

Chemischer Fingerabdruck von fossilen Harzen und rezenten Pflanzenexsudaten

Joseph B. Lambert,* Jorge A. Santiago-Blay* und Ken B. Anderson*

Bernstein · Gaschromatographie · Harze ·
Massenspektrometrie · NMR-Spektroskopie

Bernstein ist einer der wenigen Edelsteine mit organischer Struktur. Er ist die fossile Form klebriger Pflanzenexsudate (Harze). Untersuchungen mit modernen analytischen Methoden liefern Strukturdaten und geben Aufschluss über die Pflanzenart, die das ursprüngliche Harz produziert hat. Durch massenspektrometrische Analyse der gaschromatographisch getrennten Stoffe können Verbindungen identifiziert werden, auf deren Grundlage eine zuverlässige Klassifizierung der verschiedenen Bernsteinarten möglich ist. Mithilfe der NMR-Spektroskopie an festem Bernstein wird die Klassifizierung ergänzt. NMR-Spektroskopie ermöglicht auch die Charakterisierung moderner Harze sowie anderer Arten von Pflanzenexsudaten, z. B. Gummi, Gummiharz und Kinogummis, die zwar in ihrem Erscheinungsbild den Harzen stark ähneln, jedoch ganz anders aufgebaut sind.

1. Einleitung

Der vertraute Geruch von immergrünen Bäumen, sei es im Freien oder vom Weihnachtsbaum, rührt teilweise von einem klebrigen Stoff – dem Harz – her, der oft als Reaktion auf eine Schädigung oder Krankheit abgesondert wird. Diese pflanzlichen Stoffe gehören zu einer breiteren Gruppe von Stoffen, die Exsudate genannt werden und auch Gummiarabikum, Myrrhe, Weihrauch und Kinogummifarbstoffe umfassen (Abbildung 1).^[1,2] Die Exsudate sind viskose Flüssig-

keiten, wenn sie von den Pflanzen freigesetzt werden. Einige härten innerhalb von Tagen oder Wochen aus, wohingegen andere klebrig bleiben. Unter günstigen Umständen können gehärtete Harze durch Einbettung im Boden oder in Sedimenten bis zu Hunderten von Millionen Jahren erhalten bleiben. In Sedimenten entdeckte fossile Harze sind gemeinhin als Bernstein bekannt (Abbildung 2).^[2–4]



Abbildung 1. Exsudat (ca. 4 cm lang) von einem Kirschbaum (*Prunus* sp.) im Tidebecken von Washington, DC. Dieser Baum gehört zu den Bepflanzungen, die im Frühling Anlass für das Kirschblütenfest sind. Bei diesem Material handelt es sich um Gummi. Photo: Chip Clark, National Museum of Natural History (Washington, DC).

[*] Prof. J. B. Lambert

Department of Chemistry,
Northwestern University
Evanston, IL 60208 (USA)
Fax: (+1) 847-491-7713
E-Mail: jlambert@northwestern.edu

Dr. J. A. Santiago-Blay
Department of Paleobiology
National Museum of Natural History
Smithsonian Institution
P. O. Box 37012, Washington, DC 20013-7012 (USA)
Fax: (+1) 202-786-2832
E-Mail: blayj@si.edu

Prof. K. B. Anderson
Department of Geology
Southern Illinois University Carbondale
Carbondale, IL 62901 (USA)
Fax: (+1) 618-453-7393
E-Mail: kanderson@geo.siu.edu



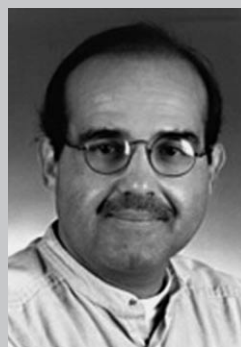
Abbildung 2. Links: Kette aus Baltischem Bernstein. Oben: Kette mit runden Perlen aus Dominikanischem Bernstein. Unten Mitte: Kette aus Dominikanischem Bernstein. Rechts: Armband aus Baltischem Bernstein. Photo: Chip Clark, National Museum of Natural History (Washington, DC).

Unsere Gruppen haben unabhängig voneinander sowohl fossile Proben als auch rezente Proben (d.h. Proben, die aus lebenden Pflanzen gewonnen wurden) gesammelt und untersucht, um eine Reihe grundlegender Fragen zu beantworten: Welchen chemischen Klassen sind Bernsteine und rezente Exsudate zuzuordnen, und aus welchen molekularen Bestandteilen sind sie zusammengesetzt? Kann ein Stück Bernstein mithilfe von chemischen und spektroskopischen Analysen seiner Ursprungspflanze zugeordnet werden? Unterscheiden sich Bernsteine unterschiedlicher Herkunft hinreichend, um durch den chemischen oder spektroskopischen Fingerabdruck die geologische (zeitliche) oder geographische (räumliche) Herkunft ermitteln zu können? Inwiefern unterscheiden sich die chemischen und spektroskopischen Fingerabdrücke der rezenten Exsudate taxonomisch, d.h. von Art zu Art, von Gattung zu Gattung, von Familie zu Familie? Das Thema berührt somit die vielfältigen Schnittstellen zwischen der Chemie und der Botanik, der Geologie und sogar der Archäologie.

Pflanzenexsudate und ihre fossilen Analoga sind anspruchsvolle Objekte für die chemische Analyse. Sie bilden ein Gemisch, das bei einer bestimmten Pflanzenart im Allgemeinen immer gleich ist, woher auch immer diese stammt, weil sie bei genau definierten botanischen Prozessen gebildet worden sind.^[1] Mit chemischen und spektroskopischen Mitteln soll nun folgenden Fragen nachgegangen werden: Wie könnten diese Exsudate mit Fremdstoffen verunreinigt sein? Wie könnten sie sich innerhalb einer Art unterscheiden? Wie könnten sie mit Exsudaten von anderen Arten, Gattungen und Familien vergleichbar sein? Und wie könnten sie sich im Laufe der Zeit verändert haben? Die molekularen Bestandteile von Bernstein oder von rezenten Harzen können oft durch Gaschromatographie (GC) getrennt und durch Massenspektrometrie (MS) identifiziert werden. Obwohl es schwierig oder gar unmöglich ist, jeden einzelnen molekularen Bestandteil in einem rezenten oder fossilen Harz zu identifizieren, können in einigen Fällen nahezu alle Hauptbestandteile ermittelt werden. Außerdem kann manchmal das Vorhandensein von spezifischen Verbindungen (Biomarkern) oder von spezifischen Verbindungsmustern als botanischer Fingerabdruck dienen. Bei größeren Materialstücken können



Joseph B. Lambert studierte an der Yale University (BSc 1962) und promovierte 1965 am California Institute of Technology. Seit 1965 arbeitet er an der Northwestern University in Evanston, Illinois, mit Ausnahme eines Forschungsaufenthalts im Jahr 1973 am British Museum, um Methoden der archäologischen Chemie zu erlernen. Er ist Clare Hamilton Hall Professor der Chemie und Chefredakteur des *Journal of Physical Organic Chemistry*. Seine wichtigsten Forschungsgebiete sind die Organosiliciumchemie, Reaktionsmechanismen und NMR-Spektroskopie.



Jorge A. Santiago-Blay studierte Biologie an der University of Puerto Rico. 1990 erhielt er den MA in Botanik und den Dokortitel in Entomologie an der University of California in Berkeley. Zurzeit ist er Associate Professor an der Gallaudet University. Als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Paläobiologie am National Museum of Natural History (Washington, DC) forscht er auf dem Gebiet der Gliederfüßer und Pflanzen, einschließlich Exsudate und Bernsteine. Ferner ist er Chefredakteur von *Terrestrial Arthropod Reviews* und Redakteur von *Entomological News*.



Ken B. Anderson studierte und promovierte (in organischer Chemie) an der University of Melbourne (Australien). Er wechselte 2003 an die Southern Illinois University, nachdem er in der Erdölindustrie und im Argonne National Laboratory gearbeitet hatte. Er ist Mitherausgeber von *Geochemical Transactions* und Mitglied im Rat der American Chemical Society. Er beschäftigt sich mit organischer Geochemie, insbesondere mit analytischen Methoden und der organischen Chemie von Bernsteinen und Kohlen.

auch IR- und NMR-Spektroskopie angewendet werden. Sie liefern einen spektroskopischen Fingerabdruck, der unabhängig von jedweden Trennungsbedingungen der Bestandteile ist und somit einen Querschnitt aller molekularen Bestandteile wiedergibt. Die Raman-Spektroskopie und die Röntgenbeugung werden bei großen Materialproben mit einer ähnlichen Zielsetzung, jedoch weniger häufig angewendet.^[5-8] Die Untersuchungen der einzelnen molekularen Bestandteile und der Materialstruktur als Ganzes ergänzen sich gegenseitig, und beide können die chemischen Klassen identifizieren, die dem Exsudat zugrunde liegen.

Curt Beck vom Vassar College war einer der Pioniere auf diesem Gebiet. Seine umfassenden IR-spektroskopischen Untersuchungen von Bernsteinen deckten den einzigartigen spektroskopischen Fingerabdruck des Baltischen Bernsteins auf, bei dem es sich um den am meisten gehandelten Bernstein in großen Teilen Europas, angefangen von der Jungsteinzeit über das klassische Griechenland und Rom bis hin zur heutigen Zeit handelt.^[9] Zur gleichen Zeit untersuchte Jean H. Langenheim von der University of California, Santa Cruz, die pflanzliche Herkunft vielzähliger harziger Mate-

rialien. Eine Zusammenfassung ihrer umfangreichen Arbeiten erschien 2003.^[1] John S. Mills und Raymond White von der National Gallery in London gehörten zu den ersten, die bei der Analyse von Harzen und Bernsteinen auf GC/MS setzten. Dies stellt nur einen Teil ihrer umfassenden Untersuchungen zu vielfältigen organischen Materialien dar, die ihren Weg in Museen gefunden haben, sowohl als Ausstellungsstücke wie auch als wissenschaftliche Werkzeuge, z.B. als Konservierungsmittel.^[2,10] In diesem Kurzaufsatz diskutieren wir die GC/MS-Untersuchungen von Bernsteinen und Harzen sowie die NMR-spektroskopischen Untersuchungen dieser Materialien und verschiedener anderer Klassen von Exsudaten.

2. GC/MS und Pyrolyse-GC/MS von Bernsteinen

2.1. Einleitung

In der gesamten Menschheitsgeschichte wurden frische Harze für die verschiedensten Zwecke verwendet, unter anderem als Klebstoffe, Gleitmittel, Parfums, Brennstoff, Weihrauch, Arzneimittel und Weinzusätze. Bernsteine wurden Jahrtausende lang als Schmuck, als Kunstmedium und gelegentlich auch wegen der ihnen zugeschriebenen heilsamen oder sogar magischen Eigenschaften geschätzt und gehandelt.

Die meisten natürlichen Harze, und somit auch die meisten Bernsteine, bestehen aus einem relativ komplexen Gemisch von Terpenen. Diese Gemische enthalten oft Bestandteile, die leicht polymerisieren, wenn sie Licht oder Sauerstoff ausgesetzt sind,^[1,11] wodurch die gehärtete Masse entsteht, die man häufig an vielen Pflanzenarten beobachten kann. Die gehärteten Harze bestehen zumeist aus einem Gemisch makromolekularer Stoffe, das eingeschlossene, nicht polymerisierbare Bestandteile mit einer geringeren Molmasse enthält.

Die konventionelle GC/MS-Analyse der flüchtigen Terpene in Harzen und Bernsteinen umfasst drei Schritte: 1) Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel, 2) Derivatisierung, um polare Analyten in für die GC geeignetere Derivate umzuwandeln sowie 3) chromatographische Trennung der einzelnen Komponenten und anschließende Identifizierung der Komponenten durch MS. In einer einzigen Analyse können sowohl qualitative als auch quantitative Informationen erhalten werden, d.h., die Struktur wie auch die Menge der einzelnen Komponenten können ermittelt werden. Dem Einsatz dieser Methode zur Analyse von Bernsteinen sind jedoch enge Grenzen gesetzt. Zwar wurde durch die Verwendung der Mikroextraktion und von Derivatisierungstechniken der Probenbedarf bereits erheblich verringert, im Allgemeinen ist aber noch immer eine minimale Probenmenge von mindestens 10 mg erforderlich. Wurde die Probe erst einmal mit Lösungsmittel versetzt, kann sie nicht mehr für weitere Analysen in ihren ursprünglichen Zustand versetzt werden. Diese, wenn auch geringe, Probenmenge überschreitet oft die Gesamtmenge der zur Verfügung stehenden Probe, besonders bei seltenen oder kostbaren Materialien. Der kritischste Punkt ist aber der, dass diese Methode

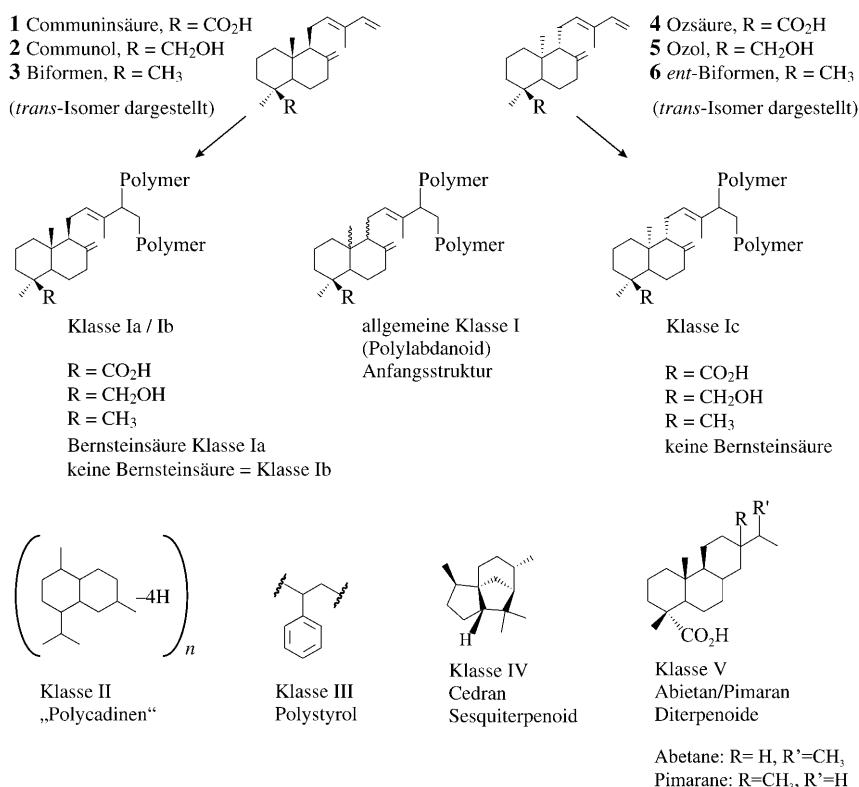
auf die Analyse von extrahierbaren Komponenten im Harz oder im Bernstein beschränkt ist, die eine geringe Molmasse aufweisen. Unlösliche makromolekulare Stoffe und selbst lösliche oligomere Stoffe, die einen Großteil der Probe ausmachen können, werden mit dieser Technik nicht erfasst.

Um diese Einschränkungen zu überwinden, wurden die konventionellen GC/MS-Analysen von Bernsteinen durch den Einsatz pyrolytischer Injektionstechniken zur Pyrolyse-GC/MS (Py-GC/MS) erweitert.^[12] Bei dieser Methode wird eine geringe Probenmenge schnell erhitzt und das resultierende flüchtige Produkt direkt in den Injektor des Gaschromatographen eingebracht. Für die Py-GC/MS sind nur sehr geringe Probenmengen erforderlich. Der genaue Probenbedarf hängt vom Anteil der vorhandenen flüchtigen und verdampfbaren Stoffe ab, doch im Allgemeinen werden bei Bernsteinen Probenmengen von 200–500 µg verwendet. Diese Probenmenge ist klein genug, dass Proben, die für die meisten spektroskopischen Analysemethoden oder für die konventionelle Extraktion nicht zugänglich sind, bereits analysiert werden können. Außerdem kann die Py-GC/MS-Analyse im Unterschied zu konventionellen GC/MS-Methoden auch spezielle Informationen zur Zusammensetzung der makromolekularen Komponenten in Bernsteinen liefern. Die Temperatur der Pyrolyse kann so variiert werden, dass nur die eingeschlossenen Stoffe von den makromolekularen Komponenten abdestilliert werden, oder sie kann auch so hoch eingestellt werden, dass die Zersetzung der makromolekularen Phase einsetzt. Bei Verwendung in Kombination mit In-situ-Derivatisierungsmethoden^[12] zur Verbesserung des chromatographischen Verhaltens von polaren Analyten liefert die Py-GC/MS außerordentlich detaillierte Informationen sowohl zu eingeschlossenen Stoffen mit einer geringen Molmasse als auch zur Zusammensetzung der makromolekularen Phase.

2.2. Klassifizierung von fossilen Harzen

Anorganische Mineralien werden anhand ihrer Kristallstruktur und ihrer Zusammensetzung definiert. Bernsteinen fehlt eine definierbare Kristallstruktur, weshalb sie nicht als richtige Mineralien klassifiziert werden können – damit soll jedoch nicht gesagt sein, dass Bernsteine keine definierbaren Strukturmerkmale aufweisen! Py-GC/MS-Analysen und andere Untersuchungen von Bernsteinen aus der ganzen Welt zeigen vielmehr, dass die meisten Bernsteine zu einer kleinen Zahl von Strukturfamilien zählen, innerhalb derer die Proben gemeinsame Strukturmerkmale haben. Auf der Grundlage dieser Beobachtungen wurde ein strukturell definiertes Klassifizierungssystem für Bernsteine vorgeschlagen (Schema 1).^[13–16]

Bernsteine, deren makromolekulare Struktur auf Polymeren oder Copolymeren von labdanoiden Diterpenen beruht, werden der Klasse I zugeordnet. Dabei handelt es sich um die fossilen Harze, die bei weitem am häufigsten in der Geosphäre gefunden werden, sowohl hinsichtlich der geographischen Verteilung als auch hinsichtlich der Verteilung über die geologischen Zeitabschnitte hinweg. Es scheint, dass sich diese Art von Harzstruktur früh entwickelt hat und im



Schema 1. Klassifizierungssystem für fossile Harze, einschließlich der Strukturen von wichtigen Vorstufen für Bernsteine der Klasse I.

Verlauf der nachfolgenden Evolution erhalten geblieben ist. So wurden und werden immer noch Harze mit dieser allgemeinen makromolekularen Struktur von vielen Gattungen und Familien produziert. Diese Klasse wird unterteilt auf Grundlage der stereochemischen Eigenschaften der Labdanoiden, die die makromolekulare Struktur bilden, sowie in Abhängigkeit davon, ob die Struktur Bernsteinsäure enthält oder nicht.

Bernsteine der Klasse Ia basieren auf labdanoiden Polymeren, die eine so genannte regelmäßige Konfiguration haben (11 β ,19 β ,20 β ; nachfolgend $\beta\beta\beta$ genannt), z.B. Polymere und Copolymere von Communinsäure (**1**), Communol (**2**) oder Biformen (**3**), und deren makromolekulare Struktur außerdem erhebliche Mengen an Bernsteinsäure enthält. Die bekannten und häufig vorkommenden Bernsteine, die im Ostseeraum und in Nordeuropa gefunden werden, gehören im Allgemeinen zu diesem Typ. Es ist nicht klar, welche strukturelle Rolle die Bernsteinsäure in diesen Materialien spielt; sie könnte jedoch hauptsächlich der Estervernetzung zwischen den Communoleinheiten innerhalb der makromolekularen Struktur dienen. Regelmäßige polylabdanoiden Bernsteine, die keine Bernsteinsäure enthalten, werden der Klasse Ib zugeordnet und stellen wohl die häufigste Form von Bernsteinen in der Geosphäre dar. Bernsteine der Klasse Ic beruhen auf Polymeren oder Copolymeren von labdanoiden Diterpenen, die eine 19 β ,11 α ,20 α -Konfiguration (nachfolgend $\beta\alpha\alpha$ genannt) aufweisen, z.B. Ozsäure (**4**), Ozol (**5**) und ent-Biformen (**6**), und in deren Struktur keine Bernsteinsäure integriert ist. Es ist auch polylabdanoider Bernstein bekannt,

dem $\beta\alpha\alpha$ -Monomere zugrunde liegen und der Bernsteinsäure enthält. Bisher sind derartige Materialien jedoch nur an einem einzigen Ort gesichtet worden^[17] und können nicht als eine generelle Klasse betrachtet werden. Wenn doch, würden diese Materialien als Klasse Id bezeichnet werden.

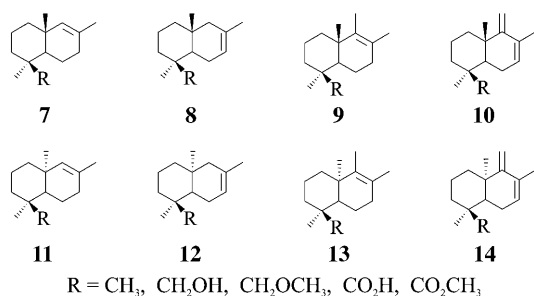
Die zweithäufigste Bernsteinart (Klasse II) basiert auf Polymeren von mit Cadinen verwandten sesquiterpenoiden Kohlenwasserstoffen (Schema 1). Durch 2D-NMR-Analysen wurde nachgewiesen, dass die für diese Materialien am häufigsten gezeigte Struktur^[18,19] falsch ist.^[20] Bernsteine dieser Art kommen häufig in Südostasien sowie im Westen und Süden der Vereinigten Staaten vor.

Die verbleibenden Klassen von Bernsteinen sind weitaus seltener. Bernsteine der Klasse III sind fossile Polystyrole.^[13,21] Diese kennt man nur aus zwei Gebieten: aus Deutschland, wo sie als Siegburgit bekannt sind, und von der atlantischen Küstenebene in den Vereinigten Staaten, wo sie zusammen mit anderen Bernsteinen vorkommen. Bernsteine der Klassen IV und V bestehen aus Terpenoiden, denen die Struktur-

eigenschaften für eine spontane Polymerisierung fehlen und die somit nicht auf makromolekularen Strukturen beruhen. In der Konsequenz sind diese Materialien eher weicher und krümeliger als die Bernsteine der Klassen I–III. Somit haben diese Bernsteine schlechtere Chancen, die mit der Einbettung einhergehenden geologischen Prozesse in einer erkennbaren Form zu überstehen, und sind daher selten. Bernsteine der Klasse IV basieren auf Cedranen und verwandten Stoffen. Bernsteine der Klasse V bestehen aus einem Gemisch aus Abietan, Pimarane/Isopimarane und verwandten Diterpenoiden, die in modernen Taxa häufig mit Pinaceae-Arten in Verbindung stehen.

Bernsteine werden am einfachsten durch Py-GC/MS klassifiziert, obwohl die Klassifizierungen nicht auf der Basis dieser Analysenmethode festgelegt worden sind und die Py-GC/MS bei weitem nicht das einzige Mittel zur Unterscheidung von Bernsteinen dieser verschiedenen Klassen ist. Der minimale Substanzbedarf und die detaillierten Informationen auf molekularer Ebene, die mithilfe dieser Technik zugänglich sind, machen die Py-GC/MS hier jedoch zur Methode der Wahl.

Bernsteine der Klasse I werden in der Py-GC/MS-Analyse bereits dadurch erkannt, dass ihre Pyrolysate eine charakteristische Reihe von Bicyclen (Schema 2) enthalten, die von den A/B-Ringen der Labdanoiden stammen, von denen die makromolekulare Struktur dieser Bernsteine ursprünglich herrührt. Die Verbindungen **7–10** sind für Bernsteine der Klassen Ia und Ib charakteristisch, und die epimeren Verbindungen **11–14** sind typisch für Bernsteine der Klasse Ic. In



Schema 2. Strukturen von charakteristischen bicyclischen Produkten, die bei den Pyrolysaten von Bernsteinen der Klasse I beobachtet werden. 7–10 sind für Bernsteine der Klassen Ia und Ib charakteristisch, 11–14 für Bernsteine der Klasse Ic.

reiferen Proben kann die A-Ringfunktionalisierung (R) auch fehlen, und die verbleibende Methylgruppe kann entweder in der α - oder der β -Konfiguration beibehalten werden.^[16] Die Klassen Ia und Ib können schon daran unterschieden werden, ob Bernsteinsäure enthalten ist oder nicht.

Eingeschlossene Verbindungen sind leicht durch Variation der Pyrolysetemperatur von den Produkten zu unterscheiden, die aus der makromolekularen Phase des Bernsteins stammen. Die Pyrolyse bei 300–360°C führt zur Abdestillation der flüchtigen Komponenten im Bernstein, ist jedoch nicht stark genug, um die makromolekulare Phase zu zersetzen. Die Pyrolyse bei höheren Temperaturen (in unserem Labor 480°C) führt hingegen zur Zerlegung der makromolekularen Phase und zur Freisetzung der Verbindungen 7–10 oder 11–14. Bei Pyrolysetemperaturen > 500°C nimmt die Bildung von sekundären Pyrolyseprodukten noch zu.^[12]

Bei der Pyrolyse von Bernsteinen der Klasse II werden charakteristische, komplexe Gemische von cadinenverwandten Kohlenwasserstoffen erzeugt. Werden Bernsteine der Klasse III pyrolysiert, entstehen nur Styrol sowie verwandte dimere und trimere Verbindungen.^[13] Somit können diese Bernsteinklassen schon durch Py-GC/MS-Analyse zugeordnet werden. Bernsteine der Klasse IV wurden bisher noch nicht durch Py-GC/MS untersucht. Bernsteine der Klasse V destillieren schon bei geringen Pyrolysetemperaturen und können leicht analysiert werden.

2.3. Reifung

Alle Formen organischer Materie in Sedimenten verändern sich über geologische Zeiträume hinweg (Reifung). Zum Beispiel reift pflanzliches Material, das in Sedimenten abgelagert ist, von der Biomasse zu Torf, dann zu Braunkohle, zu Fettkohle, zu Steinkohle und letztlich zu Glanzkohle, wobei jedes Stadium sowohl von physikalischen als auch von chemischen Veränderungen in der Struktur des Materials begleitet wird. Bernsteine unterliegen ähnlichen Reifungsprozessen. Aufgrund von Untersuchungen der Komponenten moderner Harze scheinen die strukturellen Eigenheiten des Anfangsstadiums der Polyabdanoiden geklärt zu sein.^[22,23] Communisäure und verwandte Verbindungen (1–3) z.B. polymerisieren über eine terminale Doppelbindung, wodurch sich die allgemeine Polymerstruktur bildet, die in Schema 1

für die Klasse Ia/Ib dargestellt ist. Ozsäure und ihre Analoga (4–6) polymerisieren in gleicher Weise unter Bildung einer vergleichbaren makromolekularen Struktur, die jedoch durch die anderen stereochemischen Eigenschaften dieser Verbindungen gekennzeichnet ist (Klasse Ic in Schema 1).

Innerhalb von Stunden oder Tagen führt die schnelle Polymerisation zur Bildung von Polymeren mit hohen Molmassen, was sich in der schnellen Aushärtung frischer Harze an der Oberfläche von Bäumen zeigt.^[22,23] Über geologische Zeiträume hinweg unterliegen diese Anfangspolymere jedoch weiteren subtilen Strukturveränderungen. Möglicherweise kommt es als Reaktion auf länger einwirkende, leicht erhöhte Temperaturen zu weiteren Vernetzungen. Die genauen Details dieser Strukturveränderungen während der fortschreitenden Reifung in den fossilen Harzen der Klasse I sind noch nicht vollständig geklärt, jedoch liegen gesicherte analytische Nachweise für diese Veränderungen vor.

Mehrere Gruppen^[5,13,24–26] haben spektroskopische Analysen von einer Reihe verwandter Bernsteine der Klasse I mit unterschiedlichem Reifegrad veröffentlicht und demonstriert, dass mit zunehmender Reifung die Zahl der Exomethylengruppen (C=CH₂) immer weiter abnimmt. Gemäß Py-GC/MS-Daten verändert die Reifung die relative Häufigkeit der charakteristischen bicyclischen C₁₄- und C₁₅-Produkte, z.B. (7+8)/(9+10) in Schema 2. Mit zunehmender Reife steigt die relative Häufigkeit der bicyclischen C₁₅-Produkte erheblich an, sodass in reifen Proben die C₁₄-Produkte schließlich nur noch geringfügig oder gar nicht mehr vorhanden sind.^[13] Wir haben auch den allgemeinen Trend beobachtet, dass mit zunehmender Reife der Anteil an eingeschlossenen Stoffen sinkt, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass diese Produkte langsam in Sedimente der Umgebung abwandern.

3. NMR-Spektroskopie an Bernsteinen

Wie in Abschnitt 1 erwähnt, wird durch spektroskopische Methoden wie NMR- und IR-Spektroskopie die Gesamtheit der Komponenten (eingeschlossene Verbindungen und polymere Materialien) einer Bernsteinprobe charakterisiert. Zwar bietet die Untersuchung eines Materials als Ganzes Vorteile, das Ergebnis ist jedoch keine molekulare Analyse, sondern entspricht vielmehr einem spektroskopischen Fingerabdruck. Während die GC/MS also eine (partielle) Analyse auf molekularer Ebene liefert, ist durch IR- und NMR-Spektroskopie eine empirische oder phänomenologische Beurteilung des gesamten Materials mit einem minimalen Einblick in die Molekülstruktur möglich.

3.1. Festkörper-¹³C-NMR-Spektroalanalyse von Bernsteinen

Unsere frühen Arbeiten, die von Beck angeregt und ursprünglich mit Proben von ihm durchgeführt wurden, hatten die Untersuchung von Baltischem Bernstein (Succinit) und anderen Bernsteinen mithilfe der damals neu entwickelten Technik der hoch auflösenden Festkörper-¹³C-NMR-Spektroskopie zum Ziel.^[27] Viele Bernsteine lösen sich sehr

schlecht in sämtlichen Lösungsmitteln, sodass NMR-Experimente in Lösung nur punktuell, wenn nicht sogar unmöglich wären. Die Festkörperspektren verschiedener Proben von Baltischem Bernstein haben sich als sehr einheitlich erwiesen (Abbildung 3). Die Spektren dieser Proben werden von einer

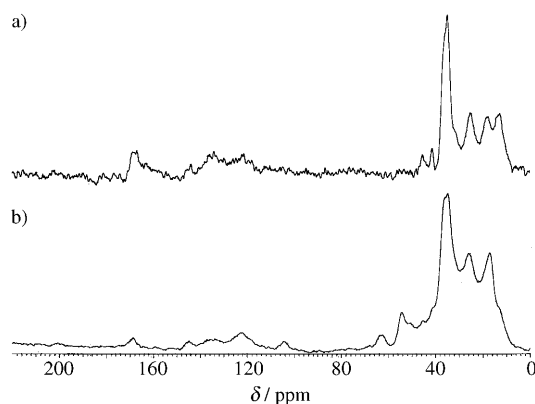


Abbildung 3. ¹³C-NMR-Spektrum von Baltischem Bernstein (Klasse Ia, entspricht der NMR-Gruppe C) mit a) dipolarer Dephasierung und b) vollständiger Entkopplung.

reproduzierbaren Signalsequenz im Bereich von Einfachbindungen dominiert ($\delta = 0\text{--}80$ ppm). Sie enthalten auch schwache Carbonylkohlenstoffsignale ($\delta = 170\text{--}210$ ppm) und sehr charakteristische, jedoch schwache Alkensignale ($\delta = 110\text{--}150$ ppm). Neben den Alkensignalen im Bereich von $\delta = 115\text{--}140$ ppm von di- und trisubstituierten Doppelbindungen finden sich in den Spektren auch Signale bei $\delta = 110$ und 150 ppm von der $\text{C}=\text{CH}_2$ -Gruppe. Diese Exomethylengruppe wird in den labdanoiden Diterpenen, durch die die Klasse I definiert ist (Schema 1, 1–6), und in einigen anderen Diterpenen wie der Agathsäure gefunden, tritt jedoch nicht in tricyclischen Diterpenen wie Abietinsäure und Pimarsäure auf. Abbildung 3 enthält nicht nur das Spektrum von Baltischem Bernstein mit vollständiger Protonenentkopplung, sondern auch das Spektrum mit partieller Entkopplung aufgrund dipolarer Dephasierung. Mit dieser Technik ist es möglich, hauptsächlich quartäre Kohlenstoffatome zu selektieren, die nicht an Wasserstoff gebunden sind, obwohl einige nichtquartäre Kohlenstoffatome in schnell bewegten Gruppen sichtbar sein können. Die beiden Entkopplungsmethoden liefern ausgeprägte Muster und sind bei der Feststellung von phänomenologischen Unterschieden hilfreich.

Es hat sich gezeigt, dass die Spektren von einigen Bernsteinen, z. B. von Beckerit, fast identisch mit dem von Succinit sind und dass die Materialien daher als chemisch gleich angesehen werden können.^[28] Sowohl das IR-^[19] als auch das NMR-Spektrum von Succinit unterscheiden sich von denen der europäischen Bernsteine ungleich Succinit (Beispiel: NMR-Spektrum von Walchowit in Abbildung 4).^[29] Es sind Unterschiede im Alkenbereich zu finden, wo bei Nicht-Succinit-Bernstein aus Europa keine Exomethylensignale bei $\delta = 110$ und 150 ppm vorhanden sind. In unserer Zusammenfassung aus dem Jahr 2002^[30] betrachteten wir diese Unterschiede als ausreichend, um zwei Arten von Bernsteinen zu

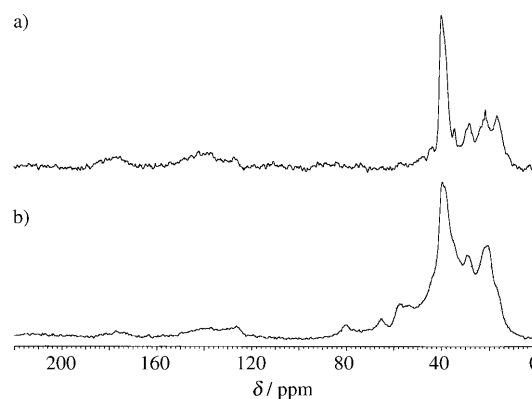


Abbildung 4. ¹³C-NMR-Spektrum von Walchowit (Klasse Ib, entspricht der NMR-Gruppe A) mit a) dipolarer Dephasierung und b) vollständiger Entkopplung.

definieren: Wir ordneten die größere Reihe, bei der oft die Exomethylensignale fehlen, der Gruppe A und Succinit und verwandte Materialien, die stets Exomethylensignale aufwiesen, der Gruppe C zu.

Diese phänomenologischen Gruppen auf der Grundlage von NMR-Spektren haben ihre Entsprechung in der molekularen Klassifizierung auf der Grundlage von GC/MS und anderen Techniken. Somit entspricht die Gruppe A der Klasse Ib (die größte in beiden Klassifizierungen) und die Gruppe C der Klasse Ia (hauptsächlich Baltischer Bernstein und verwandte Materialien). Diese Materialien unterscheiden sich tatsächlich nur dahingehend, dass die Klasse Ia Bernsteinsäure enthält und die Klasse Ib nicht. Das ¹³C-NMR-Signal des Carboxykohlenstoffatoms der Bernsteinsäure erscheint ungefähr bei $\delta = 170$ ppm, ein relativ geringer Wert für Carboxygruppen. Solch ein Signal erscheint in den Spektren von Baltischem Bernstein (Abbildung 3), jedoch nicht in den Spektren von anderen europäischen Bernsteinen (Abbildung 4) oder in denen der rezenten, verwandten Neuseeland-Bernsteine. Somit scheint die Bernsteinsäure sowohl in der GC/MS- als auch in der NMR-Klassifizierung als Unterscheidungsmerkmal dienen zu können.

Anschließend führten wir mithilfe der Festkörper-¹³C-NMR-Spektroskopie eine weltweite Bernsteinstudie durch.^[30,31] Dabei fanden wir viele Beispiele für das Gruppe-A-Muster bei Bernsteinen der Klasse Ib aus aller Welt, darunter aus Alaska, Kanada, den Vereinigten Staaten, Grönland, Westeuropa, Südwestasien (Jordanien, Libanon, Iran), China (Liaoning-Provinz), Sibirien, Südostasien (Burma),^[34] Australien und Neuseeland. Im Allgemeinen fehlte das Carbonylsignal bei $\delta = 170$ ppm, und in älteren Proben (besonders solchen aus der Kreidezeit) waren die Exomethylensignale bei $\delta = 110$ und 150 ppm nur minimal ausgeprägt oder fehlten ganz (vergleiche die Abbildungen 3 und 4).

Aus dieser Studie ging ein zweites weltweites NMR-Muster hervor, das der Gruppe B zugeordnet wurde und der molekularen Klasse II entspricht.^[30–33] Dieses ausgeprägte NMR-Muster (Abbildung 5) zeigt stärkere Signale am niederfrequenten Ende des Bereiches der Einfachbindungen als die NMR-Muster, die den Gruppen A und C für Bernsteine der Klasse I zugeordnet wurden. Diese Materialien weisen

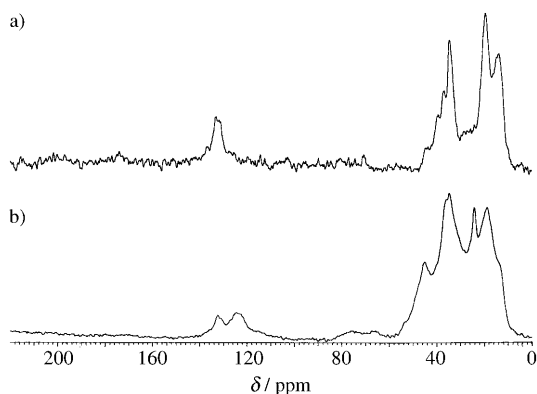


Abbildung 5. ^{13}C -NMR-Spektrum von Bernstein aus der Claiborne-Formation in Arkansas (Klasse II, entspricht der NMR-Gruppe B) mit a) dipolarer Dephasierung und b) vollständiger Entkopplung.

auch schwache Alkensignale auf, jedoch keine Exomethylensignale. Die Proben wurden in den Vereinigten Staaten (Arkansas), Indien (Gujarat), Borneo, Sumatra, Papua-Neuguinea und Australien gefunden.

Karibischer Bernstein, gewöhnlich aus Minen in der Dominikanischen Republik, weist einen ^{13}C -Fingerabdruck auf, der sich von dem der anderen drei Gruppen unterscheidet (Abbildung 6).^[25] Die Exomethylensignale variieren von

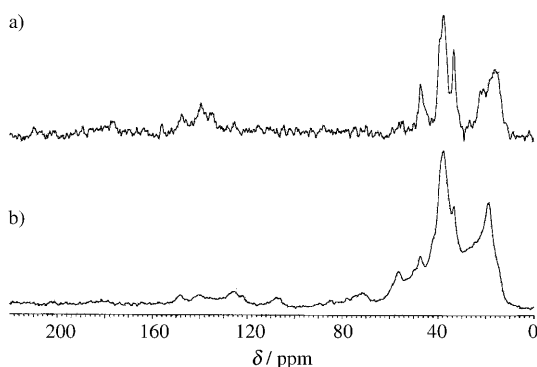


Abbildung 6. ^{13}C -NMR-Spektrum von Bernstein der La-Aguita-Mine aus der Dominikanischen Republik (Klasse Ic, entspricht der NMR-Gruppe D) mit a) dipolarer Dephasierung und b) vollständiger Entkopplung.

stark (bei Bernsteinen aus dominikanischen Minen mit rezentem Bernstein) bis nicht vorhanden (bei Bernsteinen aus Minen in Chiapas (Mexiko)).^[35] Der Bereich der Einfachbindungen in den Spektren blieb jedoch bei all diesen Proben relativ konstant, besonders bei der Aufnahme mit selektiver Entkopplung durch dipolare Dephasierung. Dieses Muster wurde der Gruppe D zugeordnet, die der molekularen Klasse Ic entspricht. Es hat sich gezeigt, dass viele Bernsteine aus Südamerika und Afrika dasselbe Muster aufweisen, einschließlich der Materialien aus Kenia, Tansania und Madagaskar.^[36]

Es wurden auch NMR-Spektren von fossilem Polystyrol aus New Jersey (Klasse III) veröffentlicht.^[31] Diesem Material wurde keine phänomenologische Gruppe zugeordnet.

3.2. NMR-spektroskopische Analyse moderner Exsudate

Da Bernstein von Harzen abstammt, ist es wichtig, so viele moderne Exsudate wie möglich zu charakterisieren, um Vergleiche anstellen zu können. Es wurden bereits zahlreiche GC/MS-Untersuchungen von Harzen veröffentlicht,^[1–2] allerdings wurden erst 2005 Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektren für einige wenige Harze veröffentlicht.^[38] Die Untersuchung von fast 50 Harzproben ergab, dass die Nadelbaumfamilien Cupressaceae und Araucariaceae im Allgemeinen fast identische ^{13}C -NMR-Spektren liefern, die sich jedoch insbesondere von denen der zapfentragenden Pinaceae unterscheiden.^[38] Die Spektren der bedecktsamigen Fabaceae und Burseraceae unterscheiden sich deutlich voneinander und auch von denen der drei nacktsamigen Familien.

Harze sind nur eine Klasse von Exsudaten, und unsere Studie zu ^{13}C -NMR-Spektren anderer Klassen ermöglichte die schnelle Unterscheidung von Materialien, die nur geringe visuelle oder taktile Unterschiede aufweisen.^[38] Mills und White^[2] diskutieren drei Arten von Pflanzenexsudaten: Harze, Gummis und Gummiharze. Obwohl Santiago-Blay schon Hunderte von Exsudaten gesammelt hat, ist nach seiner Meinung die visuelle Unterscheidung von Harz und Gummi schwierig, wenn nicht sogar unmöglich. Während Harze sich aus Terpenen zusammensetzen und im Wesentlichen Kohlenwasserstoffstrukturen haben, sind gehärtete Pflanzengummis im Allgemeinen nicht lösliche Polysaccharide mit einer hohen Molmasse. Gummi wurde als Wasserfarbe, als Klebstoff für Briefmarken und als Bestandteil von Nahrungsmitteln verwendet. Gummis werden gewöhnlich von Pflanzen der Gattung *Acacia* der Fabaceae und von Bäumen der Gattung *Prunus* der Rosaceae, bekannt für ihre Früchte, produziert (Abbildung 1). Nadelbäume produzieren keinen Gummi, wir haben allerdings ein *Araucaria*-Gummiharz identifiziert. Als ein Beispiel für einen Gummi^[38] ist in Abbildung 7 das Spektrum des bekannten Gummiarabikums dargestellt. Darin findet sich ein intensives Signal der an ein einzelnes Sauerstoffatom gebundenen Kohlenstoffatome bei $\delta = 70$ ppm und ein kleines Signal des an zwei Sauerstoffatome gebundenen anomeren Kohlenstoffatoms bei $\delta =$

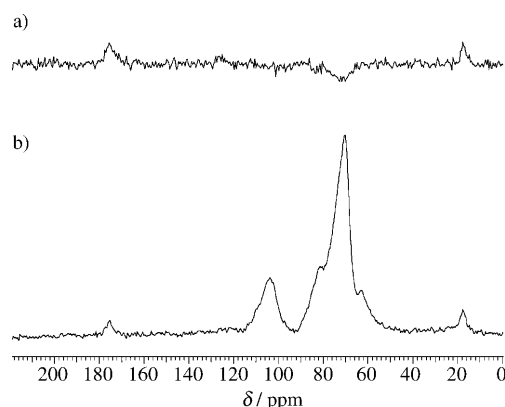


Abbildung 7. 100-MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum von *Acacia senegal* (Gummiarabikum) mit a) dipolarer Dephasierung und b) vollständiger Entkopplung (ein Beispiel für Gummi).

105 ppm. Es gibt fast keine Kohlenwasserstoffsignale, weder für Ein- noch für Mehrfachbindungen.

Wir fanden auch mehrere Beispiele für Gummiharze.^[38] Aus chemischer Sicht enthalten diese Materialien sowohl terpenoide Kohlenwasserstoffe wie die Harze als auch Polysaccharide wie die Gummis. Weihrauch und Myrrhe sind bekannte Beispiele für diese Kategorie. Anhand ihrer NMR-Spektren lassen sich auch sofort die relativen Mengen an Gummi und Harz feststellen. Diese Daten sind über andere Techniken nicht so leicht zugänglich.

Aus der Studie^[38] ging noch eine vierte allgemeine Kategorie von Exsudaten hervor, die später bestätigt wurde.^[39] Deren Lösungs-¹H- und Festkörper-¹³C-NMR-Spektren werden durch Signale von ungesättigten Funktionen dominiert. Signale im aromatischen Bereich, die Phenolen zugeordnet werden können, waren in mehreren Proben der Familie Myrtaceae (Gattung *Eucalyptus* und *Corymbia*) – allgemein Eukalyptusbäume genannt –, vorhanden, aber auch in Proben von Fabaceae (*Prosopis*, *Centrolobium*) und Zygophyllaceae (*Guaiacum*). Wir bezeichneten all diese Materialien als Kinogummis, obwohl dieser Begriff zuvor nur für ein paar spezielle Exsudate verwendet worden war.^[39] Die Eukalyptusmaterialien sind in Australien als Gummi bekannt, aber unserer Meinung nach sollte dieser Begriff den Polysaccharid-Exsudaten vorbehalten bleiben.

Da viele moderne Harze in organischen Lösungsmitteln löslich sind, begannen wir mit der systematischen Untersuchung von Lösungs-¹H-Spektren von Nadelbaumharzen.^[40,41] Solche Experimente haben genauso wie die nicht-pyrolytischen GC/MS-Methoden Einschränkungen hinsichtlich der Probennahme, bieten aber einen phänomenologischen Ansatz zur schnellen Charakterisierung vieler Arten von modernen Harzen. In den 1D-Spektren fanden wir 13 Signale, die in den meisten Spektren der Arten der Pinaceae vorhanden waren, 9 bei den Cupressaceae und 5 bei den Araucariaceae (dies sind die drei größten Nadelholzfamilien), mit einer geringen Überlappung der charakteristischen Signale zwischen den Familien. In den 2D-COSY-Spektren fanden wir 10 Kreuzsignale, die charakteristisch für die Pinaceae sind, 10 für die Cupressaceae und 6 für die Araucariaceae, wieder mit geringer Überlappung. Obwohl einige dieser Signale und Kreuzsignale bei mehr als einer Familie auftreten, wird deutlich, dass anhand der ¹H-NMR-Spektroskopie generell Proben von den drei Familien unterschieden werden können. Von den 21 anderen Kreuzsignalen, die für eine oder mehrere dieser Familien als diagnostisch angesehen werden, waren nur 3 diagnostisch für zwei Familien. Somit konnten 18 Kreuzsignale zur Identifizierung einzelner Familien genutzt werden.

4. Botanische Herkunft von Bernsteinen

Ein weiterer Schwerpunkt der Untersuchung fossiler Harze besteht darin, die Pflanzenarten zu identifizieren, von denen die ursprünglichen Exsudate stammen. Solch eine Identifizierung beruht hauptsächlich auf dem Vergleich von altem Material mit den modernen botanischen Gegenstücken. Leider gibt es weder eine Garantie dafür, dass die alten

Pflanzenarten noch vorhanden sind, noch dafür, dass zumindest eng verwandte Arten heute noch existieren. In solchen Fällen gestaltet sich jegliche Identifizierung problematisch. Außerdem kann die Reifung der fossilen Harze während der Einbettung über geologische Zeiträume hinweg Veränderungen bewirkt haben, die Vergleiche mit modernen Pendants schwierig machen. Ungeachtet dessen ist es wichtig, die Arten zu identifizieren, die für die Exsudate verantwortlich sind, um Querverbindungen in unserem Verständnis der Paläoumwelt herzustellen und möglicherweise phylogenetische und evolutionäre Beziehungen zwischen noch vorhandenen und ausgestorbenen Taxa zu aufzudecken. Zwei Methoden kamen für die Lösung dieses Problems zur Anwendung: Identifizierung von fossilen Pflanzenteilen, die mit Bernsteinen in Verbindung stehen, sowie Vergleich der chemischen oder spektroskopischen Eigenschaften von alten und modernen Materialien.

4.1. Identifizierung fossiler Pflanzenteile

Versuche, eine Verbindung zwischen den Pflanzenfossilien und den zusammen mit ihnen abgelagerten Bernsteinen herzustellen, sind mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, es sei denn, der Bernstein steht eindeutig mit den Pflanzenfossilien im Zusammenhang. Es ist z. B. möglich, dass die Pflanzenart, die in einem Ökosystem vorherrschend war, keine großen Mengen an Harz produziert hat und dass eine relativ schwach vertretene Art dafür reichlich Harz abgesondert hat. Umfangreiche Bernsteinvorkommen aus Ablagerungen des Versteinerten Waldes in der Kanadischen Arktis liefern ein hervorragendes Beispiel für dieses Problem.^[17] Bei Untersuchungen von gut erhaltenen Makrofossilien hat sich herausgestellt, dass die ursprüngliche Flora durch *Metasequoia* dominiert war. Die Analyse der fossilen Harze, die zusammen mit Zapfenschuppen gefunden wurden, ergab allerdings, dass die Bernsteine in diesen Ablagerungen hauptsächlich von *Pseudolarix* stammten, einer relativ untergeordneten Art in diesen Ökosystemen.

In den meisten Fällen kann die paläobotanische Beziehung zwischen den Bernsteinen und den zusammen mit ihnen abgelagerten Geweben nur einen Indizienbeweis für die botanische Herkunft der Bernsteine liefern. Anhand der Analyse von Bernstein aus Burma (Burmit) wird die Methodik veranschaulicht.^[34] Fossiles Holz in Verbindung mit Bernstein zeigte Hoftüpfel, die bekanntermaßen nur im Holz der Familie Araucariaceae, und besonders im Holz der Gattung *Agathis*, vorkommen (obwohl die Gattung *Araucaria* ähnlich ist). Daraus lässt sich schließen, dass diese Familie eine mögliche paläobotanische Quelle für diesen Bernstein ist. In solchen Fällen sind chemische oder spektroskopische Untersuchungen des Bernsteins sinnvoll, um ergänzende Informationen zu erhalten (siehe Abschnitt 4.2).

Zahllose Forscher haben versucht, vorsichtige Schlussfolgerungen hinsichtlich der paläobotanischen Herkunft von Bernsteinen zu ziehen. Langenheim^[1] hat viele Kontroversen bezüglich der paläobotanischen Zuordnung von Bernsteinen zusammengetragen, daher werden wir nur ein paar von den relativ gesicherten Fällen erwähnen. Die Klasse Ic wurde mit

der Gattung *Hymenaea* der Fabaceae, einer Familie von blühenden Pflanzen (Bedecktsamern) in Verbindung gebracht, die Klasse Ib mit den Zapfen tragenden Pflanzen (Nacktsamern). Langenheim fand Pflanzenteile, die charakteristisch für *Hymenaea* sind, in Bernsteinen aus Chiapas;^[1] Grimaldi et al.^[42] identifizierten *Hymenaea*-Pflanzenteile im Zusammenhang mit Dominikanischem Bernstein, und Poinar^[43] machte ähnliche Beobachtungen bei afrikanischen Materialien. Diese Schlussfolgerungen werden durch spektroskopische Untersuchungen gestützt (siehe Abschnitt 4.2).

Die längste und umstrittenste Debatte zur paläobotanischen Herkunft von Bernsteinen wurde wahrscheinlich geführt, um die Frage zu klären, woher die reichhaltigen Ablagerungen von Bernsteinen der Klasse Ia im Ostseeraum stammen. Es ist kein modernes Harzanalogen zu diesen Bernsteinen bekannt. Langenheim kam in ihrer detaillierten Betrachtung^[1] zu keiner sicheren Schlussfolgerung, beschrieb jedoch verschiedene Möglichkeiten innerhalb der nacktsamigen Familien Pinaceae und Araucariaceae. Von *Pseudolarix* stammende Bernsteine, die in den Eozänwäldern auf der Axel-Heiberg-Insel in der kanadischen Arktis gefunden wurden, enthalten zwar Bernsteinsäure, basieren jedoch auf einer makromolekularen Struktur, die von Labdanoiden abstammt, die eher eine $\beta\alpha\alpha$ - als eine $\beta\beta\beta$ -Konfiguration aufweisen, wie sie für die typischen Bernsteine der Klasse Ia gefunden worden ist. Somit kann *Pseudolarix* als mögliche Quelle für den Baltischen Bernstein ausgeschlossen werden.^[17]

4.2. Chemische und spektroskopische Vergleiche von alten und modernen Harzen

In einigen Fällen können chemische und spektroskopische Analysen starke Hinweise für eine paläobotanische Zuordnung bestimmter Bernsteine liefern. Bernstein der Klasse Ic liefert ein Beispiel für eine relativ einfache Identifizierung der Herkunftsgattung: Fossile Pflanzenteile stimmen mit einer Quelle der Gattung *Hymenaea* der bedecktsamigen Fabaceae überein.^[1] Die IR-Spektren,^[44] Festkörper-¹³C-NMR-Spektren^[25,36] und molekularen Komponenten gemäß Py-GC/MS^[13] moderner *Hymenaea-courbaril*-Proben zeigten starke Ähnlichkeiten mit denjenigen von Dominikanischem und Afrikanischem Bernstein. Bei Py-GC/MS-Untersuchungen zum Vergleich von Dominikanischem und Mexikanischem (Chiapas-)Bernstein fand man nicht zu unterscheidende polylabdanoide Gerüste, wie sie für die Klasse Ic charakteristisch sind.^[16] Die ¹³C-NMR-Spektren von Dominikanischem, Mexikanischem und Südamerikanischem Bernstein zeigten außerdem starke Ähnlichkeiten untereinander.^[25,36]

Die paläobotanischen Quellen für Bernsteine der Klasse Ib sind komplex. Eine Reihe von modernen Gattungen produzieren labdanoidhaltige Harze,^[45] die durchaus Vorstufen der Bernsteine der Klasse Ib sein könnten. Es ist auch möglich, dass ausgestorbene Gattungen, die keine modernen Analoga haben, polylabdanoide Harze produziert haben könnten, die jetzt in der fossilen Einteilung als Bernsteine der Klasse Ib geführt werden. Es gibt einige Fälle (siehe unten),

in denen der Zusammenhang zwischen einzelnen Bernsteinen und definierten botanischen Quellen nachgewiesen ist; im Allgemeinen ist jedoch die Identifizierung der paläobotanischen Herkunft von Bernsteinen der Klasse Ib unsicher.

Gemäß Py-GC/MS-Analyse von kreidezeitlichem Bernstein aus Raritan-Ablagerungen in New Jersey ist die Zypresse als Herkunftspflanze anzunehmen.^[46] Diese Schlussfolgerung stützt sich auf das Vorhandensein spezieller Biomarker, die bei modernen Arten hauptsächlich in dieser Familie auftreten. In derselben Studie konnten in diesen Ablagerungen zwei verwandte, jedoch unterschiedliche Formen von Bernstein differenziert werden, basierend auf Schwankungen in der Verteilung von Diterpenen, die innerhalb der makromolekularen Struktur der beiden Bernsteine eingeschlossen sind. Auf dieser Grundlage wurde angenommen, dass diese Bernsteine von mindestens zwei eigenständigen, jedoch wahrscheinlich eng verwandten Zypressenarten abstammen.^[46]

Untersuchungen von Bernsteinen aus Neuseeland liefern starke Hinweise auf einen Zusammenhang mit der *Araucaria*-Gattung *Agathis*. Sowohl NMR-spektroskopische^[26] als auch Py-GC/MS-Analysen^[13] deuten darauf hin, dass diese Proben eine nahezu durchgehende Reihe von Bernsteinen der Klasse Ib darstellen, die vom Eozän an abgelagert worden sind. In diesen Untersuchungen wird ein enger Zusammenhang zwischen den reifen Proben und rezenten oder sogar modernen *Agathis*-Harzen hergestellt. Die Ähnlichkeit der NMR-Spektren von verschiedenen Burmit-Proben mit denen von einigen Neuseelandproben stützt, aufgrund von Hoftüpfeln, die in damit verbundenem fossilem Holz beobachtet wurden, die Schlussfolgerung, dass Burmit auch von *Araucaria*-Arten gebildet wurde.

Zwar ist die Situation bei den Bernsteinen der Klasse II auch nicht eindeutiger,^[1] der überwiegende Teil der Befunde – hauptsächlich aus IR-spektroskopischen Analysen und aus Untersuchungen an fossilen Pflanzen – weist aber darauf hin, dass diese Bernsteine wahrscheinlich eher von Bedecktsamern als von Nacktsamern stammen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Chemische und spektroskopische Techniken haben die Unterscheidung verschiedener Arten von modernen Pflanzenexsudaten ermöglicht. Dazu gehören terpenoide Harze, Polysaccharidgummis, Hybridgummiharze mit Terpenen und Polysacchariden und phenolische Kinogummis. Nur Harze scheinen in der Lage zu sein, geologische Zeiträume zu überdauern, innerhalb derer Bernstein entsteht. Mithilfe der Py-GC/MS ist es gelungen, auf der Grundlage spezifischer Komponenten eine allgemeine und zuverlässige Klassifizierung von Bernsteinarten aufzustellen. Die Festkörper-NMR-Spektroskopie ermöglicht die Unterscheidung verschiedener Arten von modernen Exsudaten und führt im Allgemeinen zu einer analogen Klassifizierung wie die GC/MS-Klassifizierung. Mithilfe der NMR-Spektroskopie kann ein bestimmtes Harz oftmals einer Pflanzenfamilie, -gattung und manchmal sogar -art zugeordnet werden.

Die schwierigste Aufgabe auf diesem Gebiet besteht zurzeit darin, zuverlässig die alten Pflanzen zu identifizieren, die als Quelle für die unterschiedlichen Bernsteinarten dienten. Bisher konnten mit hinreichender Sicherheit nur die modernen Pflanzen identifiziert werden, aus denen die Bernsteine der Klasse Ic resultieren (die Gattung *Hymenaea* der bedecktsamigen Familie Fabaceae). Die kontroversen Diskussionen über die bekannteste Bernsteinart, die im Ostseeraum gefunden wird, (Klasse Ia) halten an; ein allgemeiner Konsens besteht immerhin darüber, dass die Quelle ein (nacktsamiges) Nadelgehölz sein muss. Bei den Bernsteinen der Klasse Ib werden viele Nadelholzquellen diskutiert. Die paläobotanische Zugehörigkeit muss von Fall zu Fall überprüft werden. Die Bernsteine der Klasse II scheinen eine bedecktsamige Pflanze als Quelle zu haben, aber die zuverlässige und allgemeine Zuordnung zu speziellen Pflanzenfamilien steht noch aus.

Geologen, Archäologen, Botaniker und Chemiker müssen zusammenarbeiten, um alte Materialien mit gesicherter Herkunft zu finden, um die jeweiligen assoziierten Pflanzenteile zu identifizieren, um Proben von modernen Pflanzenexsudaten unter Tausenden von Kandidaten zu gewinnen, um die modernen Exsudate mithilfe chemischer und spektroskopischer Methoden zu charakterisieren und um durch Vergleiche zwischen alten und modernen Materialien schließlich die richtigen Schlussfolgerungen ziehen zu können.

Wir danken für die finanzielle Unterstützung durch die National Science Foundation (CHE-0349412), die Alumnae of Northwestern University, die Gallaudet University und die Southern Illinois University Carbondale. Wir sind auch jenen vielen Menschen zu großem Dank verpflichtet, die uns die Proben der Bernsteine und modernen Exsudate für Analysen zur Verfügung gestellt haben, sowie vielen botanischen Gärten, die uns gestattet haben, an Ort und Stelle Proben zu gewinnen. Wir danken P. S. Bray für hilfreiche Anmerkungen während der Erstellung dieses Manuskripts und Dr. Yuyang Wu für die Aufnahme von vielen der gezeigten NMR-Spektren.

Eingegangen am 28. Dezember 2007

Online veröffentlicht am 16. Oktober 2008

Übersetzt von Katrin Harder, Birkenstein

- [1] J. H. Langenheim, *Plant Resins: Chemistry, Evolution, Ecology, and Ethnobotany*, Timber Press, Portland, OR, **2003**.
- [2] J. S. Mills, R. White, *The Organic Chemistry of Museum Objects*, 2. Aufl., Butterworth Heinemann, Oxford, **1994**.
- [3] P. C. Rice, *Amber the Golden Gem of the Ages*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1980**.
- [4] H. Fraquet, *Amber*, Butterworths, London, **1987**.
- [5] J. W. Frondel, *Nature* **1967**, *215*, 1360–1361.
- [6] J. W. Frondel, *Science* **1967**, *155*, 1411–1413.
- [7] R. H. Brody, H. G. M. Edwards, A. M. Pollard, *Spectrochim. Acta Part A* **2001**, *57A*, 1325–1338.
- [8] Y. M. Moreno, D. H. Christensen, O. F. Nielsen, *Asian J. Spectrosc.* **2000**, *4*, 49–56.
- [9] C. W. Beck, *Appl. Spectrosc.* **1986**, *22*, 57–110.
- [10] J. S. Mills, R. White, L. J. Gough, *Chem. Geol.* **1984**, *47*, 15–39.

- [11] C. Lagercrantz, M. Yhland, *Acta Chem. Scand.* **1962**, *16*, 505–506.
- [12] K. B. Anderson, R. E. Winans, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 2901–2908.
- [13] K. B. Anderson, R. E. Winnans, R. E. Botto, *Org. Geochem.* **1992**, *18*, 829–841.
- [14] K. B. Anderson, *Org. Geochem.* **1994**, *21*, 209–212.
- [15] K. B. Anderson, J. C. Crelling in *Amber, Resinite, and Fossil Resins*, ACS Symposium Series No. 617 (Hrsg.: K. B. Anderson, J. C. Crelling), American Chemical Society, Washington, DC, **1995**, S. ix–xvii.
- [16] K. B. Anderson, in *Amber, Resinite, and Fossil Resins*, ACS Symposium Series No. 617 (Hrsg.: K. B. Anderson, J. C. Crelling), American Chemical Society, Washington, DC, **1995**, S. 105–129.
- [17] K. B. Anderson, B. A. LePage, in *Amber, Resinite, and Fossil Resins*, ACS Symposium Series No. 617 (Hrsg.: K. B. Anderson, J. C. Crelling), American Chemical Society, Washington, DC, **1995**, S. 170–192.
- [18] B. K. G. van Aarssen, H. C. Cox, P. Hoogendoorn, J. W. de Leeuw, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1990**, *54*, 3021–3031.
- [19] B. K. G. van Aarssen, J. W. de Leeuw, M. Collinson, J. J. Boon, K. Goth, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, *58*, 223–229.
- [20] K. B. Anderson, J. V. Muntean, *Geochem. Trans.*, **2000**, *1*, 1.
- [21] M. A. Wilson, J. V. Hanna, K. B. Anderson, R. B. Botto, *Org. Geochem.* **1993**, *20*, 985–999.
- [22] R. M. Carman, D. E. Cowley, R. R. Marty, *Aust. J. Chem.* **1970**, *23*, 1655–1665.
- [23] R. M. Carman, N. Dennis, *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 157–162.
- [24] A. Cunningham, I. D. Gay, A. C. Oehlschlanger, J. H. Langenheim, *Phytochemistry* **1983**, *22*, 965–968.
- [25] J. B. Lambert, J. S. Frye, G. O. Poinar, Jr., *Archaeometry* **1985**, *27*, 43–51.
- [26] J. B. Lambert, S. C. Johnson, G. O. Poinar, Jr., J. S. Frye, *Geoarchaeology* **1993**, *8*, 141–155.
- [27] J. B. Lambert, J. S. Frye, *Science* **1982**, *217*, 55–57.
- [28] C. W. Beck, J. B. Lambert, J. S. Frye, *Phys. Chem. Miner.* **1986**, *13*, 411–414.
- [29] J. B. Lambert, C. W. Beck, J. S. Frye, *Archaeometry* **1988**, *30*, 248–263.
- [30] J. B. Lambert, G. O. Poinar, Jr., *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 628–636.
- [31] J. B. Lambert, S. C. Johnson, G. O. Poinar, Jr., *Archaeometry* **1996**, *38*, 325–335.
- [32] J. B. Lambert, C. E. Shawl, S. C. Johnson, G. O. Poinar, Jr., *Ancient Biomol.* **1999**, *3*, 29–35.
- [33] J. B. Lambert, J. S. Frye, G. O. Poinar, *Geoarchaeology* **1990**, *5*, 43–52.
- [34] G. Poinar, Jr., J. B. Lambert, Y. Wu, *J. Bot. Res. Inst. Texas* **2007**, *1*, 449–455.
- [35] J. B. Lambert, J. S. Frye, T. A. Lee, Jr., C. J. Welch, G. O. Poinar, Jr., in *Archaeological Chemistry IV*, Adv. Chem. No. 220 (Hrsg.: R. O. Allen), American Chemical Society, Washington, DC, **1989**, S. 381–388.
- [36] J. B. Lambert, S. C. Johnson, G. O. Poinar, Jr., in *Amber, Resinite, and Fossil Resins*, ACS Symposium Series 617 (Hrsg.: K. B. Anderson, J. C. Crelling), American Chemical Society, Washington, DC, **1995**, S. 193–202.
- [37] J. B. Lambert, C. E. Shawl, G. O. Poinar, Jr., J. A. Santiago-Blay, *Bioorg. Chem.* **1999**, *27*, 409–433.
- [38] J. B. Lambert, Y. Wu, J. A. Santiago-Blay, *J. Nat. Prod.* **2005**, *68*, 635–648.
- [39] J. B. Lambert, Y. Wu, M. A. Kozminski, J. A. Santiago-Blay, *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 862–870.
- [40] J. B. Lambert, M. A. Kozminski, C. A. Fahlstrom, J. A. Santiago-Blay, *J. Nat. Prod.* **2007**, *70*, 188–195.

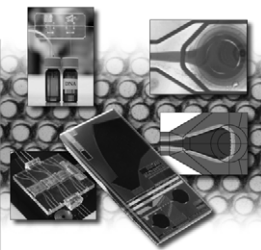
- [41] J. B. Lambert, M. A. Kozminski, J. A. Santiago-Blay, *J. Nat. Prod.* **2007**, 70, 1283–1294.
 [42] D. A. Grimaldi, E. Bonwich, M. Dellanay, S. Doberstern, *Am. Mus. Novit.* **1994**, 3097, 1–31.
 [43] G. O. Poinar, Jr., *Experientia* **1991**, 47, 1075–1082.
 [44] J. H. Langenheim, *Science* **1969**, 163, 1157–1169.
 [45] A. Otto, V. Wilde, *Botanical Rev.* **2001**, 67, 141–238.
 [46] K. B. Anderson, *Geochem. Trans.* **2006**, 7, 1–9.

Wiley-VCH BOOK SHOP

Edited by Oliver Geschke,
Henning Klank and Pieter Telleman

Microsystem Engineering of Lab-on-a-Chip Devices

Second, Revised and Enlarged Edition



O. Geschke / H. Klank / P. Telleman
(eds.)

Microsystem Engineering of Lab-on-a-Chip Devices

This expanded second edition of the concise practical approach to microsystem technology focuses on analytical applications in life sciences at a non-specialist level, clearly illuminating the principles of the design and manufacture of lab-on-a-chip devices.

297 pp, cl, € 95.00
ISBN: 978-3-527-31942-8

H.-J. Hübschmann

Handbook of GC/MS Fundamentals and Applications

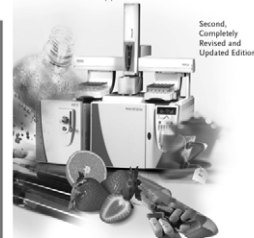
This is the first comprehensive reference work for GC/MS now in its second edition. The new edition features an extended glossary as well as new sections on topics such as 'Automated Solvent Extraction (ASE)', 'Hyphenation with Isotope Ratio MS' and the 'TOF-technique'

approx. 650 pp, cl, € 179.00
ISBN: 978-3-527-31427-0

Hans-Joachim Hübschmann

Handbook of GC/MS

Fundamentals and Applications



Prices are subject to change without notice.

You can order online via <http://www.wiley-vch.de>

Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA · POB 10 11 61 · D-69451 Weinheim, Germany

Phone: 49 (0) 6201/606-400 · Fax: 49 (0) 6201/606-184 · E-Mail: service@wiley-vch.de

 WILEY-VCH

BS_0804_C_ANA2_1C_1-2_BJ