地球化学 44, 205-219 (2010) Chikyukagaku (Geochemistry) 44, 205-219 (2010)

総説

古代の堆積物中の陸上高等植物 テルペノイドを用いた古植生解析

中村英人* · 沢田 健*

(2010年5月26日受付, 2010年9月21日受理)

Reconstruction of paleovegetation based on terrestrial higher plant terpenoid analysis in ancient sediment

Hideto NAKAMURA* and Ken SAWADA*

* Department of Natural History Sciences, Faculty of Science, Hokkaido University, N10W8 Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-0810, Japan

Terrestrial higher plant terpenoids (HPTs) occurring in ancient marine and lacustrine sediments, are more refractory and constitute a more highly diversified family of molecules than the other terrestrial higher plant biomarkers including wax compounds and lignin phenols. Therefore, this HPT biomarker can be plant biogeochemical and paleontological indicators. Triterpenes such as oleanane are derived from various biological triterpenoids synthesized by almost all angiosperms. Diterpenenes such as retene are originated from abietane-type diterpenoids, which are constituents of gymnosperm, especially conifer. In pimarane and phyllocladane type diterpenoids, their precursors, source plants, and diagenetic products have been partly known. In addition, sesquiterpenoids are derived from both angiosperm and gymnosperm biosynthesized compounds. Several researchers have suggested that the HPT distributions were useful as the paleovegetation proxies for reconstructing the relative abundance of angiosperm to gymnosperm (e.g. angiosperm/gymnosperm index; AGI). Moreover, we recently examinated applicability of the indicator for angiosperm/gymnosperm ratio by using the HPTs in ancient plant fossils. In this paper, we review such HPT biomarkers and their applicability and reliability of the indicator as plant chemotaxonomy and paleovegetation in the ancient sediments.

Key words: higher plant terpenoid, palaeovegetation, angiosperm, terrestrial palaeoenvironment

1. はじめに

陸域における環境・気候,生態系の長時間スケール の年代変動の復元は,海洋域でのそれらの復元にくら べて事例が少なく,特に第三紀以前の古い地質時代の 研究はほとんど行われていない。それは海底堆積物が 連続的に過去の環境記録を保持する良質の試料である のに対して,陸域には海洋ほどの記録を残す媒体が乏 しいからである。陸域には湖沼堆積物・土壌などの記 録媒体はあるが、これらは限られた短い年代の記録を とどめているに過ぎない。また、海洋堆積物では有孔 虫や放散虫などの微化石の群集組成や化石を構成する 金属元素・同位体を用いた有力な古環境指標が広く応 用されているが、陸域ではそのような化石や化学物質 に代わる指標が乏しい。したがって、過去の陸域環境 や陸上生態系の進化や変動などの地球史レベルの現象 については、わかっていないことが数多く残されてい る。そのような状況の中で、陸域の環境・気候や生態 系の年代変動を、海底堆積物にわずかに含まれる花粉

^{*} 北海道大学大学院理学研究院自然史科学部門地球惑星システム科学分野

^{〒060-0810} 札幌市北区北10条西8丁目

や植物遺体の群集組成から得られる植生変動情報を介 して復元する研究が行われてきた(例えば, Heusser, 1998, 2000; Igarashi and Oba, 2006)。さらに近年, 陸上植物に由来するバイオマーカーを植生トレーサー として用いて,体系的に陸域の環境・生態系を復元・ 解析することも進められている。陸上植物由来の有機 物は、植物片や樹脂、エアロゾルなど様々な形で河川 や大気輸送によって堆積場に到達する。それらは運 搬・堆積・続成の過程で分解されたり部分的に構造が 変化しながらも、起源物質の特徴を残した状態で堆積 物中に保存される。陸上高等植物バイオマーカーは高 等植物のうちでもごく限られた分類群にのみ由来する ものから、高等植物全般に分布する化合物まで多様で ある。そして,原理的には堆積物中に保存されたバイ オマーカー組成は、それらが堆積した時代の後背地の 古植生および古植物相を反映するプロキシとして応用 できる。さらに、植生は気温や降水量、季節性などの 気候要素やイベント的な環境擾乱などによりコント ロールされているので, それらの要素に敏感な分類群 とバイオマーカーの関係が明らかであれば、古気候・ 古環境の変化を推測することも可能になる(Fig. 1)。 これまでに陸上の古植生や古気候変動の復元に応用さ れてきた陸上植物バイオマーカーには、おもに木質部 を構成するリグニン,植物ワックス成分である長鎖

n-アルカン・脂肪酸・アルコール,そして陸上植物 テルペノイドがあげられる。

リグニンは維管束植物の細胞壁を構成する生体高分 子で,細胞壁の物理的強度の強化や耐水性の付与 (Boerjan et al., 2003), 病原体の進入防止 (Kuć, 1997; Schreiber et al., 1999) などの機能を持つ。リ グニンを分解して得られるリグニンモノマーは、その 構造からバニリル類、シリンジル類、シンナミル類な どに大別され, バニリル類は裸子・被子植物, シリン ジル類は被子植物,シンナミル類は草本植物や非木質 部のリグニンに多く含まれる。したがって、それらの 組成比(シリンジル/バニリル比,シンナミル/バニ リル比など)は古植生解析に応用されてきた(例え lt, Hedges et al., 1982; Ishiwatari et al., 2006; Tareq et al., 2004)。また、リグニンモノマーの総量 は堆積物への陸源物質の寄与を示すプロキシとして用 いられる (e.g., Hedges and Mann, 1979)。一方で, リグニンモノマーを構造的に区別する側鎖のメトキシ 基は、地質学的時間スケールでは比較的初期の続成作 用で失われやすく、熱熟成が進行した古第三紀以前の 古い堆積岩中ではほとんど保存されない (van Bergen *et al.*, 2004; Venkatesan *et al.*, 1993).

n-アルカンや, n-脂肪酸, n-アルコール, クチン酸などの長鎖 (>C₂₅) アルキル脂質は, 一般に陸上



Fig. 1 Main factor implied in the sedimentary record for paleovegetation and paleoclimatic changes by terrestrial higher plant terpenoid (HPT) biomarkers (modified from Hautevelle *et al.*, 2006a; Nakamura *et al.*, 2010b).

植物の表皮ワックス,クチクラ,スベリン由来のバイ オマーカーとされる(Cranwell, 1981; Meyers and Ishiwatari, 1993)。一般的に,表皮ワックスの脂質分 子組成は植物の分類群ごとに異なっているほか,部位 の違いや生育場所の環境条件によっても変化する (Rieley et al., 1995)。現生植物においては,針葉樹 類の葉の表皮ワックス n-アルカン組成の統計解析に よって科レベルの分類学的な判別が可能であるという 報告(Maffei et al., 2004)などがある。植物化石に おける同様の研究は少ないが,有機物の保存が非常に 良いことで知られるクラーキアの中新世湖成層から産 した植物葉化石の n-アルカンや n-アルコール組成 が,一部の分類群の化石と現生種の間で類似した炭素 数分布パターンを保持していると報告されている

(Lockheart *et al.*, 2000; Logan *et al.*, 1994)。堆積物 中の長鎖アルキル脂質組成からの古植生復元も試みら れており、第四紀の湖成層や湿原土壌で炭素数 C_{27} , C_{29} , C_{31} のn-Pルカン組成と花粉分析から復元した古 植生が両者において調和的な結果を示す例が報告され ている(Ishiwatari *et al.*, 2009; Schwark *et al.*, 2002)。ただし、堆積岩のように有機物の熱熟成が進 行した場合、ビチュメンやケロジェンからn-Pルカ ンが生成したり、もとから存在するn-Pルカンも熱 クラッキングにより分解されて元の炭素数が保持され ないため、炭素数分布のみに基づく古環境解析はきわ めて困難になる。

多様で、より特異性の高いバイオマーカーとして、 高等植物のワックス・樹脂やホルモン成分である環式 テルペノイドがある。このテルペノイドは、イソプレ ノイドユニット3つ, つまり C15のセスキテルペノイ ド,イソプレノイドユニットが4つ,C20のジテルペノ イド,イソプレノイドユニットが6つ,C30のトリテル ペノイドに大別される。テルペノイドは陸上植物が生 合成する二次代謝産物のなかでも最も多様性に富み, 石油や石炭をはじめ地質時代の堆積物中にも生体テル ペノイドに由来する化合物が含まれている。植物テル ペノイドバイオマーカーは、輸送過程・堆積環境にお ける続成や,埋没に伴う熱熟成により,特徴的な官能 基の消失や二重結合の消失、芳香族化などを受けて分 子構造の多様性が低下し、化学分類学的な特異性も低 下する。しかし、中生代などの古い地質年代において も基本的な炭素骨格が保存されることで、被子植物や 裸子植物といった高次分類群レベルでの指標性を失わ ない化合物が多数知られている。多様性に富み、幅広

い地質年代の堆積物から化学分析により定性・定量的 なデータを得られる植物テルペノイドバイオマーカー は陸上古植生や古環境復元の重要なツールとして大き なポテンシャルを持っている。

本稿では、この高等植物テルペノイドについて、そ の分類、起源植物種との関係、主要な続成変化などを まとめ、近年これらを指標として検討されてきた、特 に新第三紀以前の古代の堆積物からの古植生解析法に ついてレビューを行う。

2. 陸上植物テルペノイドバイオマーカー

堆積物中の陸上植物テルペノイドの起源指標性は, 現生植物 (Das and Mahato, 1983; Otto and Wilde, 2001; Pant and Rastogi, 1979) や現世堆積物および 土壌 (Koch *et al.*, 2003; Simoneit *et al.*, 1986), 植物 化石とそれを含む堆積岩 (Auras *et al.*, 2006; Otto and Simoneit, 2001, 2002), 起源植物が既知の樹脂 化石 (Otto and Simoneit, 2002) などの分析を通じ て明らかにされてきた。以下に古植生復元の研究に重 要な化合物群について概観する。

2.1 セスキテルペノイド・ジテルペノイド

天然のセスキテルペノイドは主要な骨格型だけでも 30種類以上が知られており、地質試料ではカダレン (Appendix; A) に代表されるカジナン型セスキテル ペノイドがもっとも一般的に検出される (Simoneit et al., 1986)。カジナン型セスキテルペノイドはカジネ $\nu(B)$ やカジノー $\nu(C)$ に由来し (Simoneit *et al.*, 1986; van Aarssen et al., 1994), 堆積物中では還元 的な続成変化によりカダラン(D)が、また、芳香族化 が進行するとモノアロマティック(芳香環が1つ)カ ジナンやカダレンなどが生成する (Elias et al., 1996; Simoneit, 1986)。カジナン型セスキテルペノイドは 針葉樹類の精油や樹脂成分として広く含まれる(Otto et al., 1997 and references therein)。一方, 被子植物 もカジネン型セスキテルペノイドを含み、新生代の堆 積物や陸起源の石油に含まれるカジナン型セスキテル ペノイドの起源となる。特に、フタバガキ科など一部 の被子植物はポリカジナン構造からなる樹脂を生産 し,その続成変化生成物として二量体のビカジナン (E)や三量体のトリカジナンを伴う多量のカジナン型 セスキテルペノイドが生成する (van Aarssen, 1994)。よって、ポリカジナン構造のような特異的分 子組成は年代(被子植物の出現する主に白亜紀以降) および起源分類群の指標になる可能性をもっている。

コケ植物や一部の藻類にもカジナン型セスキテルペノ イドを持つものが知られている(Bordoloi *et al.*, 1989)。現生針葉樹類においてセドラン(F)型・クパ ラン(G)型セスキテルペノイドはヒノキ科(Cupressacea)に特徴的に含まれる(Otto and Wilde, 2001)。特にクパラン型セスキテルペノイドの報告は スギ亜科(Taxodioideae)を除いた狭義のヒノキ科

(Cupressaceae s. str.) に限られ、堆積物中でもヒノキ科の花粉化石の産出ともよく相関することからヒノキ科のバイオマーカーとして用いられる(Bechtel et al., 2002; Grantham and Douglas, 1980)。

ジテルペノイドはその主要な骨格型が20以上知ら れており、環式ジテルペノイドは裸子植物(特に針葉 樹)の樹脂の主成分である(Simoneit et al., 1986)。 ジテルペノイドの多様な基本骨格のうち、裸子植物が 主に含むものには三環性のアビエタン(H)型・ピマラ ン(I)型・トタラン(J)型, 二環性のラブダン(L)型, 四環性のフィロクラダン(L)型・カウラン(M)型・ベ イエラン(N)型などがある。ジテルペノイドが還元的 な続成変化を受ける場合、もとの骨格がそのまま保存 された C20の飽和炭化水素に、また、脱炭酸反応が起 こると基本的な骨格の特徴を残した C19以下の飽和炭 化水素に変化する (Simoneit, 2005)。一方で, ジテ ルペノイドは一般的な堆積環境では容易に芳香族化が 進行し、アビエタン型の芳香族化合物であるレテン (O)が生成する経路が特に卓越している(Fig. 2)。 フィロクラダンなどの四環性のジテルペノイド骨格か らもアビエタン型の芳香族ジテルペノイドが生成する ことが提案されており (Alexander et al., 1987), レ テンは陸上植物由来のバイオマーカーでも, 最も典型 的に含まれるジテルペノイドである。

セスキテルペノイドとジテルペノイドは針葉樹類に 特に豊富に含まれるため,現生針葉樹におけるテルペ ノイド組成は膨大な報告がある。Otto and Wilde (2001)は化学分類学的データの化石への応用も視 野に,現生針葉樹における膨大なテルペノイド組成の 報告を属レベルで骨格型ごとにまとめている。 Table 1に Otto and Wilde (2001)をもとに針葉樹類 の科レベルでの主要な骨格の分布を示した。マツ科 (Pinaceae)はアビエタン型・ピマラン型のジテル ペノイド酸を多量に含み(Rezzi *et al.*, 2005),四環 性(カウラン型・フィロクラダン型・ベヤラン型) や,トタラン型のジテルペノイドを含まないことで特 徴づけられる。ナンヨウスギ科(Araucariaceae)は 分析例が少なく一部の属に限られているが、トタラン 型やフィロクラダン型のジテルペノイドを含むのでマ ツ科やイチイ科(Taxaceae)以外の科とより類似し た組成と言える。スギオール(P)やフェルギノール (Q)といったフェノール性アビエタンはヒノキ科 (Cupressaceae)やマキ科(Podocarpaceae)に特 徴的に含まれる。ベイエラン型骨格は主に狭義のヒノ キ科とマキ科に含まれる。針葉樹類の主要な科のう ち、イチイ科(Taxaceae)は針葉樹の他の科が一般 的に持つセスキテルペノイドやジテルペノイドをほと んど含まず、複雑な構造のジテルペノイドアルカロイ ド(タキサン; R)を含むことで特徴付けられる。

このような化学分類学的特徴を考慮することで、植 物化石や堆積物中におけるバイオマーカー組成から, 針葉樹類の科レベルの古植生情報を読み解くことがで きる。ただし、Table 1の情報を古植生解析に応用す るとしても、いくつかの点に注意が必要である。この 表では科の中での例外やばらつきが考慮されておら ず、必ずしも科の中のすべての種がここに示されたと おりのバイオマーカー組成を示すわけではないこと。 同じ種であっても生育環境によって若干パターンが変 化する可能性もあること。また、現生針葉樹約600種 のうち Otto and Wilde (2001) の段階でテルペノイ ド組成の情報が得られているのは約45%であり、記 載の量も分類群や化合物群によって偏りがあることが 挙げられる。さらに、絶滅した系統を含めて議論する 上で必要な, 化石のテルペノイド組成の報告も不足し ている。

2.2 トリテルペノイド

オレアナン(S)をはじめとする陸上植物トリテルペ ノイドは被子植物に共通の表皮ワックス・樹皮成分で あり(Baker, 1982),オレアナン型,ルパン(T)型, ウルサン(U)型,フリーデラン(V)型,タラクセラン (W)型などの様々な生体トリテルペノイド骨格に由来 する。未熟成な堆積物中では被子植物由来のトリテル ペノイドの骨格は比較的多様性に富み,化学分類学的 に指標性の高い分子も知られている。例えば、タラキ セロール(X)は様々な被子植物に含まれるものの、マ ングローブ植物の葉のワックスの主成分として特に 多量に含まれる。これを利用して沿岸域でのマング ローブ植生の変遷を復元する研究が行われている (Versteegh *et al.*, 2004)。南米の湖沼堆積物中で は、ルパン型のトリテルペノイドが顕著に検出され、

それが主要な植生記録のうちハリイ属 (Eleocharis)



Fig. 2 Scheme for the alteration of abietane, pimarane, and phyllocladane type diterpenoid precursors (boxed) to saturated and aromatic derivatives (synthesized from Simoneit *et al.*, 1986; Otto and Simoneit, 2001, 2002; Stefanova *et al.*, 2002; Otto *et al.*, 2003, 2007; Hautevelle *et al.*, 2006b; Simoneit, 2005; Simoneit *et al.*, 2009).

に専ら由来することや、堆積環境によるトリテルペノ イドの続成変化の違いから、堆積時の気候条件に影響 された湖周辺の植生変化や、湖への運搬過程の変化な ど、最終氷期以降の古環境を復元した例 (Jacob *et al.*, 2007) などがある。

陸上植物トリテルペノイドは環境中で酸化されやす く、C-3位の官能基の酸化や喪失により、3-オキソト リテルペノイドや、A環に二重結合を持つジエンやト リエンになる(ten Haven *et al.*, 1992a)。その後、A 環の二重結合を起点に連続的に芳香族化をうけること で一連のヒドロピセン化合物に変化し、最終的にすべ ての環が芳香族化したメチルピセンとなる (Fig. 3; progressive aromatizationの経路; LaFlamme and Hites, 1978; Wolff *et al.*, 1989)。また, C-3位に官能 基を持つ生体トリテルペノイドは、微生物作用や光化 学反応をうけてA環が開環し (Simoneit *et al.*, 2009),最終的にはA環が減成したトリテルペノイド に変化する。A環減成トリテルペノイドも芳香族化さ れやすく,B環およびC環から連続的に芳香族化を 受けて一連のヒドロクリセン化合物に変化し、最終的 にメチルクリセンになる (Fig. 3; photochemical or microbiological loss of A-ring followed by aromatization の経路)。一連の芳香族トリテルペノイドは被子 植物が存在する時代の湖の表層堆積物や(Wakeham et al., 1980),石炭や材化石(Bechtel et al., 2008; Chaffee and Johns, 1983),堆積岩(Killops et al.,

 Table 1
 Occurrence of sesqui - and diterpenoids in different families of conifers (modified from Otto and Wilde, 2001).

Biomarkers	Examples of compound	Conifer families					
	• • • • • • • • • • • • • • • • • • •	Pinaceae	Araucaria ceae	Podocarpa ceae	Cupressa ceae s.str.	Taxodio ideae [†]	Taxaceae
Sesquiterpenoids							
Cadinane class	Cadalene	0	0	0	0	0	
Cedrane class	α-Cedrane				0	0	
Cuparane class	Cuaparene				0		
Diterpenoids							
Abietane class	Abietic acid, retene	0	0		0	0	
(Keto-)Phenolic abietanes	Ferruginol, sugiol			0	0	0	
Pimarane class	Pimarane	0	0	0	0	0	
Labdane class	Labdanes	0	0	0	0	0	
Totarane class	Diaromatic totarane			0	0	0	
Kaurane class	ent-Kauranes		0	0	0	0	
Phyllocladane class	Phyllocladanes		0	0	0	0	
Beyerane class	ent-Beyeranes			0	0		
Taxane class	Baccatin						0

o: reported in this family, †: subfamily of Cupressaceae



Fig. 3 Scheme for different oxidative alterations of triterpenoids. Biological precursor examples are boxed (adopted from Wakeham *et al.*, 1980; Tan and Heit, 1981; Chaffee *et al.*, 1984; Stout, 1992; Rullkötter *et al.*, 1994; Simoneit, 2005).



Fig. 4 Acid-catalysed rearrangements of higher plant triterpenoids occurring in surface sediments (ten Haven *et al.*, 1992b).

1995), 被子植物化石 (Nakamura *et al.*, 2010a) な どから広く検出される。一方で, 陸上植物トリテルペ ノイドの還元的な続成過程では, 酸性条件下でタラキ セラン型骨格のタラキセル-14-エンがオレアナン型 骨格のオレアン-18-エンへ異性体化するほか (ten Haven and Rullkotter, 1988), 様々な骨格が植続成 段階でオレアナン型の骨格へと異性体化すると考えら れている (ten Haven *et al.*, 1992b; Yamamoto *et al.*, 2006; Fig. 4)。

3.陸上高等植物テルペノイドを用いた 古植生解析

3.1 被子植物出現以前の時代の古植生解析

陸上植物テルペノイドの化学分類学的重要性が明ら かになるにつれ、これらを用いた古植生や古気候の復 元を目指した研究が行われるようになった。van Aarssen et al. (2000)は、オーストラリアのジュラ 紀オックスフォード階 (Oxfordian)の堆積岩中のジ テルペノイドとセスキテルペノイドの組成変動が、下 部オクスフォード階における古植生の大規模な変動 (針葉樹植生の拡大)を明瞭に記録していることを示 し、芳香族ジテルペノイドのレテン (retene)とセス キテルペノイドのカダレン (cadalene)からなる高 等植物パラメーター (Higher Plant Parameter; HPP = retene/(retene + cadalene))を提案した。これに 対して、Hautevelle et al. (2006a)は、まだ被子植物

が出現していないと考えられるジュラ紀には針葉樹植 生があらゆる環境に分布していたため、針葉樹植生の 増加(レテンの増加)だけでは当時の具体的な古気候 要素と古植生変化の関係がはっきりしないと指摘し、 パリ盆地の同時代の堆積物中のジテルペノイド組成を さらに詳細に検討した。レテン濃度が高い層準でデヒ ドロアビエチン酸 (Fig. 2; dehydroabietic acid) や ラブダン型ジテルペノイドが顕著に検出される一方 で、フェノール性アビエタンやカウレン型・フィロク ラダン型の四環性ジテルペノイドが検出されないこと から、レテンが主にマツ科に由来することを指摘して (Table 1), 裸子植物の中で特徴的に乾燥気候に適応 していたマツ科が急激に植生を拡大したことを示し た。さらに、この急激な植生変動がオクスフォード階 末の乾燥化イベントと調和的であること, van Aarssen et al. (2000) の調査地と離れた地点で同様 の変動が見られたことから, バイオマーカー組成が世 界的な古気候変動を反映していることを結論づけた。 これらの研究は、海洋堆積物中の陸上植物テルペノイ ド組成から、沿岸域の植生変動、さらには古気候条件 の変化を敏感に読み取ることができることを示す好例 である。

3.2 被子植物出現後の古植生指標

オレアナンのような被子植物に由来する植物テルペ ノイドバイオマーカーに着目することで,被子植物を 含む白亜紀以降の陸上古植生や古環境を復元すること が可能になる。バクテリア由来のホパン(Y)に対する 被子植物由来のオレアナンの比(オレアナンインデッ クス)は、石油根源岩における陸源有機物の寄与を示 す指標として用いられてきた(Murray et al., 1994; Peters and Moldowan, 1993)。Moldowan et al. (1994)では、ジュラ紀以降の様々な年代の堆積岩の オレアナンの検出頻度とその濃度(オレアナンイン デックス)の関連が議論された。Fig.5に、白亜紀に おける花粉・胞子化石群集からみた被子植物の多様化

(Crane., 1989; 被子植物花粉の種の数の割合, 点線) と, Moldowan et al. (1994) によるオレアナン インデックスのデータを示す。被子植物が出現する白 亜紀以降では,多くの試料でオレアナンが検出される ようになる。Fig. 5中の横線 a はジュラ紀中期のロシ ア西シベリアの海成シルト岩におけるオレアナンイン デックスの報告された年代範囲,横線 b は白亜紀の 分析試料中でも最も古い年代で高いオレアナンイン デックスを示した試料の年代範囲を示したものであ



Fig. 5 Comparison with diversity of angiosperm (solid line) and relative amounts of oleanane (bar; length of the bar means time range detecting the oleanane) during Late Mesozoic age (modified from Moldowan *et al.*, 1994). The variation of angiosperm diversity based on pollen analysis (dashed line) as reported by Crane, (1989) is also added.

る。被子植物の化石が見つかるより古い年代のオレア ナンについては、(1)現在の被子植物の祖先が、被子 植物の形態的特徴を獲得する以前からオレアナンの生 合成をしていた、(2)絶滅した被子植物の姉妹群 (Taylor et al., 2006), (3)その他の稀にオレアナン の先駆体を合成するような植物が寄与していた可能性 があげられ、様々な化石のテルペノイド組成からこれ らの可能性について検討できれば被子植物の起源を考 える上で有意義であると考えられる。しかしながら, ジュラ紀以前の堆積物から被子植物に典型的に見られ るオレアナンなどの化合物が検出されることは例外的 であり, 白亜紀におけるオレアナンの検出と被子植物 の多様化は密接に関連していると言える。ただし、オ レアナンインデックスは被子植物とバクテリアのバイ オマーカーの比であり,陸上の植物群集における被子 植物の割合を示す古植生指標にはなりえない。

Killops et al. (1995) は、ニュージーランドの白亜 紀後期から始新世の堆積岩を分析し、飽和炭化水素画 分のガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)によ り得られるデータから、裸子植物由来のイソピマラン などのジテルペノイドに由来する主要なフラグメント

イオンであるm/z 123に対する被子植物由来のオレ アナンなどのトリテルペノイドに由来する m/z 191 の面積比を用いて, Angiosperm Gymnosperm Index (被子植物裸子植物指標: AGI)を計算した。AGI は 白亜紀から始新世にかけて増加し、調査地域のニュー ジーランドにおいて世界の他地域より遅れて進行した とされる被子植物植生の発達過程と調和的な結果が得 られた。花粉分析との比較も2試錐で行われ、一方で は大まかに対応するが他方では相関しなかった。AGI と花粉が示す植生データの不一致については、花粉が 比較的広範囲に散布されるのに対して、バイオマー カー組成は泥炭に堆積した植物体など地域的な起源を 持つという運搬過程の違いによる可能性があげられて いる。AGI は連続する堆積層中で花粉との比較も行 い、被子植物植生を反映する古植生指標を提案した例 として先進的であったが、古植生復元を目的とした応 用は進んでいない。その理由として、イソピマランが 含まれない試料では計算できないことや、裸子植物由 来のジテルペノイドのうちアビエタン型の骨格が考慮 されていないために明らかに裸子植物植生を過小評価 する可能性が高いという指標の問題点があげられる

(Murray et al., 1997; Nakamura et al., 2010a)。ま た,飽和炭化水素画分のオレアナン型骨格がさまざま な被子植物起源のトリテルペノイド骨格から派生しう ることは先に述べたが (Fig. 4), Murray et al. (1997) は被子植物トリテルペノイドの続成経路では 芳香族オレアノイドが生成する経路が卓越しており, オレアナンはそうした続成経路の "わずかなもれ"の 部分を反映しているに過ぎず,量的には起源植物のイ ンプットを反映しないとまとめている。すなわち Kalkreuth et al. (1998) でも指摘されているように, 脂肪族画分のテルペノイドバイオマーカーのみを用い た指標では,起源物質の特徴を正確に反映できない可 能性があり,このようなテルペノイドの続成変化の特 徴が AGI と被子植物花粉の不一致の要因と考えられ る。

一方, 芳香族化合物を用いた指標では, Bechtel et al. (2002) が中新世の褐炭層の脂肪族炭化水素画分 および芳香族炭化水素画分に含まれる陸上植物テルペ ノイドを定量し、ジテルペノイド/トリテルペノイド 比(di-/triterpenoids ratio)と針葉樹類花粉/被子植 物花粉比がよく相関する (r²=0.76) ことを確かめ た。このことから,石炭中のテルペノイド組成が被子 植物や針葉樹といった後背地の植生からの湿地への有 機物の寄与を反映することを明らかにした。その後も 同様の手法で,指標を di-/(di-+triterpenoids)の形 にして石炭の起源植物群集解析や古環境解析への応用 が続けられている(Bechtel et al., 2002, 2008; Widodo et al., 2009)。ただし、これらの研究におけ る di-/(di-+triterpenoids) 比は, その時々に検出さ れたジテルペノイドおよびトリテルペノイドの組み合 わせを用いているため、指標の値を相互に比較する際 には注意が必要である。例えば Widodo et al. (2009) の場合は飽和炭化水素画分のすべてのバイオマーカー と芳香族炭化水素画分の des-A タイプのトリテルペ ノイドを指標に含まないので,他の研究における di-/ (di-+triterpenoids) 比と直接比較は難しく, 実質的 には後述する AGAR や ar-AGI などの芳香族画分に 含まれるより多くの化合物を網羅して検討された古植 生指標から得られる情報の一部分のみを見ていること になる。

芳香族化合物のみを用いた例として, Haberer et al. (2006) はカナダのマッケンジーデルタの堆積物(褐炭・砂岩・泥岩の互層)のバイオマーカー分析を行い,芳香族炭化水素画分に含まれる9種の裸子植物ジ テルペノイドと11種の被子植物トリテルペノイドか ら AGAR (Angiosperm- Gymnosperm Aromatic Ratio) を定め,後期漸新世に裸子植物優勢の植生と被 子植物優勢の植生が何度も入れ替わっていたことを示 した。

被子植物の存在する時代における陸上古植生の変動 を復元するために、芳香族テルペノイドを用いた指標 が適していることは Fig. 3および Fig. 4に示したよう なテルペノイドの続成過程の研究から明らかになりつ つある。被子植物の植生指標開発のゴールは、被子植 物バイオマーカーの化学分類学的特性とそれらの堆積 物中における分布にもとづく詳細な古植生復元であ り、被子植物の起源と進化の解明である。芳香族テル ペノイドを用いた古植生指標は新生代の堆積物を中心 に検討されてきたが、白亜紀においてこれらの指標が 有効に使えるのかを確かめ,古植生復元において植生 の端成分となりうる被子・裸子植物における基礎情報 を得るため, Nakamura et al. (2010a) では, 白亜紀 から暁新世の被子・裸子植物化石を分析した。芳香族 炭化水素画分からはアビエタン型骨格のレテンをはじ めとする芳香族ジテルペノイドや、オレアナン型、ウ ルサン型、ルパン型の被子植物由来トリテルペノイド が多数検出された(Fig. 6)。脂肪族炭化水素画分に おける被子/裸子植物テルペノイド比(al-AGI)と, 芳香族炭化水素画分の被子/裸子植物テルペノイド比 (ar-AGI) を検討した結果,芳香族被子/裸子植物 指標 ar-AGI がすべての被子植物化石で高い値(0.77 ~0.97) を示す一方で, al-AGI は化石により高い値 から低い値にまでばらつき、使用した植物化石が被子 植物か裸子植物かを明確に区分することが困難であっ t (Fig. 7)_☉ Killops *et al.* (1995) ♦ Haberer *et al.* (2006)を踏襲し、堆積物中に比較的顕著に含まれる c環が開環したタイプの骨格(Fig. 6; XIV, XV, XVI)を加え、被子植物以外からも由来する可能性が 示唆された多環芳香族炭化水素型 (PAH type; Fig. 6, XIII と XXVII) を除外した新指標 ar-AGI が 白亜紀の植物化石や堆積岩中で、これまでに提案され た指標と比較して簡便かつ高感度に被子植物植生を追 跡する指標としてのポテンシャルを持つと考えられ る。

4. おわりに: 今後の展望

陸上古植生の復元は化石記録をもとに研究されてき たが、化石記録の不完全性のために、中生代などの古



Fig. 6 Example of mass fragmentograms and chemical structural formulas for higher plant triterpenoid derivatives in aromatic fraction (Nakamura *et al.*, 2010a).



Fig. 7 Angiosperm/gymnosperm indices calculated from aliphatic triterpenoid/diterpenoid ratio (al-AGI') and aromatic triterpenoid/diterpenoid ratio (ar-AGIs) of Cretaceous and Paleocene plant fossils from Japan (Nakamura *et al.*, 2010a). See text of the article for difinitions of ar-AGI, ar-AGI_{ele}, ar-AGI_{PAH}.

い時代においては特に未解明な部分が多く残されてい る。海洋堆積物中の陸上植物バイオマーカーを用いて 過去の後背地の古植生や古環境を復元することができ れば飛躍的に解像度を高められるため,このような研 究は今後ますます重要になると考えられる。

一方で,現状では古植生復元のために必要な基礎情 報が圧倒的に不足していると言わざるを得ない。現生 種における化学分類学的データは,薬学や植物化学の 分野で生理活性物質の探索などが集中的に行われてき たため(典型的な学術雑誌として Phytochemistry な どが挙げられる),今日でも潜在的には膨大なデータ があり,その知見の一部は生物・有機地球化学の分野 でもしばしば活用されてきた。しかし,生体成分と堆 積物中のバイオマーカーの間には未解明な続成過程が ブラックボックスとして存在するため,実際に古植生 復元に応用可能な知識として再コンパイルする必要が ある。堆積環境における続成過程を再現する加熱実験

(Hautevelle *et al.*, 2006b; Taylor *et al.*, 2006) は重 要なアプローチの1つである。また,より直接的に, 絶滅分類群を含む化石植物のバイオマーカーによる化 学分類データベースの構築があげられる。地質時代の 植物におけるバイオマーカー組成は主要な分類群も網 羅されたとは言い難く,新しいバイオマーカーや分子 レベル炭素安定同位体比も続々と報告されている

(Nguyen Tu et al., 2003; Auras et al., 2006)。被子 植物植生に注目した古植生指標は、現段階では包括的 に被子植物と裸子植物の相対的な植生変動を示すにと どまっている。しかし、芳香族トリテルペノイドの骨 格タイプごとの組成には、堆積岩(Kalkreuth et al., 1998; Killops et al., 1995) や植物化石 (Nakamura et al., 2010a) でも多様性がみとめられ, 起源の違いに 関連する情報を保持していると考えられている。今 後,古植生指標としての応用に主眼をおいて様々な古 気候・古植生条件の堆積物や植物化石で研究を行い、 起源植物のテルペノイド組成や生態学的特徴との関連 づけ・続成過程・運搬過程と指標の関係など(たとえ ば花粉学が長年積み重ねてきたような)素過程の解明 を重ねることで、従来の古植物学的研究と真に相補的 な古植生・古気候復元のツールとして飛躍的に発展す る可能性を秘めているのではないだろうか。今後のさ らなる研究に期待したい。

最後に,近年では生体テルペノイドのもつ様々な生 理活性とその重要性が解明されつつあり,抗病原菌作 用や食害防止,競合植物の生長抑制などの他感作用 (アレロパシー)も注目されている。テルペノイドの 生合成が酵素や遺伝子レベルで解明され、テルペノイ ドが植物の生存や環境適応に果たす役割がいっそう明 らかになれば、テルペノイドを用いた古植生・古環境 指標の指標としての信頼性および可能性がさらに高ま ることも指摘したい。

謝 辞

北海道大学理学研究院の鈴木徳行教授と新潟大学の 高橋正道教授には本稿執筆にあたり有意義なご助言を 頂いた。創価大学の山本修一教授と海洋研究開発機構 の力石嘉人博士,編集者の高野淑識博士には本論文の 査読を通して貴重なご助言を頂いた。以上の方々に厚 くお礼申し上げる。本研究は,沢田に交付された文 部科学省科学研究費補助金(課題番号:16740291, 18684028)と,中村に交付された学術振興会特別研 究員奨励費の助成を受けたものである。

引用文献

- Alexander, G., Hazai, I., Grimalt, J. and Albaigés, J. (1987) Occurrence and transformation of phyllocladanes in brown coals from Nograd Basin, Hungary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 2065–2073.
- Auras, S., Wilde, V., Hoernes, S., Scheffler, K. and Püttmann, W. (2006) Biomarker composition of higher plant macrofossils from Late Palaeozoic sediments. *Palaeogeography*, *Palaeoclimatology*, *Palaeoecology*, **240**, 305–317.
- Baker, E. A. (1982) Chemistry and morphology of plant epicuticular waxes, pp. 139–166. The Plant Cuticle, Academic Press, London.
- Bechtel, A., Gratzer, R., Sachsenhofer, R. F., Gusterhuber, J., Lücke, A. and Püttmann, W. (2008) Biomarker and carbon isotope variation in coal and fossil wood of Central Europe through the Cenozoic. *Palaeogeography, Palaeo*climatology, Palaeoecology, 262, 166–175.
- Bechtel, A., Sachsenhofer, R. F., Kolcon, I., Gratzer, R., Otto, A. and Püttmann, W. (2002) Organic geochemistry of the Lower Miocene Oberdorf lignite (Styrian Basin, Austria): its relation to petrography, palynology and the palaeoenvironment. *International Journal of Coal Geology*, **51**, 31 –57.
- Bechtel, A., Sachsenhofer, R. F., Markic, M., Gratzer, R., Lücke, A. and Püttmann, W. (2003) Paleoenvironmental implications from biomarker and stable isotope investigations on the Pliocene Velenje lignite seam (Slovenia). Organic Geochemistry, 34, 1277–1298.
- Boerjan, W., Ralph, J. and Baucher, M. (2003) Lignin biosynthesis. Annual Review of Plant Biology, 54, 519–546.
- Bordoloi, M., Shukla, V. S., Nath, S. C. and Sharma, R. P. (1989) Naturally occurring cadinenes. *Phytochemistry*,

28, 2007-2037.

- Chaffee, A. L. and Johns, R. B. (1983) Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals I. Angularly fused pentacyclic tri- and tetraaromatic components of Victorian brown coal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 2141– 2155.
- Caffee, A. L., Strachan, M. G. and Johns, R. (1984) Polycyclic aromatic hydrocarbons in Australian coals II. Novel tetracyclic components from Victorian brown coal. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 2037–2043.
- Crane, P. R. (1989) Paleobotanical evidence on the early radiation of nonmagnoliid dicotyledons. *Plant Systematics* and Evolution, 162, 165–191.
- Cranwell, P. A. (1981) Diagenesis of free and bound lipids in terrestrial detritus deposited in a lacustrine sediment. Organic Geochemistry, 3, 79–89.
- Das, M. C. and Mahato, S. B. (1983) Triterpenoids. *Phyto*chemistry, **22**, 1071–1095.
- Elias, V. O., Cardoso, J. N. and Simoneit, B. R. T. (1996) Sesquiterpenoids in Amazon shelf waters. Organic Geochemistry, 25, 241–250.
- Grantham, P. J. and Douglas, A. G. (1980) The nature and origin of sesquiterpenoids in some tertiary fossil resins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1801–1810.
- Haberer, R. M., Mangelsdorf, K., Wilkes, H. and Horsfield, B. (2006) Occurrence and palaeoenvironmental significance of aromatic hydrocarbon biomarkers in Oligocene sediments from the Mallik 5L-38 Gas Hydrate Production Research Well (Canada). Organic Geochemistry, 37, 519– 538.
- Hautevelle, Y., Michels, R., Malartre, F. and Trouiller, A. (2006a) Vascular plant biomarkers as proxies for palaeoflora and palaeoclimatic changes at the Dogger/Malm transition of the Paris Basin (France). Organic Geochemistry, 37, 610–625.
- Hautevelle, Y., Raymond, M., Lannuzei, F., Malartre, F. and Trouiller, A. (2006b) Confined pyrolysis of extant land plants: A contribution to palaeochemotaxonomy. *Organic Geochemistry*, **37**, 1546–1561.
- Hedges, J. and Mann, D. (1979) The lignin geochemistry of marine sediments from the southern Washington coast. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 1809–1818.
- Hedges, J. I., Ertel, J. R. and Leopold, E. B. (1982) Lignin geochemistry of a Late Quaternary sediment core from Lake Washington. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1869 –1877.
- Heusser, L. E. (1998) Direct correlation of millennial-scale changes in western North American vegetation and climate with changes in the California Current System over the past ~60 kyr. *Paleoceanography*, 13, 252–262.
- Heusser, L. E. (2000) Rapid oscillations in western North America vegetation and climate during oxygen isotope stage 5 inferred from pollen data from Santa Barbara basin (Hole 893A). Palaeogeography, Palaeoclimatology, Pa-

laeoecology, 161, 407-421.

- Igarashi, Y. and Oba, T. (2006) Fluctuations in the East Asian monsoon over the last 144 ka in the northwest Pacific based on a high-resolution pollen analysis of IM-AGES core MDO 1-2421. *Quatenary Science Review*, 25, 1447–1459.
- Ishiwatari, R., Yamamoto, S. and Shinoyama, S. (2006) Lignin and fatty acid records in Lake Baikal sediments over the last 130 kyr: A comparison with pollen records. Organic Geochemistry, 37, 1787–1802.
- Ishiwatari, R., Fujino, N., Brincat, D., Yamamoto, S., Takahara, H., Shichi, K. and Krivonogov, S. K. (2009) A 35 kyr record of organic matter composition and δ^{13} C of *n* -alkanes in bog sediments close to Lake Baikal: Implications for paleoenvironmental studies. *Organic Geochemistry*, **40**, 51–60.
- Jacob, J., Disnar, J. -R., Boussafir, M., Spadano Albuquerque, A. L., Sifeddine, A. and Turcq, B. (2007) Contrasted distributions of triterpene derivatives in the sediments of Lake Caçó reflect paleoenvironmental changes during the last 20,000 yrs in NE Brazil. Organic Geochemistry, 38, 180–197.
- Kalkreuth, W., Keuser, C., Fowler, M., Li, M., McIntyre, D., Puttmann, W. and Richardson, R. (1998) The petrology, organic geochemistry and palynology of Tertiary age Eureka Sound Group coals, Arctic Canada. Organic Geochemistry, 29, 799–809.
- Killops, S. D., Raine, J. I., Woolhouse, A. D. and Weston, R. J. (1995) Chemostratigraphic evidence of higher-plant evolution in the Taranaki Basin, New Zealand. Organic Geochemistry, 23, 429–445.
- Koch, B. P., Rullkötter, J. and Lara, R. J. (2003) Evaluation of triterpenols and sterols as organic matter biomarkers in a mangrove ecosystem in northern Brazil. Wetlands Ecology and Management, 11, 257–263.
- Kuć, J. (1997) Molecular aspects of plant responses to pathogens. Acta Physiologiae Plantarum, 19, 551–559.
- Laflamme, R. E. and Hites, R. A. (1978) The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 289–303.
- Lockheart, M. J., van Bergen, P. F. and Evershed, R. P. (2000) Chemotaxonomic classification of fossil leaves from the Miocene Clarkia lake deposit, Idaho, USA based on n-alkyl lipid distributions and principal component analyses. Organic Geochemistry, **31**, 1223–1246.
- Logan, G. A., Smiley, C. J. and Eglinton, G. (1994) Preservation of fossil leaf waxes in association with their source tissues, Clarkia, northern Idaho, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 751–763
- Maffei, M., Badino, S. and Bossi, S. (2004) Chemotaxonomic significance of leaf wax n-alkanes in the Pinales (Coniferales). *Journal of Biological Research*, 1, 3–19.
- Meyers, P. A. and Ishiwatari, R. (1993) Lacustrine organic geochemistry--an overview of indicators of organic matter

sources and diagenesis in lake sediments. Organic Geochemistry, 20, 867–900.

- Moldowan, J. M., Dahl, J., Huizinga, B. J., Fago, F. J., Hichey, L. J., Peakman, T. M. and Taylor, D. W. (1994) The Molecular Fossil Record of Oleanane and Its Relation to Angiosperms. *Science*, **265**, 768-771.
- Murray, A. P., Sosrowidjojo, I. B., Alexander, R., Kagi, R. I., Norgate, C. M. and Summons, R. E. (1997) Oleananes in oils and sediments: Evidence of marine influence during early diagenesis? *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 1261–1276.
- Murray, A. P., Summons, R. E., Boreham, C. J. and Dowling, L. M. (1994) Biomarker and n-alkane isotope profiles for Tertiary oils: relationship to source rock depositional setting. Organic Geochemistry, 22, 521–542.
- Nakamura, H., Sawada, K. and Takahashi, M. (2010a) Aliphatic and aromatic terpenoid biomarkers in Cretaceous and Paleogene angiosperm fossils from Japan. Organic Geochemistry, 41, 975–980.
- Nakamura, H., Sawada, K. and Takashima, R. (2010b) Variations of paleovegetation recorded by angiosperm and gymnosperm biomarkers in the mid-Cretaceous sediments of central Hokkaido, Japan. Organic Geochemistry, submitted.
- Nguyen Tu, T. T., Derenne, S., Largeau, C., Mariotti, A. and Bocherens, H. (2003) Comparison of leaf lipids from a fossil ginkgoalean plant and its extant counterpart at two degradation stages diagenetic and chemotaxonomic implications. *Review of Palaeobotany and Palynology*, **124**, 63–78.
- Otto, A., Walther, H. and Püttman, W. (1997) Sesqui- and diterpenoid biomarkers preserved in Taxodium-rich Oligocene oxbow lake clays, Weisselster basin, Germany. Organic Geochemistry, 26, 105–115.
- Otto, A. and Simoneit, B. R. T. (2001) Chemosystematics and diagenesis of terpenoids in fossil conifer species and sediment from the Eocene Zeitz formation, Saxony, Germany. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 3505–3527.
- Otto, A. and Simoneit, B. R. T. (2002) Biomarkers of Holocene buried conifer logs from Bella Coola and north Vancouver, British Columbia, Canada. Organic Geochemistry, 33, 1241–1251.
- Otto, A. and Wilde, V. (2001) Sesqui-, di-, and triterpenoids as chemosystematic markers in extant conifers-A review. *The Botanical Review*, **67**, 141–238.
- Otto, A., Simoneit, B. R. T. and Rember, W. C. (2003) Resin compounds from the seed cones of three fossil conifer species from the Miocene Clarkia Flora, Emerald Creek, Idaho, USA, and from related extant species. *Review of Plaeobotany and Palynology*, **126**, 225–241.
- Otto, A., Simoneit, B. R. T. and Wilde, V. (2007) Terpenoids as chemosystematic markers in selected fossil and extant species of pine (Pinus, Pinaceae). *Botanical Journal of* the Linnean Society, **154**, 129–140.

- Pant, P. and Rastogi, R. P. (1979) The triterpenoids. *Phyto-chemistry*, 18, 1095–1108.
- Peters, K. E. and Moldowan, J. M. (1993) The biomarker guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments.
- Rieley, G., Welker, J. M., Callaghan, T. V. and Eglinton, G. (1995) Epicuticular waxes of two Arctic species: compositional differences in relation to winter snow cover. *Phytochemistry*, **38**, 45–52.
- Rullkötter, J., Peakmen, T. M. and ten Haven, H. L. (1994) Early diagenesis of terrigenous triterpenoids and its implications for petroleum geochemistry. Organic Geochemistry, 21, 215–233.
- Schreiber, L., Hartmann, K., Skrabs, M. and Zeier, J. (1999) Apoplastic barriers in roots: chemical composition of endodermal and hypodermal cell walls. *Journal of Experimental Botany*, **50**, 1267–1280.
- Schwark, L., Zink, K. and Lechterbeck, J. (2002) Reconstruction of postglacial to early Holocene vegetation history in terrestrial Central Europe via cuticular lipid biomarkers and pollen records from lake sediments. *Geology*, **30**, 463 –466.
- Simoneit, B. R. T. (2005) A review of current applications of mass spectrometry for biomarker/molecular tracer elucidations. *Mass Spectrometry Reviews*, 24, 719–765.
- Simoneit, B. R. T., Grimalt, J. O., Wang, T. G., Cox, R. E., Hatcher, P. G. and Nissenbaum, A. (1986) Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossil woods, ambers and coals. *Organic Geochemistry*, 10, 877–889.
- Simoneit, B. R. T., Xu, Y., Neto, R. R., Cloutier, J. B. and Jaffé, R. (2009) Photochemical alteration of 3-oxygenated triterpenoids: Implications for the origin of 3,4-secotriterpenoids in sediments. *Chemosphere*, **74**, 543-550.
- Stefanova, M., Oros, D. R., Otto, A. and Simoneit, B. R. T. (2002) Polar aromatic biomarkers in the Miocene Maritza -East lignite, Bulgaria. Organic Geochemistry, 33, 1079– 1091.
- Tan, Y. L. and Heit, M. (1981) Biogenic and abiogenic polynuclear aromatic-hydrocarbons in sediments from 2 remote Adirondack lakes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 2267–2279.
- Tareq, S. M., Tanaka, N. and Ohta, K. (2004) Biomarker signature in tropical wetland: lignin phenol vegetation index (LPVI) and its implications for reconstructing the paleoenvironment. Science of The Total Environment, 324, 91–103.
- Taylor, D. W., Li, H. Q., Dahl, J., Fago, F. J., Zinniker, D. and Moldowan, J. M. (2006) Biogeochemical evidence for the presence of the angiosperm molecular fossil oleanane in Paleozoic and Mesozoic non-angiospermous fossils. *Paleobiology*, **32**, 179–190.
- ten Haven, H. L., Peakman, T. M. and Rullkötter, J. (1992a) Δ^2 -Triterpenes: Early intermediates in the diagenesis of

terrigenous triterpenoids. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56, 1993-2000.

- ten Haven, H. L., Peakman, T. M. and Rullkötter, J. (1992b) Early diagenetic transformation of higher-plant triterpenoids in deep-sea sediments from Baffin Bay. *Geochimica* et Cosmochimica Acta, 56, 2001–2024.
- ten Haven, H. L. and Rullkötter, J. (1988) The diagenetic fate of taraxer-14-ene and oleanene isomers. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52, 2543–2548.
- van Aarssen, B. G. K., Alexander, R. and Kagi, R. I. (2000) Higher plant biomarkers reflect palaeovegetation changes during Jurassic times. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 1417–1424.
- van Aarssen, B. G. K., de Leeuw, J. W., Collinson, M., Boon, J. J. and Goth, K. (1994) Occurrence of polycadinene in fossil and recent resins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 223–229.
- van Bergen, P. F., Blokker, P., Collinson, M. E., Sinninghe Damsté, J. S. and de Leeuw, J. W. (2004) Structural biomacromolecules in plants: what can be learnt from the fossil record? In: *The evolution of plant physiology: from whole plants to ecosystems* (eds. Hemsley, A. and Poole, I.), Academic Press, 133–154.
- Venkatesan, M. I., Ohta, K., Stout, S. A., Steinberg, S. and Oudin, J. L. (1993) Diagenetic trends of lignin phenols in Mahakam Delta coals: correlation between laboratory

thermal maturation and natural samples. Organic Geochemistry, **20**, 463–473.

- Versteegh, G. J. M., Schefuß, E., Dupont, L., Marret, F., Sinninghe Damsté, J. S. and Jansen, J. H. F. (2004) Taraxerol and Rhizophora pollen as proxies for tracking past mangrove ecosystems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 411–422.
- Wakeham, S. G., Schaffner, C. and Giger, W. (1980) Poly cyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments--II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 415–429.
- Wolff, G., Trendel, J. and Albrecht, P. (1989) Novel Monoaromatic triterpenoids hydrocarbons occurring in sediments. *Tetrahedron*, 45, 6721–6728.
- Widodo, S., Bechtel, A., Anggayana, K. and Püttmann, W. (2009) Reconstruction of floral changes during deposition of the Miocene Embalut coal from Kutai Basin, Mahakam Delta, East Kalimantan, Indonesia by use of aromatic hydrocarbon composition and stable carbon isotope ratios of organic matter. Organic Geochemistry, 40, 206– 218.
- Yamamoto, S., Otto, A. and Krumbiegel, G. (2006) The natural product biomarkers in succinite, glessite and stantienite ambers from Bitterfeld, Germany. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 140, 27–79.



X. taraxerol

Y. hopane

Appendix