

## Mangan im braunfleckigen Holz der Buche (*Fagus sylvatica* L.)

Fritz, E.; Langenfeld-Heyser, R.; Polle, A. und Petercord, R.

### Zusammenfassung

Braune Flecken wurden in letzter Zeit vermehrt im Holz von Buchen beobachtet. Sie enthalten Mangan, es wird daher ein ursächlicher Zusammenhang mit hohen Mangan-Gehalten in der Bodenlösung vermutet. Durch Röntgenmikroanalyse von Semidünnschnitten im Elektronenmikroskop wurde der Mangan-Gehalt brauner Flecken auf zellulärer und subzellulärer Ebene untersucht. Zell-Proliferationen, die oft große Areale der braunen Flecken einnehmen, zeigten nur geringe Mangan-Konzentrationen von 6,4 mM. Braun gefärbte Fasern enthielten ebenfalls nur wenig Mangan: in den braunen Lumina 12 mM, in Sekundärwänden 2,3 mM. Deutlich höhere Mangan-Gehalte von maximal 344 mM zeigten die Thyllenwände verthyllter Gefäße. In etwa 5 % der braunen Flecken gibt es einen oder mehrere kleinere Teilbereiche mit auffallend schwarzbrauner Färbung. Die Lumina dieser Zellen enthielten extrem hohe Mn-Mengen von bis zu 17.000 mM. Im normal erscheinenden hellen Holz wurden teilweise höhere Mn-Konzentrationen gemessen als in großen Bereichen der braunen Flecken. Wahrscheinlich sind nur die schwarz-braunen Teilbereiche durch Bildung von  $MnO_2$  dunkel gefärbt. Die Braunfärbung im größten Teil der Flecken wird vermutlich durch Polyphenole verursacht, die dann Mangan durch Kationenaustausch binden können. Die Kationenaustauschkapazität wurde durch Nickel-Adsorption in Semidünnschnitten bestimmt. Die höchsten Nickel-Adsorptionen von etwa 2.300 mM erfolgten in Zellen, die auch die höchsten Mangan-Gehalte aufwiesen ( $MnO_2$ -Zellen). Durch Säure-Behandlung und Nickel-Adsorption konnte Mangan von den schwarz-braunen Teilbereichen nicht desorbiert werden. Von den braunen Fasern wurde Mangan vollständig desorbiert, die Braunfärbung blieb aber erhalten.

**Schlüsselwörter:** Buche, *Fagus sylvatica*, braune Flecken, EDX, Elektronenmikroskop, Mangan, Xylem, Röntgenmikroanalyse

## Manganese in brown-spotted wood of beech (*Fagus sylvatica* L.)

### Summary

Brown spots have been increasingly observed lately in the wood of beech trees. These spots contain manganese, consequently it is assumed that high manganese concentrations in the soil solution are responsible for their formation. Semi-thin sections were analyzed by X-ray microanalysis (EDX) in the electron microscope. The manganese content of brown spots and adjacent xylem was determined on a cellular and subcellular level. Proliferated cells which are often the most abundant cells in brown spots, contained only 6,4 mM manganese. Brown coloured fibers contained 12 mM manganese in the brown lumina and 2,3 mM in secondary walls. In the walls of tyloses, Mn concentrations of maximal 344 mM were determined. For about 5 % of the brown spots, one or several smaller areas with striking black-brown colour were observed. The lumina of these cells contained extremely high Mn concentrations of up to 17.000 mM. Beech xylem with normal bright colour and normal anatomy contained sometimes higher Mn concentrations than large areas of the brown spots. Only the black-brown parts of the brown spots seem to be coloured actually by the presence of manganese, probably by  $MnO_2$ . Brown colouration of the main areas of the brown spots is probably caused by the presence of polyphenols which can adsorb Mn through cation exchange. Cation ex-

change capacity was determined through adsorption of nickel in semi-thin sections. The highest nickel adsorption of about 2.300 mM was found in cells which contained the highest Mn concentrations (MnO<sub>2</sub> cells). Treatments with acid and nickel could not desorb manganese from the black-brown MnO<sub>2</sub> cells. Manganese was completely desorbed from the brown fibers, however the brown colour remained.

**Keywords:** European beech, *Fagus sylvatica*, brown spots, EDX, electron microscope, manganese, xylem, X-ray microanalysis

### Einleitung

Braune Flecken, die seit einigen Jahren vermehrt im Buchenholz von Standorten in Rheinland-Pfalz und im Saarland auffallen, führen zu beträchtlichen finanziellen Einbußen bei der Holzvermarktung. Die Flecken finden sich nur in Buchen auf bodensauren Standorten mit hoher Mn-Konzentration in der Bodenlösung, zudem sind die Mangangehalte in den braunen Flecken stark erhöht (KUBINIOK und GERBER, 2005). Daher wurde Mangan als Ursache für die Entstehung der braunen Flecken angesehen (KUBINIOK und GERBER, 2005). Zweifel sind jedoch angebracht, da kein Zusammenhang besteht zwischen der Anzahl der braunen Flecken und den Mangangehalten im übrigen Buchenholz (KUBINIOK und GERBER, 2005). POLLE et al. (2005) konnten durch fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen Polyphenole in den braunen Flecken nachweisen. Polyphenole können unter dem Einfluss unterschiedlicher Stressbedingungen wie Trockenheit, Nährstoff-Mangel, Ozon u.a. gebildet werden (BUSSOTTI et al., 1998). Sie besitzen zudem starke Bindungskräfte gegenüber polyvalenten Kationen (HIDER et al., 2001; NORTHUP et al., 1998). So könnten neben Mangan auch noch andere Stressfaktoren für die Entstehung der braunen Flecken verantwortlich sein. Es schien daher angebracht, detaillierte Element-Analysen in braunen Flecken und im benachbarten Xylem durchzuführen sowie die Möglichkeit einer Mangan-Auswaschung und einer Kationen-Adsorption an Strukturen im Bereich brauner Flecken auf zellulärer Ebene zu untersuchen.

### Material und Methoden

Die Untersuchungen erfolgten an einer Buche die im Forstamt Kaiserslautern am 03.02.2005 einge-

schlagen wurde. Proben wurden vom Stammfuß und von einem Ast aus 11 m Höhe gewonnen und in ca. 5 mm dicke Scheiben zersägt. Mit Stechbeitel und Single-Edge-Klingen wurden ca. 2 x 3 mm große Stücke mit braunen Flecken aus den Scheiben herauspräpariert, in Alunetz-Körbchen überführt, in Propan-Isopentan bei minus 196°C schockgefroren (FRITZ, 1989), bei minus 48°C Stellflächentemperatur gefriergetrocknet und bis zur Weiterverarbeitung über Silicagel aufbewahrt. Die Proben wurden unter Ausschluss wässriger Medien in Styrol-Methacrylat eingebettet. Dadurch wurde eine Verlagerung oder Auswaschung löslicher Elemente aus dem Gewebe verhindert (FRITZ, 1989). Mit dem Ultramikrotom und trockenem Glasmesser wurden 1 µm dicke Schnitte für die Lichtmikroskopie und 0,5 µm dicke Schnitte für die Röntgenmikroanalyse (EDX) im Elektronenmikroskop (EDAX + Philips EM420) angefertigt. Die Färbung der Schnitte für die Lichtmikroskopie erfolgte mit Toluidinblau. Schnitte für die Röntgenmikroanalyse wurden auf Cu-Netzchen aufgeklebt (FRITZ, 1991) und zur Verbesserung der Leitfähigkeit mit Kohlenstoff bedampft. Der Durchmesser des Elektronenstrahls wurde an die zu analysierende Struktur angepasst: fein fokussiert auf dünne Zellwände wie Thyllen und flächig aufgeweitet für die Elementanalyse einer Gruppe von mehreren Zellen (Flächenmessungen). Die Ergebnisse werden als millimolare Konzentrationen im analysierten Gewebevolument (mmol/dm<sup>3</sup>) dargestellt.

Gewebeproben für die Versuche zur Mangan-Auswaschung und Nickel-Adsorption wurden mit Alkohol-Eisessig (70 % Ethanol mit 5 % Eisessig) fixiert, in Aceton entwässert (JENTSCHKE, 1994) und in Styrol-Methacrylat eingebettet.

## Ergebnisse

Die Abb. 1 (Abb. 1 bis 7 und Abb. 9 befinden sich auf den Farbbildseiten) zeigt die Verteilung der braunen Flecken im Stammfuß (A) und im Ast in 11 m Höhe (B). Im Stammfuß finden sich die Flecken nur in der äußeren Hälfte der Querschnittsfläche. Im Ast sind die Flecken gleichmäßig über die gesamte Querschnittsfläche verteilt.

Nach dem Trocknen und Schleifen der Stammscheiben wurden alle Flecken mit der Stereolupe untersucht. Es zeigte sich, dass die Flecken außerordentlich variabel sind in Bezug auf den Anteil der einzelnen Gewebebestandteile und deren Anordnung in einem braunen Fleck. Typisch sind folgende Gewebe:

- a) Gefäße mit braunen Thyllen
- b) Fasern mit braunem Lumen
- c) Teilweise unfruchtbare Zellproliferationen, deren Färbung meist etwas heller und mehr rötlich-braun erscheint.
- d) Kleinere schwarzbraune Teilbereiche, die nur in relativ wenigen Flecken zu finden sind.

Die verthyllten Gefäße und die braunlumigen Fasern sind in allen Flecken vorhanden. Die Zellproliferationen finden sich in den meisten Flecken und nehmen flächenmäßig oft den weitaus größten Anteil eines braunen Flecks ein. Die schwarzbraunen Teilbereiche sind mit der Lupe in schätzungsweise 5 % der braunen Flecken zu finden, jedoch bestehen die schwarzbraunen Bereiche manchmal nur aus wenigen Zellen, die dann mit der Lupe nicht erkennbar sind. In Abb. 2 sind typische Beispiele dargestellt.

Fleck (A) besteht nur aus verthyllten Gefäßen und braunlumigen Holzfasern mit ansonsten normaler Anatomie. Fleck (B) zeigt alle typischen Bestandteile eines braunen Flecks: braune Holzfasern (bF), die sehr häufig in größeren Arealen im Spätholz eines Jahrringes auftreten und zusammen mit braun gefärbten Zellen des nächstjüngeren Jahrringes den Fleck bilden. Es gibt außerdem einen großen Bereich von proliferierten Zellen (P) und 2 kleinere schwarzbraune Bereiche (Pfeile). Xylemstrahlen verlieren sich meist im Bereich der Zellproliferatio-

nen, sind dann aber im jüngeren Xylem oft in sehr stark verbreiteter Gestalt wieder erkennbar (S). Braun verthyllte Gefäße (Th) finden sich auch im Bereich der braunen Fasern (bF), ebenso braune Fasern im Bereich der verthyllten Gefäße (Th). Weitere Details zeigt der Semi-Dünnschnitt in Abb. 3.

Verthyllte Gefäße haben oft einen kleineren Durchmesser, ein Hinweis auf eine frühzeitige Schädigung. Neben typischen Thyllen (Pfeile) sind oft auch kompakte Ablagerungen in den Gefäßen zu finden (K). Das braune Lumen der Holzfasern erscheint im lichtmikroskopischen Schnitt intensiv dunkelblau.

## Mangan-Gehalt

### Thyllen

In Thyllen wurden im Mittel 45,4 mM (Abb. 4, Tab. 1) und 113 mM (Abb. 5, Tab. 2) Mangan gemessen. Die Schwankungsbreite der Messwerte war in beiden Flecken erheblich, 9–258 mM Mn (Abb. 4, Tab. 1) bzw. 36,6–344 mM Mn (Abb. 5, Tab. 2).

### Holzfasern

Holzfasern mit braunem Lumen, die in braunen Flecken immer vorkommen, enthalten im Lumen 11,9 mM, in den Sekundärwänden 2,3 mM Mangan (Abb. 6, Tab. 3). Flächenmessungen über mehrere Fasern, d.h. gleichzeitig über Wände und Lumina, ergaben im Bereich der braunen Flecken 8,8 mM (Abb. 4, Tab. 1) und 5,9 mM Mangan (Abb. 5, Tab. 2).

Holzfasern mit hellem Lumen im Xylem außerhalb der braunen Flecken enthielten im Lumen kaum messbare Mangankonzentrationen von 1,1 mM und in den Sekundärwänden 2,8 mM (Abb. 6, Tab. 3) und 2,5 mM bzw. 2,9 mM (nicht abgebildet). Flächenmessungen ergaben Werte von 1,9 mM, 2,1 mM und 2,3 mM Mangan (Abb. 4, Tab. 1) sowie 3,2 mM und 4,2 mM Mangan (Abb. 5, Tab. 2).

Die Mangankonzentrationen in den Primärwänden der Fasern lagen deutlich höher: 25 mM (Abb. 5, Tab. 2) und 10,5 mM bzw. 12,3 mM (nicht abgebildet).

	Mn [mmol dm <sup>-3</sup> ] MW (min.-max.).
(1) Thyllen	45,4 (9-258)
(1) Gefäße, Sek.wand	9,4 (3,7-23,5)
(2) Strahl, Lumen	108 (70-169)
(2) Strahl, Wand	9,4 (3,7-23,5)
(3) Fasern+f.ä.Z., Fl.	8,8
(4) Strahl, Fl.	7,4
(5) Strahl, Fl.	6,3
(6) Holzfasern, Fl.	1,9
(7) Holzfasern, Fl.	2,1
(8) Holzfasern, Fl.	2,3
(9) Strahl, Lumen	37,3 (28,4-59,0)

### Proliferation

Im Lumen der proliferierten Zellen war Mangan oft nicht nachweisbar, der Mittelwert betrug 1,8 mM (Abb. 6, Tab. 3). Messungen in der ganzen Wand (Sekundär- + Primärwand) proliferierter Zellen ergaben 3,7 mM Mangan (Abb. 6, Tab. 3), in der Primärwand allein wurden 27,2 mM Mangan gemessen (Abb. 5, Tab. 2). Flächenmessungen über jeweils mehrere proliferierte Zellen incl. Lumen, Primär- und Sekundärwand ergaben Mangankonzentrationen von 6,4 mM (Abb. 5, Tab. 2).

### Gefäße

Sekundärwände von verthyllten Gefäßen im Bereich eines braunen Flecks enthielten 9,4 mM Mangan (Abb. 4, Tab. 1).

Im hellen Xylem außerhalb brauner Flecken wurden in den Sekundärwänden von Gefäßen geringere Mangankonzentrationen gefunden: 5,4 mM (Abb.

**Tab. 1: Mangan-Konzentrationen der in Abb. 4 dargestellten Messregionen. Die Zahlen (1) bis (9) beziehen sich auf die entsprechenden Zahlen in Abb. 4. Wegen schwacher Mn-Signale in den Regionen (3) bis (8) wurden nur die Summenspektren ausgewertet, daher keine Angabe der Min.-Max.-Werte. f.ä.Z. = faserähnliche Zellen; Fl. = Flächenmessungen; MW = Mittelwerte**

Tab. 1: Manganese concentrations of the measured regions as shown in Fig. 4. Numbers (1) to (9) refer to the corresponding numbers in Fig. 4. Due to weak Mn signals in regions (3) to (8) only summed-up spectra were calculated, therefore minimum and maximum results could not be given. f.ä.Z. = fiber-like cells; Fl. = large area measurements; MW = mean values

6, Tab. 3) sowie 3,3 mM und 4,8 mM Mangan (2 unterschiedliche Messregionen, nicht abgebildet).

In Primärwänden von Gefäßen wurden 28,0 mM Mangan gemessen (Abb. 5, Tab. 2).

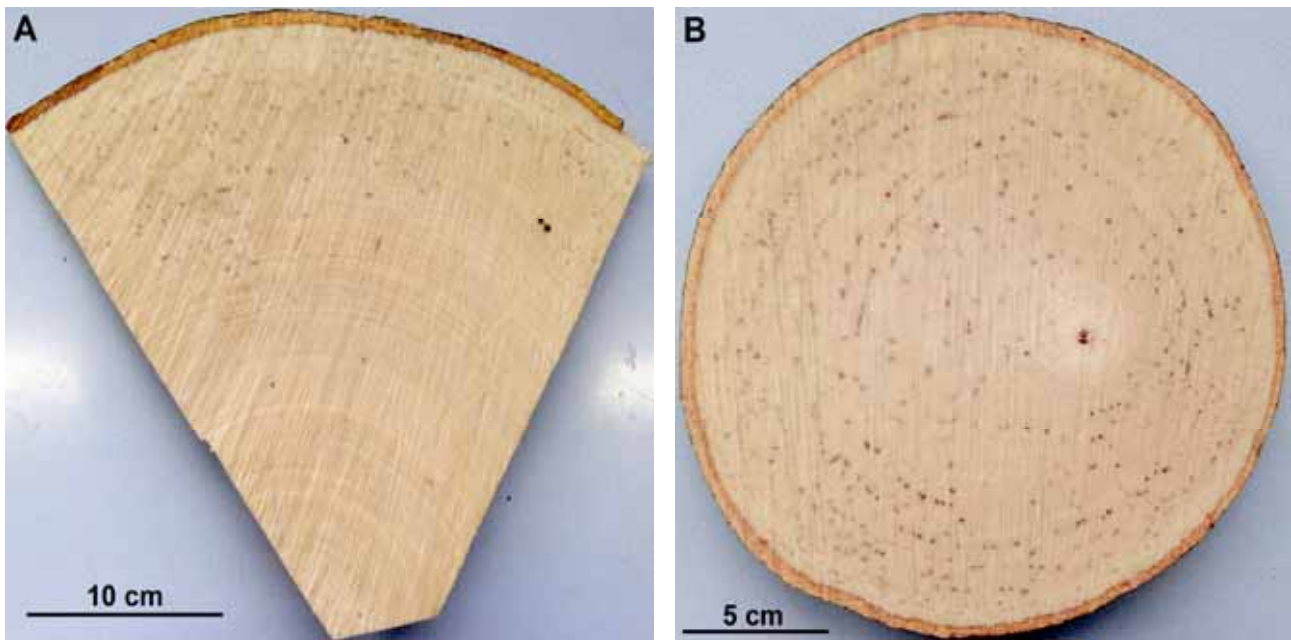
### Schwarzbraune Teilbereiche brauner Flecken

Im Lupenbild sind in manchen braunen Flecken auffallend dunkle schwarzbraune Bereiche erkennbar, die in unterschiedlicher Größe einzeln oder zu mehreren in einem braunen Fleck auftreten können. Im Semidünnschnitt färben sie sich ebenfalls auffallend dunkel blau (Abb. 6). Die Zellen sind rundlich bis länglich mit mäßig verdickten Wänden und einem hoch kontrastierten Lumen (Abb. 7). EDX-Messungen ergaben extrem hohe Mangankonzentrationen im Lumen (Abb. 6, Tab. 3). Der größere der 3 schwarzbraunen Teilbereiche (Abb. 6, Tab. 3) umfasst 3 unterschiedliche Zelltypen mit hohen Mangan-Mengen im Lumen: Parenchymzel-

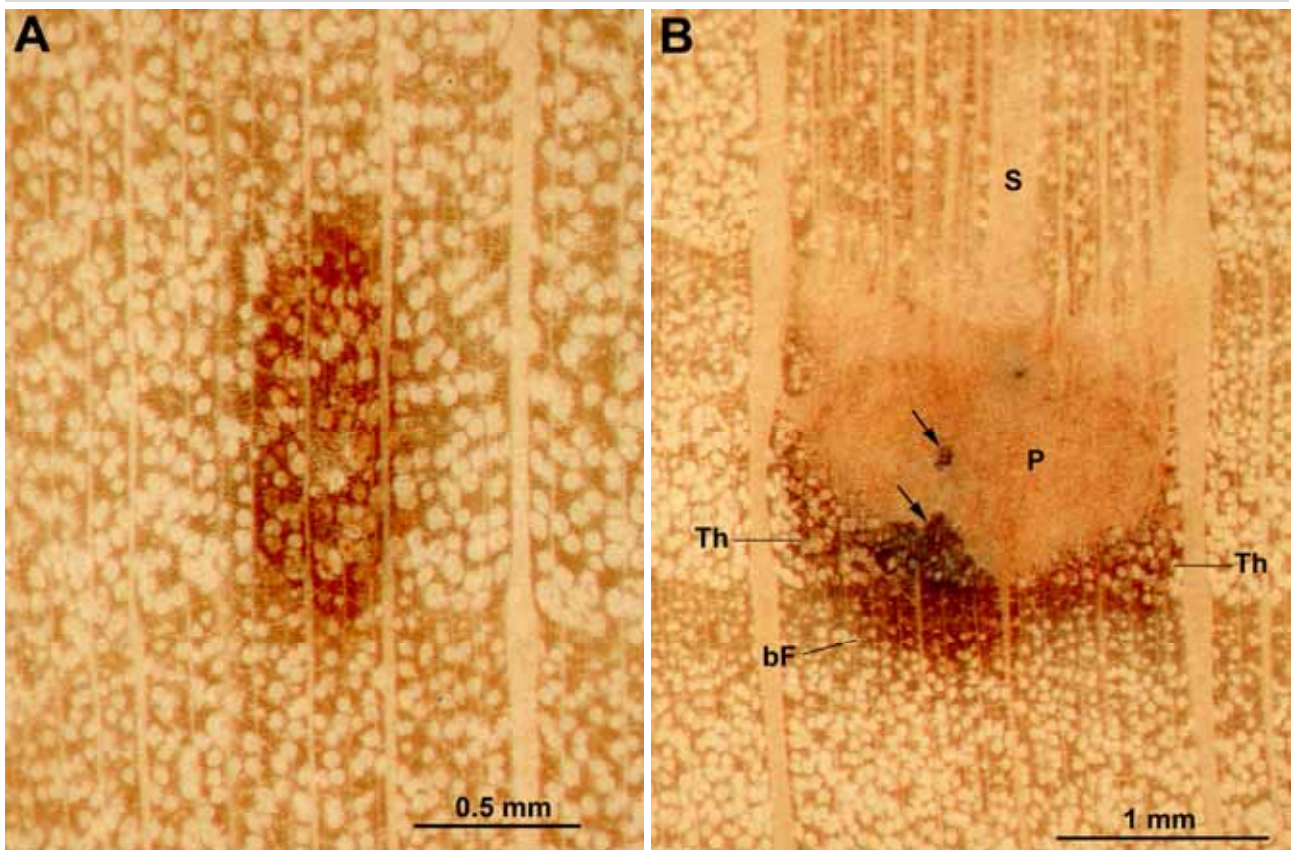
	Mn [mmol dm <sup>-3</sup> ] MW (min.-max.).
(1) Thyllen	112,9 (36,6-344,4)
(2) Proliferation, Fl.	6,4
(2) Proliferation, PW.	27,2 (12,7-65,8)
(3) Fasern, Fl.	3,2
(3) Fasern, PW.	25,0 (10,5-67,2)
(3) Gefäße, PW.	28,0 (15,1-50,4)
(4) Fasern, Fl.	5,9
(5) Fasern, Fl.	4,2

**Tab. 2: Mangan-Konzentrationen der in Abb. 5 dargestellten Messregionen. Die Zahlen (1) bis (5) beziehen sich auf die entsprechenden Zahlen in Abb. 5. Wegen schwacher Mn-Signale bei den Flächenmessungen wurden nur die Summenspektren ausgewertet, daher keine Angabe der min.-max.-Werte. Fl. = Flächenmessungen; PW. = Primärwand**

Tab. 2: Manganese concentrations of the measured regions as shown in Fig. 5. Numbers (1) to (5) refer to the corresponding numbers in Fig. 5. Due to weak Mn signals in large area measurements only summed-up spectra were calculated, therefore minimum and maximum results could not be given. Fl. = large area measurements; PW. = primary wall



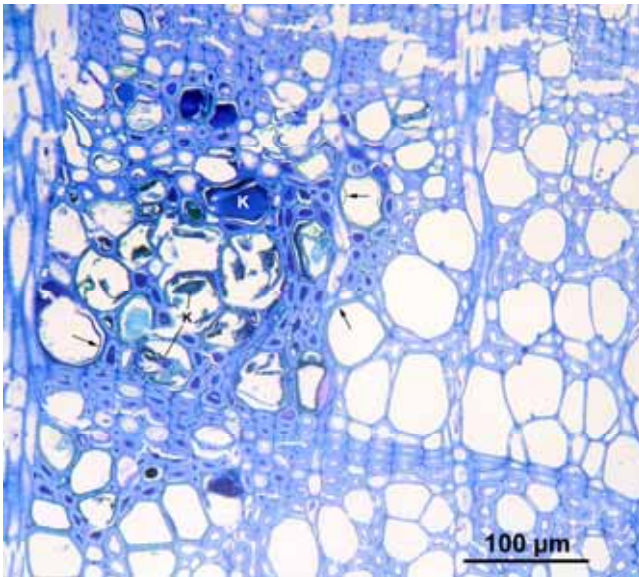
**Abb. 1: Buche Rheinland-Pfalz, frische Stammscheiben. A: Stammfuß. B: Ast aus 11 m Höhe**  
 Fig. 1: Beech Rhineland-Palatinate, freshly cut stem slices. A: base of the trunk. B: branch from 11 m height



**Abb. 2: Lupenaufnahmen der trockenen und geschliffenen Stammscheiben. A: brauner Fleck im Stammfuß aus einem 21 Jahre alten Jahrring. Es sind nur verthyllte Gefäße und Fasern mit braunem Lumen vorhanden, ansonsten ist die Anatomie unverändert im Vergleich zum normalen Holz. B: brauner Fleck im Ast in 11 m Höhe aus einem 11 Jahre alten Jahrring. Th = verthyllte Gefäße; bF = Fasern mit braunem Lumen; P = proliferierte Zellen; Pfeile = schwarzbraune Teilbereiche mit MnO<sub>2</sub>-Zellen; S = stark verbreiterter Strahl.**

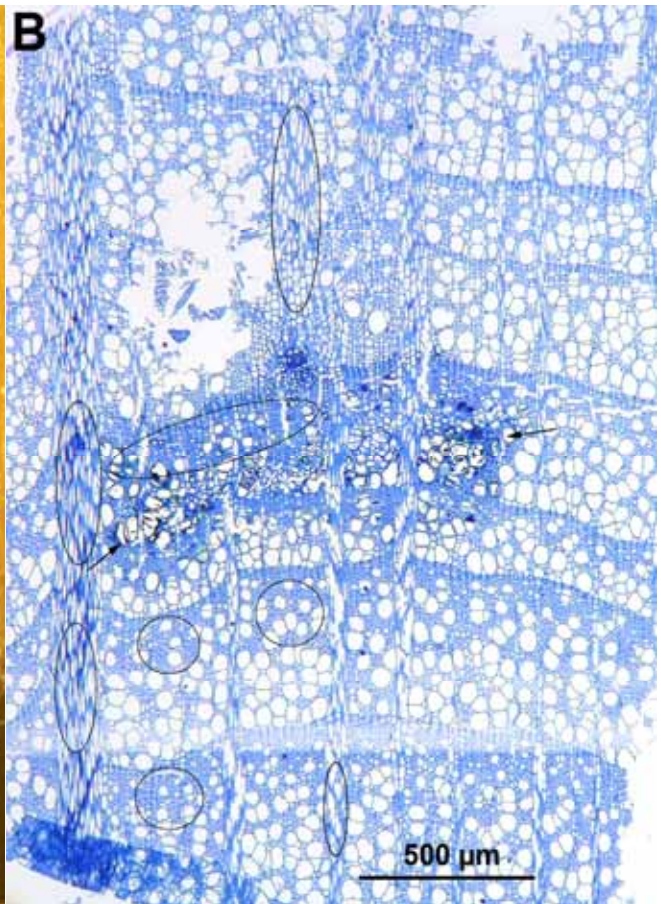
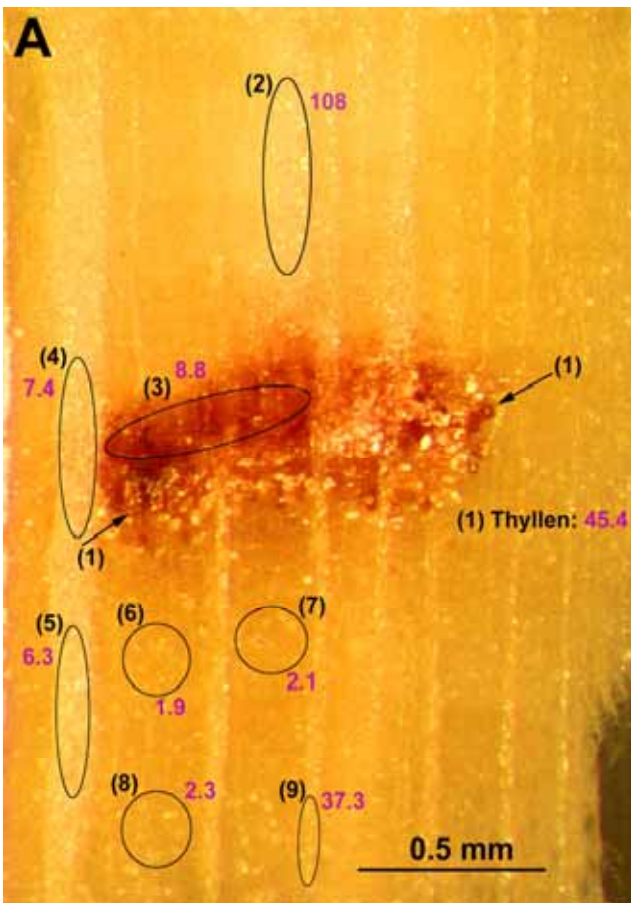
Fig. 2: Stereo microscopical pictures of brown spots from the dry and polished stem slices. **A:** brown spot in the stem base, 21 years old tree ring. Only vessels with tyloses and fibers with brown lumina are visible. Apart from this, the anatomy is the same as compared to normal xylem. **B:** brown spot in the branch from 11 m height, 11 years old tree ring. Th = vessels with tyloses; bF = fibers with brown lumina; P = proliferated cells; arrows = black-brown parts of the brown spot with MnO<sub>2</sub> cells; S = greatly broadened ray.





**Abb. 3:** Links: Teile eines braunen Flecks, rechts: normales Xylem (Detail aus dem Schnitt Abb. 4). Gefäße im braunen Fleck haben meist kleinere Durchmesser, enthalten Thyllen (=Pfeile) oder kompakte Einlagerungen (=K), Fasern im braunen Fleck mit braun gefärbten Einlagerungen im Lumen (dunkelblau nach Färbung mit Toluidinblau)

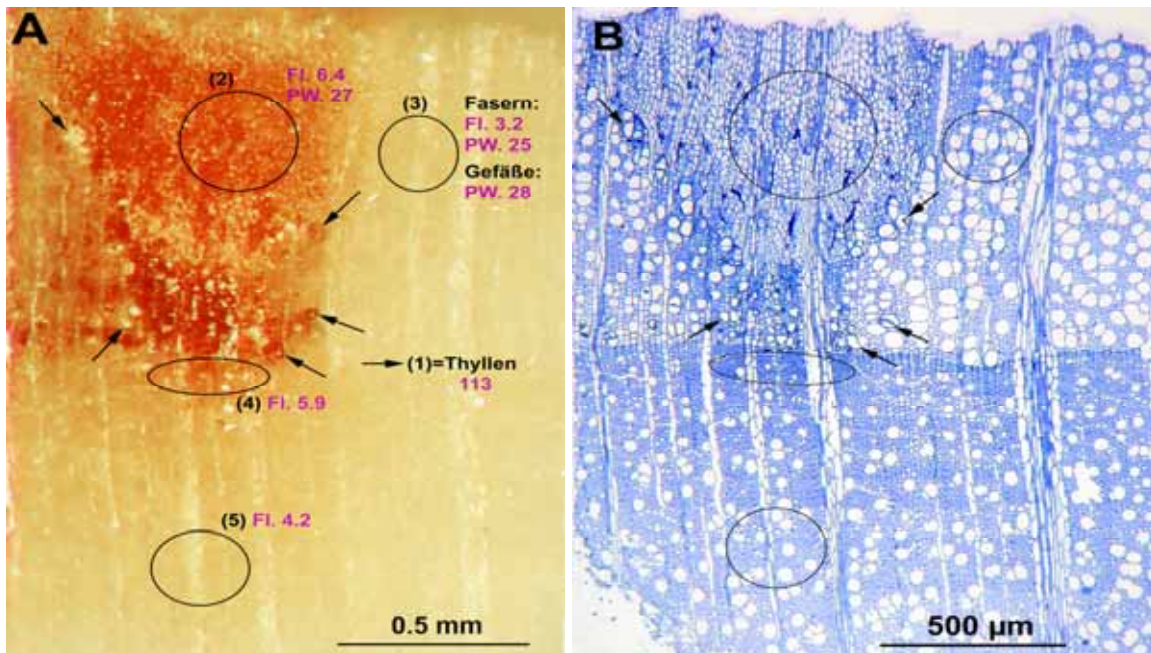
**Fig. 3:** Left side: part of a brown spot, right side: normal xylem (detail from the section Fig. 4). Vessels in brown spots often have smaller diameters and contain tyloses (=arrows) or compact deposits (=K), fibers in brown spots with brown deposits in the lumina (stained dark blue with Toluidine blue).



**Abb. 4:** Buche Rheinland-Pfalz, Ast aus 11 m Höhe. Brauner Fleck in einem ca. 5 Jahre alten Jahrring. **A:** Blockoberfläche nach Methacrylat-Einbettung. Messregionen: (1) = Thyllenwände, Gefäß-Sekundärwände; (2) + (9) = Lumen von Strahlzellen; (3)-(8) = Flächenmessungen über mehrere Zellen; (4) + (5) = Strahlzellen, (3) = Fasern und faserähnliche Zellen; (6)-(8) = Holzfasern. Mittelwerte der Mangankonzentrationen [ $\text{mmol dm}^{-3}$ ] in pink. **B:** Schnitt von Block A, Färbung mit Toluidinblau

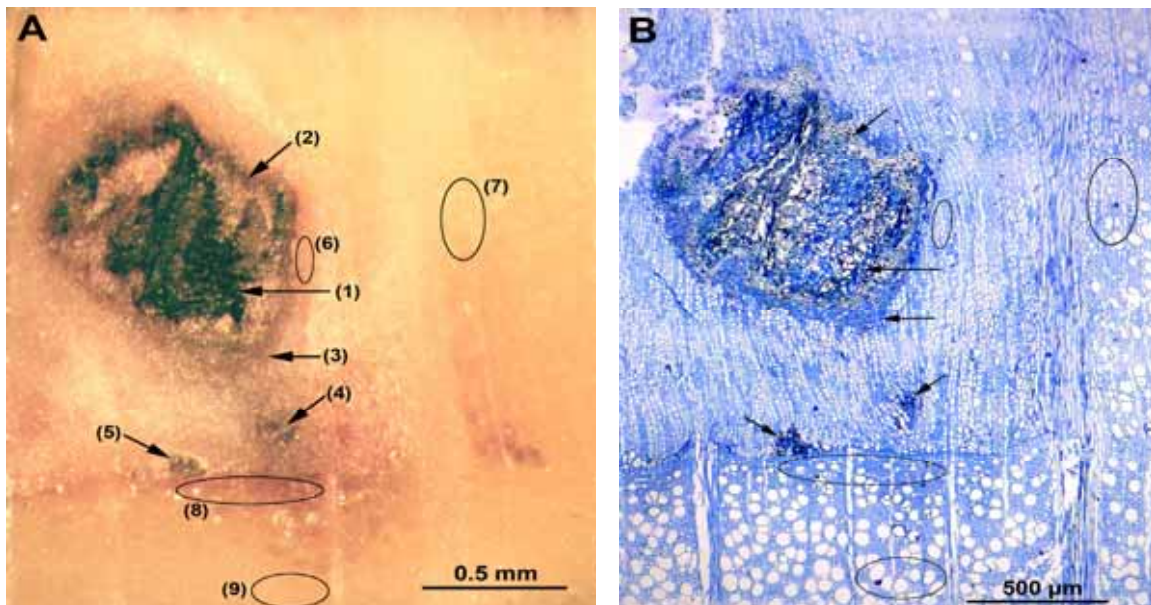
**Fig. 4:** Beech Rhineland-Palatinate, branch from 11 m height. Brown spot in a 5 years old tree ring. **A:** surface of the block after embedding in methacrylate. Measured regions: (1) = walls of tyloses, secondary walls of vessels; (2) + (9) = lumen of ray cells; (3)-(8) = large area measurements over several cells; (4) + (5) = ray cells, (3) = fibers and fiber-like cells (6)-(8) = xylem fibers. Mean values of manganese concentrations [ $\text{mmol dm}^{-3}$ ] in pink colour. **B:** Section taken from block A, stained with Toluidine blue





**Abb. 5: Buche Rheinland-Pfalz, Ast aus 11 m Höhe. Brauner Fleck in einem 33-40 Jahre alten Jahrring. A: Blockoberfläche nach Methacrylat-Einbettung. Messregionen: (1 = Pfeile) = Thyllenwände; (2) = Proliferation; (3) = Fasern und Gefäße; (4) = Fasern mit braunem Lumen; (5) = helle Fasern. Fl. = Flächenmessungen über mehrere Zellen; PW. = Primärwand. Mittelwerte der Mangankonzentrationen [mmol dm<sup>-3</sup>] in pink. B: Schnitt von Block A, Färbung mit Toluidinblau.**

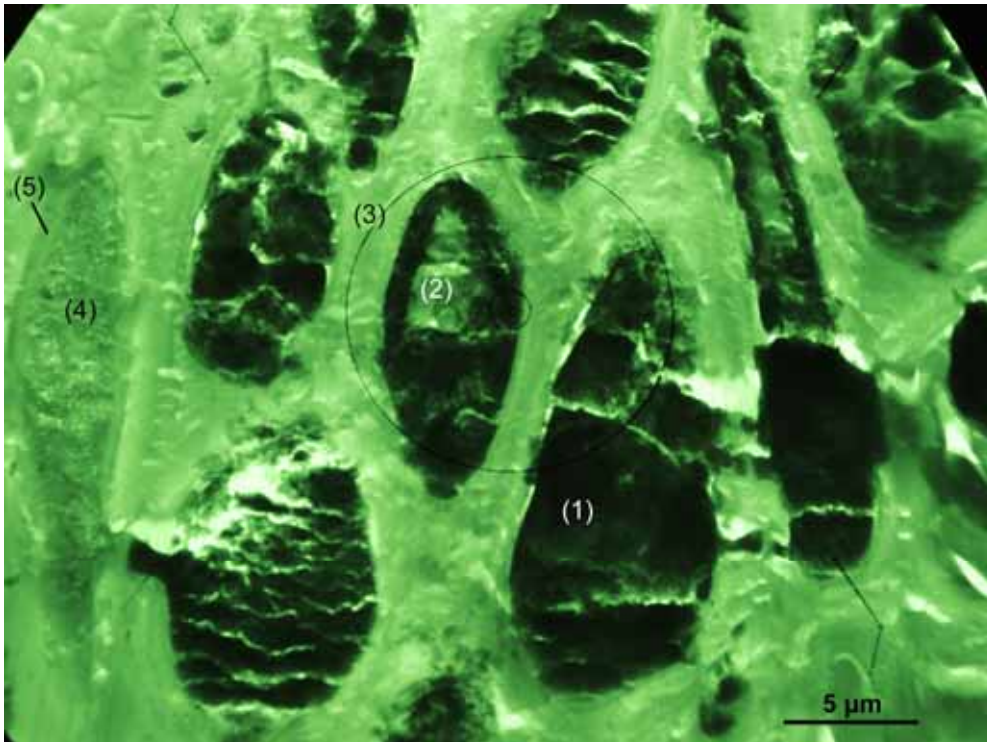
**Fig. 5: Beech Rhineland-Palatinate, branch from 11 m height. Brown spot in a 33-40 years old tree ring. A: surface of the block after embedding in methacrylate. Measured regions: (1 = arrows) = walls of tyloses; (2) = proliferated cells; (3) = fibers and vessels; (4) = xylem fibers with brown lumina; (5) = normal xylem fibers with light lumina. Fl. = large area measurements over several cells; PW. = primary wall. Mean values of manganese concentrations [mmol dm<sup>-3</sup>] in pink colour. B: Section taken from block A, stained with Toluidine blue**



**Abb. 6: Buche Rheinland-Pfalz, Stammfuß. Brauner Fleck in einem 25-27 Jahre alten Jahrring. A: Blockoberfläche nach Methacrylat-Einbettung. Messregionen: (1) = schwarzbrauner Teilbereich mit vielen MnO<sub>2</sub>-Zellen; (2) = Periderm; (3) = Proliferation mit MnO<sub>2</sub>-Zellen; (4)+(5) = MnO<sub>2</sub>-Zellen in kleinen schwarzbraunen Teilbereichen; (6) = Proliferation; (7) = Parenchym und Gefäße; (8) = Fasern mit braunem Lumen; (9) = helle Fasern. B: Schnitt von Block A, Färbung mit Toluidinblau.**

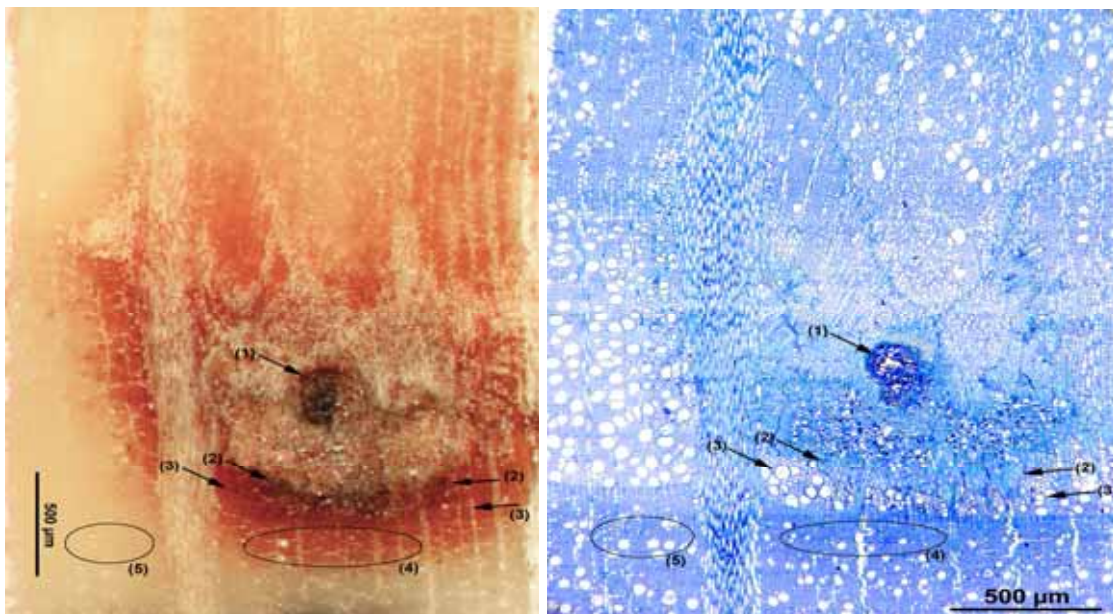
**Fig. 6: Beech Rhineland-Palatinate, base of the trunk. Brown spot in a 25-27 years old tree ring. A: surface of the block after embedding in methacrylate. Measured regions: (1) = black-brown part of the brown spot with many MnO<sub>2</sub> cells; (2) = periderm; (3) = proliferated cells with MnO<sub>2</sub> deposits; (4)+(5) = MnO<sub>2</sub> cells in small black-brown parts of the brown spot; (6) = proliferated cells; (7) = parenchyma and vessels; (8) = xylem fibers with brown lumina; (9) = normal xylem fibers with light lumina.**





**Abb. 7:** Schwarzbrauner Teilbereich (1) aus Abb. 6, elektronenmikroskopische Abbildung eines 0,5 µm dicken Schnittes. Die MnO<sub>2</sub>-Zellen sind sehr stark kontrastiert. (1) = sehr dunkle Bereiche mit extrem hohen Mn-Konzentrationen; (2) = hellerer Bereich des Lumens, offenbar Rest-Vacuole nach Einlagerung von MnO<sub>2</sub> in den größten Teil der ehemaligen Vacuole; (3) = Zellwand von MnO<sub>2</sub>-Zellen; (4) = Vacuole einer mittel-kontrastierten Parenchymzelle; (5) Zellwand der mittel-kontrastierten Parenchymzelle

**Fig. 7:** Black-brown part of the brown spot of Fig. 6, electron microscopical picture of 0.5 µm thick section. MnO<sub>2</sub> cells are very high contrasted. (1) = very dark areas with extremely high Mn concentrations; (2) = lighter part of the lumen, obvious remaining vacuole after most of the former vacuole was filled with MnO<sub>2</sub> deposits; (3) = wall of MnO<sub>2</sub> cells; (4) = vacuole of a medium-contrasted parenchyma cell; (5) wall of the medium-contrasted parenchyma cell.



**Abb. 9:** Buche Rheinland-Pfalz. Fixierung mit Alkohol-Eisessig. **A:** Blockoberfläche nach Methacrylat-Einbettung. Messregionen: (1) = schwarzbrauner Teilbereich mit vielen MnO<sub>2</sub>-Zellen; (2) = sehr dunkler Teilbereich mit einzelnen MnO<sub>2</sub>-Zellen; (3) = Thyllen; (4) = Fasern mit braunem Lumen; (5) = helle Fasern. **B:** Schnitt von Block A, Färbung mit Toluidinblau

**Fig. 9:** Beech Rhineland-Palatinate. Fixation with alcohol-acetic acid. **A:** surface of the block after embedding in methacrylate. Measured regions: (1) = black-brown part of the brown spot with many MnO<sub>2</sub> cells; (2) = very dark part with single MnO<sub>2</sub> cells; (3) = tyloses; (4) = xylem fibers with brown lumina; (5) = normal xylem fibers with light lumina. **B:** Section taken from block A, stained with Toluidine blue



**Tab. 3: Mangan-Konzentrationen der in Abb. 6 dargestellten Messregionen. Die Zahlen (1) bis (9) beziehen sich auf die entsprechenden Zahlen in Abb. 6. Wegen schwacher Mn-Signale im Lumen heller Fasern (9) wurde nur das Summenspektrum ausgewertet, daher keine Angabe der min.-max.-Werte. Lu. = Lumen**

Tab. 3: Manganese concentrations of the measured regions as shown in Fig. 6. Numbers (1) to (9) refer to the corresponding numbers in Fig. 6. Due to weak Mn signals in the lumina of light fibers (9) only the summed-up spectrum was calculated, therefore minimum and maximum results could not be given. Lu. = lumina.

len (MnO<sub>2</sub>-Zellen) im Zentrum mit 3.824 mM Mangan. Sie sind vollständig von Peridermzellen umgeben, deren Lumen 4.023 mM Mangan enthält. An das Periderm schließt sich nach außen eine Schicht von Parenchymzellen an, die sich von der großen Menge der proliferierten Zellen nur durch die intensive Blaufärbung im lichtmikroskopischen Schnitt unterscheidet (Abb. 6B). Sie enthalten 2.966 mM Mangan im Lumen (Abb. 6, Tab. 3). Im Lumen der Zellen in den kleinen schwarzbraunen Teilbereichen wurden im Mittel über 8.100 mM Mangan gemessen, mit Maximalwerten von bis zu 17.347 mM (Abb. 6, Tab. 3). Vermutlich liegt das Mangan in den schwarzbraunen Teilbereichen in einer mineralischen Form vor, wahrscheinlich als Mangan-dioxid (Braunstein).

Die Zellwände in den schwarzbraunen Teilbereichen enthalten vergleichsweise geringe Mangan-Konzentrationen: 64,9 mM im Zentrum des größeren schwarzbraunen Bereichs (Abb. 7, Tab. 4) und 20,3 mM im Periderm (Abb. 6, Tab. 3).

Die Zellen mit den extrem hohen Mangangehalten sind nicht immer vollständig mit kontrastreichem Material ausgefüllt, oft ist ein Teil des Lumens viel schwächer kontrastiert. Diese Bereiche enthalten sehr viel geringere Mangan-Konzentrationen von 151 mM (Abb. 7, Tab. 4). Andere Parenchymzellen sind insgesamt schwächer kontrastiert, sie enthalten mit 14,6 mM nur wenig Mangan (Abb. 7, Tab. 4).

### Strahlzellen

Messungen im Lumen von Strahlzellen ergaben Mangan-Werte von 108 mM und 37,3 mM. Wände von Strahlzellen enthielten 9,4 mM Mangan (Abb.

	Mn [mmol dm <sup>-3</sup> ] MW (min.-max.)
(1) MnO <sub>2</sub> -Zellen, Lumen	3824 (369-13422)
(2) Periderm, Lumen	4023 (1098-11720)
(2) Periderm, Wand	20,3 (8,8-39,2)
(3) MnO <sub>2</sub> -Zellen, Lu.	2966 (283-6782)
(4) MnO <sub>2</sub> -Zellen, Lu.	8178 (1302-17347)
(5) MnO <sub>2</sub> -Zellen, Lu.	8136 (7297-9767)
(6) Proliferation, Lumen	1,8 (0 -11,5)
(6) Proliferation, Wand	3,7 (2,2-6,0)
(7) Parenchym, Lumen	30,6 (20,0-46,7)
(7) Gefäße, Sek.wand	5,4 (2,9-11,5)
(8) braune Fasern, Lu.	11,9 (9,2-17,6)
(8) br. Fasern, Sek.wand	2,3 (2,0 -3,2)
(9) helle Fasern, Lumen	1,1
(9) helle Fas., Sek.wand	2,8 (2,5-3,5)

4, Tab. 1). In Flächenmessungen über mehrere Strahlzellen (Lumen + Wand) lagen die Mangan-Konzentrationen bei 7,4 und 6,3 mM (Abb. 4, Tab. 1).

In einem anderen braunen Fleck (nicht abgebildet) wurden im Lumen von Strahlzellen in unterschiedlichen Entfernungen vom braunen Fleck 13,2 (0-33,5), 7,7 (0-28,4) und 16,7 (0-38,6) mM Mangan gemessen, wobei der Bereich mit den höchsten Mangan-Werten am weitesten vom braunen Fleck entfernt lag. Die entsprechenden Mangan-Gehalte in den Zellwänden waren 6,5 (3,8-9,1), 6,1 (2,4-11,0) und 7,6 (3,3-23,9) mM.

### Calcium-Gehalt

In den schwarzbraunen Teilbereichen wurden immer auch extrem hohe Calcium-Konzentrationen gemessen. Aber auch in den übrigen Bereichen trat Mangan fast immer zusammen mit Calcium auf. Dabei waren die Calcium-Konzentrationen in der Regel 4-6-mal höher als die Mangan-Konzentrationen, fast immer mit einer engen positiven Ca-Mn-Korrelation. Jedoch gab es in schwarzbraunen Bereichen mit den extrem hohen Mn- und Ca-Gehalten entweder gar keine oder nur eine schwach negative Ca-Mn-Korrelation. Beispiele

**Tab. 4: Mangan-Konzentrationen der in Abb. 7 dargestellten Messregionen. Die Zahlen (1) bis (5) beziehen sich auf die entsprechenden Zahlen in Abb. 7. MW = Mittelwert**

Tab. 4: Manganese concentrations of the measured regions as shown in Fig. 7. Numbers (1) to (5) refer to the corresponding numbers in Fig. 7. MW = mean value

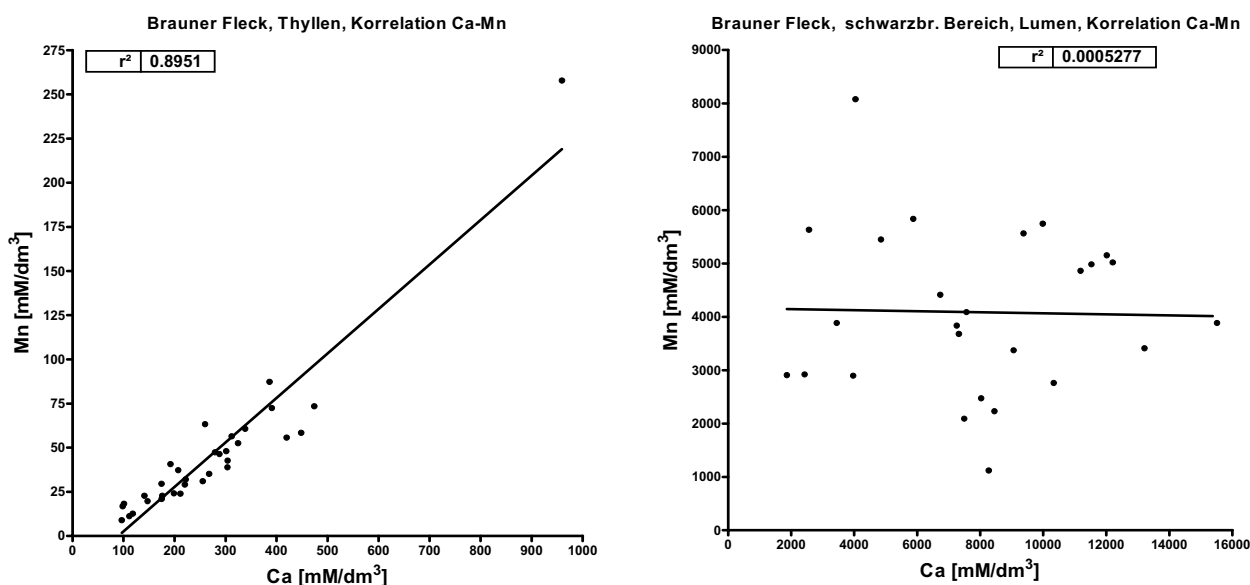
	Mn [mmol dm <sup>-3</sup> ] MW (min.-max.)
(1) MnO <sub>2</sub> -Zellen	3824 (369-13422)
(2) MnO <sub>2</sub> -Z.: Rest-Vac.	151 (104-220)
(3) MnO <sub>2</sub> -Z.: Wand	64,9 (14,2-140,7)
(4) Parenchym, Vac.	14,6 (9,9-23,7)
(5) Parenchym, Wand	11,5 (10,0-13,2)

zeigt Abb. 8.

### Braunfärbung der Flecken durch Mangan?

Die dunkle Färbung der schwarzbraunen Teilbereiche, die in einigen braunen Flecken zu finden sind, ist sicher auf den hohen Mangengehalt zurückzuführen; vermutlich liegt Mangan hier als MnO<sub>2</sub> (Braunstein) vor. Alle anderen Gewebebereiche, die in den braunen Flecken gemessen wurden, enthalten sehr viel geringere Mangan-Konzentrationen. Thyllen sind nächst den schwarzbraunen Zellen die am höchsten mit Mangan belasteten Strukturen, jedoch wurden hier nur maximal 344 mM Mangan gemessen (Tab. 2). Oft enthalten Thyllen sehr viel weniger Mangan, minimal 9 mM (Tab. 1). Andererseits erscheinen Thyllen im Lupenbild in allen

braunen Flecken immer relativ dunkel. Es ist anzunehmen, dass Thyllen durch die Einlagerung von Polyphenolen braun gefärbt werden. Holzfasern mit braunem Lumen bilden immer einen beträchtlichen flächenmäßigen Anteil an einem braunen Fleck, ihre Braunfärbung ist sowohl im Lumen als auch in den Sekundärwänden mindestens ebenso intensiv wie die der Thyllen. Sie enthalten jedoch nur geringe Mangan-Konzentrationen: im Lumen wurden maximal 17,6 mM Mangan gemessen (Tab. 3). Die Sekundärwände braunlumiger Fasern enthalten maximal 3,2 mM Mangan, dagegen enthalten Sekundärwände von hellen Fasern außerhalb des braunen Flecks sogar etwas mehr Mangan, maximal 3,5 mM (Tab. 3). Andererseits wurde in Strahlzellen, die in der Regel sehr hell erscheinen (Abb. 4, 5, ), wieder



**Abb. 8: Korrelationen Ca-Mn in braunen Flecken. Linke Grafik: Wände von Thyllen. Rechte Grafik: Lumina von hoch kontrastierten Zellen im schwarzbraunen Teilbereich eines braunen Flecks.**

Fig. 8: Correlations Ca-Mn in brown spots. Left graph: walls of tyloses. Right graph: lumina of high contrasted cells in a black-brown part of a brown spot

deutlich mehr Mangan gemessen als in den braunlumigen Holzfasern: maximal 59 mM und 169 mM in den Lumina einzelner Zellen und in Flächenmessungen 6,3 bzw. 7,4 mM Mangan (Abb. 4, Tab. 1) gegenüber 5,9 mM (Abb. 5, Tab. 2) bzw. 8,8 mM Mangan in Bereichen brauner Holzfasern (Abb. 4, Tab. 1).

Mit Ausnahme der schwarzbraunen Bereiche ist also die Braunfärbung der Flecken im Buchenholz sehr wahrscheinlich auf die Anreicherung von Polyphenolen und Tanninen an diesen Stellen zurückzuführen. Es ist bekannt, dass diese Substanzen mehr oder weniger starke Komplexe mit polyvalenten Kationen bilden können (NORTHUP et al., 1998; VAZQUEZ et al., 2002). Mangan ist im Xylem leicht beweglich, es findet sich in erhöhten Mengen im Xylem von Buchen auf Manganbelasteten Böden. Eine Anreicherung durch Adsorption an Polyphenole und/oder Tannine ist daher denkbar.

Diese Hypothese wurde experimentell geprüft: Es wurde versucht, Mangan aus den braunen Flecken durch Fixierung der Holzproben mit Alkohol-Eisessig auszuwaschen. Weiterhin wurde geprüft, ob Nickel an den gleichen Strukturen adsorbiert wird, an denen auch Mangan akkumuliert.

Tab. 5 zeigt die Ergebnisse. Die hoch kontrastierten Zellen in den schwarzbraunen Bereichen (1) und (2) (Abb. 9, Tab. 5) enthalten extrem hohe Mangan-Konzentrationen, der Mittelwert beträgt 10.183 mM. Viele dieser Zellen sind jedoch nicht vollständ-

dig mit hoch kontrastiertem Material ausgefüllt, sondern enthalten zusätzlich noch einen weniger stark kontrastierten Bereich, ähnlich Abb. 7 (Nr. 2, ). In diesen helleren Bereichen ist der Mangan-Gehalt gering, im Mittel 41,1 mM. Andererseits erfolgt hier eine starke Nickel-Adsorption mit mittleren Konzentrationen von 1.583 mM und mit Maximalwerten bis zu 2.248 mM. Auch Thyllen adsorbieren sehr viel Nickel, im Mittel 799 mM, maximal 2.340 mM. Mäßige Nickel-Adsorption erfolgt im Lumen und in der Sekundärwand der braunen Fasern (Abb. 9, Tab. 5, Nr. 4), es werden im Mittel 101 mM im Lumen und 40,1 mM in der Sekundärwand erreicht. Fasern im intakten Xylem außerhalb des braunen Flecks (Abb. 9, Nr. 5) adsorbieren in Sekundärwänden im Mittel 35,4 mM Nickel, im Lumen war kein Nickel nachweisbar (Tab. 5, Nr. 5). Mangan ist sowohl in braunen als auch in hellen Fasern (Abb. 9, Tab. 5, Nr. 4+5) nicht mehr nachzuweisen, es wurde offenbar durch die Alkohol-Eisessig-Behandlung vollständig ausgewaschen.

### Diskussion

Anormale braune Verfärbungen im Buchenholz sind schon häufig beschrieben worden. Oft wurden braun verfärbte, stark erweiterte Strahlen beobachtet (BURO, 1952; SACHSSE, 1974), jedoch zeigen die Verfärbungen der vorliegenden Buchenholz-Proben ein anderes Bild: die Strahlen sind zwar

**Tab. 5: Adsorption von Nickel aus einer 1 mM NiSO<sub>4</sub>-Lösung. Mangan- und Nickel-Konzentrationen der in Abb. 9 dargestellten Messregionen. Die Zahlen (1) bis (5) beziehen sich auf die entsprechenden Zahlen in Abb. 9. d.L. = dunkler Bereich des Lumens; h.L. = heller Bereich des Lumens. MW = Mittelwert.**

Tab. 5: Adsorption of Nickel from an 1 mM NiSO<sub>4</sub>-solution. Manganese and Nickel concentrations of the measured regions as shown in Fig. 9. Numbers (1) to (5) refer to the corresponding numbers in Fig. 9. d.L. = dark area of the cell lumina; h.L. = light area of the cell lumina

	Mn [mmol dm <sup>-3</sup> ] MW (min.-max.).	Ni [mmol dm <sup>-3</sup> ] MW (min.-max.)
(1)+(2) MnO <sub>2</sub> -Zellen, d.L.	10183 (4201-15267)	74,2 (0 -585)
(1)+(2) MnO <sub>2</sub> -Zellen, h.L.	41,1 (13,9-86,3)	1583 (720-2248)
(3) Thyllen	28,9 (0 -118)	799 (163-2340)
(4) braune Fasern, Lumen	0	101 (65-142)
(4) braune Fasern, Sek.wand	0	40,1 (33,6-45,3)
(5) helle Fasern, Sek.wand	0	35,4 (31,6-40,9)
(5) helle Fasern, Lumen	0	0



manchmal erweitert, doch niemals braun gefärbt. Die von SACHSSE (1974) beobachtete starke Thyllenbildung in der Nachbarschaft der braun verfärbten Strahlen haben auch wir im Bereich der braunen Flecken fast immer gefunden. Auch im Querschnitt geschliffener Buchenstämmen sind Thyllen in den Gefäßen mit der Stereolupe deutlich zu erkennen (Abb. 2). BOSSHARD (1965) hat Verfärbungen im Buchenholz beschrieben, die im Holz-Querschnitt eine typische T-förmige Gestalt aufweisen. BOSSHARD (1965) vermutet als Entstehungsursache Haarrissbildungen in der Rinde durch starke Temperaturdifferenzen. Dies ermöglicht das Eindringen von Luftsauerstoff in das Holz und dadurch Braunfärbung von Zellinhaltsstoffen. Diese T-Form hat jedoch keiner der von uns untersuchten braunen Flecken. Die von TORELLI et al. (1994) beschriebenen Veränderungen im Buchenholz nach Verletzungen von Rinde und Holz sind teilweise ähnlich den Veränderungen, die wir in den vorliegenden Buchenholz-Proben beobachtet haben: Braunfärbung, in radialen Reihen angeordnete Parenchymzellen (Proliferationen, Abb. 5B, 6B, 9B), Fehlen von Gefäßen (Abb. 2B, 5B, 6B, 9B), Thyllenbildung (Abb. 2, 3). Auch in den Versuchen von TORELLI et al. (1994) spielte Luftsauerstoff offenbar eine wesentliche Rolle bei der Braunfärbung. Während jedoch die von TORELLI et al. (1994) experimentell herbeigeführten Verletzungen recht erheblich waren, konnten wir in den von uns untersuchten Proben weder auf der Oberfläche der Rinde noch im Holz irgendwelche Anzeichen von Verletzungen finden.

Ein ganz anderer Typ von Verfärbungen entsteht bei der Zersetzung von Holz durch Weißfäulepilze (BLANCHETTE, 1984). Diese Verfärbungen sind schwarz und gekennzeichnet durch einen hohen Mangan-Gehalt. Der Lignin-Abbau durch Weißfäulepilze ist ein oxidativer Prozess, extrazellulär und unspezifisch. Daher vermutet BLANCHETTE (1984) eine gleichzeitige Oxidation von Mangan zu Manganoxid. Die Ausfällung von Mn-Oxiden ließe einen Mn-Gradienten entstehen, dadurch würde der Transport von zusätzlichem Mangan in die Region der schwarzen Flecken begünstigt. PEARCE (2000)

beschreibt ebenfalls die Akkumulation verschiedener Elemente in der Reaktionszone des Buchenholzes nach einer Pilzinfektion. Die durch PIXE (proton induced X-ray emission) gewonnenen Daten zeigen eine Akkumulation mehrerer Elemente in der Reaktionszone im Vergleich zum gesunden Holz: Calcium 6-fach, Kalium 2,5-fach, Mangan 4,4-fach, Magnesium 3,4-fach. Die absolute Mangan-Konzentration liegt jedoch weit unter der von Ca, K und Mg. Es ist jedoch bemerkenswert, dass gerade Ca und Mn den höchsten Anstieg zeigen. PEARCE (2000) beschreibt auch das Vorkommen von braunen polymeren Substanzen, die in Reaktionszonen von Ahorn Gefäße und Holzfasern verschließen. Allgemein ist die Deposition von braunen Polymeren typisch für Reaktionszonen im Holz nach Pilzinfektionen. Auch in unseren Proben erscheinen sowohl die Thyllenwände als auch die Faser-Lumina im Bereich der braunen Flecken im Lupenbild dunkelbraun (Abb. 2). Mit Toluidinblau färben sich diese Strukturen dunkelblau (Abb. 3). Es kann vermutet werden, dass auch hier die Braunfärbung durch Einlagerung von Polyphenolen hervorgerufen wird. An diesen Stellen sind immer auch die Mangan-Konzentrationen deutlich erhöht (Tab. 1, 2) und fast immer auch die Calcium-Konzentrationen (Abb. 8). Dies entspricht den Ergebnissen von PEARCE (2000) und stimmt mit anderen Beobachtungen überein, dass polyphenolische Substanzen starke Bindungskräfte gegenüber 2- und 3-wertigen Metallionen besitzen (HIDER et al., 2001). Trotz mancher Ähnlichkeiten mit den bisher in der Literatur beschriebenen Phänomenen brauner Holzverfärbungen konnten wir jedoch bisher keine Hinweise auf mechanische Schäden oder auf das Vorliegen einer Pilzinfektion finden.

Die bisher vorliegenden EDX-Analysen von braunen Flecken im Buchenholz deuten darauf hin, dass bei schätzungsweise über 95 % der braunen Flecken die Braunfärbung nicht durch die Mangan-Einlagerung hervorgerufen wird, sondern durch Polyphenole, an die das Mangan dann gebunden wird. Es wurden maximal 344 mM Mn in der Thyllenwand eines Gefäßes in einem braunen Fleck gemessen, meist liegen jedoch die Mn-

Konzentrationen in Thyllen im Bereich der braunen Flecken viel niedriger (siehe Tab. 1, 2). Fasern gehören zu den am intensivsten braun gefärbten Geweben im Bereich der braunen Flecken, enthalten jedoch nur geringe Mangan-Konzentrationen: im Mittel 12 mM im Lumen und nur 2,3 mM in der Sekundärwand (Tab. 3). Dass Mn-Konzentrationen von 20 – 100 mM allein nicht zu Braunfärbungen führen, hat sich in vielen Messungen gezeigt, z. B. in Abb. 4, Bereich (2) oder Abb. 6, Bereich (7). Obwohl die Mangan-Werte hier deutlich über denen der braunen Fasern liegen, ist das Xylem an diesen Stellen normal hell gefärbt. Strahlzellen enthalten oft um 40 mM Mangan, Strahlen sind jedoch immer ausgesprochen hell gefärbt (Abb. 4-6, 9).

Mangan in den sehr dunklen schwarz-braunen Teilbereichen, die schätzungsweise nur in weniger als 5% der braunen Flecken zu finden sind und die oft auch nur einen kleinen Teil des braunen Flecks einnehmen, ist sehr wahrscheinlich nicht an Polyphenole gebunden. Vermutlich handelt es sich um Manganoxid wie von BLANCHETTE (1984) beschrieben, auch Calcium liegt wahrscheinlich als Oxid vor. Die extrem hohen Ca und Mn-Konzentrationen von bis zu 17.000 mM sind nur durch das Vorliegen von anorganischen Verbindungen zu erklären. An diesen Stellen ist die Probe immer extrem schwer zu schneiden, da der dunkle Zellinhalt offenbar sehr spröde ist und leicht zerbröckelt. Dies sind vermutlich auch die Stellen, die bei der Verarbeitung von braunfleckigem Buchenholz zu Furnieren besonders leicht reißen.

Versuche zur Mangan-Auswaschung und zur Nickel-Adsorption können weitere Hinweise zur Natur der braunen Flecken liefern. Die hohe Protonenkonzentration im Fixiergemisch (5 % Essigsäure in 70 % Alkohol) desorbiert alle nicht fest gebundenen Kationen von ihren Bindungsstellen. Die Behandlung der Schnitte mit einer 1 millimolaren NiSO<sub>4</sub>-Lösung führt zu weiteren Kationen-Desorptionen: Ni hat eine hohe Affinität zu negativen Bindungsstellen in den Zellen und kann Mn aus diesen Bindungen verdrängen. Die schwarzbraunen Zellen enthielten aber nach der Säure-Ni-Behandlung noch immer sehr hohe Mangan- und

Calcium-Gehalte, jeweils maximal um 16.000 mM. Dies ist am einfachsten mit der Annahme zu erklären, dass Mn und Ca in diesen Zellen als Oxide vorliegen. Wir haben diese Zellen daher als MnO<sub>2</sub>-Zellen bezeichnet. Vollständig desorbiert wurde das Mangan nur aus den braunen und den hellen Fasern (Tab. 5). Die Braunfärbung ist an diesen Stellen jedoch geblieben, da Polyphenole hier offenbar als hochpolymere Verbindungen vorliegen und nicht ausgewaschen werden (Abb. 9).

In Zellen mit den höchsten Mangan-Akkumulationen wurden auch die höchsten Nickel-Adsorptionen gemessen (Tab. 5), jedoch in den MnO<sub>2</sub>-Zellen nur dort, wo das Lumen der Zelle nicht vollständig mit hochkontrastiertem Inhalt ausgefüllt war und ein Teil der ursprünglichen Vacuole als geringer kontrastierter Bereich erhalten geblieben war (Abb. 7, Bereich 2). An den hochkontrastierten Stellen der MnO<sub>2</sub>-Zellen wurden sehr unterschiedliche Nickel-Adsorptionen gefunden, maximal 1.743 mM, jedoch erfolgte an vielen Stellen überhaupt keine Nickel-Adsorption.

Die Entstehung der braunen Flecken wird wahrscheinlich ausgelöst durch einen Impuls zur Bildung von Thyllen und Zellproliferationen. Die Ursache ist bisher noch unbekannt (Mikroorganismen? Wollschilddlaus?). Diese Vorgänge müssen auch schon vor vielen Jahren abgelaufen sein. Die Entstehung der massiven anatomischen Anomalitäten vieler brauner Flecken ist nur im cambiumnahen Xylem denkbar, die anatomischen Veränderungen sind teilweise so gravierend, dass eine nachträgliche Änderung der Anatomie im ausdifferenzierten alten Xylem unmöglich erscheint. Diese Veränderungen in der Holz Anatomie sind aber lange Zeit nicht aufgefallen, da zunächst keine Polyphenole eingelagert wurden. Es gibt Beispiele dafür, dass massive anatomische Veränderungen manchmal mit so schwacher Braunfärbung einhergehen (LANGENFELD-HEYSER et al., 2006a), dass sie leicht übersehen werden können. Die Bildung von Polyphenolen könnte später als Reaktion auf eine erhöhte Mn-Konzentration im Transpirationsstrom erfolgen, so wie viele Pflanzen auf Schwermetall-Stress mit der Bildung von Polyphen-

nolen reagieren (NEUMANN et al., 1995). Mangan wird dann an die Polyphenole adsorbiert. Die extrem hohen Mangan-Werte in den MnO<sub>2</sub>-Zellen machen einen zusätzlichen Vorgang erforderlich, die Oxidation zu MnO<sub>2</sub>. Es ist vielleicht kein Zufall, dass die MnO<sub>2</sub>-Zellen aus speziellen parenchymatischen Zellen der Proliferationen hervorgehen. Anders als Gefäße und Fasern bleiben die Zellen der Proliferation wahrscheinlich über viele Jahre lebend, da sie immer mit Strahlen in Verbindung stehen, die auch im älteren Xylem von Buchen lange vital sind (PFANZ et al., 2002). Die Bildung von Polyphenolen und die Oxidation von Mn zu MnO<sub>2</sub> sind enzymatische Vorgänge, die die Anwesenheit lebender Zellen erfordern.

## Literatur

- BLANCHETTE, R.A. (1984): Manganese accumulation in wood decayed by white rot fungi. *Phytopathology* 74, 725-730.
- BOSSHARD, H.H. (1965): Mosaikfarbkernholz in *Fagus sylvatica* L. *Schweizerische Zeitschrift für Forstwesen* 116, 1-11.
- BURO, A. (1952): Bericht über die Erkrankung der Markstrahlen des Rotbuchenholzes. *Arch. Forstw.* 1, 167-172.
- BUSSOTTI, F.; GRAVANO, E.; GROSSONI, P. und TANI, C. (1998): Occurrence of tannins in leaves of beech trees (*Fagus sylvatica*) along an ecological gradient, detected by histochemical and ultrastructural analyses. *New Phytologist* 138, 469-479.
- FRITZ, E. (1989): X-ray microanalysis of diffusible elements in plant cells after freeze-drying, pressure-infiltration with ether and embedding in plastic. *Scanning Microscopy* 3, 517-526.
- FRITZ, E. (1991): The use of adhesive-coated grids for the X-ray microanalysis of dry-cut sections in the TEM. *Journal of Microscopy* 161, 501-504.
- FRITZ, E. und JENTSCHKE, G. (1994): Agar standards for quantitative X-ray microanalysis of resin-embedded plant tissues. *Journal of Microscopy - Oxford* 174, 47-50.
- HIDER, R.C.; LIU, Z.D. und KHODR, H.H. (2001): Metal chelation of polyphenols. *Flavonoids and other Polyphenols* 335, 190-203.
- KUBINIÖK, J. und GERBER, C. (2005): Untersuchung der Standortabhängigkeit der „Manganflecken“, Prüfung der Ursachenhypothese, Untersuchung der Wirksamkeit von Kalkungen auf die Reduzierung der Manganverfügbarkeit und die Fleckenausbildung. Abschlussbericht, Interreg III A DeLux-Projekt „Entwicklung von Strategien zur Sicherung von Buchenwäldern“.
- LANGENFELD-HEYSER, R.; LANG, C.; FRITZ, E.; PETERCORD, R. und POLLE, A. (2006a): Stehendbefall von *Fagus sylvatica* L. mit *Trypodendron* – anatomische Untersuchungen. S. 79-94.
- NEUMANN, D.; ZUR NIEDEN, U.; LICHTENBERGER, O. und LEOPOLD, I. (1995): How does *Armeria maritima* tolerate high heavy metal concentrations? *Journal of Plant Physiology* 146, 704-717.
- NORTHUP, R.R.; DAHLGREN, R.A. und MCCOLL, J.G. (1998): Polyphenols as regulators of plant-litter-soil interactions in northern California's pygmy forest: A positive feedback? *Biogeochemistry* 42, 189-220.
- PEARCE, R.B. (2000): Decay development and its restriction in trees. *Journal of Arboriculture* 26, 1-11.
- PFANZ, H.; ASCHAN, G.; LANGENFELD-HEYSER, R.; WITTMANN, C. und LOOSE, M. (2002): Ecology and ecophysiology of tree stems: cortical and wood photosynthesis. *Naturwissenschaften* 89, 147-162.
- POLLE, A.; LANGENFELD-HEYSER, R.; LANG, C. und OLBRICH, A. (2005): Anatomische Untersuchungen zur Entstehung von Weichbastnekrosen, Holzstrahlproliferationen und Manganflecken in geschädigtem Buchenholz. Abschlussbericht, Interreg III A DeLux-Projekt „Entwicklung von Strategien zur Sicherung von Buchenwäldern“.
- SACHSSE, H. (1974): Eine Anomalie des Strahlgewebes von *Fagus sylvatica* L. *HOLZ als Roh- und Werkstoff* 32, 95-98.
- TORELLI, N.; KRIZAJ, B. und OVEN, P. (1994): Barrier zone (CODIT) and wound-associated wood in beech (*Fagus sylvatica* L.). *Holzforschung und Holzverwertung* 46, 49-51.
- VÁZQUEZ, G.; GONZÁLEZ-ÁLVAREZ, J.; FREIRE, S.; LÓPEZ-LORENZO, M. und ANTORRENA, G. (2002): Removal of cadmium and mercury ions from aqueous solution by sorption on treated *Pinus pinaster* bark: kinetics and isotherms. *Bioresource Technology* 82, 247-251.

## Autorenanschriften

Dr. Eberhard Fritz, Dr. Rosemarie Langenfeld-Heyser, Prof. Dr. Andrea Polle  
 Institut für Forstbotanik, Georg-August Universität Göttingen  
 Büsgenweg 2, D-37077 Göttingen  
 Email: efritz@gwdg.de  
 rheyser@gwdg.de  
 apolle@uni-goettingen.de

Dr. Ralf Petercord  
 Forschungsanstalt für Waldökologie und Forstwirtschaft Rheinland-Pfalz  
 Schloss, D-67705 Trippstadt (bis Dezember 2005)  
 Email: rpetercord@web.de