

Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Anzeiger

130. Jahrgang – 1993

Wien 1994

In Kommission bei Springer-Verlag Wien New York

Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Anzeiger

130. Jahrgang – 1993

Wien 1994

In Kommission bei Springer-Verlag Wien New York

Alle Rechte vorbehalten

ISSN 0065-535 X

Druck: Ernst Becvar, A-1150 Wien

INHALTSVERZEICHNIS

PFLEIDERER, J., and GRATL, H., The Ring around SN 1987A. . . .	7
OTRUBA, W., Sky Darkening in Central Europe Due to the Pinatubo Eruption.	15
HALTER-KOCH, Franz, Über die Existenz von Wurzeln beliebiger Ordnung	25
ROSENSTINGL, Johanna, Synthese und Kristallstrukturbestim- mung von Ag_3AsS_4 (ein Vertreter des Strukturtyps Enargit, Cu_3AsS_4)	27
SRINIVASAN, S., and TICHY, R. F., Uniform Distribution of Prime Power Sequences.	33
ORTEL, Johanna, Der Einfluß von Schwermetallen auf die Protein- und Lipidkonzentration der Hämolymphe des Forstschädlings <i>Lymantria dispar</i> L. (Lymantriidae; Lepidoptera).	37
FLÜGEL, Helmut W., Korallen aus dem Unter-Perm von Chitral (NW-Pakistan). Vorbericht	47
LACROIX, Y., Remarks on the Delange-Coquet Formula.	49
BISCHOF, Claudia, Veränderung der Lipid- und Proteinkonzentra- tion der Hämolymphe von <i>Lymantria dispar</i> (Lymantriidae; <i>Lepidoptera</i>) nach Schwermetallbelastung und Parasitierung durch die Brackwespe <i>Glyptapanteles liparidis</i>	53
GINTENREITER, S., und STREHL, C., Gewebsspezifische Verteilung von Cadmium, Blei, Kupfer und Zink bei chronischer Be- lastung von <i>Lymantria dispar</i> (Lymantriidae, <i>Lepidoptera</i>). . .	59

ANZEIGER

DER

ÖSTERREICHISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

Jahrgang 1993

Nr. 1

Sitzung vom 21. Jänner 1993

In die Sitzungsberichte, Abteilung II, wird aufgenommen:

„Flächenläufige Bewegungsvorgänge in der Geometrie der winkeltreuen Ähnlichkeiten der isotropen Ebene I“ von M. HUSTY and A. KARGER (vorgelegt von k. M. STACHEL)

Im Zeitraum vom 1. 10.—31. 12. 1992 wurden folgende Arbeiten in die Monatshefte für Chemie aufgenommen:

AYAD, M. M., M. I. AYAD and I. A. MANSOUR: Synthesis, thermal and electrical studies on solvated oxovanadium(IV) complexes with Schiff bases derived from aromatic diamines and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde

BARAN, E. J.: Mittlere Schwingungsamplituden von HBCl_2 , HAlCl_2 und HGdCl_2

DUKOV, I. L.: Synergic solvent extraction of some lanthanides with mixtures of thenoyltrifluoroacetone and benzo-15-crown-5

EHRENTREICH, F., M. NOFZ and BARTEL, H.-G.: Application of the fuzzy-C-means algorithm to the study of relationship between composition and properties. Physical properties of glasses

EL-FASS, M. M.: Aggregation of Mordant Black 11 in aqueous solution

ETZLSTORFER, C., H. FALK, N. MÜLLER, W. SCHMITZBERGER and U. G. WAGNER: Tautomerism and stereochemistry of hypericin: Force field, NMR, and X-ray crystallographic investigations

ETZLSTORFER, C., H. FALK and M. OBERREITER: On the tautomerism of hypericin: The 1,6-dioxo tautomer

FALK, H., J. MEYER and M. OBERREITER: A convenient semisynthetic route to hypericin

FALK, H., A. SUSTE: On the chemistry of pyrrole pigments, XC. Pyridinologous linear tri- and tetrapyrroles

FÍŠERA, L., U. A. R. AL-TIMARI, P. ERTL and N. PRONAYOVA: Preparation and stereoselectivity of 1,3-dipolar cycloaddition of D-glucose-derived nitrones to N-arylmaleimides

- GREINER, R., B. DETAMPEL und A. SCHMIDT: Ligandenaustausch in Alkoxo/Halogenstiban-Systemen
- GYÖRGYDEÁK, Z., L. SZILÁGY, J. KAJTÁR, G. ARGAY und A. KALMÁN: Zur Konfiguration chiraler C-2-substituierter 4-Thiazolidin-Carbonsäuren: Chiralitätstransfer auf C-3 in 1H,3H-Pyrrolo[1,2-c]thiazolen
- HENGGE, E., M. EIBL und B. STADELMANN: Über alpha,omega-übergangsmetallsubstituierte Oligosilane
- HENNIG, L., M. ALVA-ASTUDILLO, R. MEUSINGER and G. MANN: Synthesis of pyrazolo[3,4-c]isoquinoline and pyrazolo[3,4-b]-pyridine derivatives from azomethines and CH-acidic compounds
- KALCHHAUSER, H., M. KRIECH, H. AHORN and W. SOMMERGRUBER: 2D Relayed 15N, 1H correlated NMR spectroscopy of a pentadecapeptide at natural abundance of 15N
- KHAN, N., S. M. ANSARI and W. ROBIEN: Carbon-13 nuclear magnetic resonance of some derivatives of 3-methyl-4,1-benzoxazepine-2,5-dione
- KLAN, P.: Effect of metal ions on the bromination of 3,5-dimethylpyridine-N-oxide in acetic acid
- MIRALLES, N., and A.-M. SASTRE: Comparative study of the distribution equilibria of Zn(II) in chloride medium by organophosphorus, phosphoric, and phosphinic acids
- NEIDLEIN, R., and B. MATUSCHEK: Synthesis of some phosphonocarbonyl compounds via Horner-Emmons reaction of methylenbisphosphonate
- ÖHLER, E.: A new heteroannulation method to 2-cyclohexenone, mediated by phosphonate auxiliaries. Synthesis of 4,5,6,7-tetrahydrobenzothiazole derivatives
- RAMSIS, M. N.: Electronic emission and absorption spectroscopy of the rhenium complexes $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}(\text{phosphine})_2$
- SALEH, M. M. S.: Acid-base characteristics of naphthazarin and solution equilibria of yttrium(III) chelates
- SCHMID, R., L.-F. HAN, K. KIRCHNER and N. SAPUNOV: Redox kinetics of metal complexes in nonaqueous solutions: Oxidation of a series of tris(1,10-phenanthroline)iron(II) ions by hexakis(trimethylphosphate)iron(III) in acetonitrile: A reactivity-selectivity relationship
- SEPULVEDA-ARQUES, J., E. G. ROSENDE, D. P. MARMOL, E. Z. GARCIA, B. YRURETAGOYENA and J. EZQUERRA: Unusual Hofmann elimination at low temperature. Reaction of 3-hydroxymethylpyrrolidines with p-toluensulfonyl chloride
- SEWALD, N., and K. BURGER: Reactions of 3,3,3-trifluoropyruvates with amidines. New trifluoromethyl substituted heterocyclic „building blocks“
- SHRAYDEH, B. F., and J. BURGESS: Solvent effects and correlation with Reichardt's E-values on charge transfer spectra of bis(2,2-bipyridyl)biscyanoiron(II)

STEC, Z.: Synthesis of 2-acetoxy- and 2-hydroxy-2,3-dihydronaphtho-
[1,8-bc]pyrane

ŽÚRKOVÁ, L., and R. VAVRA: Synthesis and properties of propylammo-
nium polyvanadates

ANZEIGER

DER

ÖSTERREICHISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

Jahrgang 1993

Nr. 2

Sitzung vom 4. März 1993

(keine Publikationen)

ANZEIGER

DER

ÖSTERREICHISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

Jahrgang 1993

Nr. 3

Sitzung vom 1. April 1993

Das korrespondierende Mitglied Jörg PFLEIDERER legt für die Aufnahme in den Anzeiger die folgende Arbeit vor:

THE RING AROUND SN 1987A

By J. PFLEIDERER and H. GRATL

Abstract

We have MIM-deconvolved the HST image of SN 1987A taken in August 1990 by the FOC in [O III] $\lambda 5007 \text{ \AA}$ (F501N). The circumstellar ring is well fitted by an ellipse centered on the SN, with major and minor semiaxes of $840 \pm 10 \text{ mas}$ and $600 \pm 10 \text{ mas}$, respectively, yielding a tilt of $44.5^\circ \pm 1.5^\circ$, in accordance with published results but with a smaller error. The ring is very clumpy, the clumps being only approximately situated on the ellipse. The ring width is larger than the resolution, about 80 mas . We find the upper limit for the FWHM of the profile of the SN 1987A to be $100 \pm 10 \text{ mas}$ yielding an average expansion velocity, since the explosion burst, of $v \approx 3500 \text{ km s}^{-1}$.

1. Introduction

The ring of SN 1987A provides a good piece of evidence concerning the history of the progenitor during its supergiant stage [4]. Apparently, material was blown off in the equatorial plane which, at present, forms a well-defined ring around the SN. Its diameter was used [3], together with intensity observations with the IUE satellite, to estimate the distance to the Large Magellanic Cloud as $169\,000 \text{ ly}$. We want to show here that a good deconvolution is advantageous for such enterprises, as well as for finding the SN diameter.

2. Data and deconvolution procedure

We used the well-known image of SN 1987A, observed in August 1990 with the Faint Object Camera (FOC) of the Hubble Space Telescope (HST) in the f/96 mode with a narrow $\lambda 5007 \text{ \AA}$ filter in a 1660 s exposure [2]. The frame has 512×512 pixels and a pixel size of $0.022''$ squared, that is, a frame size of about $11''$ squared. One pixel corresponds to about 0.02 ly or 1140 A.U. squared.

Our deconvolution method MIM (minimum information method) was described by PFLEIDERER [5], and first results on the SN were given by PFLEIDERER and BRUNHUBER [6]. We present here slightly improved results.

3. Results

The ring turns out to be very lumpy as can even be seen in the original image (Fig. 1). The appearance of the deconvolved ring (Figs. 2 and 3) is very similar to what other deconvolution methods found [2]. That is, the lumps and the positions of the lumps can be considered as reliable. In particular, while the ring appears ellipsoidal, some clumps have projected distances from a best-fit ellipse of up to about 2–3 pixels (2–3000 A.U.). The centre of the ellipse agrees, within the uncertainties, with the centre of intensity of the supernova. For the least-squares-fit of the ellipse, the pixels were weighted by their deconvolved intensity. The squared difference between the radius vector from the centre to the pixel, and from the centre to the ellipse in the same direction, was minimized. The results for the major and minor semiaxis are 840 ± 10 mas and 600 ± 10 mas (milliarcseconds) respectively. The tilt is $44.5^\circ \pm 1.5^\circ$. The average width of the ring is larger than the deconvolution resolution and is estimated to be some 3 or 4 pixels (very roughly 80 mas, corresponding to about 0.07 ly or 4000 A.U.). The brightness ratio between bright and dark knots is ≈ 10 (Fig. 3).

The ring having faded much since 1990, PLATT *et al.* [7] were recently able to detect a star of magnitude 19.8 ± 0.4 atop the ring. In the 1990 image, the star is imbedded in a part of the ring with comparable brightness (Fig. 4). Knowing there is a star, its magnitude can nevertheless be estimated. The result of $m = 20.3 \pm 0.5$ corroborates the existence of a star with approximately constant brightness.

We find very little intensity inside the ring. That is, most pixels have zero intensity in our deconvolution where intensities below the noise level are not detected. We suggest that most of the weak intensity found within the ring by others is spurious and a consequence of the respective deconvolution routine. There are a few spots of low intensity above the noise level. These may or may not be connected with the SN. We see no way of discriminating between the two possibilities because spots of this level of intensity can be found all over the image (Fig.3).

CROTTS *et al.* [1] and WAMPLER *et al.* [8] reported on faint nebulous loops both north and south of the ring. Only the brightest parts near the ring can be detected in our image (Fig. 4). The reason is that the dynamical range is diminished by the large halo of the HST point spread function.

The supernova itself is definitely extended. Figure 5 shows a cross section through the deconvolved image. From that, the FWHM (full width at half maximum) can be derived to be about 5 ± 0.5 pixels or 110 mas. We estimate the remaining effect of smearing-out after the deconvolution to be $\approx 10\%$, yielding finally a FWHM of 100 ± 10 mas. At the distance of the LMC, this corresponds to some 0.08 ly or 5000 A.U. The average expansion velocity between the time of the explosion and August 1990 is thus about 3500 km s^{-1} . In accordance with JAKOBSON *et al.* [2], the profile suggests a disk with heavy limb darkening.

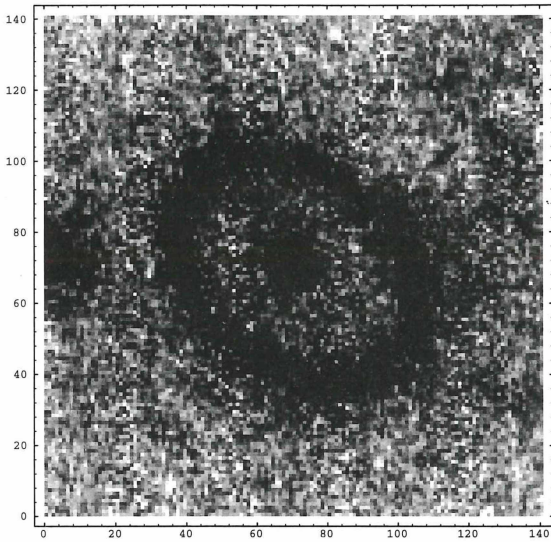


Fig. 1. Flatfielded and geometrically corrected negative image of the SN 1987A and its ring as observed by the Faint Object Camera on HST in a narrow $\lambda 5007 \text{ \AA}$ filter (F501N). The displayed area is a 141 pixel square submatrix. North is to the upper right corner, and east is to the upper left corner. The approximate scale is about $3.1'' \times 3.1''$.

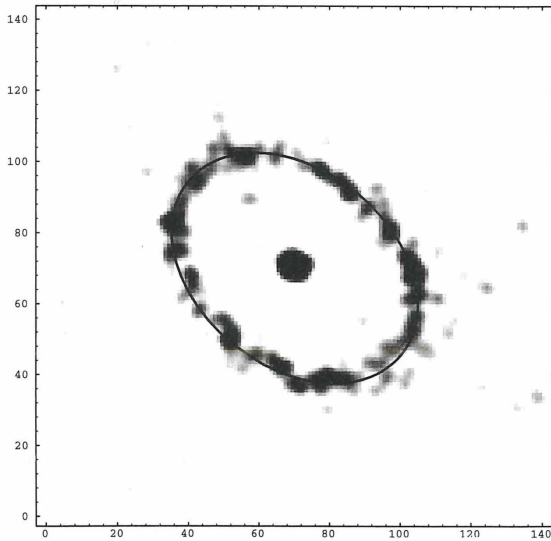


Fig. 2. Processed image (F501N) of the SN 1987A and its ring. The fitted ellipse is also shown.

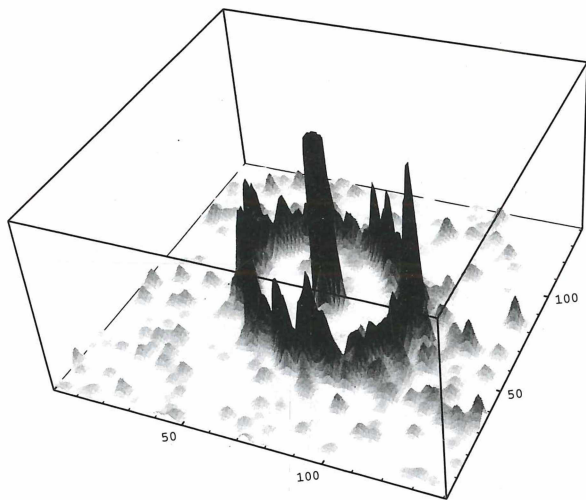


Fig. 3. Processed intensity image of the SN 1987A and its ring. The displayed area is a 141 pixel square submatrix. North is to the upper right corner, and east is to the upper left corner.

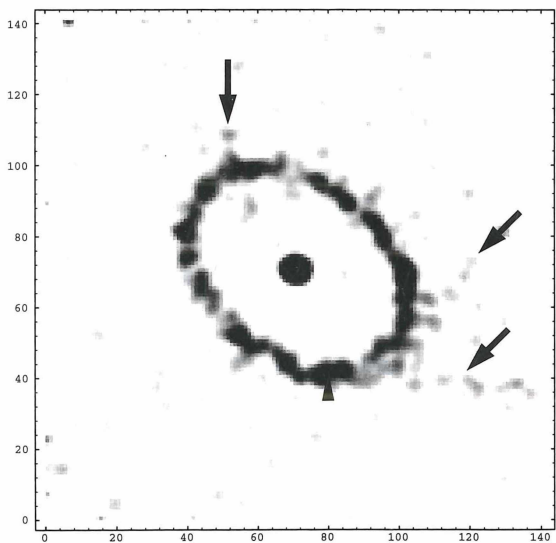


Fig. 4. Processed image (F501N) of the SN 1987A and its ring. The faint outer loops of the ring are marked by arrows. The star imbedded in the ring is marked by a triangle.

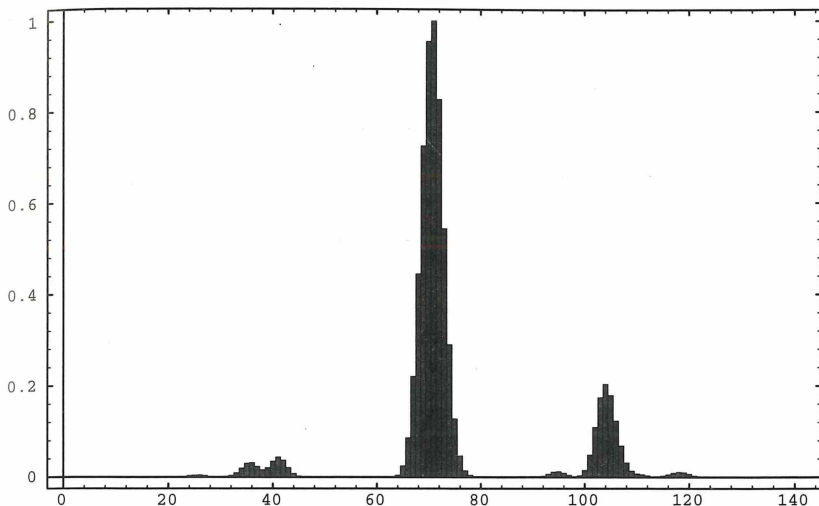


Fig. 5. The flux (in arbitrary units) from the deconvolved $\lambda 5007$ image of SN 1987A as a function of position along a line centered on the SN. One pixel corresponds to $0.022''$.

Taking into account the derived diameters of the SN for different filters [2] we conclude, due to our small uncertainties, that the diameter of the SN is frequency dependent. The brightness ratio between the ring and the SN is about 4.0 ± 0.3 .

4. Conclusion

Our results are, within the errors, in agreement with published results but we were able to decrease some of the uncertainties. Thus, the reliability of former deconvolution work has been increased by finding the same results with a different method. We have also shown that even very faint features can be recovered by our deconvolution routine MIM.

Acknowledgements. We thank the Space Telescope Science Institute, Baltimore, and the European Coordinating Facility, Garching, for providing us with the data. This work was supported by the *Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* under grant P8568-PHY and by the *Österreichische Akademie der Wissenschaften (Weltraumforschung/Nationale Programme)*.

Note added in proof: The reproduction process of the Figures involved some loss of details particularly in those dark parts that were originally light grey. The interested reader should please ask the authors for copies of the original Figures.

References

- [1] Crotts, A., *et al.* 1989, *ApJ*, 347, L61.
- [2] Jakobsen, P., *et al.* 1991, *ApJ*, 369, L63.
- [3] Panagia, N., *et al.* 1991, *ApJ*, 380, L23.
- [4] Panagia, N., *et al.* 1992, ESO Conference and Workshop Proceedings No. 44, p. 175.
- [5] Pfleiderer, J., 1990, in: The Restoration of HST Images and Spectra, eds. R. L. White and R. J. Allen (Space Telescope Science Institute), Baltimore, p. 50.
- [6] Pfleiderer, J., and C. Brunhuber, 1991, *Astron. Ges. Abstr. Ser.*, 6, 117.
- [7] Plait, P., *et al.* 1992, *I.A.U. Circ.*, No. 5592.
- [8] Wampler, E. J. *et al.* 1990, *ApJ*, 362, L13.

In die Sitzungsberichte, Abteilung II, werden aufgenommen:

„Gauge-independent level-shift calculation in QED“ by O. HITT-
MAIR and J. SEKE

„Radon transform and uniform distribution“ by E. HLAWKA

„Zur Radontransformation II“ von E. HLAWKA

ANZEIGER

DER

ÖSTERREICHISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

Jahrgang 1993

Nr. 4

Sitzung vom 22. April 1993

Das wirkliche Mitglied Hermann HAUPT legt für die Aufnahme in den Anzeiger die folgende Arbeit vor:

SKY DARKENING IN CENTRAL EUROPE DUE TO THE PINATUBO ERUPTION

By W. OTRUBA

Sonnenobservatorium Kanzelhöhe der Universität Graz

(Key Words: Meteorology, Volcanism, Pinatubo eruption 1991)

Abstract

The Pinatubo eruption in the middle of June 1991 caused the probably greatest impact to the stratosphere during this century. Dust clouds have spread over the whole earth and darken the sky. The present work describes the increase of the exposure time of photoheliographs taken at Kanzelhöhe Solar Observatory (Austria) due to this eruption.

Introduction

At Kanzelhöhe Solar Observatory daily photoheliographs have been taken since 1989, which show the photosphere in the spectral range of 546 nm. The filter has a HBW of 10 nm. A built-in photometer determines the correct exposure time. A detailed description of the Kanzelhöhe photoheliograph is given by PETTAUER (1990).

Since the fall of 1991 the observers noted, that the necessary exposure times were increasing. A different instrument, the photometer of the H α -camera, which is also working continuously in routine operation, showed a significant decrease of the brightness of the solar disk. It seemed likely, that the stratospheric impact of the Pinatubo would cause both phenomena.

It should be noted, that special methods for measuring aerosols (e.g. the use of LIDAR) would provide a better and more exact analysis of the described effect, but the present work was a trial to verify and estimate the sky darkening by means of an existing program.

Data Sampling and Reduction

Normally we make three exposures of the photosphere a day, but altogether we have a set of 2468 photoheliographs from the beginning of September 1989 to the end of June 1992. The exposure time and

special circumstances like clouds etc. have been recorded for each exposure.

The exposure time is determined in steps of 0.2 ms and the most frequent values are in the range of 1.6 to 3.0 ms, depending on the zenith distance z of the sun and the opacity of the atmosphere. To compare the various values and to find a dependency of the atmospheric opacity, it was necessary to reduce the data to $z = 0$. On the other hand a small number of exposures made at $z > 80^\circ$ was not used.

Neglecting three months of the whole observed period (September 1989: start of operation, June and August 1990: additional observations for a special campaign) the monthly sum of the exposures varies from 46 to 94, as can be seen from Fig. 1. It is obvious, that the periods of fewer exposures coincide with the periods of bad weather, mainly in spring. During these periods the observations had to be made even through thin clouds.

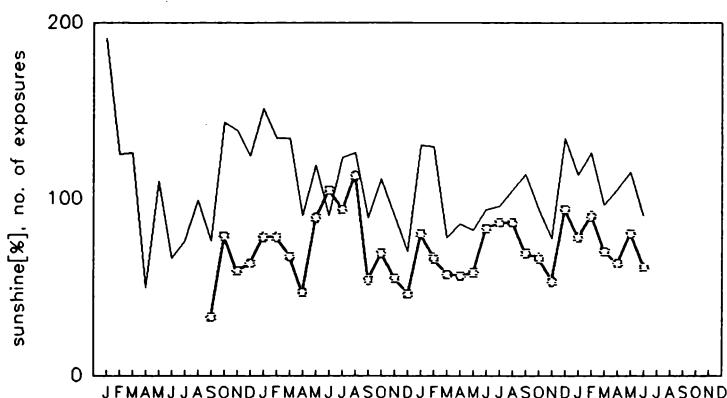


Fig. 1. Monthly sum of exposures (Strong line with circles) and relative sunshine-duration (Weak line) in percent (100% = mean of the period 1970–1990) over the investigated period. There is no visible trend in the sunshine-duration.

Results and Discussion

It is easy to see, that the variation of the exposure times depends strongly on the changing weather conditions. The first step to smooth the values was to take the minimum exposure time of each day. The next one was to compute a “sliding-minimum over 3 days” to filter out single days of bad observing conditions. An example is given in Fig. 2. It should be noted, that missing days were taken into account as days with the maximum of possible exposure time (21.2 ms) for the computation of the “sliding-minimum”, but the plotting of out-of-range values was omitted. The outstanding long exposure times in Fig. 2 are

the result of making exposures under bad weather conditions before/during/after periods of no observations. The idea was to filter out the strong short-term tropospheric variations (weather changes within some days) from the long-term stratospheric variations due to volcanic causes.

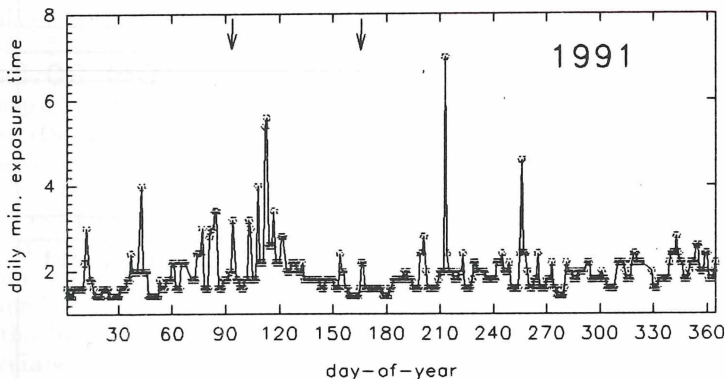


Fig. 2. An example for the daily variation of the exposure time. The plot gives the smoothed daily minimum ("sliding-minimum of 3 days"). The very long exposure times around day-nr 120 belong to a period of bad weather at the end of April and the beginning of May (see also main text about deriving this plot). Arrows mark the 14th of April and the 15th of June.

It is difficult to see a significant change in Fig. 2. Thus a better indicator of a long-term change in the atmosphere is to look for the shortest exposure time over a longer period (e. g. one month). This can easily be done in histograms of the exposure times. Examples are given in Fig. 3a-f. The outstanding maxima of short exposure times (about 1.6 to 1.8 ms) in fall and winter of 1989 and 1990 (Fig. 3a-b) show the good observing conditions in these periods. On the other hand, the considerable number of long exposure times (more than 3.0 ms) together with the occurrence of short exposure times (e. g. 1.6 ms) especially in March and April of the investigated years leads to the periods with bad observation conditions (Fig. 3c), in which it was necessary to make some exposures through thin clouds.

There are two phenomena in the histograms, which should be discussed. The first one is the shortest exposure time in each month, and the second is the most frequent used exposure time. The position of the shortest exposure time indicates a steady opacity, while the shift of the most frequent exposure time suggests a porous veil of scattering particles. At least the form of the complete distribution, especially the long-time-end of the histogram is an indicator of the weather conditions during the observations. This hypothesis can be examined easily, if one inspects the histograms of the second half of 1991 and the available months of 1992. In August, for example, a shift to 2.2 ms of the most

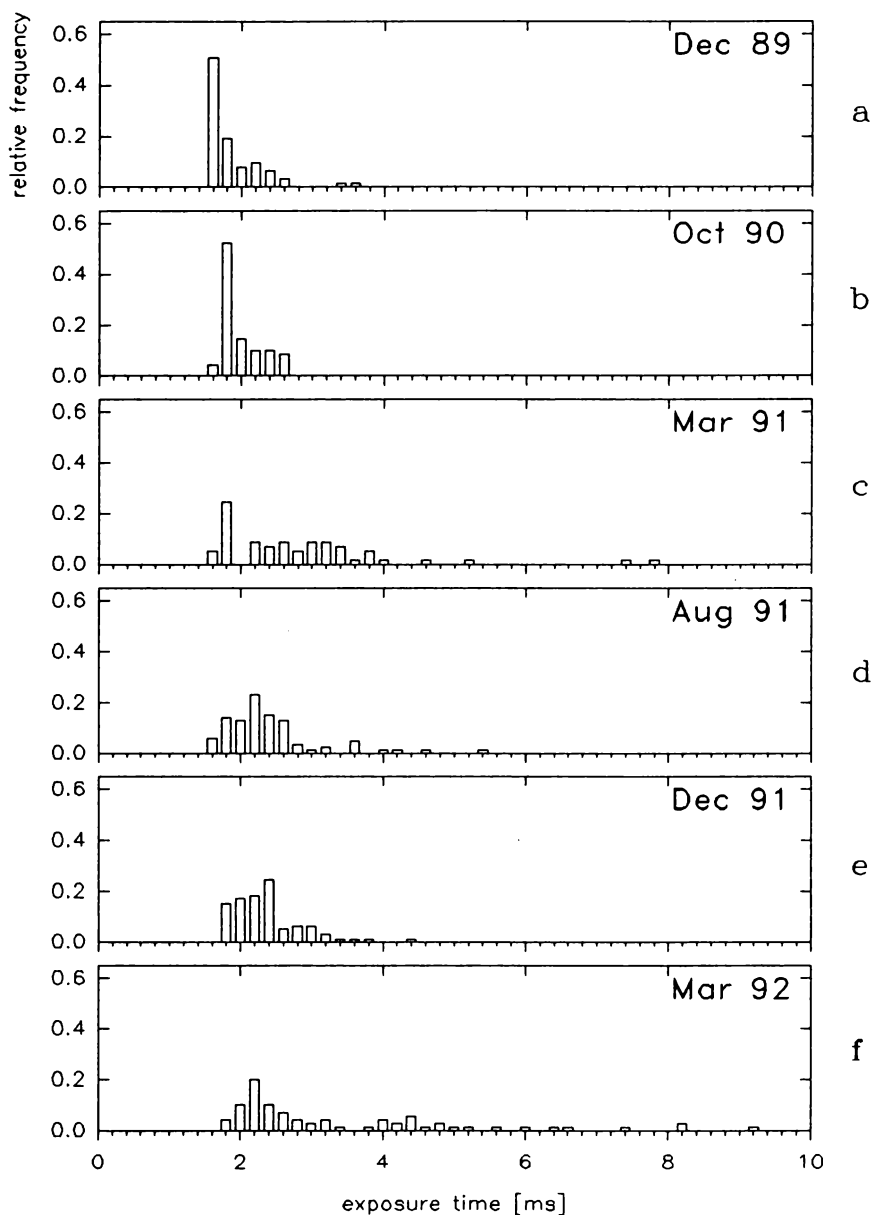


Fig. 3. Histograms of the used exposure times for some months of the observed period. The frequencies of the exposure times are related to the monthly sums of exposures. Note the different form of the distribution of the exposure times before and after the eruption.

frequent exposure time is detectable (Fig. 3d), but there still exist some periods with short exposure times of 1.6 ms. This means that the stratospheric dust veil has reached Central Europe (see also the LIDAR measurements of JÄGER, 1992), but has not totally spread. After having a hole in this layer in September, the trend continues from October up to the last investigated month June 1992. Since December 1991 there is also a shift of the shortest exposure time to 1.8 ms detectable (Fig. 3e–f). This can be interpreted, that the stratospheric dust had now totally spread. The most frequent exposure time increased to 2.4 ms. Because the Pinatubo eruption is similar to the El Chichon eruption of 1982 (BLUTH et al. 1992) and the volcanoes are situated in nearly the same latitude, the time scale of the observed atmospheric phenomena can be compared (JÄGER 1992). Such a comparison seems to verify the observed trend in this investigation.

While this work was done, a small shift of the exposure times in spring and summer of 1990 was recognized. This unexpected result seemed to negate the whole investigation. However from the inspection of the literature a report about the Redoubt eruption in Alaska in December 1989 and a perturbation of the atmosphere in the northern hemisphere was found (McCLELLAND et al. 1990). This eruption could explain the previous described shift of the exposure times in 1990.

Conclusion

A shift in the histograms to longer exposure times after the Pinatubo eruption is evident. The position of the shortest and the most frequent exposure time for each month of the investigated period is

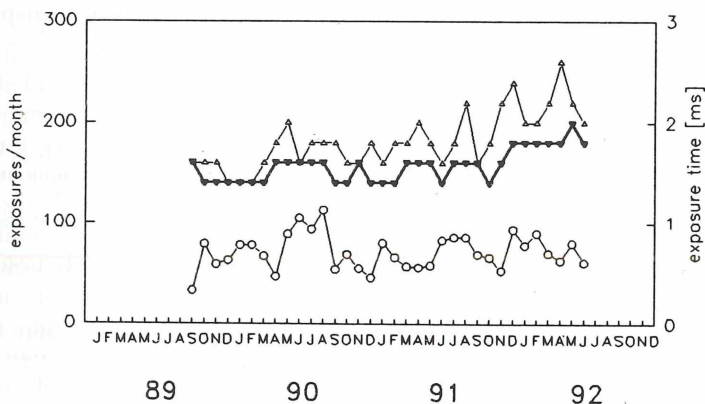


Fig. 4. Monthly shortest exposure times and most frequent exposure times as a function of time (derived from the histograms). The strong line with triangles down shows the shortest exposure time and the weak line with triangles up the most frequent exposure times. At least the very weak line with circles gives the monthly sums of exposures (see also Fig. 1).

given in Fig. 4. A trend to larger values at the end of the period is obvious. If one compares the Pinatubo eruption with the El Chichon eruption (1982), the time scales of the atmospheric perturbations in Central Europa match together and prove the increasing effects at the end of the investigated period. With the background of the Redoubt eruption in Alaska (1989) even a small effect in 1990 can be presumed.

The strongest indicator for a sky darkening by this dust layer is the absence of any short exposure time over a longer period. A tropospheric perturbation would change in shorter cycles due to the shorter lifetime of tropospheric particles. An estimate of the amount of the shift gives a change of more than 10 percent to longer exposure times, although it must be pointed out that a more detailed analysis would be required to give final results.

Appendix: A Short Description of the Pinatubo Eruption

The Mt. Pinatubo is a volcano situated near Manila (Philippines) at 15.14°N and 120.35°E. On April 4, 1991 there was the first eruption since 600 years. A very strong one followed on June 15, 1991. This eruption caused the probably greatest impact to the stratosphere in this century. At least 20 Megatons of aerosols were injected into the stratosphere up to altitudes of more than 30 km, two to three times the impact of the El Chichon eruption in 1982. The leading edge of the dust layer moved to the west and circled the earth in about 3 weeks. The main bulk of the stratospheric layer stayed in a region from 30°N to 20°S within the first months after the eruption (McCORMICK 1992).

The arrival of the first aerosols in Central Europe at the beginning of July 1991 has been reported by JÄGER. Also a short description of the meteorological situation, which has led to the fast transport to Central Europe is given there (JÄGER 1992).

References

- Bluth, G. J. S., S. D. Doiron, C. C. Schnetzler, A. J. Krueger and L. S. Walter 1992. Global tracking of the SO₂-Clouds from the June, 1991 Mount Pinatubo eruptions. *Geophysical Research Letters* 19, 151—154.
- Jäger, H., 1992. The Pinatubo eruption cloud observed by LIDAR at Garmisch-Partenkirchen. *Geophysical Research Letters* 19, 191—194.
- McClelland, L., K. Romanak, T. C. Stein and K. Kivimäki, eds. 1990. Smithsonian Inst., Bull. Global Volcanism Network 15 (1), 12—13.
- McCormick, M. P. 1992. *Geophysical Research Letters* 19, 149.
- Pettauer, T. 1990. *Publ. of Debrecen Heliophys. Obs.* 7, 62—63 = *Mitt. Sonnenobs. Kanzelhöhe* Nr. 65.

Adresse des Verfassers:

Mag. W. Otruba

Sonnenobservatorium Kanzelhöhe

9521 Treffen, Kärnten

In die Sitzungsberichte, Abteilung I, wird aufgenommen:

„Nachträge zur Monographie der Scydmaeniden Südamerikas“ von
w. M. Herbert FRANZ

Im Zeitraum vom 1. 1.—31. 3. 1993 wurden folgende Arbeiten in
die „Monatshefte für Chemie“ aufgenommen:

BOGDANOWICZ-SZWED, K., M. KRASODOMSKA and A. SKONECKA: Reaction
of CH acids with 2-arylidencycloalkanones. Synthesis of β -keto
acid anilide derivatives of naphthalene, indene, fluorene and phen-
anthrene

BURGER, N.: Spectrophotometric determination of nitroprusside by
complex formation with obidoxime

EL-BINDARY, A. A.: Spectrophotometric studies, stability constants and
thermodynamics for complexes of o-hydroxyacetophenone isobuty-
royl-hydrazone with some bivalent transition metal ions

ELLINGER, F., A. GIEREN, T. HÜBNER, J. LEX, F. LUCHESINI F., A. MERZ,
R. NEIDLEIN and J. SALBECK: Ein Beitrag zum Tetrathiaporphy-
cyen-Redoxsystem: Elektrochemische Reduktion eines 20π -Cyclo-
phans zum diatropen 22π -Dianion

ETZLSTORFER, C., and H. FALK: Tautomerism and stereochemistry of
isohypericin, bromohypericines, and gymnochromes: Force field in-
vestigations

FERNÁNDEZ-G., J. M., J. J. LEMBRINO-CANALES, and R. VILLENA-I.: Cop-
per(II) complexes of Schiff bases derived of 2-hydroxy-3-
naphthaldehyde. The crystal and molecular structures of
bis[(phenyl)[(2-oxo-3H-naphth-3-yliden)methyl]aminato]copper
(II) and bis[(benzen-4-trifluoromethyl)[(2-oxo-3H-naphth-3-yl-
dene)-methyl]aminato]copper(II)

FIŠERA, L., M. KONOPÍKOVÁ, P. ERTL and N. PRÓNAYOVÁ: Regioselecti-
vity in the 1,3-dipolar cycloaddition of nitrile oxides to N-(3,5-
dichlorophenyl)itaconimide

FLEISCHHACKER, W., B. RICHTER und H. VÖLLENKLE: Erstmalige Her-
stellung von N,C10-überbrückten Morphin-Derivaten. 5H-10,13-
Iminoethano-phenanthro[4,5-bcd]furan, I

GAWINECKI, R., and B. KANNER: N-Amination of 2,6-di-tert-butylpyri-
dine

GERSHON, H., D. D. CLARKE und M. GERSHON: Evidence of steric factors
in the fungitoxic mechanisms of 8-quinolinol and its 2-, 3-, 4-, 5-,
6-, and 7-chloro and bromo analogues

GOSPODOVA, T. S., and Y. N. STEFANOVSKY: Stereochemical differences
in the Michael addition of phenylacetic acid esters and dialkyl
amides to methyl cinnamate or methyl crotonate

GÖSSINGER, E., M. GRAUPE und K. ZIMMERMANN: Untersuchungen zur
Synthese des Nodusmicin, I. Darstellung von $(\pm)$ -(1R*, 5R*, 6R*,
7S*, 8R*, 9R*, 10R*)-5-Acetyl-7,9-dibenzyloxy-10-hydroxy-8-me-
thylbicyclo[4.4.0]decan-3-on

- GUST, R., H. SCHÖNENBERGER, K.-J. RANGE, U. KLEMENT and M. SCHNEIDER: Crystal structure and hormonal activity of 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-2-phenylethene
- HAUPT-SCHOTT, J., und H. LENTZ: Kopplung einer einfachen sub- oder superkritischen Extraktion mit normalen Analysenmethoden
- HENGGE, E., P. K. JENKNER, A. SPIELBERGER und P. GSPALTL: Ein neuer Weg zu Cyclopentasilanderivaten
- HESEK, D., and A. RYBÁR: 7,8-Disubstituted [1,3]thiazino[2,3-f]purine derivatives
- HIMMELREICH, U., F. TSCHWATSCHAL und R. BORSDORF: NMR-spektroskopische Untersuchungen an Derivaten des 2,4-Dichlorphenoxyessigsäurehydrazids
- KAPPE, C. O., C. WENTRUP and G. KOLLENZ: [2+4] Cycloaddition reactions of neat dipivaloketene
- KESERÜ, G. M., R. KLINGA, G. MEZEY-VANDOR, M. NOGRADI and G. TOTH: Ketal mediated Diels-Alder Type Dimerization of an Arylideneacetone
- KLÖPPFER, W., and M. HEPP: Triplet-triplet annihilation in dilute solid solutions of aromatic polymers
- MAJDAN, M., and P. SADOWSKI: The comparison of the complexation in $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Pr}(\text{SCN})_3$ solutions
- MIKENDA, W., F. PERTLIK and E. STEINWENDER: Hydrogen bonding in 2-hydroxy-benzhydrazide and 2-hydroxy-thiobenzhydrazide. Structural and spectroscopic study
- MÜLLER, A., M. LEMKE, E. KRICKEMEYER, H. BÖGGE und M. PENK: $(\text{NPR}_4^{\text{n}})[\text{SRe}^{\text{v}}(\text{S}_3)(\text{S}_3\text{CMe}_2)]$: ein $[\text{SRe}^{\text{v}}(\text{S}_4)_2]^-$ -Derivat
- PITARCH-VINUESA, M., M. A. MIRANDA, M. MEDIO-SIMON and J. SEPULVEDA-ARQUES. Electron-transfer reactions of 1-phenyl-4-vinylpyrazole mediated by cerium(IV) ammonium nitrate
- PROKSA, B.: Reaction of (Z)-narceine imide with 1,2-epoxypropane
- RAMADAN, A. A. T., M. A. EL-BEHAIRY, A. I. ISMAIL and M. M. MAHMOUD: Synthesis and properties of iron(II) and iron(III) complexes with 3-($\alpha\gamma$ -dicarboxy-n-propylidenehydrazino)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine (DCPT)
- REISCH, J., A. R. R. RAO and C. O. USIFOH: Acetylenic chemistry, Part XXVII. One-pot synthesis of 1,3-dialkylated derivatives of quinaldine and its aza-analogue via Mitsunobu reaction
- REISCH, J., J. ZAPPEL, G. HENKEL und N. EKIZ-GÜCER: Photochemische Studien, 65. Mitt.: Untersuchungen zur Photostabilität von Ethisteron und Norethisteron sowie deren Kristallstrukturen
- SANTER, G., und K. H. ONGANIA: Synthese von benzanellierten Carbacephenen
- SCHUBERT-ZSILAVECZ, M., und J. REINER: NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchung der Struktur und Lösungsgleichgewichte von Hydroxyethylaminotoluchinonen

- SHARMA, R. K.: Stabilities of mixed metal complexes with biologically active colchicine in dioxan-water mixture and their relation with the quantitative softness values: a new approach
- SHRAYDEH, B. F., and N. ZATAR: Donicity and acceptance number effects for the solvatochromic behaviour of bis(2,2'-bipyridyl)biscyanoiron(II) in binary aqueous mixtures
- SHUKLA, J. P., and R. S. SHARMA: Study on complex formation equilibria of tervalent lanthanons with fluorinated β -ketoesters in aqueous dioxane medium
- TRALIĆ-KULENOVIĆ, V., L. FIŠER-JAKIĆ and Z. LAZAREVIĆ: Synthesis and absorption spectral properties of substituted phenylfurylbenzothiazoles and their vinylogues
- ULBRICHT, M., P. BÖHME and U. HARTMANN: Reactions of primary amines and alcohols with 4-toluoyl azide
- VOIGT, W.: Calculation of salt activities in molten salt hydrates applying the modified BET equation
- ZIMMERMANN, K.: Untersuchungen zur Synthese des nodusmicin, II. Synthese und Konformationsuntersuchung von 3,6-disubstituierten Tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-4,9-dienen

ANZEIGER

DER

ÖSTERREICHISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

Jahrgang 1993

Nr. 5

Sitzung vom 17. Juni 1993

Das wirkliche Mitglied Luwig REICH legt für die Aufnahme in den Anzeiger die folgende Arbeit vor:

ÜBER DIE EXISTENZ VON WURZELN BELIEBIGER ORDNUNG

Von FRANZ HALTER-KOCH

Im Rahmen der Iterationstheorie tauchte die folgende — dort als FLORsches Problem bezeichnete — Frage auf ([1], § 2.2):

Welche Abbildungen $f: X \rightarrow X$ einer Menge X haben iterative Wurzeln beliebiger Ordnung? Dabei heißt eine Abbildung $h: X \rightarrow X$ eine iterative Wurzel der Ordnung n von f , wenn $f = h^n = h \circ \dots \circ h$. Ist X endlich, so gilt der folgende auf D. GRONAU und J. SCHWAIGER zurückgehende schöne Kennzeichnungssatz (vgl. [1], Lemma 2.2.1):

Satz 1: *Sei X eine endliche Menge, $s = \#X$ und $m = \text{kgV}(2, 3, \dots, s)$. Hat eine Abbildung $f: X \rightarrow X$ eine iterative Wurzel der Ordnung m , so ist f idempotent (d. h., $f \circ f = f$).*

Ist X eine endliche Menge, so ist die Menge $\text{Abb}(X, X)$ aller Abbildungen von X in sich mit der Komposition als Verknüpfung ein endliches Monoid. Zweck dieser Note ist die Verallgemeinerung von Satz 1 auf diese Situation, wobei sich auch eine geringfügige Verschärfung ergibt.

Sei A eine endliche Menge und $(a, b) \mapsto ab$ eine potenzassoziative Verknüpfung auf A . Für ein Element $a \in A$ definiere ich seine Ordnung $\omega(a)$ und seine Periodenlänge $d(a)$ durch

$$\omega(a) = \#\{a^n \mid n \in \mathbb{N}\}$$

und

$$a^{\omega(a)+1} = a^{\omega(a)-d(a)+1}.$$

Offensichtlich sind dann die Elemente $a, a^2, \dots, a^{\omega(a)}$ paarweise verschieden, und

$$a^{\omega(a)+k+jd(a)} = a^{\omega(a)+k} \text{ für alle } j \geq 0 \text{ und } k > -d(a).$$

Ist X eine endliche Menge, $A = \text{Abb}(X, X)$, $\#X = s$ und $m = \text{kgV}(2, 3, \dots, s)$, so ist $\omega(f) \leq m$ und $d(f) \mid m$ für alle $f \in \text{Abb}(X, X)$. Daher ist Satz 1 ein Spezialfall des folgenden allgemeineren Resultats.

Satz 2. Sei $A = \{a_1, \dots, a_N\}$ eine endliche Menge und $(a, b) \mapsto ab$ eine potenzassoziative Verknüpfung auf A . Sei $d = \text{kgV}\{d(a_1), \dots, d(a_N)\}$, $m \geq \max\{\omega(a_1), \dots, \omega(a_N)\} - 1$ und $d \mid m$. Dann folgt

$$a^{2m} = a^m$$

für alle $a \in A$. Insbesondere ist jedes Element $a_0 \in A$, das in A eine m -te Wurzel besitzt, ein Idempotent.

Beweis. Wegen $m \geq \max\{\omega(a_1), \dots, \omega(a_N)\} - 1$ folgt für $k = 1, \dots, N$

$$a_k^{m+rd(a_k)} = a_k^m \quad \text{für alle } r \geq 0,$$

also wegen $d(a_k) \mid d$ auch

$$a_k^{m+rd} = a_k^m \quad \text{für alle } r \geq 0.$$

Wegen $d \mid m$ folgt daraus $a^{2m} = a^m$ für alle $a \in A$. $\square$

Literatur

[1] Targonski, G.: New directions and open problems in iteration theory, Ber. math.-stat. Sek. Forsch. Graz Nr. 229 (1984).

Franz Halter-Koch
Institut für Mathematik
Karl-Franzens-Universität
Heinrichstraße 36/IV
A-8010 Graz, Österreich

Anzeiger der Österreichischen Akademie der Wissenschaften,
math.-naturwiss. Klasse **130** (1993), 27—30

Das wirkliche Mitglied Josef ZEMANN legt für die Aufnahme in
den Anzeiger die folgende Arbeit vor:

SYNTHESE UND KRISTALLSTRUKTURBESTIMMUNG VON Ag_3AsS_4
(EIN VERTRETER DES STRUKTURTYPUS ENARGIT, Cu_3AsS_4).

Von JOHANNA ROSENSTINGL

(Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien)

Abstract. Synthesis and crystal structure determination of Ag_3AsS_4 (a representative of the structure type enargite, Cu_3AsS_4)

Investigations in the system of Ag-As-S under hydrothermal conditions yield crystals tetrathio-arsenate(V) Ag_3AsS_4 . The structure, derived by single crystal x-ray methods (space group $Pmn2_1$; $a = 7.801 \text{ \AA}$, $b = 6.973 \text{ \AA}$, $c = 6.567 \text{ \AA}$, $Z = 2$), represents an enargite type structure.

Bei Untersuchungen im System Ag-As-S unter hydrothermalen Bedingungen konnte im stark alkalischen Milieu von 5 n NaOH bei einem Molverhältnis 1:1:10 der Elemente Ag, As und S eine kristalline Phase synthetisiert werden, deren chemische Formel durch Strukturbestimmung als Ag_3AsS_4 bestimmt wurde. Der Temperaturbereich lag bei den Serienversuchen zwischen 440–500 K, der Füllungsgrad wurde so gewählt, daß der Sättigungsdampfdruck der Komponenten erreicht wurde. Bei sämtlichen Syntheseuntersuchungen wurden mit „Teflon“ ausgekleidete Stahlautoklaven verwendet. Kristalle von Ag_3AsS_4 sind dunkelrot, durchscheinend und nach [001] gestreckt, sämtliche Flächen leicht angeätzt. Eine eindeutige Indizierung der Flächen war daher nicht möglich.

Nach der Datensammlung mit Hilfe eines Stoe 4-Kreisdiffraktometers AED2 (Tabelle 1) wurde die Struktur mit Hilfe des Programmsystems MULTAN86 (T. Debaerdemaker et al., 1986) und Differenzfouriersummutation (SHELX76, Sheldrick, 1976) gelöst. Die Struktur wurde bis zu einem R-Wert von 3.8% verfeinert, die Strukturparameter sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Diskussion

Die Struktur ist aus eckenverknüpften AgS_4 und AsS_4 Tetraedern aufgebaut (vgl. Tabelle 3). Die Ag-S Abstände liegen zwischen 2.511 Å und 2.615 Å und entsprechen damit gut den üblichen Literaturwerten (z. B. Matsumoto & Nowacki, 1969; Auernhammer et al., 1993). Die Tetraederwinkel variieren zwischen 98.41° und 124.05°; dennoch liegt der Mittelwert in beiden Fällen nahe dem Idealwert von 109.47°. Auch die Dimension der AsS_4 -Tetraeder entsprechen gut den Literaturangaben (Adiwidjaja & Löhn, 1970; Pertlik, 1992).

Tabelle 1: Kristalldaten mit Standardabweichungen in Klammern, Meßbedingungen für die Röntgenintensitäten sowie Ergebnisse der Strukturberechnung für Ag_3AsAs_4 .

$a = 7.801$ (1) Å	$V = 357.2$ Å ³
$b = 6.973$ (1) Å	$Z = 2$
$c = 6.567$ (1) Å	$RG: Pmn2_1$ (No. 31)

Symmetrieunabhängige Reflexe: 856

Reflexe mit $F_0 > 3 \sigma F_0$: 593

R -Wert/ R_w -Wert; $w = [\sigma(F_0)]^{-2}$: 0.038/0.034

Anzahl der Variablen: 43

Vierkreisdiffraktometer AED2 (Stoe & Cie, Darmstadt); $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung; Graphitmonochromator; $2\theta/\omega$ scan; Schrittweite 0.03° ; Meßzeit 0.5 bis 1.5 s pro Meßpunkt. Anzahl der Meßpunkte: $40 + \alpha_1$, α_2 -Aufspaltung; Meßbereiche $2^\circ < 2\theta < 70^\circ$.

Streukurven und Dispersionsterme für neutrale Atome (International Tables for X-ray Crystallography, 1974).

Tabelle 2: Atomkoordinaten und äquivalente Temperaturparameter für Ag_3AsS_4 . Standardabweichungen in Klammern.

$$U_{\text{equiv}} = (U_{11} + U_{22} + U_{33})/3$$

* Parameter invariant; Festlegung des Ursprungs der Elementarzelle in Richtung der polaren Achse.

Atom	x	y	z	U_{equiv}
As	0.0	0.8096 (2)	0.0 *	0.0144
Ag(1)	0.0	0.1487 (3)	0.5289 (4)	0.0539
Ag(2)	0.2297 (1)	0.3023 (2)	0.9800 (3)	0.0490
S (1)	0.0	0.8121 (7)	0.6708 (6)	0.0300
S (2)	0.0	0.0946 (6)	0.1348 (7)	0.0272
S (3)	0.2724 (3)	0.3451 (4)	0.6038 (5)	0.0256

Tabelle 3: Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel von Ag_3AsS_4 mit Standardabweichungen in Klammern

			Abstand [$\text{\AA}$]	Winkel [$^\circ$]
Ag(1) – S	(1)	2.525 (5)	S (1) – Ag (1) – S (2)	103.4 (1)
	(2)	2.616 (5)	– S (3)	115.1 (1) 2×
	(3)	2.575 (3) 2×	S (2) – Ag (1) – S (3)	105.4 (1) 2×
			S (3) – Ag (1) – S (3)	111.2 (1)
Ag(2) – S	(1)	2.590 (3)	S (1) – Ag (2) – S (2)	102.0 (1)
	(2)	2.518 (3)	– S (3)	98.4 (1)
	(3)	2.579 (3)	– S (3)'	114.0 (1)
	(3)'	2.511 (4)	S (2) – Ag (2) – S (3)	114.5 (1)
			– S (3)'	124.1 (1)
			S (3) – Ag (2) – S (3)'	101.4 (1)
As – S	(1)	2.162 (4)	S (1) – As – S (2)	113.5 (2)
	(1)	2.176 (4)	– S (3)	108.4 (1) 2×
	(3)	2.186 (3) 2×	S (2) – As – S (3)	109.0 (1) 2×
			S (3) – As – S (3)	108.6 (1)

Da es sich bei dieser Struktur um einen Vertreter des Enargittyps handelt (*Adiwidjaja & Löhn, 1970*), läßt sich auch das Ag_3AsS_4 als Überstruktur des Wurtzit (= ZnS , dihexagonal pyramidal) interpretieren, in dem die Zinkatome geordnet durch Ag und As ersetzt werden (*Wyckoff, 1964*). Da die AsS_4 -Tetraeder keine gemeinsamen S-Atome besitzen, ist die Verbindung Ag_3AsS_4 somit als Inselthioarsenat anzusehen (*vgl. Pertlik, 1978*).

Herrn Prof. Dr. F. Pertlik wird für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für weiterführende Diskussionen gedankt. Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde durch Mittel aus der Hochschuljubiläumssstiftung der Stadt Wien ermöglicht.

Literatur

- Adwidjaja, G., und J. Löhn, 1970: Strukturverfeinerung von Enargit, Cu_3AsS_4 . *Acta Cryst. B26*, 1878–1879.
- Auernhammer, M., H. Effenberger, E. Irran, E. Pertlik und J. Rosengling, 1993: The structure of ammonium-disilver(I)-tetrathioarsenate(V). *Journ. Solid State Chem.* [im Druck].
- International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV 1974: Revised and supplementary tables. Birmingham: The Kynoch Press.
- Matsumoto, T., und W. Nowacki, 1969: The crystal structure of trechmannite, AgAsS_2 . *Z. Krist. 129*, 163–177.
- Debaermaeker, T., G. Germain, S. E. Hull, M. Irwin, P. Main, C. Tate und M. M. Woolfson, 1986: MULTAN86, Computer programs for the automatic solution of crystal structures from x-ray diffraction data.

Pertlik, F., 1978: Die Mineralgruppe der Arsenite (As(III)-O-Verbindungen), Mitt. d. Österr. Min. Ges. 126, 11—19.

Pertlik, F., 1992: Synthese und Kristallstrukturbestimmung der Verbindung Ag_7AsS_6 nebst einem Vergleich mit dem Mineral Billingsleyit. Öster. Akad. Wiss., Math.-Naturwiss. Kl. Anzeiger. [im Druck].

Sheldrick, G., 1976: SHELX-76, Programs for crystal structure determination, Cambridge.

Wyckoff, R. W. G., 1964: Crystal structures. Vol. 2, Sec. Ed., p. 76—79. New York—London—Sidney: John Wiley & Sons.

In die Sitzungsberichte, Abteilung I, werden aufgenommen:

„Die Fauna der miozänen Spaltenfüllung von Neudorf an der March (Slowakei). Palaeomerycidae“ von w.M. H. ZAPFE

„Untersuchung der Genauigkeit des planaren rektilinearen Koordinatennetzes in der alten chinesischen Kartographie“ von M. MARKYTAN (vorgelegt von w.M. O. HITTMAYER)

In die Sitzungsberichte, Abteilung II, werden aufgenommen:

„Zur Radontransformation III“ von w.M. E. HLAWKA

„Radon transform and uniform distribution“ von w.M. E. HLAWKA (auf Wunsch des Autors zurückgezogen)

„On the Oscillatory Properties of the Solutions of Partial Differential-Difference Equations“ von D. BAINOV, Y. DOMSHLAK (vorgelegt von w.M. SCHMETTERER)

ANZEIGER

DER

ÖSTERREICHISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

Jahrgang 1993

Nr. 6

Sitzung vom 15. Oktober 1993

Das wirkliche Mitglied Edmund HLAWKA legt für die Aufnahme in den Anzeiger die folgende Arbeit vor:

UNIFORM DISTRIBUTION OF PRIME POWER SEQUENCES*

Von S. SRINIVASAN and R. F. TICHY

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß die Folge $(p^{\alpha_1}, \dots, p^{\alpha_s})$ gleichverteilt modulo 1 in (s Dimensionen) ist. Dabei läuft p durch die Primzahlen und $\alpha_1, \dots, \alpha_s$ sind paarweise verschiedene, positive, nicht-ganze Zahlen. Ferner wird eine Diskrepanzabschätzung angegeben. Der Beweis beruht auf einer Kombination einer Methode von TOLEV (für Exponenten < 1) und einer eindimensionalen Methode von BAKER und KOLESNIK.

It is well known that the sequence (p^α) is uniformly distributed modulo 1 as p runs over prime values (and α denotes a non-integral positive number). More precisely, let us consider the discrepancy

$$D(N) = \sup_{0 \leq x \leq 1} \left| \sum_{\substack{p \leq N \\ \{p^\alpha\} \leq x}} 1 - \pi(N)x \right|, \quad (1)$$

where $\{.\}$ denotes the fractional part and $\pi(N)$ as usual the number of primes $\leq N$. In the case $\alpha > 1$ LEITMANN [6] showed that $D(N) = O(N^{1-\delta})$ as $N \rightarrow \infty$, for some $\delta > 0$. Earlier, VINOGRADOV [9] did some work concerning that problem; his method was refined by BAKER and KOLESNIK [1], who obtained $\delta = (15000\alpha^2)^{-1}$ (for $N > c_1(\alpha)$). Quite different methods are appropriate in the case $0 < \alpha < 1$; see BALOG [2] and HARMAN [3]. In a quite recent paper TOLEV [8] considered an extension to higher dimensions. Let $\alpha_1, \dots, \alpha_s$ be distinct positive numbers < 1 and define the discrepancy

* The result of this note was found during a visit of the second author at TATA Institute, Bombay (1992).

$$D(N) = \sup_{\substack{0 \leq x \leq 1 \\ j=1, \dots, s}} \left| \sum_{\substack{p \leq N \\ \{p^{\alpha_j}\} \leq x_j \\ j=1, \dots, s}} 1 - \pi(N) x_1 \dots x_s \right| \quad (2)$$

of the sequence $(p^{\alpha_1}, \dots, p^{\alpha_s})$, where p runs over the set of prime numbers. Then Tolev proved

$$D(N) = O(N^{1-\delta} \log^{s+9} N) \text{ with } \delta = \frac{1}{3} \min_{i,j=1, \dots, s} \left(\frac{1}{4}, 1 - \alpha_j, \alpha_i, |\alpha_i - \alpha_j| \right).$$

The main tools of his proof are Erdős–Turan–Koksma's inequality, a partial summation technique for estimating exponential sums and an application of zero-density estimates for the Riemann Zeta function.

The aim of this note is to give an extension of Tolev's result to arbitrary positive (non-integral) exponents.

Theorem. Let $\alpha_1, \dots, \alpha_s$ be distinct positive non-integral numbers. Then the discrepancy $D(N)$ of the sequence $(p^{\alpha_1}, \dots, p^{\alpha_s})$ satisfies an estimate $D(N) = O(N^{1-\delta})$ as $N \rightarrow \infty$, for some positive δ .

The proof of this result can be given by a combination of Tolev's method and the Baker–Klesnik approach for the one-dimensional case. More precisely, the following three main lemmata have to be used.

Lemma 1 (ERDÖS–TURAN–KOKSMA, cf. [5]). Let $z_n = (z_n^{(1)}, \dots, z_n^{(s)})$ be an s -dimensional point sequence. Then its discrepancy $D(N, z_n)$ satisfies an estimate

$$D(N, z_n) \leq \frac{N}{H} + \sum_{0 < \|h\| \leq H} \frac{1}{r(h)} \left| \sum_{h \leq N} e^{2\pi i \langle h, z_n \rangle} \right|,$$

where H is an arbitrary positive integer, $h = (h_1, \dots, h_s)$ runs over all integral lattice points with $\|h\| := \max_{i=1, \dots, s} |h_i| \leq H$. $\langle \cdot, \cdot \rangle$ denotes the usual

inner product and $r(h) := \prod_{i=1}^s \max(1, |h_i|)$.

Lemma 2. Assume that $1 \leq T \leq N$. Then

$$\sum_{|\gamma| \leq T} N^\beta \ll \begin{cases} T N^{1/2} \log^6 N & \text{for } N^{3/4} \leq T \leq N \\ N e^{(\sqrt{\log N} - (\sqrt{3} \log T)^2) \log^6 N} & \text{for } N^{1/3} \leq T \leq N^{3/4}, \\ N \log^6 N & \text{for } T \leq N^{1/3} \end{cases}$$

where $\varrho = \beta + i\gamma$ runs over the non-trivial zeroes of the Riemann zeta function.

(This lemma follows from Ingham's density theorem, cf. [7], p. 236).

Lemma 3. Let $\alpha = \alpha_r > \alpha_{r-1} > \dots > \alpha_1 > 0$ and assume $\alpha > 1$ (non-integral) and let $g(z) = R_1 z^{\alpha_1} + \dots + R_r z^{\alpha_r}$. Assume further $Z \leq 2$, $Z_1 \leq 2Z$ and $1 \leq R_r \leq Z^{\alpha(1+9\delta)}$ for some (suitably chosen) $\delta > 0$. Then

$$\sum_{Z < n \leq Z_1} e^{2\pi i g(n)} \ll Z^{1-9\varepsilon} (R_r Z^\alpha)^{-(\delta/\alpha)} \quad (\varepsilon > 0).$$

(This is an extension of Proposition 1 in [1] which can be proved by an application of Vinogradov's mean-value theorem).

The theorem now follows by using Lemma 1 and distinguishing two cases. If the exponential sums consist only of terms with exponents < 1 one can use Tolev's partial summation technique and Lemma 2. If there occurs at least one term with exponent > 1 , then one has to apply Lemma 3. In that case one again has to apply summation (see [1], section 2) which involves sums of the type

$$\sum_{P < n \leq P_1} A(n) f(n),$$

A denoting von Mangoldt's function. For estimating such sums a decomposition technique of Heath-Brown has to be used. After that Lemma 3 can be applied which yields a proof of the theorem. We do not work out all the details since they are technically elaborate but the main ideas follow the lines of the Baker-Kolesnik approach.

We conclude this note posing a problem which — until now — we cannot settle by the above methods.

Problem. Let us consider the sequence $(p_{n+1}^{\alpha_1}, \dots, p_{n+s}^{\alpha_s})$, where $\alpha_1, \dots, \alpha_s$ are distinct positive non-integral numbers and (p_n) is the sequence of primes. Then we conjecture for the discrepancy $D(N)$ of this sequence again an estimate of the type $D(N) = o(N^{1-\delta})$ for some positive δ .

Remark. If all exponents $\alpha_1, \dots, \alpha_s < 1$, then the conjecture immediately follows from the above theorem since the distance of the points $(p_{n+1}^{\alpha_1}, \dots, p_{n+s}^{\alpha_s})$ and $(p_n^{\alpha_1}, \dots, p_n^{\alpha_s})$ tends to O as $n \rightarrow \infty$. In general this is not the case and one may have to use more refined arguments.

References

- [1] Baker, R.C., and G.Kolesnik: On the distribution of p^α Modulo One, Journ. Reine und Angew. Math. 356 (1985), 174—193.
- [2] Balog, A.: On the fractional part of p^β , Arch. Math. 40 (1983), 434—440.
- [3] Harman, G.: On the distribution of p modulo one, Mathematika 30 (1983), 104—116.
- [4] Hlawka, E.: Theorie der Gleichverteilung, Bibl. Inst., Mannheim-Wien-Zürich, 1979.
- [5] Kuipers, L., and H.Niederreiter: Uniform Distribution of sequences, John Wiley and Sons, New York, 1974.
- [6] Leitmann, L.: On the distribution of some sequences, J. London Math. Soc. 14 (1976), 430—432.

[7] Titchmarsh, E.G.: The Theory of the Riemann Zeta Funktion, Clarendon Press, Oxford, 1986.

[8] Tolev, D.I.: On the simultaneous distribution of the fractional parts of different powers of prime numbers, Journ. Number Theory 37 (1991), 298—306.

[9] Vinogradov, Estimate of a prime-number trigonometric sum (in Russian), Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Mat. 23 (1959), 157—164.

S. Srinivasan
Tata Institute
Bombay, India

R. F. Tichy
Institut f. Mathematik
TU Graz, Austria

Anzeiger der Österreichischen Akademie der Wissenschaften,
math.-naturwiss. Klasse 130 (1993), 37—42

Das wirkliche Mitglied Heinz LÖFFLER legt für die Aufnahme in den Anzeiger die folgende Arbeit vor:

DER EINFLUSS VON SCHWERMETALLEN AUF DIE PROTEIN- UND LIPID-KONZENTRATION DER HÄMOLYPHE DES FORSTSCHÄDLINGS *Lymantria dispar* L. (LYMANTRIIDAE; LEPIDOPTERA)

Von JOHANNA ORTEL

Zusammenfassung

Der Forstschädling *Lymantria dispar* wurde während seiner Larvalentwicklung über eine künstliche Diät mit zwei verschiedenen Konzentrationen von Cadmium (2 ppm und 6 ppm FG Futter), Blei (4 ppm und 12 ppm), Kupfer (6 ppm und 10 ppm) oder Zink (60 ppm und 100 ppm) belastet. Kontrollindividuen fraßen unkontaminierte Diät bzw. Eichenlaub. Im 4. Larvenstadium wurde den Tieren Hämolymphe abgenommen, um die Protein- und Fettkonzentration in dieser in Abhängigkeit von der Metallbelastung zu bestimmen. Erwartungsgemäß ergaben sich entsprechend der verschiedenen Futterqualität (Eichenlaub – Kunstfutter) deutliche Unterschiede im Protein- und Lipidgehalt der Hämolymphe von kunstfutter- und eichenlaubgezogenen Individuen. Die Proteinkonzentration war bei ersteren signifikant geringer als bei zweiteren, während die Fettkonzentration deutlich höher lag. Beide Belastungsstufen von Pb und die höhere von Cu hatten auf keinen der beiden Inhaltsstoffe Einfluß. Hingegen hatten Cd, Zn und Cu (geringere Konzentration) eine bemerkenswerte Abnahme beider Stoffkonzentrationen zur Folge. Es werden sowohl die möglichen Ursachen solcher Veränderungen als auch Auswirkungen auf einen Antagonisten von *L. dispar* diskutiert.

Abstract

Effects of trace metals on the protein and lipid concentration in the hemolymph of *Lymantria dispar* L. (Lymantriidae, Lepid.): *Lymantria dispar*, a forest pest insect, was contaminated with trace metals via its artificial larval diet. Cd, Pb, Cu and Zn were each applied at two different concentrations (2 and 6 ppm Cd fw diet, 4 and 12 ppm Pb, 6 and 10 ppm Cu, 60 and 100 ppm Zn). Control individuals were reared on uncontaminated diet and on oak leaves, respectively. On the third day of the 4th instar hemolymph was taken from the larvae to determine protein and lipid concentrations of the hemolymph. Due to different food quality protein concentrations were higher whereas lipid concentrations were lower in the oak leaf reared group than in the diet reared groups. The high Cu and both Pb concentrations applied did not affect the protein and lipid content of hemolymph. But Cd, Zn and Cu (low concentration) in the diet reduced the levels of both substances significantly. Possible reasons for such changes and possible implications on an antagonistic species of *L. dispar* are discussed.

Keywords: *Lymantria dispar*, hemolymph quality, protein, lipid, metals, contamination, insect, lepidoptera.

Einleitung

L. dispar wurde bereits auf ihre Empfindlichkeit gegenüber den Schwermetallen Cd, Pb, Cu und Zn untersucht (GINTENREITER et al. 1993). Auf Metallbelastung während der Larvalentwicklung reagiert *L. dispar* in Abhängigkeit vom Metall und dessen Konzentration mit Entwicklungsverzögerung, geringerem Wachstum, erhöhter Larvenmortalität und/oder geringerem Fortpflanzungserfolg (GINTENREITER

et al. 1993). Beeinträchtigungen der eben genannten Vitalitätsparameter sind auch für natürliche Streßfaktoren wie Nahrungsqualität (LINDROTH et al. 1991, NUSSBAUMER 1992) oder Temperatur (REYNOLDS und NOTTINGHAM 1985) nachgewiesen und müssen sich letztendlich auf Änderungen im Stoffwechsel zurückführen lassen. So verringert sich bei *L. dispar* die Assimilationseffizienz unter Metalleinfluß (FINK 1993, JÖBSTL 1993).

Da die larvale Hämolymphe der Lepidopteren eine wichtige Speicherfunktion hat (LEVENBOOK 1985) und vom Fettkörper straff reguliert wird (PALLI und LOCKE 1987), sollten sich Stoffwechseländerungen relativ leicht in der Hämolymphezusammensetzung dokumentieren lassen. Um erste Hinweise zu bekommen, in welcher Weise die Metalle Cd, Pb, Cu und Zn in den Stoffhaushalt von *L. dispar* eingreifen, wurde die Hämolymphezusammensetzung metallbelasteter Larven untersucht. In der vorliegenden Mitteilung sollen erste Ergebnisse der Bestimmung von Protein- und Fettkonzentrationen in der Hämolymphe metallbelasteter L4 von *L. dispar* vorgestellt werden.

Material und Methode

Freilandgelege von *Lymantria dispar* aus Neusiedl/Zaya (NÖ) bzw. St. Margarethen/Bgld. lieferten das Zuchtmaterial für die Laborversuche. Die Larven fraßen ab dem Schlupf an einer Weizenkeimdiät (BELL et al. 1981) oder an Eichenlaub (24° C; 12 H: 12 D). Die künstliche Diät wurde mit Cd (2 ppm, 6 ppm bezogen auf FG Futter; $\times 5$ bezogen auf TG Futter), Pb (4 ppm, 12 ppm FG), Cu (6 ppm, 10 ppm FG) oder Zn (60 ppm, 100 ppm FG) kontaminiert. Der Versuchsansatz umfaßte 200 Tiere pro Metal und Konzentration. Als Kontrolle dienten je 200 Tiere auf unkontaminierter Diät und auf Naturfutter (Eichenlaub).

Die Hämolymphabnahme erfolgte jeweils am dritten Tag des 4. Larvenstadiums, indem das erste Bauchbeinpaar mit einer Insektennadel angestochen wurde und der austretende Hämolymphtropfen mit einer Mikrokapillare aufgenommen wurde. Es wurde etwa 100 μ l gepoolt (4–10 Individuen) und sofort eingefroren. Für die Inhaltsstoffbestimmungen wurde zellfreie Hämolymphe herangezogen (zentrifugiert bei 730 g, 10 min).

Proteinbestimmung: Die Proteine von 10 μ l Hämolymphe wurden mit 0.5 ml 90%igem Äthanol gefällt, zentrifugiert, das Pellet in 1 ml 1 n NaOH aufgelöst und die Proteinkonzentration photometrisch bei 595 nm nach BRADFORD (1976) bestimmt. Als Standard diente BSA (2 mg/ml).

Lipidbestimmung: 20 μ l Hämolymphe bzw. 20 μ l Lipidstandard (10 mg/ml) wurden in 300 μ l H₂SO₄ bei 100° C im Thermoblock aufgeschlossen, danach unter Fließwasser auf RT abgekühlt. Die Konzentrationsbestimmung wurde ebenfalls photometrisch bei 530 nm durchgeführt (Merckotest 3321).

Die statistische Auswertung erfolgte mittels Pearson-Maßkorrelation und t-Test, da in allen Fällen Normalverteilung vorlag (Kolmogorov-Smirnov Goodness of Fit Test).

Ergebnisse

Alle auf Kunstfutter gezogenen *L. dispar* Larven (kontaminiert und unbelastet) weisen deutlich geringere Proteinkonzentrationen in der Hämolymphe auf als jene Tiere, die Eichenlaub (EF) fraßen ($p \ll 0.01$, Abb. 1A). Die Kontamination mit Cadmium (Cd2, Cd6) und Zn (Zn60, Zn100) sowie mit Cu6 resultierte in der Reduktion der Proteinkonzentration gegenüber der NF-Gruppe ($p \ll 0.001$). Eine metallkonzentrationsabhängige Veränderung der Proteine ergab sich nur bei Cu (Cu6/Cu10 $p < 0.001$, $t = + 4.21$).

Im Gegensatz zur Proteinkonzentration lag die Lipidkonzentration bei der EF-Gruppe unter jener der NF-Gruppe ($p < 0.001$, Abb. 1B). Wieder beeinflussten Cd, Zn und Cu die Lipidkonzentration negativ ($0.01 > p < 0.001$). Signifikante Unterschiede im Lipidgehalt traten sowohl zwischen Cu10 und Cu6 ($p < 0.01$, $t = + 2.96$) als auch zwischen Zn60 und Zn100 ($p < 0.001$, $t = - 4.45$) auf.

Eine positive Korrelation von Protein- und Fettkonzentrationen ergab sich bei 6 der 10 Versuchsgruppen (Tabelle 1).

Tab. 1: Pearson-Maßkorrelation der Lipid- und Proteinkonzentrationen in der Hämolymphe von *L. dispar* (L4), $n = 10-15$ /Gruppe, n. s. = nicht signifikant.

	EF	NF	Cd6	Cd2	Pb12	Pb4	Cu10	Cu6	Zn100	Zn60
r	0,664	0,715	0,291	0,312	0,613	0,729	0,904	0,660	-0,045	0,383
p	<0,05	<0,01	n. s.	n. s.	<0,02	<0,02	<0,001	<0,05	n. s.	n. s.

Diskussion

Während der Entwicklung von Insekten verändert sich die Hämolymphezusammensetzung nicht nur von Stadium zu Stadium, es können auch drastische Konzentrationsänderungen z. B. von Proteinen und Lipiden innerhalb eines Stadiums auftreten (NOWOSIELSKI und PATTON 1965, JANDA 1987, EMMERICH 1970, LEONARD und KUNKEL 1988). Darüberhinaus hängt die Hämolymphezusammensetzung auch von der Art der Nahrung ab (Naturfutter oder künstliche Diät; JUNGREIS et al. 1973, DAHLMAN 1969). Dementsprechend wiesen die eichenlaubgefütterten Larven von *L. dispar* signifikant verschiedene Protein- und Fettkonzentrationen im Vergleich zur NF-Gruppe auf. Inzwischen begonnene Analysen des Aminosäuregehaltes der Hämolymphe können diese Unterschiede erklären helfen.

Die Kontamination mit Cd, Cu und Zn scheint zunächst einen deutlichen Einfluß auf den Protein- und Lipidgehalt der Hämolymphe zu haben. Dies kann den direkten Einfluß des Metalles darstellen, aber auch nur eine Entwicklungsverzögerung anzeigen (GINTENREITER et al. 1993); d. h. obwohl allen Tieren am 3. Tag des 4. Larvenstadiums das Blut abgenommen wurde, müssen sie sich nicht im gleichen Entwicklungsabschnitt des L4 befunden haben (s. o.). Die festgestellten Verän-

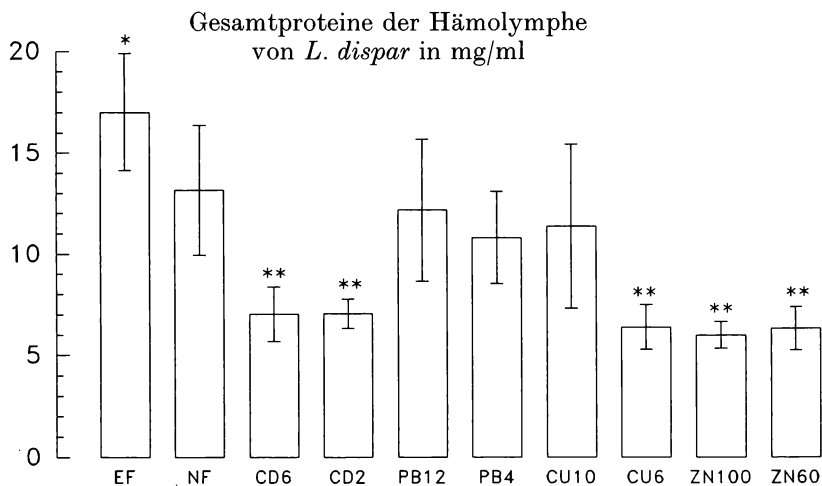


Abb. 1A

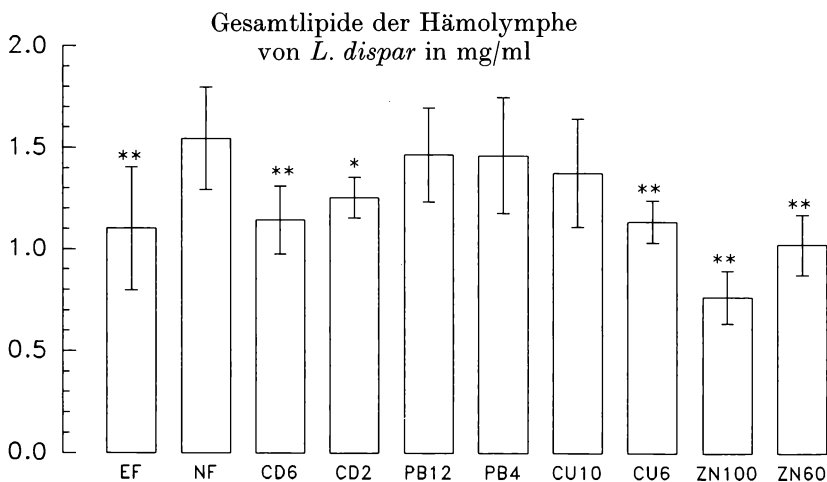


Abb. 1B

Abb. 1: A) Proteinkonzentrationen (mg/ml) und B) Lipidkonzentrationen (mg/ml) in der Hämolymphe von *Lymantria dispar* am 3. Tag des 4. Larvenstadiums bei Kontamination mit Cd, Pb, Cu und Zn. Mittelwerte und Standardabweichung sind angegeben, Stichprobenumfang/Gruppe n = 10–15.

EF ... Individuen mit Eichenlaub gefüttert

NF ... Kontrolle, unbelastete künstliche Diät

CD6 ... 6 ppm Cd im Kunstfutter (FG), Pb12 ... 12 ppm Pb im Futter usw.

* ($p < 0,01$), ** ($p < 0,001$) ... signifikanter Unterschied zu NF-Gruppe (T-Test)

A) t-Werte von t-Test: EF – 3,04, Cd6 + 6,58, Cd2 + 5,84, Cu6 + 6,34, Zn100 + 6,86, Zn60 + 7,78

B) t-Werte: EF + 3,79, Cd6 + 4,37, Cd2 + 2,92, Cu6 + 4,08, Zn100 + 7,63, Zn60 + 5,98.

derungen im Lipid und Proteingehalt der Hämolymphe der Cu und Zn-belasteten Gruppen könnten durchaus nur auf eine Entwicklungsverzögerung zurückzuführen sein (s. o.), da die angewandten Konzentrationen über den No-Observed-Effect-Concentrations, die GINTENREITER et al. (1993) für die Entwicklungsgeschwindigkeit von *L. dispar* angeben, liegen. Hingegen wirken 2 ppm Cd im Futter (FG) nicht mehr entwicklungsverzögernd (GINTENREITER et al. 1993). Wohl aber können die beobachteten Abweichungen in der Cd2-Gruppe sowohl Folge als auch Ursache weiterer Stoffwechselstörungen sein. Solche Störungen können antagonistische Arten wie die Braconide *Glyptapanteles liparidis* Bouché, die sich in der Hämolymphe entwickelt und ausschließlich von dieser ernährt, schon deutlich beeinträchtigen (ORTEL et al. 1993). Die Entwicklungsverzögerung von *G. liparidis* in metallbelasteten *L. dispar* Larven interpretierten ORTEL et al. (1993) als Folge geänderter Hämolymphequalität metallkontaminierter Wirte. Die Ergebnisse der vorliegenden Studie scheinen diese Hypothese zu unterstützen.

Die Arbeit wurde mit Mitteln des österreichischen „Fonds für Wissenschaft und Forschung“ (Projekt Nr. P 8680 BIO) gefördert.

Literatur

Bell, R. A., C. D. Owens, M. Shapiro and J. R. Tardiff (1981): Mass rearing and virus production. In: Doane, C. C., and M. L. McManus (Eds.): The gypsy moth: research toward integrated pest management. Forest Service, Science and Education Agency, Technical Bulletin 1584. U.S. Dept. of Agriculture, Washington D. C.

Bradford, M. M., (1976): A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principal of protein-dye binding. *Anal. Biochem.* 72, 248—254.

Dahlman, D. L. (1969): Haemolymph specific gravity, soluble total protein and total solids of plant-reared, normal, and parasitized diet-reared tobacco hornworm larvae. *J. Insect. Physiol.* 15, 2075—2048.

Emmerich, H. (1970): Über die Hämolympheproteine von *Pyrrhocoris apterus* und über die Bindung von Ecdyson durch Hämolympheproteine. *J. Insect Physiol.* 16, 725—747.

Fink, B. (1993): Kinetische Studien zweier essentieller Metalle — Kupfer und Zink — an *Lymantria dispar* L. (Lymantriidae, Lep.). Dipl. Arb. Univ. Wien, pp. 70.

Gintenreiter, S., J. Ortel and H. J. Nopp (1993): Effects of different dietary levels of cadmium, lead, copper and zinc on the vitality of the forest pest insect *Lymantria dispar* L. (Lymantriidae, Lepid.). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 25, 62—66.

Janda, V. (1987): Beitrag zur Stoffwechselphysiologie der Insektenmetamorphose. *Scripta Fac. Sci. Nat. Univ. Purk. Brun.* 17 (9—10): 515—530.

Jungreis, A. M., P. Jatlow and G. R. Wyatt (1973): Inorganic ion composition of haemolymph of the cecropia silkmoth: changes with diet and ontogeny. *J. Insect Physiol.* 19, 225—233.

Jöbstl, I. (1993): Toxikokinetische Studien zweier nicht-essentieller Metalle an *Lymantria dispar* L. (Lymantriidae, Lep.), Cadmium und Blei. Dipl. Arb. Univ. Wien, pp. 72.

Leonard D. E., and J. G. Kunkel (1988): Nutritional Ecology: *Lymantria dispar* as a model system for study of serum storage proteins. *Proceedings: Lymantriidae: A Comparison of Features of New and Old World Tussock Moths*. New Haven, Connecticut, 1988, pp. 367—380.

Levenbook, L. (1985): Insect storage proteins. In: G. A. Kerkut and L. I. Gilbert (Eds.) *Comprehensive Insect Physiology, Biochemistry and Pharmacology* Vol. 10, Pergamon, Oxford, pp. 307—346.

Lindroth, L. R., M. A. Barman and A. V. Weisbrod (1991): Nutrient deficiencies of the gypsy moth, *Lymantria dispar*: Effects of larval performance and detoxication enzyme activities. *J. Insect Physiol.* 37, 45—52.

Nowosielski, J. W., and R. L. Patton (1965): Variation in the haemolymph protein, amino acid and lipid levels in adult house cricket, *Acheta domesticus* L. of different ages. *J. Insect Physiol.* 11, 263—270.

Nußbaumer, Ch. (1992): Der Einfluß von natürlichem Futter und künstlicher Diät auf die Stoff- und Energiebilanz von *Lymantria dispar* L. (Lymantriidae, Lep.). Dipl. Arb. Univ. Wien pp. 72.

Ortel, J., S. Gintenreiter and H. J. Nopp (1993): The effects of host metal stress on a parasitoid in an insect/insect relationship (*Lymantria dispar* L., Lymantriidae Lepid., — *Glyptapanteles liparidis* Bouché, Braconidae Hym.). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 24, 421—426.

Palli, S. R., and M. Locke (1987): Purification and characterization of three major hemolymph proteins of an insect, *Calpodes ethlius* (Lepidoptera: Hesperidae). *Arch. Ins. Biochem. Physiol.* 5, 233—244.

Reynolds, S. E., and S. F. Nottingham (1985): Effects of temperature on growth and efficiency of food utilization in fifth-instar caterpillars of the tobacco hornworm *Manduca sexta*. *J. Insect Physiol.* 31 (2), 129—134.

Anschrift des Verfassers: Dr. Johanna Ortel, Inst. f. Zoologie, Abt Ökophysiologie, 1090 Wien, Althanstraße 14

In die Sitzungsberichte, Abteilung II, werden aufgenommen:

„Über zwangsläufige rationale Bewegungsvorgänge“ von BERT JÜTTLER (vorgelegt von k. M. I. STACHEL)

„The Original Sitnikov Article — New Insights“ von KARL WODNAR (vorgelegt von k. M. A. EICHHORN)

„Racahpolynome und duale Hahnpolynome als Lösung von Eigenwertproblemen“ von PETER A. LESKY (vorgelegt von w. M. VIETORIS)

„Bemerkungen zur Polynomdiskrepanz“ von WOLFGANG M. SCHMIDT (vorgelegt von k. M. A. SCHMIDT)

„Zur Diskrepanz verallgemeinerter Ziffernsummenfolgen“ von GERHARD LARCHER (vorgelegt von w. M. HLAWKA)

Im Zeitraum vom 1. 4.—30. 6. 1993 wurden folgende Arbeiten in die „Monatshefte für Chemie“ aufgenommen:

ABDEL-HAMID, R., and M. K. M. RABIA: Equilibria in aqueous solutions of cadmium-chloroacetatesglycinate system. A convolution-deconvolution cyclic voltammetric study

ABU-BAKR, M. S., H. M. RAGEH, E. Y. HASHEM and M. H. MOUSTAFA: Studies on the mixed-ligand complexes of copper(II) with gallic acid and pyridinecarboxylic acids or their benzologues

AZAB, H. A.: Potentiometric determination of the second stage dissociation constant of N-(tris(hydroxymethyl)-methyl)-2-aminoethanesulphonic acid (TES) in different mixed solvent mixtures

AZAB, H. A., A. M. EL-NADY, A. HASSAN and R. S. A. AZKAL: Potentiometric studies on the formation equilibria of binary and ternary complexes of cobalt(II) with adenosine triphosphate and some biologically important polybasic oxygen acids

AZAB, H. A., A. M. EL-NADY and S. A. SHATOURY: Acidity constants of adenosine-5'-mono- and diphosphate (AMP/ADP) in various water + organic solvent mixtures

AZNAREZ, S., L. MUSSARI and M. POSTIGO: Surface tension of the dimethylsulfoxide (1) + thiophene (2) system at 298.15 K

BORAEI, A. A. A.: Medium effect on the ionization constants of some quinoline derivatives

BOTTARI, E., and R. FESTA: On the composition of sodium glycodeoxycholate micellar solutions

BUCHBAUER, G., H. SPREITZER, A. GRUBER, C. LUX, A. WOLFSBERGER and H. KALCHHAUSER: Synthesen in der Isocamphanreihe, 38. Mitt.: Ozonolyse von 2-Acetyl-3,3-dimethylnorborn-5-en und Synthese eines neuen, tricyclischen Ketals mit patchouliartigem Geruch

- CYVIN, B. N., S. J. CYVIN and J. BRUNVOLL: Isomers of polycyclic conjugated hydrocarbons with six-membered and seven-membered rings
- DERYLO-MARCZEWSKA, A.: Description and estimation of adsorption from multicomponent aqueous solutions of dissociating organic substances on activated carbons
- DUBEY, S. N., R. N. HANDA and B. K. VAID: Triazoles as complexing agents: Synthesis and structural studies of some bivalent metal ion complexes with bi- and tridentate ligands
- EL-BARBARY, A. A., A. I. KHODAIR, E. B. PEDERSEN and C. NIELSEN: Synthesis and evaluation of antiviral activity of 2'-deoxy-uridines with 5-methylene-2-thiohydantoin substituents in the 5-position
- EL-BINDARY, A. A., and I. S. SHEHATTA: Thermodynamics of some transition metal ions trithiocarbodiglycolic acid complexation. Potentiometric and voltammetric studies
- FALK, H., N. MÜLLER and M. OBERREITER: Concerning the question of covalent bonding in hypericinchromoproteins: Schiff base formation?
- FALK, H., and A. SUSTE: On the chemistry of pyrrole pigments, XCI. Copper complexes of pyridinologous linear tri- and tetrapyrroles as cyclopropanation catalysts
- FILIPEK, S., J. RZESZOTARSKA and M. K. KALINOWSKI: Polarographic study of Tl^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , and Cs^+ complexes with monesin anion in dipolar aprotic solvents
- FIŠERA, L., F. SAUTER, J. FRÖHLICH, Y. FENG, P. ERTL and K. MERETTER: Cycloadditions of nitrile oxides and nitrones to 4,4-methylene-1-methylpiperidine: Studies on regio- and stereoselectivity
- FRÖHLICH, J., R. ILK, H. KÄHLIG and W. ROBIEN: Elucidation of the constitution of a heterocyclic rearrangement product by means of ^{17}O -NMR-Spektroskopie
- GIERULSKA, D., and J. MALYSZKO: Mechanism and kinetics of the reduction of $In(III)$ ions at a polycrystalline gold electrode from highly concentrated $ZnCl_2$ solutions
- GIESTER, G.: $LiFe^{3+}(Se_2O_5)_2$ and its structural relationships to $Me^{2+}(Se_2O_5)$ Compounds
- GOHER, M. A. S., A. K. HAFEZ, M. A. M. ABU-YOUSSEFF, A. POPITSCH, H. P. FRITZER and F. A. MAUTNER: Synthesis, spectral and structural characterization of a bridging chloropicolinatocopper(II) complex, $Cu(C_3H_4NCOO)Cl$
- GOSPODINOV, G. G.: Untersuchung der Löslichkeit und Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von Kupfer- und Silberselenit
- GRZEJDZIAK, A.: Studies on the equilibria in $Ag(I)$ — 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane and $Ag(I)$ — 1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclodecane systems in water

- GUSTAV, K., U. BARTSCH, W. GÜNTHER und C. LETSCH: Spektroskopische Untersuchungen an organischen Carbonylverbindungen, 8. Mitt.: Systematische zweidimensionale NMR-Messungen an dimethylaminophenyl-substituierten β -Diketonen
- HAMMERSCHMIDT, F.: Die Phosphonat-Phosphat- und Phosphat-Phosphonat-Umlagerung und ihre Anwendung, Teil II. Stereochemie der Phosphonat-Phosphat-Umlagerung am Kohlenstoff am Beispiel der Isomerisierung von (R)-(+)- und (S)-(-)-(1-Hydroxy-1-phenylethyl)phosphonsäure-diethylester
- HÄUSLER, J.: Synthese von α -Methyl-homocysteinthiolacton
- HENNING, H.-G., L. H. THANH, J. LAUE, B. URBAN and G. RECK: Reactions of cyclic 1,3-dicarbonyl compounds with 1,2(1,4)-dihydro-1-methyl-2(4)-methylene-N-heterocycles. A new access to 6,12-methano-dibenz[d,g][1,3]oxazocinones
- IGNACZAK, M., and A. GRZEJDZIAK: Characteristic of the Ag(II)/Ag(I) system in the presence of 2-pyridinecarboxylic acid in acetonitrile
- JAMROZIK, J., S. SCHAB und K. NAGRABA: Synthese und Konformation einiger Tetraoxaspirane
- KRATZEL, M., and R. HIESSBÖCK: Reissert epoxides: Novel oxidation products of quinoline Reissert compounds
- LEUSCHNER, J., H. HASCHKE and G. STURM: New investigations on acute toxicities of vanadium-oxides
- LI, Z., and K. SCHLÖGL: Chiral crystals of „meso“-1,1'-bi(9,10-dihydro-9,10-ethano-anthryl). Chiroptical properties, absolute chirality and rotational barrier
- LOOS, D., A. PERJESSY and B. F. N. ENGBERTS: Theoretical interpretation of infrared spectra of N-cyclohexyl-2-pyrrolidone in mixtures of hexane and CDCl_3
- MAMEDOV, V. A., I. A. LITVINOV, O. N. KATAEVA, I. K. RIZVANOV and I. A. NURETDINOV: Darzen reaction as a convenient method of synthesis of α -chloroketones, α -chloroepoxides and symmetrically substituted dioxines
- NGUYEN, A. M., E. KÖNIGSBERGER, H. MARHOLD and H. GAMSJÄGER: Solid-solute phase equilibria in aqueous solutions, VIII. The standard Gibbsa energy of $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
- PERJESI, P., G. BATTÀ and A. FÖLDESI: Reaction of benzylidenebenzocyclanones with dithiocarbamic acid and thiourea
- PODSIADLA, M., J. RZESZOTARSKA and M. K. KALINOWSKI: Spectrophotometric studies on solvatochromism of the $\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{phen})_2$ complex
- RAI, P. X.: Cr(III), Fe(III), and Co(II) complexes of tetraazamacrocycles derived from 2,3-butanedione or benzil and 1,8-diamino-3,6-diazaoctane

- PROKEŠOVÁ, M., I. PROKEŠ, M. HUDEČEK and Š. TOMA: The solvent and catalysts effect on the complexation of toluene with $\text{Cr}(\text{CO})_6$
- PUJOL, M., J. PRAT, M. TRILLAS and X. DOMÈNECH: Stability of aqueous carboplatin solutions under illumination
- RASHWAN, F.: Phase-selective fundamental and second harmonic ac voltammetric and kinetic results of the multistep reduction processes of 9,9'-bianthryl in superdry DMF and THF
- REISCH, J., und P. NORDHAUS: *Naturstoffchemie*, 168. Mitt.: Eintopfsynthese von 3-[2-(5,7,9-Trimethoxy-2,2-dimethyl-2H-pyrano[2,3-b]chinolin-4-yl)-3-hydroxy-3-methyl]butyl-4,6,8-trimethoxy-1H-chinolin-2-on
- REISCH, J., und P. NORDHAUS: *Acetylenchemie*, 34. Mitt.: Synthese von 2-substituierten Dihydrofuro[2,3-b]chinolinen
- REISCH, J., A. R. R. RAO and C. O. USIFOH: Acetylene chemistry, Part 32. Alkinylation and cyclic rearrangement of theophylline with unsaturated alcohols by Mitsunobu reaction
- REISCHL, W.: Über die Darstellung der 7R-Oxirane von 5Z- und 5E-10-Oxo-19-norcholecalciferol
- ROSSMANITH, K.: Über die Trennung größerer Mengen von Ceriterdgemischen durch Magnesiumdoppelnitratfraktionierung
- ROSSMANITH, K.: Abtrennung von Ceriterden aus Gemischen mit Yttererden durch fraktionierte Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate in großem Maßstab
- SARAC-ARNERI, R., M. MINTAS, N. PUSTET and A. MANNSCHRECK: Synthesis, separation of enantiomers and barriers to racemization of some sterically hindered N-aryl-1,2,3,4-tetrahydro-3,3-dimethyl-2,4-quinoline diones and their thio analogues
- SCHUBERT-ZSILAVECZ, M., D. Gusterhuber AND W. Likussar: Reactions of hydroxyethylamino-1,4-benzoquinones with 2,4,6-trimethylbenzonitrile oxide, II
- STOYANOV, S. I., A. A. DOBREV and L. M. ANTONOV: Structure investigations of N-acylated imines by means of absorption (UV-VIS) spectroscopy
- VRESTAL, J., UND J. Tomiska: Ein Knudsenzellen-Monopolmassenspektrometer für den Einsatz in der Hochtemperaturthermodynamik
- WERNER, T., D. GREIF, M. PULST und M. WEISSENFELS: Synthese von substituierten 2-(Ethoxycarbonyl-formyl-methylen)-2H-benzopyranen und ihre Überführung in Polymethinderivate
- YANG, S., W. HAYDEN and H. GRIENGL: Resolution of Δ^2 -isoxazoline-5-carboxylates by a protease from *Aspergillus oryzae* providing masked synthons for enantiopure β -aminoalcohols and related structures

ANZEIGER

DER

ÖSTERREICHISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

Jahrgang 1993

Nr. 7

Sitzung vom 18. November 1993

Das wirkliche Mitglied Helmut FLÜGEL legt für die Aufnahme in den Anzeiger die folgende Arbeit vor:

KORALLEN AUS DEM UNTER-PERM VON CHITRAL (NW-Pakistan)
Vorbericht

Von Helmut W. FLÜGEL, Graz

Aus dem Jungpaläozoikum von NW-Pakistan war bisher nur eine kleine Korallenfauna bekannt. Sie wurde von REED 1925 beschrieben und stützte sich auf von HAYDEN 1914 aus losen Blöcken des Raumes um den Baroghil (Chitral) aufgesammeltes Material. Neues Material aus dem gleichen Raum stammt von M. GAETANI, Milano. Es umfaßt die Arten *Pseudohuangia chitralica* (SMITH), *Yatsengia hangchowensis* HUANG, *Protomichelinia siyangensis* (REED), *P. multitabulata multitabulata* (YABE und HAYASAKA)?, *P. guizhouensis flexuosa* YANG? und *Sinopora* cf. *syrix* (ETHERIDGE).

Das Alter der Fauna ist Unter-Perm, möglicherweise Sakmarium, Artinskium. Damit wird auch die von REED 1925 beschriebene Fauna, deren Alter bisher nicht gesichert war, eingestuft. Paläobiogeographisch zeigen sich Beziehungen zu S-China und Japan einerseits, SE-Afghanistan und dem Iran anderseits.

Eine Darstellung ist in Vorbereitung.

Literatur

Reed, F.R.C.: Upper Carboniferous Fossils from Chitral and the Pamirs. — Mem. Geol. Survey India, Palaeont. Indica, NS, 6, (4), 1—134, Calcutta 1925.

Anzeiger der Österreichischen Akademie der Wissenschaften,
math.-naturwiss. Klasse **130** (1993), 49—51

Das wirkliche Mitglied Edmund HLAŦKA legt für die Aufnahme in
den Anzeiger die folgende Arbeit vor:

REMARKS ON THE DELANGE-COQUET FORMULA

By Y. LACROIX*

Université de Bretagne Occidentale, Faculté des Sciences,
Dép' de Mathématiques, 6 Av V. Le Gorgeu, B.P. 452, 29275 Brest Cedex

Abstract

We give a dynamical model for generalized Delange-Coquet summation formulas, extending the concept. The acting semi-group is free with 2 generators, the action is strictly ergodic and the convergence is uniform.

I. Introduction

Let $\mathbb{N}$ and $\mathbb{N}^* = \mathbb{N} \setminus \{0\}$ be as usual. Let $q \geq 2$ and $A_q = \{0, 1, \dots, q-1\}$. If $n \in \mathbb{N}$, the q -expansion of n is $n = \sum_{i=0}^{\infty} e_i(n) \cdot q^i$, where $e_i(n) \in A_q$. Let A_q^* be the set of words over alphabet A_q . When $w \in A_q^*$, $|w|$ denotes its length. For $w \neq 0^{|w|}$ and $n \in \mathbb{N}$, let

$$\varrho_w(n) = \# \{j \geq 0, e_j(n) e_{j+1}(n) \cdots e_{j+|w|-1}(n) = w\}.$$

Finally if $N \in \mathbb{N}^*$, let $S_w(N) = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \varrho_w(n)$. This is the so-called *Delange-Coquet sum* associated to pattern w in q basis. Using analytic number theory (cf. [Kir], [Del] or [Coq]), one has $S_w(N) = \frac{\log N}{\log q} \frac{1}{q^{|w|}} + F_w \left(\frac{\log N}{\log q} \right) + \frac{D_w(N)}{N}$, where F_w is continuous 1-periodic, and D_w is bounded periodic.

In the following section, we give a dynamical form to $S_w(N)$ (cf. (*)). Lemma 1. is elementary, but useful in the proof of Theorem 1. Lemma 2. describes the action for the strictly ergodic dynamical model. Finally Theorem 1. states the uniform convergence of the extended sums (cf. (**)).

II. The dynamical model

Let $G_q = \varprojlim \mathbb{Z}_{q^i}$ be the group of q -adic integers ([He-Ro]). We identify G_q to $A_q^{\mathbb{N}}$. Then Haar measure h on G_q is the product measure of the uniform one on A_q . Let $\Phi: \mathbb{N} \rightarrow A_q^{\mathbb{N}}$ be such that $\Phi(n) = (e_i(n))_{i \geq 0}$. Map Φ is one to one, hence carries translation by 1 on $\mathbb{N}$ to a map on

* Research partially supported by the Bern Universität, Institut für Mathematik.

$\Phi(\mathbb{N})$. With the product topology, it is uniformly continuous, thus has a unique uniformly continuous extension on $\varphi(\mathbb{N}) = G_q$; this is the translation τ by generator $1^* = (1, 0, 0, \dots)$. It is strictly ergodic and h -invariant. On G_q define the shift S (also h -invariant) by $S(e_i)_{i \geq 0} = (e_{i+1})_{i \geq 0}$ and let the characteristic function $1_w(\cdot)$ of w be defined by $1_w((e_i)_{i \geq 0}) = 1$ if $e_0 \cdots e_{|w|-1} = w$, 0 otherwise. Let $0^* = (0, 0, \dots)$. Then if $w \neq 0^{|w|}$,

$$S_w(N) = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{\left[\frac{\log(N-1)}{\log q}\right]} \left(\sum_{n=0}^{N-1} 1_w(S^i(\tau^n(0^*))) \right). \quad (*)$$

Lemma 1. For any $g \in G_q$, $i \in \mathbb{N}$, and $w \in A_q^*$, the sequence $(1_w(S^i(\tau^n(g))))_{n \geq 0}$ is *periodic with period* $q^{i+|w|}$. Furthermore, $\sum_{n=0}^{q^{i+|w|}-1} 1_w(S^i(\tau^n(g))) = q^i$.

Lemma 2. Let K_2 be the free semi-group with 2 generators. Then it acts *freely* on G_q , taking a generator to S and the other to τ . Moreover, the action is strictly ergodic.

Proofs. Lemma 1 is straightforward. For Lemma 2, we shall only sketch it: for instance, let $\mathcal{R}: S \circ \tau = \tau \circ S$. To show that $\mathcal{R}$ is false on G_q , we exhibit a subset $U(\mathcal{R})$ of positive Haar measure in G_q such that $\mathcal{R}$ is false on $U(\mathcal{R})$; take $U(\mathcal{R}) = \{g = (g_i)_{i \geq 0} \in G_q; g_0 = 0\}$. The strict ergodicity is evident on compact monothetic group G_q with translation by a generator. ■

Lemma 1 suggests to extend to arbitrary $g \in G_q$ the summation process (*): given $N \in \mathbb{N}^*$, $g \in G_q$, and $0 \leq i \leq \left[\frac{\log(N-1)}{\log q}\right]$, let

$$\xi_w(N, g, i) = \sum_{n=0}^{N-1} 1_w(S^i(\tau^n(g))) \text{ and } S_w(N, g) = \sum_{i=0}^{\left[\frac{\log(N-1)}{\log q}\right]} \xi_w(N, g, i). \quad (**)$$

Theorem 1. For any $w \in A_q^*$ and $g \in G_q$,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\log q}{N \log N} S_w(N, g) = \frac{1}{q^{|w|}} \left(= \int_{G_q} 1_w(g) dh(g) \right),$$

uniformly in $g \in G_q$. With $g = 0^*$, it follows that $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\log q}{N \log N} S_w(N) = \frac{1}{q^{|w|}}$.

Proof. If $0 \leq i \leq \left[\frac{\log(N-1)}{\log q}\right]$, let $N-1 = N_i q^{i+|w|} + R_i$, where

$0 \leq R_i < q^{i+|w|}$. Then (cf. (**)) $N_i q^i \leq \xi_w(N, g, i) < \frac{N-1}{q^{|w|}} + q^i$. Sum-

ming over all $0 \leq i \leq \left[\frac{\log(N-1)}{\log q}\right]$, we deduce

$$\sum_{i=0}^{\left[\frac{\log(N-1)}{\log q}\right]} N_i q^i \leq \sum_{i=0}^{\left[\frac{\log(N-1)}{\log q}\right]} \xi_w(N, g, i) < \left(\sum_{i=0}^{\left[\frac{\log(N-1)}{\log q}\right]} q^i \right) + \frac{1}{q^{|w|}} (N-1) \left(\left\lceil \frac{\log(N-1)}{\log q} \right\rceil + 1 \right).$$

Since $N_i q^{i+|w|} > N-1 - q^{i+|w|}$,

$$\frac{q^{|w|}}{N \left(\left\lceil \frac{\log(N-1)}{\log q} \right\rceil + 1 \right)} \sum_{i=0}^{\left[\frac{\log(N-1)}{\log q}\right]} N_i q^i \geq 1 - \mathcal{O}\left(\frac{q^{|w|}}{\log N}\right),$$

and

$$\frac{q^{|w|}}{N \left(\left\lceil \frac{\log(N-1)}{\log q} \right\rceil + 1 \right)} \left(\sum_{i=0}^{\left[\frac{\log(N-1)}{\log q}\right]} q^i + \frac{N-1}{q^{|w|}} \left(\left\lceil \frac{\log(N-1)}{\log q} \right\rceil + 1 \right) \right) \leq \leq 1 + \mathcal{O}'\left(\frac{q^{|w|}}{\log N}\right),$$

where the constants in the $\mathcal{O}$ and $\mathcal{O}'$ do not depend on $g \in G_q$. ■

Remark. The free action of K_2 (Lemma 2.) involves a sequence of “rectangles” (cf. (*)); it satisfies Tempelman’s conditions except the covering one (cf. [Kre, p.225]). From Lemma 1. one can see that the shape of these rectangles is necessary in some sense.

Question. Does a dynamical model hold for the summation process in the Fibonacci expansion case (cf. [Gr-Li-Ti] and [Gr-Ti])?

References

- [Coq]: J. Coquet, *Formules sommatoires et séries de Dirichlet*, Unpublished.
 [Del]: H. Delange, *Sur la fonction sommatoire de la fonction “Somme des chiffres”*. Enseignement Math. (2) **21** (1975), 31–47.
 [Gr-Li-Ti]: P. Grabner, P. Liardet & R. F. Tichy, *Generalized odometers*, Preprint 1993.
 [Gr-Ti]: P. Grabner & R. F. Tichy, *Contributions to digit expansions with respect to linear recurrences*, J. Number Theory **36** (1990), 160–169.
 [He-Ro]: E. Hewitt & K. A. Ross, Abstract harmonic analysis, I, *Mathematischen Wissenschaften, Band 115*, 1963.
 [Kre]: U. Krengel, *Ergodic Theorems*, W. de Gruyter Studies in Mathematics 6, Berlin. New York, 1985.

Anzeiger der Österreichischen Akademie der Wissenschaften,
math.-naturwiss. Klasse 130 (1993), 53—58

Das wirkliche Mitglied Heinz LÖFFLER legt für die Aufnahme in
den Anzeiger die folgende Arbeit vor:

VERÄNDERUNG DER LIPID- UND PROTEINKONZENTRATION DER HÄMO-
LYMPHE VON *Lymantria dispar* (Lymantriidae; Lepidoptera) NACH
SCHWERMETALLBELASTUNG UND PARASITIERUNG DURCH DIE BRACK-
WESPE *Glyptapanteles liparidis*

Von CLAUDIA BISCHOF

Abstract

The braconid wasp *Glyptapanteles liparidis* (Braconidae, Hymenoptera) is one of the main parasitoids of the forest pest insect *Lymantria dispar* (Lymantriidae, Lepidoptera). The larvae of *G. liparidis* feed exclusively on the haemolymph of their host. In the present study the effects of metal stress on the lipid and protein content of the haemolymph of parasitized *L. dispar* larvae (third day of 4th instar each) are analysed. Cadmium, lead, copper and zinc were applied in two concentrations each via artificial diet. Control individuals were reared on uncontaminated diet.

Protein contents are highly significantly reduced in all contaminated groups. Lipid contents are affected by cadmium, copper and zinc contaminations. Differences in the effects of lower and higher contaminations only occur for copper. The protein content is more reduced in individuals which were contaminated with the lower copper concentration whereas the lipid content is reduced in the lower copper concentration and increased in the higher concentration.

Possible reasons for these results are discussed – the results are also compared to a study of lipid and protein content of the haemolymph of unparasitized *Lymantria dispar* larvae (Ortel, this vol.).

Einleitung

Die Brackwespe *Glyptapanteles liparidis* (Braconidae, Hymenoptera) ist einer der Hauptparasitoiden des Forstschädlings *Lymantria dispar* (Lymantriidae, Lepidoptera); ihre Larven ernähren sich von der Hämolymphe des Wirtes.

Die Auswirkungen von Schwermetallbelastungen (Cd, Pb, Cu und Zn) auf verschiedene Entwicklungsparameter von *Lymantria dispar* sind in früheren Arbeiten ausführlich beschrieben (GINTENREITER et al. 1993a, b). Studien über die Auswirkung der Schwermetallbelastung des Wirtes auf den Parasitoiden zeigen, daß die erhöhte Metallkonzentration des Wirtes den Parasitoiden zwar nicht direkt beeinflußt, der Metallstreß jedoch die trophische Situation in der Wirtslarve verändert und dadurch die Parasitenentwicklung beeinträchtigt (ORTELL et al. 1993, NOPF et al. 1991).

In der vorliegenden Studie werden Protein- und Lipidgehalt der Hämolymphe von parasitierten aber unbelasteten sowie von gleichzeitig parasitierten und schwermetallbelasteten Individuen von *Lyman-*

tria dispar untersucht. Die Auswirkung der Metallkontamination auf die Zusammensetzung der Hämolymphe parasitierter Wirtstiere wird vorgestellt.

Material und Methode

Die Gelege von *Lymantria dispar* stammen aus Ladendorf (Burgenland), die Überwinterung der Eier erfolgte im Freiland. Die zur Parasitierung verwendeten *Glyptapanteles liparidis* – Individuen wurden als Puppen im Freiland (St. Margarethen und Klingenbach; Burgenland) gesammelt und schlüpften im Labor.

Zucht des Wirtes:

2700 *Lymantria dispar*-Raupen wurden in Petrischalen zu je 50 Individuen auf Kunstfutter (nach BELL et al. 1981) bei 24°C und 12:12 Stunden Licht-/Dunkelrhythmus gehalten. Ab dem ersten Tag des zweiten Larvenstadiums wurden je 300 Raupen auf unterschiedlich schwermetallbelastetem Futter (6 ppm Cu: „Cu6“, 10 ppm Cu: „Cu10“, 4 ppm Pb: „Pb4“, 12 ppm Pb: „Pb12“, 2 ppm Cd: „Cd2“, 6 ppm Cd: „Cd6“, 60 ppm Zn: „Zn60“, 100 ppm Zn: „Zn100“; alle Werte auf Frischgewicht bezogen) und 300 Raupen auf unbelastetem Kunstfutter (Normalfutter „NF“) als Kontrollgruppe gezogen.

Zucht des Parasitoiden:

Die *Glyptapanteles liparidis*-Imagines wurden in Polystyroidosen bei 16:8 Stunden Licht-/Dunkelrhythmus und einer Wechseltemperatur von 15°C (Lichtphase) und 7°C (Dunkelphase) gehalten. Als Nahrung dienten Honigagar und Wasser.

Parasitierung der *Lymantria dispar*-Larven:

Die *Lymantria*-Raupen wurden entweder in der Vorhäutungsphase vom ersten zum zweiten Larvenstadium oder am ersten Tag des zweiten Larvenstadiums den *Glyptapanteles liparidis*-Weibchen einzeln mittels Federpinzette zur Parasitierung angeboten. Die parasitierten Raupen wurden jeden zweiten Tag auf frisches Futter umgesetzt.

Hämolymphabnahme:

Die Hämolympfabnahme erfolgte immer am dritten Tag des 4. Larvenstadiums. Die Hämolymphe wurde nach Anstechen der Abdominalbeine mittels Mikrokapillaren gewonnen, gepoolt gesammelt (100–120 µl Probe aus 4–10 Individuen) und sofort eingefroren.

Probenvorbereitung und Analyse:

a) Proteine: Die Proteine von 10 µl Hämolymphe wurden in 90%-Ethanol gefällt, die Pellets zur Analyse in NaOH (1M) gelöst. Die

Proteinkonzentration wurde nach der Bradford-Methode (1976) unter Verwendung von Coomassie Blue Proteinreagens und eines BSA-Standards photometrisch (Sipper 160 – Shimadzu UV-VIS Spektrophotometer) bei einer Wellenlänge von 595 nm bestimmt.

b) Lipide: 20 μ l Hämolymphe wurden in H_2SO_4 10 Minuten lang bei 100°C im Thermoblock aufgeschlossen und anschließend unter Fließwasser abgekühlt. Die aufgeschlossenen Proben wurden in Phosphovanillinreagens überführt. Nach 50 Minuten wurde die Lipidkonzentration photometrisch bei 530 nm Wellenlänge bestimmt.

Statistische Bearbeitung:

Die Normalverteilung wurde mit dem Kolmogorov-Smirnov-Test überprüft: Konzentrationsunterschiede zwischen kontaminierten und unbelasteten Gruppen bzw. zwischen Belastungsgruppen verschiedener Konzentration wurden mit Hilfe des t-Tests ermittelt, Korrelationen der Lipid- und Proteingehalte mit dem Pearson Maßkorrelationskoeffizient errechnet.

Ergebnisse

a) Gesamtlipid- und Gesamtproteingehalte

Im Protein- wie auch im Lipidgehalt der Hämolymphe treten deutliche Unterschiede zwischen schwermetallbelasteten und nicht kontaminierten Raupen auf (Abb. 1, 2). Die Proteinkonzentration, die bei den Tieren auf Normalfutter bei 18.2 mg/ml ($n=15$, $s=0.028$) liegt, ist bei allen Schwermetallbelastungen stark reduziert und differiert durchwegs höchst signifikant von den unbelasteten Raupen.

Die Unterschiede zwischen schwermetallbelasteten und unbelasteten Tieren im Lipidgehalt der Hämolymphe sind nicht so einheitlich wie im Proteingehalt.

Die Lipidkonzentration der Cd- bzw. Zn-belasteten Tiere sind deutlich geringer als die der NF-Gruppe (NF/Cd2: $p < .05$, $t=2.68$; NF/Cd6: $p < .01$, $t=3.25$; NF/Zn60: $p < .001$, $t=7.56$; NF/Zn100: $p < .001$, $t=4.69$). Die Lipidgehalte der Cu6-belasteten Raupen sind geringer (NF/Cu6: $p < .05$, $t=2.15$), jene der Cu10-belasteten Raupen höher (NF/Cu10: $p < .05$, $t=-2.23$) als bei nicht kontaminierten Tieren.

Unterschiede im Lipid- bzw. Proteingehalt der Hämolymphe zwischen den beiden verschiedenen hohen Belastungsstufen eines Metalls treten nur bei Kupfer auf (Lipide: Cu6/Cu10: $p < .001$, $t=-3.77$; Proteine: Cu6/Cu10: $p < .01$, $t=-3.47$).

b) Zusammenhänge zwischen Lipid- und Proteingehalten

Korrelationen zwischen Lipid- und Proteinkonzentrationen treten bei kupferbelasteten Raupen in beiden Konzentrationen, bei Pb- bzw. Cd-belasteten Tieren nur bei der höheren Belastung auf. (Tab. 1).

Tab. 1: Korrelation zwischen Lipid- und Proteingehalt der Hämolymphe (Pearson-Maßkorrelation)

Lipid/Protein	p	r	d. F.
NF	n. s.	—	28
Cu6	< .05	.61	28
Cu10	< .01	.67	28
Pb4	n.s.	—	28
Pb12	< .05	.61	28
Cd2	n.s.	—	28
Cd6	< .05	.53	28
Zn60	n.s.	—	20
Zn100	n.s.	—	4

Diskussion

Auswirkungen der Belastung durch Schwermetalle auf die Hämolymphezusammensetzung von Insekten sind bisher nur wenig untersucht. In dieser Studie ist der Hämolympphproteingehalt bei Belastung mit jedem der vier verwendeten Schwermetalle in beiden Konzentrationen stark reduziert. Dieser Effekt tritt auch in einer parallel zur vorliegenden Untersuchung durchgeführten Analyse der Hämolympphproteinkonzentration schwermetallbelasteter aber unparasitierter Raupen auf, wenn auch die Verringerung der Proteingehalte im Vergleich zu den Kontrolltieren nicht bei allen Metallbelastungen signifikant ist (ORTELL, dieser Band). Im Gegensatz dazu sind bei der Hemiptere *Chrysocoris stollii* Konzentrationsanstiege von Proteinen in der Hämolymphe nach Belastung mit CdCl_2 bekannt (ISLAM & ROY 1983), allerdings wurde hier akut durch Injizieren des Schwermetalls belastet und die Proteinkonzentrationsveränderungen waren schon nach wenigen Stunden bemerkbar.

Der Proteingehalt in der Hämolymphe der Kontrolltiere in vorliegender Studie entspricht jenem von unparasitierten *Lymantria*-Raupen im 5. Larvenstadium (PANNABECKER et al. 1992).

Aus zahlreichen Untersuchungen über Parasitierungseffekte auf die Zusammensetzung der Wirtshämolymphe sind starke Variationen im Gehalt von Proteinen bekannt. Bei von Nematoden parasitierten *Culex pipiens* wird zum Beispiel die Proteinkonzentration um 80% reduziert (SCHMIDT & PLATZER 1980). Die Proteinkonzentration in der Hämolymphe von *Pieris rapae*-Raupen wird durch Parasitierung mit *Apanteles glomeratus* (Braconidae) verringert (SMILOWITZ & SMITH 1977).

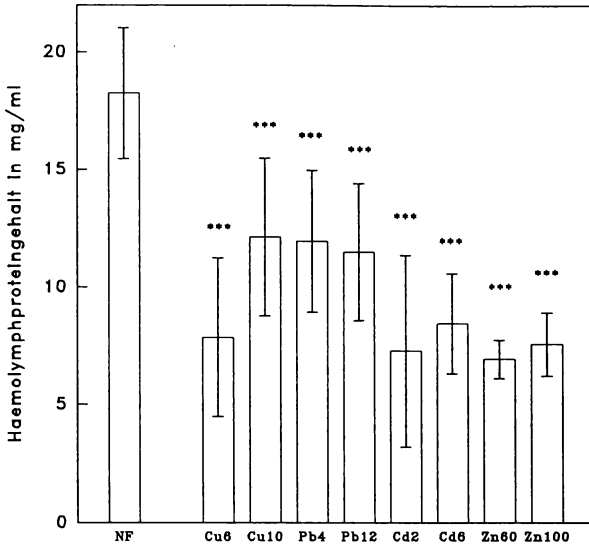


Abb. 1: Proteinkonzentration (Mittelwert und Standardabweichung) der Hämolymphe verschieden belasteter parasitierter *Lymantria-dispar* Raupen. Über den Balken sind die Unterschiede der Proteinkonzentration zwischen der Normalfüttergruppe und der jeweiligen Metallbelastungsgruppe dargestellt (***: $p < .001$; **: $p < .01$; *: $p < .05$; n.s.: nicht signifikant).

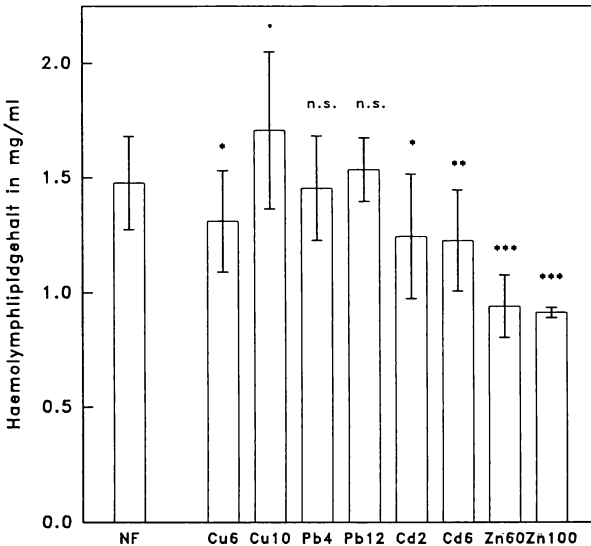


Abb. 2: Lipidkonzentration (Mittelwert und Standardabweichung) der Hämolymphe verschieden belasteter parasitierter *Lymantria-dispar* Raupen. Über den Balken sind die Unterschiede der Lipidkonzentration zwischen der Normalfüttergruppe und der jeweiligen Metallbelastungsgruppe dargestellt (***: $p < .001$; **: $p < .01$; *: $p < .05$; n.s.: nicht signifikant).

Parasitierung bewirkt zumeist keine Veränderung des Lipidgehaltes in der Hämolymphe (RUTHERFORD & WEBSTER 1978). So verhält es sich auch bei *Lymantria dispar*, daß die Hämolymphlipidkonzentration bei unparasitierten auf Normalfutter gezogenen Raupen mit 1.54 mg/ml (ORTEL, dieser Band) der Lipidkonzentration parasitierte Raupen mit 1.48 mg/ml sehr ähnlich ist. Bei den meisten parasitierten und metallbelasteten Gruppen sinkt die Lipidkonzentration. Die Reduktion des Lipidgehaltes in dieser Studie ist also nicht als Parasitierungseffekt zu betrachten, sondern entsteht eher durch Metalleinfluß.

Bei Kupfer fällt im Lipid- wie auch im Proteingehalt die unterschiedliche Wirksamkeit der beiden Belastungsstufen auf. Diese Unterschiede lassen an einen Regulationsmechanismus denken, für den zwischen den beiden verwendeten Konzentrationen eine kritische Schwelle besteht (in Freilandstudien erweist sich Kupfer als das am besten regulierte dieser vier Elemente; RABITSCH 1993).

* Gefördert vom Fonds zur Förderung wissenschaftlicher Forschung (P 8680 BIO).

Literatur

Bell, R. A., C. D. Owens; M. Shapiro and J. R. Tardif (1981): Mass rearing and virus production. In: Doane, C. C. and M. L. McManus (Eds.): The gypsy moth: research toward integrated pest management. Forest Service, Science and Education Agency, Technical Bulletin 1585. U.S. Dptm. of Agriculture, Washington D.C.

Gintenreiter, S., J. Ortel and H. J. Nopp (1993): Bioaccumulation of cadmium, lead, copper and zinc in successive developmental stages of *Lymantria dispar* L. (Lymantriidae, Lepid.) – a life cycle study. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 25: 55–61.

Gintenreiter, S., J. Ortel and H. J. Nopp (1993): Effects of different levels of cadmium, lead, copper and zinc on the vitality of the forest pest insect *Lymantria dispar* L. (Lymantriidae, Lepid.) Arch. Environ. Contam. Toxicol. 25: 62–66.

Islam, A. and S. Roy (1983): Effect of CdCl₂ on the quantitative variation of carbohydrate, protein, amino acids and cholesterol in *Crysochoris stollii* Wolf (Insecta: Hemiptera). Current Science 52 (5): 215–217.

Nopp, H., H. Pruscha, M. Künig, W. Vogel und A. Schopf (1990): Die Entwicklung von *Glyptapanteles liparidis* (Bouche) (Braconidae) in Abhängigkeit von der Cd- und Cu-Belastung des Wirtes *Lymantria dispar* (L.) (Lymantriidae). Anz. ÖAW. math. nat. Kl. 2: 9–14.

Ortel, J., S. Gintenreiter and H. Nopp (1993): The effects of host metal stress on a parasitoid in an insect/insect relationship (*Lymantria dispar* L., Lymantriidae Lepid. – *Glyptapanteles liparidis* Bouche, Braconidae Hym.). Arch. Environ. Contam. Toxicol. 24: 421–426.

Pannabecker, T. L., F. Andrews and K. W. Beyenbach (1992): A quantitative analysis of the osmolytes in the hemolymph of the larval gypsy moth, *Lymantria dispar*. J. Insect Physiol. 38 (11): 823–830.

Rabitsch, W. B. (1993): Blei, Cadmium, Kupfer und Zink in terrestrischen Evertbratencoenosen im Raum Arnoldstein, Kärnten. Diplomarbeit Universität Wien.

Rutherford, T. A. and J. M. Webster (1978): Some effects of *Mermis nigrescens* on the hemolymph of *Schistocerca gregaria* Can. J. Zool. 56: 339–347.

Schmidt, S. P. and E. G. Platzer (1980): Changes in body tissues and hemolymph composition of *Culex pipiens* in response to infection by *Romanomermis culicivora*. J. Invert. Pathol. 36: 240–254.

Smilowitz, Z. and C. L. Smith (1977): Hemolymph proteins of developing *Pieris rapae* larvae parasitized by *Apanteles glomeratus*. Ann. Entomol. Soc. Am. 70 (4): 447–454.

Anschrift des Verfassers:

Mag. Claudia Bischof

Institut für Zoologie der Universität Wien, Althanstraße 14, A-1090 Wien

Anzeiger der Österreichischen Akademie der Wissenschaften,
math.-naturwiss. Klasse 130 (1993), 59—64

Das wirkliche Mitglied Heinz LÖFFLER legt für die Aufnahme in
den Anzeiger die folgende Arbeit vor:

GEWEBSSPEZIFISCHE VERTEILUNG VON CADMIUM, BLEI, KUPFER UND
ZINK BEI CHRONISCHER BELASTUNG VON
Lymantria dispar (Lymantriidae, Lepidoptera)

Von S. GINTENREITER, C. STREHL

Abstract

Lymantria dispar larvae were reared on an artificial diet contaminated independently with four metals at two different concentrations (10 and 30 $\mu\text{g/g}$ Cd, 20 and 60 $\mu\text{g/g}$ Pb, 30 and 50 $\mu\text{g/g}$ Cu, 300 and 500 $\mu\text{g/g}$ Zn, all based on dry weight) from hatching to 5th instar. In the middle of the 5th larval stage metal concentrations were determined in hemolymph, foregut, midgut, hindgut, Malpighian tubules, salivary glands, nervous system, gonads, fat body, muscles and trachea. Generally, tissue metal concentrations increased with increasing food contamination. Only in the case of cadmium, some tissues of the lower contamination group showed higher metal concentrations than corresponding tissues of the higher contamination group. In contrast to all other metals investigated, lead was barely accumulated by most tissues. For both non-essential metals highest tissue concentrations were found in the Malpighian tubules. Highest copper concentrations could be detected in gonads, nervous system and salivary glands. In the case of zinc, tissue concentrations usually exhibited no significant differences between both contamination levels and reached the same concentration range. Only midgut zinc concentrations were remarkably elevated and differed depending on the dietary contamination.

Einleitung

In den letzten Jahrzehnten beschäftigten sich viele Studien mit der Akkumulation von Metallen in verschiedensten Organismen. Bei kleineren Evertebraten begnügt man sich wegen Aufwand und Schwierigkeit der Organsektion bis heute meist mit der Bestimmung von Ganzkörperlasten, obwohl diese nur mittlere Belastungswerte liefern und längst gewebspezifische Unterschiede des Akkumulationspotentials bekannt sind (COUGHTREY und MARTIN, 1976; Ireland, 1981; HOPKIN und MARTIN, 1982, 1984; DALLINGER und WIESER, 1984). Natürlich läßt auch eine hohe Gewebsbelastung nicht auf die Beeinträchtigung von Stoffwechselvorgängen schließen, aber die Wahrscheinlichkeit derartiger Störungen wird im allgemeinen in hochbelasteten Geweben größer sein. Gewebsspezifische Analysen stellen daher einen notwendigen Zwischenschritt zur Aufklärung von Stoffwechsel- und/oder Entwicklungsstörungen dar.

Bei Insekten erfolgt die Stoffaufnahme hauptsächlich über den Mitteldarm, die Exkretion überwiegend über die Malpighischen Gefäße und fallweise über das Mitteldarmepithel. Beide Organe werden dementsprechend als hoch belastet ausgewiesen (SOHAL und LAMB, 1979; SUZUKI et al., 1984; HÖRTH, 1989; RITTNER, 1991).

In der folgenden Studie wurden *Lymantria dispar*-Larven auf metallkontaminiertem Kunstfutter gezogen, in der Mitte des fünften Larvalstadiums seziert und die Metallkonzentration von zehn Geweben sowie der Haemolymphe bestimmt.

Material und Methode

Lymantria dispar-Larven wurden in Petrischalen (5–50 Tiere – je nach Stadium) bei 24°C und einem hell/dunkel Rhythmus von 12 Stunden gezogen. Als Nahrung diente Kunstfutter modifiziert nach BELL et al. (1981; Hauptkomponenten: Weizenkeime, Agar, Hefe, Casein): kontaminiert mit jeweils 2 Konzentrationen von Cadmium (2 und 6 µg/g FG = 10 und 30 µg/g TG), Blei (4 und 12 µg/g FG = 20 und 60 µg/g TG), Kupfer (6 und 10 µg/g FG = 30 und 50 µg/g TG), und Zink (60 und 100 µg/g FG = 300 und 500 µg/g TG), die als Nitrate dem Futter beigemischt wurden. Als Kontrolle dienten Tiere, die auf unbelastetem Kunstfutter gezogen wurden. Die Belastung der Raupen erfolgte ab dem Schlupf.

Am 5. Tag des 5. Larvalstadiums wurden die Tiere betäubt und nach der Haemolymphabnahme in Alkohol fixiert. Die Haemolymphe wurde nach Anstechen der Abdominalbeine mit einer Insektennadel mittels Mikrokapillaren aufgenommen, etwa 100 µl (Haemolymphmenge von 2–8 Individuen) gepoolt und tiefgefroren.

Die Sektion der Raupen erfolgte in doppelt destilliertem Wasser, für eine Probe wurden folgende Gewebe von 8–14 Tieren gepoolt: Vorderdarm (VD), Mitteldarm (MD), Enddarm (ED), Malpighische Gefäße (MG), Labialdrüsen (LD), Nervensystem (NS), Gonaden (GO), Fettkörper (FK), Muskulatur (MU) und Tracheen (TR).

Nachdem die Gewebeproben bei 80°C getrocknet wurden, erfolgte der Aufschluß in konzentrierter Salpetersäure 6 Stunden lang unter Druck bei 75°C. Die aufgeschlossenen Proben wurden 1 : 1 mit doppelt destilliertem Wasser verdünnt und bis zur Messung tiefgekühlt aufbewahrt. Die Haemolymphproben wurden mit 100–200 µl Salpetersäure versetzt, ebenfalls 6 Stunden unter Druck bei 75°C aufgeschlossen und sofort gemessen.

Die Metallanalyse erfolgte an einem Varian SpektrAA 30 Atomabsorptionsspektrophotometer mit der Graphitrohrmethode (Cd, Pb, Cu) beziehungsweise mit der Flamme (Zn).

Zur Absicherung und Korrektur der Meßergebnisse diente lyophilisiertes und gemahlenes Mitteldarmdrüsengewebe von Hummern mit bekannten Elementkonzentrationen (TORT1, NCR, Kanada) als Standardreferenzmaterial, welches in gleicher Weise wie die Gewebeproben von *L. dispar* behandelt wurde.

Die statistische Auswertung der Daten erfolgte mit folgenden parameterfreien Testverfahren: Kruskal-Wallis Varianzanalyse beziehungsweise Mann-Whitney-U-Test.

Ergebnisse

Cadmium:

Cadmium wird in allen Geweben deutlich über die Futterbelastung hinaus angereichert, wobei sich sogar Konzentrationsfaktoren über 10 ergeben (Tabelle 1, Abb. 1a). Im Gegensatz zu den drei anderen unter-

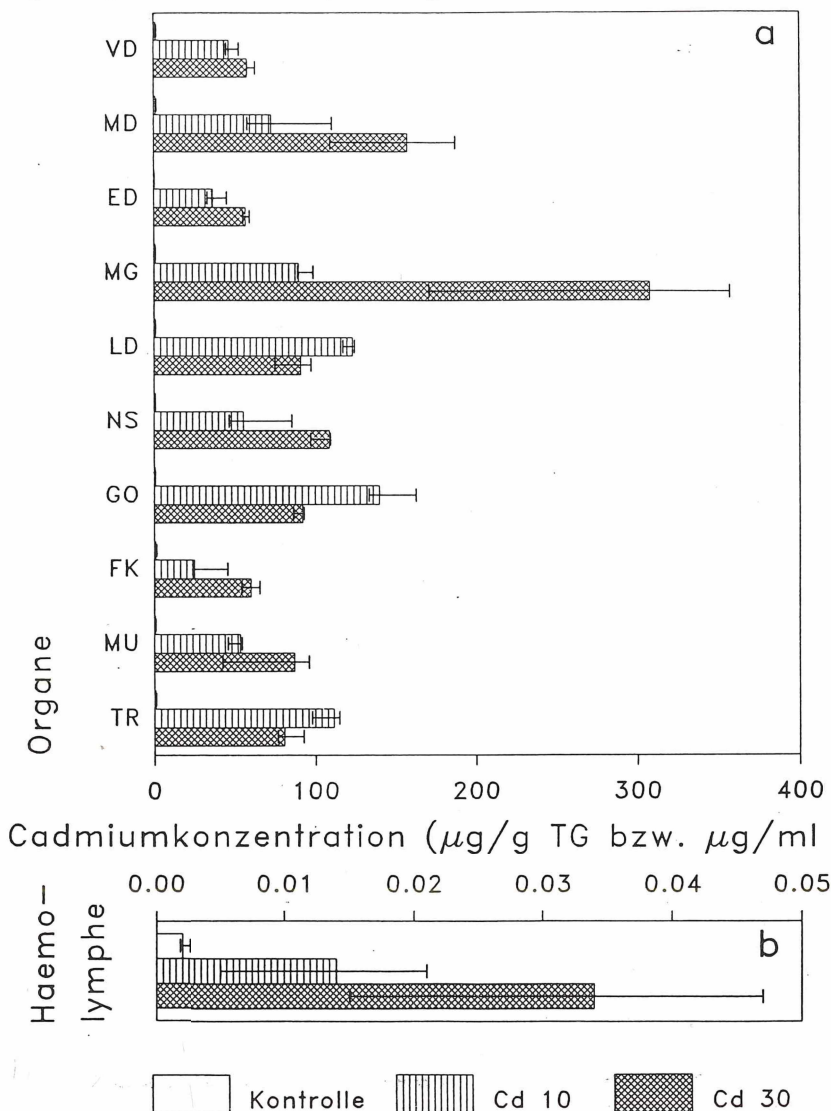


Abb. 1: a: Cadmiumkonzentration (in $\mu\text{g/g TG}$) in verschiedenen Geweben von *Lymantria dispar* (VD = Vorderdarm, MD = Mitteldarm, ED = Enddarm, MG = Malpighische Gefäße, LD = Labialdrüsen, NS = Nervensystem, GO = Gonaden, FK = Fettkörper, MU = Muskulatur, TR = Tracheen); n = 3–7/Gewebe. b: Cadmiumkonzentration (in $\mu\text{g/ml}$) in der Haemolymphe; n = 10–20. Blockhöhe: Median, Streuungsmaß: obere und untere Quartile, bei n < 5 Maximum bzw. Minimum.

suchten Elementen weisen einige Gewebe (Labialdrüsen, Gonaden, Tracheen) in der niedrigeren Belastungsstufe signifikant höhere Cadmiumkonzentrationen auf als in der höheren Belastungsstufe. Die höchsten Metallkonzentrationen der Cd 10-Gruppe wurden in den Gonaden und den Labialdrüsen gefunden, die der Cd 30-Gruppe in den Malpighischen Gefäßen und im Mitteldarm. Am geringsten belastet sind in beiden Gruppen Vorder- bzw. Enddarm und der Fettkörper.

Die Cadmiumkonzentrationen in der Haemolymph steigen signifikant mit steigender Futterbelastung; die Konzentrationsfaktoren sind sehr ähnlich (Abb. 1b, Tabelle 1).

Tabelle 1: Konzentrationsfaktoren (Metallkonzentration im Gewebe/Metallkonzentration im Futter) bezogen auf Trockengewicht

Gewebe	Cd 10	Cd 30	Pb 20	Pb 60	Cu 30	Cu 50	Zn 300	Zn 500
VD	4.67	1.94	0.57	0.58	2.72	2.02	2.15	1.49
MD	7.32	5.24	1.10	1.57	2.92	2.98	4.82	5.41
ED	3.65	1.90	0.62	0.66	2.87	2.25	2.40	1.63
MG	8.99	10.25	3.42	8.00	2.88	3.14	2.61	2.18
LD	12.31	3.03	1.28	1.30	3.78	5.02	3.04	2.07
NS	5.57	3.62	0.96	1.43	3.46	5.54	2.34	1.55
GO	13.97	3.07	1.85	1.47	4.42	6.07	2.85	1.92
FK	2.49	2.01	0.42	0.33	1.45	1.55	2.10	1.45
MU	5.37	2.91	0.43	0.32	1.92	2.39	2.81	1.96
TR	11.12	2.70	0.71	0.78	3.23	2.75	2.89	2.10
HL	1.4×10^{-3}	1.1×10^{-3}	5.3×10^{-3}	7.4×10^{-3}	0.013	0.011	0.011	0.010

Legende siehe Abb. 1; HL = Haemolymph

Blei:

Blei wird im Gegensatz zu den anderen untersuchten Metallen von Lymantria-Larven kaum assimiliert, die Konzentrationsfaktoren liegen meist weit unter 1 (Tabelle 1). Dennoch steigt die Bleikonzentration in den Geweben mit zunehmender Futterbelastung deutlich an, bei ähnlicher Verteilung auf die einzelnen Gewebe (Abb. 2a). Auffallend ist die enorme Bleikonzentration in den Malpighischen Gefäßen, besonders bei Pb 60. Gering belastet sind in allen Gruppen Muskulatur und Fettkörper.

Wie bei Cadmium steigt auch die Bleikonzentration in der Haemolymph mit steigender Futterbelastung signifikant an, bei ähnlichen Konzentrationsfaktoren (Abb. 2b, Tabelle 1).

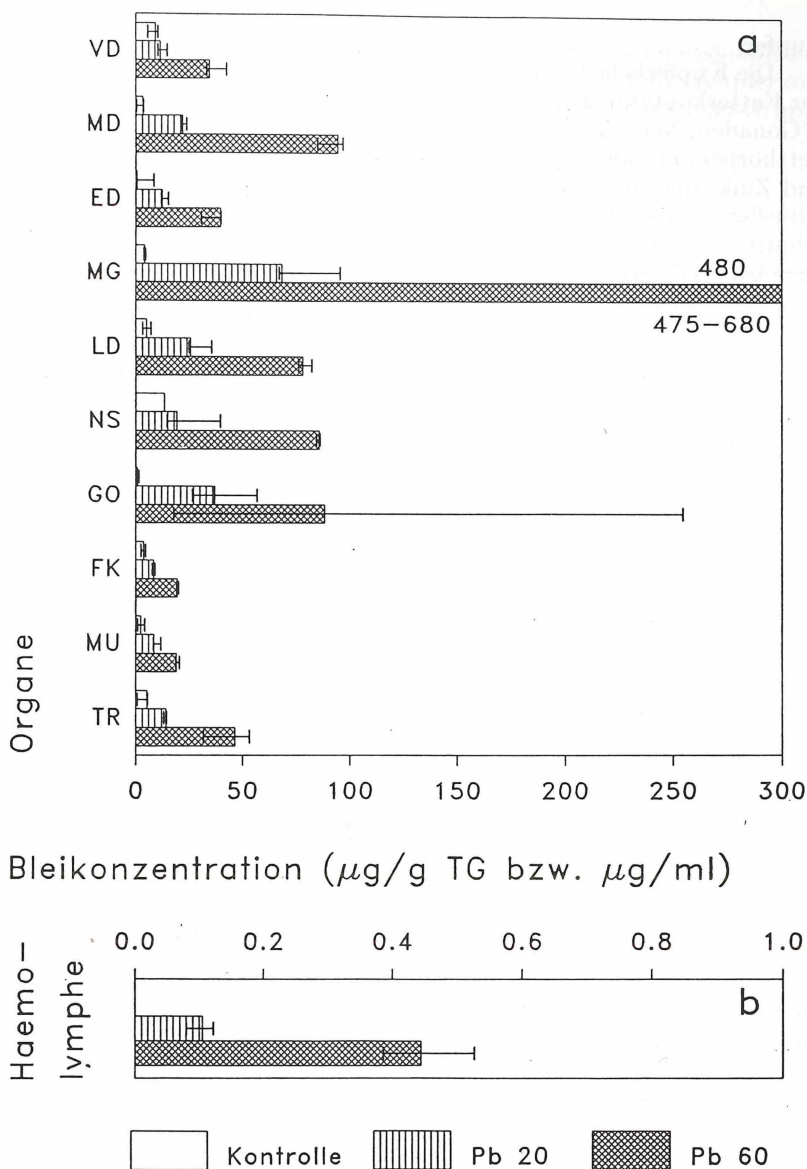


Abb. 2: a: Bleikonzentration (in $\mu\text{g/g}$ TG) in verschiedenen Geweben von *Lymantria dispar*. b: Bleikonzentration (in $\mu\text{g/ml}$) in der Haemolymphe. Bleikonzentration der Kontrolltiere unter der Nachweisgrenze. Legende siehe Abbildung 1.

Kupfer:

Die Kupferbelastung der verschiedenen Gewebe steigt mit steigender Futterkontamination, wobei die höchsten Konzentrationen jeweils in Gonaden, Nervensystem und Labialdrüsen, die niedrigsten jeweils im Fettkörper gefunden werden (Abb. 3a). Anders als bei Cadmium, Blei und Zink, die im Mitteldarm sehr viel höhere Metallkonzentrationen aufweisen als im Vorder- bzw. Enddarm, zeigen die drei Darmabschnitte sehr ähnliche Kupferkonzentrationen. Sowohl bei Cu 30 als auch bei Cu 50 erfolgt eine Anreicherung des Metalls über die Futterbelastung hinaus (Konzentrationsfaktoren zw. 1,5 und 6; Tabelle 1).

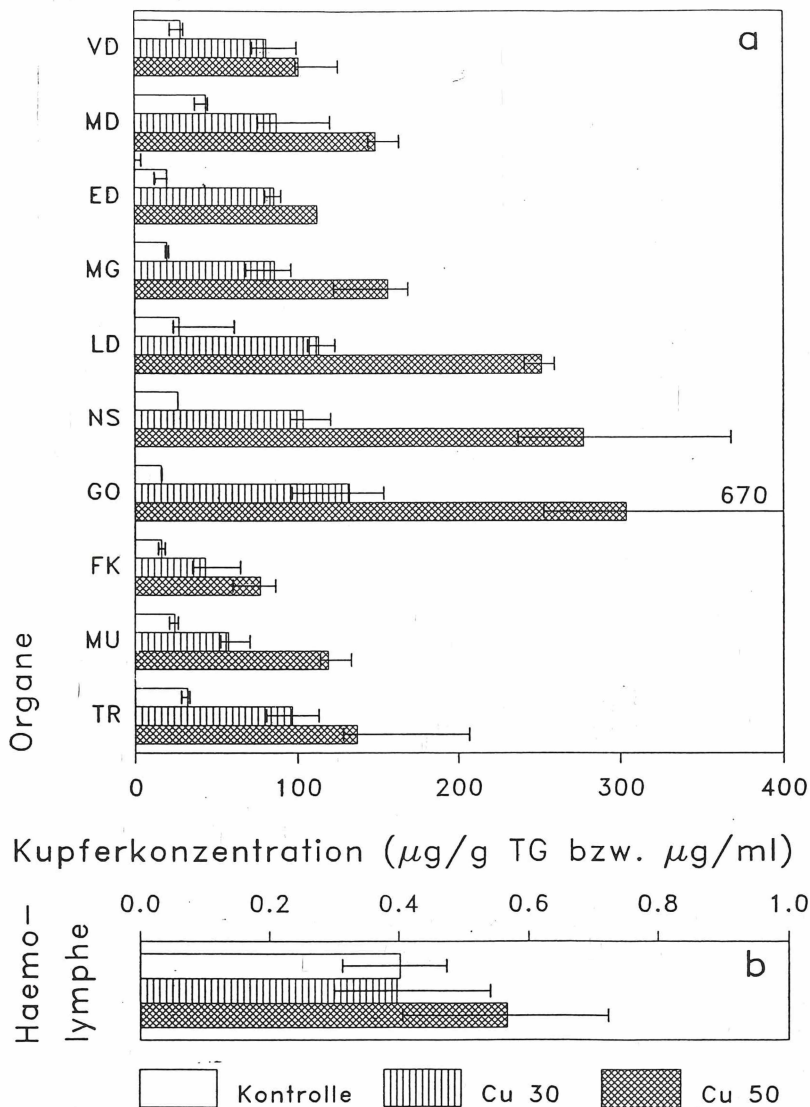


Abb. 3: a: Kupferkonzentration (in µg/g TG) in verschiedenen Geweben von *Lymantria dispar*. b: Kupferkonzentration (in µg/ml) in der Haemolymph
Legende siehe Abbildung 1.

Die Kupferkonzentration in der Haemolymphe steigt ebenfalls mit steigender Futterbelastung; auffallend ist jedoch, daß die Kupferkonzentration der Kontrollgruppe gleiche Werte wie die der Cu 30-Gruppe aufweist (Abb. 3b).

Zink:

Zink wird in allen Geweben von *Lymantria dispar*-Raupe über das Kontaminationsniveau des Futters hinaus angereichert (Tabelle 1). In den meisten Geweben konnten im Gegensatz zu den anderen untersuchten Elementen keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden belasteten Gruppen gefunden werden, auch wenn die Mediane der Zn 500-Gruppe etwas höher liegen als die der Zn 300-Gruppe (Abb. 4a).

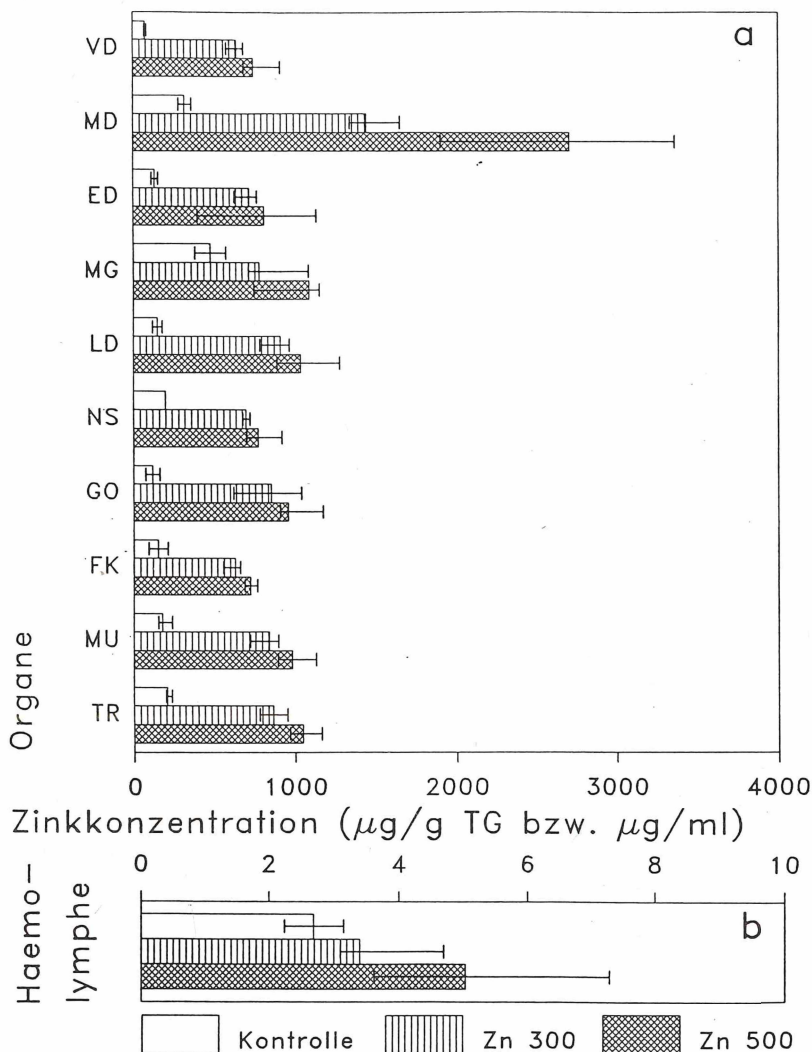


Abb. 4: a: Zinkkonzentration (in $\mu\text{g/g}$ TG) in verschiedenen Geweben von *Lymantria dispar*. b: Zinkkonzentration (in $\mu\text{g/ml}$) in der Haemolymphe
Legende siehe Abbildung 1.

Das gleiche gilt für die Haemolymphkonzentrationen (Abb. 4b). Die höchsten Zinkwerte wurden im Mitteldarm gefunden, alle anderen Gewebe weisen deutlich geringere Konzentrationen auf und liegen etwa auf gleichem Niveau. Wie auch bei Cadmium und Kupfer, ist bei beiden Zink-Gruppen der Fettkörper am geringsten belastet.

Diskussion

Vergleicht man die Metallbelastungen der Gewebe von *Lymantria dispar*, so zeigen sich deutliche metallspezifische und zum Teil konzentrationsspezifische Unterschiede. Allgemein läßt sich jedoch sagen, daß die beiden nicht essentiellen Metalle (Cd und Pb) sehr hohe Konzentrationen in den Malpighischen Gefäßen erreichen, was auf den Versuch einer verstärkten Exkretion dieser Elemente bei chronischer Belastung hinweisen könnte. Auffallend sind die unterschiedlichen Gewebebelastungen bei den beiden Cd-Gruppen; in diesem Fall scheint es besonders deutlich, daß bei höherer Metallbelastung eine verstärkte Um/Einlagerung von Cd in die Exkretionsorgane (Malpighische Gefäße) erfolgt. In teilweisem Gegensatz dazu fanden SUZUKI et al. (1984) bei Cadmium-Kontamination von *Bombyx mori* und RITTNER (1991) bei *Carabus auronitens* die höchsten Konzentrationen im Darmkanal und geringere in den Malpighischen Gefäßen. Im Hinblick auf die biologische Mobilität der nicht essentiellen Metalle konnte in der vorliegenden Studie die hohe Akkumulationsfähigkeit des Cadmiums sowie die äußerst geringe von Pb wiederum bestätigt werden (vergl. HOPKIN und MARTIN, 1984; HOPKIN et al., 1985).

Bei beiden essentiellen Metallen (Cu und Zn) kommt es ebenfalls zu einer Biomagnifikation der Metalle in den Geweben der Larven, wobei bei Kupfer in der höheren Belastungsstufe meist höhere Konzentrationsfaktoren gefunden werden, bei Zink jedoch generell niedrigere (Ausnahme: Mitteldarm). Vergleicht man die Haemolymph- und die Gewebkonzentrationen von Kupfer in der Kontrolle und in beiden Belastungsgruppen, so zeigt sich ein deutlicher Unterschied: Im Gegensatz zur konzentrationsabhängigen Anreicherung in den Geweben sind die Haemolymphkonzentrationen der Kontroll- und der Cu 30-Gruppe fast identisch.

Zink dürfte im angewandten Konzentrationsbereich relativ gut reguliert werden, wobei möglicherweise überschüssiges Zink (vor allem in der höheren Belastungsstufe) im Mitteldarmepithel gespeichert und dadurch in geringerem Maße an die anderen Gewebe weitergegeben wird. Im Gegensatz zu *Lymantria dispar* wird bei *Musca domestica* im Laufe der Entwicklung Zink vor allem in den Malpighischen Gefäßen deponiert, im Mitteldarm nur in geringen Mengen (SOHAL und LAMB, 1979).

Vergleicht man die Metallkonzentrationen in den verschiedenen Geweben, so fällt auf, daß neben Mitteldarm und Malpighischen Gefä-

ßen, wo die Aufnahme bzw. Exkretion der Metalle stattfindet vor allem Gonaden, Nervensystem und auch die Labialdrüsen meist sehr hoch belastet sind. Besonderes Interesse verdienen in diesem Fall die Gonaden, da zum Teil eine beträchtliche Metallmenge in die Eier verlagert, somit an die nächste Generation weitergegeben wird und bei dieser möglicherweise bereits toxische Wirkungen zeigen kann (ENGEBRETSON und MASON, 1980, 1981; GINTENREITER et al., 1993).

Die Ergebnisse dieser Studie geben einige Hinweise auf mögliche Regulationsmechanismen beziehungsweise Strategien der Reaktion auf Metallbelastung. Die Dynamik dieser Regulationsvorgänge kann z. B. anhand von Be- und Entlastungsstudien (mit zeitlich gestaffelten Entnahmezeitpunkten der Larven) genauer untersucht werden, die, aufbauend auf den in dieser Arbeit vorgestellten Resultaten, bereits bearbeitet werden.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des FWF: Projekt P 8680 BIO durchgeführt.

Literatur

Bell, R. A., C. D. Owens, M. Shapiro und J. R. Tardif (1981): Mass rearing and virus production. In: Doane C. C. and McManus M. L. (eds.). The gypsy moth: Research toward integrated pest management. Forest Service, Science and Education Agency, Technical Bulletin 1584, US Department of Agriculture, Washington, D.C.: 599–655.

Coughtrey, P. J. und M. H. Martin (1976): The distribution of Pb, Zn, Cd and Cu within the pulmonate mollusc *Helix aspersa* Müller. *Oecologia* 23: 315–322.

Dallinger, R. und W. Wieser (1984): Patterns of accumulation, distribution and liberation of zinc copper, cadmium and lead in different organs of the land snail, *Helix pomatia*. *Comp. Biochem. Physiol.* 79: 117–124.

Engebretson, J. A. und W. H. Mason (1980): Transfer of ^{65}Zn at mating in *Heliothis virescens*. *Environ. Entomol.* 9: 119–121.

Engebretson, J. A. und W. H. Mason (1981): Depletion of trace elements in mated male *Heliothis virescens* and *Drosophila melanogaster*. *Comp. Biochem. Physiol.* 68: 523–525.

Gintenreiter, S., J. Ortel und H. J. Nopp (1993): Bioaccumulation of Cd, Pb, Cu and Zn in successive developmental stages of *Lymantria dispar* L. (Lymantriidae, Lep.) – a life cycle study. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 9: 55–61.

Hörth, E. (1989): Untersuchungen zur Verteilung der Metalle Cadmium, Blei und Zink in den Organen der Schabe *Periplaneta americana*. Diplomarbeit am Institut für Zoologie, Universität Wien.

Hopkin, S. P. und M. H. Martin (1982): The distribution of zinc, cadmium, lead and copper within the woodlouse *Oniscus asellus* (Crustacea, Isopoda). *Oecologia* 54: 227–232.

Hopkin, S. P. und M. H. Martin (1984): The assimilation of zinc, cadmium, lead and copper by the centipede *Lithobius variegatus* (Chilopoda). *J. Appl. Ecol.* 21: 535–546.

Hopkin, S. P., K. Watson, M. H. Martin und M. L. Mould (1985): The assimilation of heavy metals by *Lithobius variegatus* and *Glomeris marginata* (Chilopoda, Diplopoda). *Bijdragen tot de Dierkunde* 55: 88–94.

Ireland, M. P. (1981): Uptake and distribution of cadmium in the terrestrial slug *Arion ater* L. *Comp. Biochem. Physiol.* 68: 37–41.

Rittner, P. (1991): Organspezifische Verteilung von Blei und Cadmium in Insekten unterschiedlicher Trophieebenen. Diplomarbeit Univ. Ulm.

Sohal, R. S. und R. E. Lamb (1979): Storage-excretion of metallic cations in the adult housefly, *Musca domestica*. J. Insect Physiol. 25: 119–14.

Suzuki, K. T., Y. Aoki, M. Nishikawa, H. Masui und F. Matsubara (1984): Effect of cadmium-feeding on tissue concentration of elements in germ-free silkworm (*Bombyx mori*) larvae and distribution of cadmium in the alimentary canal. Comp. Biochem. Physiol. 79: 249–254.

Gintenreiter Susanne, Strehl Cornelia
Institut für Zoologie der Universität Wien,
Althanstr. 14, A-1090 Wien

In die Sitzungsberichte, Abteilung II, werden aufgenommen:

P. DÖRFLER: *An Estimation for the Maximum Singular Value of a Matrix* (vorgelegt von W. M. REICH).

Im Zeitraum vom 1. 7.—31. 9. 1993 wurden folgende Arbeiten in die „Monatshefte für Chemie“ aufgenommen:

AUER, H., R. WEIS, K. SCHWEIGER und M. Schubert-Zsilavec: SYN-
THESE VON 5-DIALKYLAMINO-1, 2-OXAZOLEN AUS N,N-DIALKYL- β -
amino- α , β , γ , δ -ungesättigten Thioamiden

AZAB, H. A., S. A. EL-SHATOURY und N. A. EL-MAALI: Voltammetric
behaviour and determination of As(III) in aqueous zwitterionic
buffer complexing medium

BARAN, E. J.: Mittlere Schwingungsamplituden von ClSbF_5^-

BARTUS, J., D. WENG und O. VOGL: Optical activity measurements on
solids, VI. Solid state optical activity and circular dichroism mea-
surements of sodium thioantimonate nonahydrate

BLAGOVIĆ, B., N. PAULIĆ und V. SIMEON: Transition metal complexes
of N,N-dimethylthreonine: Stability and UV/Vis spectra

BREU, J. und K.-J. RANGE: Chirale Erkennung bei Trisdiimin-Metall-
komplexen, 2. Sind Tonminerale prochirale Adsorbentien?

BREU, J. und K.-J. RANGE: Chirale Erkennung bei Trisdiimin-Metall-
komplexen, 3. Adsorption von Tris-(3,3'-bi-1,2,4-triazin)eisen(II)-
Komplexen an Montmorillonit

BREU, J., K.-J. RANGE und E. HERDTWECK: Chirale Erkennung bei
Trisdiimin-Metallkomplexen, 1. Strukturen von Tris(3,3'-bi-[1,2,
4]triazin)eisen(II)-Komplexen

BUCHBAUER, G., A. NEUMANN, U. SIEBENHEITL, P. WEISS und P.
WOLSCHANN: Structure-activity relationship of some exo-isocam-
phanylcyclohexanols. Conformational calculations on sandalwood
odour, IX.

BUCHBAUER, G., H. SPREITZER, I. BAUER und H. KNOBEL: Synthesen
in der Isocamphanreihe, 39. Mitt.: Verbesserung der Diels-Alder-
Reaktion von Cyclopentadien mit Mesityloxid durch Ultraschall
und eine neue Synthese von Dehydrocamphen

BUCHBAUER, G., H. SPREITZER, A. GRUBER, C. LUX, A. WOLFSBERGER
und H. KALCHHAUSER: Synthesen in der Isocamphanreihe, 38.
Mitt.: Ozonolyse von 2-Acetyl-3,3-dimethylnorborn-5-en und Syn-
these eines neuen, tricyclischen Ketals mit patchouliartigem Ge-
ruch

BUJDAK, J., H. SLOSIARIKOVA, N. TEXLER, M. SCHWENDINGER und B.
M. RODE: On the possible role of montmorillonites in prebiotic
peptide formation

BURGESS, J., D. L. DAVIES, A. J. GRIST, J. A. HALL und S. A. PARSONS:
Solvatochromism of thiocyanato-tetra-azamacrocyclic-mangan-
ese(III) complexes

- CARUGO, O. and C. B. CASTELLANI: Synthesis and luminescence studies on lanthanoid(III) complexes of a Schiff base derived from 2-acetylpyridine and tris(2-aminoethyl)amine
- CYVIN, B. N., S. J. CYVIN and J. BRUNVOLL: Isomers of polycyclic conjugated hydrocarbons with six-membered and seven-membered rings
- DIAZ, A., R. CAO and A. GARCIA: Characterization and biological properties of a copper(II) complex with pyruvic acid thiosemicarbazone
- FALK, H. and J. MEYER: On the homo- and heteroassociation of hypericin
- FALK, H. and A. SUSTE: On the chemistry of pyrrole pigments, XCI. Copper complexes of pyridinologous linear tri- and tetrapyrroles as cyclopropanation catalysts
- FALK, H. and A. VAISBURG: Novel reaction of 11,11,12,12-tetracyanoanthraquinodimethane. The formation of 10-dicyanomethyleneanthrone hydrazone
- FIŠERA, L., F. SAUTER, J. FRÖHLICH, Y. FENG and K. MERREITER: Synthesis of spiro-substituted 1,3-oxazines by a new sequence leading to spiroheterocycles
- FLEISCHHACKER, W., K. FLORKOVA und B. RICHTER: N,C10-überbrückte Morphinalkaloide. 5H-10,13-Iminoethanophenanthro[4,5-bed]furan, 2. Mitt.
- FLEISCHHACKER, W., K. FLORKOVA und B. RICHTER: N,C10-überbrückte Morphinalkaloide. 5H-10,13-Iminoethanophenanthro[4,5-bed]furan, 3. Mitt.
- GERSHON, H., D. D. CLARKE and M. GERSHON: Preparation and fungitoxicity of 3,6-dichloro- and 3,6-dibromo-8-quinolinols
- GIESTER, G.: Crystal structure of $\text{LiFe}^{3+}(\text{Se}_2\text{O}_5)_2$
- GUSTAV, K. und U. BARTSCH: Spektroskopische Untersuchungen an organischen Carbonylverbindungen, 9. Mitt.: Zur Darstellung und Spektroskopie des 1-Phenyl-11-(4-dimethylaminophenyl)-undeka-4,6,8,10-tetraen-1,3-dions
- GUTMAN, I., S. J. CYVIN and J. BRUNVOLL: Enumeration of the isomers of phenylenes
- GUTMANN, I. and E. C. KIRBY: Algebraic structure count of cyclobutadieno-annelated unbranched phenylenes
- HOFACKER, I. L., W. FONTANA, P. F. STADLER, L. S. BONHOEFFER, M. TACKER and P. SCHUSTER: Fast folding and comparison of RNA secondary structures
- KOTOČOVÁ, A. and J. ŠIMA: Electrochemical behaviour of a series of Fe(III) complexes with tetradentate Schiff base ligands
- LINERT, W., M. ENAMULLAH, V. GUTMANN and R. F. JAMESON: Spin-crossover complexes in solution, III. Substituent- and solvent effects on the spin-equilibrium of 4 substituted iron(II) 2,6-bis(benzimidazol-2'-yl)pyridine systems

- PROKSA, B., J. ADAMCOVÁ, T. LIPTAJ, N. PRÓNAYOVÁ and J. FUSKA: Identification and determination of organic acids in cultivation medium of *Penicillium vermiculatum* Dang.
- REISCH, J., M. IDING und I. v. BASSEWITZ: *Naturstoffchemie*, 171. Mitt.: Verhalten von Ethyl-(E)-3-(4-brom-3-methylbut-2-enyl)-N-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-3-chinolin-2,4(1H,3H)-dion-carboxylat in Anwesenheit von 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-en (DBU)
- REISCH, J. und K. SCHIWEK: *Naturstoffchemie*, 173. Mitt.: Oxidation von Acronycin mit Kaliumpermanganat
- ROSSMANITH, K.: Anreicherung schwerer Yttererden aus Magnesium-nitrat-haltigen Lösungen durch basische Fällung mit MgO und fraktionierte Kristallisation der Nitrate in großem Maßstab
- ROSSMANITH, K.: Reindarstellung von Neodym-Magnesium-Doppelnitrat durch fraktionierte Kristallisation
- RYBÁR, A., J. ALFÖLDI and I. ŠMONDRKOVÁ: New synthetic approach to 8-allyltheophylline
- SCHUBERT-ZSILAVECZ, M., D. GUSTERHUBER, W. LIKUSSAR and G. FÄRBER: Reactions of 2H-3,4-dihydro-1,4-benzoxazin-6(8aH)-ones with 2,4,6-trimethylbenzonitrile oxide, III
- SHOUKRY, E. M., M. M. KHALIL, A. H. H. ELGHANDOUR and M. M. SHOUKRY: Binary and ternary complexes of sulphamethoxazole
- SIEMELING, U., R. KRALLMANN, P. JUTZI, B. NEUMANN and H.-G. STAMMLER: [3]Ferrocenophanes bearing the tetramethyldisiloxane bridge: Synthesis and molecular structure
- SINGH, O. P., A. CHATRUVEDI, R. K. MEHROTRA and G. SRIVASTAVA: Synthesis and spectroscopic studies of diphenylphosphinato derivatives of boron
- STOEV, M. and S. RUSENOVA: Preparation of cadmium sulfide from CdCl_2 (CdBr_2 , CdI_2) – $\text{Cs}(\text{NH}_2)_2$ – CH_3OH systems
- STÜGER, H. und P. LASSACHER: Aminoderivate hydrierter Oligosilane: Darstellung, Charakterisierung und Eigenschaften
- YANG, S., W. HAYDEN and H. GRIENGL: Resolution of Δ^2 -isoxazoline-5-carboxylates by a protease from *Aspergillus oryzae* providing masked synthons for enantiopure β -aminoalcohols and related structures

ANZEIGER

DER

ÖSTERREICHISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

Jahrgang 1993

Nr. 8

Sitzung vom 16. Dezember 1993

In die Sitzungsberichte, Abteilung I, werden aufgenommen:

„Neue Korallen aus dem Paläozoikum Irans“ von w. M. Helmut
W. FLÜGEL

„Zur heutigen Situation der Systematik und Taxonomie devonischer Grünalgen am Beispiel „*Lancicula*“ von B. HUBMANN (vorgelegt von w. M. FLÜGEL)

„Nouvelles recherches sur l'ichthyofaune lacustre des lignites miocènes de Leoben (Styrie) von J. GAUDANT (vorgelegt von w. M. ZAPFE)

ISSN 0065-535 X