟踪信息素的腺体来源、化学物质特性以及作用特征。

1 腺体来源

蚂蚁的跟踪信息素有多种腺体来源,同一个物种的跟踪信息素可由一个或多个外分泌腺产生,这些外分泌腺包括后肠(Hind gut)、直肠腺(Rectal gland)、毒腺(Poison gland)、杜氏腺(Dufour's gland)、帕万氏腺(Pavan's gland)、跗骨腺(Tarsal gland)、胫骨腺(Tibial gland)、胸骨腺(Sternal gland)和肛门腺(Pygidial gland)等(Hölldobler and Wilson, 1990),但主要集中在毒腺、杜氏腺与肛门腺。杜氏腺是一种重要的跟踪信息素外分泌器官,是毒腺的附腺,通常为指状,开口在毒针的后端,是红火蚁 *Solenopsis invicta* 等蚂蚁的跟踪信息素来源腺体(Vander Meer *et al.*, 1988)。跟踪信息素来源于毒腺的蚂蚁种类最多,其中切叶蚁亚科36种,猛蚁亚科1种。而多个腺体来源的蚂蚁种类在切叶蚁亚科有4种,猛蚁亚科有2种(Attygalle and Morgan, 1984a)。跟踪信息素的腺体来源情况见表1。

2 跟踪信息素的化学成分

2.1 化学成分类型

跟踪信息素作为调控蚂蚁觅食行为的重要化学物质,其化学成分复杂而多样,以碳氢化合物、生物碱、有机酸、醛、醇、酯和酮类物质为主,仅盘腹蚁 *Aphaenogaster rudis* 跟踪信息素中

还包含一种氨基酸成分(Attygalle *et al.*, 1998a)。第一个被鉴定的蚂蚁跟踪信息素为 Methyl 4-methylpyrrole-2-carboxylate(化合物83),是许多切叶蚁亚科蚂蚁毒腺分泌物的成分,作为觅食跟踪活性物质,例如德州芭切叶蚁 *Atta texana* (Tumlinson *et al.*, 1972)、六刺芭切叶蚁 *A. sexdens* 及其亚种 *A. sexdens rubropilosa* (Cross *et al.*, 1979)、巨首芭切叶蚁 *A. cephalotes* (Tumlinson *et al.*, 1971, 1972)、*A. bisphaerica*、*A. laevigata* (de Oliveira *et al.*, 1990; Mosquera *et al.*, 1990);也是顶切叶蚁属八刺顶切叶蚁 *Acromyrmex octospinosus* (Cross *et al.*, 1982)、*Ac. subterraneus subterraneus* (do Nascimento *et al.*, 1994)、*Ac. subterraneus molestans* (Mosquera *et al.*, 1990)的跟踪信息素成分。

2.1.1 碳氢化合物 碳氢化合物多种多样,有些烯烃和烷烃为蚂蚁的跟踪信息素成分(图2)。武装毒针蚁 *Daceton armigerum* 杜氏腺产生的9-Tricosene(化合物6)、Tricosane(化合物13)和Pentacosane(化合物14)可能作为溶剂降低易挥发的跟踪信息素的挥发速度(Morgan *et al.*, 1992)。收获蚁属 *Messor* 物种的跟踪信息素中也存在类似功能的线性烯烃与烷烃,如乌檀收获蚁 *Messor ebeninus* 的跟踪信息素成分1-Pentadecene(化合物7)与Tridecane(化合物12)(Coli *et al.*, 1987)以及 *Messor bouvieri* 的跟踪信息素中的Z,Z-6,9-Heptadecadiene(化合物8)(Jackson *et al.*, 1989b),这些烷烯烃可能作为溶剂存在。脊红蚁属 *Myrmecaria eumenoides* 的毒腺分泌物Limonene(化合物11)的挥发性强,为跟踪信息素成分,而挥发性较低的生物碱可能充当“固定剂”的作用(Kaib *et al.*, 1990)。有时,碳氢化合物也是跟踪信息素中的“主角”,例如 *Messor andrei* 和 *Messor pergandei* 的跟踪信息素中仅单一组分Tridecane(Hölldobler *et al.*, 2013);双刺猛蚁属蚂蚁 *Diacamma* sp.仅由Z-8-Heptadecene(化合物9)引发觅食跟踪行为(Fujiwara *et al.*, 2014)。冰片烯(Bornylene)(化合物10)是2种切叶蚁 *A. bisphaerica* 和 *A. laevigata* 的跟踪信息素成分(de Oliveira *et al.*, 1990)。

表 1 蚂蚁跟踪信息素的腺体来源

Table 1 Glandular sources of trail pheromones of ants

腺体 Gland	臭蚁亚科 Dolichoderinae	行军蚁亚科 Dorylinae	蚁亚科 Formicinae	切叶蚁亚科 Myrmicinae	猛蚁亚科 Ponerinae	刺猛蚁亚科 Ectatomminae	参考文献 Reference
杜氏腺 Dufour (D)				火蚁属 <i>Solenopsis</i>	双刺猛蚁属 <i>Diacamma</i>	曲颚猛蚁属 <i>Gnamptogenys</i> 外刺猛蚁属 <i>Ectatomma</i>	Vander Meer <i>et al.</i> , 1988 Fujiwara <i>et al.</i> , 2014 Blatrix <i>et al.</i> , 2002 Bestmann <i>et al.</i> , 1995b Kern <i>et al.</i> , 1997
后肠			毛蚁属 <i>Lasius</i>				
Hind gut (H)							Attygalle <i>et al.</i> , 1998b
帕万腺 Pavan (Pa)	胸臭蚁属 <i>Dolichoderus</i>						
肛门腺 Pygidial (Py)	酸臭蚁属 <i>Tapinoma</i>	双节行军蚁属 <i>Aenictus</i>		收获蚁属 <i>Messor</i>	厚结猛蚁属 <i>Pachycondyla</i>	皱猛蚁属 <i>Rhytidoponera</i>	Simon and Hefetz, 1991 Hölldobler <i>et al.</i> , 2013 Hölldobler <i>et al.</i> , 1996 Meinwald <i>et al.</i> , 1983
毒腺 Poison (Po)				顶切叶蚁属 <i>Cromyrmex</i> 盘腹蚁属 <i>Phaenogaster</i> 芭切叶蚁属 <i>Atta</i> 马尼卡蚁属 <i>Manica</i> 塔形蚁属 <i>Mayriella</i> 收获蚁属 <i>Messor</i> 红蚁属 <i>Myrmica</i> 须蚁属 <i>Pogonomyrmex</i> 铺道蚁属 <i>Tetramorium</i> 马达加斯加蚂蚁 <i>Eutetramorium</i> 棱胸蚁属 <i>Pristomyrmex</i> 后蚁属 <i>Metapone</i> 脊红蚁属 <i>Myrmicaria</i>	细颚猛蚁属 <i>Leptogenys</i>		do Nascimento <i>et al.</i> , 1994 Evershed and Morgan, 1983 Mosquera <i>et al.</i> , 1990 Hölldobler <i>et al.</i> , 1995 de Oliveira <i>et al.</i> , 1990 Janssen <i>et al.</i> , 1997a Attygalle <i>et al.</i> , 1986 Jackson <i>et al.</i> , 1989a Evershed <i>et al.</i> , 1981 Hölldobler <i>et al.</i> , 2001 Jackson <i>et al.</i> , 1990 Kohl <i>et al.</i> , 2000 Tentschert <i>et al.</i> , 2000 Hayashi and Komae, 1977 Hölldobler <i>et al.</i> , 2002

法尼烯类物质是一类重要的跟踪信息素(图 1), *E,E*- α -Farnesene (化合物 2) 为长头盘腹蚁 *Aphaenogaster longiceps* 的跟踪信息素(*Cavill et al.*, 1967)。红火蚁的跟踪信息素是多组分的(*Walsh et al.*, 1965), *Vander Meer* 等(1981) 鉴定得到红火蚁的跟踪信息素成分为 *Z,E*- α -Farnesene, *E,E*- α -Farnesene, *Z,E*- α -Homofarnesene 和 *E,E*- α -Homofarnesene 化合物 1、2、3 和 4 (*Vander Meer et al.*, 1981)。Williams 等(1981) 合成了 8 种 *allofarnesene* 异构体, 通过结构比对和行为功能验证, 发现 *Z,Z,Z*-*allofarnesene* (化合物 5) 为红火蚁的跟踪信息素成分(*Williams et al.*, 1981)。40 年后, *Xu* 等(2023) 通过分离、核磁共振分

析和化学合成方法确定了红火蚁跟踪信息素成分的化学结构, 证实了 *Vander Meer* 等(1981) 的研究结果。*Z,E*- α - Farnesene 还是其它蚂蚁的跟踪信息素成分, 如表 2 所示。

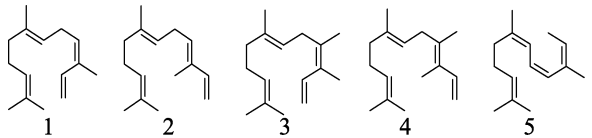


图 1 红火蚁跟踪信息素中的法尼烯结构
Fig. 1 Farnesene in the trail pheromone components in *Solenopsis invicta*
1: *Z,E*- α -Farnesene; 2: *E,E*- α -Farnesene; 3: *Z,E*- α -Homofarnesene; 4: *E,E*- α - Homofarnesene; 5: *Z,Z,Z*- α -allofarnesene.

表 2 以 *Z,E*- α -法尼烯为跟踪信息素成分的蚂蚁物种
Table 2 Ant species used *Z,E*- α -farnesene as their trail pheromone component

物种 Ant species	含量 Content	参考文献 Reference
丝光褐林蚁 <i>Formica fusca</i>	低 Minor	Bergström and Löfqvist, 1968
血红林蚁 <i>F. sanguinea</i>	低 Minor	Bergström and Löfqvist, 1968
橘红悍蚁 <i>Polyergus rufescens</i>	高 Major	Bergström and Löfqvist, 1968
弯角红蚁 <i>Myrmica lobicornis</i>	低 Minor	Attygalle <i>et al.</i> , 1983b
皱结红蚁 <i>M. ruginodis</i>	低 Minor	Cammaerts <i>et al.</i> , 1981
<i>M. rugulosa</i>	中-高 Medium-Major	Attygalle <i>et al.</i> , 1983a
<i>M. sabuleti</i>	高 Major	Cammaerts <i>et al.</i> , 1981
粗结红蚁 <i>M. scabrinodis</i>	高 Major	Morgan <i>et al.</i> , 1979, Cammaerts <i>et al.</i> , 1981
谢氏红蚁 <i>M. schencki</i>	低 Minor	Attygalle <i>et al.</i> , 1983a
纵沟红蚁 <i>M. sulcinodis</i>	低 Minor	Attygalle <i>et al.</i> , 1983b

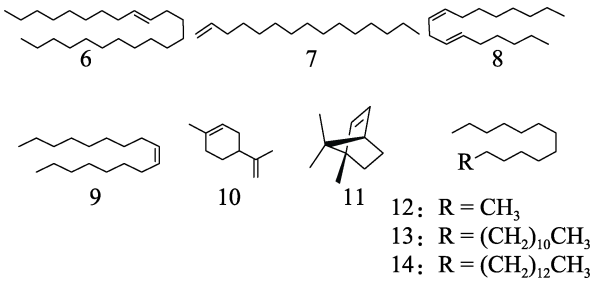


图 2 蚂蚁跟踪信息素中的烯烃和烷烃结构
Fig. 2 The structure of olefin and alkane in ant trail pheromone
R: 侧链基团 Side chain group;下图同 The same below.
6: 9-Tricosene; 7: 1-Pentadecene; 8: *Z,Z*-6,9-Heptadecadiene;
9: *Z*-8-Heptadecene; 10: Bornylene; 11: Limonene;
12: Tridecane; 13: Tricosane; 14: Pentacosane.

2.1.2 生物碱类 吡嗪是一类生物碱, 在部分蚂蚁物种中作为跟踪信息素物质存在(图 3),

工蚁在发现猎物返回巢穴的过程中留下这些物质, 便于觅食。3-Ethyl-2,5-dimethylpyrazin (EDMP) (化合物 18) 是 2 种切叶蚁 *Atta sexdens rubropilosa* 和 *Atta sexdens sexdens* 的主要跟踪信息素成分(*Cross et al.*, 1979; *Evershed and Morgan*, 1983), 也是 8 种红蚁属 *Myrmica* 蚂蚁 *M. rubra*, *M. scarbrinodis*, *M. ruginodis*, *M. sulcinodis*, *M. rugulosa*, *M. Iobicornis*, *M. schencki* 和 *M. sabuleti* (*Evershed et al.*, 1981, 1982), 以及收获蚁 *Messor bouvieri* (*Jackson et al.*, 1989b) 和苍白大头蚁 *Pheidole pallidula* (*Ali et al.*, 1988) 的跟踪信息素成分。而另一种吡嗪: 2,5-Dimethylpyrazine, (DMP) (化合物 16), 与 EDMP (7 : 3) 共同构成了草地铺道蚁

Tetramorium caespitum 的跟踪信息素成分 (Attygalle and Morgan, 1983, 1984b)。吡嗪也广泛存在于其他蚂蚁物种的跟踪信息素中: 红狂蚁 *Manica rubida* 的毒腺含有 4 种吡嗪: Methylpyrazine (MP)、DMP、Trimethylpyrazine (TMP) 和 EDMP (化合物 15、16、17 和 18), 但只有 EDMP 能诱导跟踪行为 (Attygalle *et al.*, 1986)。此外, 马达加斯加蚂蚁 *Eutetramorium mocquerysi* 毒腺含有 3 种吡嗪: 2,3-Dimethyl-5-(2'-methylpropyl) pyrazine, 2,3-Dimethyl-5-(3'-methylbutyl) pyrazine, 2,3-Dimethyl-5-(2'-methylbutyl) pyrazine (化合物 20、19、21), 但是仅有 2,3-Dimethyl-5-(2'-methylpropyl) pyrazine 吡嗪能诱导跟踪行为 (Tentschert *et al.*, 2000)。

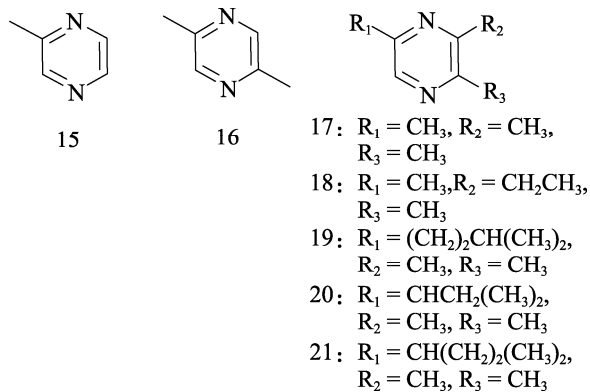


图 3 蚂蚁跟踪信息素中的吡嗪结构

Fig. 3 The structure of pyrazine in ant trail pheromone

R₁: 侧链基团 1 Side chain group 1; R₂: 侧链基团 2 Side chain group 2; R₃: 侧链基团 3 Side chain group 3.

下图同 The same below. 15: Methylpyrazine;
 16: 2,5-Dimethylpyrazine; 17: Trimethylpyrazine;
 18: 3-Ethyl-2,5-dimethylpyrazine;
 19: 2,3-Dimethyl-5-(3'-methylbutyl)pyrazine;
 20: 2,3-Dimethyl-5-(2'-methylpropyl)pyrazine;
 21: 2,3-Dimethyl-5-(2'-methylbutyl)pyrazine.

有些蚂蚁的跟踪信息素则是多种吡嗪和其它化合物的混合物, 例如铺道蚁 *T. meridionale* 的跟踪信息素成分则由 MP、TMP、DMP、EDMP 和一种吡咯 1-Benzobpyrrole (化合物 26) 共同组成 (Jackson *et al.*, 1990)。和铺道蚁 *T. meridionale* 类似, 武装毒针蚁 *D. armigerum* 毒腺含有 3 种吡嗪 TMP、DMP、EDMP 作为主要

跟踪活性物质, 与杜氏腺产生的碳氢化合物组成跟踪信息素 (Morgan *et al.*, 1992)。

除吡嗪类物质外, 其他种类生物碱也广泛存在于蚂蚁跟踪信息素中 (图 4)。法老蚁 *Monomorium pharaonis* 的毒腺成分 5-Methyl-3-butyloctahydroindolizidine (Monomorphine I) 和 2-(5'-Hexenyl)-5-pentylpyrrolidine (Monomorphine III) (化合物 22 和 23) 两种生物碱有吸引工蚁的能力, 而且两者混合物的跟踪活性是单一化合物的 5-10 倍 (Ritter *et al.*, 1973, 1975, 1977)。巨猛蚁属蚂蚁 *Megaponera foetens* 毒腺中的嘧啶 *N,N*-dimethyluracil (化合物 25) 与 Actinidine (化合物 24) 可引起觅食行为 (Janssen *et al.*, 1995)。此外, 除前文所述烯烃与 EDMP 外, *Messor bouvieri* 的跟踪信息素还含有 Anabasine 和 Anabaseine (化合物 27 和 28), 这 3 种生物碱是引发其觅食跟踪行为的有效成分 (Jackson *et al.*, 1989b), 同时这 2 种生物碱组成了收获蚁 *Messor capensis* 的跟踪信息素 (Brand *et al.*, 1993)。盘腹蚁属的生物碱类跟踪信息素成分同样丰富: *Aphaenogaster rudis* (Attygalle *et al.*, 1998a) 和 *Aphaenogaster senilis* (Lenoir *et al.*, 2011) 产生

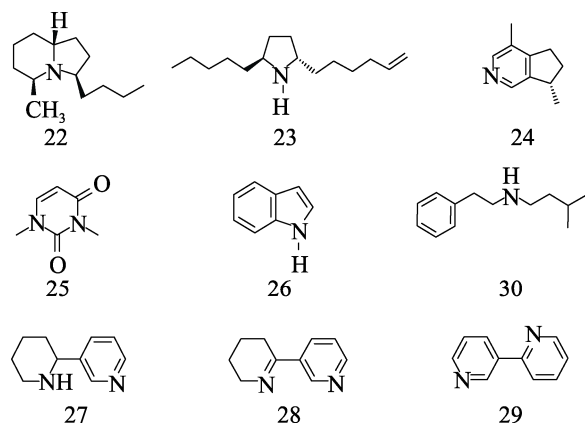


图 4 蚂蚁跟踪信息素中的生物碱以及 *Aphaenogaster rudis* 中 *N*-异戊基-2-苯乙胺结构

Fig. 4 The structure of alkaloids in ant trail pheromone and *N*-Isopentyl-2-phenylethylamine in *Aphaenogaster rudis*

22: 5-Methyl-3-butyloctahydroindolizidine;
 23: 2-(5'-Hexenyl)-5-pentylpyrrolidine; 24: Actinidine;
 25: *N,N*-dimethyluracil; 26: 1-Benzobpyrrole;
 27: Anabasine; 28: Anabaseine; 29: 2,3'-Bipyridine;
 30: *N*-Isopentyl-2-phenylethylamine.

的 2,3'-Bipyridine (化合物 29)、Anabasine 和 Anabaseine 可引起同巢工蚁的跟踪行为。其中, *Aphaenogaster rudis* 的跟踪信息素中除上述 3 种生物碱外, 毒腺提取物中还含有一种氨基酸 *N*-Isopentyl-2-phenylethylamine (化合物 30), 因为具有跟踪信息素生物活性 (Attygalle *et al.*, 1998a)。

2.1.3 有机酸类 许多蚂蚁物种也可以产生有机酸 (图 5), 不仅作为防御物质, 也是一些蚂蚁物种的跟踪信息素成分。甲酸 (Formic acid) (化合物 31) 是蚁亚科 Formicinae 蚂蚁毒腺分泌的防御物质, 弓背蚁 *Camponotus socius* 毒腺产生的甲酸还能诱导跟踪行为, 是主要的招募信号 (Kohl *et al.*, 2001); 橙花酸 (Nerolic acid) (化合物 47) 则是唯一能引发弗洛里达弓背蚁 *C. floridanus* 跟踪行为的物质 (Haak *et al.*, 1996)。有机酸在芭切叶蚁跟踪信息素中同样存在, 苯乙酸 (2-Phenylacetic acid) (化合物 46) 是 2 种切叶蚁 *Atta bisphaerica* 和 *A. laevigata* 的跟踪信息素成分之一 (de Oliveira *et al.*, 1990)。

在其他种属蚂蚁跟踪信息素中也存在着有机酸: 福蚁 *Lusius fuliginosus* 后肠产生的跟踪信息素成分为己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸和十二酸 (化合物 32-37) (Huwyler *et al.* 1973, 1975); 双针棱胸切叶蚁 *Pristomyrmex pungens* 的跟踪信息素成分为十四碳酸、十六碳酸、十八碳酸、二

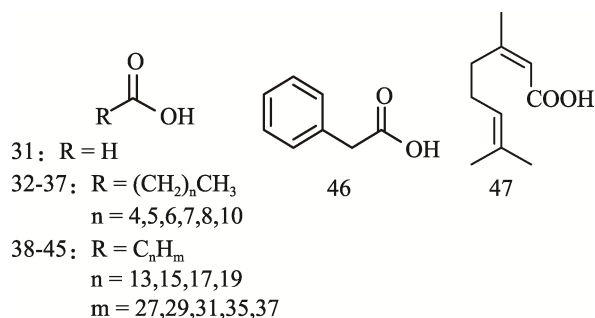


图 5 蚂蚁跟踪信息素中的有机酸结构

Fig. 5 The structure of organic acids in ant trail pheromone

n: 碳原子个数 Number of carbon atoms; m: 氢原子个数 Number of hydrogen atoms. 下同 The same below.

31: Formic acid; 32: Caproic acid; 33: Enanthic acid;
34: Octaëic acid; 35: Pelargonic acid; 36: Capric acid;
37: Dodecanoic acid; 38: Pedecaic acid; 39: Hexadecanoic acid;
40: Octadecanoic acid; 41: Eicosanoic acid;
42: Hexaenoic acid; 43: Octadecenoic acid;
44: Octadecandienoic acid; 45: Eicosatetraenoic acid;
46: 2-Phenylacetic acid; 47: Nerolic acid.

十碳酸以及 4 种不饱和脂肪酸十六碳烯酸、十八碳烯酸、十八碳二烯酸和二十碳四烯酸 (化合物 38-45) (Hayashi and Komae, 1977)。将这 2 种蚂蚁的有机酸进行碱化处理, 会导致其跟踪活性降低甚至完全丧失。

2.1.4 醛类 醛类物质同样也是一些蚂蚁物种的跟踪信息素重要成分 (图 6)。前文提到, 在法老蚁 *Monomorium pharaonis* 中存在有跟踪活性的生物碱, 但其真正的跟踪信息素是杜氏腺中

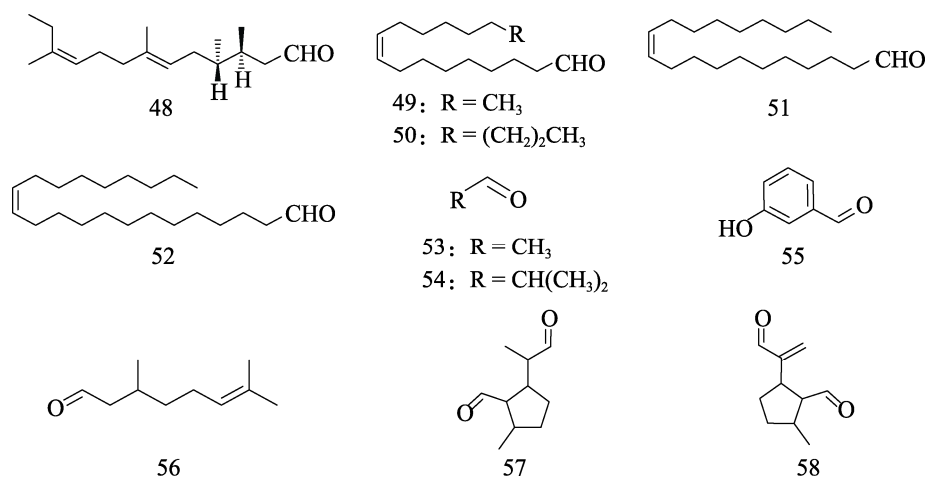


图 6 蚂蚁跟踪信息素中的醛类结构

Fig. 6 The structure of aldehydes in ant trail pheromone

48: Faranal; 49: Z-9-Hexadecenal; 50: Z-9-Octadecenal; 51: Z-11-Eicosenal; 52: Z-13-Docosenal; 53: Acetaldehyde; 54: 2-Methylpropanal; 55: 3-Hydroxybenzaldehyde; 56: Citronellal; 57: Iridodial; 58: Dolichodial.

的微量醛类物质 Faranal ((+)-(3*S*,4*R*)-3,4,7,11-Tetramethyltrideca-6*E*,10*Z*-dienal) (化合物 48), 其跟踪活性要明显高于毒腺中的 Monomorphines (Ritter *et al.*, 1977)。

同样, 在阿根廷蚂蚁 *Linepithema humile* 与胸臭蚁 *Dolichoderus thoracicus* 的跟踪信息素活性物质为 *Z*-9-Hexadecenal (化合物 49) (Cavill and Houghton, 1974; Cavill *et al.*, 1980; Attygalle *et al.*, 1998b)。但是 Choe 等 (2012) 发现阿根廷蚂蚁跟踪信息素的主要成分是臭蚁醛 (Dolichodial) 和虹蚁素 (Iridomyrmecin) (一种酮类物质) (化合物 58 和 76), 在其跟踪痕迹中没有检测到 *Z*-9-Hexadecenal, 经一系列实验验证后他们认为臭蚁醛和虹蚁素等环烯醚萜类化合物与 *Z*-9-Hexadecenal 可能具有加和作用, 共同参与觅食跟踪行为。而胸臭蚁的跟踪信息素还包括 *Z*-9-Octadecenal, *Z*-11-Eicosenal, *Z*-13-Docosenal (化合物 50、51 和 52) 3 种醛类 (Attygalle *et al.*, 1998b); 琉蚁二醛 (Iridodial) (化合物 57), 臭蚁醛和虹蚁素也是西蒙酸臭蚁 *Tapinoma simrothi* 的跟踪信息素物质 (Simon and Hefetz, 1991)。

挥发性醛类物质在芭切叶蚁属跟踪信息素中也广泛存在: 3 种芭切叶蚁 *Atta cephalotes* (Riley *et al.*, 1974)、*A. sexdens rubropilosa* 和 *A. sexdens sexdens* (Evershed *et al.*, 1983) 的跟踪信息素含乙醛 (Acetaldehyde) 和 2-Methylpropanal (化合物 53 和 54); 同时, 乙醛也是八刺顶切叶蚁 *Ac. octospinosus* (Cross *et al.*, 1982) 与马里科帕须蚁 *Metapone madagascariensis* (Hölldobler *et al.*, 2002) 的跟踪信息素物质。此外, Citronellal (化合物 56) 是厚结猛蚁属物种 *Pachycondyla marginata* 的唯一跟踪信息素物质 (Hölldobler *et al.*, 1996); 3-Hydroxybenzaldehyde (化合物 55) 则是金属皱猛蚁 *Rhytidoponera metallica* 跟踪信息素物质之一 (Meinwald *et al.*, 1983)。

2.1.5 醇类 醇类物质在各个蚂蚁物种跟踪信息素也广泛存在 (图 7)。细颚猛蚁属物种的跟踪信息素多为醇类, 在条纹细颚猛蚁 *Leptogenys diminuta* 中, 仅 3*R*,4*S*-4-Methyl-3-heptanol (化

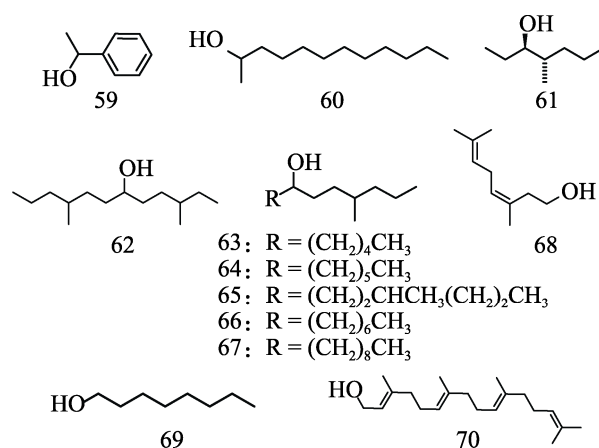


图 7 蚂蚁跟踪信息素中的醇类结构

Fig. 7 The structure of alcohols in ant trail pheromone

59: *R*-1-Phenylethanol; 60: *R*-2-Dodecanol; 61: 3*R*,4*S*-4-Methyl-3-heptanol; 62: 3,9-Dimethyl-6-dodecanol; 63: 4-Methyl-7-dodecanol; 64: 4-Methyl-7-tridecanol; 65: 4,10-Dimethyl-7-tridecanol; 66: 4-Methyl-7-tetradecanol; 67: 4-Methyl-7-hexadecanol; 68: *Z*-Isogeraniol; 69: Octanol; 70: Geranylgeraniol.

物 61) 就可以引发工蚁的跟踪行为。其跟踪信息素中还包括 *Z*-Isogeraniol (化合物 68) (Attygalle *et al.*, 1988; Kern and Bestmann, 1993), 这一化合物同样也是金属皱猛蚁 *R. metallica* 的跟踪信息素物质 (Meinwald *et al.*, 1983)。相比之下, 勃氏细颚猛蚁 *L. pequeti* 的跟踪信息素成分则更为复杂, 由 14 个化合物组成; 它们中的每一种都能单独诱导跟踪行为, 但所有物质的混合物比任何单一化合物都更有效。其中醇类物质由 3,9-Dimethyl-6-dodecanol, 4-Methyl-7-dodecanol, 4-Methyl-7-tridecanol, 4,10-Dimethyl-7-tridecanol, 4-Methyl-7-tetradecanol 和 4-Methyl-7-hexadecanol (化合物 62-67) 构成 (Janssen *et al.*, 1997b)。

醇类也是其他属蚂蚁的跟踪信息素物质, 如外刺猛蚁属蚂蚁 *Ectatomma ruidum* 的跟踪信息素物质为 Geranylgeraniol (化合物 70) (Bestmann *et al.*, 1995b); 盘腹蚁属蚂蚁 *Aphaenogaster cockerelli* 的跟踪信息素为 *R*-1-Phenylethanol (化合物 59) (Hölldobler *et al.*, 1995); 举腹蚁 *Crematogaster castanea* 的跟踪信息素为 *R*-2-Dodecanol (化合物 60) (Morgan *et al.*, 2004); 除前文提到的冰片烯与苯乙酸外, 切叶蚁 *A.*

bisphaerica 的跟踪信息素还含有 Octanol (化合物 69), 可能作为跟踪信息素中的溶剂成分存在 (de Oliveira *et al.*, 1990)。

2.1.6 酮类 酮类物质也是蚂蚁跟踪信息素的重要成分之一(图 8)。挥发性物质丙酮(Acetone) (化合物 71) 存在于芭切叶蚁属 3 种蚂蚁 *Atta cephalotes*、*A. sexdens rubropilosa* 和 *A. sexdens sexdens* (Evershed and Morgan, 1983) 的跟踪信息素中, 可能作为溶剂物质辅助其他生物碱酯类等有效成分发挥作用。酮类同样存在于盘腹蚁中: *Aphaenogaster albisetosus* 和 *Aphaenogaster cockerelli* 的跟踪信息素中存在 *S*-4-Methyl-3-heptanone (化合物 74), *Aphaenogaster albisetosus*

的跟踪信息素中还存在 *R*-4-甲基-3-庚酮 *R*-4-Methyl-3-heptanone (化合物 75) (Hölldobler *et al.*, 1995)。弓背蚁跟踪信息素中也存在各种酮类, 例如 *C. atriceps* 的跟踪信息素物质 3,5-Dimethyl-6-(1'-methylpropyl)-tetrahydropyran-2-one (化合物 79) (Haak *et al.*, 1996); *C. castaneus* 的跟踪信息素物质 3,5-Dimethyl-6-(1'-methylpropyl)-tetrahydro-2*H*-pyran-2-one (化合物 80) (Kohl *et al.*, 2003); *C. balzani* 的跟踪信息素成分 3,4-Dihydro-8-hydroxy-3,5,7-trimethylisocoumarin (化合物 82) (Kohl *et al.*, 2003), 这一成分也存在于黑褐毛山蚁 *Lasius niger* (Bestmann *et al.*, 1992) 跟踪信息素中。

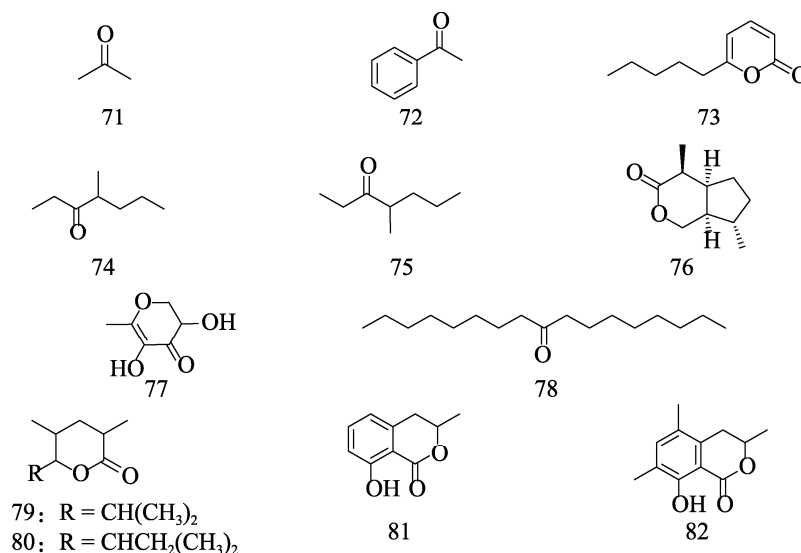


图 8 蚂蚁跟踪信息素中的酮类结构

Fig. 8 The structure of ketones in ant trail pheromone

71: Acetone; 72: Acetophenone; 73: 6-Pentyl-2-pyrone; 74: *S*-4-Methyl-3-heptanone; 75: *R*-4-Methyl-3-heptanone; 76: Iridomyrmecin; 77: 2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4*H*-pyran-4-one; 78: 9-Heptadecanone; 79: 3,5-Dimethyl-6-(1'-methylpropyl)-tetrahydropyran-2-one; 80: 3,5-Dimethyl-6-(1'-methylpropyl)-tetrahydro-2*H*-pyran-2-one; 81: Mellein; 82: 3,4-Dihydro-8-hydroxy-3,5,7-trimethylisocoumarin.

在其他蚂蚁物种跟踪信息素中同样发现了醇类物质, 如毛蚁属亮毛蚁 *Lasius fuliginosus* 的跟踪信息素含有 2,3-Dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-4*H*-pyran-4-one 与 Mellein (化合物 77、81) 两种酮类 (Kern *et al.*, 1997), 而 Mellein 也是红褐林蚁 *F. rufa* 的跟踪信息素成分 (Bestmann *et al.*, 1992); 此外, 双针蚁 *Pristomyrmex pungens* 的跟踪信息素除有机酸外还含有 6-Pentyl-2-pyrone (化合物 73) (Janssen

et al., 1997a); 9-Heptadecanone (化合物 78) 为厚结猛蚁属蚂蚁 *Pachycondyla tarsata* 的跟踪信息素成分 (Janssen *et al.*, 1999); 此外, 在马里科帕须蚁 *Metapone madagascariensis* 跟踪信息素中检测出苯乙酮(Acetophenone) (化合物 72), 但其和前文中提到的乙醛并非跟踪信息素的有效成分, 作为“白蚁猎手”的毒腺成分, 这些化合物可能与其他生物碱以及大分子肽类共同形成神经毒素, 参与猎杀与觅食行为 (Hölldobler

et al., 2002)。

2.1.7 酯类 蚂蚁跟踪信息素中的酯类物质极为丰富(图 9), 如第一个被发现的跟踪信息素物质就是羧酸酯类物质 Methyl 4-methylpyrrole-2-carboxylate (化合物 83) (Tumlinson *et al.*, 1971)。铺道蚁属蚂蚁的跟踪信息素多为吡嗪类化合物, 但是铺道蚁 *T. impurum* 的唯一觅食跟踪活性成分为 Methyl 6-methylsalicylate (化合物 85) (Morgan *et al.*, 1987, 1990), 欧洲铺道蚁 *T. immigrans* 的唯一跟踪信息素成分为 Methyl 2-methoxy-6-methylbenzoate (化合物 86) (Chalissery *et al.*, 2022)。而 Methyl 6-methylsalicylate 也是塔形蚁 *Mayriella overbecki* 唯一的跟踪信息素成分 (Kohl *et al.*, 2000)。

多种猛蚁物种跟踪信息素中含丰富酯类, 如

勃氏细颚猛蚁 *L. peuqueti* 的复杂跟踪信息素除了醇类外, 还包括 8 种乙酸酯, 如 1-Ethyl-4-methylheptyl acetate, 1-Isopropyl-4-methylheptyl acetate, 1-Propyl-4-methylheptyl acetate, 1-Pentyl-4-methylheptyl acetate, 1-(3-Methylhexyl)-octyl acetate, 1-(3-Methylhexyl)-decyl acetate, 1-(3-Methylhexyl)-4-methylheptyl acetate 和 1-Heptyloctyl acetate (化合物 93-100) (Janssen *et al.*, 1997b)。除化合物 100 外的所有组分都含有酯类官能团, 并且所有组分混合共同行使跟踪功能, 是已知的最为复杂的蚂蚁跟踪信息素, 这些特点说明侧链基团对活性是必要的。外刺猛蚁 *E. ruidum* 跟踪信息素成分还包含 Geranylgeraniol acetate (化合物 92) (Bestmann *et al.*, 1995b); 曲颊猛蚁 *Gnamptogenys striatula* 跟踪信息素中存

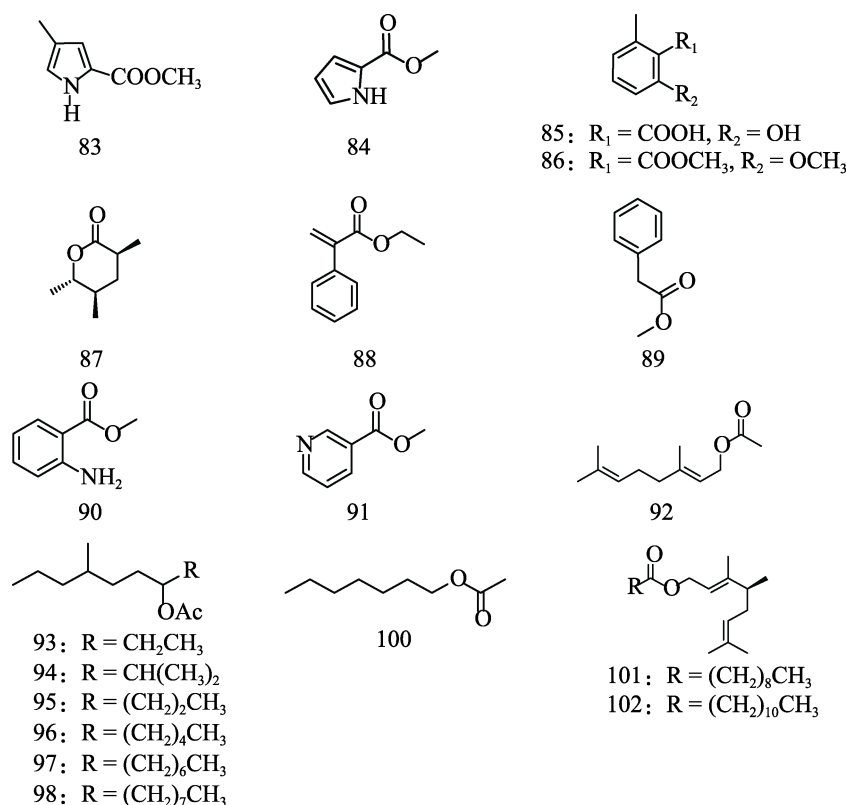


图 9 蚂蚁跟踪信息素中的酯类结构

Fig. 9 The structure of esters in ant trail pheromone

83: Methyl 4-methylpyrrole-2-carboxylate; 84: Methyl pyrrole-2-carboxylate; 85: Methyl 6-methylsalicylate; 86: Methyl 2-methoxy-6-methylbenzoate; 87: 2*S*,4*R*,5*S*-2,4-Dimethyl-5-hexanolide; 88: Ethyl 2-phenylacetate; 89: Methyl 2-phenylacetate; 90: Methyl anthranilate; 91: Methyl nicotinate; 92: Geranylgeraniol acetate; 93: 1-Ethyl-4-methylheptyl acetate; 94: 1-Isopropyl-4-methylheptyl acetate; 95: 1-Propyl-4-methylheptyl acetate; 96: 1-Pentyl-4-methylheptyl acetate; 97: 1-(3-Methylhexyl)-octyl acetate; 98: 1-(3-Methylhexyl)-decyl acetate; 99: 1-(3-Methylhexyl)-4-methylheptyl acetate; 100: 1-Heptyloctyl acetate; 101: 4-Methylgeranyl decanoate; 102: 4-Methylgeranyl dodecanoate.

在 4-Methylgeranyl decanoate 和 4-Methylgeranyl dodecanoate(化合物 101 和 102)2 种酯类(Blatrix *et al.*, 2002)。

其他蚂蚁物种跟踪信息素中也发现了酯类成分: 芭切叶蚁属蚂蚁 *A. sexdens rubropilosa* 跟踪信息素中除了生物碱与醛类还含有 2 种乙酸酯, 分别为 Ethyl 2-phenylacetate 和 Methyl 2-phenylacetate(化合物 88 和 89)(Evershed *et al.*, 1983; Vilela *et al.*, 1988); 双节行军蚁属蚂蚁 *Aenictus* sp. 跟踪信息素中包含 Methyl anthranilate 与 Methyl nicotinate(化合物 90 和 91)来调控串联奔跑觅食行为(Oldham *et al.*, 1994); 除醛类外, 马里科帕须蚁 *Metapone madagascariensis* 跟踪信息素还包括 Methyl pyrrole-2-carboxylate(化合物 84), 是激发工蚁进行觅食跟踪的活性物质(Hölldobler *et al.*, 2002)。

除上述物种外, 弓背蚁属物种跟踪信息素中存在内酯类物质, 如还广布弓背蚁 *C. herculeanus* 与黑弓背蚁 *C. vagus* 的跟踪信息素活性内酯类物质 2*S*,4*R*,5*S*-2,4-Dimethyl-5-hexanolide(化合物 87)(Bestmann *et al.*, 1995a, 1999)。

2.2 跟踪信息素的功能及作用特征

2.2.1 功能 蚂蚁的觅食跟踪行为是由不同的行为共同构成的, 而控制这些行为的物质可能也不尽相同, 如红火蚁杜氏腺的不同法尼烯类化合物成分调控不同的跟踪行为(Vander Meer *et al.*, 1988, 1990)。从功能上可以将红火蚁跟踪信息素分为 3 类(Vander Meer *et al.*, 1990): (1) 吸引工蚁的招募信息素, 红火蚁杜氏腺中 *Z,E*- α -Farnesene 与未知物质 C-1 混合物行使这一功能; (2) 改变工蚁生理状态以响应招募的定向诱导功能信息素, 红火蚁杜氏腺混合物具备这一作用; (3) 使工蚁沿着步道定向跟踪的定向信息素, 红火蚁杜氏腺中的 *Z,E*- α -Farnesene 具有这一功能。跟踪信息素成分的这些功能反映了红火蚁跟踪行为的三个阶段, 某些成分是引起每个跟踪阶段的共同组分, 但每个阶段又有各自特有的组分。Kohl 等(2001)从行为功能上验证了 Vander Meer 等(1990)的分类: 弓背蚁 *C. socius* 的后

肠提取物是其跟踪信息素物质, 毒腺甲酸有吸引招募的作用, 而直肠提取物 2,4-Dimethyl-5-hexanolide 具有定向跟踪效果; 说明蚂蚁的觅食招募信号至少包含三个组成部分: 定向诱导信息素、短期的招募信息素和较长时间的定向信息素。

2.2.2 作用特征

2.2.2.1 微量高效性 蚂蚁的腺体产生的跟踪信息素的量一般都很少, 觅食跟踪时也只使用很微量的跟踪信息素, 却能实现非常高效的觅食效率。例如首个被鉴定出的跟踪信息素 Methyl 4-methylpyrrole-2-carboxylate 具有非常高的行为效率, 活性阈值低至 80 fg/cm (Tumlinson *et al.*, 1971); 红火蚁的跟踪信息素 *Z,E*- α -Farnesene 在 100 fg/cm 浓度下具有显著的跟踪活性(Vander Meer *et al.*, 1981); 阿根廷蚂蚁利用浓度为 0.2 ng/cm 的 *Z*-9-Hexadecenal 就可以引起工蚁遵循化合物痕迹进行跟踪行为(van Vorhis Key and Baker, 1982)。由此可见, 蚂蚁的跟踪信息素可在极微量浓度下发挥活性作用, 是一类非常高效的昆虫信息素。

2.2.2.2 混合增效性 不同蚂蚁物种的跟踪信息素在化学成分结构和组分含量方面存在很大差异。有些蚂蚁物种的跟踪信息素为单一物质, 如 8 种已报道的 *Myrmica* 属蚂蚁物种中跟踪信息素只由单一物质 EDMP 发挥活性作用(Evershed *et al.*, 1981, 1982)。但更多蚂蚁物种的跟踪信息素为混合组分, 并且按特定的比例混合才能引起较强的行为反应。铺道蚁 *T. cespiturn* 的跟踪信息素成分中 EDMP 和 DMP 的 30 : 70 混合物具有协同增效作用(Attygalle and Morgan, 1983, 1984b); 盘腹蚁 *Aphaenogaster rudis* 的 4 种跟踪信息素成分中只有 *N*-Isopentyl-2-phenylethylamine 有微弱的吸引效果, 但 4 种成分的混合物的活性与毒腺提取物(跟踪信息素来源腺体)效果近乎相同(Attygalle *et al.*, 1998a)。由此可见, 蚂蚁跟踪信息素发挥最大活性作用通常需要各组分的混合增效(Silverstein *et al.*, 1976)。

2.2.2.3 时效性 多组分跟踪信息素可能来自不同的腺体, 例如具有复杂的招募系统的长结织

叶蚁 *Oecophylla longinoda*, 使用多个腺体产生的化合物形成多种招募信号, 包括觅食招募与领地入侵招募等, 从而形成不同的跟踪行为 (Hölldobler and Wilson, 1978)。跟踪信息素的时效性在物种之间差异较大, 武装毒针蚁 *D. armigerum* 毒腺分泌的跟踪信息素可存在至少 7 d (Morgan *et al.*, 1992); 而在法老蚁跟踪信息素的半衰期仅有 9 min (Jeanson *et al.*, 2003; Jackson DE *et al.*, 2006)。其实法老蚁有 2 种短效信息素 (1 种具吸引作用, 1 种具趋避作用) 和 1 种长效信息素 (Robinson *et al.*, 2008), 长效信息素在 48 h 后仍然发挥作用, 可以在原有跟踪痕迹上重新形成觅食路径 (Jackson *et al.*, 2005), 从而实现觅食的精准控制。

此外, 跟踪信息素的时效还和形成觅食踪迹的地面基质 (Jeanson *et al.*, 2003) 与地面温度相关, 温度过高使得跟踪信息素挥发过快, 造成时效降低 (van Oudenhove *et al.*, 2011)。

3 展望

一些蚂蚁物种如切叶蚁是重要的经济害虫, 是对世界农业造成最大破坏的群体 (Vilela EF, *et al.*, 1988)。还有一些蚂蚁具有入侵性, 如巨型恐蚁 *Camponotus gigas*、阿根廷蚂蚁 *Linepithema humile*、欧洲红蚁 *Myrmica rubra* (Grodén *et al.*, 2005)、金刻沃氏小火蚁 *Wasmannia auropunctata*、热带火蚁 *Solenopsis geminata* 和红火蚁等。强入侵性物种红火蚁原产于南美洲, 已成功入侵北美、加勒比海、澳大利亚、新西兰和中国等世界多个地区 (Ascunce *et al.*, 2011)。在入侵区域, 入侵红火蚁往往战胜本地蚂蚁垄断栖息地和食物资源 (Helms, 2013), 从而对当地节肢动物的多样性和丰度产生负面影响 (Vinson, 2013; Wang *et al.*, 2019)。在中国广东和广西两省实地调查显示: 与未入侵的地区相比, 近 20 种本地蚂蚁在红火蚁入侵地已经消失 (Wang *et al.*, 2019)。利用化学信息素来操纵和控制昆虫的行为, 是一种环境和谐、高效的昆虫控制手段。蚂蚁跟踪信息素研究可以提供干扰昆虫交流的方法, 指导有害蚂蚁的综合防

治。高剂量的 *Z,E*- α -Farnesene 可以破坏红火蚁的跟踪行为 (Suckling *et al.*, 2010); 使用聚乙烯管制作跟踪信息素 *Z*-9-Hexadecenal (Cavill *et al.*, 1979) 诱芯 (Tanaka *et al.*, 2009), 或利用广泛分散的点源信息素 (Suckling *et al.*, 2008, 2010) 可以干扰阿根廷蚂蚁的觅食行为。因此, 应用新技术开发持久释放信息素的诱芯来防治入侵蚂蚁, 有助于在敏感生态系统以及不允许使用杀虫剂的地方来控制有害蚂蚁。

由于各个种类蚂蚁的跟踪信息素几乎均具有微量高效这一特征, 因此, 收集与鉴定未知种类的跟踪信息素是研究者们面临的巨大挑战。除极微量外, 跟踪信息素几乎是依靠其挥发性发挥作用, 在生物测试实验中也极易受到外界环境干扰, 对实验条件要求较为苛刻。这些都是运用跟踪信息素防控害虫蚂蚁过程中需要攻克的难题。

此外, 利用跟踪信息素实现有害蚂蚁的有效防治还需要关注其物种特异性。从化合物角度来看, 蚂蚁的跟踪信息素似乎很少有物种特异性, 通常一种化合物会被许多物种使用, 并且物种之间没有近缘关系。而如果想实现精准的行为调控, 实现跟踪信息素对物种的特异性作用, 还需要了解跟踪信息素可能存在的时空效应, 如跟踪信息素作用的点、线以及不同的范围与时长。有些蚂蚁物种的跟踪信息素组分比较复杂, 确定各种信息素组分间的特定比例是实现物种信息素特异性的关键。因为只有实现跟踪信息素的物种特异性才能达到理想的防治效果, 所有可以探索跟踪信息素与其他特异性昆虫信息素结合使用, 从而实现精准防控。

参考文献 (References)

- Akino T, Yamaoka R, 1996. Purification of the trail pheromone of *Lasius fuliginosus* Latreille. *Journal of Applied Entomology and Zoology*, 40: 233–238.
- Ali MF, Billen JPJ, Jackson BD, Morgan ED, 1989. The Dufour gland contents of three species of Euro-African *Messor* ants and a comparison with those of North American *Pogonomyrmex* (Hymenoptera: Formicidae). *Biochemical Systematics and Ecology*, 17(6): 469–477.
- Ali MF, Morgan ED, Detrain C, Attiygalle AB, 1988. Identification

- of a component of the trail pheromone of the ant *Pheidole pallidula* (Hymenoptera: Formicidae). *Physiological Entomology*, 13(3): 257–265.
- Ascunce MS, Yang CC, Oakey J, Calcaterra L, Wu WJ, Shih CJ, Goudet J, Ross KG, Shoemaker D, 2011. Global invasion history of the fire ant *Solenopsis invicta*. *Science*, 331(6020): 1066–1068.
- Attygalle AB, Cammaerts MC, Cammaerts R, Morgan ED, Ollett DG, 1986. Chemical and ethological studies of the trail pheromone of the ant *Manica rubida* (Hymenoptera: Formicidae). *Physiological Entomology*, 11(2): 125–132.
- Attygalle AB, Cammaerts MC, Morgan ED, 1983a. Dufour's gland secretions of *Myrmica rugulosa* and *Myrmica schencki* workers. *Journal of Insect Physiology*, 29(1): 27–32.
- Attygalle AB, Evershed RP, Morgan ED, Cammaerts MC, 1983b. Dufour's gland secretions of workers of the ants *Myrmica sulcinodis* and *Myrmica lobicornis*, and comparison with six other species of *Myrmica*. *Insect Biochemistry*, 13(5): 507–512.
- Attygalle AB, Kern F, Huang Q, Meinwald J, 1998a. Trail pheromone of the Myrmicine ant *Aphaenogaster rudis* (Hymenoptera: Formicidae). *Naturwissenschaften*, 85(1): 38–41.
- Attygalle AB, Morgan ED, 1983. Trail pheromone of the ant *Tetramorium caespitum* L. *Naturwissenschaften*, 70(7): 364–365.
- Attygalle AB, Morgan ED, 1984a. Chemicals from the glands of ants. *Chemical Society Reviews*, 13: 245–278.
- Attygalle AB, Morgan ED, 1984b. Identification of trail pheromone of the ant *Tetramorium caespitum* L. (Hymenoptera: myrmicinae). *Journal of Chemical Ecology*, 10(10): 1453–1468.
- Attygalle AB, Mutti A, Rohe W, Maschwitz U, Garbe W, Bestmann HJ, 1998b. Trail pheromone from the Pavan gland of the ant *Dolichoderus thoracicus* (Smith). *Naturwissenschaften*, 85(6): 275–277.
- Attygalle AB, Vostrowsky O, Bestmann HJ, Steghaus-Kovac S, Maschwitz U, 1988. (3*R*, 4*S*)-4-Methyl-3-heptanol, the trail pheromone of the ant *Leptogenys diminuta*. *Naturwissenschaften*, 75(6): 315–317.
- Beckers R, Goss S, Deneubourg JL, Pasteels JM, 1989. Colony size, communication and ant foraging strategy. *Psyche*, 96(3): 239–256.
- Bergström G, Löfqvist J, 1968. Odour similarities between the slave-keeping ants *Formica sanguinea* and *Polyergus rufescens* and their slaves *Formica fusca* and *Formica rufibarbis*. *J. Insect Physiol.*, 14(7): 995–1011.
- Bestmann HJ, Haak U, Kern F, Hölldobler B, 1995a. 2,4-Dimethyl-5-hexanolide, a trail pheromone component of the carpenter ant *Camponotus herculeanus*. *Naturwissenschaften*, 82(3): 142–144.
- Bestmann HJ, Kern F, Schäfer D, Witschel MC, 1992. 3, 4-Dihydroisocoumarins, a new class of ant trail pheromones. *Angewandte Chemie International Edition*, 31(6): 795–796.
- Bestmann HJ, Liepold B, Kress A, Hofmann A, 1999. (2*S*, 4*R*, 5*S*)-2, 4-dimethyl-5-hexanolide: Ants of different species *Camponotus* can distinguish the absolute configuration of their trail pheromone. *Chemistry - A European Journal*, 5(10): 2984–2989.
- Bestmann HJ, Janssen E, Kern F, Liepold B, Hölldobler B, 1995b. All-trans geranyl acetate and geranylgeraniol, recruitment pheromone components in the Dufour's gland of the ponerine ant *Ectatomma ruidum*. *Naturwissenschaften*, 82(7): 334–336.
- Blatrix R, Schulz C, Jaisson P, Francke W, Hefetz A, 2002. Trail pheromone of ponerine ant *Gnamptogenys striatula*: 4-methylgeranyl esters from Dufour's gland. *Journal of Chemical Ecology*, 28(12): 2557–2567.
- Brand JM, Mpuru SP, 1993. Dufour's gland and poison gland chemistry of the Myrmicine ant, *Messor capensis* (Mayr). *Journal of Chemical Ecology*, 19(7): 1315–1321.
- Cammaerts MC, Evershed RP, Morgan ED, 1981. Comparative study of the Dufour's gland secretions of workers of four species of *Myrmica* ants. *Journal of Insect Physiology*, 27(1): 59–65.
- Cavill GWK, Davies NW, McDonald FJ, 1980. Characterization of aggregation factors and associated compounds from the Argentine ant, *Iridomyrmex humilis*. *J. Chem. Ecol.*, 6(2): 371–384.
- Cavill GWK, Houghton E, 1974. Volatile constituents of the Argentine ant, *Iridomyrmex humilis*. *Journal of Insect Physiology*, 20(10): 2049–2059.
- Cavill GWK, Robertson PL, Davies NE, 1979. An Argentine ant aggregation factor. *Experientia*, 35(8): 989–990.
- Cavill GWK, Williams PJ, Whitfield FB, 1967. α -Farnesene, Dufour's gland secretion in the ant *Aphaenogaster longiceps* (F.Sm.). *Tetrahedron Letters*, 8(23): 2201–2205.
- Chalissery JM, Gries R, Alamsetti SK, Ardiel MJ, Gries G, 2022. Identification of the trail pheromone of the pavement ant *Tetramorium immigrans* (Hymenoptera: Formicidae). *J. Chem. Ecol.*, 48(3): 302–311.
- Choe DH, Villafuerte DB, Tsutsui ND, 2012. Trail pheromone of the Argentine ant, *Linepithema humile* (Mayr) (Hymenoptera: Formicidae). *PLoS ONE*, 7(9): e45016.
- Coli M, Hefetz A, Lloyd HA, 1987. Adnexal gland chemistry of *Messor ebeninus* Forel (Formicidae: Myrmicinae). *Zeitschrift für Naturforschung C*, 42(9/10): 1027–1029.
- Cross JH, Byler RM, Ravid U, Silverstein RM, Robinson SW, Baker

- PM, de Oliveira JS, Jutsum AR, Cherrett JM, 1979. The major component of the trail pheromone of the leaf-cutting ant, *Atta sexdens rubropilosa* Forel: 3-ethyl-2, 5-dimethylpyrazine. *Journal of Chemical Ecology*, 5(2): 187–203.
- Cross JH, West JR, Silverstein RM, Jutsum AR, Cherrett JM, 1982. Trail pheromone of the leaf-cutting ant, *Acromyrmex octospinosus* (Reich), (Formicidae: Myrmicinae). *J. Chem. Ecol.*, 8(8): 1119–1124.
- Czaczkas TJ, Grüter C, Ratnieks FLW, 2014. Trail pheromones: An integrative view of their role in social insect colony organization. *Annual Review of Entomology*, 60(1): 581–599.
- de Oliveira JS, Martínez OMM, Carnieri N, Vilela EF, Reis HO, 1990. Componentes do feromônio de trilha das formigas cortadeiras *Atta laevigata* F. Smith e *Atta bisphaerica* Forel (Formicidae: Attini). *Anais da Sociedade Entomologica do Brasil*, 19(1): 143–154.
- do Nascimento RR, Morgan ED, Moreira DDO, Della Lucia TMC, 1994. Trail pheromone of leaf-cutting ant *Acromyrmex subterraneus subterraneus* (Forel). *Journal of Chemical Ecology*, 20(7): 1719–1724.
- Evershed RP, Morgan ED, 1983. The amounts of trail pheromone substances in the venom of workers of four species of Attine ants. *Insect Biochemistry*, 13(5): 469–474.
- Evershed RP, Morgan ED, Cammaerts MC, 1981. Identification of the trail pheromone of the ant *Myrmica rubra* L., and related species. *Naturwissenschaften*, 68(7): 374–376.
- Evershed RP, Morgan ED, Cammaerts MC, 1982. 3-Ethyl-2, 5-dimethylpyrazine, the trail pheromone from the venom gland of eight species of *Myrmica* ants. *Insect Biochem.*, 12(4): 383–391.
- Fujiwara-Tsujii N, Tokunaga K, Akino T, Tsuji K, Yamaoka R, 2014. Identification of the tandem running pheromone in *Diacamma* sp. from Japan (Hymenoptera, Formicidae). *Sociobiology*, 59(4): 1281–1296.
- Groden E, Drummond FA, Garnas J, Franceour A, 2005. Distribution of an invasive ant, *Myrmica rubra* (Hymenoptera: Formicidae), in Maine. *J. Econ. Entomol.*, 98(6): 1774–1784.
- Haak U, Hölldobler B, Bestmann HJ, 1996. Species-specificity in trail pheromones and Dufour's gland contents of *Camponotus atriceps* and *C. floridanus* (Hymenoptera: Formicidae). *Chemoecology*, 7(2): 85–93.
- Hayashi N, Komae H, 1977. The trail and alarm pheromones of the ant, *Pristomyrmex pungens* Mayr. *Experientia*, 33(4): 424–425.
- Helms KR, 2013. Mutualisms between ants (Hymenoptera: Formicidae) and honeydew-producing insects: Are they important in ant invasions? *Myrmecological News*, 18(3): 61–71.
- Huwylar S, Grob K, Viscontini M, 1973. Identifizierung von sechs Komponenten des Spurpheromons der Ameisenart *Lusius fuliginosus*. *Helv. Chim. Acta*, 56(3): 971–976.
- Huwylar S, Grob K, Viscontini M, 1975. The trail pheromone of the ant, *Lasius fuliginosus*: identification of six components. *Journal of Insect Physiology*, 21(2): 299–304.
- Hölldobler B, Morgan ED, Oldham NJ, Liebig J, 2001. Recruitment pheromone in the harvester ant genus *Pogonomyrmex*. *Journal of Insect Physiology*, 47(4): 369–374.
- Hölldobler B, Janssen E, Bestmann HJ, Leal IR, Oliveira PS, Kern F, König WA, 1996. Communication in the migratory termite-hunting ant *Pachycondyla* (= *Termitopone*) *Marginata* (Formicidae, Ponerinae). *Journal of Comparative Physiology A*, 178(1): 47–53.
- Hölldobler B, Oldham NJ, Alpert GD, Liebig J, 2002. Predatory behavior and chemical communication in two *Metapone* species (Hymenoptera: Formicidae). *Chemoecology*, 12(3): 147–151.
- Hölldobler B, Oldham NJ, Morgan ED, König WA, 1995. Recruitment pheromones in the ants *Aphaenogaster albisetosus* and *A. cockerelli* (Hymenoptera: Formicidae). *Journal of Insect Physiology*, 41(9): 739–744.
- Hölldobler B, Wilson EO, 1978. The multiple recruitment systems of the African weaver ant *Oecophylla longinoda* (Latreille) (Hymenoptera: Formicidae). *Behavioral Ecology and Sociobiology*, 3(1): 19–60.
- Hölldobler B, Wilson EO, 1990. The Ants. Berlin: Springer-Verlag. 227–296.
- Hölldobler B, Plowes NJR, Johnson RA, Nishshanka U, Liu C, Attygalle AB, 2013. Pygidial gland chemistry and potential alarm-recruitment function in column foraging, but not solitary, Nearctic *Messor* harvesting ants (Hymenoptera: Formicidae: Myrmicinae). *Journal of Insect Physiology*, 59(9): 863–869.
- Jackson BD, Keegans SJ, Morgan ED, Cammaerts MC, Cammaerts R, 1990. Trail pheromone of the ant *Tetramorium meridionale*. *Naturwissenschaften*, 77(6): 294–296.
- Jackson BD, Keegans SJ, Morgan ED, Clark WH, Blom PE, 1991. Chemotaxonomic study of undescribed species of *Myrmica* ant from Idaho. *Journal of Chemical Ecology*, 17(2): 335–342.
- Jackson BD, Morgan ED, Collingwood CA, 1989a. The chemical secretions of *Myrmica speciosus* Bondroit and *Myrmica gallieni* Bondroit (Myrmicinae). *Actes Coil Insectes Soc.*, 5: 315–321.
- Jackson BD, Wright PJ, Morgan ED, 1989b. 3-Ethyl-2, 5-dimethylpyrazine, a component of the trail pheromone of the ant *Messor bouvieri*. *Experientia*, 45(5): 487–489.

- Jackson DE, Martin SJ, Holcombe M, Ratnieks FLW, 2006. Longevity and detection of persistent foraging trails in Pharaoh's ants, *Monomorium pharaonis* (L.). *Animal Behaviour*, 71(2): 351–359.
- Janssen E, Bestmann HJ, Hölldobler B, Kern F, 1995. *N,N*-dimethyluracil and actinidine, two pheromones of the ponerine ant *Megaponera foetens* (Fab.) (Hymenoptera: Formicidae). *Journal of Chemical Ecology*, 21(12): 1947–1955.
- Janssen E, Hölldobler B, Bestmann HJ, 1999. A trail pheromone component of the African stink ant, *Pachycondyla (Paltothyreus) tarsata* Fabricius (Hymenoptera: Formicidae: Ponerinae). *Chemoecology*, 9(1): 9–11.
- Janssen E, Hölldobler B, Kern F, Bestmann HJ, Tsuji K, 1997a. Trail pheromone of Myrmicine ant *Pristomyrmex pungens*. *Journal of Chemical Ecology*, 23(4): 1025–1034.
- Janssen E, Übler E, Bauriegel L, Kern F, Bestmann HJ, Attygalle AB, Steghaus-Kovac S, Maschwitz U, 1997b. Trail pheromone of the ponerine ant *Leptogenys peuqueti* (Hymenoptera: Formicidae): a multicomponent mixture of related compounds pheromones. *Naturwissenschaften*, 84(3): 122–125.
- Jeanson R, Ratnieks FLW, Deneubourg JL, 2003. Pheromone trail decay rates on different substrates in the Pharaoh's ant, *Monomorium pharaonis*. *Physiological Entomology*, 28(3): 192–198.
- Kaib M, Dittebrand H, 1990. The poison gland of the ant *Myrmecaria eumenoides* and its role in recruitment communication. *Chemoecology*, 1(1): 3–11.
- Kern F, Bestmann HJ, 1993. Antennal electrophysiological responsiveness of the ponerine ant *Leptogenys diminuta* to trail and recruitment pheromones and its structure analogs. *Naturwissenschaften*, 80(9): 424–427.
- Kern F, Klein RW, Janssen E, Bestmann HJ, Attygalle AB, Schäfer D, Maschwitz U, 1997. Mellein, a trail pheromone component of the ant *Lasius fuliginosus*. *Journal of Chemical Ecology*, 23(3): 779–792.
- Kohl E, Hölldobler B, Bestmann HJ, 2003. Trail pheromones and Dufour's gland contents in three *Camponotus* species (*C. castaneus*, *C. balzani*, *C. sericeiventris*: Formicidae, Hymenoptera). *Chemoecology*, 13(3): 113–122.
- Kohl E, Hölldobler B, Bestmann HJ, 2000. A trail pheromone component of the ant *Mayriella overbecki* Viehmeyer (Formicidae: Myrmicinae). *Naturwissenschaften*, 87(7): 320–322.
- Kohl E, Hölldobler B, Bestmann HJ, 2001. Trail and recruitment pheromones in *Camponotus socius* (Hymenoptera: Formicidae). *Chemoecology*, 11(2): 67–73.
- Lenoir A, Benoist A, Hefetz A, Francke W, Cerdá X, Boulay R, 2011. Trail-following behaviour in two *Aphaenogaster* ants. *Chemoecology*, 21(2): 83–88.
- Meinwald J, Wiemer DF, Hölldobler B, 1983. Pygidial gland secretions of the ponerine ant *Rhytidoponera metallica*. *Naturwissenschaften*, 70(1): 46–47.
- Morgan ED, 2009. Trail pheromones of ants. *Physiological Entomology*, 34(1): 1–17.
- Morgan ED, Brand JM, Mori K, Keegans SJ, 2004. The trail pheromone of the ant *Crematogaster castanea*. *Chemoecology*, 14(2): 119–120.
- Morgan ED, Hölldobler B, Vaisar T, Jackson DB, 1992. Contents of poison apparatus and their relation to trail-following in the ant *Daceton armigerum*. *Journal of Chemical Ecology*, 18(12): 2161–2167.
- Morgan ED, Jackson BD, Ollett DG, Sales GW, 1990. Trail pheromone of the ant *Tetramorium impurum* and model compounds: Structure activity comparisons. *Journal of Chemical Ecology*, 16(12): 3493–3510.
- Morgan ED, Ollett DG, 1987. Methyl 6-methylsalicylate, trail pheromone of the ant *Tetramorium impurum*. *Naturwissenschaften*, 74(12): 596–597.
- Morgan ED, Parry K, Tyler RC, 1979. The chemical composition of the Dufour's gland secretion of the ant *Myrmica scabrinodis*. *Insect Biochemistry*, 9(1): 117–121.
- Mosquera OM, de Oliveira JS, 1990. Identificación de las feromonas de trilla de hormigas cortadoras (Formicidae: Attini). *Revista Colombiana de Química*, 19(1): 73–79.
- Oldham NJ, Morgan ED, Gobin B, Billen J, 1994. First identification of a trail pheromone of an army ant (*Aenictus* sp.). *Experientia*, 50(8): 763–765.
- Ritter FJ, Bruggemann-Rotgans IEM, Verkuil E, Persoons CJ, 1975. The trail pheromone of the Pharaoh's ant: Components of the odour trail and their origin// Ritter FJ (ed.). Pheromones and Defensive Secretions in Social Insects. French Section of the IUSSI University of Dijon, France. 99–103.
- Ritter FJ, Bruggemann-Rotgans IEM, Verweil PEJ, Persoons CJ, Talman E, 1977. Trail pheromone of the pharaoh's ant, *Monomorium pharaonis*: Isolation and identification of faranal, a terpenoid related to juvenile hormone II. *Tetrahedron Lett.*, 18(30): 2617–2618.
- Ritter FJ, Rotgans I, Talman E, 1973. 5-Methyl-3-butyl-octahydroindolizine, a novel type of pheromone attractive to pharaoh's ants (*Monomorium pharaonis* (L.)). *Experientia*, 29(5): 530–531.
- Riley RG, Silverstein RM, Carroll B, Carroll R, 1974. Methyl

- 4-methylpyrrole-2-carboxylate: A volatile trail pheromone from the leaf-cutting ant, *Atta cephalotes*. *Journal of Insect Physiology*, 20(4): 651–654.
- Robinson EJH, Green KE, Jenner EA, Holcombe M, Ratnieks FLW, 2008. Decay rates of attractive and repellent pheromones in an ant foraging trail network. *Insectes Sociaux*, 55(3): 246–251.
- Silverstein RM, Young JC, 1976. Insects generally use multicomponent pheromones. *ACS Symp. Ser.*, 23: 1–29.
- Simon T, Hefetz A, 1991. Trail-following responses of *Tapinoma simrothi* (Formicidae: Dolichoderinae) to pygidial gland extracts. *Insectes Sociaux*, 38(1): 17–25.
- Suckling DM, Peck RW, Manning LM, Stringer LD, Cappadonna J, El-Sayed AM, 2008. Pheromone disruption of argentine ant trail integrity. *Journal of Chemical Ecology*, 34(12): 1602–1609.
- Suckling DM, Stringer LD, Bunn B, El-Sayed AM, Vander Meer RK, 2010. Trail pheromone disruption of red imported fire ant. *Journal of Chemical Ecology*, 36(7): 744–750.
- Tanaka Y, Nishisue K, Sunamura E, Suzuki S, Sakamoto H, Fukumoto T, Terayama M, Tatsuk S, 2009. Trail-following disruption in the invasive Argentine ant with a synthetic trail pheromone component (Z)-9-hexadecenal. *Sociobiology*, 54(1): 139–152.
- Tentschert J, Bestmann HJ, Hölldobler B, Heinze J, 2000. 2, 3-Dimethyl-5-(2-methylpropyl)pyrazine, a trail pheromone component of *Eutetramorium mocquerysi* Emery (1899) (Hymenoptera: Formicidae). *Naturwissenschaften*, 87(8): 377–380.
- Tumlinson JH, Moser JC, Silverstein RM, Brownlee RG, Ruth JM, 1972. A volatile trail pheromone of the leaf-cutting ant, *Atta texana*. *J. Insect Physiol.*, 18(5): 809–814.
- Tumlinson JH, Silverstein RM, Moser JC, Brownlee RG, Ruth JM, 1971. Identification of the trail pheromone of a leaf-cutting ant, *Atta texana*. *Nature*, 234(5328): 348–349.
- van Oudenhove L, Billoir E, Boulay R, Bernstein C, Cerda X, 2011. Temperature limits trail following behaviour through pheromone decay in ants. *Naturwissenschaften*, 98(12): 1009–1017.
- van Vorhis Key SE, Baker TC, 1982. Trail-following responses of the Argentine ant, *Iridomyrmex humilis* (Mayr), to a synthetic trail pheromone component and analogs. *Journal of Chemical Ecology*, 8(1): 3–14.
- Vander Meer RK, Alonso LE, 1998. Pheromone directed behavior in ants/Vander Meer RK (eds.). *Pheromone Communication in Social Insects*. Winstons: Westview Press. 159–192.
- Vander Meer RK, Alvarez F, Lofgren CS, 1988. Isolation of the trail recruitment pheromone of *Solenopsis invicta*. *Journal of Chemical Ecology*, 14(3): 825–838.
- Vander Meer RK, Lofgren CS, Alvarez FM, 1990. The orientation inducer pheromone of the fire ant *Solenopsis invicta*. *Physiological Entomology*, 15(4): 483–488.
- Vander Meer RK, Williams FD, Lofgren CS, 1981. Hydrocarbon components of the trail pheromone of the red imported fire ant, *Solenopsis invicta*. *Tetrahedron Letters*, 22(18): 1651–1654.
- Vilela EF, Howse PE, 1988. Pheromone performance as an attractive component in baits for the control of the leafcutting ant *Atta sexdens rubropilosa* Forel, 1908 (Hymenoptera: Formicidae). *Anais da Sociedade de Entomologia do Brasil*, 17: 107–124.
- Vinson SB, 2013. Impact of the invasion of the imported fire ant. *Insect Science*, 20(4): 439–455.
- Walsh CT, Law JH, Wilson EO, 1965. Purification of the fire ant trail substance. *Nature*, 207(4994): 320–321.
- Wang L, Xu YJ, Zeng L, Lu YY, 2019. Impact of the red imported fire ant *Solenopsis invicta* Buren on biodiversity in South China: A review. *Journal of Integrative Agriculture*, 18(4): 788–796.
- Williams HJ, Strand MR, Vinson SB, 1981. Synthesis and purification of the allofarnesenes. *Tetrahedron*, 37(16): 2763–2767.
- Wilson EO, 1971. The insect societies. Master dissertation. Cambridge: Harvard University.
- Witte V, Attygalle AB, Meinwald J, 2007. Complex chemical communication in the crazy ant *Paratrechina longicornis* Latreille (Hymenoptera: Formicidae). *Chemoecology*, 17(1): 57–62.
- Xu T, Zhang N, Xu M, Glauser G, Turlings TCJ, Chen L, 2023. Revisiting the trail pheromone components of the red imported fire ant, *Solenopsis invicta* Buren. *Insect Science*, 30(1): 161–172.