doi: 10. 3969/j. issn. 1674 - 0858. 2016. 02. 28

# 丁香油酚和乙酸香茅酯对蜂王信息素 活性的影响:量子化学研究

## 刘 靖<sup>\*</sup>,史荣卫

(中国科学院合肥物质科学研究院,合肥 230031)

摘要: 植物次生代谢物质可影响昆虫信息素的功能,但有关影响机制尚不清楚。本文利用量子化学理论分析了广 泛存在于花粉或花蜜中的挥发性丁香油酚和乙酸香茅酯能否与蜜蜂蜂王信息素挥发性成分4-羟基-3-甲氧苯乙醇 (HVA)反应。使用 Gaussian 09软件来完成几何优化、过渡态搜索、频率分析,并计算了反应能垒和速率常数。结 果表明,丁香油酚和 HVA 分别与 OH 自由基反应生成有机自由基后,通过自由基 – 自由基途径发生聚合反应(反 应能垒为0.613077 kcal/mol,反应速率常数为9.559953×10<sup>11</sup> cm<sup>3</sup>/molecule/s),而不易通过自由基 – 分子途径发生 反应(反应能垒为 31.792769 kcal/mol,反应速率常数为4.268854×10<sup>-13</sup> cm<sup>3</sup>/molecule/s)。相似地,乙酸香茅酯 和 HVA 分别与 OH 自由基反应后,也可通过自由基 – 自由基途径发生反应(反应能垒为2.086469 kcal/mol,反应 速率常数为2.328216×10<sup>11</sup> cm<sup>3</sup>/molecule/s),但不易通过自由基 – 分子途径发生反应(反应能垒为 25.881002 kcal/mol,反应速率常数为1.513828×10<sup>-8</sup> cm<sup>3</sup>/molecule/s)。由于全球环境变化可能导致大气中 OH 自 由基浓度升高,使得花蜜或花粉中挥发性不饱和化合物有可能影响蜂王信息素的功能,从而干扰蜂群的化学通讯。 关键词: 蜜蜂;化学通讯;丁香油酚;乙酸香茅酯;HVA;量子化学;全球变化 中图分类号:0966; S89 文献标志码:A 文章编号:1674-0858 (2016) 02-0424-07

# Effects of plant volatile compounds on honeybee queen pheromone: A quantum chemistry study

LIU Jing<sup>\*</sup>, SHI Rong-Wei (Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

**Abstract**: Plant secondary compounds are able to affect the activities of some insect pheromones , but the underlying mechanisms remain unclear. In this study , we use quantum chemistry theory to assay whether the two plant volatiles , engenol and citronellyl acetate that are ubiquitous in floral nectar and pollen , react with homovanillyl alcohol (HVA) , a volatile component of the *Apis mellifera* bee queen pheromone. Geometry optimization , transition state searching and frequency calculations by Gaussian 09 show that engenol and HVA can readily react with OH , respectively. The two reaction intermediates can induce a polymerization reaction through the radical-radical pathway ( the energy barrier and rate constant for the pathway are 0.613077 kcal/mol and 9.559953  $\times 10^{11}$  cm<sup>3</sup>/molecule/s , respectively) , but unlikely through the radical-molecule pathway ( the energy barrier and rate constant for the pathway are 31.792769 kcal/mol and 4.268854  $\times 10^{-13}$  cm<sup>3</sup>/molecule/s , respectively) . Similarly , after citronellyl acetate and HVA react with OH , respectively , their reaction productions would polymerize through radical-radical pathway ( the energy barrier through acetate and HVA react with OH , respectively , their reaction productions would polymerize through radical-radical pathway ( the energy barrier and rate constant for the pathway are 2.086469 kcal/mol are and 2.328216  $\times 10^{11}$  cm<sup>3</sup>/molecule/s , respectively ) , but unlikely through the radical-molecule pathway ( the

基金项目:国家自然科学基金 (31270525);中国博士后科学基金项目 (2015M571952)

作者简介:刘靖,男,1990年生,安徽人,硕士生,研究方向为生物机械杂化系统,E-mail: liu0911@mail.ustc.edu.cn

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> 通讯作者 Author for correspondence , E – mail: liu0911@mail.ustc.edu.cn

收稿日期 Received: 2015-07-28; 接受日期 Accepted: 2015-11-20

energy barrier and rate constant for the pathway are 25.881002 kcal/mol and 1.513828  $\times 10^{-8}$  cm<sup>3</sup>/molecule/s, respectively). Our study suggests that abundant OH radical due to climate change may make honeybee queen pheromone less resistant against plant volatiles, thereby disturbing chemical communication in honeybees.

**Key words**: Honeybee; chemical communication; eugenol; citronellyl acetate; HVA; quantum chemistry; global change

昆虫信息素是昆虫外分泌腺体分泌的用于传 递信息的化学物质,在调控昆虫集合、追踪和配 偶等行为方面发挥重要作用(华湘翰和孔繁蕾, 1988)。昆虫信息素的活性受外界环境中多种因素 的影响,如空气中水分子、O<sub>2</sub>或电磁辐射可改变 昆虫信息素的构象进而导致失活(Tomilin *et al.*, 2011)。此外,植物一些挥发性化合物也能够增强 或抑制一些昆虫信息素的活性并影响昆虫的行为 (戴建青等,2010; 王湘萍等,2010)。

蜜蜂 Apis 是一种社会性昆虫,蜂王、工蜂乃 至幼虫均可以释放信息素来调控蜂群的行为。例 如:工蜂自身可以释放保幼激素来使体内各组织 保持幼虫形态,并抑制咽下腺的分化和发育 (Huang and Robinson,1995);蜂王也能释放信息 素抑制蜂群内工蜂卵巢发育(Hoover *et al.*, 2003),从而有利于维持蜂群社会性(Winston, 1993)。蜜蜂与植物之间存在着普遍的化学相互作 用(Berenbaum *et al.*,2012),植物挥发性次生物 质具有对蜜蜂的招引作用,有利于传粉以及害虫 防治(许再福,2000)。也有研究表明,植物挥发 性化合物在巢内会抑制工蜂的工作(Choi *et al.*, 2008),但其机制尚不清楚。

本文拟利用量子化学理论,分析花蜜或花粉 中挥发性物质是否能与蜂王信息素发生化学反应, 从而影响蜂群的化学通讯。主要研究内容包括: 1) 植物挥发性化合物与蜂王信息素挥发性成分是 否容易与 OH 自由基反应; 2) 植物挥发性物质自 由基与蜂王信息素能否进行聚合反应,并比较自 由基 – 自由基反应途径和自由基 – 分子反应途径 的可能性。

#### 1 材料与方法

#### 1.1 植物挥发性物质与蜂王信息素的选择

蜂王信息素主要由若干种成分按照一定的比例混合而成,任何一种成分的损失都会导致蜂王 信息素失效(Slessor *et al.*, 1988)。多数蜂王信息 素的成分是不易挥发的,在巢内通过工蜂的舔舐 而传递(Naumann et al., 1991),而高香兰醇 (HVA,4-羟基-3-甲氧苯乙醇)在蜂王信息素成分 中具有一定挥发性,适于进行气体反应,并且其 作为独立成分也能发挥相应的作用(Loper et al., 1996),具有代表性。

植物挥发性化合物含有多种成分,醛、酮等 含有 C = O 双键具有较强的氧化性,在大气中稳定 而不 会 形成 有 机 自 由 基 (Atkinson and Arey, 2003)。而含有 C = C 双键的化合物具有还原性, 其 ' $\pi$ '电子体系易发生自由基加成反应,如含酚 类和烯烃衍生物。在植物挥发性的酚类衍生物中, 丁香油酚在植物的花蜜和花粉中存在最为普遍, 具有吸引传粉昆虫的作用(Tan and Nishida, 2012);在烯烃衍生物中,乙酸香茅酯存在广泛且 只具有一个 C = C 双键,反应机制明确(Dobson and Bergström, 2000)。因此,本研究以丁香油酚 和乙酸香茅酯为例,研究含苯环或双键的植物挥 发性化合物对蜜蜂蜂王信息素 HVA 功能的影响。 1.2 计算方法

# 蜜蜂信息素和植物挥发性的成分多为有机小 分子,在常温常压及无催化剂的情况下难以发生 化学反应。但酚类或烯烃衍生物很容易与空气中 OH 自由基发生反应生成有机自由基,这些有机自 由基具有较高能量和反应活性,能大幅度降低有 机反应的活化能。因此,本研究首先分析 OH 自由 基与蜜蜂信息素及挥发性有机物的反应,这类反 应是大气物理化学研究中常见的反应 (Atkinson and Arey, 2003)。

在计算有机物的大气反应时,密度泛函 (B3LYP) 方法要比 HF、MP3 以及 MO 方法计算 的结果更精确(Nguyen *et al.*, 1996; Ming and Radom, 1998)。本文用 Gaussian 09 软件进行计算, 所有反应物、中间体以及产物的几何优化均在 B3LYP/6-311 + G (d) 水平进行,并在同一水平 下分析振动频率,得到各驻点的零点能(ZPE) 及 热力学参数。还通过 TS 结合 QST2 方法来寻找过 渡态,并进一步通过内禀反应坐标(IRC) 计算, 确认反应物、中间体、过渡态和产物的相关性。

采用过渡态理论(Transition state theory,TST) 计算反应速率常数。过渡态理论论常用于解释化 学基元反应的反应性,它假设在反应物和过渡态 复合体之间存在着化学平衡,它们在势能面上的 能量差决定了反应的能垒。公式如下:

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{f_0}{\prod_i f_i} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

在上述公式中, k<sub>B</sub>是玻尔兹曼常数, h 是普朗 克常量, R 通用气体常数, T 为开氏温度。f<sub>0</sub>是过 渡态的配分函数, *f<sub>i</sub>*反应物的配分函数。Δ*E* 是考虑了零点能校正后的活化自由能能垒。所有的反应温度设为 300 K。

#### 2 结果与分析

2.1 植物挥发性不饱和化合物与 OH 自由基的加 成反应

OH 自由基与丁香油酚和乙酸香茅酯的反应机 制可以如下所示:



图 1 植物挥发性不饱和化合物与 OH 自由基的反应机制

Fig. 1 Reaction mechanism of OH radical with plant volatile unsaturated compounds

a, 丁香油酚与 OH 自由基的反应; b, 乙酸香茅酯与 OH 自由基的反应。

a , Reaction of OH radical and Eugenol; b , Reaction of OH radical and Citronellyl acetate.

OH 自由基与丁香油酚的加成反应可分为两步, 第一步是 OH 自由基连接到丁香油酚的甲氧基的碳 原子上,此步反应的能垒为 – 0.026355 kcal/mol, 反应速率常数为 1.67176 × 10<sup>12</sup> cm<sup>3</sup>/molecule/s; 第 二步为去甲氧化并从刚连接的 OH 自由基上提取 H 原子生成了甲醇以及有机自由基,反应能垒为 7.676272 kcal/mol,反应速率常数为 2.17446 ×  $10^7$  cm<sup>3</sup>/molecule/s (表 1)。OH 自由基与乙酸香 茅酯的加成反应也很容易进行,该反应的能垒为 – 0.326932 kcal/mol,反应速率常数为 2.933371 ×10<sup>13</sup> cm<sup>3</sup>/molecule/s (表 2)。

上述 OH 自由基加成到不饱和键上的反应能垒 为负,即反应物的能量要低于过渡态,该情况也 有报道(Atkinson,1986),与一个在势能面上位 于反应物的附近并且比反应物具有更低能量的鞍 点有关(Villà *et al.*,1997)。这个"外"鞍点为 范德华复合物,在低温的情况下该鞍点为反应的 主要屏障。而常规的鞍点(或者"内鞍点")则在 高温的情况下为反应的主要屏障(Greenwald *et al.*,2005)。本文所采用的反应温度为 300 K, 属于低温范围,所以计算得到的负反应能垒是有 效的,所得到的反应速率常数与文献中报道的 OH 自由基加成反应也很接近(Atkinson,1990)。

2.2 丁香油酚与 HVA 的自由基 – 分子反应和自 由基 – 自由基反应

丁香油酚与 HVA 的自由基 – 分子反应和自由 基 – 自由基反应机制如下所示:



图 2 丁香油酚与高香兰醇的反应机制

Fig. 2 Reaction mechanisms of Eugenol and Homovanillyl alcohol
a,自由基 - 分子反应机制; b,自由基 - 自由基反应机
制。a, radical - molecule reaction; b, radical - radical reaction.

图 2-a 为丁香油酚与 HVA 的自由基 - 分子反 应,其能垒为 31.792769 kcal/mol,反应速率为 4. 268854×10<sup>-13</sup> cm<sup>3</sup>/molecule/s; 图 2-b 为丁香油 酚与 HVA 的自由基 - 自由基反应, 其能垒为 0.613077 kcal/mol,反应速率常数为 9.559953 ×

 $10^{11}$  cm<sup>3</sup>/molecule/s (表 1)。丁香油酚与 HVA 的 自由基 - 分子反应途径能垒较高,反应速率常数 很小,因此在室温条件下难以发生。而其自由基 - 自由基反应能垒极低,速率常数很大,因此反 应极易发生。

表 1 丁香油酚与 OH 自由基加成反应及其与高香兰醇的自由基 - 自由基反应和自由基 - 分子反应势能面上各驻点的能量  $E_0$  (HF + ZPE)、相对能量  $\Delta E$ 、配分函数 f 和反应速率常数 k

Table 1	Total and relative energies	, partition function	and rate constan	t of all stationary	points on the po	tential energy
surface	e of OH radical addition and	radical-radical or	radical-molecule	reaction of Eugene	ol and Homovani	illyl alcohol

	零点能 E <sub>0</sub> ( Hartree)	能垒 ΔE ( kcal/mol)	<b>配</b> 分函数 <i>f</i>	反应速率常数
OH 自由基加成 OH radical addition				
反应物 Reactant	- 614. 390812	0	0. 564438 $\times 10^{20}$	-
过渡态 I Transition State I	- 614. 390854	-0.026355	0. $145273 \times 10^{20}$	$1.67176 \times 10^{12}$
中间体 Intermediate	- 614. 411847	- 13. 199662	0. 100019 $\times 10^{20}$	-
过渡态 [] Transition State []	- 614. 399614	- 5. 523390	0. 149804 $\times 10^{20}$	2. 17446 $\times 10^7$
产物 Product	- 614. 452296	- 38. 581794	0. 176961 $\times 10^{20}$	-
自由基 – 自由基反应 Radical – radical reaction				
反应物 Reactant	- 1034. 620329	0	0. 255845 $\times 10^{25}$	-
过渡态 Transition State	- 1034. 619352	0. 613077	0. 110898 $\times 10^{25}$	9. 559953 × 10 <sup>11</sup>
产物 Product	- 1034. 631598	-7.071405	0. 127893 $\times 10^{25}$	-
自由基 – 分子反应 Radical – molecule reaction				
反应物 Reactant	- 1074. 528495	0	0. 319191 $\times 10^{28}$	-
过渡态 Transition State	- 1074. 477830	31. 792769	0. $461793 \times 10^{26}$	4. $268854 \times 10^{-13}$
产物 Product	- 1074. 511898	10. 414775	0. 449017 $\times 10^{26}$	-

2.3 乙酸香茅酯与 HVA 的自由基 - 分子反应和 自由基 – 自由基反应机制

乙酸香茅酯与 HVA 的自由基 - 分子反应和自 由基 - 自由基反应机制如下:

图 3-a 为乙酸香茅酯与 HVA 的自由基 - 分子 反应,其能垒为 25.881002 kcal/mol,反应速率常 数为 1.513828 × 10<sup>-8</sup> cm<sup>3</sup>/molecule/s; 图 3-b 为乙 酸香茅酯与 HVA 自由基 - 自由基反应,其能垒为 2.086469 kcal/mol,反应速率常数为2.328216 × 10<sup>11</sup> cm<sup>3</sup>/molecule/s (表2)。乙酸香茅酯与丁香油 酚类似,自由基-自由基反应极易发生而自由基 - 分子反应难以发生。







图 3 乙酸香茅酯与高香兰醇的反应机制 Fig. 3 Reaction mechanisms of Citronellyl acetate

and Homovanillyl alcohol

a,自由基-分子反应机制;b,自由基-自由基反 应机制。a, radical - molecule reaction; b, radical radical reaction.

2期

上述四组反应的所得反应物与过渡态能量十分接近,这意味着这酚类自由基之间以及酚类自由基 和烯烃自由基之间的反应很可能没有明显的过渡态。自由基本身能量较高,两个自由基的聚合要 比两个分子之间发生聚合所需的活化能要低很多, 甚至可认为反应的进行完全基于自由基的碰撞。 因此,酚类和烯烃衍生物形成有机自由基后与蜂 王信息素 HVA 有很大的反应可能性。

表 2 乙酸香茅酯与 OH 自由基加成反应及其与高香兰醇的自由基 – 自由基反应和自由基 – 分子反应势能面上各驻点的 能量  $E_0$  (HF + ZPE)、相对能量  $\Delta E$ 、配分函数 f 和反应速率常数 k

 Table 2
 Total and relative energies , partition function and rate constant of all stationary points on the potential energy surface of OH radical addition and radical-radical or radical-molecule reaction of Citronellyl acetate and Homovanillyl alcohol

	零点能 <i>E</i> 0	能垒 ΔE	配分函数 f	反应速率常数 k
	(Hartree)	( kcal/mol)		$( \text{ cm}^3/\text{molecule/s})$
OH 自由基加成 OH radical addition				
反应物 Reactant	- 696. 567746	0	0. 150461 $\times 10^{26}$	_
过渡态 Transition State	- 696. 568267	-0.326932	0. 408964 $\times 10^{24}$	2. 933371 $\times 10^{13}$
产物 Product	- 696. 602183	- 21. 609545	0. 543265 $\times 10^{24}$	_
自由基 – 自由基反应 Radical-radical reaction				
反应物 Reactant	- 1224. 547563	0	0. 191326 $\times 10^{30}$	_
过渡态 Transition State	- 1224. 544238	2. 086469	$0.243319 \times 10^{30}$	2. $328216 \times 10^{11}$
产物 Product	- 1224. 569823	- 13. 968361	$0.453694 \times 10^{30}$	_
自由基 – 分子反应 Radical-molecule reaction				
反应物 Reactant	- 1272. 386330	0	0. 771735 $\times 10^{34}$	-
过渡态 Transition State	- 1272. 345086	25.881002	0. $182274 \times 10^{33}$	1. $513828 \times 10^{-8}$
产物 Product	- 1272. 372186	8. 875494	0. 376435 $\times 10^{33}$	_

### 3 结论与讨论

**3.1** HVA 与植物挥发性化合物的自由基聚合反应 发生的实际条件

上述计算表明,丁香油酚和乙酸香茅酯与 HVA 能够被 OH 自由基氧化形成自由基分子,之 后通过自由基 - 自由基反应途径形成二聚体。但 植物挥发性酚类和烯烃衍生物在被 OH 自由基氧化 后并不稳定,易进一步被空气中的含氮自由基 (NO<sub>x</sub>)、氧气(O<sub>2</sub>)、臭氧(O<sub>3</sub>)等进一步氧化, 最终生成醛或酮(Atkinson and Arey, 2003),阻止 了有机自由基聚合反应。

根据 Hoffmann 的研究(2007),OH 自由基氧 化的邻甲氧苯酚水相反应体系中会出现二聚体或 三聚体,而其他物质如烯烃则不易形成二聚体。 这是由于酚类物质与 OH 自由基在水相加成后,由 于内消旋作用而稳定,其进一步与 O<sub>2</sub>反应的能力 大大降低,从而使得酚类自由基有足够的寿命进 行聚合反应(Sonntag *et al.*, 1997)。因此可以推断在现实情况下只有酚类有可能与 HVA 发生自由基聚合反应,前提是在水相反应条件下进行。

在自然环境中,挥发性有机物在大气中常由 OH 自由基引发一系列大气化学反应并参与构成二 次气溶胶(Secondary organic aerosols, SOA) (Hoffmann *et al.*, 1997; Ng *et al.*, 2006),接近 90%的 SOA 是由植物挥发性物质形成的(Szidat *et al.*, 2006)。水相反应参与了部分 SOA 的构成, 其中就包含了有机低聚物的形成过程(Michaud *et al.*, 2009; Yao *et al.*, 2009)。这些结果证明了 实际条件下具有促使 HVA 与酚类物质发生聚合反 应并生成低聚物的条件。

#### 3.2 植物花蜜中的酚类物质对蜜蜂的影响

植物花蜜中包含酚类物质,如丁香油酚及甲 基丁香油酚(Tan and Nishida, 2012),通常对来访 问的昆虫起到阻碍甚至毒害的作用,蜜蜂在通常 情况下也会避免采集含有酚类物质的花蜜(Adler, 2000)。有研究表明,花蜜中的酚类物质能够影响 蜜蜂的取食和采集活动,在蜜源稀缺的季节蜜蜂 不得不采集一些含有酚类物质的花蜜(Liu *et al.*, 2007)。蜂群的内稳态能够促进花蜜中的酚类降 解,缓解不利影响(Liu *et al.*,2005)。但若花蜜 中的酚类物质含量过高,依然会影响蜂群的社会 性(Gao *et al.*,2010)。

目前,对于植物花蜜中的酚类物质影响蜂群 社会性的机制尚无研究,本文的研究的结果表明: 植物花蜜中挥发性的酚类物质(如丁香油酚)有 可能在 OH 自由基的作用下与蜂王信息素发生反 应,从而破坏蜂群内的化学通讯,影响蜂群社会 性。蜂群社会性受到破坏不利于维持蜂群内稳态, 对花蜜中酚类物质的降解作用减弱,加深了对蜜 蜂化学通讯的危害。

3.3 环境变化对植物 - 蜜蜂化学相互作用的影响

前人研究指出,植物的次生物质影响昆虫的 行为可以通过影响昆虫信息素的产生和释放以及 影响昆虫对信息素的生理反应(Metcalf *et al.*, 1987; Dickens *et al.*,1991)。此为昆虫与植物在长 期的相互进化过程中产生的生存策略,可表现为 增效或者抑制作用(Dickens *et al.*,1991; Reddy and Guerrero,2004)。尚无研究表明上述植物对昆 虫的生理作用受到环境因素的诱导。而本文所研 究的植物挥发性物质与蜂王信息素的化学作用易 由环境变化所引起。

正常的蜂群中,巢内 CO,的浓度高达 1% -4% (Seeley, 1974) 高浓度 CO<sub>2</sub>不利于生成 OH 自 由基,因此 HVA 和植物挥发性酚类物质在蜂群内 被 OH 自由基氧化成有机自由基的可能性小,不易 发生自由基聚合。由此可见,蜂群中维持高浓度 CO,有利于保护蜜蜂化学通讯。空气中 OH 自由基 主要由紫外线引发的光化学及由臭氧(0,)引发 的有机物大气反应而产生(Chew and Atkinson, 1996)。因受人类活动的影响,紫外线强度大幅增 强,大气对流层中的 CO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>浓度增加(Allen</sub> et al., 2014), 引起了空气中的 OH 自由基浓度随 之大幅上升。极端的大气变化还导致了植物花蜜 或花粉中酚类物质含量增加(Bidart - Bouzat and Imeh – Nathaniel, 2008)。这一系列的连锁效应使 得空气中自由基及含 SOA 中的酚类含量升高,为 蜜蜂信息素成分与植物挥发性酚类的聚合反应提 供了更加适宜的反应条件,潜在影响蜂群化学通 讯并有可能导致群体崩溃。

致谢: 感谢导师刘方邻老师对本论文的指导, 感谢中科院合肥物质科学研究院超算中心对本研 究的支持。

#### 参考文献 (References)

- Adler LS. The ecological significance of toxic nectar [J]. Oikos ,2000 , 91 (3): 409 420.
- Allen , Barros VR , Broome J , et al. Climate change 2014 synthesis report [J]. Environmental Policy Collection , 2014 , 27 (5520): 408.
- Atkinson R. Gas phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review [J]. Atmospheric Environment (Part A) . General Topics , 1990 , 24 (1): 1 – 41.
- Atkinson R. Kinetics and mechanisms of the gas phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions [J]. *Chemical Reviews*, 1986, 86 (1): 69 – 201.
- Atkinson R , Arey J. Gas phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: A review [J]. Atmospheric Environment , 2003 , 37 (3): 197 – 219.
- Berenbaum M , Finch S , Frazier JL , et al. Insect plant Interactions [M]. Berlin: Springer , 2012.
- Bidart Bouzat MG, Imeh Nathaniel A. Global change effects on plant chemical defenses against insect herbivores [J]. Journal of Integrative Plant Biology, 2008, 50 (11): 1339 – 1354.
- Chew AA , Atkinson R. OH radical formation yields from the gas phase reactions of O<sub>3</sub> with alkenes and monoterpenes [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres , 1996 , 101 (22): 28649 - 28653.
- Choi YS, Ahn NH, Hong SJ, et al. Effect of volatile compounds from prunus plant on inhibiting the working of honeybee, Apis mellifera and its utilization on extracting honey [J]. Korean Journal of Apiculture, 2008.
- Dai JQ, Han ST, Du JW. Progress in studies on behavioural effect of semiochemicals of host plant to insects [J]. Journal of Environmental Entomology, 2010, 32 (3): 407-414. [戴建青, 韩诗畴, 杜家纬. 植物挥发性信息化学物质在昆虫寄主选择行为中的作用 [J]. 环境昆虫学报, 2010, 32 (3): 407-414]
- Dickens JC , Billings RF , Payne TL. Green leaf volatiles: A ubiquitous chemical signals modifies insect pheromone response [J]. Insect Chemical Ecology , Academia Praha , Prague , 1991 , 277 – 280.
- Dobson HEM, Bergström G. The Ecology and Evolution of Pollen Odors [M]. Pollen and Pollination: Springer Vienna, 2000, 63-87.
- Gao J , Zhao GY , Yu YS , et al. High concentration of nectar quercetin enhances worker resistance to queen's signals in bees [J]. Journal of Chemical Ecology , 2010 , 36 (11): 1241 – 1243.
- Giray T , Kence M , Oskay D , et al. Scientific note: Colony losses survey in Turkey and causes of bee deaths [J]. Apidologie , 2010 , 41 (4): 451-453.
- Greenwald EE , North SW , Georgievskii Y , et al. A two transition state model for radical – molecule reactions: A case study of the addition of OH to C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> [J]. Journal of Physical Chemistry A , 2005 , 109 (27): 6031 – 6044.

- Hoffmann D. Multiphase Chemistry of Substituted Phenols: Analytics and Process Studies [D]. Leipzig: Faculty of Chemistry and Mineralology, University of Leipzig, 2007.
- Hoffmann T , Odum JR , Bowman F , et al. Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons [J]. Journal of Atmospheric Chemistry , 1997 , 26 (2): 189 – 222.
- Hoover SER , Keeling CI , Winston ML , et al. The effect of queen pheromones on worker honey bee ovary development [J]. Naturwissenschaften , 2003 , 90 (10): 477 – 480.
- Hua XH, Kong FL. The reviewe of insect pheromone structure identification [J]. Chemistry Online, 1988, 5:1-6. [华湘翰, 孔繁蕾.昆虫信息素结构鉴定方法进展 [J].化学通报, 1988, 5:1-6]
- Huang ZY, Robinson GE. Seasonal changes in juvenile hormone titers and rates of biosynthesis in honey bees [J]. Journal of Comparative Physiology B, 1995, 165 (1): 18 – 28.
- Liu F , Chen J , Chai J , et al. Adaptive functions of defensive plant phenolics and a non-linear bee response to nectar components [J]. Functional Ecology , 2007 , 21 (1): 96 – 100.
- Liu F , He J , Fu W. Highly controlled nest homeostasis of honey bees helps deactivate phenolics in nectar [J]. Naturwissenschaften , 2005 , 92 (6): 297 – 299.
- Loper GM, Taylor J, Foster LJ, et al. Relative attractiveness of queen mandibular pheromone components to honey bee (Apis mellifera) drones [J]. Journal of Apiculture Research, 1996, 35 (3-4): 122-123.
- Metcalf RL , Marcos K. Plant volatiles as insect attractants [J]. Critical Reviews in Plant Sciences , 1987 , 5 (3): 251 – 301.
- Michaud V, Haddad IE, Liu Y, et al. In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions-Part 3: Hygroscopic and volatility properties of the formed secondary organic aerosol [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, 9 (14): 5119 – 5130.
- Ming WW, Radom L. Radical addition to alkenes: Further assessment of theoretical procedures [J]. Journal of Chemical Physics A , 1988, 102 (12): 2237 – 2245.
- Naumann K , Winston ML , Slessor KN , et al. Production and transmission of honey bee queen (*Apis mellifera* L.) mandibular gland pheromone [J]. Behavioral Ecology & Sociobiology , 1991 , 29 (5): 321 – 332.
- Ng NL , Kroll JH , Keywood MD , et al. Contribution of first-versus second-generation products to secondary organic aerosols formed in the oxidation of biogenic hydrocarbons [J]. Environmental Science & Technology , 2006 , 40 (7): 2283 – 2297.

Nguyen MT, Creve S, Vanquickenborne LG. Properties of phosphorus

compounds by density functional theory: CH<sub>3</sub>P species as a test case [J]. Journal of Chemical Physics , 1996 , 105 (5): 1922 – 1932.

- Reddy GVP, Guerrero A. Interactions of insect pheromones and plant semiochemicals [J]. Trends in Plant Science, 2004, 9 (5): 253 -261.
- Seeley TD. Atmospheric carbon dioxide regulation in honey-bee (Apis mellifera) colonies [J]. Journal of Insect Physiology, 1974, 20 (11): 2301-2305.
- Slessor KN , Kaminski LA , King G. Semiochemical basis of the retinue response to queen honey bees [J]. Nature , 1988 , 332: 354 - 356.
- Sonntag CV , Dowideit P , Fang X. The fate of peroxyl radicals in aqueous solution [J]. Water Science & Technology , 1997 , 35 (4): 9-15.
- Szidat S , Jenk TM , Synal HA , et al. Contributions of fossil fuel , biomass-burning , and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by <sup>14</sup>C [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres , 2006 , 111 (7).
- Tan KH, Nishida R. Methyl eugenol: Its occurrence, distribution, and role in nature, especially in relation to insect behavior and pollination [J]. Journal of Insect Science, 2012, 12 (1): 56.
- Tomilin FN, Osina OV, Kuzubov AA, et al. Stability of forest lepidopteran pheromones against environmental factors [J]. Biophysics, 2011, 56 (4): 695 – 701.
- Villà J, González-Lafont A, Lluch JM, et al. Understanding the activation energy trends for the  $C_2H_4 + OH \rightarrow C_2H_4OH$  reaction by using canonical variational transition state theory [J]. Journal of Chemical Physics , 1997, 107 (18).
- Wang XP, Zhang L, Zhong FF. Briefly review of plant secondary metabolites on the control effect of insect pheromone [J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2010, 49 (5): 1213 1216. [王香萍,张丽,钟伏付. 植物次生物质对昆虫信息素的作用效果的研究概述 [J]. 湖北农业科学, 2010, 49 (5): 1213 1216]
- Wiston ML. The biology of the honey bee [J]. Biology of the Honey Bee , 1993 , 36 (2): 952 – 953.
- Xu ZF. Herbivore-induced plant volatiles secondary metabolites and its attracts to parasitoid [J]. Journal of Environmental Entomology, 2000,3(3):128-134. [许再福.虫害诱导的植物挥发性次 生物质及其对寄生蜂的招引作用 [J].环境昆虫学报,2000, 3(3):128-134]
- Yao L , Haddad IE , Scarfogliero M , et al. In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions-part 1: Aqueous phase photooxidation [J]. Atmospheric Chemistry & Physics Discussions , 2009 , 9 (2): 6397 - 6424.