

# Anreicherung von Germanium in Süßgräsern

## Accumulation of germanium in grasses

Sabine Kaiser, Christin Moschner, Oliver Wiche

**Zusammenfassung:** Viele Pflanzen sind in der Lage, Silizium (Si) als biogenes Silica in Wurzeln, Sprossen und Blättern zu speichern. Süßgräser (Poaceae) bilden Biosilica, auch Phytolith genannt, in einem Biomineralisationsprozess. Aufgrund eines sehr ähnlichen chemischen Verhaltens von Germanium (Ge) und Si wird vermutet, dass Ge durch die Siliziumtransporter der Wurzeln in die Pflanze gelangt und in Phytolithen akkumuliert wird. In dieser Studie untersuchten wir die Aufnahmemenge von Ge in Stängeln und Blättern von *Zea mays* (Mais) und *Avena sativa* (Hafer). Beide Arten wurden in Gewächshausversuchen auf sandigem Substrat mit unterschiedlichen Ge-Konzentrationen kultiviert. Die Gesamtkonzentration von Ge in Stängeln und Blättern wurde mittels ICP-MS gemessen. Als Ergebnis konnten in den Versuchspflanzen bis zu 1 g/kg Ge in den Pflanzenteilen gemessen werden, wobei die Konzentrationen in den Blättern signifikant höher waren als in den Stängeln. Keine der verwendeten Versuchspflanzen zeigte Symptome von Germanium-Toxizität. Durch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen konnte die Bildung von Phytolithen nachgewiesen werden, in denen allerdings durch nachfolgende EDX-Messungen kein Ge nachweisbar war. Diese Ergebnisse bestätigen, dass Süßgräser in der Lage sind, Ge in ihrer Biomasse anzureichern. Die Speicherung von Ge in den Pflanzenzellen scheint aber nicht wie bisher angenommen an die Bildung von Phytolithen gekoppelt zu sein.

**Schlüsselwörter/Keywords:** Germanium, Süßgräser, Biomineralisierung, Phytolithe, *Zea mays*, *Avena sativa*; Poaceae, biomineralization, phytoliths.

## 1. Einleitung

Pflanzen, die in der Erde wurzeln, sind in der Lage, Silizium (Si) und Germanium (Ge) aufzunehmen. Der natürliche Siliziumgehalt im Pflanzengewebe variiert je nach Art zwischen 0,1 und 10 % des Trockengewichtes (Epstein 1999; Ma et al. 2002). Die Germaniumgehalte sind deutlich geringer, sie liegen im ppm bis ppb-Bereich (Schroeder & Balassa 1967; Hara et al. 2014). Beide Elemente (Si und Ge) sind per Definition keine essentiellen Elemente für höhere Pflanzen (Arnon & Stout 1939). Silizium zählt dennoch zu den „beneficial elements“, da es positive Effekte bezüglich des Pflanzenwachstums und der Entwicklung zeigt (Ma et al. 2001). Weiterhin verbessert Silizium die Fähigkeit der Pflanzen, mit Salzstress, Trockenstress, Temperaturschwankungen, Krankheitserregerangriff und Metalltoxizität umzugehen (Ahmad et al. 1992; Wassersleben 2005; Liang et al. 2007; Liang et al. 2008; Wu et al. 2013; Hernandez-Apaolaza 2014; Liang et al. 2015; Pontigo et al. 2015; Rodrigues & Datnoff 2015; Bakhat et al. 2018; Etesami & Jeong 2018). Für Ge sind solche Effekte nicht bekannt. Die zellulären Prozesse, die zu den förderlichen Effekten führen, wie auch die Aufnahme, der Transport und die Akkumulation von Silizium sind derzeit noch nicht vollständig verstanden.

Um die Siliziumakkumulation zu verstehen, muss zunächst eine Besonderheit des Vorkommens erläutert werden. Silizium ist das zweihäufigste Element nach Sauerstoff im Boden. Aufgrund seiner starken Affinität zu Sauerstoff kommt es (beispielsweise im Boden) als Silica oder Silikat vor. Silica ist ein anorganischer Festkörper aus ungeordneten Silizium-Sauerstofftetraedern, bei dem im Gegensatz zu Quarz einige der möglichen Si-O-Si-Verknüpfungen nicht ausgebildet sind. Stattdessen sind Silanolgruppen (Si-O-H-Gruppen) vorhanden. Silica (Allgemeine Summenformel:  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) ist nicht mit Silikaten zu verwechseln, deren vereinfachte schematische Summenformel  $\text{M}_n[(\text{Si}_x\text{O}_y)^{4x-2y}]$  ist (M entspricht einem oder mehreren Metallionen).

Silica wird in Pflanzen unter anderem durch Biomineralisationsprozesse gebildet und wird dann meist auch als „Phytolithe“ bezeichnet. Amorphes Silica kann bis zu 10 % des Trockengewichtes einer Pflanze ausmachen (Kumar et al. 2017). Reisasche beispielsweise enthält nach der Calcination zwischen 92 % und 97 % amorphes Silica (Yalçın & Sevinç 2001; Della et al. 2002). Durch den Mineralisierungskreislauf (Biomineralisierung – Demineralisierung - Remineralisierung) ist biogenes Silica eine bedeutende Siliziumquelle und beeinflusst den globalen Siliziumkreislauf (Frayse et al. 2009; Frings et al. 2016). Schätzungen von Conley & Schelske (2002) belaufen sich auf 60–200 Tmol Silizium pro Jahr, welches in Pflanzengewebe akkumuliert wird. Pflanzen können eingeteilt werden in Silizium-Akkumulierer (>1,5 % Si in Blatttrockenmasse), Mäßig-Akkumulierer und Nicht-Akkumulierer (<0,5 % Si in Blatttrockenmasse) (Ma et al. 2001; Mitani et al. 2005): Zu Akkumulierern gehören Pflanzen der Familie Poaceae (Süßgräser) wie Reis, Weizen, Hafer und Mais.

Phytolithe sind in der epidermalen Schicht eingebettet und häufig in parallelen Reihen durch Kombination verschiedener Zellen angeordnet (Kaufmann et al 1981, 1985). Phytolithe werden artspezifisch in Wurzeln, Stängeln und Blättern gebildet. Sie treten in vielfältigen Formen auf (hantelförmig, länglich, schmetterlingsförmig, keulenförmig, usw.), wobei sie eine Größe bis zu 200 µm erreichen (Piperno 2006). Die Phytolithe werden sowohl von Monokotyledonen als auch von Dikotyledonen gebildet. Die Form der Phytolithe wird beeinflusst von der Art, dem Klima sowie der biologischen Umgebung (Piperno 2006). Monokotyledone bilden häufig artspezifische Phytolithe, währenddessen Dikotyledone zur Bildung unregelmäßige Formen neigen (Bozarth 1992). Aufgrund der Artspezifität sowie der langen Haltbarkeit von Phytolithen, sind diese in der Archäobotanik, Paläobotanik und der Paläoklimatologie von Interesse (Rosen & Weiner 1994; Parr et al. 2001; Cabanes et al. 2011; Yost & Blinnikov 2011; Piperno 2014; Hodson 2016). Die Phytolithe erhöhen die Festigkeit der Pflanzen und dienen dem Fraßschutz (Massey et al. 2006; Massey & Hartley 2006). Silica kommt in Pflanzen nicht nur als Phytolith vor. Verschiedene Gräser, beispielsweise Reis, besitzt eine etwa 1 µm dicke Silicaschicht auf den Blättern (Yoshida et al. 1962; Ma 2003; Sato et al. 2016). Auf der Schicht sitzen Silica-Noppen von 50-100 nm (Sato et al. 2016). Weiterhin wird Silica anstelle von Lignin in Zellwände eingebaut (Nissan et al. 2015). Silica begünstigt die Lichtstreuung im Pflanzengewebe und führt damit zu einer besseren Phytosyntheseeffektivität (Agarie et al. 1996; Klančnik et al. 2014; Sato et al 2016, 2017?).

Die meisten Böden enthalten zwischen 100 und 500 µM gelöste Monokieselsäure (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) (Ma et al. 2011). Durch passive oder aktive Prozesse wird diese in die Wurzeln der Pflanzen aufgenommen und überwiegend in Form von Monokieselsäure durch das Xylem transportiert (Casey et al. 2003, Raven 2003, Mitani et al. 2005, Soukup et al. 2017). In die aktive Aufnahme und Weiterleitung sind verschiedene Silizium-Transporter involviert (Mitani et al. 2009, Ma et al. 2011, Pontigo et al. 2015). In Süßgräsern existieren verschiedene Aufnahmewege, die durch den unterschiedlichen Wurzelbau bedingt sind (Mitani et al. 2009; Yamaji & Ma 2009; Yamaji et al. 2012). Reis besitzt in der Wurzel zwei Casparische Streifen. Die Si-Aufnahme mittels des Lsi1-Transporters erfolgt in Reis nur über exodermale Zellen (Mitani et al. 2009; Ma et al. 2011). Dagegen besitzen Mais, Gerste und Hafer nur einen Casparischen Streifen in der Wurzel. Die Si-Aufnahme in Mais und Hafer erfolgt über die Siliziumtransporter HvLsi1/ZmLsi1 in den epidermalen, hypodermalen und corticalen Zellen (Mitani et al. 2009). Die Transporter sind nicht in der Lage, zwischen Si und Ge zu unterscheiden (Ma et al. 2002; Rains et al. 2006; Ma et al. 2011). Aus dem Xylem wird das Silizium durch weitere Siliziumtransporter in das Blattgewebe entladen (Ma et al. 2007; Yamaji & Ma 2009; Yamaji et al. 2012). Die Bildung artspezifischer Phytolithe ist ein Hinweis darauf, dass der Prozess der Biomineralisation keine einfache Präzipitation, sondern ein physiologisch regulierter Prozess ist (Kumar et al. 2017; Soukup et al. 2017). An der Bildung anorganischer Materialien sind häufig organische Templates beteiligt. Phytolithe in Wurzeln von *Sorghum bicolor* werden beispielsweise in der inneren Endodermiswand gebildet (Soukup et al. 2017). Eine nicht homogene Anlagerung von Lignin ermöglicht dort einen Bereich zur Silica-Aggregation (Soukup et al. 2017). Initiiert durch einen Arabinoxylan-Ferulasäure-Komplex wird dabei die Kondensation und Polymerisation von Kieselsäure ausgelöst (Soukup et al. 2017).

Aufgrund der ähnlichen chemischen Eigenschaften wie Ionenradius und Zahl der Außenelektronen von Si und Ge ist zu vermuten, dass sich auch das Aufnahmeverhalten und die Verteilung in Pflanzen ähneln (Azam & Volcani 1981; Babula et al. 2008; Wiche et al. 2018). In biogeochemischen Prozessen wirkt Ge vergleichbar einem sehr schweren Isotop von Si (Rosenberg 2009) und bildet in wässrigen Lösungen analog zur Monokieselsäure Ge(OH)<sub>4</sub>, welches im Boden bei üblichen pH-Werten vorkommt (Pokrovski & Schott 1998a, b). Untersuchungen des molaren Ge/Si-Verhältnisses in Phytolithen weisen jedoch auf eine Ge-Diskriminierung in höheren Pflanzen hin (Derry et al. 2007; Sparks et al. 2011; Wiche et al. 2018). So konnten Derry et al (2007) durchweg Ge/Si-Verhältnisse < 0,5 µmol/mol in biogenem Silica nachweisen. Hauptziel der hier vorgestellten Untersuchungen war es, die Aufnahmemengen von Germanium durch *Zea mays* und *Avena sativa* auf Sandboden zu testen.

## 2. Material und Methoden

### 2.1 Sandkulturen zur Untersuchung der Pflanzenverfügbarkeit von Ge in Mais und Hafer

Im Gewächshaus wurden *Zea mays* und *Avena sativa* in 32 Töpfen (3 l Volumen) in einem Quarzsandgemisch kultiviert. Die erste Germaniumzugabe erfolgte 10 Tage nach der Keimung. Jedem Gießwasser wurden jeweils 5 µmol/l Ge, 10 µmol/l Ge oder 50 µmol/l Ge als Ge(OH)<sub>4</sub> mit einer Stickstoff-Phosphor-Kalium-Nährlösung (NPK) zugesetzt. Diese enthielt 0,05 mM NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 0,01 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0,05 mM KNO<sub>3</sub>, 0,04 mM MgSO<sub>4</sub>, 0,02mM CaCl<sub>2</sub>. Die Kontrollpflanzen bekamen NPK-Lösung ohne Ge.

Die Versuche wurden pro Variante mit 4 Proben parallel ausgeführt. In jedem Topf befand sich eine Pflanze. Nach einer Versuchsdauer von 47 Tagen wurden die Pflanzen geerntet. Danach wurden die oberirdischen Pflanzenteile mit verdünnter HNO<sub>3</sub> und destilliertem Wasser gewaschen. Die Pflanzen wurden in Blätter und Stängel getrennt und gefriergetrocknet.

## 2.2 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Blattoberfläche

Zur Anfertigung der rasterelektronischen Aufnahmen (REM) wurde gefriergetrocknetes Probenmaterial auf REM-Haltern mit Klemmen fixiert. Die Proben wurden mit Gold besputtert und am hochauflösenden Elektronenmikroskop „ULTRA 55“ der Firma Zeiss mikroskopiert. EDX Messungen (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) wurden mit einem Silizium Driftkammer Detektor (SDD) „Apollo 10“ der Firma EDAX durchgeführt.

## 2.3 Elementbestimmung mittels ICP-MS

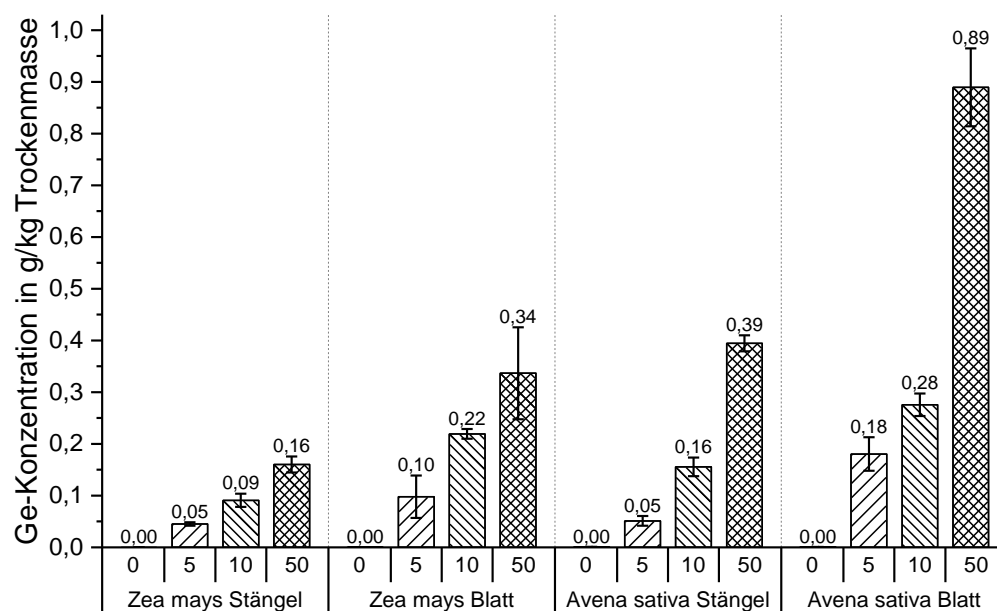
Die getrockneten Pflanzenteile wurden mit einer RETSCH-Mühle pulverisiert. 100 mg getrocknetes Pflanzenmaterial wurden in der Mikrowelle (Ethos plus 2, MLS) mit Salpetersäure und Flußsäure nach Krachler et al. (2002) aufgeschlossen. Die Germaniumkonzentration wurde mit Rhodium als interner Standard am QP-MS Thermo Scientific X Series 2 bestimmt. Zur Qualitätssicherung wurde zertifiziertes Referenzmaterial (NCS ZC 73030) verwendet.

## 3. Ergebnisse

Die jeweils 16 Pflanzen von *Zea mays* und *Avena sativa* waren zur Ernte in einem vitalen Zustand und zeigten eine gleiche Wuchshöhe. Einige Pflanzen zeigten braune nekrotische Stellen. Ein Zusammenhang mit der Ge-Konzentration im Gießwasser konnte nicht sicher nachgewiesen werden, da ein Jahr später durchgeführte Wiederholungsversuche keine nekrotischen Stellen an Pflanzen zeigten. Vielmehr ist zu vermuten, dass erhöhte Sommertemperaturen im Gewächshaus dazu geführt haben.

### 3.1 Aufnahme von Germanium in Mais und Hafer

Der Gehalt von Ge in die Blätter und Stängel von *Zea mays* und *Avena sativa* wurde durch ICP-MS-Messungen von pulverisiertem und aufgeschlossenem Pflanzenmaterial bestimmt. Als Pflanzenmaterial wurden jeweils Blätter und Stängel getrennt untersucht (Fraktionen). In Abb. 1 sind die Ergebnisse dargestellt: Alle Kontrollproben zeigten Ge-Konzentrationen unter der Nachweisgrenze. Pflanzen, die mit Ge gegossen wurden, enthielten dagegen beträchtliche Ge-Konzentrationen in der Stängel- und Blatttrockenmasse. Die Blätter beider Arten enthielten höhere Ge-Konzentration als die Stängel. Die Pflanzen einer Fraktion (z.B. „*Z. mays* Blätter“) zeigten eine deutliche Abhängigkeit vom Ge-Gehalt in der Trockenmasse vom Ge-Gehalt im Gießwasser. Die höchsten Ge-Gehalte erreichten daher die Blätter von Pflanzen, die mit Ge-Konzentration von 50  $\mu\text{mol/l}$  gegossen wurden. Bei *A. sativa* betrug diese Konzentration 0,9 g Ge/kg Trockensubstanz, bei *Z. mays* 0,3 g Ge/kg Trockensubstanz. Die Si-Konzentration lag im Mittel bei 30 g/kg Trockensubstanz.



**Abb. 1:** Germanium (Ge)-Konzentrationen (Mittelwerte  $\pm$  Standardabweichung;  $n = 4$ ) in der Trockenmasse von *Z. mays* und *A. sativa* in Abhängigkeit der Ge-Konzentration im Gießwasser (0, 5, 10 und 50  $\mu\text{mol/l}$ ).

**Fig. 1:** Germanium concentrations (mean  $\pm$  sd;  $n = 4$ ) in the dry biomass of *Z. mays* and *A. sativa* in plants treated with 0, 5, 10 and 50  $\mu\text{mol/l}$  Ge.

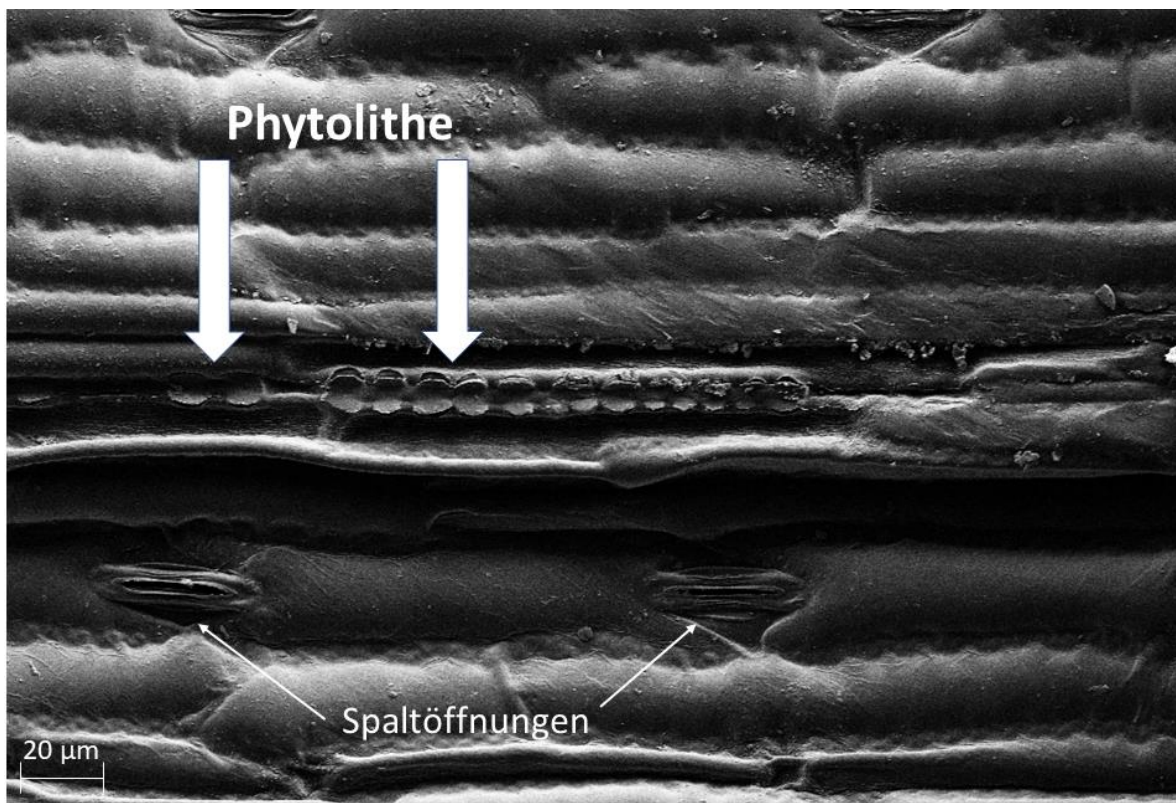
### 3.2 Rasterelektronische Untersuchung von Blattoberflächen

Die Blätter von *Z. mays* und *A. sativa* wurden rasterelektronenmikroskopisch auf Phytolithe untersucht. Auf der Oberfläche von *Z. mays* waren schmetterlingsförmige Phytolithe (engl. bulliform cells) mit einer Ausdehnung von 10 µm in parallelen Reihen angeordnet. Ein Beispiel für mehrere nebeneinanderliegender Phytolithe auf einer *Z. mays*-Blattoberfläche ist in Abb. 2 gezeigt.

Die Silica-Zusammensetzung aller Phytolithe wurde mittels EDX-Messungen bestätigt. Auf der Oberfläche von *A. sativa* waren keine Phytolithe zu entdecken, dafür unzählige (Silica)-Trichome. Das Blattmaterial von *A. sativa* wurde daher bei 500 °C verascht und erneut mittels REM untersucht. Es zeigte sich, dass längliche Phytolithe vorhanden waren, die allerdings im Vergleich zu *Z. mays* tiefer in der Endodermis lagen. Auch in *A. sativa* sind die Phytolithe in parallelen Reihen angeordnet. Die Ergebnisse sind vergleichbar zu Ergebnissen von (Kaufmann et al. 1985; Zhang et al. 2011).

## 4. Diskussion

Die Germanium-Aufnahme wurde an den beiden landwirtschaftlich genutzten Süßgräsern *Zea mays* (C<sub>4</sub>-Pflanze) und *Avena sativa* (C<sub>3</sub>-Pflanze), in einem Gewächshausversuch untersucht. Dabei zeigte sich, dass Ge in Sandböden bioverfügbar für *Z. mays* und *A. sativa* war und in oberirdische Pflanzenteile aufgenommen wurde. In den Blättern wurde eine höhere Ge-Konzentration im Trockengewicht aufgenommen als in Stängeln (Abb. 1). Die Konzentrationen in den Pflanzenteilen korrelierten mit der Ge-Konzentration im Gießwasser (Abb. 1). Noch nicht veröffentlichte Ergebnisse auf normalem Boden zeigten, dass die Ge-Aufnahme in Sandboden unter den angegebenen Bedingungen deutlich höher war als in normalem Boden. Welche aktiven Aufnahmewege zu dieser Akkumulierung geführt haben und in welcher Form Ge an welcher Stelle akkumuliert wurde, konnte mit diesen Versuchen nicht ermittelt werden. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (REM) bestätigten die Bildung von Pflanzenphytolithen (Biosilica) in der epidermalen Schicht sowie die Bildung von Trichomen. Röntgenspektroskopische Untersuchungen (EDX) zeigten jedoch keine oder nur eine geringe Akkumulation von Ge in Phytolithen. Eine Ge-Diskriminierung bei der Biosilifizierung könnte dafür verantwortlich sein (Derry et al. 2007; Sparks et al. 2011). Allerdings gehen die bisherigen Forschungsansätze davon aus, dass diese Diskriminierung bei der Aufnahme in die Wurzel bzw. der Translokation in den Spross erfolgt (Wiche et al. 2018), was durch die Ergebnisse dieses Experimentes nicht bestätigt werden kann.



**Abb. 2:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Blattoberfläche von *Zea mays*. Die dicken weißen Pfeile zeigen die Lage Phytolithe. Die Aufnahme wurde von E. Niederschlag, TU Freiberg (2017) erstellt.

**Fig. 2:** REM Image of the leaf surface of *Z. mays*. Phytoliths are indicated by white arrows. The photo was taken by E. Niederschlag, TU Freiberg (2017).

## Danksagung

Die Ergebnisse sind am Biohydrometallurgischen Zentrum für strategische Elemente der TU Bergakademie Freiberg entstanden. Wir danken herzlich der Dr. Erich-Krüger-Stiftung für die finanzielle Unterstützung. Zudem danken wir Frau Elke Niederschlag (TU Bergakademie Freiberg, Institut für NE-Metallurgie und Reinstoffe) für die Anfertigung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

## 5. Summary

Many plant species are able to deposit silicon (Si) as biogenic silica in roots, shoots and leaves. Poaceae, known as sweet grasses, produce silica deposits, called opaline phytoliths in a biomineralization process. Due to a very similar chemical behaviour, germanium (Ge) is suspected to enter the plant root in water soluble form by using silicon transporters and are accumulated in phytoliths. In this study we investigated the uptake and accumulation of Ge in shoots and leaves of *Zea mays* (maize) and *Avena sativa* (oat). Both species were cultivated in greenhouse experiments on sandy substrate and were watered with Ge containing nutrient solutions. Total concentrations of Ge in shoots and leaves were measured by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (ICP-MS). The plants accumulate up to 1 g/kg Ge per dry weight without symptoms of Ge toxicity. EDX measurements revealed very low concentrations of Ge in phytoliths, indicating that Ge sequestration in plants is not strictly dependent on the formation of phytoliths.

## 6. Literatur

- Agarie, S., Agata, W., Uchida, H., Kubota, F. & Kaufman, P. B. (1996): Function of silica bodies in the epidermal system of rice (*Oryza sativa* L.): testing the window hypothesis. *Journal of Experimental Botany* 47 (298): 655–660.
- Ahmad, R., Zaheer, S. H. & Ismail, S. (1992): Role of silicon in salt tolerance of wheat (*Triticum aestivum* L.). *Plant Science* 85 (1): 43–50.
- Arnon, D. I. & Stout, P. R. (1939): The essentiality of certain elements in minute quantity for plants with reference to copper. *Plant physiology* 14 (2): 371–375.
- Azam, F. & Volcani, B. (1981): Germanium-silicon interactions in biological systems. In: Simpson, T. L. & Volcani, B. (Hrsg.) (1981): Silicon and siliceous structures in biological systems. Springer Verlag: 43–67.
- Babula, P., Adam, V., Opatrilova, R., Zehnalek, J., Havel, L. & Kizek, R. (2008): Uncommon heavy metals, metalloids and their plant toxicity: a review. *Environmental Chemistry Letters* 6 (4): 189–213.
- Bakhat, H. F., Bibi, N., Zia, Z., Abbas, S., Hammad, H. M., Fahad, S., Ashraf, M. R., Shah, G. M., Rabbani, F. & Saeed, S. (2018): Silicon mitigates biotic stresses in crop plants. *Crop Protection* 104: 21–34.
- Bozarth, S. R. (1992): Classification of Opal Phytoliths Formed in Selected Dicotyledons Native to the Great Plains. In: Rapp, G. & Mulholland, S. C. (Hrsg.) (1992): *Phytolith Systematics*. Springer US: 193–214.
- Cabanes, D., Weiner, S. & Shahack-Gross, R. (2011): Stability of phytoliths in the archaeological record. *Journal of Archaeological Science* 38 (9): 2480–2490.
- Casey, W. H., Kinrade, S. D., Knight, C. T. G., Rains, D. W. & Epstein, E. (2003): Aqueous silicate complexes in wheat, *Triticum aestivum* L. *Plant, Cell and Environment* 27 (1): 51–54.
- Conley, D. J. & Schelske, C. L. (2002): Biogenic Silica. In: Smol, J. P., Birks, H. J. B., Last, W. M., Bradley, R. S. & Alverson, K. (Hrsg.) (2002): *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments*. Kluwer Academic Publishers: 281–293.
- Della, V., Kühn, I. & Hotza, D. (2002): Rice husk ash as an alternate source for active silica production. *Materials Letters* 57 (4): 818–821.
- Derry, L., Sparks, J. & Chandra, S. (2007): Ge/Si Fractionation by Higher Plants: Mechanisms and Applications to Biogeochemical Cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (15): 219.
- Epstein, E. (1999): Silicon. *Annual review of plant physiology and plant molecular biology* 50: 641–664.
- Etesami, H. & Jeong, B. R. (2018): Silicon (Si): Review and future prospects on the action mechanisms in alleviating biotic and abiotic stresses in plants. *Ecotoxicology and environmental safety* 147: 881–896.
- Frayssé, F., Pokrovsky, O. S., Schott, J. & Meunier, J.-D. (2009): Surface chemistry and reactivity of plant phytoliths in aqueous solutions. *Chemical Geology* 258 (3-4): 197–206.
- Frings, P. J., Clymans, W., Fontorbe, G., La Rocha, C. L. de & Conley, D. J. (2016): The continental Si cycle and its impact on the ocean Si isotope budget. *Chemical Geology* 425: 12–36.
- Hara, S., Hayashi, N., Hirano, S., Zhong, X.-N., Yasuda, S. & Komae, H. (2014): Determination of Germanium in Some Plants and Animals. *Zeitschrift für Naturforschung C* 45 (11-12): 1250–1252.
- Hernandez-Apaolaza, L. (2014): Can silicon partially alleviate micronutrient deficiency in plants? A review. *Planta* 240 (3): 447–458.
- Hodson, M. J. (2016): The development of phytoliths in plants and its influence on their chemistry and isotopic composition. Implications for palaeoecology and archaeology. *Journal of Archaeological Science* 68: 62–69.
- Kaufmann, P. B., Dayanandan, P., FRANKLIN, C. I. & Takeoka, Y. (1985): Structure and Function of Silica Bodies in the Epidermal System of Grass Shoots. *Annals of Botany* 55 (4): 487–507.
- Kaufmann, P. B., Dayanandan, P., Takeoka, W. C., Bigelow, J., Jones, J. D. & Iler, R. (1981): Silica in shoots of higher plants. In: Simpson, T. L. & Volcani, B. (Hrsg.) (1981): *Silicon and siliceous structures in biological systems*. Springer Verlag: 409–449.
- Klančnik, K., Vogel-Mikuš, K. & Gaberščik, A. (2014): Silicified structures affect leaf optical properties in grasses and sedge. *Journal of photochemistry and photobiology B: Biology* 130: 1–10.
- Krachler, M., Mohl, C., Emons, H. & Shotyk, W. (2002): Influence of digestion procedures on the determination of rare earth elements in peat and plant samples by USN-

- ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17 (8): 844–851.
- Kumar, S., Milstein, Y., Brami, Y., Elbaum, M. & Elbaum, R. (2017): Mechanism of silica deposition in sorghum silica cells. *The New phytologist* 213 (2): 791–798.
- Liang, Y., Nikolic, M., Bélanger, R., Gong, H. & Song, A. (2015): *Silicon in Agriculture*. Springer Netherlands, Dordrecht. ISBN: 978-94-017-9977-5.
- Liang, Y., Sun, W., Zhu, Y.-G. & Christie, P. (2007): Mechanisms of silicon-mediated alleviation of abiotic stresses in higher plants: a review. *Environmental Pollution* 147 (2): 422–428.
- Liang, Y., Zhu, J., Li, Z., Chu, G., Ding, Y., Zhang, J. & Sun, W. (2008): Role of silicon in enhancing resistance to freezing stress in two contrasting winter wheat cultivars. *Environmental and Experimental Botany* 64 (3): 286–294.
- Ma, J. F. (2003): Functions of Silicon in Higher Plants. In: Müller, Werner E. G., Jeanteur, P., Kostovic, I., Kuchino, Y., Macieira-Coelho, A. & Rhoads, R. E. (Hrsg.) (2003): *Silicon Biomineralization*. Springer Berlin Heidelberg: 127–147.
- Ma, J. F., Miyake, Y. & Takahashi, E. (2001): Chapter 2 Silicon as a beneficial element for crop plants. In: (2001): *Silicon in Agriculture*. Elsevier: 17–39.
- Ma, J. F., Tamai, K., Ichii, M. & Wu, G. F. (2002): A rice mutant defective in Si uptake. *Plant physiology* 130 (4): 2111–2117.
- Ma, J. F., Yamaji, N., Mitani, N., Tamai, K., Konishi, S., Fujiwara, T., Katsuhara, M. & Yano, M. (2007): An efflux transporter of silicon in rice. *Nature* 448 (7150): 209–212.
- Ma, J. F., Yamaji, N. & MITANI-UENO, N. (2011): Transport of silicon from roots to panicles in plants. *Proceedings of the Japan Academy, Series B* 87 (7): 377–385.
- Massey, F. P., Ennos, A. R. & Hartley, S. E. (2006): Silica in grasses as a defence against insect herbivores: contrasting effects on folivores and a phloem feeder. *The Journal of animal ecology* 75 (2): 595–603.
- Massey, F. P. & Hartley, S. E. (2006): Experimental demonstration of the antiherbivore effects of silica in grasses: impacts on foliage digestibility and vole growth rates. *Proceedings. Biological sciences* 273 (1599): 2299–2304.
- Mitani, N., Chiba, Y., Yamaji, N. & Ma, J. F. (2009): Identification and characterization of maize and barley Lsi2-like silicon efflux transporters reveals a distinct silicon uptake system from that in rice. *The Plant cell* 21 (7): 2133–2142.
- Mitani, N., Ma, J. F. & Iwashita, T. (2005): Identification of the silicon form in xylem sap of rice (*Oryza sativa* L.). *Plant & cell physiology* 46 (2): 279–283.
- Nissan, H., Blum, S., Shimoni, E. & Elbaum, R. (2015): Characterization of Silicon Accumulation in Maize Cell Suspension Cultures. *Silicon* 64: 1281.
- Parr, J. F., Dolic, V., Lancaster, G. & Boyd, W. E. (2001): A microwave digestion method for the extraction of phytoliths from herbarium specimens. *Review of Palaeobotany and Palynology* 116 (3-4): 203–212.
- Piperno, D. R. (2006): *Phytoliths*. AltaMira Press, Lanham, Md. ISBN: 0759103844.
- Piperno, D. R. (2014): *Phytolith analysis*. Elsevier/Academic Press. ISBN: 9781483297118.
- Pokrovski, G. S. & Schott, J. (1998a): Experimental study of the complexation of silicon and germanium with aqueous organic species: implications for germanium and silicon transport and Ge/Si ratio in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (21-22): 3413–3428.
- Pokrovski, G. S. & Schott, J. (1998b): Thermodynamic properties of aqueous Ge(IV) hydroxide complexes from 25 to 350°C: implications for the behavior of germanium and the Ge/Si ratio in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (9): 1631–1642.
- Pontigo, S., Ribera, A., Gianfreda, L., de la Luz Mora, María, Nikolic, M. & Cartes, P. (2015): Silicon in vascular plants: uptake, transport and its influence on mineral stress under acidic conditions. *Planta* 242 (1): 23–37.
- Rains, D. W., Epstein, E., Zasoski, R. J. & Aslam, M. (2006): Active Silicon Uptake by Wheat. *Plant and Soil* 280 (1-2): 223–228.
- Raven, J. A. (2003): Cycling silicon - the role of accumulation in plants. *New Phytologist* 158 (3): 419–421.
- Rodrigues, F. A. & Datnoff, L. E. (2015): *Silicon and Plant Diseases*. Springer International Publishing, Cham. ISBN: 9783319229294.
- Rosen, A. M. & Weiner, S. (1994): Identifying Ancient Irrigation. *Journal of Archaeological Science* 21 (1): 125–132.
- Rosenberg, E. (2009): Germanium: environmental occurrence, importance and speciation. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 8 (1): 29–57.
- Sato, K., Ozaki, N., Nakanishi, K., Sugahara, Y., Oaki, Y., Salinas, C., Herrera, S., Kisailus, D. & Imai, H. (2017): Effects of nanostructured biosilica on rice plant mechanics. *RSC Adv* 7 (22): 13065–13071.
- Sato, K., Yamauchi, A., Ozaki, N., Ishigure, T., Oaki, Y. & Imai, H. (2016): Optical properties of biosilicas in rice plants. *RSC Adv* 6 (110): 109168–109173.
- Schroeder, H. A. & Balassa, J. J. (1967): Abnormal trace metals in man: Germanium. *Journal of Chronic Diseases* 20 (4): 211–224.
- Soukup, M., Martinka, M., Bosnic, D., Caplovicová, M., Elbaum, R. & Lux, A. (2017): Formation of silica aggregates in sorghum root endodermis is predetermined by cell wall architecture and development. *Annals of Botany*: 1–15.
- Sparks, J. P., Chandra, S., Derry, L. A., Parthasarathy, M. V., Daugherty, C. S. & Griffin, R. (2011): Subcellular localization of silicon and germanium in grass root and leaf tissues by SIMS: evidence for differential and active transport. *Biogeochemistry* 104 (1-3): 237–249.
- Wassersleben, S. (2005): *Metall-Detoxifizierung durch Silizium in Silene und Arabidopsis*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- Wiche, O., Székely, B., Moschner, C., Heilmeyer, H. (2018): Germanium in the soil–plant system – a review. *Environmental Science and Pollution Research* 25: 31938–31956.
- Wu, J.-W., Shi, Y., Zhu, Y.-X., Wang, Y.-C. & Gong, H.-J. (2013): Mechanisms of Enhanced Heavy Metal Tolerance in Plants by Silicon. *Pedosphere* 23 (6): 815–825.
- Yalçın, N. & Sevinç, V. (2001): Studies on silica obtained from rice husk. *Ceramics International* 27 (2): 219–224.
- Yamaji, N., Chiba, Y., Mitani-Ueno, N. & Feng Ma, J. (2012): Functional characterization of a silicon transporter gene implicated in silicon distribution in barley. *Plant physiology* 160 (3): 1491–1497.
- Yamaji, N. & Ma, J. F. (2009): A transporter at the node responsible for intervascular transfer of silicon in rice. *The Plant cell* 21 (9): 2878–2883.

- Yoshida, S., Ohnishi, Y. & Kitagishi, K. (1962): Histochemistry of Silicon in Rice Plant. *Soil Science and Plant Nutrition* 8 (2): 1–5.
- Yost, C. L. & Blinnikov, M. S. (2011): Locally diagnostic phytoliths of wild rice (*Zizania palustris* L.) from Minnesota, USA: comparison to other wetland grasses and usefulness for archaeobotany and paleoecological reconstructions. *Journal of Archaeological Science* 38 (8): 1977–1991.
- Zhang, C., Kang, H., Lv, K., Chen, H. & Yuan, S. (2011): Maize Phytoliths and Photoluminescent Silica Nanotubes Prepared from a Natural Silica Resource. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (22): 12521–12526.

### **Anschriften der Autor(inn)en:**

**Kaiser, Sabine\***: TU Bergakademie Freiberg, E-Mail: [sabine.kaiser@student.tu-freiberg.de](mailto:sabine.kaiser@student.tu-freiberg.de)

**Moschner, Christin**: TU Bergakademie Freiberg, AG Biologie/Ökologie, Leipziger Str. 29, 09599 Freiberg, E-Mail: [christin.moschner@ioez.tu-freiberg.de](mailto:christin.moschner@ioez.tu-freiberg.de)

**Wiche, Oliver**: TU Bergakademie Freiberg, AG Biologie/Ökologie, Leipziger Str. 29, 09599 Freiberg, E-Mail: [oliver.wiche@ioez.tu-freiberg.de](mailto:oliver.wiche@ioez.tu-freiberg.de)

\*Korrespondierende Autorin