



Einfluß der Schwefeldüngung auf die quantitative Zusammensetzung der Kleberproteine des Weizens

Peter Köhler, Herbert Wieser, Reinhold Gutser und Sabine von Tucher, Garching

1. Einleitung

Teig- und Backeigenschaften von Weizenmehlen werden maßgeblich von der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der Kleberproteine geprägt (1), die in starkem Maße von der Sorte und den Wachstumsbedingungen (Boden, Klima, Wasserversorgung, Düngung) abhängen. Während die Sorte sowohl die Struktur als auch die Menge der Kleberproteine bestimmt, beschränkt sich der Einfluß der Anbaubedingungen auf rein quantitative Effekte. Frühere Untersuchungen haben ergeben, daß eine unterschiedliche Stickstoffdüngung die Mengen einzelner Kleberproteintypen signifikant verändert und zu stark abweichenden Mengenverhältnissen führt (2). Auch die Versorgung der Pflanzen mit Schwefel (S) ist für die quantitative Kleberproteinzusammensetzung und damit für die technologischen Eigenschaften der Mehle wichtig (vgl. Übersicht in (3, 4)). Es gibt zwar Hinweise darauf, daß die schwefelreicheren Kleberproteine (α -, γ -Gliadine, LMW-Untereinheiten von Glutenin) durch S-Mangel in ihren Mengen reduziert werden (5-8), doch existieren hierfür keine detaillierten quantitativen Daten. Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, mit Hilfe eines kombinierten Extraktion/HPLC-Verfahrens den Einfluß der S-Düngung auf die Mengen und Mengenverhältnisse aller im Weizenmehl vorkommenden Kleberproteintypen zu untersuchen.

2. Material und Methoden

2.1 Weizenproben

Sommerweizen der Sorte „Star“ wurde in Gefäßversuchen auf zwei verschiedenen Böden B1 und B2 (7 kg Boden, 25 Pflanzen; B1: sandig-lehmig, pH 5,6, Sulfat-S 0,7 mg/100 g; B2: schluffig-lehmig, pH 6,1, Sulfat-S 0,2 mg/100 g) angebaut und mit verschiedenen S-Mengen (0, 40, 80 und 160 mg S/Gefäß als CaSO_4) gedüngt. Die Stickstoff- (N), Phosphor- (P) und Magnesium-(Mg) Versorgung waren normal. Aus den reifen Körnern wurde Vollkornmehl gewonnen.

2.2 Analytik

Der N-Gehalt im vermahlenden Ganzkorn wurde mit der Dumas-Methode und der S-Gehalt mit ICP-AES (inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry) nach Mikrowellenaufschluss bestimmt. Zur Proteinquantifizierung wurden 100 mg Vollkornmehl nacheinander mit einer Salzlösung, mit 60 % (v/v) Ethanol und mit einer Gluteninextraktionslösung extrahiert und an C_8 -Kieselgel chromatographiert (9). Die Mengen der Gliadine und Gluteninuntereinheiten wurden aus den Absorptionsflächen (A_{210}) der HPLC, die mit den Proteinmengen sehr hoch korreliert sind (9), abgeleitet.

3. Ergebnisse und Diskussion

Sommerweizen der Sorte „Star“ wurde in Gefäßversuchen auf zwei unterschiedlichen Böden (B1, B2) angebaut. Die Versorgung mit N, P, K und Mg erfolgte in für normales Wachstum ausreichenden Mengen, während die S-Düngung in vier Stufen (S0 = 0 mg S, S1 = 40 mg S, S2 = 80 mg S und S4 = 160 mg S pro Gefäß) variiert wurde. Das differenzierte S-Angebot führte zu deutlichen Unterschieden im Kornertrag (Tab. 1). Er erstreckte sich von 40,8-65,1 g (B1) bzw. von 17,2-32,8 g Trockenmasse (TM) pro Gefäß (B2). Aus den reifen Körnern wurden Vollkornmehle gewonnen und auf N- und S-Gehalt analysiert (Tab. 1). Der N-Gehalt der Mehle war vom S-Angebot weitgehend unbeeinflusst und bei den Proben von B2 ($\bar{\sigma}$ 2,96 %, bez. auf TM) signifikant höher als bei Proben von B1 ($\bar{\sigma}$ 2,71 %). Durch erhöhte S-Gaben wurde der S-Gehalt der Körner auf beiden Böden gesteigert. Geht man bei S-Gehalten unter 0,12 % von einer Mangelsituation aus, so befanden sich die Varianten S0 und S1 deutlich im S-Mangelbereich, während die Varianten S2 und S4 ausreichend S eingelagert hatten.

Zur Bestimmung der Menge einzelner Gruppen und Typen der Kleberproteine wurden aus den Vollkornmehlen die Albumine/Globuline, Gliadine und Gluteninuntereinheiten extrahiert. Die Gliadin- und Gluteninfraktionen wurden dann an C_8 -Kieselgel chromatogra-

Tabelle 1: Charakterisierung der Weizenproben

Düngestufe	mg S/ Gefäß	Kornertrag g ^a /Gefäß		N-Gehalt (%) ^a		S-Gehalt (%) ^a	
		B1	B2	B1	B2	B1	B2
S4	160	65,1	32,8	2,73	2,97	0,14	0,17
S2	80	61,3	29,7	2,75	3,01	0,12	0,16
S1	40	55,3	26,3	2,66	2,90	0,09	0,13
S0	0	40,8	17,2	2,71	2,94	0,08	0,11

^a Bezogen auf Trockenmasse.

Schwefeldüngung und Kleberqualität

phiert. Als Beispiele sind die Chromatogramme der Proben B2-S4 und B2-S0 in Abbildung 1 (Gliadine) und Abbildung 2 (Gluteninuntereinheiten) wiedergegeben. Die bei 210 nm gemessenen Absorptionsflächen der Chromatogramme, die mit den Proteinmengen sehr hoch korreliert sind (9), enthält Tabelle 2. Die unterschiedliche S-Düngung spiegelt sich in der Menge der Kleberproteine (Gliadine + Gluteninuntereinheiten) wie auch im Rohproteingehalt kaum wieder. Lediglich die Proben ohne S-Gabe (S0) und bei B1 auch Probe S1 weichen in ihren erniedrigten Kleberproteingehalten signifikant von den übrigen Proben ab.

Differenziert man die Kleberproteine in Gliadine und Gluteninuntereinheiten, so ist die Situation bei letzteren eindeutig: In beiden Serien (B1, B2) nehmen die Mengen des Gesamtglutens ($S4/S0$: -25 bzw. -18 %) sowie der LMW-Untereinheiten ($S4/S0$: -50 bzw. -41 %) bei reduzierter S-Versorgung deutlich ab. Die Mengen der HMW-Untereinheiten ($S4/S0$: +19 bzw. +43 %) und auch der gluteningebundenen ω -Gliadine ($\omega 5$; $S4/S0$: +90 bzw. +83 %) steigen hingegen an. Der Einfluß der S-Düngung auf die Menge von Gesamtgliadin ist nicht einheitlich und hängt vom Boden ab. Bei B2 nimmt sie leicht zu ($S4/S0$: +4%) und bei B1 deutlich ab, wenn kein Schwefel gegeben wird ($S4/S0$: -11 %). Innerhalb der Gliadintypen reagieren die γ -Gliadine am empfindlichsten auf S-Mangel; ihre Mengen werden deutlich reduziert

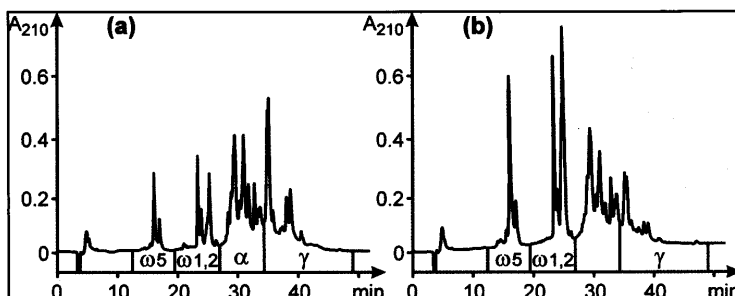


Abbildung 1: RP-HPLC der Gliadine von Weizenmehlen der Düngestufe (a) S4 und (b) S0 (B2)

($S4/S0$: -66 bzw. -54 %). Einen gegenteiligen und sehr drastischen Effekt der unterschiedlichen S-Düngung zeigen die ω -Gliadine. Die Mengen der $\omega 5$ -Gliadine erhöhen sich bei reduzierter S-Gabe ebenso kontinuierlich ($S4/S0$: +116 bzw. +124 %) wie diejenigen der (1,2-Gliadine ($S4/S0$: +135 bzw. 130 %). Die geringsten Unterschiede sind bei den α -Gliadinen zu finden ($S4/S0$: -18 bzw. -2 %).

Tabelle 3 zeigt, wie eng der Zusammenhang zwischen dem Gehalt an den schwefelhaltigen Aminosäuren Met und Cys der Kleberproteintypen und dem Einfluß der S-Düngung auf ihre Mengen ist. Die überwiegend Met- und Cys-freien ω -Gliadine nehmen in ihren Mengen beim Vergleich von S4/S0 um 117-141 % und die schwefelarmen HMW-Untereinheiten (Met + Cys \approx 1,2 mol-%) um 20-43 % zu. Die Mengen der schwefelreichen γ -Gliadine (Met + Cys \approx 3,9 mol-%) reduzieren sich dagegen um 54-66 %, gefolgt von den LMW-Untereinheiten (Met + Cys \approx 3,7 mol-%) mit 41-49 %. Die α -Gliadine weisen mittlere Met- und Cys-Werte (\approx 2,7 mol-%) auf, ihre Mengen nehmen nur leicht ab (2-18 %). Damit wird in Zahlen dokumentiert, worauf bereits Wrigley und Mitarbeiter (5-7) anhand elektrophoretischer Untersuchungen hingewiesen haben: Es besteht eine sehr enge Beziehung zwischen der S-Versorgung der Pflanze, dem S-Gehalt des jeweiligen Proteintyps und der produzierten Proteinmenge.

Die durch die unterschiedliche S-Düngung hervorgerufenen Veränderungen

Tabelle 2: Rohproteingehalt und Absorptionsflächen der HPLC verschiedener Kleberproteine^a

Weizen	RP (%)	Kleber	Absorptionsflächen der HPLC (Fläche/mg Mehl)								
			Gliadine				Gluteninuntereinheiten				
			Gesamt	$\omega 5$	$\omega 1,2$	α	γ	Gesamt	ωb	HMW	LMW
B1-S4	13,4	1348	889	53	107	374	355	459	10	144	305
B1-S2	13,5	1345	889	72	154	389	274	456	12	164	280
B1-S1	13,0	1271	864	103	226	370	165	407	17	186	204
B1-S0	13,3	1135	791	115	251	305	120	344	19	171	154
B2-S4	14,6	1460	877	54	122	381	320	583	12	141	430
B2-S2	14,8	1468	878	61	141	387	289	590	14	160	416
B2-S1	14,2	1467	924	87	187	416	234	543	15	182	346
B2-S0	14,4	1388	912	121	272	373	146	476	22	201	253
$\pm V$ (%)	0,7	1,4	2,3	2,5	2,6	1,8	4,7	2,1	7,2	1,4	2,5

^a RP = Rohproteingehalt (N x 5,7), V = durchschnittlicher Variationskoeffizient aus 2 Bestimmungen.

Tabelle 3: Met- und Cys-Gehalt (mol-%) einzelner Kleberproteintypen (Sorte "Rektor") (10) und prozentuale Veränderungen der Proteinmengen (S4/S0, Sorte "Star")

	Gliadine				Gluteninuntereinheiten	
	$\omega 5$	$\omega 1,2$	α	γ	HMW	LMW
Met	0,0	0,0-0,3	0,4-0,9	1,2-1,6	0,1-0,3	1,2-1,6
Cys	0,0	0,0	1,9-2,2	2,2-2,8	0,6-1,3	1,9-2,6
S4/S0 (B1)	+ 117	+ 135	-18	-66	+20	-49
S4/S0 (B2)	+ 141	+ 123	-2	-54	+43	-41

Schwefeldüngung und Kleberqualität

der prozentualen Verteilung des Kleberproteins auf die Gliadin- und Gluteninfraktionen und deren Proteintypen sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Der Einfluß der Böden besteht vor allem darin, daß die Anteile von Gesamtgliadin bei B1 durchweg größer sind (66-70 %) als bei B2 (60-66 %). Dadurch ist auch das Mengenverhältnis Gliadin/Glutenin signifikant unterschiedlich (B1: 1,9-2,3; B2: 1,5-1,9). Die Abhängigkeit der Werte von der S-Düngung ist jedoch bei beiden Böden analog. Bei S-Mangel (S1, S0) ist der Gliadinanteil klar erhöht und der Gluteninanteil erniedrigt. Das Gliadin/Glutenin-Verhältnis steigt mit reduzierter S-Gabe deutlich an. Die Düngungsstufen S4 und S2 repräsentieren Verteilungen wie sie für „normal gedüngte“ Weizensorten üblich sind (11): die Proteine der LMW-Gruppe (α -, γ -Gliadine, LMW-Untereinheiten) sind Hauptkomponenten (20-29 %) und die ω -Gliadine sowie HMW-Untereinheiten Nebenkomponenten (4-11 %). Bis auf die α -Gliadine tritt bei S-Mangel eine drastische Verschiebung ein. Die Anteile der ω -Gliadine nehmen so stark zu und die der γ -Gliadine so stark ab, daß bei S0 die ω 1,2-Gliadine in ihren Anteilen etwa doppelt so hoch und die ω 5-Gliadine etwa gleich

hoch liegen wie die γ -Gliadine. Bei den Gluteninen nähern sich die gegenläufigen Trends von HMW- und LMW-Untereinheiten in der Düngungsstufe S0 ähnlichen Werten an. Diese Ergebnisse sind für B1 in Abbildung 3 auch grafisch dargestellt.

von einer unterschiedlichen S-Düngung kaum, die Menge einzelner Kleberproteintypen größtenteils sehr stark beeinflusst. Die Veränderungen hängen klar vom Cys- und Met-Gehalt der Proteine ab. Die Mengen der überwiegend schwefelfreien ω -Gliadine nehmen bei S-Mangel drastisch und diejenigen der schwefelarmen HMW-Untereinheiten deutlich zu. Im Gegensatz dazu werden die schwefelreichen γ -Gliadine und auch die LMW-Untereinheiten mengenmäßig signifikant reduziert. Die Mengen der α -

4. Zusammenfassung

Der Rohproteingehalt und die Gesamtmenge an Kleberprotein wird

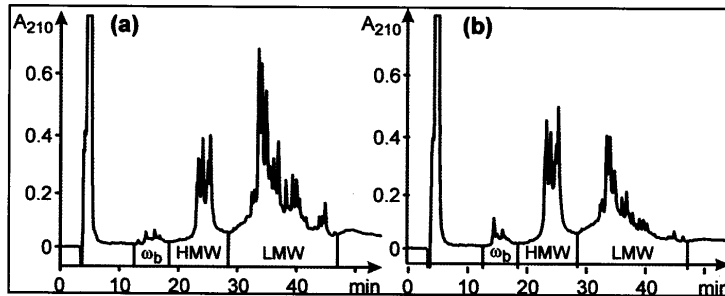


Abbildung 2: RP-HPLC der Gluteninuntereinheiten von Weizenmehlen der Düngungsstufe (a) S4 und (b) S0 (B2)

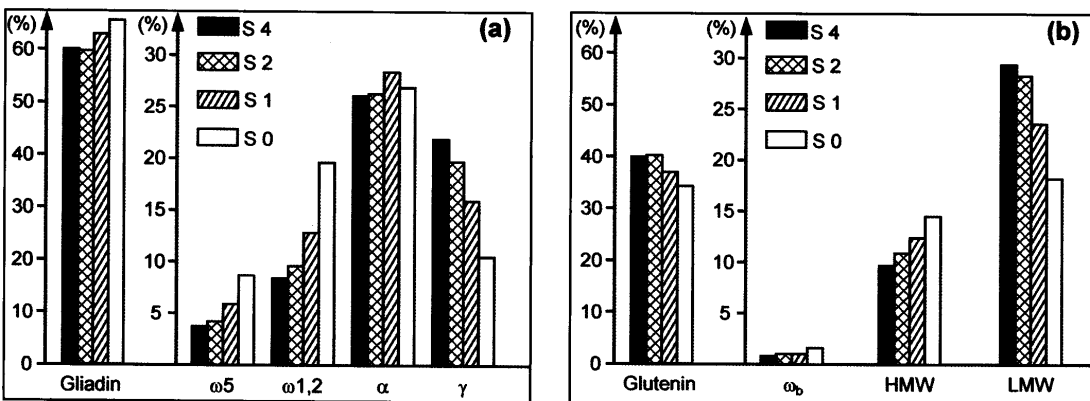


Abbildung 3: Prozentuale Verteilung (a) des Gliadins und der Gliadintypen sowie (b) des Glutenins und der Glutenin-Untereinheiten in Abhängigkeit von der Düngungsstufe (B1)

Tabelle 4: Einfluß der S-Düngung auf die prozentuale Verteilung des Kleberproteins auf einzelne Proteinfractionen und -typen sowie auf das Gliadin/Glutenin-Verhältnis

	Gliadine					Gluteninuntereinheiten				GLI/
	Ges.	ω 5	ω 1,2	α	γ	Ges.	ω b	HMW	LMW	GLU
B1-S4	66	4	8	28	26	34	1	11	22	1,9
B1-S2	66	5	11	29	21	34	1	12	21	2,0
B1-S1	68	8	18	29	13	32	1	12	16	2,1
B1-S0	70	11	22	27	10	30	2	15	13	2,3
B2-S4	60	4	8	26	22	40	1	10	29	1,5
B2-S2	60	4	10	26	20	40	1	11	28	1,5
B2-S1	63	6	13	28	16	37	1	12	24	1,7
B2-S0	66	9	20	27	10	34	2	14	18	1,9



Gliadine mit einem mittleren Cys- und Met-Gehalt nehmen nur leicht ab. Durch S-Mangel kommt es zu einer gravierenden Verschiebung der Anteile der einzelnen Proteintypen, so daß die ω -Gliadine zu Haupt- und die γ -Gliadine zu NebenkompONENTEN werden und Anteile von HMW- und LMW-Untereinheiten etwa gleich groß sind. In Fortsetzung der vorliegenden Arbeiten sollen die Einflüsse der S-Düngung auf die rheologischen Teig- und Klebereigenschaften und auf das Backvolumen studiert werden.

Literatur

1. Wrigley, C.W., und J.A. Bietz: Amino acids and proteins.- In: Pomeranz, Y. (Hrsg.): Wheat - Chemistry and Technology, Vol I.- St. Paul/MN.: AACC (1988) S. 159-275
2. Wieser, H., und W. Seilmeier: The influence of nitrogen fertilization on quantities and proportions of different protein types in wheat flour.- Journal of the Science of Food and Agriculture 76 (1998) S. 49-55
3. Randall, P.J. und C.W. Wrigley: Effects of the sulfur supply on the yield, composition, and quality of grain from cereals, oilseeds, and legumes.- In: Pomeranz, Y. (Hrsg.): Advances in Cereal Science and Technology. Vol. VIII.- St. Paul/MN.: AACC (1986) S. 171-187
4. Zhao, F.J., M.J. Hawkesford und S.P. McGrath: Sulfur assimilation and effects on yield and quality of wheat.- Journal of Cereal Science 30 (1999) S. 1-17
5. Wrigley, C.W., D.L. Du Cros, M. Archer, P.G. Downie und C.M. Roxburg: The sulfur content of wheat endosperm proteins and its relevance to grain quality.- Australian Journal of Plant Physiology 7 (1980) S. 755-766
6. Moss, H.J., C.W. Wrigley, F. MacRitchie und P.J. Randall: Sulfur and nitrogen fertilizer effects on wheat. II. Influence on grain quality.- Australian Journal of Agricultural Research 32 (1981), S. 213-226
7. Wrigley, C.W., D.L. Du Cros, J.G. Fullington und D.D. Kasarda: Changes in polypeptide composition and grain quality due to sulfur deficiency in wheat.- Journal of Cereal Science 2 (1984), S. 15-24
8. Fullington, J.G., D.M. Miskelly, C.W. Wrigley und D.D. Kasarda: Quality-related endosperm proteins in sulfur-deficient and normal wheat grain.- Journal of Cereal Science 5 (1987) S. 233-245
9. Wieser, H., S. Antes und W. Seilmeier: Quantitative determination of gluten protein types in wheat flour by reversed-phase high-performance liquid chromatography.- Cereal Chemistry 75 (1998) S. 644-650
10. Wieser, H., W. Seilmeier und H.-D. Belitz: Klassifizierung der Proteinkomponenten des Weizenklebers.- Getreide Mehl und Brot 45 (1991) S. 35-38
11. Wieser, H., und R. Kieffer: Correlations of the amount of gluten protein types to the technological properties of wheat flours determined on a micro-scale.- Journal of Cereal Science 34 (2001) S. 19-27

Anschrift der Verfasser(in):

Dr. Peter Köhler und Dr. Herbert Wieser,
Deutsche Forschungsanstalt für
Lebensmittelchemie,
Lichtenbergstr. 4,
D-85748 Garching,
Reinhold Gutser und Sabine von Tucher,
Technische Universität München,
Wissenschaftszentrum Weihenstephan,
Department für Pflanzenwissenschaften,
Lehrstuhl für Pflanzenernährung,
Am Hochanger 2,
D-85350 Freising-Weihenstephan