

Einfluss steigender Schwefeldüngung auf Schwefel- und Glutathionkonzentration von Rebstecklingen der Sorten 'Cabernet Sauvignon', 'Riesling', 'Sauvignon blanc' und 'Spätburgunder'

ALBERT LINSENMEIER¹, OTMAR LÖHNERTZ¹, HEIKO BASTIAN¹ und EWALD SCHNUG²

¹ Forschungsanstalt Geisenheim, Fachgebiet Bodenkunde und Pflanzenernährung
D-65366 Geisenheim, Von-Lade-Straße 1
E-Mail: Linsenmeier@fa-gm.de

² Julius Kühn-Institut, Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen,
Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde
D-38116 Braunschweig, Bundesallee 50

Traubentragende einjährige Stecklinge verschiedener Rebsorten wurden in Perlit mit Nährlösungen unterschiedlicher Schwefelkonzentration gedüngt. Die Rebsorten unterschieden sich in den untersuchten Schwefelkonzentrationen im Blatt (Gesamtschwefel, organischer Schwefel, Sulfat und Glutathion (GSH)). 'Cabernet Sauvignon' wies die geringsten Konzentrationen auf; es folgten 'Spätburgunder', 'Riesling' und 'Sauvignon blanc'. Der Schwefel im Blatt bestand zu 0,4 % aus Glutathion, zu 7,1 % aus Sulfat und zu 92,5 % aus den restlichen organischen Schwefelverbindungen (Aminosäuren, Eiweiß, Peptide). Durch die Schwefeldüngung konnten die Konzentrationen aller Schwefelparameter im Blatt gesteigert werden. Die Blattschwefelkonzentrationen betragen allerdings schon in der Kontrolle durchschnittlich das Doppelte im Vergleich zu sehr gut mit Schwefel versorgten Freilandreben. Da die Kontrolle mit schwefelfreier Nährlösung gedüngt wurde, wird vermutet, dass Perlit große Mengen an Schwefel abgibt. Die Konzentration an Glutathion im Blatt entsprach den im Freiland gefundenen Werten. Für Trauben konnte nur ein tendenzieller Zusammenhang zwischen Schwefelversorgung und Glutathionkonzentration gefunden werden. Trotz der hohen Schwefelkonzentrationen im Blatt lagen die Glutathionkonzentrationen in der Traube ('Spätburgunder': 20 mg GSH pro Kilogramm frischen Pflanzenmaterials (FM) bis 'Sauvignon blanc': 35 mg GSH/kg FM) in den von anderen Autoren gefundenen Bereichen.

Schlagwörter: Rebe, Düngung, Schwefel, Sulfat, Glutathion

Influence of increasing sulfur fertilisation on the concentrations of sulfur and glutathione in grapevine cuttings of the varieties 'Cabernet Sauvignon', 'Riesling', 'Sauvignon blanc' and 'Pinot noir'. One year old cuttings with grapes of different varieties grown in perlite were fertilised with nutrient solutions with varying sulfur concentrations. The vine varieties differed in the concentration of the found sulfur contents (total sulfur, organic sulfur, sulfate and glutathione (GSH)) in the leaves. 'Cabernet Sauvignon' showed the lowest concentrations followed by 'Pinot noir', 'Riesling' and 'Sauvignon blanc'. The sulfur content in the leaves consisted of glutathione (0.4 %), sulfate (7.1 %) and of the remaining organic sulfur compounds (92.5 %), i.e. amino acids, proteins and peptides. Sulfur fertilisation resulted in an increased concentration of all sulfur parameters in the leaves. But even in the control variant, the concentration of sulfur in the leaves was on average twice as high as in very well supplied vines in the field. As the control variant was not fertilised with sulfur, we suppose that perlite releases high amounts of sulfur. Glutathione concentrations in the leaves were at the same level as found in field. For grapes in tendency only a minor relation could be found between sulfur fertilisation and glutathione concentration. In spite of the high sulfur concentration in the leaves, the glutathione concentration in the grapes was at the same level as found by other authors ('Pinot noir': 20 mg GSH per kilogramm of fresh plant material (FM); 'Sauvignon blanc': 35 mg GSH/kg FM).

Keywords: vine, fertilisation, sulfur, sulfate, glutathione

L'influence d'une augmentation de la fertilisation soufrée sur les concentrations de soufre et de glutathione dans les boutures des cépages 'Cabernet Sauvignon', 'Riesling', 'Sauvignon blanc' et 'Spätburgunder'. Des boutures de différents cépages, âgées d'un an et porteuses de grappes, ont été placées dans de la perlite et fertilisées avec des solutions nutritives présentant diverses concentrations de soufre. Les cépages se distinguaient par les concentrations de soufre examinées dans la feuille (teneur totale en soufre, soufre organique, sulfate et glutathione (GSH)). 'Cabernet Sauvignon' présentait les concentrations les plus faibles, suivi par 'Spätburgunder', 'Riesling' et 'Sauvignon blanc'. Le soufre dans la feuille se composait de 0,4 % de glutathione, de 7,1 % de sulfate et de 92,5 % des autres composés de soufre organiques restants (acides aminés, protéines, peptides). Les concentrations de tous les paramètres du soufre ont pu être augmentées grâce à la fertilisation soufrée. Les concentrations du soufre dans la feuille étaient toutefois deux fois plus élevées dans les vignes de contrôle que dans les vignes cultivées en plein champ, très bien alimentées en soufre. Étant donné que les vignes de contrôle ont fait l'objet d'une fertilisation sans soufre, on suppose que la perlite émet de grandes quantités de soufre. La concentration de glutathione dans la feuille correspondait aux valeurs trouvées en plein champ. En ce qui concerne les raisins, on a seulement pu trouver qu'il y aurait plutôt une relation entre l'alimentation en soufre et la concentration de glutathione. Malgré les concentrations de soufre élevées dans la feuille, les concentrations de glutathione dans le raisin ('Spätburgunder': 20 mg de GSH par kilogramme de matière végétale fraîche (FM) jusqu'à 'Sauvignon blanc': 35 mg de GSH/kg FM) se situaient dans les plages trouvées par les autres auteurs.

Mots clés : vigne, fertilisation, soufre, sulfate, glutathione

Schwefel wird von Pflanzen in großen Mengen für den Stoffwechsel benötigt. Der Blickwinkel, aus dem Schwefel als Pflanzennährstoff betrachtet wird, hat sich seit Anfang der 80er-Jahre stark verändert. Nach dem zunehmenden Auftreten von Waldschäden wurde die Rauchgasentschwefelung gesetzlich verordnet und der Schwefelgehalt von Heizöl und Dieselmotoren reduziert. Demzufolge sank die atmosphärische S-Deposition in Deutschland von durchschnittlich 50, im Extremfall auch 150 kg S/ha im Jahr auf heute weniger als 3 kg S/ha (SAALBACH, 1984; BLOEM, 1998; UMWELTBUNDESAMT, 2012). Würden zuvor nur Probleme diskutiert, die aus einem Zuviel an Schwefel entstanden, so treten nun Fragen in den Vordergrund, die sich aus zu geringer Schwefelverfügbarkeit ergeben könnten. Bei landwirtschaftlichen Kulturen wurde Anfang der 80er-Jahre in intensiv genutzten Anbaubereichen erstmals akuter Schwefelmangel nachgewiesen. Mitte der 80er-Jahre wurde eine zunehmende Tendenz zu akuten Schwefelmangelsymptomen bei Raps und mit Beginn der 90er-Jahre auch bei Getreide festgestellt. Heute neigen alle ungedüngten Rapsbestände zu Schwefelmangelsymptomen (BLOEM, 1998).

Schwefelmangelsymptome sind im Weinbau unbekannt; zudem spielen Ertragsmaximierung bzw. Wachstumsbeschränkungen im hiesigen Weinbau keine Rolle; entscheidend sind die Qualität und Gärfähigkeit des Mostes. Schwefelverbindungen und besonders Sulfat, Methionin und Glutathion (GSH) sind für die Vermehrung der Hefe unentbehrlich. Auch an der Aromabildung sind Schwefelverbindungen beteiligt; in ihren Gehalten bestehen große Sortenunterschiede. Des Weiteren wird das Redoxpoten-

zial des Weines von einer Schwefelverbindung, von Glutathion, beeinflusst.

Damit verbunden ist ein positiver Einfluss auf Aromastoffe. Außerdem werden Bräunungsreaktionen verhindert (RAUHUT, 1996; RITTER et al., 1996).

Trotz der großen Bedeutung ist allerdings wenig über den Schwefelbedarf von Reben bekannt. Currie et al. stellten 1983 fest, dass Schwefelmangel im deutschen Weinbau nicht bekannt sei und deswegen spezielle Untersuchungen zum Hauptnährstoff Schwefel bei Reben fehlten (CURRIE et al., 1983). Dies gilt auch noch heute. Unseres Wissens wurde bisher kein Versuch zur Schwefeldüngung bei Reben veröffentlicht. Deshalb sollen hier die Ergebnisse aus einem Gewächshausversuch zur Schwefeldüngung vorgestellt werden. Hierbei wurden Stecklinge mit steigenden Mengen an Schwefel in der Bodenlösung versorgt. In den Blättern wurde Gesamtschwefel, Sulfat und Glutathion bestimmt. Die Stecklinge wurden nach einem veränderten Verfahren von MULLINS und RAJASEKARAN (1981) gepflegt, so dass sie schon im ersten Jahr Trauben bildeten. Damit konnte der Einfluss der Schwefeldüngung auch auf die Glutathionkonzentration in der Traube untersucht werden.

Material und Methoden

Stecklingsversuch

Die Stecklingspflege nach MULLINS und RAJASEKARAN (1981) gliedert sich in zwei Phasen (Abb. 1): In der

ersten erfolgte die Bewurzelung, wobei sichergestellt wurde, dass die Knospe nicht austrieb. Dazu wurden die während der Winterruhe geschnittenen Stecklinge in einen auf 26 °C temperierten und mit Perlit gefüllten Container gepflanzt. Die Umgebungsluft wurde auf 4 °C abgekühlt. So wurden Bedingungen geschaffen, die es ermöglichten, dass die Wurzeln austrieben, nicht aber die Knospe. Nach vier Wochen war die Wurzel entwickelt. Die Reben wurden in mit Perlit gefüllte Töpfe gepflanzt (Mitte April).

In der zweiten Phase erfolgte das Austreiben der Knospen, welches bei Tageslicht und ca. 24 °C nach wenigen Tagen stattfand. Blätter, die die Infloreszenzen umgaben, mussten so schnell wie möglich entfernt

endständig gehalten. Zwölf Wochen nach dem Austrieb erreichten die Trauben das Stadium „Weichwerden“. Nach 16 bis 18 Wochen waren die Trauben reif.

Düngung

Ab Ende Mai standen die Pflanztöpfe im Gewächshaus auf Tischen, die jeden zweiten Tag mit Nährlösung überflutet wurden. Diese Nährlösung enthielt mit Ausnahme von Schwefel in allen Düngungsstufen die gleiche Menge an Nährelementen. Die Stickstoffversorgung erfolgte durch Kaliumnitrat (40 mg/l). Zusätzlich enthielten die Nährlösungen Schwefel in den Konzentrationen 0, 5, 20 und 50 mg Schwefel pro

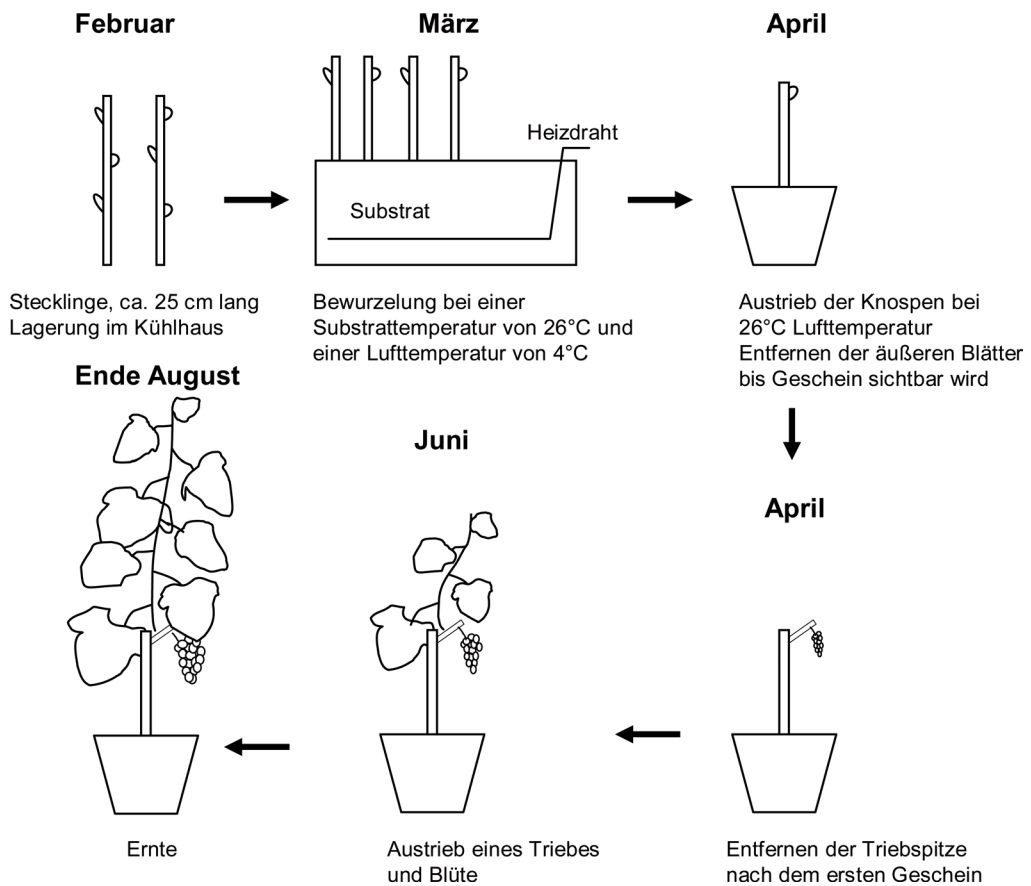


Abb. 1: Stecklingspflege nach MULLINS und RAJASEKARAN (1981)

werden. Sobald sich die Triebspitze entwickelt hatte, wurde auch diese abgetrennt. In der weiteren Entwicklung wurden alle austreibenden Knospen entfernt, lediglich ein aus der Achsel austreibender Trieb wurde übrig gelassen. Die Blätter dieses Triebes übernahmen die Versorgung der Pflanze mit Assimilaten. In der Folgezeit wurden sich bildende Seitentriebe regelmäßig entfernt, und auch das Geschein wurde

Liter (Tab. 1).

Probenvorbereitung

Bei der Probennahme für die Sulfat- und Gesamtschwefelbestimmung wurden Blätter ausgewählt, die gegenüber den Infloreszenzen inseriert waren (Mitte August). Für die Glutathionbestimmung (Ende Juli)

Tab. 1: Zusammensetzung der Nährlösungen der verschiedenen Düngungsvarianten

S (mg/l)	Flory 1 (g/l)	Flory 10 (g/l)	KNO ₃ (mg/l)	CaSO ₄ 2H ₂ O (mg/l)	CaCO ₃ (g/l)
0 (Kontrolle)	1	0,1	144	0	156
5	1	0,1	144	26,9	141
20	1	0,1	144	108	94
50	1	0,1	144	269	0

wurden Blätter aus dem mittleren Bereich des Triebes für die Analysen benutzt. Die Blätter wurden nicht mit Pflanzenschutzmitteln behandelt und nicht gewaschen; die Trocknung erfolgte im Trockenschrank bei 60 °C. Für die Glutathionbestimmung vorgesehene Trauben (Probennahme Ende August) und Blätter wurden nach dem Wiegen sofort ungewaschen analysiert. Die Messung der Triebblänge erfolgte Ende Juli, das Wägen und Trocknen der Pflanzen zur Bestimmung der Trockenmasse erfolgte Ende August.

Reagenzien

Aceton, Aktivkohle, Bariumchlorid, Essigsäure, EDTA-Na₂H₂ * 2 H₂O, Magnesiumperchlorat-Anhydrit, Na₂HPO₄, NaH₂PO₄ * H₂O, NaOH, Phtalsäure, Seesand, Sulfosalicylsäure und Vanadium(V)-Oxid wurden bei Merck (Darmstadt, Deutschland) erworben. Polyvinylpyrrolidon (PVPP), 5,5-Dithio-2-Nitrobenzoesäure (DTNB) und Glutathion (GSH) wurden bei Sigma (St. Louis, USA) und Salzsäure (37 %) sowie ortho-Phosphorsäure (85 %) bei Fluka (St. Louis, USA) erworben.

Gesamtschwefelbestimmung

Die Analysen wurden mit dem Gerät „Sulfur determinator SC-132“, Modell 781-400 der Firma Leco Corporation (St. Joseph, USA) durchgeführt. Dazu wurden ungefähr 0,2 g zermahlene Pflanzenmaterial in ein Keramik-Schiffchen auf 1 mg genau eingewogen und mit Vanadium (V)-Oxid als Katalysator bedeckt. Die Verbrennung erfolgte unter einer Sauerstoffatmosphäre bei 1300 °C. Dabei werden die Schwefelverbindungen im Pflanzenmaterial verbrannt. Es entsteht unter Sauerstoffaufnahme Schwefeldioxid. Durch Unterdruck wurde das entstehende Gas durch Magnesiumperchlorat-Anhydrit geleitet und hierdurch getrocknet. Anschließend wurde das Sulfat in einer Infrarotmesszelle bestimmt und der S-Gehalt in Prozent angegeben. Jede Probe wurde zweimal gemessen.

Sulfatbestimmung

Bei der Probenvorbereitung nach SINCLAIR (1974) wurden 0,1 g des zermahlene und homogenisierte Blattmaterials in eine 100 ml-Plastikflasche eingewogen, mit Extraktionslösung (25 ml 99 - 100 %ige Essigsäure, 10 ml 37 %ige Salzsäure, 10 ml 85 %ige ortho-Phosphorsäure, mit zweifach entmineralisiertem Wasser auf einen Liter verdünnt) und ungefähr 0,15 g Aktivkohle versetzt, 25 min mit 30 U/min geschüttelt und filtriert. Die Aktivkohle wurde zuvor folgendermaßen gereinigt: 100 g Aktivkohle wurden in einem Liter 37 %iger Salzsäure gekocht und anschließend mit zweifach entmineralisiertem Wasser in einem Filter gewaschen, bis im Filtrat kein Sulfat mehr nachweisbar war. Die Kontrolle erfolgte mittels Bariumchlorid, welches mit Sulfat einen weißen Niederschlag von Bariumsulfat bildet. Die gewaschene Aktivkohle wurde aus dem Filter gelöst und im Trockenschrank bei 60 °C über Nacht getrocknet. Das Sulfat wurde anschließend mittels Ionenchromatographie bestimmt (Tab. 2).

Tab. 2: Methodenkenndaten der Ionenchromatographie zur Sulfatbestimmung

Gerät	„761 Compact IC“, Firma Metrohm (Herisau, Schweiz)
Säule	Hamilton PRP-X100
Eluent	2 mM Phtalsäure, 7,6 % Aceton, pH 5,5 (NaOH)
Probenvolumen	100 µl
Verdünnung	1 : 10
Fließgeschwindigkeit	2 ml/min
Temperatur	20 °C
Wiederholbarkeit (n = 5)	9,6 % rel. Standardabweichung

Glutathionbestimmung

Frisches Pflanzenmaterial (1 g) wurde mit 10 ml 4 %iger (w/v) Sulfosalicylsäure und Seesand zerrieben

und 2 min bei 13000 U/min zentrifugiert, 1 ml Überstand mit 1 ml Polyvinylpyrrolidon (PVPP) vermischt und bei 13000 U/min 5 min zentrifugiert. 1 ml Überstand wurde mit 1 ml 1-molarer K_2HPO_4 -Lösung neutralisiert und direkt gemessen. Der gewonnene Extrakt wurde nach BERGMAYER (1986; verändert) photometrisch bestimmt. Dabei wurde GSH nicht-enzymatisch durch 5,5-Dithio-2-Nitrobenzoesäure (DTNB) zu Glutathion-Disulfid oxidiert; im Gegenzug wurde DTNB zu TNB (2-Nitro-5-Thiobenzoesäure) reduziert, welches photometrisch gemessen wurde. Die TNB-Bildung pro Zeiteinheit ist proportional zum Gesamt-Glutathiongehalt, der über eine Kalibrierkurve berechnet wurde.

Es wurden fünf Lösungen vorbereitet:

(1) Phosphat/EDTA-Lösung: In 250 ml zweifach entmineralisiertem Wasser wurden 3,99 g Na_2HPO_4 , 0,43 g $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ und 0,59 g EDTA- $Na_2H_2 \cdot 2H_2O$ gelöst; (2) NADPH/Puffer-Lösung: In 100 ml Lösung (1) wurden 26,6 mg „NADPH, Tetranatriumsalz“ gelöst; (3) DTNB-Lösung: In 10 ml Lösung (1) wurden 23,8 mg DTNB (5,5-Dithio-2-Nitrobenzoesäure) gelöst; (4) Glutathionreduktase-Lösung: Die Vorratslösung (120 U/mg) wurde mit Lösung (1) 1:16 verdünnt; (5) Glutathion-Standardlösung: 30,73 mg GSH wurden in 5 ml zweifach entmineralisiertem Wasser gelöst. 0,5 ml dieser Lösung wurden zu 10 ml verdünnt, um eine Konzentration von 1 mmol/l zu erreichen.

In einer Einweg-Küvette wurden 300 μ l Extrakt mit 300 μ l 1 M K_2HPO_4 neutralisiert, mit 2,1 ml NADPH/Puffer-Lösung (2) mit 300 μ l DTNB-Lösung (3) gemischt und im Photometer 5 min auf 30 °C temperiert. Anschließend wurden durch Zugabe von 100 μ l Glutathionreduktase-Lösung (4) die Reaktion gestartet und die Extinktionsänderung/Zeit bei 412 nm gemessen. Aus einer Kalibriergeraden wurden die Gehalte berechnet.

Statistik

Signifikante Unterschiede zwischen den Mittelwerten wurden mittels einfaktorier ANOVA und dem Post-Hoc-Test Tukey bei einer 5 %igen Fehlerwahrscheinlichkeit ermittelt. Die Fehlerbalken in den Abbildungen stellen den Standardfehler dar. Die durchgeführten Regressionen waren linear; das dabei angegebene r^2 stellt das Quadrat des Pearsonschen Korrelationskoeffizienten dar.

Ergebnis und Diskussion

Die Pflanzen des Stecklingsversuches fanden in allen Varianten gute Voraussetzungen zum Wachsen. Typische S-Mangelsymptome, die sich in der Kontrolle durch extremen Kümmerwuchs, Marmorierung der Blätter und löffelartige Blattdeformationen (BLOEM, 1998; SCHNUG, 1998) hätten zeigen müssen, blieben aus. Trotz der schwefelfreien Nährlösung stand den Pflanzen folglich ausreichend Schwefel zur Verfügung, den sie wahrscheinlich aus dem Perlit lösten.

Sortenunterschiede

Die Konzentration der Schwefel-Verbindungen in Blatt und Traube der vier untersuchten Rebsorten war stark unterschiedlich (Tab. 3). Bei allen gemessenen Blatt-Parametern nahm die Konzentration in folgender Reihung zu: 'Cabernet Sauvignon', 'Spätburgunder', 'Riesling', 'Sauvignon blanc'. Beim Gesamtschwefel und Glutathion im Blatt waren die Konzentrationen in 'Sauvignon blanc' um ca. 50 % höher als bei 'Cabernet Sauvignon'. Bei Sulfat betrug diese Steigerung sogar knapp 100 %. Bezüglich der gebildeten Trockenmasse sowie dem Glutathion in der Traube war die Reihenfolge ähnlich. 'Cabernet Sauvignon' war allerdings an zweithöchster Stelle: 'Spätburgunder', 'Riesling', 'Cabernet Sauvignon', 'Sauvignon blanc'. Allerdings war die Anzahl der Traubenproben bei den Rebsorten 'Riesling' und 'Spätburgunder' sehr gering; bei 'Spätburgunder' konnten fünf, bei 'Riesling' nur zwei Trauben analysiert werden. Dies war auf die nicht optimalen Wachstumsbedingungen zurückzuführen und auf die Tatsache, dass 'Riesling' allgemein bei dieser Behandlung zu einer geringeren Fruchtbildung neigt (MULLINS und RAJASEKARAN, 1981).

Wachstum

Beim vegetativen Ertrag zeigten sich bei allen Rebsorten die gleichen Tendenzen einer Optimumskurve mit Wachstumshemmungen aufgrund von hoher Schwefeldüngung (Abb. 2; Abb. 3): Die Triebblänge bzw. gebildete Blatt-Trockenmasse stieg ausgehend von der Kontrolle mit einer zusätzlichen Schwefeldüngung (5 mg/l) an und sank in den Varianten mit 20 mg/l im Durchschnitt wieder auf den Ausgangswert. Der Düngeeffekt war bei der Trockenmasse allerdings erst mit 8 %iger Fehlerwahrscheinlichkeit absicherbar. Wachstumshemmungen werden auch bei anderen

Pflanzen beschrieben. So berichten CHAPMAN et al. (1966; zit. in BERGMANN, 1988) von Wachstumshemmung in Folge von Sulfatüberschuss. Demnach weisen Zuckerrüben mit zu hoher Schwefelverfügbarkeit ohne Blattsymptome nur 59 % der Wuchshöhe gegenüber normal ernährten Pflanzen auf, Tomaten 28 %, Baumwolle 31 % und Luzerne 57 %.

Der Stecklingsversuch gibt nur einen kleinen Ausschnitt der möglichen Ernährungszustände wieder. Es wurde kein Schwefelmangel beobachtet. Auch der toxische Bereich mit Blattsymptomen wurde nicht erreicht, so dass weder der Beginn des Mangelbereichs noch die „maximale Wachstumshemmung ohne Blattsymptome“ bestimmt werden konnte.

Schwefelverbindungen

Alle untersuchten Sorten reagierten auf eine zunehmende Schwefeldüngung mit einer deutlichen Konzentrationssteigerung der verschiedenen betrachteten Schwefelverbindungen im Blatt (Gesamtschwefel: Abb. 4; Sulfat: Abb. 5; Glutathion: Abb. 6). Auch die Konzentration an organischem Schwefel (Differenz zwischen Gesamtschwefel und Sulfat) stieg mit zunehmender Düngung an, wobei sich organischer Schwefel und Gesamtschwefel aufgrund des geringen Anteils des Sulfats am Gesamtschwefel nur minimal unterschieden (nicht dargestellt). Die erzielte Steigerung durch die Schwefeldüngung war beim Gesamtschwefel am niedrigsten. Die Konzentrationen waren bei 50 mg/l in der Nährlösung um 30 % ('Riesling') bis 40 % ('Sauvignon blanc') höher als in der Kontrolle. Bei Sulfat lag diese Steigerung bei durchschnittlich 55 %, und bei der Glutathionkonzentration im Blatt war die Steigerung von der Kontrolle zur hochgedüngten Variante mit 65 % am höchsten. Bei den Sorten reagierte 'Sauvignon blanc' im Durchschnitt am stärksten auf eine steigende Schwefelversorgung; das Glutathion im Blatt war in der 50 mg/l-Variante um über 85 % gegenüber der Kontrolle angestiegen. Die Sorte 'Riesling' reagierte dagegen beim Gesamtschwefel und beim Sulfat am schwächsten auf veränderte Schwefelversorgung.

Die Schwefelkonzentration in Pflanzen liegt im Allgemeinen zwischen 0,1 und 0,5 % TM. Des Weiteren lässt sich das N/S-Verhältnis für die Beurteilung der Schwefelversorgung heranziehen; es sollte zwischen 11 und 15 liegen (BERGMANN, 1988).

Bei einer Stickstoffkonzentration der Rebblätter zwischen 2 und 2,5 % würde demnach ein Schwefelman-

gel unterhalb 0,15 bis 0,20 % S beginnen. Die Reben enthielten mit einem Wertebereich von 0,39 bis 1,07 % S in TM das Zwei- bis Siebenfache dieser Konzentration. Der Versorgungszustand der Reben war somit sehr gut bis überversorgt. Da dies auch für die Kontrolle gilt, die ohne Schwefel gedüngt wurde, folgt, dass im Perlit wesentlich höhere Mengen an pflanzenverfügbarem Schwefel waren, als im Freiland üblich. Bei einem Sortenvergleich im Freiland wies 'Riesling' eine Schwefelkonzentration im Blatt von 0,32 % und 'Spätburgunder' von 0,29 % S in TM auf (Daten nicht dargestellt). Die hohen Werte zeigen, dass die Kontrolle keine Nullvariante mit Schwefelmangel darstellte. Nach BERGMANN (1988) werden üblicherweise 40 % des aufgenommenen Sulfats in organische Verbindungen reduziert. 60 % des Gesamtschwefels müssten demnach als Sulfat vorliegen. Bei diesem Stecklingsversuch lag dieser Anteil nur bei 7 %. Sulfatwerte für Rebblätter aus der Literatur sind nicht bekannt, aber es scheint, dass selbst die hohe Schwefeldüngung in diesem Versuch die Sulfatkonzentration in den Blättern im Gegensatz zum Gesamtschwefel nicht deutlich ansteigen ließ. Auch für Glutathion im Blatt liegen keine Ergebnisse aus der Literatur vor. Eigene Proben bei normaler Schwefelversorgung ergaben Konzentrationen von 120 mg GSH/kg TM im Freiland bzw. bis zu 400 mg GSH/kg TM im Gewächshaus (nicht dargestellt). Dies entspricht den in diesem Versuch gefundenen Werten. Folglich war auch die Glutathionkonzentration, obwohl sie deutlich auf die Schwefeldüngung ansprach, nicht nennenswert überhöht. Die hohen Konzentrationen an Gesamtschwefel müssten demnach durch Proteine und freie Aminosäuren zu Stande gekommen sein.

Durch die Schwefeldüngung stieg die Konzentration an Gesamtschwefel, Sulfat sowie organischem Schwefel bzw. Glutathion an. Die Hauptformen reduzierten Schwefels sind Glutathion, Methionin und Cystein. Trotz des sehr unterschiedlichen absoluten Gehalts an Schwefel blieb dabei der Anteil von Sulfat am Gesamtschwefel nahezu gleich bei 7 %, was sich in einer engen Korrelation niederschlägt (Abb. 7). Mit zunehmender Schwefeldüngung nahm der Sulfat-Anteil kontinuierlich von 6,5 % auf 7,5 % im Mittel zu. Der Gehalt an organischem Schwefel fiel folglich von 93,5 % auf 92,5 % (Abb. 8). Nach MENGEL (1991) sowie DELOCH (1960; zit. in MENGEL, 1991) wird mit zunehmender Schwefeldüngung immer weniger des aufgenommenen Sulfats zu organischem Schwefel reduziert; ab einem bestimmten Schwefelangebot wird

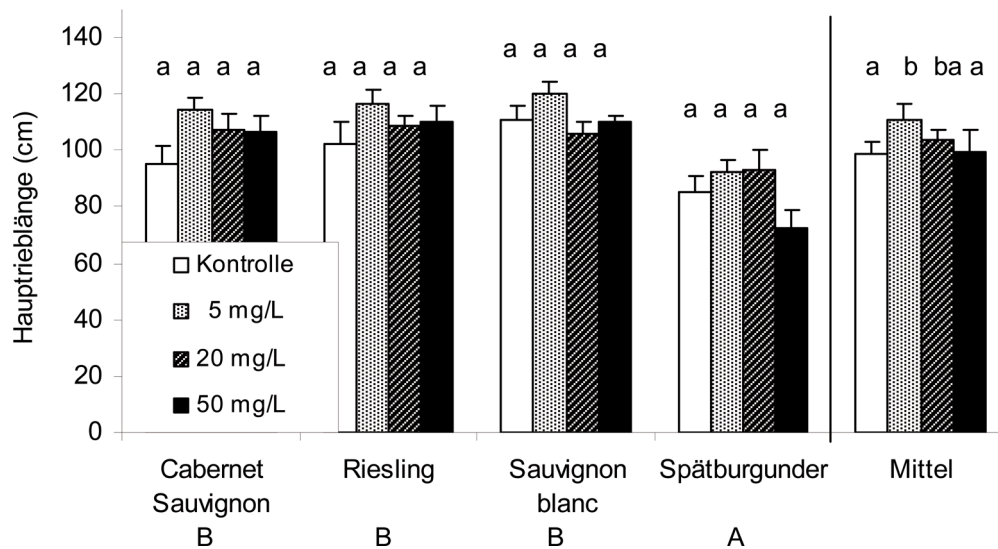


Abb. 2: Durchschnittliche Haupttrieblänge am Versuchsende. Die Fehlerbalken stellen den Standardfehler dar. Signifikante Unterschiede zwischen den Sorten sind mit verschiedenen Großbuchstaben unter der Abbildung dargestellt ($\alpha = 5\%$). Signifikante Unterschiede zwischen den Düngestufen sind mit Kleinbuchstaben über den Säulen angegeben.

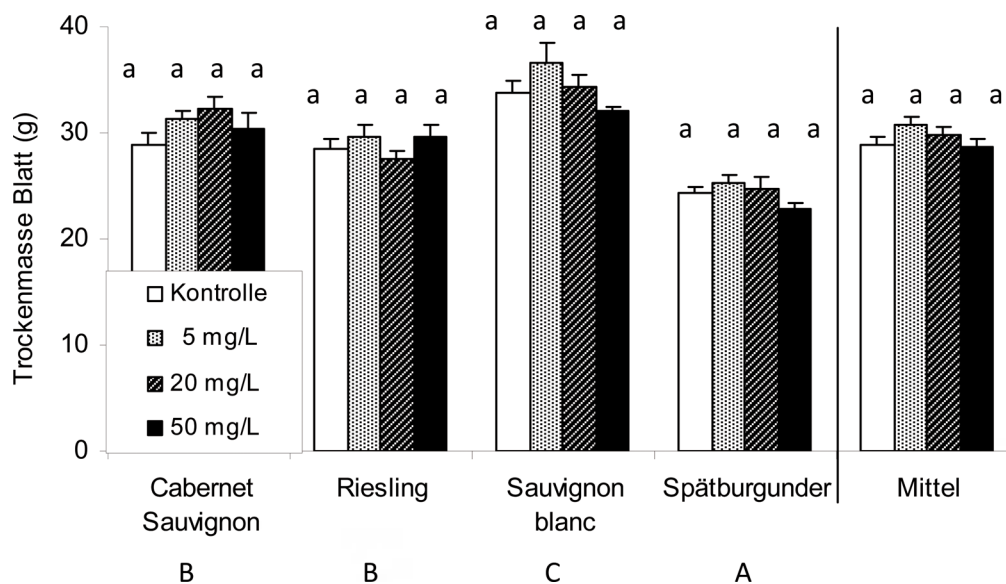


Abb. 3: Trockenmasse der Blätter pro Rebe. Die Fehlerbalken stellen den Standardfehler dar. Signifikante Unterschiede zwischen den Sorten sind mit verschiedenen Großbuchstaben unter der Abbildung dargestellt ($\alpha = 5\%$). Signifikante Unterschiede zwischen den Düngestufen sind mit Kleinbuchstaben über den Säulen angegeben.

der Höchstwert an organischem Schwefel in der Pflanze erreicht, und sämtliches aufgenommene Sulfat wird als Sulfat eingelagert. Die hier vorliegenden Ergebnisse zeigen aber ein anderes Verhalten: Auch bei den hohen Schwefel-Gaben wird noch der Großteil (90 %; nicht dargestellt) des zusätzlich aufgenommenen Sulfats zu organischem Schwefel reduziert. Der Anteil des Glutathions am Gesamtschwefel nahm im Mittel mit der Schwefeldüngung ebenfalls zu; bei den Sorten 'Cabernet Sauvignon' sowie bei 'Spätburgun-

9). Dies entspricht den in der Literatur beschriebenen Bereichen: 29 bis 114 mg GSH/kg FM (CHEYNIER et al., 1989); 9 bis 98 mg GSH/kg FM (ADAMS und LIYANAGE, 1993); 17 bis 30 mg GSH/kg FM (OKUDA und YOKOTSUKA, 1999); 11 bis 42 mg GSH/l (FRACASSETTI et al., 2011).

Die Anzahl der Proben war bei den Rebsorten 'Riesling' und 'Spätburgunder' sehr gering; bei 'Spätburgunder' konnten fünf, bei 'Riesling' nur zwei Trauben analysiert werden. In den Düngevarianten mit 20 bzw.

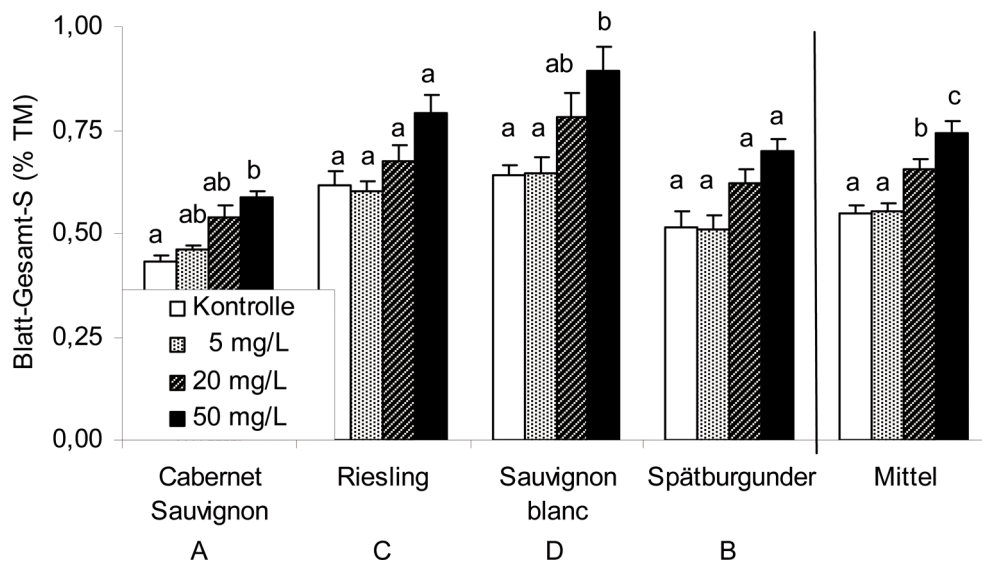


Abb. 4: Gesamtschwefelkonzentration im Blatt. Die Fehlerbalken stellen den Standardfehler dar. Signifikante Unterschiede zwischen den Sorten sind mit verschiedenen Großbuchstaben unter der Abbildung dargestellt ($\alpha = 5\%$). Signifikante Unterschiede zwischen den Düngevarianten sind mit Kleinbuchstaben über den Säulen angegeben.

der' fand sich jedoch in der höchsten Düngevariante wieder eine leichte Abnahme. Glutathion hat einen Anteil von durchschnittlich 0,4 % am Gesamtschwefel; folglich werden nahezu 100 % des reduzierten Schwefels (90 % des aufgenommenen Sulfat-Schwefels) zu den Aminosäuren Methionin und Cystein reduziert. BERGMANN (1988) gibt dagegen an, dass nur 40 % des aufgenommenen Sulfats in organische Verbindungen reduziert werden. Dabei werden in Tabak 67 bis 70 % des reduzierten Schwefels zu Glutathion, 27 bis 30 % zu Methionin und 2 bis 8 % zu Cystein reduziert (RENNENBERG et al., 1979).

Die in den Trauben gefundenen Konzentrationen an Glutathion lagen zwischen 17 mg und 51 mg GSH pro Kilogramm frischen Pflanzenmaterials (FM) (Abb.

50 mg/l standen damit keine Trauben zur Verfügung. Im Mittel konnte in diesem Versuch keine Steigerung der Glutathionkonzentration in der Traube durch eine höhere Schwefelversorgung festgestellt werden (aufgrund der niedrigen Probenzahl wurden die Werte für die Sorten 'Riesling' und 'Spätburgunder' nicht in das Mittel eingerechnet). Bei 'Cabernet Sauvignon' lagen die Mittelwerte zwischen 23 und 30 mg GSH/kg FM, ohne dass sich durch die Schwefeldüngung ein Trend abzeichnete. Die Glutathionkonzentrationen der Sorten 'Spätburgunder' und 'Riesling' lagen erwartungsgemäß relativ niedrig. Gegenüber der Kontrolle stieg bei diesen beiden Sorten das Glutathion bei der Düngung mit 5 mg/l tendenziell an. Auch bei der Rebsorte 'Sauvignon blanc' stieg die Glutathionkonzentration in den Trauben im Durchschnitt mit der Düngung an.

Der gegenteilige Effekt mit den höchsten Glutathionkonzentrationen in der Kontrolle der Sorte 'Cabernet Sauvignon' könnte somit auch ein Ausreißer gewesen sein – womöglich aufgrund der untypi-

schen Wachstumsbedingungen der traubentragenden Stecklinge, die sehr unterschiedliche Traubengewichte hervorgebracht hatten.

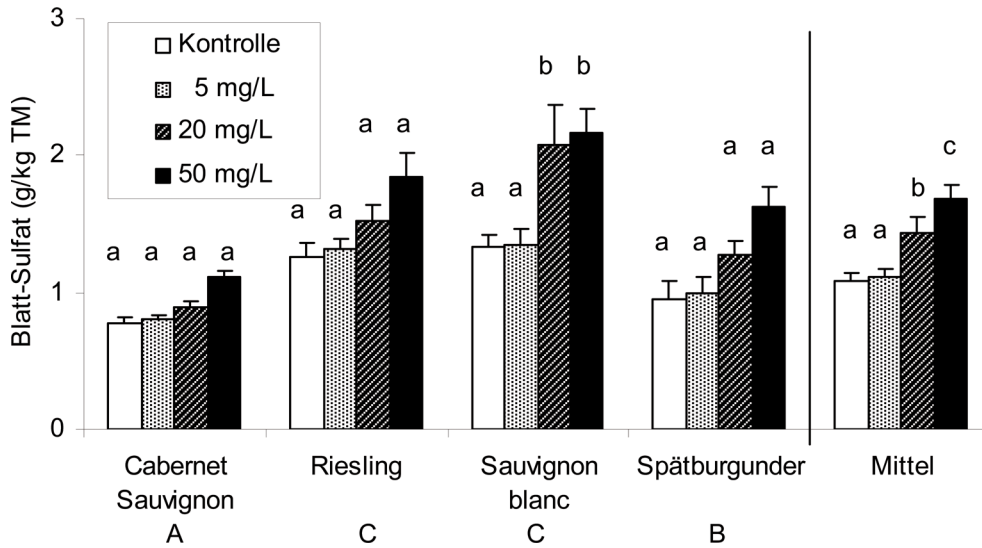


Abb. 5: Sulfatkonzentration im Blatt. Die Fehlerbalken stellen den Standardfehler dar. Signifikante Unterschiede zwischen den Sorten sind mit verschiedenen Großbuchstaben unter der Abbildung dargestellt ($\alpha = 5\%$). Signifikante Unterschiede zwischen den Düngestufen sind mit Kleinbuchstaben über den Säulen angegeben.

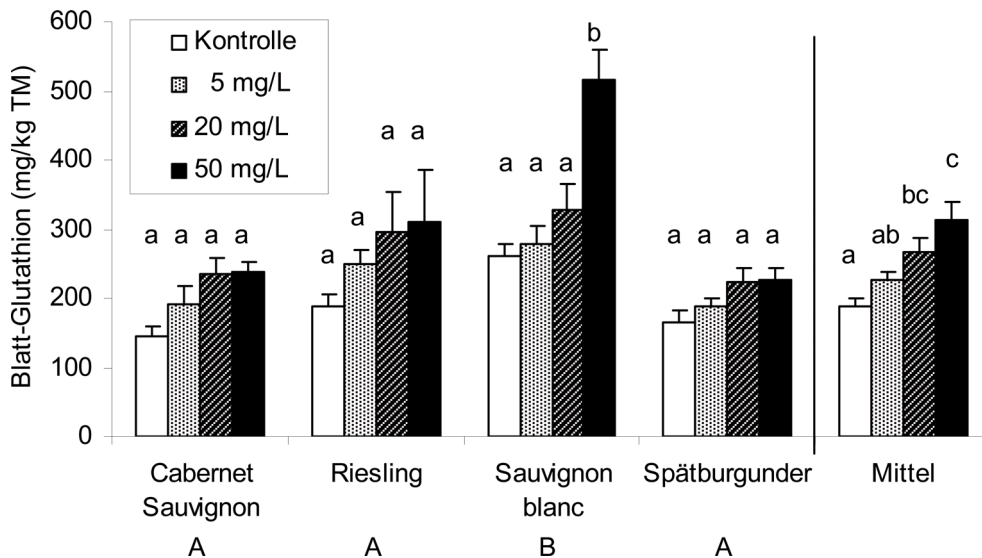


Abb. 6: Glutathionkonzentration im Blatt. Die Fehlerbalken stellen den Standardfehler dar. Signifikante Unterschiede zwischen den Sorten sind mit verschiedenen Großbuchstaben unter der Abbildung dargestellt ($\alpha = 5\%$). Signifikante Unterschiede zwischen den Düngestufen sind mit Kleinbuchstaben über den Säulen angegeben.

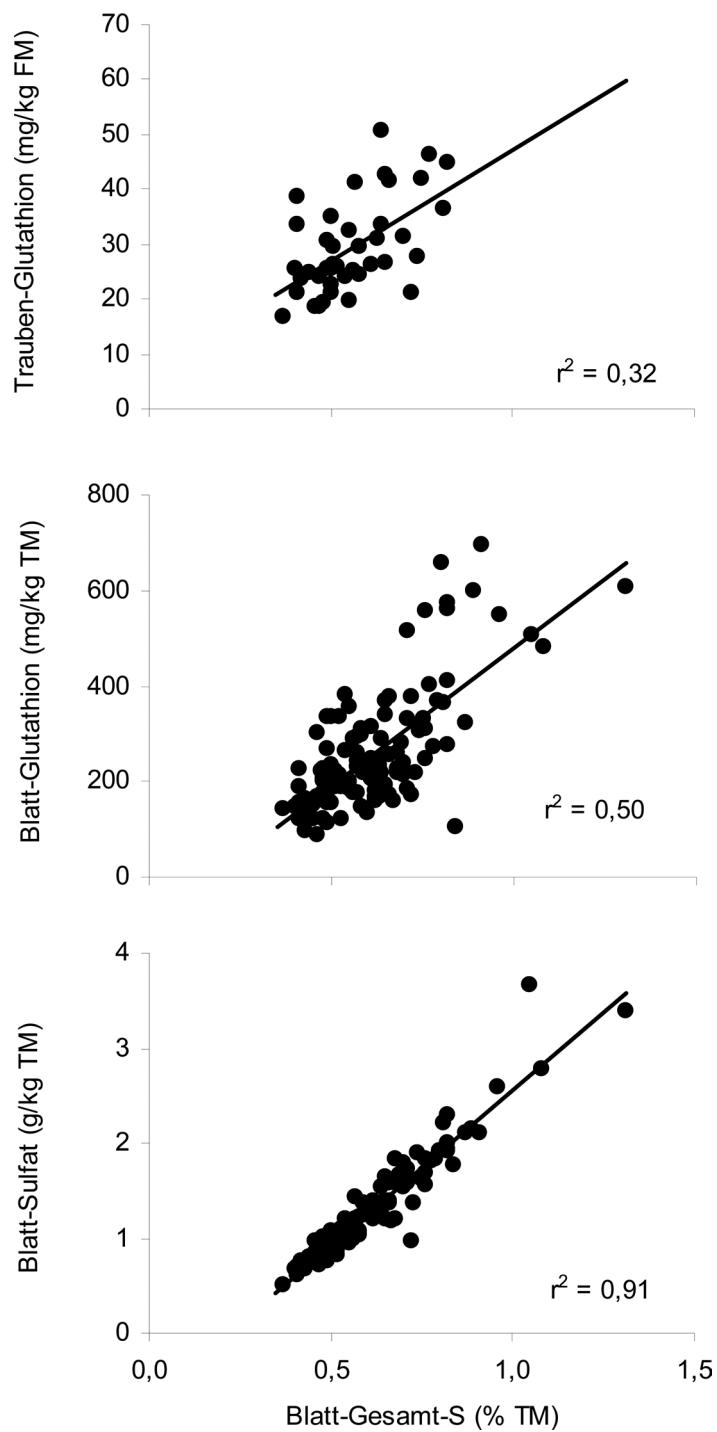


Abb. 7: Zusammenhang zwischen den Konzentrationen an Gesamtschwefel im Blatt und Sulfat bzw. Glutathion im Blatt sowie Glutathion in der Traube

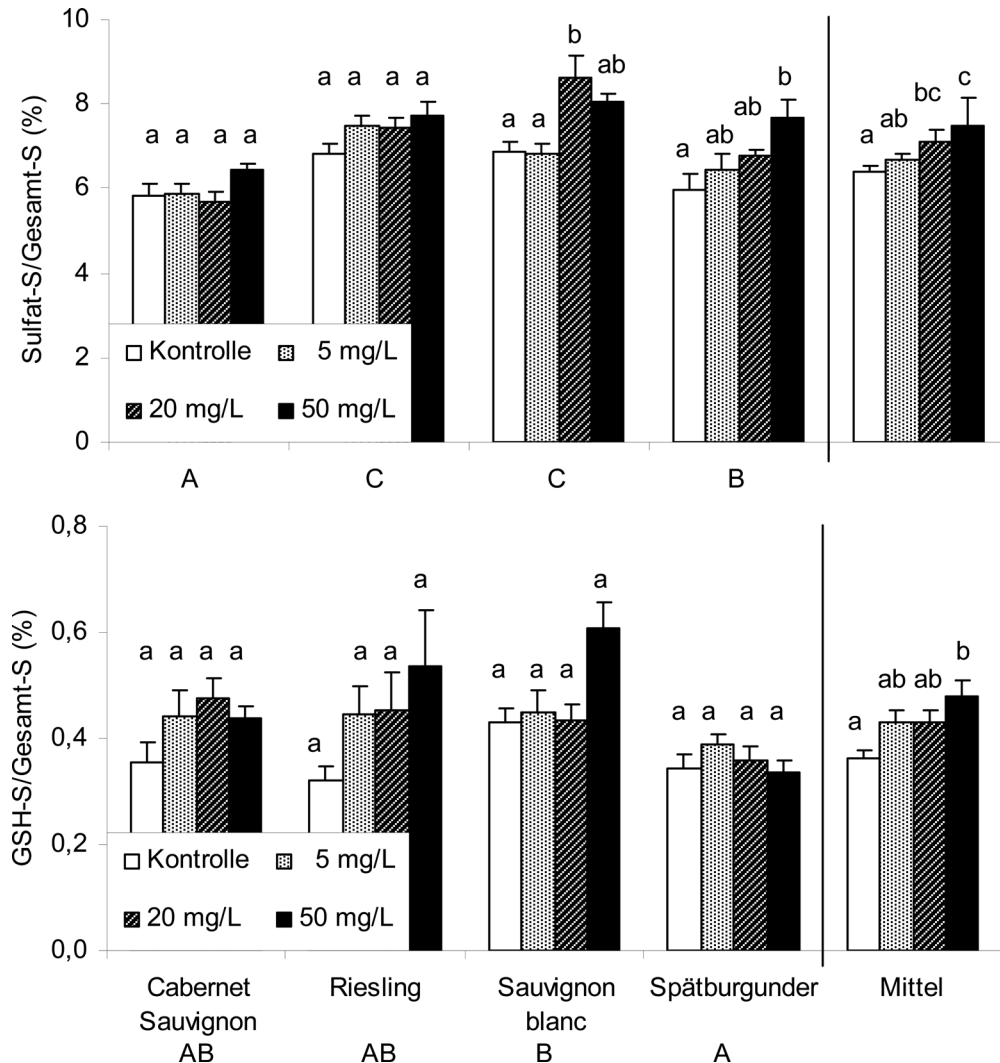
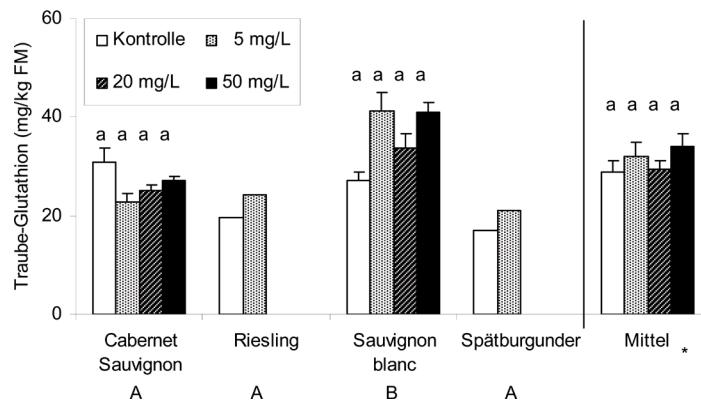


Abb. 8: Prozentualer Anteil von Sulfat und Glutathion (GSH) am Gesamtschwefel im Blatt. Die Fehlerbalken stellen den Standardfehler dar. Signifikante Unterschiede zwischen den Sorten sind mit verschiedenen Großbuchstaben unter der Abbildung dargestellt ($\alpha = 5\%$). Signifikante Unterschiede zwischen den Düngestufen sind mit Kleinbuchstaben über den Säulen angegeben.

Abb. 9: Glutathionkonzentration in der Traube (Mittel ohne die Sorten 'Riesling' und 'Spätburgunder'). Die Fehlerbalken stellen den Standardfehler dar. Signifikante Unterschiede zwischen den Sorten sind mit verschiedenen Großbuchstaben unter der Abbildung dargestellt ($\alpha = 5\%$). Signifikante Unterschiede zwischen den Düngestufen sind mit Kleinbuchstaben über den Säulen angegeben.



Tab. 3: Sortenunterschiede bezüglich Gesamt-S, Sulfat und Glutathion im Blatt, Glutathion in der Traube sowie der gebildete Blatt-Trockenmasse (Durchschnittswerte aller 4 Dünge­stufen; Anzahl n pro Sorte: Blatt = 23 - 55; Trauben = 2 - 22) Signifikante Unterschiede zwischen den Sorten sind mit verschiedenen Buchstaben dargestellt ($\alpha = 5\%$)

n	Blatt			Traube	
	Gesamt-S (% in TM) n = 24 - 55	Sulfat (g/kg TM) n = 23 - 38	Glutathion (mg/kg TM) n = 23 - 53	Trockenmasse (g/Pflanze) n = 24 - 39	Glutathion (mg/kg FM) n = 2 - 22
Cabernet Sauvignon	0,51 a	0,89 a	204 a	31 b	26 a
Spätburgunder	0,59 b	1,21 b	201 a	24 a	19 a
Riesling	0,67 c	1,48 c	264 a	29 b	22 a
Sauvignon blanc	0,74 d	1,73 d	346 b	34 c	36 b

Schlussfolgerungen

In den Blättern des Stecklingsversuches wurden wesentlich höhere Gesamtschwefel-Konzentrationen gefunden als in Blättern von Reben aus dem Freiland. Wahrscheinlich wurde aus dem Substrat (Perlit) Schwefel freigesetzt, so dass die Kontrolle keine Nullvariante darstellte.

Im Versuch konnte durch steigende Schwefeldüngung gegenüber der Kontrolle kein signifikant gesteigertes Längenwachstum erzielt werden. Im Gegenteil fanden sich durch überhöhte Schwefelversorgung (nicht signifikante) Wuchsdepressionen bis auf 78 % der maximalen Wuchshöhe, ohne dabei Blattsymptome zu verursachen. In diesem Stecklingsversuch fanden sich bei sortenabhängigen Schwefelkonzentrationen von 0,45 bis 0,65 % in TM die besten Wuchsbedingungen. Inwiefern diese hohen Werte auf das Freiland übertragbar sind, ist allerdings fraglich.

Die Schwefelkonzentration in den Blättern stieg im Stecklingsversuch durch die Düngung um 30 bis 40 % an. Schwefel- und Sulfatkonzentration der Blätter sind eng korreliert. Im Durchschnitt lag der Schwefel im Blatt zu 93 % in organischer Form und zu 7 % als Sulfat vor. Mit zunehmender Düngung verschob sich dieses Verhältnis leicht in Richtung Sulfat, da zusätzlich aufgenommenes Sulfat „nur“ noch zu 90 % zu organischem Schwefel reduziert wurde. Wieso Reben mit hoher Schwefelversorgung solch niedrige Sulfatkonzentrationen aufweisen, bleibt offen. Die Glutathionkonzentration im Blatt nahm mit steigender Schwefelversorgung zu und korreliert mit der Schwefelkonzentration im Blatt. Aufgenommenes Sulfat wurde zu 0,4 % zu Glutathion umgesetzt. Hier zeigte sich in der Tendenz, dass entsprechend dem Gesetz vom abnehmenden Ertragszuwachs bei einem höheren Schwefel-Angebot prozentual weniger Sulfat zu

Glutathion reduziert wird.

Die Glutathionkonzentration in den Trauben wurde durch eine gesteigerte Schwefeldüngung nur tendenziell erhöht. Der geringere Effekt der Schwefeldüngung kann zum einen damit erklärt werden, dass die Reben aller Düngevarianten sehr gut mit Schwefel versorgt waren. Zum anderen ist aber auch das Konzept der traubentragenden Stecklinge nicht unproblematisch, da sich sehr stark unterschiedliche Beerenzahlen pro Rebe ergaben.

Literatur

- ADAMS, D.O. and LIYANAGE, C. 1993: Glutathione increases in grape berries at the onset of ripening. *Am. J. Enol. Vitic.* 44: 333-338
- BERGMANN, W. (1988): Ernährungstörungen bei Kulturpflanzen: Entstehung, visuelle und analytische Diagnose, 2. Aufl. – Jena: G. Fischer, 1988
- BERGMEYER, H.U. (1986): Methods of enzymatic analysis. – Weinheim: VCH, 1986
- BLOEM, E.M. (1998): Schwefel-Bilanz von Agrarökosystemen unter besonderer Berücksichtigung hydrologischer und bodenphysikalischer Standorteigenschaften. – Diss. TU-Braunschweig, 1998. (Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig-Völkenrode, Sonderheft 192)
- CHAPTMAN, H.D. (1966): Diagnostic criteria for plants and soils. Univ. of California, Div. of Agric. Sci., Riverside, USA. (Zitiert in: BERGMANN, 1988)
- CHEYNIER, V., SOUQUET, J.M. and MOUTOUNET, M. 1989: Glutathione content and glutathione to hydroxycinnamic acid ratio in *Vitis vinifera* grapes and musts. *Am. J. Enol. Vitic.* 40: 320-324
- CURRLE, O., BAUER, O., HOFÄCKER, W., SCHUMANN, F. und FRISCH, W. (1983): Biologie der Rebe. – Neustadt/Weinstraße: Meininger, 1983
- DELOCH, H.W. (1960): Über die analytische Bestimmung des Schwefels in biochemischen Substanzen und die Schwefelaufnahme durch landwirtschaftliche Kulturpflanzen in Abhängigkeit von der Düngung. – Diss. Justus-Liebig-Universität Gießen, 1960 (Zitiert in: MENGEL, 1991)

- FRACASSETTI, D., LAWRENCE, N., TREDoux, A.G.J., TIRELLI, A., NIEUWOUdt, H.H. and Du TOIT, W.J. 2011: Quantification of glutathione, catechin and caffeic acid in grape juice and wine by a novel ultra-performance liquid chromatography method. *Food Chemistry* 128: 1136-1142
- MENGE, K. (1991): Ernährung und Stoffwechsel der Pflanze. – Jena: G. Fischer, 1991
- MULLINS, M.G. and RAJASEKARAN, K. 1981: Fruiting cuttings: revised method for producing test plants of grapevine cultivars. *Am. J. Enol. Vitic.* 32: 35-40
- OKUDA, T. and YOKOTSUKA, K. 1999: Levels of glutathione and activities of related enzymes during ripening of Koshu and Cabernet Sauvignon grapes and during winemaking. *Am. J. Enol. Vitic.* 50: 264-270
- RAUHUT, D. 1996: Qualitätsmindernde schwefelhaltige Stoffe im Wein: Vorkommen, Bildung, Beseitigung. – Diss. Justus-Liebig-Univ. Gießen (Geisenheimer Berichte, 24)
- RENNENBERG, H., SCHMITZ, K. and BERGAMNN, L. 1979: Long-distance transport of sulfur in *Nicotiana tabacum*. *Planta* 147: 57-62
- RITTER, G., DIETRICH, H. und SECKLER, J. 1996: Vermeidung negativer Alterungserscheinungen: Der Einfluß der Mostoxidation auf die phenolischen Verbindungen und die Qualität des Mostes, Teil 1. *Getränkeindustrie* 50: 172-176
- SAALBACH, E. 1984: Die Bedeutung der in der Atmosphäre enthaltenen Schwefelverbindungen für die Schwefelversorgung landwirtschaftlicher Nutzpflanzen. *Angew. Bot.* 58: 147-156
- SCHNUG, E. (1998): Sulphur in agroecosystems. *Nutrients in ecosystems*, Vol. 2. –Dordrecht: Kluwer Acad. Publ.
- SINCLAIR, A.G. 1974: An autoanalyser method for determination of extractable sulphate in plant material. *Plant and Soil* 40: 693-697
- UMWELTBUNDESAMT (2012): Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen, Emissionsentwicklung 1990-2009. 2012_02_09_EM_Entwicklung_in_D_Trendtabelle_LUFT_v1.1.0.zip (Endstand 15. April 2011), www.umweltbundesamt.de/emissionen/publikationen.htm (13.7.2012)

Eingelangt am 24. September 2012