

Franciszek Wielebski

Instytut Hodowli i Aklimatyzacji Roślin – PIB, Oddział w Poznaniu

Adres korespondencyjny autora – e-mail: fwiel@nico.ihar.poznan.pl

DOI: 10.5604/12338273.1194981

Rola siarki w kształtowaniu ilości i jakości plonu rzepaku ozimego

The role of sulphur as a factor affecting quantity and quality of yield of winter oilseed rape

Słowa kluczowe: rzepak ozimy, rola siarki, plon nasion, tłuszcz, białko, glukozynolany, kwasy tłuszczowe

Streszczenie

Siarka należy do grupy podstawowych składników pokarmowych warunkujących prawidłowy wzrost i rozwój roślin, a tym samym wydanie wysokiego i dobrej jakości plonu. Zmniejszenie emisji siarki doprowadziło w ostatnich dwóch dekadach do wzrostu zainteresowania siarką jako składnikiem nawozowym roślin uprawnych. Mniejsze ilości siarki, jakie dostają się do gleby z powietrza nie pokrywają potrzeb pokarmowych roślin, zwłaszcza mających duże wymagania względem tego pierwiastka, do których należy rzepak. W efekcie pojawiła się konieczność uzupełnienia niedoborów siarki w glebie przez nawożenie mineralne. Najważniejsze funkcje siarki w roślinie wynikają z obecności tego składnika w aminokwasach siarkowych (cystynie, cysteinie i metioninie) odgrywających istotną rolę w tworzeniu białek, a także będących prekursorami innych ważnych związków, takich jak: glukozynolany, glutation, tiamina (witamina B1), biotyna (witamina H), koenzym A, kwas liponowy, tioredoksyny oraz sulfolipidy. Biorą one udział w procesach oksydoredukcyjnych zachodzących w komórce, katalizują liczne procesy enzymatyczne, są odpowiedzialne za metabolizm węglowodanów, proces fotosyntezy, a także niezbędne w syntezie kwasów tłuszczowych oraz chlorofilu i ligniny.

Działanie plonotwórcze siarki w roślinie wynika głównie z roli jaką pełni ten pierwiastek w metabolizmie azotu, co wyraża się nie tylko korzystnym wpływem na plon i jakość nasion ale także zmniejszeniem ryzyka wymywania azotanów. Siarka jest głównym komponentem glukozynolanów i większości białek oraz uczestniczy w syntezie tłuszczu, a zatem ilość dostępnej dla roślin siarki ma istotny wpływ na poziom tych ważnych substancji. Liczne badania wskazują na interakcyjny wpływ siarki i azotu na kształtowanie plonu oraz zawartości białka, tłuszczu i glukozynolanów w nasionach a także udziału poszczególnych kwasów tłuszczowych w oleju. Glukozynolany, podobnie jak szereg innych związków organicznych zawierających siarkę, takich jak: siarkowodór, glutation, sulfolipidy czy fitoaleksyny pełnią w roślinie ważną rolę w zwiększaniu odporności roślin na stres wywołany działaniem czynników środowiskowych oraz ochronie przed szkodnikami i chorobami. Celem pracy było przedstawienie roli siarki w kształtowaniu plonu oraz jakości nasion i oleju rzepaku ozimego.

Key words: winter oilseed rape, role of sulphur, seed yield, fat, protein, glucosinolates, fatty acids

Summary

Sulphur belongs to a group of basic nutrients ensuring regular growth and development of plants and, consequently, high yield and good quality. The reduction of sulphur emission in the past two

decades has caused growing interest in sulphur as a fertilizer for cultivated plants. Smaller amounts of sulphur that get into soil from the air do not cover the nutritional needs of plants, particularly of those with high requirements for sulphur, such as rapeseed. Supplementation of sulphur deficiency in the soil with mineral fertilizers has become necessary. The most important functions of sulphur in a plant result from the presence of this component in the protein amino acids (cystine, cysteine and methionine) playing an important role in the creation of proteins, as well as precursors of other important compounds such as glutathione, thiamine (vitamin B1), biotin (vitamin H), coenzyme A, lipoic acid, thioredoxin, and sulfolipids. They participate in redox processes occurring in a cell, catalyze many enzymatic processes, are responsible for the metabolism of carbohydrates, photosynthesis and necessary for the synthesis of fatty acids and chlorophyll and lignin.

Yield-forming effect of sulphur in plants stems mainly from the role which it plays in the metabolism of nitrogen what is reflected not only in beneficial effects on yield and seed quality but also in reduction of risk of nitrate leaching. Sulphur is the important component of glucosinolates and the majority of proteins and participates in the synthesis of fat, and thus the amount of sulphur available to plants has a significant effect on the amount of these nutritionally important substances. Several studies point to the interactive effect of sulphur and nitrogen in the formation of yield and content of protein, fat and glucosinolates in the seed and the profile of fatty acids in oil. Glucosinolates, like many of other organic compounds containing sulfur, such as hydrogen sulfide, glutathione, sulfolipids and phytoalexins play an important role in a plant, increasing the resistance of plants to stress induced by environmental factors and protection against pests and diseases.

The aim of this work was to present the role of sulphur in the formation the yield and quality of seeds and oil of winter oilseed rape.

Występowanie i źródła siarki dla roślin

Siarka jest pierwiastkiem bardzo rozpowszechnionym w przyrodzie, której ilość zależy od zawartości w skale macierzystej i materii organicznej oraz od nawożenia i wielkości emisji związków tego pierwiastka z przemysłu (Terelak i in. 1988). Pierwotnym źródłem siarki są głębsze warstwy skorupy ziemskiej skąd pierwiastek przedostaje się na jej powierzchnię oraz do atmosfery i hydrosfery w wyniku działalności wulkanicznej i erozji skał magmowych.

Najważniejszym do niedawna źródłem zaopatrzenia roślin w siarkę była atmosfera. Duże ilości tego pierwiastka dostawały się do atmosfery zarówno ze źródeł naturalnych (m.in. wulkanów, pyłów, rozkładu materii organicznej) jak i antropogenicznych (Motowicka-Terelak i Terelak 1998). Na wzrost tych ostatnich źródeł emisji związków siarki do atmosfery miał wpływ obserwowany, zwłaszcza w drugiej połowie XX wieku, intensywny rozwój przemysłu, motoryzacji i energetyki, który spowodował znaczne zwiększenie emisji lotnych związków tego pierwiastka, głównie dwutlenku siarki. W Polsce ilość związków siarki emitowanych do atmosfery zaczęła dynamicznie wzrastać z końcem lat 60. ubiegłego wieku, a największe emisje miały miejsce w latach 80. Szacuje się, że w tym czasie w Polsce w ciągu roku opadało średnio na 1 ha około 70 kg S (Wielebski 2000). Nadmiar siarki dotyczył przede wszystkim rejonów uprzemysłowionych (do 300 kg·ha⁻¹·rok⁻¹ S), zwłaszcza ówczesnego województwa katowickiego i krakowskiego. Zwiększony opad siarki nie

tylko zdecydowanie przewyższał potrzeby pokarmowe roślin, ale także powodował (zwłaszcza kwaśna depozycja) szereg niekorzystnych zmian w środowisku naturalnym: nadmierne pobieranie siarki przez rośliny, wzrost zakwaszenia gleb i wód powierzchniowych, zwiększone wymycie kationów zasadowych oraz negatywne oddziaływanie na faunę i florę.

Degradacja środowiska, spowodowana wysoką emisją siarki ze źródeł antropogenicznych, skłoniła na początku lat 80. ubiegłego wieku wiele państw europejskich do podjęcia szeregu działań w celu ograniczenia ilości tych związków wprowadzanych do atmosfery. Dzięki nim w krajach zachodniej Europy atmosferyczny opad siarki obniżył się w krótkim czasie z poziomu przekraczającego $100 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$ w roku 1970 do $5\text{--}20 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$ w roku 1995 (Riley i in. 2000). Od 1990 roku, także w Polsce, obserwuje się systematyczne zmniejszanie ilości emitowanych do atmosfery tlenków siarki, do czego przyczyniły się głównie: recesja gospodarcza wywołana zmianami ustrojowymi po roku 1989, zmniejszenie zużycia energii wskutek ograniczenia działalności hutnictwa, przemysłu ciężkiego oraz chemicznego a także działania proekologiczne (zwłaszcza odsiarczanie spalin). Jak wynika z danych GUS (2012) roczny dopływ siarki z atmosfery na przestrzeni ostatnich 20 lat zmniejszył się w naszym kraju z 51 (1990) do około $16 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$ (2010). Występuje przy tym ciągle bardzo duże zróżnicowanie wielkości emisji siarki w poszczególnych rejonach od niespełna 1 kg w województwie podlaskim i warmińsko-mazurskim do prawie $34 \text{ kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{rok}^{-1}$ w województwie śląskim.

Zmniejszenie dopływu siarki z atmosfery spowodowało wyraźne ubożenie gleb w ten pierwiastek. Aktualnie gleby wielu rejonów świata, w tym także Polski, mają niedostateczną zawartość siarki dla prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin. Najwięcej gleb z niedoborem siarki występuje w Ameryce Północnej, Australii, Nowej Zelandii, Afryce i Kanadzie, ale także coraz więcej gleb ubogich w siarkę spotyka się w Europie (Bloem 1998). W glebach polskich zawartość poszczególnych form siarki jest bardzo zróżnicowana. Zawartość siarki ogółem, obejmująca całkowitą zawartość organicznych i mineralnych związków tego pierwiastka w glebach mineralnych Polski jest niska i waha się według Terelaka i in. (1988) od $0,07$ do $1,07 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ S}$, natomiast w glebach organicznych nie przekracza $5,00 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ S}$. Wyższą zawartość siarki obserwuje się w glebach rejonów suchych i zanieczyszczonych związkami ze źródeł antropogenicznych oraz w glebach organicznych.

W glebie siarka występuje głównie w związkach organicznych (aminokwasy, białka i polipeptydy). Udział siarki organicznej w zawartości siarki ogółem wynosi w wierzchniej warstwie gleb mineralnych od 50 do 80%, a w glebach organicznych może dochodzić nawet do 97% (Haneklaus i in. 2000). W glebach Polski zawartość siarki organicznej waha się od 6 do $688 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Motowicka-Terelak i Terelak 1998). Siarka organiczna musi ulec mineralizacji, aby mogła być dostępna dla roślin.

Siarka nieorganiczna, w zależności od stanu gleby, występuje w różnych stopniach utleniania (siarczki, siarczany, tiosiarczany), jak i w postaci wolnej (siarka

elementarna – S^0). Dla roślin największe znaczenie ma udział siarki siarczanowej ($S\text{-SO}_4^-$) formy najważniejszej, bo łatwo przez nie przyswajalnej. Stanowi ona jednak zaledwie od kilku do kilkunastu procent siarki ogólnej w glebie (Simon-Sylvestre 1972). Zawartość siarki siarczanowej w większości gleb Polski nie przekracza $20 \text{ mg}\cdot 100 \text{ g}^{-1}$ gleby (Klikocka 2010), a ponad połowa gleb użytkowanych rolniczo wykazuje niską zasobność w siarkę ($< 10 \text{ mg}\cdot 100 \text{ g}^{-1}$ gleby) (Motowicka-Terelak, Terelak 1998). Wiele gleb w Polsce, zwłaszcza gleby lżejsze, a także średnie, wykazuje zasobność w siarkę mineralną poniżej $1 \text{ mg}\cdot 100 \text{ g}^{-1}$ gleby. Najwięcej gleb o niskiej zawartości siarki siarczanowej występuje w północnej i północno-wschodniej części Polski (Terelak i in. 1988).

Zasoby glebowe siarki uzupełniane są przez nawozy mineralne, w których siarka obecna jest w formie siarczanowej (np. siarczan amonu, superfosfat pojedynczy, siarczan potasu, gips) i siarki elementarnej oraz nawozy naturalne w postaci resztek poźniwnych, obornika, gnojowicy, które są ważnym źródłem tego pierwiastka dla roślin. Siarka w postaci siarczanowej jest bezpośrednio przyswajalna przez rośliny. Natomiast siarka elementarna musi przejść na drodze utlenienia do formy siarczanowej, aby mogła być przyswajalna dla roślin. Rola nawozów naturalnych, jako źródła siarki dla roślin maleje, bowiem w wielu gospodarstwach z przyczyn ekonomicznych coraz częściej rezygnuje się z produkcji zwierzęcej. Wykorzystanie siarki z nawozów naturalnych jest stosunkowo małe, bowiem przeważającą część stanowią organiczne połączenia pierwiastka. Szacuje się, że w nawozach organicznych wprowadzamy do gleby tylko około $6 \text{ kg}\cdot \text{ha}^{-1}\cdot \text{rok}^{-1}$ S.

Potrzeby rzepaku a niedobór siarki w glebie

Siarka należy do grupy podstawowych składników mineralnych, które odpowiedzialne są za prawidłowy rozwój wszystkich organizmów żywych (Haneklaus i in. 2000). Jest piątym lub szóstym pierwiastkiem po węglu, wodorze, tlenie i azocie, a ilościowe zapotrzebowanie na ten makroskładnik u roślin uprawnych jest zbliżone, a niekiedy nawet przekracza zapotrzebowanie na fosfor (Scherer 2001). Potrzeby roślin względem siarki znane są od dawna i zależą głównie od gatunku rośliny i wielkości uzyskiwanego plonu. Największych ilości siarki ($40\text{--}80 \text{ kg S}\cdot \text{ha}^{-1}$) wymagają rośliny z rodzin *Brassicaceae* (rzepak, kapusty, gorczyce) i *Liliaceae* (cebula i czosnek). Średnich ilości ($30\text{--}40 \text{ kg S}\cdot \text{ha}^{-1}$) potrzebują rośliny motylkowate, natomiast najmniej ($15\text{--}25 \text{ kg S}\cdot \text{ha}^{-1}$) tego składnika wymagają zboża (Scherer 2001). Spośród roślin uprawnych największe zapotrzebowanie na siarkę ($50\text{--}70 \text{ kg S}\cdot \text{ha}^{-1}$) wykazuje rzepak (tab. 1) (Szukalski i in. 1985, Zhao i in. 2003). Rzekpak pobiera od $1,5$ do $2 \text{ kg S}\cdot \text{dt}^{-1}$ nasion i słomy. Największe pobranie siarki ma miejsce wiosną od ruszenia wegetacji do końca kwitnienia (Merrien 1987). Tak duże potrzeby rzepaku mogą często przewyższać ilości siarki dostępnej w glebie.

Zaopatrzenie roślin w siarkę zależy bowiem od naturalnej zawartości gleby w ten składnik, ilości wnoszonej do gleby z nawozami mineralnymi i organicznymi, opadów siarki z atmosfery, rozmieszczenia jej w profilu glebowym i zdolności roślin do jej wykorzystania. Nie ma istotnej różnicy w zapotrzebowaniu na siarkę między odmianami jedno- i dwuzerowymi rzepaku. W rzepaku odmian podwójnie ulepszonych (bezerukowych i o bardzo zredukowanej ilości glukozyolanów) na skutek blokady syntezy glukozyolanów w ścianach łuszczyń występuje niska koncentracja glukozyolanów zarówno w łuszczyinach jak i nasionach, a duża akumulacja siarki i pojedynczych siarczanów w ścianach łuszczyń (Zhao i in. 1995).

Tabela 1

Bilans pobrania i wykorzystania makroelementów z gleby w $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ przy plonie nasion rzepaku $30 \text{ dt}\cdot\text{ha}^{-1}$ — *Balance of uptake and utilization of macroelements from soil in $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ for yield of $30 \text{ dt}\cdot\text{ha}^{-1}$ rapeseed seeds* (Szukalski et al. 1985)

Makroelementy <i>Macroelements</i>	Wywóz z pola <i>Take out from a field</i>	Powraca do gleby* <i>Return to soil</i>	Potrzeby ogółem <i>Total requirements</i>
Azot N	111	102	213
Fosfor P_2O_5	50	39	89
Potas K_2O	29	259	287
Wapń CaO	14	143	157
Magnez MgO	20	50	70
Siarka S	28	47	75

* w słomie i resztkach poźniwnych — *in straw and after-harvest residues*

Do połowy lat 80. XX wieku zainteresowanie siarką jako składnikiem pokarmowym roślin było małe, co wynikało głównie z dodatniego bilansu tego pierwiastka w większości gleb, spowodowanego przede wszystkim dopływem dużej ilości siarki z atmosfery. Znaczne ograniczenie emisji związków siarki do atmosfery, przy jednoczesnym spadku zużycia nawozów naturalnych oraz nawozów mineralnych i pestycydów zawierających siarkę, pogorszyło wyraźnie zawartość tego składnika w glebie. Ważnym czynnikiem prowadzącym do zubożenia gleb w siarkę jest również stosunkowo łatwe jej wymywanie do głębszych, niedostępnych dla roślin, warstw gleby. Proces ten zachodzi najintensywniej na glebach piaszczystych (niska pojemność sorpcyjna) oraz w okresie zimowym z uwagi na większe natężenie opadów oraz ograniczone pobieranie składników pokarmowych. Duże ilości siarki odprowadzane są z gleby wraz z plonami roślin uprawnych a jej wnoszenie zależy w dużej mierze od gatunku rośliny i wysokości plonu. W konsekwencji, w ostatnich latach, nasiliło się występowanie niedoboru siarki dla wielu roślin uprawnych, szczególnie dla tych gatunków, które wykazują duże zapotrzebowanie na ten pierwiastek, czyli rzepaku i innych roślin krzyżowych (Zhao i in. 2003). Dotkliwy deficyt siarki stał się szybko poważnym problemem we współ-

czesnym rolnictwie i czynnikiem znacznie ograniczającym produkcję roślinną nie tylko w Europie, ale także w wielu rejonach świata, między innymi w Australii, Nowej Zelandii, Kanadzie, Stanach Zjednoczonych, Ameryce Łacińskiej, a także w wielu krajach Azji (Haneklaus i in. 2008). W efekcie wyraźnie zwiększyła się rola siarki jako składnika nawozowego, którego nie można pominąć w nawożeniu roślin uprawnych.

Niedobory siarki mogą ujawnić się na wszystkich typach gleb i odnotowano je w 73 krajach świata, w tym w 18 państwach Europy (Kaczor i Kozłowska 2000). Wyraźne niedobory siarki obserwuje się również na znacznym obszarze naszego kraju, co potwierdzają badania licznych autorów (Boreczek 2000). Niedobór siarki wzmagany jest przez intensyfikację produkcji oraz wzrost udziału rzepaku i roślin krzyżowych w strukturze zasiewów, a także uprawę rzepaku na glebach lżejszych o małej zawartości próchnicy.

Niedostateczne zaopatrzenie roślin w siarkę powoduje charakterystyczne dla zmniejszonej aktywności fotosyntetycznej, widoczne objawy niedożywienia rośliny. Symptomy niedoboru tego makroskładnika obserwuje się u wielu gatunków roślin, ale najsilniej uwidaczniają się one u rzepaku i innych roślin mających duże wymagania w stosunku do siarki. Charakterystyczne objawy mogą występować we wszystkich stadiach rozwoju rzepaku (Schnug i Haneklaus 1995). Przy niewielkim niedoborze objawy niedoboru siarki ujawniają się na najmłodszych liściach, których blaszki stopniowo żółkną, a nerwy liściowe pozostają zielone, podobnie jak przy braku magnezu. Przy przedłużającym się niedoborze liście przebarwiają się na czerwono, są drobne, sztywne i zwijają się łyżeczkowato. W okresie kwitnienia może wystąpić zmiana koloru płatków kwiatów (na jasnożółtą do białej), a nawet ich kształtu (z okrągłego na owalny) (Merrien 1987, Schnug i Haneklaus 1995). Krótkotrwały niedobór powoduje, że płatki są białe, ale normalnego kształtu. Badania Horodyskiego i in. (1972) oraz Schnuga i Haneklaus (1995) wykazały, że rośliny o białych kwiatach tworzyły luszczyny z mniejszą liczbą nasion lub wcale nie tworzyły nasion.

Znaczenie siarki dla wzrostu i rozwoju rzepaku

Siarka, jako ważny składnik związków strukturalnych (aminokwasy, białka, enzymy i in.) oraz z racji pełnionych funkcji metabolicznych w roślinie (synteza białek, węglowodanów, tłuszczów, chlorofilu, udział w fotosyntezie) zaliczana jest do grupy podstawowych składników pokarmowych warunkujących prawidłowy wzrost i rozwój roślin oraz wydanie wysokiego i dobrej jakości plonu. Najważniejsze funkcje siarki w roślinie wynikają z obecności tego składnika w aminokwasach siarkowych: cystynie, cysteinie i metioninie, odgrywających istotną rolę w tworzeniu struktury drugo- i trzeciorzędowej białek. Podstawowym, a zarazem

pierwotnym produktem w procesie włączania siarki w związki organiczne w roślinie jest cysteina, która jest prekursorem innych aminokwasów siarkowych (Gaj i Klikocka 2011), a także bierze udział w tworzeniu centrum aktywnego wielu enzymów (De Kok i in. 2003). Ocenia się, że ponad 90% całkowitej ilości siarki zgromadzonej w roślinach występuje w postaci aminokwasów siarkowych (Hell i Rennenberg 1998). Aminokwasy siarkowe wbudowywane są w drobinę białek, a także są prekursorami innych ważnych związków, takich jak: glutation, tiamina (witamina B1), biotyna (witamina H), koenzym A, kwas liponowy, tioredoksyny oraz sulfolipidy. Tiamina odpowiada za metabolizm węglowodanów, a glutation uczestniczy w magazynowaniu i transporcie zredukowanej siarki w roślinach (Grzebisz i Härdter 2006). Siarka odgrywa ważną rolę w podstawowym procesie metabolicznym rośliny, jakim jest fotosynteza, w którym koenzym A i ferredoksyna uczestniczą w redukcji CO₂. Jest niezbędna także w syntezie chloroplastów i ligniny (tab. 2). Niedożywienie roślin siarką prowadzi do zmniejszenia wydajności fotosyntetycznej oraz ograniczenia syntezy węglowodanów i białek, co w efekcie powoduje zaburzenie prawidłowego wzrostu i rozwoju oraz znaczną redukcję plonu.

Tabela 2

Główne związki siarki i ich funkcje w roślinie — *Major sulphur compounds and their functions in plants* (Grzebisz i Härdter 2006)

Związek <i>Compound</i>	Cechy rośliny kształtowane przez siarkę; funkcje w roślinie <i>Characteristics of plants formed by sulphur; functions in a plant</i>
Aminokwasy siarkowe: <i>Sulphur amino acids:</i>	składnik podstawowych aminokwasów siarkowych; decydują o jakości związków białka — <i>component of essential sulphur amino acids; they determine the quality of protein compounds</i>
– cysteina <i>cysteine</i>	prekursor innych aminokwasów siarkowych; procesy oksydo-redukcyjne; fitochelatyny – wiązanie kationów metali ciężkich (Pb ²⁺ ; Cd ²⁺) <i>precursor of other sulphur amino acids; redox processes; phytochelatin - binding of heavy metal cations</i>
– metionina <i>methionine</i>	biosynteza chlorofilu, pektyn, ligniny, flawonoidów <i>biosynthesis of chlorophyll, pectin, lignin, flavonoids</i>
Glutation <i>Glutathione</i>	tripeptyd: glutamina-cysteina-glicyna; antyutleniacz <i>tripeptide: glutamine-cysteine-glycine; antioxidant</i>
Ferredoksyna <i>Ferredoxin</i>	grupa prostetyczna enzymów: reakcje oksydo-redukcyjne; transport elektronów; fotosynteza – redukcja CO ₂ ; synteza cysteiny <i>the prosthetic group of enzymes; redox reactions; transport of electrons; photosynthesis-reduction of CO₂; synthesis of cysteine</i>
Koenzym A <i>Coenzyme A</i>	fotosynteza; synteza kwasów tłuszczowych i metabolizm tłuszczów; procesy oksydo-redukcyjne — <i>photosynthesis; fatty acid synthesis and metabolism of fats; redox processes</i>

ciąg dalszy tabeli 2

<p>Witaminy: <i>Vitamins:</i></p> <p>– tiamina (B₁) <i>thiamine (B₁)</i></p> <p>– biotyna (H) <i>biotin (H)</i></p>	<p>związki heterocykliczne, rozpuszczalne w wodzie: <i>heterocyclic compounds, soluble in water:</i></p> <p>koenzym; przemiany węglowodorów; źródła: ziarno zbóż – warstwa aleuronowa, groch, fasola <i>coenzyme; hydrocarbon conversion;</i> <i>sources: cereal grain-aleurone; peas, beans</i></p> <p>koenzym; synteza białek, tłuszczów; źródła: warzywa, mąka sojowa, ryż brązowy <i>coenzyme; synthesis of proteins, fats;</i> <i>sources: vegetables, soya flour, brown rice.</i></p>
<p>Związki lotne: <i>Volatile compounds:</i></p> <p>– olejki czosnkowe <i>garlic oils</i></p> <p>– olejki gorczyczne <i>mustard oils</i></p>	<p>specyficzny smak i zapach; uwalniają się z uszkodzonych komórek <i>the specific taste and smell; released from the damaged cells</i></p> <p>alliina- allicyna- dwu-, trójsiarczki propylu; występują w czosnku, cebuli i porach — <i>alliin- allicin- di-, trsulfides of propyl; present in garlic, onion and leek</i></p> <p>sinigrina; erucyna; występują w chrzanie, gorzycy czarnej, gorzycy białej, rzeżusze i rzodkiewce nadając im specyficzny smak <i>sinigrin; erucin; occur in horseradish, black mustard, white mustard, cress and radish giving them a special flavor</i></p>

Niezbędność siarki dla prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin rzepaku potwierdziły liczne badania (doświadczenia wazonowe), w których dostęp roślin do siarki był ściśle kontrolowany. W warunkach skrajnego niedoboru siarki w podłożu rośliny zahamowały wzrost i rozwój, i nie wykształciły nasion. Podanie siarki zmieniło ich metabolizm, prowadząc do uruchomienia wzrostu i rozwoju, w wyniku czego rośliny zakwitły i wydały nasiona (Wielebski i Muśnicki 1998b, Podleśna 2009). Wielu autorów (Janzen i Betany 1984) dowodzi, że siarka oddziałuje w znacznie większym stopniu na plon nasion niż na rozwój wegetatywny. Stwierdzili oni, że wzrost wegetatywny odbywa się prawidłowo nawet wtedy, gdy ilość siarki jest bardzo ograniczona. Abdallah i in. (2010) wykazali, że chociaż rośliny z niedoborami siarki zawierały 20 razy mniej siarki mineralnej od roślin kontrolnych, ich rozwój wegetatywny pozostawał niezmienny.

Udział siarki w kształtowaniu plonu nasion

Korzystny wpływ siarki na plonowanie i parametry jakościowe roślin, szczególnie gatunków o dużym zapotrzebowaniu na ten składnik, należących do rodziny *Brassicaceae*, wykazuje od dawna wielu badaczy (Horodyski i in. 1972, Merrien 1987, Fismes i in. 2000, Wielebski i Wójtowicz 2003). Twierdzą oni, że efekt plonotwórczy siarki zależy głównie od jej dostępności dla roślin. Liczne badania wykazały brak wyraźnego wpływu lub słabą reakcję rzepaku na nawożenie siarką

w warunkach dobrego zaopatrzenia roślin w ten składnik (Haneklaus i in. 1999, Bilsborrow i in. 1995, Jakubus i Tobała 2005). W takich warunkach umiarkowane dawki siarki nie miały większego wpływu na poziom plonowania bądź powodowały niewielki przyrost plonu, który był zazwyczaj gorszej jakości w efekcie przyrostu zawartości glukozyolanów w nasionach (Wielebski i Muśnicki 1998a). Rzepak reagował wyższą plonem na nawożenie siarką, szczególnie w warunkach niedoboru lub niedostatecznego zaopatrzenia roślin w ten pierwiastek (McGrath i Zhao 1996, Budzyński i Ojczyk 1995, Scherer 2001, Zhao i in. 2003, Malhi i in. 2007). Wzrost plonu nasion rzepaku pod wpływem siarki był tym większy im dostępność tego składnika dla roślin była mniejsza. Przyrost plonu od 15 do 74% i najwyższe plony rzepaku (65% wyższe od kontroli) uzyskali odpowiednio Withers i in. (1995) oraz Bilsborrow i in. (1995) na polach o niskiej zawartości w siarkę i nawożeniu 40 kg S·ha⁻¹. Natomiast zaledwie 10% wyższą plonem uzyskali oni na terenach o średniej koncentracji tego pierwiastka w glebie.

W Polsce regularne przyrosty plonu w wyniku nawożenia siarką obserwowano w wielu badaniach realizowanych w drugiej połowie lat 90. i po roku 2000 (Wielebski i Wójtowicz 2003, Podleśna 2009, Jakubus i Tobała 2005, Jankowski i in. 2008, Wielebski 2006a, 2011a, 2012). Postępujący spadek dopływu siarki z atmosfery (do około 23 kg S·ha⁻¹·rok⁻¹ na początku tego stulecia) wyraźnie pogorszył zasobność gleb, a tym samym zaopatrzenie roślin w siarkę, przez co dość często obserwowano rośliny rzepaku z symptomami silnego niedoboru siarki lub niedostatecznego zaopatrzenia w ten składnik (niedobory utajone). Objawy ostrego niedoboru siarki są widoczne, gdy zawartość składnika w młodych liściach w fazie wydłużania pędu spada poniżej 0,35% S ogólnej. Przy zawartości siarki w liściach od 0,35 do 0,55% S ogólnej u rzepaku występuje niedostatek siarki, ale objawy tego niedoboru są niewidoczne (niedobory utajone). Rośliny rzepaku są dobrze zaopatrzone w siarkę gdy zawartość siarki w liściach kształtuje się powyżej 0,65%. (tab. 3).

Tabela 3
Zawartość i ocena odżywienia rzepaku siarką — *Content and assesment of sulphur nutritional status of oilseed rape* (Schnug i Haneklaus 1994)

Zawartość siarki (procent suchej masy) <i>Sulphur content (the percentage of DW)</i>	Stan odżywienia <i>Nutritional status</i>
< 0,35	niski — <i>low</i>
0,36–0,55	niedostateczny — <i>insufficient</i>
0,56–0,65	optymalny — <i>optimal</i>
> 0,65	wysoki — <i>high</i>

Działanie plonotwórcze siarki w roślinie wynika głównie z dużego wpływu tego pierwiastka na metabolizm azotowy (De Kok i in. 2003). Siarka spełnia bowiem szczególną rolę w metabolicznych przemianach azotu, zwiększając szybkość proce-

sów transformacji pobranego przez roślinę azotu w białko (Rice 2007). Duże znaczenie w tym procesie mają: ferredoksyna oraz nitrogenaza. Wpływając na gospodarkę azotem, składnikiem najbardziej plonotwórczym, siarka bezpośrednio oddziałuje na plon nasion (Bloem 1998), a także na ich jakość (Zhao i in. 1995). Wzrost plonu, jako efekt odżywienia siarką jest wynikiem zbilansowania azotu pobranego przez roślinę (Gaj i Klikocka 2011).

Liczni badacze (Janzen i Bettany 1984, Ahmad i Abdin 2000a, Sattar i in. 2011) od dawna wskazują na interakcyjny wpływ siarki i azotu w kształtowaniu plonu rzepaku. Fismes i in. (2000) twierdzą, że wzajemne oddziaływanie azotu i siarki jest synergistyczne jeśli oba składniki są w optimum, natomiast antagonistyczne gdy jest nadmiar jednego z nich. Mała reakcja plonu nasion na nawożenie występuje w przypadku niedoboru jednego z tych pierwiastków, a maksymalny plon można osiągnąć tylko wtedy, gdy obydwa elementy występują w odpowiedniej ilości. Przystawianie obu składników jest zależne, a o prawidłowych przemianach azotu i siarki w roślinie decyduje właściwa relacja N:S, która dla rzepaku powinna wynosić od 5:1 do 7:1, na co zwracają uwagę liczni autorzy (McGrath i Zhao 1996, Zhao i in. 1997).

Odpowiednie zaopatrzenie rzepaku w siarkę zwiększa efektywność zastosowanego azotu, bowiem rośliny dobrze odżywione siarką pobierają więcej azotu, a tym samym lepiej wykorzystują go z nawozów, zwłaszcza z dużych dawek składnika, przez co zmniejsza się ryzyko wymywania azotanów do wód gruntowych (Potarzycki 2003). Liczni autorzy (Janzen i Bettany 1984, Bilsborrow i in. 1995) wykazali, że wpływ siarki na plon nasion ujawniał się zwłaszcza przy dużych dawkach azotu. Badania Fotymy i in. (2000) wykazały, że nawożenie siarką zwiększało pobranie azotu przez rzepak, podobnie w miarę wzrostu dawek azotu zwiększało się pobranie siarki (tab. 4). Wzrost zawartości siarki w roślinie zwiększa produkcję białek właściwych, czego efektem jest wzrost plonu nasion i słomy rzepaku (Grzebisz i Hardter 2006).

Tabela 4
Pobranie siarki przez rzepak w zależności od nawożenia azotem i siarką — *Sulphur uptake by oilseed rape in relation to nitrogen and sulphur fertilization* (Fotyma i in. 2000)

Dawka — <i>Dose</i> (N kg·ha ⁻¹)	Pobranie siarki — <i>Sulphur uptake S</i> (kg·ha ⁻¹)	
	bez nawożenia S <i>without S</i>	z nawożeniem S <i>with S</i>
0	20,2	21,8
40	22,2	23,6
80	27,1	28,7
120	32,8	34,5
160	38,6	41,4
200	38,5	46,0

Rola siarki w kształtowaniu jakości nasion i oleju

Prawidłowe odżywienie rzepaku siarką decyduje nie tylko o wysokości uzyskanego plonu, lecz także o jego jakości czyli głównie o zawartości tłuszczu i białka oraz obecności substancji antyżywniowych, jakimi są glukozytolany. Siarka jest bowiem głównym komponentem glukozytolanów i większości białek oraz uczestniczy w syntezie tłuszczu, a zatem ilość dostępnej dla roślin siarki ma istotny wpływ na poziom tych żywieniowo jakże ważnych substancji (Zhao i in. 1995).

- **zawartość białka**

Najważniejsza funkcja siarki w metabolizmie roślin wynika z jej udziału w tworzeniu białek. Siarka obecna w postaci cysteiny jest składnikiem inicjującym metioninę, czyli pierwszy aminokwas przyłączany podczas syntezy białek. Jej niezbędności i bardzo ważnej roli w kształtowaniu ilości i jakości białka roślinnego dowodzą badania Barczak (2010), w których metionina pełniła rolę aminokwasu ograniczającego oraz podlegała największym zmianom. Wielu autorów wskazuje na pozytywny wpływ siarki na zawartość białka w nasionach rzepaku (Saalbach 1966, Haneklaus i in. 1999, Wielebski 2006b, Malhi i in. 2007, Ahmad i in. 2007, Sattar i in. 2011, Wielebski 2011b), jak również w nasionach wielu innych gatunków roślin uprawnych (Saalbach 1966, Barczak 2010). Saalbach (1966) dowodzi, że zawartość białka w rzepaku wzrastała przy nawożeniu siarką poprzez zwiększenie zawartości aminokwasów siarkowych: metioniny i cystyny oraz przez wpływ na zawartość lizyny. Także badania innych autorów (Horodyski i Krzywińska 1979, Barczak 2010) wykazują, że siarka zwiększa zawartość tych żywieniowo jakże istotnych aminokwasów egzogennych.

Miarą wydajności syntezy białka roślinnego jest udział formy białkowej azotu w azocie ogólnym. Liczne badania wskazują na nasilenie syntezy białka po zastosowaniu siarki, czego dowodem jest zwiększenie udziału azotu białkowego w azocie ogólnym (Wielebski i Muśnicki 1998b, Barczak 2010). Natomiast niedostateczne odżywienie roślin siarką ogranicza syntezę aminokwasów siarkowych, co hamuje proces tworzenia białek i sprzyja kumulacji niebiałkowych form azotu (Zhao i in. 2003). Siarka wpływa na metabolizm azotu w roślinie, a jej obecność w niektórych aminokwasach i enzymach jest niezbędna w procesie syntezy białek. Ahmad i Abdin (2000a) podają, że siarka jest odpowiedzialna za prawidłowe funkcjonowanie reduktazy azotanowej, enzymu regulującego przepływ $N-NO_3^-$ do aminokwasów, a następnie do białek. W roślinach niedostatecznie zaopatrzonych w siarkę, na skutek zaburzeń w funkcjonowaniu reduktazy azotanowej, zmniejsza się intensywność redukcji azotanów, co prowadzi do ograniczenia syntezy aminokwasów siarkowych głównie cysteiny i metioniny oraz zwiększenia kumulacji azotu niebiałkowego, głównie amidowego, a także aminowego i mineralnego. Wyniki badań Goźlińskiego (1970) wskazują, że w warunkach niedoboru siarki i intensywnego nawożenia

azotem, udział niebiałkowych form azotu może stanowić ponad 50% jego ogólnej zawartości. McGrath i Zhao (1996) podaje, że duże ilości $N-NO_3^-$ były zgromadzone w liściach roślin rzepaku ozimego uprawianego w warunkach niedoboru siarki, co oznacza, że metabolizm azotu został zakłócony brakiem siarki. Dlatego wielu autorów uważa, że nierównowaga w zaopatrzeniu S i N może mieć negatywny wpływ na metabolizm białek. Jak wykazały badania Barczak (2010) siarka obniżała zawartość azotu azotanowego ($N-NO_3^-$) i zwiększała ilość azotu białkowego w ziarnie jęczmienia oraz nasionach łubinu i gorczycy. Podobnie Zhao i in. (1997) stwierdzili, że nasiona rzepaku zebrane z kombinacji gdzie stosowano siarkę i azot zawierały istotnie więcej azotu, co wskazuje na rolę siarki w transporcie azotu. Także istotnie wyższą zawartość siarki obserwowano w nasionach uzyskanych z kombinacji, które nawożono łącznie azotem i siarką (Ahmad i Abdin 2000a).

- **zawartość tłuszczu**

Siarka z racji pełnionych funkcji metabolicznych ma istotny wpływ na ilość i jakość zgromadzonego w nasionach oleju. W nasionach rzepaku zawartość tłuszczu jest cechą bardzo stabilną, determinowaną głównie genetycznie (odmiany). Faraji (2012) twierdzi, że czynniki takie jak wilgotność gleby, temperatura oraz dostępność składników pokarmowych wpływają na rozwój nasion i mogą ograniczać osiągnięcie maksymalnej zawartości tłuszczu oraz wartości żywieniowej oleju, którą determinuje głównie skład kwasów tłuszczowych (Krzymański 2009).

Marschner (1995) stwierdził, że siarka jest zaangażowana w syntezę tłuszczu. Związki zawierające siarkę, takie jak witamina H z koenzymem A, tworzą układ enzymatyczny niezbędny do syntezy kwasów tłuszczowych (De Kok i in. 2003, Grzebisz i Hardter 2006). Jest to proces bardzo złożony, a zachodzące w roślinie zjawiska metaboliczne jednoznacznie tłumaczą rolę siarki w syntezie tłuszczu, co wykazały wyniki badań wielu autorów. Pinkerton i in. (1995), podobnie jak Schnug i Haneklaus (1995) stwierdzili, że zawartość tłuszczu jest wyraźnie mniejsza w nasionach rzepaku wykazującego niedobór siarki. Z kolei Appelqvist (1968), a także McGrath i Zhao (1996) wykazali, że nawożenie siarką zwiększało zawartość tłuszczu w nasionach rzepaku, zwłaszcza gdy niedobór siarki był duży. Podobne zależności otrzymało wielu innych autorów w warunkach niedoboru siarki (Haneklaus i in. 1999, Fismes i in. 2000, Szulc i in. 2003, Malhi i in. 2007, Ahmad i in. 2007). Natomiast w badaniach, w których siarka nie była czynnikiem limitującym wzrost roślin, nie wykazano wyraźnego wpływu siarki na zawartość tłuszczu (Mazur i in. 1977, McGrath i Zhao 1996), bądź obserwowano spadek zaolejenia nasion (Malarz i in. 2011).

Siarka wpływa nie tylko na ilość gromadzonego w nasionach oleju, ale modyfikuje także profil kwasów tłuszczowych. Wzrost zawartości tłuszczu oraz obniżenie zawartości kwasu oleinowego obserwowano w reakcji na siarkę u ozimych i jarych odmian rzepaku (Szulc i in. 2003). Natomiast zwiększenie zawartości kwasu oleinowego w oleju gorczycy obserwowali Ahmad i Abdin (2000b). Ci ostatni wskazują

na duże zmiany w zawartości kwasu oleinowego i erukowego podczas dojrzewania nasion, które mogą być następstwem wydłużenia łańcucha kwasu oleinowego do kwasu erukowego. Twierdzą oni, że dostępność siarki podczas rozwoju nasion zmniejsza przekształcenie kwasu oleinowego ($C_{18:1}$) do erukowego ($C_{22:1}$) i w ten sposób prowadzi do poprawy jakości oleju. Niewielki i zmienny wpływ dawek siarki na udział kwasów tłuszczowych, za wyjątkiem kwasu erukowego, w oleju rzepaku wykazali również Manaf i Hassan (2006). Liczne badania wykazały brak wyraźnego wpływu siarki na skład kwasów tłuszczowych w oleju odmian tradycyjnych (Mazur i in. 1977), a także w oleju obecnie uprawianych typów odmian podwójnie ulepszonych (populacyjne i mieszańcowe) (Wielebski 2006b, 2011b, Malarz i in. 2011).

Ahmad i Abdin (2000a) zwrócili uwagę na współdziałanie azotu i siarki w kształtowaniu ilości oraz jakości oleju rzepaku i gorczycy. W oleju obu genotypów wykazali oni wzrost udziału kwasu oleinowego i linolowego oraz obniżenie zawartości kwasu eikozenowego i erukowego w kombinacjach gdzie stosowano siarkę z azotem. Stwierdzili ponadto, że kombinacje dawek siarki i azotu zwiększały zawartość tłuszczu i białka w nasionach względem kombinacji gdzie stosowano tylko nawożenie azotem (bez siarki). Podobnie Ahmad i in. (2007) mniej tłuszczu w nasionach obserwowali w kombinacjach gdzie nie stosowano siarki, a najmniej w nasionach roślin nawożonych wysoką dawką azotu i przy braku nawożenia siarką (tab. 5).

Tabela 5

Wpływ dawki azotu i siarki na zawartość tłuszczu, białka i glukozynolanów w nasionach rzepaku jarego — *Oil content (%)*, *glucosinolate content ($\mu\text{M}\cdot\text{g}^{-1}$)* and *protein content (%)* of canola as affected by S and N levels (Ahmad i in. 2007)

Czynnik <i>Factor</i>	Zawartość — <i>Content</i>		
	tłuszcz — <i>fat</i> [%]	białko — <i>protein</i> [%]	glukozynolany <i>glucosinolates</i> [$\mu\text{M}\cdot\text{g}^{-1}$]
dawka — <i>dose</i> (N $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$)			
40	43,2 a	22,3 c	18,0 c
60	42,6 b	23,0 b	19,0 b
80	41,6 c	23,5 a	19,9 a
dawka — <i>dose</i> (S $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$)			
0	41,9 c	22,4 c	13,6 d
10	42,5 b	22,8 b	16,9 c
20	42,8 a	23,2 a	20,9 b
30	42,6 b	23,3 a	24,6 a
S × N	*	ns	*

* – istotne na poziomie 5% prawdopodobieństwa — *significant at 5% level of probability*;

ns – różnica nieistotna — *non significant difference*

Zwiększenie zawartości tłuszczu i białka w nasionach rzepaku jako wynik współdziałania azotu i siarki był zgłaszany również przez innych badaczy (McGrath i Zhao 1996, Malhi i in. 2007, Sattar i in. 2011).

Fazli i in. (2005) wykazali, że wzrost akumulacji lipidów we wszystkich fazach wzrostu rzepaku, jaki obserwowali w wyniku łącznego stosowania siarki i azotu, był efektem poprawy stężenia acetylo-CoA i wzrostu aktywności acetylo-CoA karboksylazy, która katalizuje pierwszy etap syntezy kwasów tłuszczowych. Ponadto, zwiększona w wyniku łącznego stosowania N i S zawartość cukrów zapewniła wystarczające źródło węgla i energii do biosyntezy lipidów. Twierdzą oni, że wszelkie zmiany w poziomie acetylo-CoA są uważane za główną formę regulacji metabolizmu na szlaku biosyntezy kwasów tłuszczowych w nasionach. Manaf i Hassan (2006) uważają zatem, że wpływ siarki na syntezę kwasów tłuszczowych powinien być zawsze rozważany łącznie z zaopatrzeniem roślin w azot. Z kolei Ahmad i Abdin (2000a) stwierdzają, że w celu uzyskania wyższej zawartości białka i oleju w nasionach oraz lepszego profilu kwasów tłuszczowych w oleju z nasion rzepaku i gorczycy, siarka i azot w nawozach powinny być stosowane w dawkach zrównoważonych.

- **zawartość glukozynolanów**

Siarka jest ważnym składnikiem glukozynolanów, dlatego dostępność tego pierwiastka dla roślin ma istotny wpływ na zawartość niepożądanych substancji w nasionach rzepaku. Glukozynolany to metabolity wtórne, naturalnie występujące tioglikozydy, powszechnie obecne w roślinach z rodziny *Brassicaceae* (*Cruciferae*) i *Liliaceae* (Oleszek 1995). Syntetyzowane są drogą niezależnych od metabolizmu podstawowego szlaków biosyntetycznych (Halkier i Gershenzon 2006). Bezpośrednimi prekursorami w ich biosyntezie są aminokwasy, zarówno białkowe jak i niebiałkowe, najczęściej są to: metionina (łańcuch alifatyczny), tryptofan (pierścień indolowy) i fenyloalanina lub tyrozyna (pierścień aromatyczny) (Moreno i in. 2006). Te siarkowe związki organiczne o niewielkiej aktywności biologicznej same nie są szkodliwe, natomiast wysoce toksyczne są produkty będące następstwem enzymatycznej reakcji hydrolizy – rozpadu, w wyniku czego tworzą się lotne związki o charakterze tiocyjanianu, izotiocyjanianu czy cyjanków. Pochodne glukozynolanów wywołują poważne zaburzenia w funkcjonowaniu tarczycy, wątroby i nerek, przez co wpływają niekorzystnie na wzrost i zdrowie zwierząt. Obecność tych substancji antyżywniowych obniża wartość paszową wytlóków i śruty rzepakowej. Mimo, że prace hodowlane doprowadziły do znacznego obniżenia zawartości glukozynolanów (ze 170 do 10–25, a nawet kilku $\mu\text{M}\cdot\text{g}^{-1}$ beztłuszczowej masy nasion), są one ciągle jednym z głównych związków ograniczających przyswajalność białka i działających antyżywniowo (Krzymański 2009).

Ilość dostępnej dla roślin siarki ma istotny wpływ na poziom tych substancji, których zawartość ulega zwiększeniu wraz ze wzrostem zaopatrzenia roślin w siarkę (Zhao i in. 1995, Haneklaus i in. 1999, Fismes i in. 2000). Natomiast w warunkach

słabego zaopatrzenia roślin w siarkę, maleje zawartość dostępnej metioniny, jako prekursora do syntezy glukozynolanów alkenowych (Josefsson 1970). Istotny przyrost glukozynolanów w nasionach wszystkich badanych typów odmian rzepaku podwójnie ulepszanego (populacyjnych, mieszańcowych złożonych i zrestorowanych oraz będących podwojonymi haploidami) pod wpływem nawożenia siarką wykazały także wieloletnie badania własne (Wielebski 1997, Wielebski i Muśnicki 1998a, Wielebski i Wójtowicz 2003, Wielebski 2006b, Wielebski 2011b). Wzrost zawartości tych substancji w nasionach był istotny, zwłaszcza w warunkach niedoboru siarki w glebie i przy wyższym poziomie nawożenia siarką (Merrien 1987).

Zhao i in. (2003) uważają, że wpływ siarki na zawartość glukozynolanów nie jest stały. Twierdzą oni, że chociaż zawartość glukozynolanów w nasionach jest wyższa w miejscach gdzie siarki jest więcej, to nawożenie tym składnikiem zwiększa zawartość glukozynolanów w dużo większym stopniu na obiektach z niedoborami siarki (o $10 \mu\text{M}\cdot\text{g}^{-1}$) niż w miejscach gdzie zawartość tego składnika jest dostateczna (o $2 \mu\text{M}\cdot\text{g}^{-1}$). Podobnie Wielebski i Wójtowicz (2003) w warunkach bardzo dużego zaopatrzenia roślin w siarkę obserwowali wyraźnie mniejszy w stosunku do kontroli przyrost glukozynolanów pod wpływem dawek siarki. Mimo to nasiona badanych odmian gromadziły średnio o ponad 60% więcej glukozynolanów niż nasiona tych samych odmian w warunkach optymalnego zaopatrzenia roślin w siarkę (tab. 6). Hanekalaus i in. (1999) również wykazali, że im wyższe zaopatrzenie roślin w siarkę tym mniejszy jednostkowy przyrost glukozynolanów spowodowany zastosowaną dawką siarki. Zhao in. (2003) twierdzą, że wyższy wzrost glukozynolanów otrzymany w przypadku niedoboru siarki można wyjaśnić zwiększonym pobraniem S w warunkach niedoboru tego pierwiastka.

Tabela 6

Zawartość sumy glukozynolanów w zależności od poziomu nawożenia siarką w Łągownikach i Zielęcinie — *Total glucosinolate content according to the level of sulphur rates in Łągowniki and Zielęcín* (Wielebski i Wójtowicz 2003)

Stacja <i>Station</i>	Dawka siarki — <i>Sulphur rates</i> [S kg·ha ⁻¹]				
	0	10	20	40	80
Łągowniki (0,68% S)*	7,12 a	8,05 ab	9,74 bc	10,10 c	12,8 d
Zielęcín (1,15% S)*	14,40 a	14,80 a	15,60 b	17,00 c	17,2 c
Średnia — <i>Mean</i>	10,76	11,42	12,67	13,55	15,0

a, b, c – oznaczenie grup jednorodnych w miejscowościach — *homogenous groups*

* – zawartość siarki w liściach na kontroli – *content of sulphur in leaves of control*

Liczne badania wykazały, że siarka w znacznie większym stopniu (trzykrotnie) zwiększała zawartość sumy bardziej szkodliwych glukozynolanów alkenowych niż indolowych (tab. 7) (Fismes i in. 2000, Wielebski 2006b, Barczak 2010, Wielebski 2011b). Zwiększona reakcja glukozynolanów alkenowych na siarkę wynika prawdo-

podobnie z faktu, iż pierwiastek ten stymuluje syntezę metioniny, będącej ich prekursorem (Josefsson 1970, Halkier i Gerschenzen 2006). Z glukozynolanów alkenowych najsilniej wzrastała zawartość glukobrassicapiny i progoitryny. Ta ostatnia jest głównym przedstawicielem tej frakcji glukozynolanów w nasionach rzepaku. Jest to substancja o działaniu goitrogennym (wolotwórczym), a jej zawartość, jak wykazały badania własne, mogła stanowić nawet ponad 60% frakcji alkenowej (Wielebski 2006b, 2011b). W odmianach rzepaku podwójnie ulepszanego udział frakcji alkenowej stanowi od 50 do 75% całkowitej ilości glukozynolanów. Najważniejszym glukozynolanem indolowym w nasionach rzepaku jest 4-hydroksyglukobrassicyna. Glukozynolany indolowe, będące pochodnymi tryptofanu do niedawna uznawano za mniej szkodliwe, obecnie uważa się je za korzystne, głównie ze względu na ich działanie przeciwnowotworowe i ochronne dla roślin oraz poprawiające smak i zapach produktów roślinnych (Rotkiewicz i in. 2000). Wpływ siarki na zawartość glukozynolanów indolowych nie jest jednoznaczny, co potwierdzają badania własne oraz prace innych autorów. W wyniku stosowania siarki zawartość glukozynolanów indolowych istotnie wzrastała (Wielebski 2006b, 2011b) lub podobnie jak w badaniach Szulca i in. (2003), Wielebskiego i Wójtowicza (2003) oraz Barczak (2010), ich suma nie zwiększała się istotnie.

Tabela 7

Wpływ dawki siarki na zawartość glukozynolanów w nasionach rzepaku — *Effect of S rate on glucosinolate content in seeds of winter oilseed rape* (Wielebski 2011b)

Dawka siarki <i>S rate</i> [kg·ha ⁻¹]	Zawartość glukozynolanów [$\mu\text{M}\cdot\text{g}^{-1}$ nasion] <i>Glucosinolate content [$\mu\text{M}\cdot\text{g}^{-1}$ seeds]</i>											
	glnap	glbra	progo	naplo	indol	4-OH	alkenowe <i>alkenyl</i>		indolowe <i>indol</i>		suma <i>total</i>	
0	2,43a	0,59a	4,57a	0,13	0,12a	4,08a	7,72	100	4,20	100	11,9	100
15	2,59b	0,68b	4,93b	0,12	0,14b	4,19ab	8,32	108	4,33	103	12,7	107
30	2,67b	0,72c	5,04b	0,12	0,14b	4,20ab	8,54	111	4,33	103	12,9	108
60	2,85c	0,76d	5,32c	0,13	0,14b	4,26b	9,06	117	4,40	105	13,5	113
NIR – $LSD_{0,05}$	0,115	0,037	0,219	ni	0,016	0,144	0,359		0,154		0,382	

ni – różnica nieistotna — *non significant difference*

glnap – glukonapina — *gluconapin*

glbra – glukobrassicapina — *glucobrassicapin*

progo – progoitryna — *progoitryn*

naplo – napoleiferyna — *napoleiferin*

indol – indolowe — *indol*

4-OH – 4-hydroksyglukobrassicyna — *4-hydroksyglucobrassicin*

Udział siarki w tworzeniu odporności roślin na stres i działanie patogenów

Warto wspomnieć, że siarka pełni także ważną rolę w procesach kształtowania odporności roślin na działanie patogenów. Glukozynolany, podobnie jak szereg innych związków organicznych zawierających siarkę, takich jak: siarkowodór, glutation, sulfolipidy i fitoaleksyny, pełnią ważną rolę w zwiększaniu odporności roślin na stres wywołany działaniem czynników środowiskowych oraz w ochronie przed szkodnikami i chorobami (Oleszek 1995, Gaj i Klikocka 2011). Związki te spełniają często funkcje repelentów (Harms 1998), atraktantów lub związków modyfikujących zachowanie szkodników oraz oddziałują allelopatycznie (Oleszek 1995). Siarkowodór, który uwalniany jest w procesach redukcji siarczanów u roślin kapustnych oddziałuje toksycznie na grzyby zlokalizowane na powierzchni blaszki liściowej (Schnug i in. 1995a). W odpowiedzi na atak choroby grzybowej następuje także gwałtowne gromadzenie glutationu w komórkach otaczających zaatakowane miejsce, co ma istotny wpływ na patogenezę (Vanecker i in 2000). Siarka bierze udział w syntezie lignin będących głównym składnikiem ściany komórkowej, wzmacnia ściany komórkowe, przez co rośliny są bardziej odporne na atak patogenów. Rośliny wykazujące brak siarki są bardziej podatne na czynniki stresowe. Stan odżywienia roślin decyduje zatem o fizjologicznych predyspozycjach rośliny do zwalczania infekcji chorobotwórczych i stanowi jedną z podstawowych barier w ograniczaniu rozwoju infekcji chorobowych (Gaj i Klikocka 2011). Właściwe odżywienie roślin siarką nabiera jeszcze większego znaczenia w kontekście obowiązującego w krajach Unii Europejskiej od roku 2014 systemu integrowanej ochrony roślin, który skłania do poszukiwania alternatywnych środków oraz metod zwalczania chorób i szkodników oraz zakłada uzyskanie możliwie wysokich i zdrowych plonów przy ograniczonym wykorzystaniu nawozów i pestycydów.

Podsumowując należy stwierdzić, że siarka korzystnie oddziałuje nie tylko na plon nasion, zawartość w nich białka, tłuszczu oraz glukozynolanów, lecz także stymuluje mechanizm odporności na stresy abiotyczne (temperatura, susza) i biotyczne (choroby, szkodniki).

Literatura

- Abdallah M., Duboussent L., Meuriot F., Etienne P., Avice J-C., Ourry A. 2010. Effect of mineral sulphur availability on nitrogen and sulphur uptake and remobilization during the vegetative growth of *Brassica napus* L. *Journal of Experimental Botany*, 61 (10): 2635-2646.

- Ahmad A., Abdin M.Z. 2000a. Interactive effect of sulphur and nitrogen on the oil and protein contents and fatty profiles of oil in the seeds of rapeseed (*Brassica campestris* L.) and mustard (*Brassica juncea* L. Czern. And Coss.). *Journal of Agronomy and Crop Science*, 185 (1): 49-54.
- Ahmad, A., Abdin M.Z. 2000b. Effect of sulphur application on lipid, RNA and fatty acid content in developing seeds of rapeseed (*Brassica campestris* L.). *Plant Science*, 150: 71-6
- Ahmad G., Jan A., Arif M., Jan M.T., Khattak R.A. 2007. Influence of nitrogen and sulfur fertilization on quality of canola (*Brassica napus* L.) under rainfed conditions. *J. Zhejiang Univ Sci., B*, 8 (10): 731-737.
- Appelqvist L.A. 1968. Lipids in cruciferae. Fatty acid composition of *Brassica napus* seed as affected by nitrogen, phosphorus, potassium and sulfur nutrition of the plants. *Physiol. Plant.*, 21: 455-465.
- Barczak B. 2010. Siarka jako składnik pokarmowy kształtujący wielkość i jakość plonów wybranych roślin uprawnych. Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy. *Rozprawy i Monografie*, 144, 130 ss.
- Bilsborrow P.E., Evans E.J., Milford G.F. J., Fieldsend J.K. 1995. The effects of S and N on the yield and quality of oilseed rape in the U.K. *Proc. 9th Intern. Rapeseed Congress*, Cambridge, UK, 1: 280-283.
- Bloem E.M. 1998. Schwefel – Bilanz von Agrarokosystemen unter besonderer Berücksichtigung hydrologischer und bodenphysikalischer Standorteigenschaften. *Landbauforschung Volkenrodr. SH 192*: 1-156.
- Boreczek B. 2000. Bilans siarki w zmianowaniu czteropolowym. Praca doktorska, IUNG – PIB Puławy, 109 ss.
- Budzyński W., Ojczyk T. 1995. Influence of sulphur fertilization on seed yield and seed quality of double low oilseed rape. *Proc. 9th Intern. Rapeseed Congress*, Cambridge, UK, 1: 284-286.
- De Kok L., J., Castro A., Durenkamp M. Stuver C.E.E., Westerman S., Yang L., Stulen I. 2003. Sulphur in plant physiology. *Nawozy i Nawożenie – Fertilizers Fertilization*, V, 2 (15): 55-80
- Faraji A. 2012. Oil concentration in canola (*Brassica napus* L.) as a function of environmental conditions during seed filling period. *International Journal of Plant Production*, 6 (3): 267-277.
- Fazli L.S., Abdin M.Z., Jamal A., Ahmad S. 2005. Interactive effect of sulphur and nitrogen on lipid accumulation, acetyl-CoA concentration and acetyl-CoA carboxylase activity in developing seeds of oilseed crops (*Brassica campestris* L. and *Eruca sativa* Mill.). *Plant Science*, 168: 29-36.
- Fismes J., Vong P. C., Guckert A., Frossard E. 2000. Influence of sulfur on apparent N-use efficiency, yield and quality of oilseed rape (*Brassica napus* L.) grown on a calcareous soil. *European Journal of Agronomy*, 12 (2): 127-141.
- Fotyma E., Boreczek B., Podleśna A. 2000. Nawożenie rzepaku ozimego azotem i siarką w świetle wyników doświadczeń ścisłych. *Zbilansowane nawożenie rzepaku. Aktualne problemy*. Grzebisz W. (red), Wyd. AR, Poznań, 157-167.
- Gaj R., Klikocka H. 2011. Wielofunkcyjne działanie siarki w roślinie – od żywienia do ochrony. *Progress in Plant Protection*, 51 (1): 33-44.
- Goźliński H. 1970. Działanie nawozowe siarki przy różnych poziomach nawożenia azotem. *Rocz. Nauk Rol.*, 97A (4): 95-112.
- Grzebisz W., Härdter R. 2006. *Kizeryt – naturalny siarczan magnezu w produkcji roślinnej*. Verlagsgesellschaft für Ackerbau mbH, Kassel, Niemcy, 124 ss.
- GUS 2012. *Rocznik Statystyczny*.

- Haneklaus S., Paulsen H.M., Gupta A.K., Bloem E., Schnug E. 1999. Influence of sulphur fertilization on yield and quality of oilseed rape and mustard. Proc. 10th Intern. Rapeseed Congress, Camberra, Australia, CD rom.
- Haneklaus S., Bloem E., Schnug E. 2000. Sulphur in agroecosystems. Folia Univ. Agric. Stetin., Agricultura, 204 (81): 17-31.
- Haneklaus S., Bloem E., Schnug E. 2008. History of sulfur deficiency in crops. [In:] J. Jez (ed.) Sulfur: A missing link between soils, crops and nutrition. Agron. Monogr. 50: 45-58.
- Halkier B.A., Gershenzon J. 2006. Biology and biochemistry of glucosinolates. Annu. Rev. Plant Biol., 57: 303-333.
- Harms H.H. 1998. Sulphur and stress. p. 203-221. [In:] Sulphur in agroecosystems ed. E. Schnug. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston London, 221 pp.
- Hell R., Rennenberg H. 1998. The plant sulphur cycle. [In:] Sulphur in agroecosystems. ed. E. Schnug, 134-173.
- Horodyski A., Krzywińska F., Trzebny W. 1972. Wpływ nawożenia siarką na plon i jakość nasion rzepaku. Materiały Robocze na Sympozjum: Siarka w przemyśle i rolnictwie, Baranów Sandomierski, 2: 16-22.
- Horodyski A., Krzywińska F. 1979. Wpływ nawożenia siarką na plon i jakość nasion rzepaku ozimego. Zeszyty Probl. Post. Nauk Rol., 229: 101-109.
- Jankowski K., Budzyński W., Szymanowski A. 2008. Influence of the rate and timing of sulphur fertilisation on winter oilseed rape yield. Rośliny Oleiste – Oilseed Crops, XXIX (1): 75-89.
- Janzen H.H., Bettany J.R. 1984. Sulfur nutrition of rapeseed: I. Influence of fertilizer nitrogen and sulfur rates. Soil Sci. Soc. Am. J., 48: 100-107.
- Jakubus M., Toboła P. 2005. Zawartość siarki ogólnej i siarczanowej w rzepaku ozimym w zależności od nawożenia. Rośliny Oleiste – Oilseed Crops, XXVI (1): 149-161.
- Josefsson E. 1970. Glucosinolate content and amino acid composition of rapeseed (*Brassica napus*) meal as affected by sulphur and nitrogen nutrition. J. Sci. Food Agric., 21: 98-103.
- Kaczor A., Kozłowska J. 2002. Wpływ nawożenia siarką i wapnowania na ogólną zawartość tłuszczu i skład kwasów tłuszczowych w nasionach roślin krzyżowych. Zesz. Probl. Post. Nauk. Rol., 482: 245-250.
- Kaczor A., Kozłowska J. 2000. Wpływ kwaśnych opadów na ekosystemy. Folia Univ. Agric. Stetin., Agricultura, 204 (81): 55-68.
- Klikocka H. 2010. Znaczenie siarki w biosferze i nawożeniu roślin. Przemysł Chemiczny, 7: 903-908.
- Krzymański J. 2009. Skład chemiczny oleju rzepakowego na tle innych olejów roślinnych. W: Olej rzepakowy – nowy surowiec, nowa prawda. Krzymański J. (red). Wyd. Polskie Stowarzyszenie Producentów Oleju, Warszawa, II: 47-56.
- Malarz W., Kozak M., Kotecki A. 2011. Wpływ wiosennego nawożenia różnymi nawozami siarkowymi na wysokość i jakość plonu nasion rzepaku ozimego odmiany ES Saphir. Rośliny Oleiste – Oilseed Crops, XXXII (1): 107-115.
- Malhi S.S., Gan Y., Raney J.P. 2007. Yield, seed quality and sulfur uptake of Brassica oilseed crops in response to sulfur fertilization. Agronomy Journal, 99 (2): 570-577.
- Manaf A., Hassan F.U. 2006. Effects of sulphur on fatty acid accumulation in Brassica cultivars. Int. J. Agri. Biol., 8 (5): 588-592.
- Marschner H. 1995. Mineral nutrition of higher plants. Academic Press, Inc. London.
- Mazur T., Cieccko Z., Kozłowski M. 1977. Influence of nitrogen and sulphur fertilization on yield and seed composition of rape. Zesz. Nauk. Akad. Roln. Tech. Olst., 19: 189-198.

- McGrath S.P., Zhao F.J. 1996. Sulphur uptake, yield responses and the interaction between nitrogen and sulphur in winter oilseed rape (*Brassica napus*). *Journal of Agricultural Science*, 126: 53-62.
- Merrien A. 1987. Aspects agronomiques de l'utilisation du soufre mineral sur colza d'hiver. C.R. Sympos. Intern. sur le Soufre. 1-4.
- Moreno D.A., Carvajal M., Lopez-Berenguer C., Garcia-Viguera C. 2006. Chemical and biological characterization of nutraceutical compounds of broccoli. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 41: 1508-1522.
- Motowicka-Terelak T., Terelak, H. 1998. Siarka w glebach Polski-stan i zagrożenia. PIOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.
- Oleszek W. 1995. Glukozynolany – Występowanie i znaczenie ekologiczne. *Wiadomości Botaniczne*, 39 (1/2): 49-58.
- Pinkerton A., Hocking P.J., Wang Q. 1995. Critical periods of sulphur nutrition of canola. *Proc. 9th Intern. Rapeseed Congress*, Cambridge, UK, (1): 302-304.
- Podleśna A. 2009. Wpływ doglebowego i dolistnego stosowania siarki na plon i skład mineralny roślin rzepaku ozimego. *Annales Universitatis Marie Curie-Skłodowska, Lublin*. LXIV (E): 68-75.
- Potarzycki J. 2003. Rola siarki z superfosfatu prostego w nawożeniu jęczmienia jarego. I Plon i jakość ziarna. *Nawozy i Nawożenie – Fertilizers Fertilization*, 4 (17): 180-192.
- Rice R. 2007. The physiological role of minerals in the plant. p. 9-30. [In:] *Mineral Nutrition and Plant Disease* (L.E. Datnoff, W.E. Elmer, D.M. Huber, eds.). The APS, St. Paul, MN, 278 pp.
- Riley N.G., Zhao F.J., McGrath S.P. 2000. Availability of different forms of sulphur fertilizers to wheat and oilseed rape. *Plant Soil*, 222: 139-147.
- Rotkiewicz D., Murawa D., Konopka I., Warmański K. 2000. Glukozynolany nasion dwóch odmian rzepaku jarego traktowanego herbicydami. *Rośliny Oleiste – Oilseed Crops*, XXI (1): 271-277.
- Saalbach E. 1966. Nawożenie siarką a jakość białka. *Sulphur Institute Journal*, 2 (3): 2-5.
- Sattar A., Cheema M.A., Wahid M.A., Saleem M.F., Hassan M. 2011. Interactive effect of sulphur and nitrogen on growth, yield and quality of canola. *Crop & Environment*, 2 (1): 32-37.
- Scherer H.W. 2001. Sulphur in crop production – invited paper. *Europ. J. Agron.*, 14: 81–111.
- Schnug E., Haneklaus S. 1994. Sulphur deficiency in *Brassica napus*. *Landbauforschung Voelkenrode, Sonderheft* 144.
- Schnug E., Haneklaus S. 1995. Sulphur deficiency in oilseed rape flowers – Symptomatology, biochemistry and ecological impact. *Proc. 9th Intern. Rapeseed Congress*, Cambridge, UK, 1: 296-298.
- Schnug E., Haneklaus S. Booth E., Walker K. C. 1995a. Sulphur supply and stress resistance in oilseed rape. *Proc. 9th Intern. Rapeseed Congress*, Cambridge, UK, 1: 229-231.
- Schnug E., Bloem E., Haneklaus S. 1995b. Significance of soil water dynamics for the sulphur balance of oilseed rape. *Proc. 9th Intern. Rapeseed Congress*, Cambridge, UK, 1: 287-289.
- Simon-Sylvestre G. 1972. Influence de diferentes fumures soufrees sur les cycles annuels du soufre et de l'azote dans le sol. *Ac. agr. Fr.*, s. 1052-1512.
- Szukalski H., Sikora M., Szukalska-Gołąb W. 1985. Potrzeby uszlachetnionych odmian rzepaku w stosunku do składników mineralnych. Cz. I, Azot, fosfor, potas. Cz. II, Wapń, magnez, siarka, sód. Cz. III, Bor, miedź, mangan, molibden, cynk. *Zesz. Probl. Wyniki badań nad rzepakiem ozimym rok 1984*, s. 182-199 IHAR Radzików.
- Szulc P., Drozdowska L., Kachlicki P. 2003. Effect of sulphur on the yield and content of glucosinolates in spring oilseed rape seeds. *EJPAU* 6 (2) #01. <http://www.ejpau.media.pl/volume6/issue2/agronomy/art-01.html>.

- Terelak H., Motowicka-Terelak T., Pasternacki J., Wilkos S. 1988. Zawartość form siarki w glebach mineralnych Polski. *Pam. Puł., supl. do z. 91.*
- Vanecker H., Carver T.L.W., Foyer C.H. 2000. Early H₂O₂ accumulation in mesophyll cells leads to induction of glutathione during the hypersensitive response in the barley-powdery mildew interaction. *Plant Physiol.*, 123: 1103-1114.
- Wielebski F., Muśnicki Cz. 1998a. Wpływ wzrastających dawek siarki i sposobu jej aplikacji na plon i zawartość glukozyolanów w nasionach dwóch odmian rzepaku ozimego w warunkach doświadczeń polowych. *Rocz. Akad. Rol. w Poznaniu, CCCIII*, s. 149-167.
- Wielebski F., Muśnicki Cz. 1998b. Zmiany ilościowe i jakościowe u dwóch odmian rzepaku ozimego pod wpływem wzrastających dawek siarki w warunkach kontrolowanego niedoboru siarki (doświadczenia wazonowe). *Rocz. Akad. Rol. w Poznaniu, CCCIII*, s. 129-147.
- Wielebski F. 2000. Aktualne problemy nawożenia rzepaku w Polsce. [W:] Zbilansowane nawożenie rzepaku. Aktualne problemy. (red.) W. Grzebisz. Wyd. AR, Poznań, 261-276.
- Wielebski F., Wójtowicz M. 2003. Wpływ wiosennego nawożenia siarką na plon i zawartość glukozyolanów w nasionach odmian mieszańcowych złożonych rzepaku ozimego. *Rośliny Oleiste – Oilseed Crops, XXIV* (1): 109-119.
- Wielebski F. 2006a. Nawożenie różnych typów odmian rzepaku ozimego siarką w zróżnicowanych warunkach glebowych. Cz. I. Wpływ na plon i elementy struktury plonu nasion. *Rośliny Oleiste – Oilseed Crops, XXVII*, 2: 265-282.
- Wielebski F. 2006b. Nawożenie różnych typów odmian rzepaku ozimego siarką w zróżnicowanych warunkach glebowych. Cz. II. Wpływ na jakość i skład chemiczny nasion. *Rośliny Oleiste – Oilseed Crops, XXVII*, 2: 283-298.
- Wielebski F. 2011a. Wpływ nawożenia siarką w warunkach stosowania zróżnicowanych dawek azotu na plonowanie różnych typów odmian rzepaku ozimego. *Rośliny Oleiste – Oilseed Crops, XXXII*, 1: 61-78.
- Wielebski F. 2011b. Wpływ nawożenia siarką w warunkach stosowania zróżnicowanych dawek azotu na skład chemiczny nasion różnych typów odmian rzepaku ozimego. *Rośliny Oleiste – Oilseed Crops, XXXII*, 1: 79-95.
- Wielebski F. 2012. Reakcja rzepaku ozimego na nawożenie siarką w zależności od poziomu zaopatrzenia roślin w azot. *Rośliny Oleiste – Oilseed Crops, XXXIII*, 2: 245-272.
- Withers P.J.A., Evans E.J., Bilsborrow P.E., Milford G.F.J., McGrath S.P., Zhao F., Walker K.C. 1995. Improving the prediction of sulphur deficiency in winter oilseed rape in the UK. *Proc. 9th Intern. Rapeseed Congress, Cambridge, UK*, 1: 277-279.
- Zhao F.J., Evans E.J., Bilsborrow P.E. 1995. Varietal differences in sulphur uptake and utilization in relation to glucosinolate accumulation in oilseed rape. *Proc. 9th Intern. Rapeseed Congress, Cambridge, UK*, 1: 271-273.
- Zhao F.J., Bilsborrow P.E., Evans E.J., McGrath S.P. 1997. Nitrogen to sulphur ratio in rapeseed and rapeseeds protein and its use in diagnosing sulphur deficiency. *J. Plant Nutr.*, 20: 549-558
- Zhao F.J., McGrath S.P., Blake-Kalff M.M.A., Link A., Tucker M. 2003. Crop responses to sulphur fertilization. *Nawozy i Nawożenie – Fertilizers Fertilization*, 3 (16): 26-51.