Entomologie heute 16 (2004): 201-216

Zur Variation der Zusammensetzung von Farbpigmenten (Pteridine) auf Lepidopteren, insbesondere bei Pieriden und Zygaeniden

About the Variation of the Composition of Coloured Pigments (Pteridins) on Lepidoptera, Especially at Pieridae and Zygaenidae

GÜNTER BUNTEBARTH

Zusammenfassung: Viele Farbpigmente von Lepidopteren gehören zur chemischen Gruppe der Pteridine, die zuerst auf den Flügeln von Pieriden entdeckt wurden und in ihrer Struktur seit langem bekannt sind. Ihre Variation hingegen, die sich auf die Geschlechter, die verschiedenen Generationen oder auf Subspezies bezieht, ist wenig beachtet worden. Mit Hilfe der UV/VIS-Spektrometrie wurden Pigmente in einer Pufferlösung (pH = 10; 0,05 mol Na_2CO_3/$NaHCO_3$) gelöst und ihr Absorptionsspektrum aufgenommen. Die Veränderungen in der Zusammensetzung der gelösten Pteridine durch die Absorption des Lichts werden bei verschiedenen Generationen, den Geschlechtern und zwischen Vorder- und Hinterflügel bestimmt. Es zeigt sich, dass sich bei den verschiedenen saisonalen Generationen von *Pieris brassicae* (Linnaeus, 1758) und *Pieris rapae* (Linnaeus, 1758) die Konzentration einer Verbindung mit einer Absorptionsbande bei 380 nm sprunghaft ändert. Darüber hinaus ändert sich die Konzentration derjenigen Pigmente, die bei 310-360 nm Licht absorbieren. Sie ist im Sommer und Herbst größer als im Frühjahr. Die Konzentrationsänderung wird von der Fotoperiode getriggert; offensichtlich kann auch zwischen ab- und zunehmender Tageslänge differenziert werden. Allerdings verhalten sich nicht alle Pieriden gleich. Bei *Leptidea sinapis* (Linnaeus, 1758) ist der Sexualdimorphismus deutlich ausgeprägt. Der Saisondimorphismus ist jedoch nur bei den Weibchen deutlich ausgebildet, bei den Männchen aber kaum feststellbar. Schwarz, rot und weiß sind die Farbpigmente auf den Flügeln vieler Zygaeniden. Während das Schwarz dem Melanin zugeordnet wird und nicht in die Betrachtung einbezogen ist, absorbieren die roten Pigmente Licht zwischen 450 und 500 nm Wellenlänge. In diesem Bereich liegen die Absorptionsbanden von zwei roten Pigmenten, von Erythropterin und einem weiteren Pigment, das dem Drosopterin nahe steht. Drosopterin ist allerdings noch nicht in Lepidopterenflügeln nachgewiesen. Das dem Drosopterin nahe stehende Pigment ist auf allen fünf untersuchten Arten nachweisbar. Auffällig ist, dass die Weibchen jeder Spezies meist eine niedrigere Konzentration dieses Pigments haben als die Männchen, was damit zusammenhängen könnte, dass ein Zwischenprodukt bei der Biosynthese zur Eierproduktion verbraucht wird und daher die Konzentration des Endprodukts geringer ist. Bei den extrem weißen oder schwarzen Subspezies (*Zygaena carniolica kappadokiae* und *Zygaena lonicerae kindermanni*) wird auf den Flügeln jeweils das rote Pigment reduziert, vielleicht, um die anderen Pigmente zu bilden.

Schlüsselwörter: Pteridine, Pigmente, Pieridae, Zygaenidae, Umweltbedingungen

Summary: Many coloured pigments of Lepidoptera belong to the chemical group of compounds which is called pteridins. They were investigated in Pieridae species and its structure is known since long time. Their variation, however, which results from sex, different generations or subspecies is not studied in detail. Using UV/VIS-spectrometry, the pigments were solved in a buffer (pH = 10; 0,05 mol Na_2CO_3/$NaHCO_3$) and their absorbance was measured. The variation of the absorbance of light was determined in different generations, in both sexes and between fore- and hindwings.

From one generation to the next, *Pieris brassicae* (Linnaeus, 1758) and *Pieris rapae* (Linnaeus, 1758) exhibit a step in the concentration of a compound which absorbs light of a wavelength of 380 nm. An additional change in the concentration of pigments is indicated in the range from 310 to 360 nm. The concentration is higher in the summer and autumn generation than in the spring generation. The change in the concentration is triggered by the photoperiod. The increasing or decreasing length of day can, probably, be distinguished. Not all of the Pieridae behave in the same manner. As an example, *Leptidea sinapis* (Linnaeus, 1758) demonstrates a strong sexual dimorphism. A saisonal dimorphism can be recognized in females but is poorly developed in males. The coloured pigments of Zygaenidae are black, red and/or white. The black pigments are considered as melanine and are not investigated herein. The red pigments absorb light of the wavelengths between 450 and 500 nm. This range coincides with the absorbance of two red pigments, i.e. erythropterin and another one which seems to be similar to drosopterin. The latter one, however, is not known from Lepidoptera. Nevertheless, this part of the molecule of drosopterin which absorbs the light of 490 nm seems to be the same. This specific compound is present in all of the five species of the investigated Zygaenidae. A lower concentration of this pigment is found in the females of each species. The difference in the absorbance may suggest that during the biosynthesis some part is used to produce the eggs and, therefore, the final concentration of this pigment is lower. In the subspecies (*Zygaena carniolica kappadokiae* and *Zygaena lonicerae kindermanni*) that are extremely white or black, the red pigment is reduced gradually probably in order to synthesize the white/black pigments.

Keywords: pteridins, pigmentation, Pieridae, Zygaenidae, environmental condition

1. Einleitung

Die Farben der Insektenflügel können sehr vielfältig sein. Das menschliche Sehvermögen ist allerdings deutlich verschieden von dem der Insekten. Während der Mensch Licht des Wellenlängenbereichs von ca. 400 nm bis ca. 750 nm als sichtbar erkennt, liegt der für Insekten sichtbare Bereich bei deutlich kürzeren Wellenlängen. Die Fotorezeptoren, die bei Sphingiden untersucht wurden, haben Empfindlichkeitsmaxima bei 350, 440 und 525 nm, also im UV-Bereich, im violetten und im grünen Bereich (HOEGLUND et al. 1973) . Die drei unterschiedlichen Empfindlichkeiten sind eine Bedingung, um eine große „Farbskala" sehen zu können. In den Augen von Bläulingen (*Lycaena heteronea* und *Lycaena rubidus*) werden sogar vier Rezeptortypen festgestellt, die bei 360, 437, 500 und 568 nm ihr Empfindlichkeitsmaximum haben (BERNARD & REMINGTON 1991). Unser Farbempfinden ist jedoch nicht übertragbar und deshalb ist es wahrscheinlich nicht so, dass ein Kohlweißling als weiß und ein Heufalter als gelb-orange von anderen Insekten gesehen wird. Dass sie einen ausgeprägten Sinn zur Differenzierung der unterschiedlichen Lichtwellen haben, steht außer Zweifel (CUTLER et al. 1995).

Die Entstehung der Farben beruht auf unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Flügeloberfläche. Es gibt Lepidopteren, deren Farbe fast ausschließlich auf der Entstehung von Lichtinterferenzen beruht, wie bei den *Morpho*-Arten oder bei den heimischen Feuerfaltern. Bei der Mehrzahl der Lepidopteren beruht jedoch die Farbe auf Absorptions- und Reflexionseigenschaften der Farbpigmente in den Flügelschuppen. Die chemische Isolierung der Farbpigmente begann Ende des 19. Jahrhunderts an Kohlweißlingen (HOPKINS 1896). Später folgten ausführlichere Untersuchungen an verschiedenen Pieriden von WIELAND & SCHÖPF (1925) und in den letzten Jahrzehnten von W. PFLEIDERER und Mitarbeitern (PFLEIDERER 1987). Die Gruppe der dabei isolierten chemischen Verbindungen wurde Pteridine genannt. Ihre Gemeinsamkeit ist das Ringsystem des Pyrazino-Pyrimidins, bei dem die Substitution der Seitenketten die entsprechenden Pteridi-

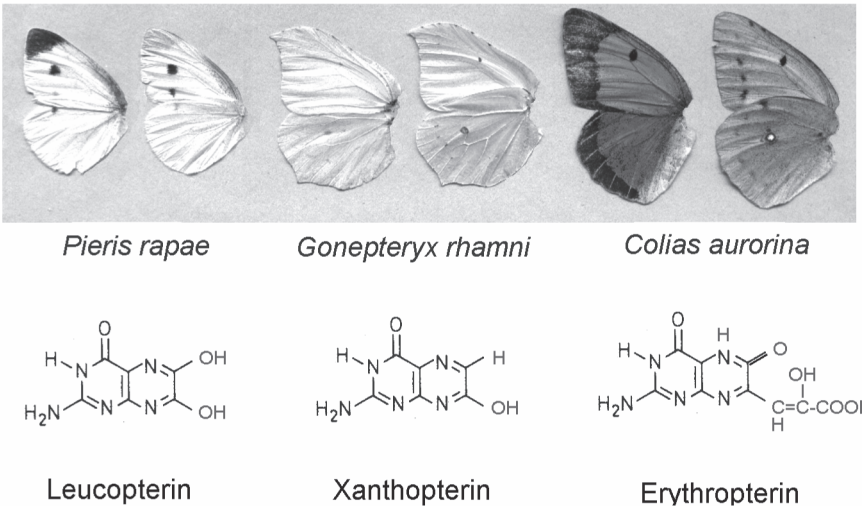

Abb. 1: Die chemische Zusammensetzung von drei Pteridinen mit den Arten, auf deren Flügel ihre jeweilige Konzentration hoch ist.
Fig. 1: Chemical composition of three pteridins and species with high concentrations on their wings.

ne definieren. Die bekanntesten sind in Abbildung 1 dargestellt.
Neben den Pteridinen kommen noch weitere Pigmentgruppen vor, die vor allem rote, braune und schwarze Farben erscheinen lassen. Sie gehören zu den Gruppen der Melanine und Ommochrome. Diese Pigmente sind auch im Zusammenhang mit den Pteridinen von großem Interesse, weil eine wechselseitige Substitution in der Natur zu beobachten ist. So sind bei den Pieriden Frühjahrsgenerationen häufig dunkler als Sommergenerationen, Kälte- und Hitze-Einwirkung verdrängen helle Farben zugunsten dunkler und umgekehrt (BURGEFF 1956). Es gibt sogar sehr ausgeprägte Saisondimorphismen wie bei *Araschnia levana* (Linnaeus, 1758), die durch die Fotoperiode gesteuert werden (KOCH & BÜCKMANN 1987). Die Beobachtung legt nahe, dass Umweltfaktoren das biochemische System der Pigmentsynthese erheblich beeinflussen können. Der Erfahrung und Verifizierung nach sind es die Temperatur und die Fotoperiode, d.h. das Verhältnis von Tag- zu Nachtlänge, die die Biosynthese der Pigmente beeinflussen (HOFFMANN 1974).
Von Pieriden wurden schon vor mehreren Jahrzehnten Untersuchungen mit biochemischen Zielsetzungen vorgenommen, ohne jedoch auf allzu große Differenzierung der untersuchten Objekte zu achten (WATT 1967; DESCIMON 1971; HOFFMANN 1974). Bei den hier vorgestellten Untersuchungen werden nicht nur die verschiedenen Generationen, sondern auch Vorder- und Hinterflügel sowie die Geschlechter unterschieden.
Neben der qualitativen Beschreibung der Phäne soll ein quantitatives Verfahren aufzeigen, wie die Flügelfarben bestimmbar und welche Variationen in der Zusammensetzung der Pteridine feststellbar sind.

2. Material und Methoden

Die untersuchten Spezies sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Von den Pieriden waren es *Pieris brassicae* (Linnaeus, 1758) ♀ der Frühjahrs- und Sommergeneration, *Pieris rapae* (Linnaeus, 1758) ♂ der Frühjahrs-, Sommer-

Tab. 1: Die untersuchten Spezies mit Herkunft und Fangdatum.
Table 1: The investigated species with country of origin and sampling date.

Art	Herkunft	Datum	Anzahl
Pieris brassicae ♀	Türkei	Juli 68, April 70	3
Pieris rapae ♂	Ungarn Italien	Mai 73, Juli 73 September 75	2 1
Leptidea sinapis ♂♀ ♂	Österreich Ungarn Georgien	Juni 63, Juli 64 Mai 73, Juli 73 August 90	3 4 1
Zygaena armena ♂♀	Georgien	Juli 99, Juli 00, Juli 01	15
Zygaena carniolica ssp. *carniolica* ♂♀ ssp. *iberica* ♂♀ ssp. *kappadokiae* ♂♀	 Ungarn Georgien Türkei	 Juli 78 August 90, Juli 95 Juli 76, Juli 78	 9 12 8
Zygaena filipendulae ♂♀	Georgien	Juli 90, Juli 93, Juli 94, Juli 95	9
Zygaena lonicerae ssp. *abbastumani* ♂♀ ssp. *kindermanni* ♂♀	 Georgien Georgien	 Juli/August 90, Juli 00 Juli/August 92, Juli/August 94, ex ovo 03	 15 15
Zygaena loti ssp. *loti* ♂♀ ssp. *georgiae* ♂♀	 Ungarn Georgien	 Juli 73, Juli 93, ex ovo 97 Juni 91, Juni 97, ex ovo 97, 98, 00	 11 10

und Herbstgeneration sowie *Leptidea sinapis* (Linnaeus, 1758) ♂♀ der Frühjahrs- und Sommergeneration. Die Konzentration der Pigmente war groß genug, um ihre Eigenschaften an einzelnen Flügelpaaren bestimmen zu können. Die untersuchten *Zygaena*-Arten (♂♀) waren *Z. armena* (Eversmann, 1851), *Z. carniolica* (Scopoli, 1763), *Z. filipendulae* (Linnaeus, 1758), *Z. lonicerae* (Scheven, 1777) und *Z. loti* (Denis & Schiffermüller, 1775) und einige Unterarten (s. Tab. 1). Weil die Flügel klein sind, wurden Flügelpaare von in der Regel jeweils fünf Faltern gleichen Geschlechts und möglichst gleichen Fundorts gemeinsam untersucht.

Zur analytischen Bestimmung wurden die Pteridine aus den Flügeln von Pieriden und Zygaeniden herausgelöst und das Absorptionsverhalten der Lösung mit einem Fotospektrometer (Philips PU8600) im Wellenlängenbereich von 200 bis 600 nm bestimmt, wo die Absorptionsmaxima der verschiedenen Pteridine liegen (PFLEIDERER 1987). Der Bereich von 200 bis 300 nm ist allerdings für Insekten nicht sichtbar, sondern dient zur Bestimmung der Pigmenteigenschaften. Der Betrag der Absorption ist der dekadische Logarithmus des Verhältnisses der Intensitäten des Lichts bei Entritt und nach Austritt aus der zu untersuchenden Substanz. Die Absorption ist deshalb proportional der Konzentration der Pteridine und der Länge der vom Licht durchlaufenen Strecke. Weil die Konzentration bei jedem zu untersuchenden Individuum unterschiedlich sein kann und weil Zustand und Größe

der Falter nicht gleich sind, ist der Absolutwert der Absorption nicht immer sehr aussagefähig. Jedoch vermitteln die Lage der Maxima im Spektrum der Absorption und ihre Verhältnisse untereinander, wenn man sich stets auf das gleiche Lösungsverfahren bezieht, einen Überblick über die Variation der einzelnen Pteridine auf jedem Flügel. Diese Variationen wurden mit den qualitativen Beschreibungen der einzelnen Spezies verglichen, um eine systematische Abweichung herausarbeiten zu können.

Zur weiteren Interpretation der Absorptionskurven wurden die größten Maxima, die bei 230 bis 240 nm liegen, auf den Einheitswert 1 normiert und dann Differenzen in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt. Als weiteres mathematisches Hilfsmittel wurde die Absorptionskurve differenziert, um die Kurveneigenschaften besser bestimmen zu können.

Zur Lösung der Pteridine wurde jeweils ein Flügelpaar von den Pieriden oder fünf Flügelpaare von Zygaeniden in 5 ml einer Pufferlösung aus 0,05 mol $Na_2CO_3/NaHCO_3$ (pH = 10) gelegt und im kochenden Wasserbad 2 min bewegt. Nach sofortigem Abkühlen wurde die Lösung in die Meßküvette (20 mm) filtriert und am Filtrat sogleich die Absorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge mit dem Fotometer (Philips PU 8600) gemessen, weil die gelösten Pteridine schnell oxidieren können.

3. Messergebnisse

3.1. Eigenschaften bei Pieriden

Abbildung 2 zeigt Einzelmessungen der Absorption gelöster Pigmente von Flügeln des Großen Kohlweißlings (*Pieris brassicae*), aus denen zu erkennen ist, dass im UV-Bereich das Licht fast vollständig absorbiert wird. Die steile Zunahme der Durchlässigkeit zwischen 380 und 400 nm und die geringe Absorption im sichtbaren Bereich sind der Grund für die helle Farbe; auch die Lösung ist im sichtbaren Bereich völlig klar. Die Ab-

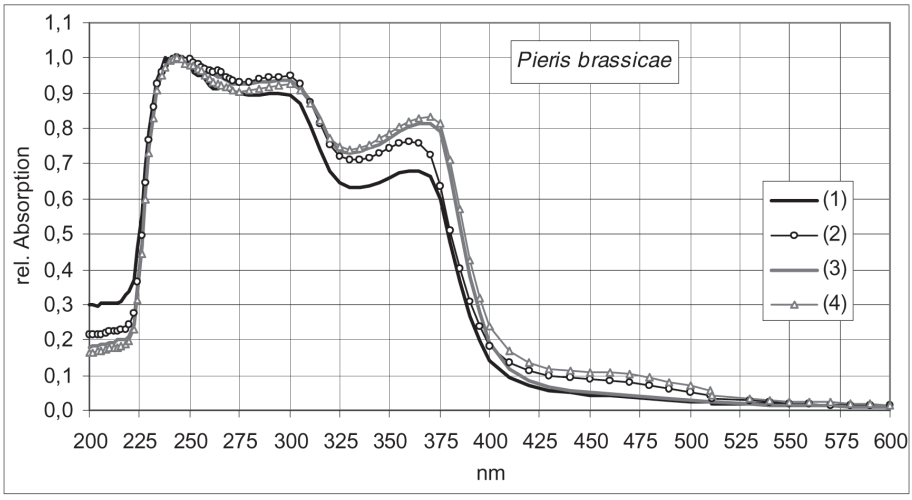

Abb. 2: Die auf den Einheitswert normierte Absorption (relative Absorption) von *Pieris brassicae* ♀ in Abhängigkeit von der Wellenlänge. (1) Vorder- und (2) Hinterflügel der Frühjahrsgeneration, (3) Vorder- und (4) Hinterflügel der Sommergeneration.

Fig. 2: The relative absorbance, i.e. normalized to unity, of *Pieris brassicae* ♀ in dependence on the wavelength, (1) fore- and (2) hindwings of the spring generation, (3) fore- and (4) hindwing of the summer generation .

sorptionskurve der Hinterflügel zeigt im violetten und blauen Licht etwas höhere Werte als die der Vorderflügel. Diese erhöhte Absorption verursacht die gelbweiße Farbe der Hinterflügel, weil aus dem weißen Sonnenlicht der blaue Anteil teilweise herausgefiltert wird und dann das Gelb als Komplementärfarbe erscheint.

Abbildung 3 stellt die Differenz der relativen Absorptionen der Flügelpigmente von *Pieris brassicae* dar. Darin ist ersichtlich, dass in der Frühjahrs- und Sommergeneration das Absorptionsmaximum bei 380 nm sehr ausgeprägt ist und dass zwischen 310 und 360 nm die Absorption im Sommer auch meist größer ist als im Frühjahr. Wenngleich es systematische Abweichungen gibt, bleibt im Mittel die Absorption im Sommer größer als im Frühjahr.

Bei *Leptidea sinapis* wurden sowohl Saison- als auch Sexualdimorphismus untersucht. Die Absorptionskurven in Abbildung 4 zeigen drei Maxima. Sie liegen bei 240, 282 und 340 nm. Die Variabilität zwischen Faltern vom gleichen Fundort und von verschiedenen Regionen ist groß und erreicht ±0,15 in der auf Eins normierten maximalen Absorption. Die Unterschiede zwischen Frühjahrs- und Sommergeneration sind deutlich geschlechtsspezifisch (Abb. 5). Während die Weibchen eine höhere Absorption bei 232 nm und eine geringere bei 292 nm im Sommer aufweisen, gibt es bei den Männchen keine merklichen Abweichungen in verschiedenen Generationen.

Von *Pieris rapae* konnten Männchen aus drei Generationen untersucht werden. Auch bei ihnen zeichnet sich der Unterschied zwischen den Vorder- und Hinterflügeln in der Absorption ab. Nach der Frühjahrsgeneration nimmt die Absorption zwischen 310 und 370 nm im Sommer merklich zu und erreicht ein ausgeprägtes Maximum bei 384 nm. Im violetten bis blaugrünen Licht ist die Absorption ebenfalls größer, was einen gelberen Eindruck in der 2. Generation vermittelt. In der

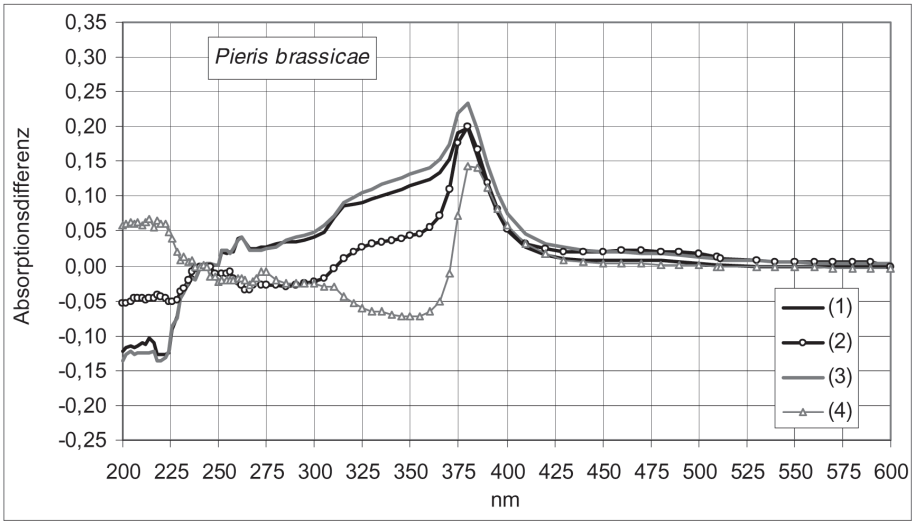

Abb. 3: Die Differenz in der Absorption der Pigmente von *Pieris brassicae* ♀ zwischen der Sommer- und Frühjahrsgeneration aus der Süd- und Westtürkei: (1) Vorder- und (2) Hinterflügel; beide Generationen aus der Westtürkei: (3) Vorder- und (4) Hinterflügel.

Fig. 3: Difference in the absorbance of pigments of *Pieris brassicae* ♀ between summer and spring generation from the Southern and Western Turkey: (1) fore- and (2) hindwings; both generations from Western Turkey: (3) fore- and (4) hindwings.

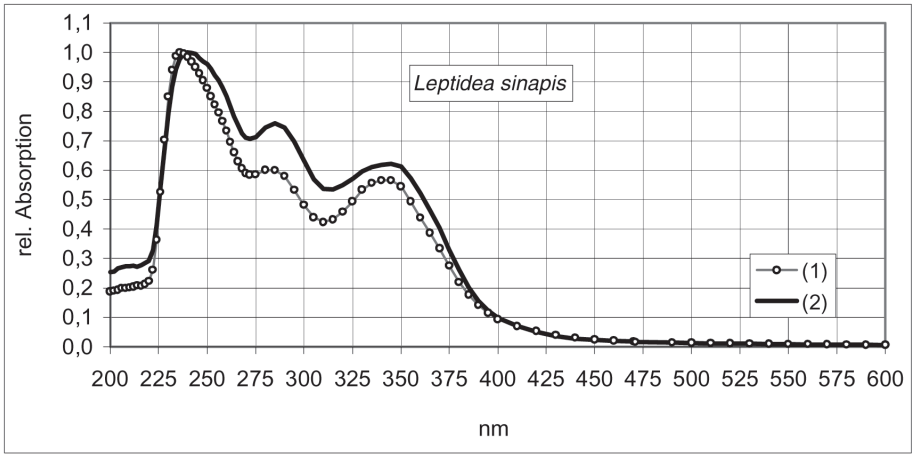

Abb. 4: Die relative Absorption der Pigmente von *Leptidea sinapis* ♀ in (1) der Sommergeneration aus Österreich und (2) der Frühjahrsgeneration aus Ungarn.
Fig. 4: The relative absorbance of pigments of *Leptidea sinapis* ♀ in (1) the summer generation from Austria and (2) the spring generation from Hungary.

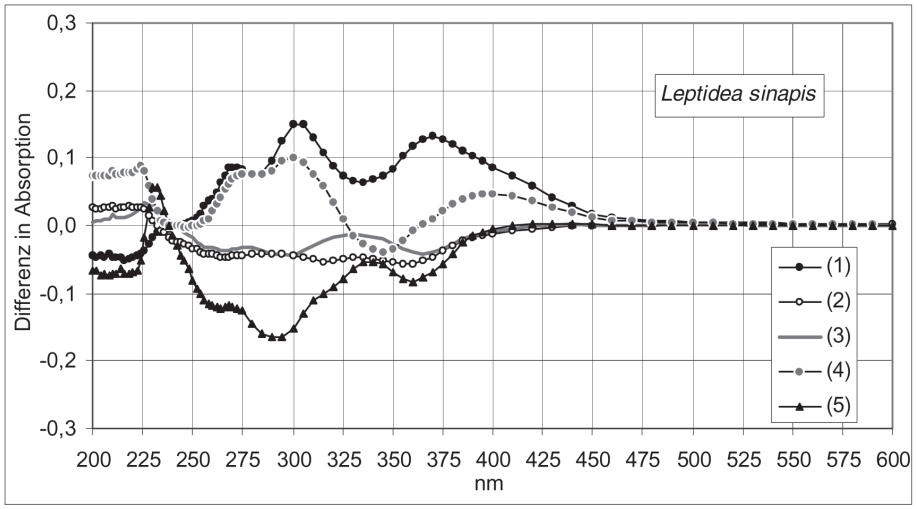

Abb. 5: Die Differenz in der relativen Absorption der Pigmente von *Leptidea sinapis* zwischen
(1) ♂♂ der Frühjahrsgeneration am gleichen Fundort (Österreich),
(2) ♂♂ der Sommergeneration aus verschiedenen Regionen(Österreich, Ungarn)
(3) ♂♂ der Sommer- und Frühjahrsgeneration,
(4) ♂♂ der Sommergeneration aus Ungarn und Georgien,
(5) ♀♀ der Sommer- und Frühjahrsgeneration.

Fig. 5: The difference in the relative absorbance of pigments of *Leptidea sinapis* between
(1) ♂♂ the spring generation at the same place,
(2) ♂♂ the summer generation at different regions (Austria, Hungary),
(3) ♂♂ the summer and spring generation,
(4) ♂♂ the summer generation from Hungary and Georgia,
(5) ♀♀ the summer and spring generation.

Herbstgeneration fehlt die Anomalie bei 384 nm vollständig. Im blauen Bereich ist die Absorption etwas niedriger und zwischen 310 und 370 nm bleibt sie unverändert. In der folgenden Frühjahrsgeneration fehlt gegenüber der Herbstgeneration auch die Absorption zwischen 310 und 370 nm, die erst in der Sommergeneration wieder vorhanden ist.

3.2. Eigenschaften bei Zygaeniden

Bei den untersuchten Zygaeniden liegt die stärkste Absorption bei 230 bis 240 nm. Die roten Pigmente bedingen die Absorption im violetten bis blaugrünen Spektrum. Die leuchtend karminroten Hinterflügel von *Zygaena carniolica* absorbieren im gesamten kurzwelligen Bereich bis zum grünen Licht (Abb. 7). Die Farbpalette von *Zygaena carniolica* ist eine der umfangreichsten unter den Zygaeniden, und die Absorptionsspektren zweier Subspezies, nämlich ssp. *kappadokiae* (Junge & Rose, 1976) aus der Türkei und ssp. *iberica* (Kolenati, 1846) aus Georgien sind in Abbildung 7 dargestellt. Die ssp. *iberica* weicht nur wenig von der Nominatform ab und zeigt Absorptionsbande bei ca. 235, 270, 295, 340 und bei 450-500 nm. Der Unterschied zur ssp. *kappadokiae* kommt dadurch zum Ausdruck, dass der langwellige Beitrag bei 490 nm nicht hervortritt und die Absorptionen zwischen 250 und 350 nm vor allem bei den Weibchen größere Bedeutung haben, in einem Bereich wo auch die Absorptionsbande der Pigmente bei den Pieriden liegen. Mehr Aufschluss zu den Veränderungen zwischen beiden Subspezies der untersuchten *Zygaena carniolica* ergibt sich aus der Differenzbildung der Absorptionen (Abb. 8). Bei den sehr kurzen Wellenlängen von 200 bis 220 nm gibt es in den meisten Objekten große hochfrequente Anteile. Bei der ssp. *iberica* ist jedoch dieser Bereich bis 226 nm durch eine stets höhere Absorption gekennzeichnet im Verhältnis zur „weißen" ssp. *kappadokiae*. Auch bei 255 nm und schließlich im gesamten sichtbaren Bereich hat die ssp. *iberica* die höhere Absorption, was auf eine höhere Konzentration der beteiligten Pteridine hindeutet. Ein breites Maximum liegt im blauen bis grünen Bereich, wo die Absorptionsbande von Erythropterin und „Drosopterin" liegen. Weitere Anteile deuten sich im langwelligen UV an. Aus dem Spektrum allein ist eine Interpretation des Chemismus kaum möglich, wenn nicht ausgeprägte Bande einem bestimmten Pteridin als typisch zuzuordnen sind. Die ssp. *kappadokiae* hat gegenüber der ssp. *iberica* deutliche Maxima bei 240 und bei 295 nm. Ein weiterer höherer Anteil bei ca. 330 nm ist angezeigt.
Zygaena lonicerae hat nur zwei Farben: Schwarz und Rot. In Abbildung 9 ist, abweichend von anderen Grafiken, die absolute Absorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge dargestellt, um den Konzentrationsunterschied in den Pteridinen zwischen der ssp. *abbastumani* (Reiss, 1922) und ssp. *kindermanni* (Oberthür, 1910) zu verdeutlichen. Sie zeigt das schmale Maximum bei 234 nm und die Unterschiede bei 490 nm. Ferner sind Beiträge aus den Pigmenten der Vorderflügel bei ca. 270 und 340 nm wahrnehmbar Das ausgeprägte Maximum bei 490 nm ist bei den roten Pigmenten von *Zygaena lonicerae abbastumani* vorhanden, jedoch nicht feststellbar in der an den Nord- und Südabhängen des Kaukasus vorkommenden fast völlig schwarzen ssp. *kindermanni.* Der Vergleich der Spektren beider Subspezies ergibt, dass das Absorptionsmaximum der Hinterflügelpigmente bei 490 nm nicht mehr vorhanden ist und das größte Maximum ist viel steiler und von 234 nach 228 nm verschoben. Der Beitrag einer Bande bei ca. 240 nm ist erheblich geringer oder fehlt gar. Die Vorderflügelpigmente variieren jedoch nur unwesentlich in ihrer Zusammensetzung. Die Absorption der gelösten Vorderflügelpigmente ist in Abbildung 10 dargestellt. Darin zeigen die Männchen gleichmäßig erhöhte Werte im gesamten sichtbaren Bereich, während die Flügel der Weibchen nur das violette und blaue Licht im gleichen Maße absorbieren und für die größeren Wellenlängen durchlässiger sind.

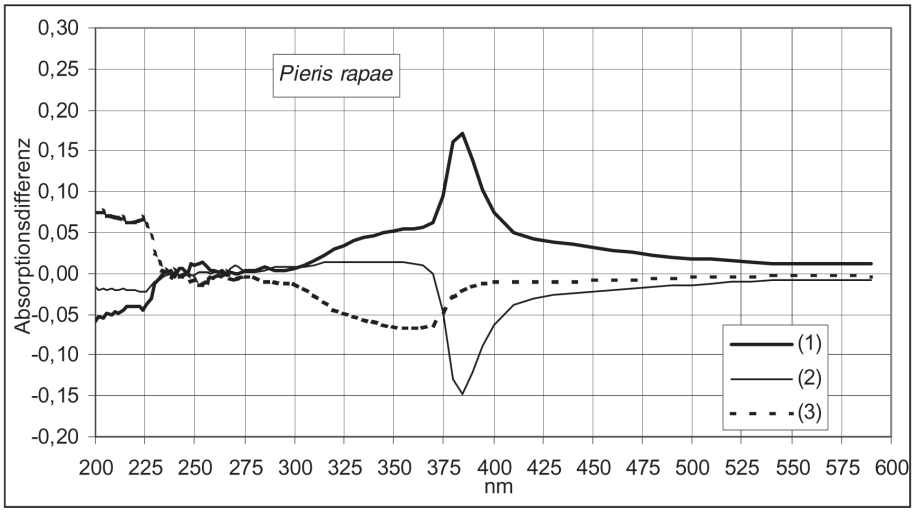

Abb. 6: Die Differenz in der relativen Absorption der Pigmente von *Pieris rapae* ♂ zwischen (1) der Sommer- und Frühjahrsgeneration, (2) der Herbst- und Sommergeneration und (3) der Frühjahrs- und Herbstgeneration.
Fig. 6: The difference in the relative absorbance of pigments of *Pieris rapae* ♂ between (1) summer and spring generation, (2) autumn and summer generation as well as (3) spring and autumn generation.

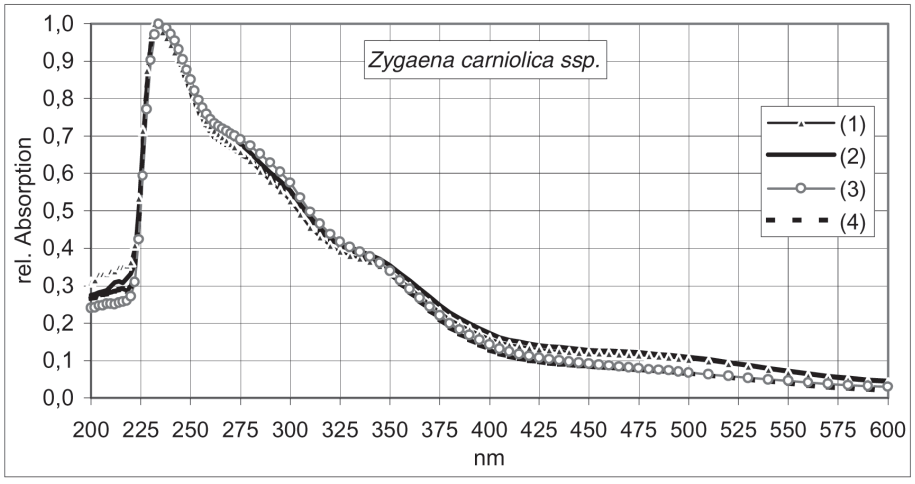

Abb. 7: Relative Absorption der Pigmente aller Flügel von *Zygaena carniolica iberica* (1) ♀♀ und (2) ♂♂ und *Zygaena carniolica kappadokiae* (3) ♀♀ und (4) ♂♂.
Fig. 7: Relative absorbance of pigments of all wings of *Zygaena carniolica iberica* (1) ♀♀ and (2) ♂♂ and *Zygaena carniolica kappadokiae* (3) ♀♀ and (4) ♂♂.

Mit *Zygaena lonicerae* nahe verwandt ist *Zygaena filipendulae* (Linnaeus, 1758). In Abbildung 11 ist der Unterschied in der Pigmentierung der Hinterflügel zwischen den Geschlechtern von *Zygaena filipendulae* verdeutlicht. Die Flügel der Männchen absorbieren vor allem bei 470-490 nm das Licht stärker als die Flügel der Weibchen.

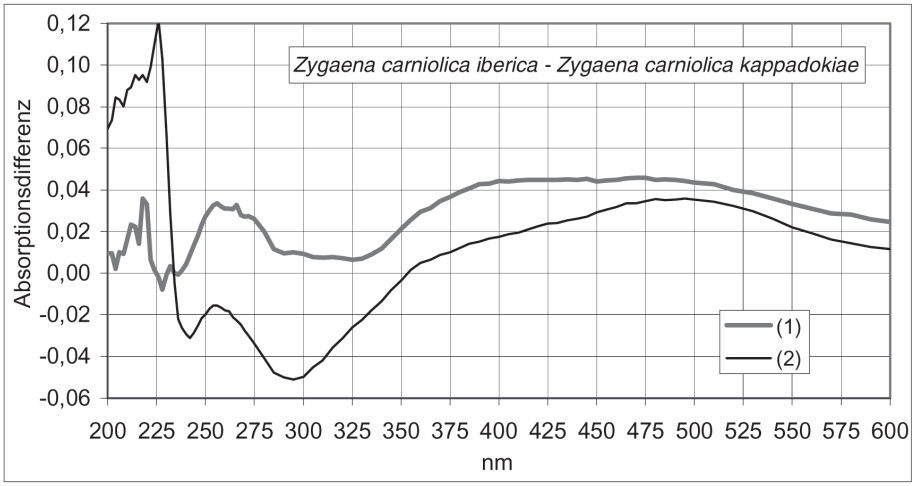

Abb. 8: Die Differenz in der Absorption der Pigmente aller Flügel von *Zygaena carniolica iberica* und *Zygaena carniolica kappadokiae* für beide Geschlechter: (1) ♂♂ und (2) ♀♀.
Fig. 8: The difference in the absorbance of pigments of all wings of *Zygaena carniolica iberica* and *Zygaena carniolica kappadokiae* for both of the sexes: (1) ♂♂ und (2) ♀♀.

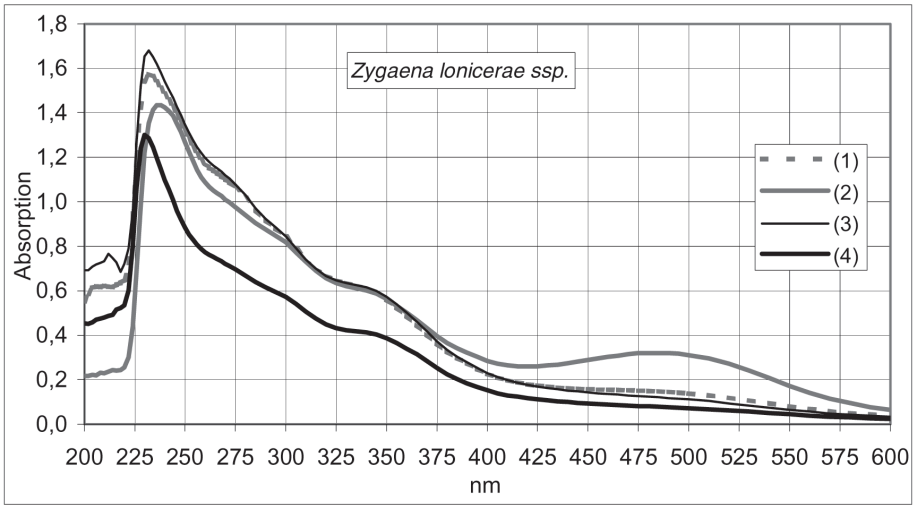

Abb. 9: Absolute Absorption der Pigmente von *Zygaena lonicerae abbastumani*: (1) Vorder- und (2) Hinterflügel, und von *Zygaena lonicerae kindermanni*: (3) Vorder- und (4) Hinterflügel.
Fig. 9: Absolute absorbance of pigments of *Zygaena lonicerae abbastumani*: (1) fore and (2) hind wings, and of *Zygaena lonicerae kindermanni*: (3) fore- and (4) hindwings.

Zwei weitere nahe verwandte Arten sind *Zygaena loti* (Denis & Schiffermüller ,1775) und *Zygaena armena* (Eversmann, 1851), die sich nach Abbildung 12 wesentlich im UV-Spektrum unterscheiden. Im sichtbaren Bereich ist die Absorption der Pigmente von *Zygaena armena* nur geringfügig niedriger.

Alle untersuchten *Zygaena*-Arten (*armena*, *carniolica, filipendulae*, *lonicerae* und *loti*) haben gemeinsam, dass die Pigmentierung durch

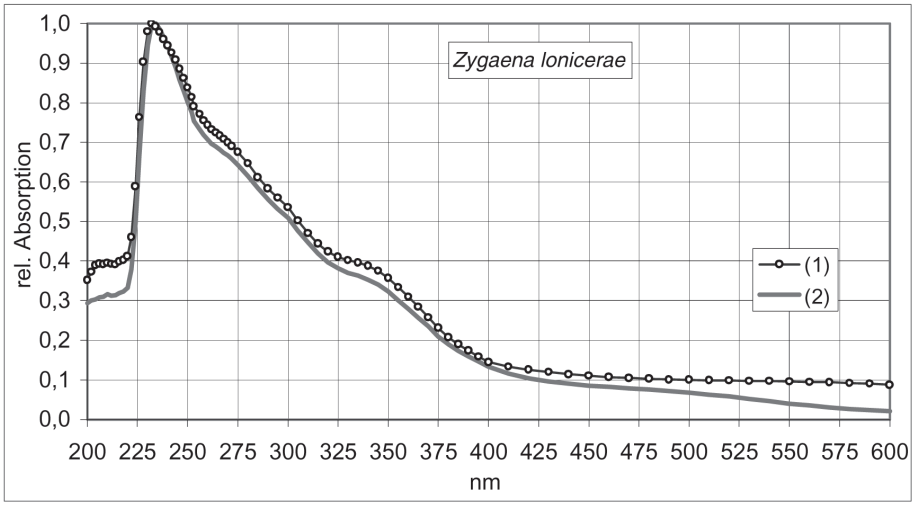

Abb. 10: Relative Absorption der Pigmente der Vorderflügel von *Zygaena lonicerae abbastumani*: (1) ♂♂ und (2) ♀♀.
Fig. 10: Relative absorbance of pigments of the forewings of *Zygaena lonicerae abbastumani*: (1) ♂♂ and (2) ♀♀.

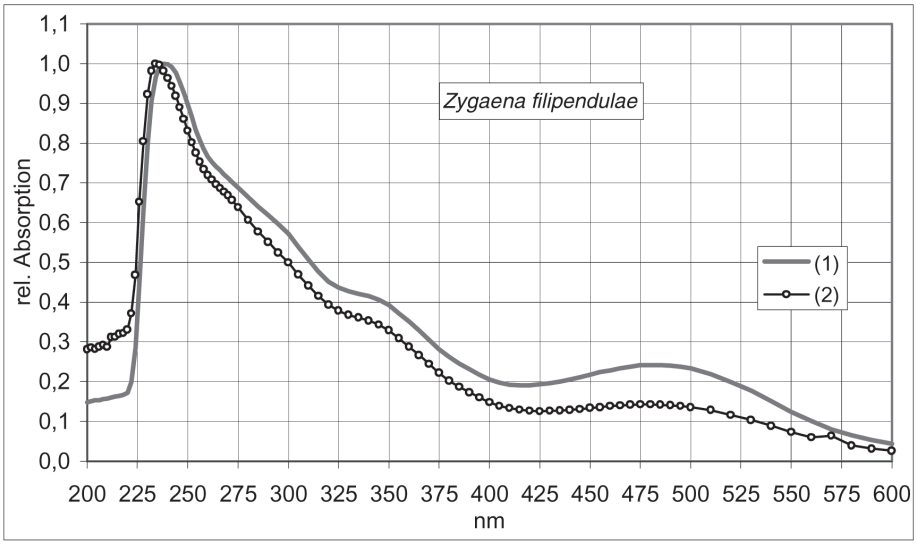

Abb. 11: Relative Absorption der Pigmente aller Flügel von *Zygaena filipendulae*: (1) ♂♂ und (2) ♀♀.
Fig. 11: Relative absorbance of pigments of all wings of *Zygaena filipendulae*: (1) ♂♂ and (2) ♀♀.

zwei Absorptionsbanden charakterisiert ist, nämlich die bei 230-240 nm und die sehr unterschiedlich stark ausgeprägte bei 490 nm. Die Beiträge aus mehr oder weniger deutlichen Absorptionsbanden überlagern das Spektrum und zeigen artspezifische Eigenschaften auf. So haben die nahe verwandten *Zygaena loti* und *Zygaena armena* deutliche Unterschiede in den Farbpigmenten, die nicht im sichtbaren Licht auffallen. Die Spektren können allerdings keine chemische Analyse ersetzen, weil die möglichen Verbindun-

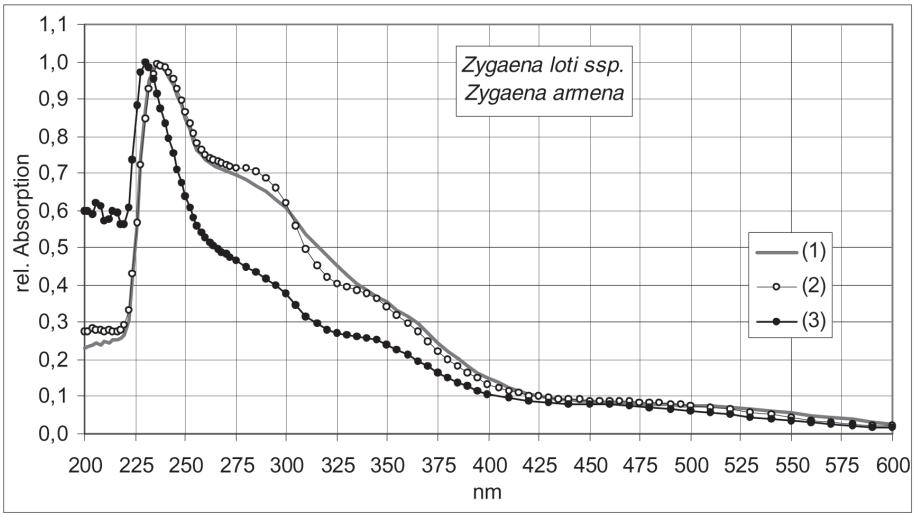

Abb. 12: Die relative Absorption der Pigmente aller Flügel als Mittelwerte von ♂ ♀ zweier nahe stehender Spezies: (1) *Zygaena loti loti*, (2) *Zygaena loti georgiae*, (3) *Zygaena armena*.
Fig. 12: Relative absorption of the pigments of all wings as mean values of ♂ ♀ of two closely related species: (1) *Zygaena loti loti*, (2) *Zygaena loti georgiae*, (3) *Zygaena armena*.

gen in ihrer Vielfalt nicht einfach zuzuordnen sind.

4. Diskussion

Als Hauptbestandteil der Pigmente bei den Pieriden ist Leucopterin vorauszusetzen (SAWADA & NAGUTSU 1987); damit ist die Absorption bei 240 und 290 nm zu erklären. Jedoch ist bei diesen Wellenlängen keine Änderung der Konzentration in den verschiedenen Generationen angezeigt (Abb. 6). Die weitere Absorptionsbande bei ca. 385 nm ist entweder dem Xanthopterin oder einer nahestehenden Verbindung wie Chrysopterin (7-Methyl-Xanthopterin) zuzurechnen. Nicht identifiziert ist der Absorptionsbereich zwischen 310 und 370 nm, der unabhängig vom letzteren in der Biosynthese der Pteridine auftritt und in der Konzentrationsänderung auch noch niedriger ist als die vermutliche Xanthopterin-Variante bei der Wellenlänge 385 nm. Infrage kommt eventuell Isoxanthopterin, das in diesem Bereich zwar Licht absorbiert, aber der geringen gemessenen Amplitude wegen nicht sicher identifiziert werden kann.

Die Falter sehen sich wegen der unterschiedlichen UV-Adsorption im Sommer dunkler als im Frühjahr, im Gegensatz zu unserer Wahrnehmung also umgekehrt. Allerdings bleibt das Melanin, d.h. die schwarze Beschuppung, unberücksichtigt. Sie tritt im Frühjahr vermehrt auf und könnte die Aufhellung aus der Zusammensetzung der Pteridine vermindern oder kompensieren.

Bei den Analysen bleibt das Melanin unberücksichtigt, weil es sich nicht mit den angewandten Methoden löst. Unter der Annahme, dass sowohl Melanin als auch Pteridin aus den gleichen Grundsubstanzen synthetisiert wird (ZIEGLER 1987), muss es wechselseitige Konzentrationsänderungen geben. Nach den Absorptionskurven in Abbildung 6 kann das Melanin nur auf Kosten der Substanz(en) entstehen, die den Spektralbereich 310-370 nm betreffen, denn dieser Bereich bleibt in der auch hellen Herbstgeneration von *Pieris rapae* unverändert.

Der Einfluss von veränderten Umweltbedingungen, wie zu- oder abnehmenden Tageslängen in der Konzentrationsänderung gelöster Pigmente in den verschiedenen Generationen der Pieriden, ist deutlich nachweisbar. Als Ursache der saisonalen Variationen wird die Fotoperiode angesehen. Die Tag- und Nacht-Länge wird schon seit langer Zeit als bedeutender Einflussfaktor bei der Farbausbildung erkannt (HOFFMANN 1974). Die Schlüsselverbindung, deren Konzentration sich mit den Generationen sprunghaft ändert, hat eine Absorptionsbande bei 380 nm, kann jedoch allein aus den optischen Eigenschaften nicht bestimmt werden. Erschwerend bei der analytischen Betrachtung kommt hinzu, dass sich vorhandene Pigmente, abhängig von den Lösungsbedingungen, in einem anderen Ionisierungszustand befinden können und dann abweichende Eigenschaften annehmen.

Die große Variabilität der Pteridin-Zusammensetzung auf den Flügeln von *Leptidea sinapis*, die schon am gleichen Fundort feststellbar ist, und die innerhalb dieser Variation liegenden Unterschiede zwischen mitteleuropäischen und kaukasischen Tieren zeigen auf, dass eine Differenzierung nur mit einer größeren Anzahl von Faltern möglich ist und dass weitere Faktoren auf die Pigmentsynthese einwirken. Auch unterschiedliche Futterpflanzen können, wie bei verschiedenen Arten nachgewiesen (THOMSON 1926; KNÜTTEL & FIEDLER 2001), Einfluss auf die Pigmentzusammensetzung ausüben.

Die festgestellten unterschiedlichen Absorptionen zwischen Vorder- und Hinterflügel, zwischen den Geschlechtern, den jahreszeitlichen Generationen und schließlich zwischen den Arten, haben ihre Ursache in der unterschiedlichen Zusammensetzung der Farbpigmente. Obwohl die meisten von ihnen chemisch bekannt sind, ist eine direkte Zuordnung sehr schwierig, weil die Eigenschaften stark vom pH-Wert der Lösung, den Lösungsbedingungen und dem nachfolgenden Oxidationsgrad abhängen. Die Pteridine oxidieren leicht und nehmen dann andere Eigenschaften an. Bei dem pH-Wert der verwendeten Lösung (pH = 10) sind die Pteridine größtenteils ein- und/oder zweifach ionisiert. Es verändern sich die Absorptionsbanden je nach Ionisierungsgrad in der Wellenlänge und Amplitude und erschweren damit ihre Identifizierung.

Die Farbenvielfalt ist bei den Zygaeniden wenig ausgeprägt. Schwarz und rot sind die dominierenden Farben; weiß steht an dritter Stelle der Häufigkeit. Das Schwarz wird dem Melanin zugeordnet, und das rote Pigment wird aus dem Absorptionsspektrum bestimmt, genauso wie das helle Pigment, dem in der *Z. carniolica*-Gruppe eine größere Bedeutung zukommt.

Weil Leucopterin bei den Zygaeniden im allgemeinen fehlt, kommt für die Absorption im kurzwelligen UV-Bereich Biopterin oder ein Derivat infrage, die im gleichen Wellenlängenbereich das Licht stark absorbieren. Die Absorption bei 234 nm kann dem Dihydrobiopterin oder einem nahestehenden Derivat zugeordnet werden, einer Basisverbindung in der Biosynthese der Pteridine und auch des Melanins. Bei den roten Pigmenten können Erythropterin mit einer Absorptionsbande bei 450-470 nm und/oder eine Drosopterinähnliche Verbindung auftreten, die bei 480-500 nm ihre Absorptionsbande hat. Diese starke Absorption des blaugrünen Lichts der Wellenlänge von 490 nm bedingt die leuchtend rote Farbe dieser Falter. Die markante Bande bei 490 nm, wo die häufig vorkommenden Pigmente keine Absorption zeigen, ist charakteristisch für die roten Pigmente der Zygaeniden. Diese Bande stimmt mit der des Drosopterins überein (THEOBALD & PFLEIDERER 1978), dem roten Augenpigment von *Drosophila melanogaster* (Diptera). Dieses Pigment hat in einer Seitenkette des Pteridinrings eine Cyano-Gruppe, die auch im Stoffwechsel der *Zygaena*-Raupen eine große Bedeutung hat (FRANZL et al. 1988; NAUMANN et al. 1999). Wie bei den Untersuchungen an Pieriden vermutet (HOFF-

MANN 1974), dienen die Farbpigmente auch als eine Art der „Entsorgung" der für den Stoffwechsel nicht mehr benötigten Purine, die in Pteridine umgewandelt, als Pigmente ausgelagert werden und auch in den Flügelschuppen eingebettet sind. Es ist vorstellbar, dass die Cyanglukoside der Raupen zumindest teilweise in „Drosopterine" transformiert werden und auf diese Weise „entsorgt" werden. Sie könnten jedoch auch eine weitere Funktion erfüllen, die aus dem Verhalten der Fressfeinde, die die Zygaeniden verschmähen, herleitbar ist. Es könnte also sein, dass die Cyano-Gruppe in der Struktur des „Drosopterins" an sehr exponierter Stelle steht, einen als ungenießbar empfundenen Geschmack signalisiert und deshalb auch eine protektive Funktion hat.

Dieses rote Farbpigment ist auf allen untersuchten Zygaeniden in unterschiedlicher Konzentration vorhanden. Darüber hinaus ist die Konzentration auf den Flügeln der weiblichen Tiere offenbar niedriger als auf denen der männlichen. Es liegt die Vermutung nahe, dass dieses Pigment in einem Zusammenhang mit dem Cyan-Radikal steht, das als Cyanglukosid im Stoffwechsel der Raupen zu finden ist (FRANZL et al. 1988; NAUMANN et al. 1999). In der Biosynthese können aus den Cyanglukosiden über mehrere Zwischenstufen Pteridine gebildet werden. Da ein Teil der cyanhaltigen Verbindung in den Eiern enthalten ist (NAUMANN et al. 1999), lässt sich erklären, weshalb die Weibchen in der Absorption bei 490 nm niedrigere Konzentrationen auf den Flügeln anzeigen.

Bei *Zygaena lonicerae* ist kein Geschlechtsdimorphismus sichtbar, aber die Absorptionspektren der gelösten Vorderflügelpigmente zeigen konstante Unterschiede auf. Die Maxima bei den Weibchen sind alle niedriger und die größte Differenz ist bei größeren Wellenlängen, d.h. oberhalb von 500 nm festzustellen. Die Weibchen müssten danach einen helleren Eindruck vermitteln.

Die sehr helle *Zygaena carniolica kappadokiae* hat gegenüber der normal gefärbten *Zygaena carniolica iberica* zusätzliche Absorptionsmaxima bei 240 und 295 nm. Diese Absorptionsbanden könnten mit einem höheren Anteil der hellen Pigmente Leucopterin und/oder Sepiapterin erklärt werden. Beide würden auf Kosten der roten Pigmente zunehmen und damit anzeigen, dass sie aus denselben Vorläufern (Purine) synthetisiert werden. Bei dieser Betrachtung sind die Melanine nicht einbezogen, aber es ist zweifelsfrei, dass die hellen Pigmente auch anstelle der Melanine synthetisiert werden.

Bei den extremen Farbvariationen von *Zygaena carniolica kappadokiae* und *Zygaena lonicerae kindermanni* ist anhand der Absorptionen erkennbar, dass sowohl Melanin als auch die hellen Pteridine (Sepiapterin, Leucopterin) jeweils auf Kosten des roten Pigments zunehmen können. Wie ein Vergleich mit den Temperaturexperimenten bei der Zucht ergibt, können diese starken Farbänderungen mit extremen Temperaturen während der Entwicklung der Imago erklärt werden (BURGEFF 1956). In der freien Natur könnten die Umgebungstemperaturen auf die Entwicklung einwirken, weil die Kokons beider Arten meist an hohen Halmen sehr exponiert den täglichen Temperaturschwankungen ausgesetzt sind. Andere Arten, die ihre Kokons an geschützteren Stellen anlegen, sind diesen Schwankungen weniger stark ausgesetzt.

Die vorliegenden Untersuchungen an verschiedenen Lepidoptera-Arten zeigen, dass die Absorption des Lichts durch die gelösten Farbpigmente einen artspezifischen Verlauf im Wellenlängenbereich zwischen 200 und 500 nm aufweist. Dieser Verlauf der Absorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge kann damit zur Klärung von nomenklatorischen Problemen beitragen.

Die Absorptionskurven lassen vermuten, dass sich die Falter anders wahrnehmen als wir sie sehen. Die artspezifisch sehr unterschiedliche Absorption im langwelligen UV-Bereich, in dem die Lepidopteren ein Empfindlichkeitsmaximum haben (CUTLER et al. 1995), sorgt dafür, dass sie sich in anderen

„Farben", zumindest in anderen Hell-Dunkel-Mustern, sehen, als wir es vermögen. Der kurzwellige UV-Bereich zwischen 200 und 300 nm ist im Sonnenspektrum auf der Erde nicht vorhanden, sondern wird in der höheren Atmosphäre absorbiert. Er kann auch von den Insekten nicht wahrgenommen werden, aber er trägt zur Charakterisierung der Pigmente bei und ist deshalb bei den Untersuchungen unverzichtbar.

Die beobachteten Zusammensetzungen der Farbpigmente sind prinzipiell genetisch fixiert (Hoffmann 1974; Ziegler 1987) und damit artspezifisch, aber die zahlreichen Reaktionsschritte in der Biosynthese der Pigmente unterliegen darüber hinaus den Gesetzen der chemischen Reaktionen. Werden die Gleichgewichtsbedingungen bei nur einem Zwischenprodukt verändert, kann es zu Farbverschiebungen kommen. Deshalb können Umweltfaktoren wie die Fotoperiode, die Umgebungstemperatur oder auch der Sauerstoffpartialdruck, dessen Einfluss bisher nicht untersucht wurde, zur Änderung der Pigmentzusammensetzung auf den Flügeln führen.

Danksagung

Für die Anregungen und Diskussionen während der Anfertigung des Manuskriptes bedanke ich mich sehr bei Herrn Prof. Dr. H. Greven, Universität Düsseldorf, und den Gutachtern.

Literatur

Bernard, G.D., & Remington, C.L. (1991): Color vision in *Lycaena* butterflies: spectral tuning of receptor arrays in relation to behavioral ecology. Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA 88: 2783-2787.

Burgeff, H. (1956): Über die Modifizierbarkeit von Arten und geographischen Rassen der Gattung *Zygaena* (Lep.). Nova Acta Leopoldina, Neue Folge 18 (127): 1 - 59.

Franzl, S., Naumann, C.M., & Nahrstedt, A. (1988): Cyanoglucoside storing cuticle of *Zygaena* larvae (Insecta, Lepidoptera), morphological and cyanoglucoside changes during the moult. Zoomorphology 108: 183-190.

Cutler, D.E., Benett, R.R., Stevenson, R.D., & White, R.H. (1995): Feeding behavior in the nocturnal moth *Manduca sexta* is mediated mainly by blue receptors, but where are they located in the retina? The Journal of Experimental Biology 198: 1909-1917.

Descimon, H. (1971): Les ptérins des Pieridae (Lepidoptera) et leur biosynthèse. I. Identification des principales ptérines de *Colias croceus* (Fourcroy) et de quelques autres espèces de Pieridae. Biochemie 53: 407-418.

Hoeglund, G., Hamdorf, K., Langer, H., Paulsen, R., & Schwemer, J. (1973): Photopigments in an insect retina, S.167-174 in: Langer, H. (ed.): Symposium on Biochemistry and Physiology of Visual Pigments. Springer; New York.

Hoffmann, R.J. (1974): Environmental control of saisonal variation in the butterfly *Colias eurytheme*: effects of photoperiod and temperature on pteridine pigmentation. Journal of Insect Physiology 20: 1913-1924.

Hopkins, F.G. (1896): The pigments of the Pieridae: a contribution to the study of excretory substances which function in ornament. Philosophical Transactions of the Royal Society, London 186B: 661-682.

Junge, G., & Rose, K. (1976): Eine neue Unterart von *Zygaena carniolica* Scopoli aus Anatolien. Atalanta 7: 246-250.

Knüttel, H., & Fiedler, K. (2001): Host-plant-derived variation in ultraviolet wing patterns influences mate selection by male butterflies. The Journal of Experimental Biology 204: 2447-2459.

Koch, P.B., & Bückmann, D. (1987): Hormonal control of seasonal morphs by the timing of ecdysteroid release in *Araschnia levana* L. (Nymphalidae: Lepidoptera). Journal of Insect Physiology 33: 823-829.

Naumann, C.M., Tarmann, G.M., & Tremewan, W.G. (1999): The Western Palaearctic Zygaenidae (Lepidoptera). Apollo Books; Stenstrup.

Naumann, S., & Naumann, C.M. (1980): Ein Beitrag zur Kenntnis der Zygaenen-Fauna Nord- und Ostanatoliens (Lep., Zygaenidae). Entomofauna 1: 302-353.

Pfleiderer, W. (1987): Chemistry of pteridins. S. 29-80, in: Loevenburg, W., & Levine, R.A. (Hrsg.): Unconjugated pterins in neurobiolo-

gy: basic and clinical aspects. Taylor & Francis; London.

SAWADA, M., & NAGATSU, T. (1987): Distribution of pterins in biological tissues. S. 131-156 in: Loevenburg, W., & Levine, R.A. (Hrsg.): Unconjugated pterins in neurobiology: basic and clinical aspects. Taylor & Francis; London.

THEOBALD, N., & PFLEIDERER, W. (1978): Ein neuer Strukturvorschlag für die roten Augenpigmente Drosopterin und Isodrosopterin aus *Drosophila melanogaster*. Chemische Berichte 111: 3385-3402.

THOMSON, D.L. (1926): Pigments of butterflies' wings. II. Occurrence of the pigment of *Melanargia galatea* in *Dactylis glomerata*. The Biochemical Journal 20: 1026-1027.

WATT, W.B. (1967): Pteridine biosynthesis in the butterfly *Colias eurytheme*. Journal of Biological Chemistry 242: 565-572.

WIELAND, H., & C. SCHÖPF (1925): Über den gelben Flügelfarbstoff des Citronenfalters (*Gonepteryx rhamni*). Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 58: 2178-2183.

ZIEGLER, I. (1987): Pterine: Pigmente, Cofaktoren und Signalverbindungen bei der zellulären Interaktion. Die Naturwissenschaften 74: 563-572.

Priv.-Doz. Dr. Günter Buntebarth
Ampferweg 10
D-38678 Clausthal-Zellerfeld

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Entomologie heute

Jahr/Year: 2004

Band/Volume: 16

Autor(en)/Author(s): Buntebarth Günter

Artikel/Article: Zur Variation der Zusammensetzung von Farbpigmenten (Pteridine) auf Lepidopteren, insbesondere bei Pieriden und Zygaeniden. About the Variation of the Composition of Coloured Pigments (Pteridins) on Lepidoptera, Especially at Pieridae and Zygaenidae 201-216