سولفور

Atomic #	16
Atomic weight	32.06
Melting point	112.8 – 1190
Boiling point	444.6

- مهم در شکمبه
- - استفاده سولفور به طرق مختلف از قدیم
- - سالانه حدود 27 میلیون Kg سولفور در جهان تولید می شود.
- 80% آن برای تهیه سولفوریک اسید استفاده می‌شود.
- مسئله Acid Reain(باران اسیدی) مسئله روز.
  - وجود Sulfur به خاطر سوزاندن فعال ذغال سنگ و دود کارخانه‌ها در اتمسفر

- در تغذیه نشخوارکنندگان Sجای خاصی را دارد به خاطر احتیاج میکروبهای شکمبه برای ساختن اسیدهای آمینه سولفوردار و ویتامین B
- درغیرنشخوارکنندگان تحقیقات درباره سولفورو ویتامین B
- استفاده از کودهای سولفوردار.

– باعث اضافه شدن مقدار برداشت، کلروفیل، پروتئین و شکرهای محلول گیاهان می‌شود.

- اسیدهای آمینه سولفور دار

– سیستئین

– سیستین

– متیونین

EFFECT OF ADDED SULFUR ON METABOLISM OF DAIRY COWS

	Basal .10%	Na_2SO_4 .15%	Na_2SO_4 .18%	MHA .18%
D.M. absorbed (g/kg/day)	17.9	19.2	19.0	17.4
Milk produced (g/kg/day)	33.6	35.6	34.7	34.6
D.M. digest. (%)	70.6	72.1	72.9	72.1
N digest. (%)	68.3	67.9	69.5	70.0
N:S ratio	13.6	14.4	11.9	12.4

Fro Bouchard and Conrad (1973).

CHEMICAL COMPOSITION OF CORN SILAGE

	CONTROL	SULFUR FERTILIZED	
		1X	2X
TOTAL N, %	1.4	1.4	1.4
TOTAL S, µg/g	293	433	433
N:S RATIO	48	33	33

جذب سولفور

- جذب سولفور در بدن می تواند به صورت یونهای $So4^{--}$ یا $So3^{--}$ باشد.
- این نشانگر وضعیت سولفور در بدن نیست.
- جذب سولفور بطورکلی دلیل خوبی برای دسترسی آن نیست.
- برای تحقیق در باره سولفور بهتر است از اسیدهای آمینه و مواد غذایی سولفوردار استفاده کرد.

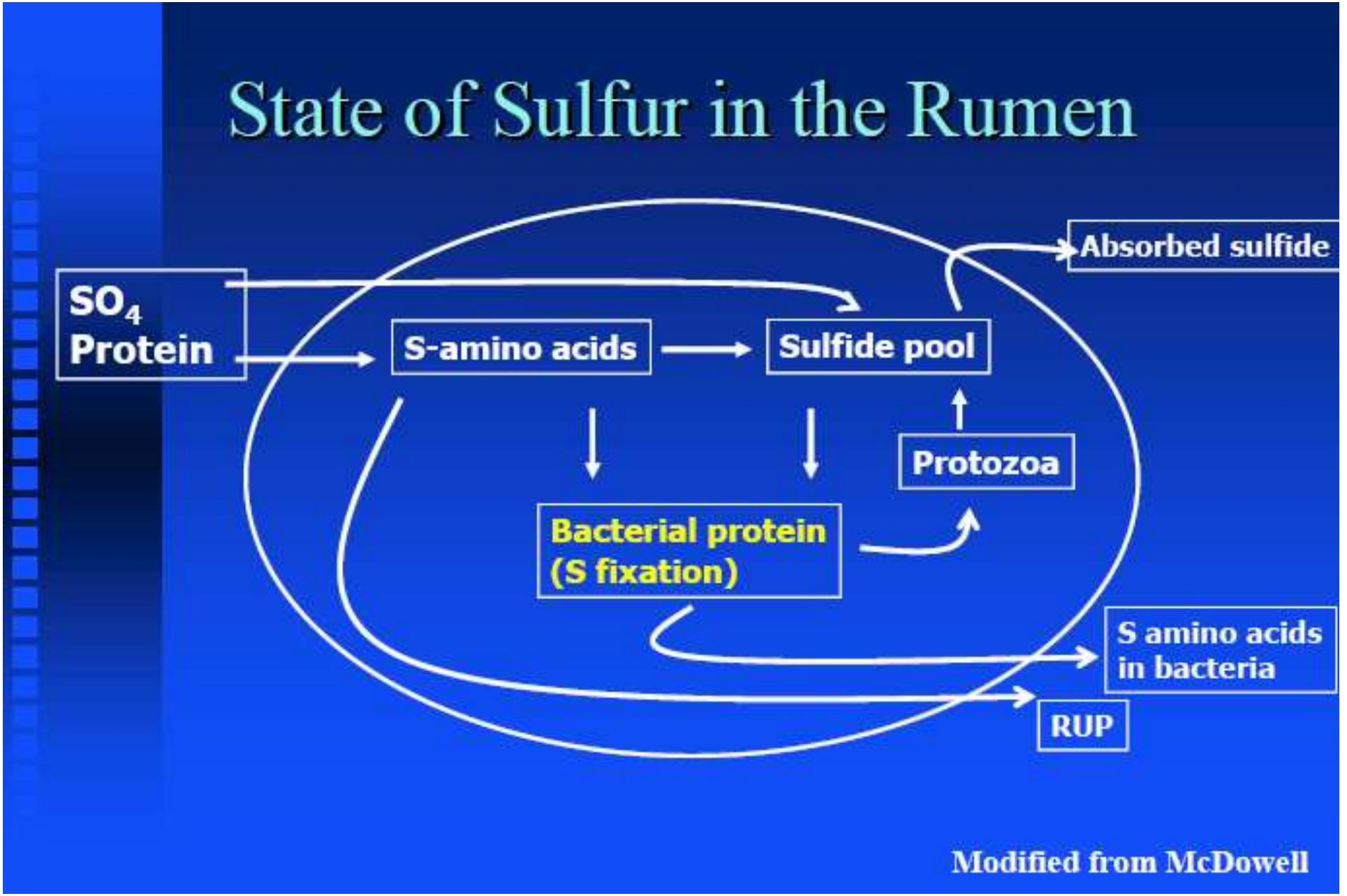
Sulfur

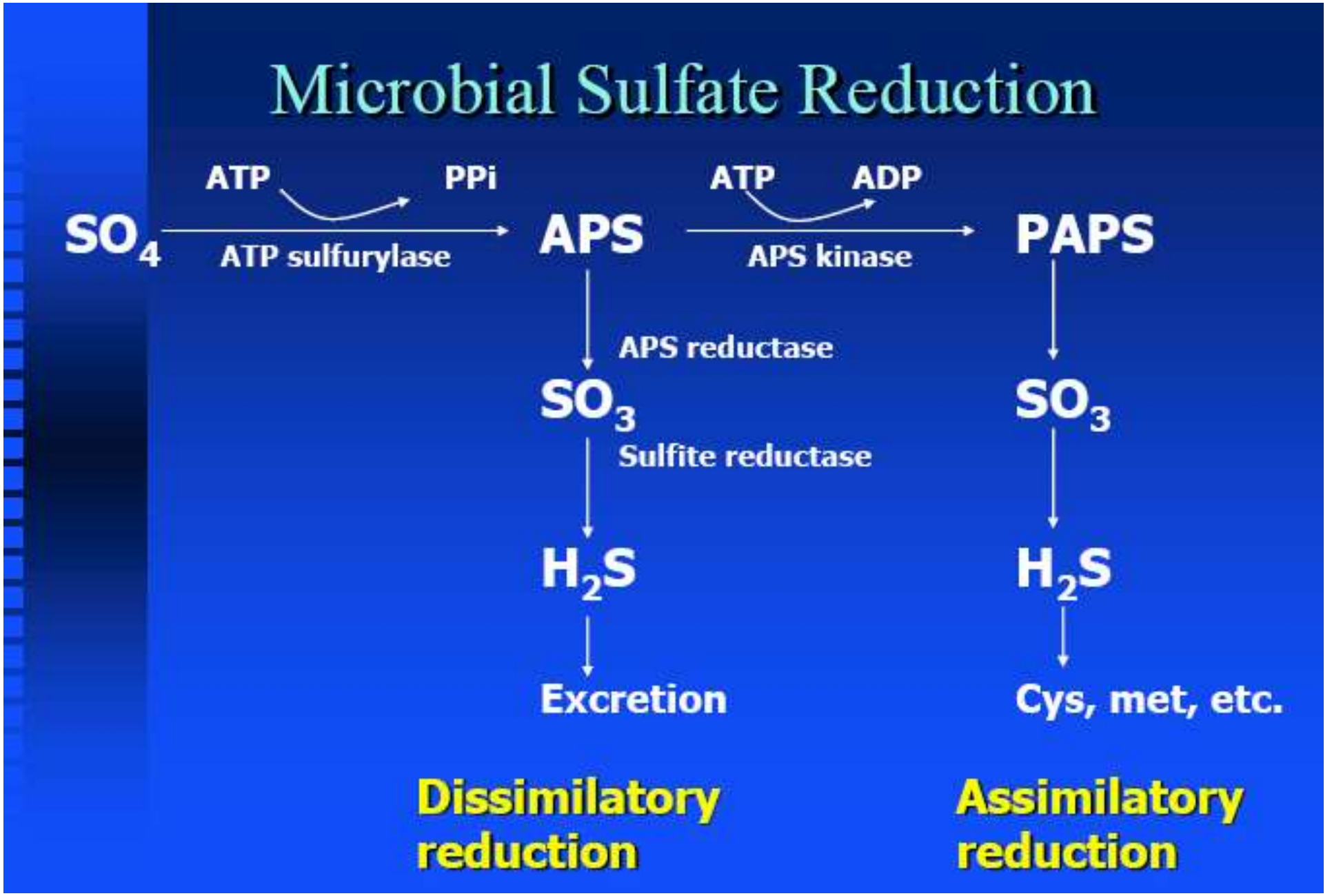
- Mammals lack the capacity to reduce sulfate to sulfide for biosynthesis or S-containing organic compounds (S-aa, biotin, thiamine, CoA)
- Ruminant microbes can do this…..

Rumen Bacteria and Sulfur

- All rumen bacteria require S
- Not all rumen bacteria can utilize inorganic S
- About 0.2% S required to maintain normal rumen digestion
- Maximizing bacterial protein synthesis
  - Synchrony of carbon, nitrogen and energy
  - 15:1 to 12:1 N:S ratio (in bacteria protein)

State of Sulfur in the Rumen




Microbial Sulfate Reduction
ATP
PPi
ATP
ADP
SO4
ATP sulfurylase
APS
APS kinase
PAPS
APS reductase
SO3
SO3
Sulfite reductase
H2S
H2S
Excretion
Cys, met, etc.
Dissimilatory reduction
Assimilatory reduction

Sulfate-reducing bacteria are those bacteria and archaea that obtain their energy by oxidizing organic compounds or molecular hydrogen H_2 while reducing sulfates to sulfides, especially to hydrogen sulfide.[1] In a sense, they "breathe" sulfate rather than oxygen. Sulfate-reducing bacteria can be traced back to 3 billion years ago and are considered to be among the oldest forms of bacteria.[1]

Many bacteria reduce small amounts of sulfates in order to synthesize sulfur-containing cell components; this is known as *assimilatory sulfate reduction*. By contrast, the sulfate-reducing bacteria reduce sulfate in large amounts to obtain energy and expel the resulting sulfides as waste; this is known as *dissimilatory sulfate reduction*. They are anaerobes which use sulfate as the terminal electron acceptor of their electron transport chain.[2]

Most sulfate-reducing bacteria can also reduce other oxidized inorganic sulfur compounds, such as sulfite, thiosulfate, or elemental sulfur (see sulfur-reducing bacteria)

Read more: http://www.answers.com/topic/sulfur-bacterium#ixzz1JP5MS6GM

Sulfur Metabolism by Rumen Microbes

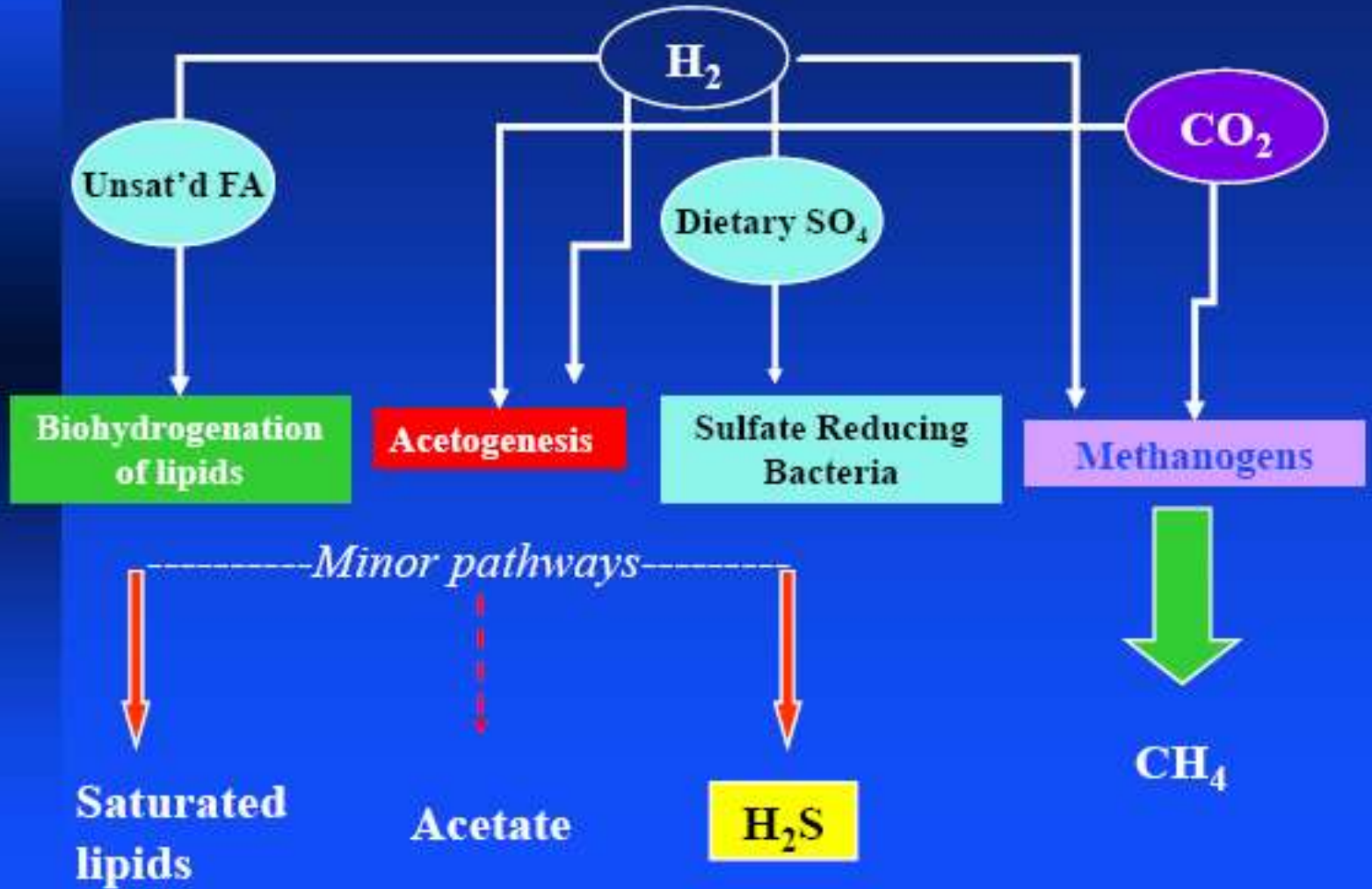
Assimilatory Bacteria: *Bacteriodes*, *Butyrivibrio*, and *Lachnospira*

Dissimilatory Bacteria: *Desulfovibrio* (Huisingh et al, 1974) and *Desulfotomaculum, Desulfuricans*

Anaerobic fungi

Potential Hydrogen Sinks in the Rumen

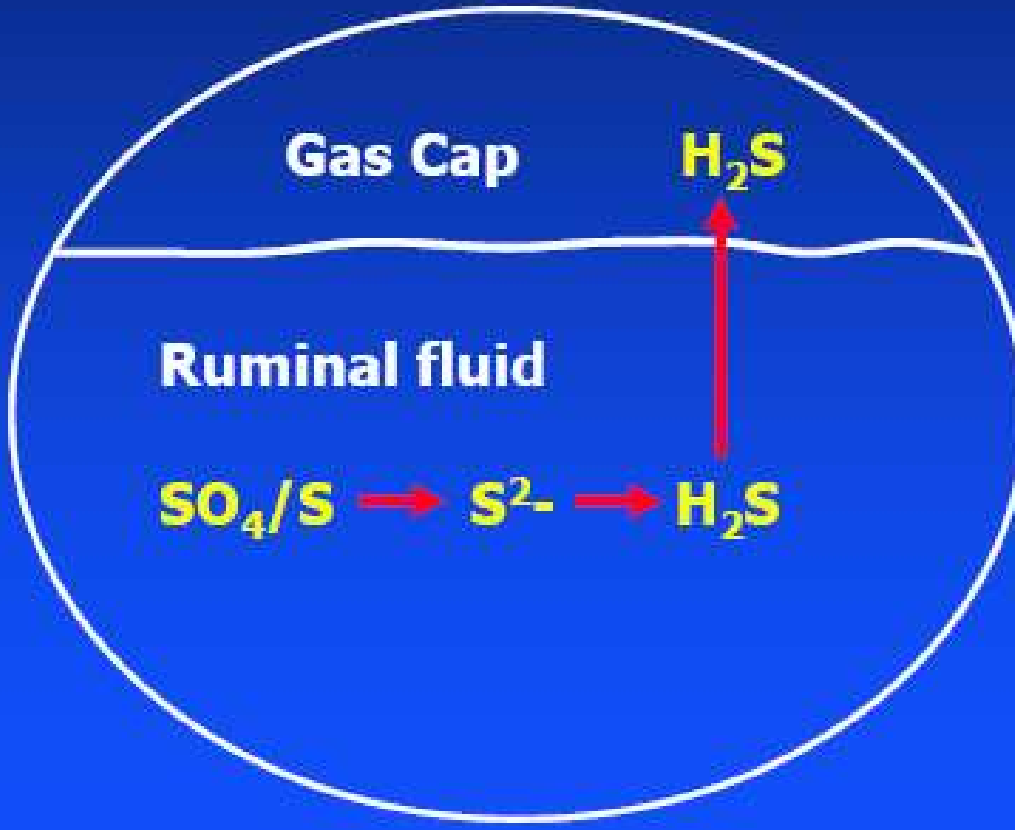
(microbial interactions)



The State of Sulfur in the Rumen

Hydrogen sulfide is readily soluble in water. The first dissociation yields bisulfide ion (HS–) with a pKa value of 7.04

O'Neil et al. 2001



- محل اصلی جذب روده کوچک است.
- سولفور آلی خیلی سریع‌تر از نوع غیرآلی آن جذب می‌شود.
- در نشخوارکنندگان بیشتر اشکال و فرمهای S می‌تواند توسط باکتریها استفاده شود.
- سولفات را به سولفید احیاء کرده و تولید SH2 و SH- (هیدروژن سولفید) می‌شود. نسبت‌های SH2 و SH (یون هیدروژن سولفور) بستگی به pH شکمبه دارد.
- نوع یونی آن فراوان‌تر است زیرا PK=7.04 که بالاتر از pH معمول در شکمبه است
- در شکمبه سولفید هیدروژن غیریونی چهار برابر سریع‌تر از یون هیدروژن سولفید جذب می‌شود.

دفع سولفور

- از طریق ادرار و مدفوع
- دفع ادراری مسیر اصلی دفع هر دو فرم آلی و غیر آلی می باشد.

کمبود سولفور

- در غیرنشخوارکنندگان
- کمبود مولکولهای اورگانیک دارای سولفور باعث کمبود همان مولکولها در بدن می‌شود.
- برای مثال
- کمبود Biotion در جیره باعث کمبود Biotin در بدن می-شود
  - اضافه کردن سولفور معدنی به صورت so3 و So4 باعث زیادشدن Biotion. نمیشود.
- در طیور کمبود اسیدهای آمینه سولفوردار باعث کاهش تعداد و وزن تخم مرغ، رشد وتثبیت نیتروژن کمتر می‌شود.

- در نشخوارکنندگان
- اشک زیزی، تولید بزاق زیاد– خماری – لاغری – ضعف و مرگ
- اگر جیره نشخوارکنندگان کمبود گوگرد داشته باشد حتی اگر علائم این کمبود مشهود نباشد اتلاف ازت و موارد بالا روی خواهد داد.
- کمبود سولفور باعث لاغری سریع و جلوگیری از رشد بافتهای غنی از آلفا-کراتین مثل شاخ، مو، ناخن و چنگالها. می‌شود.
- کم‌اشتهای – کم‌شدن اضافه وزن، کم‌شدن تولید شیر، کم‌شدن تولید پشم

منابع و قابلیت دسترسی سولفور

- اگر چه سولفور غیرآلی به راحتی جذب می‌شود ولی وقتی که از L-methionin به عنوان منبع دارای سولفور استفاده می‌شود مقدار Nitrogen retention در بدن زیاد می‌شود.

- علوفه‌های دارای مقدار سولفور متفاوت
  - کمتر از 04 /0% الی بیشتر از 0/38%.

- مواد غذایی دارای پروتئین زیاد دارای سولفور بیشتر
  - کنجاله سویا 48% دارای 48.% سولفور
  - Fish meal دارای 60/. % سولفور

- دسترسی S در علوفه‌ها ممکن است کمتر از L-methionin باشد.

نسبت نیتروژن به سولفور

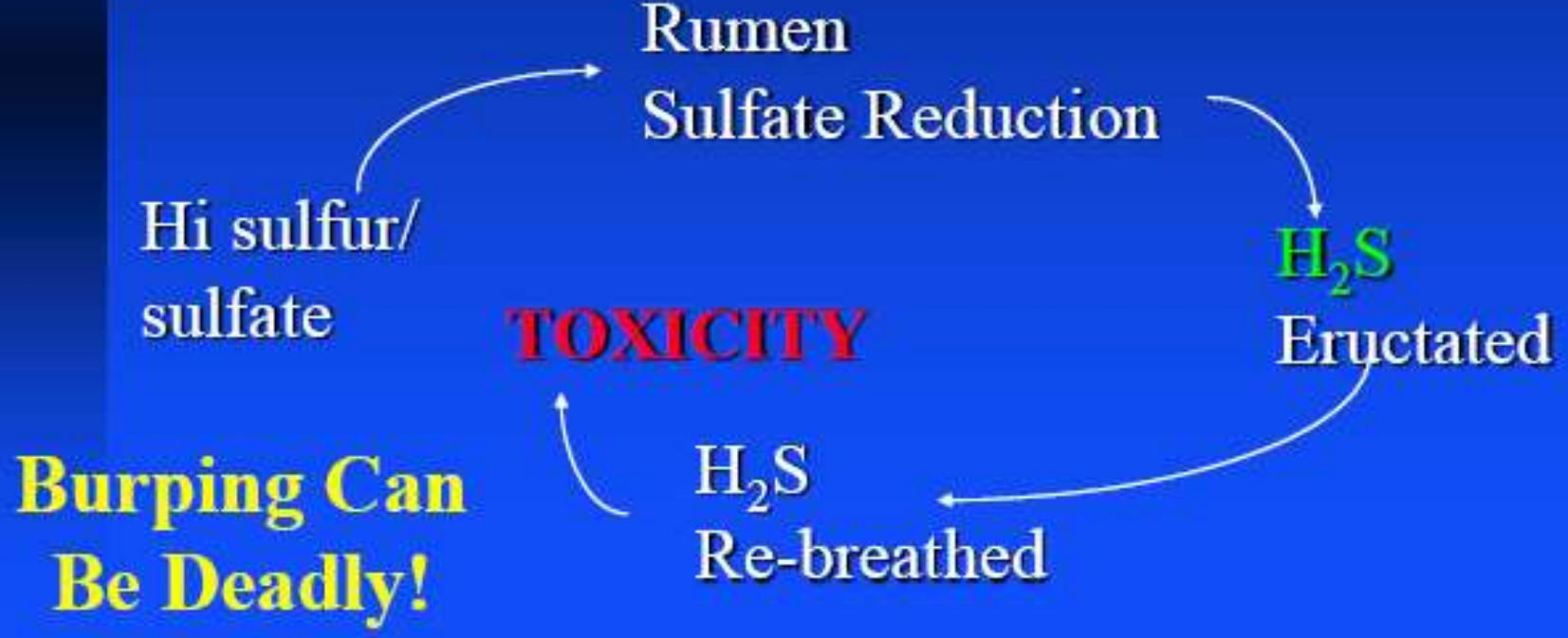
- گوشت گاو 1: 15.1
- شیر 1: 17.3
- گوشت 1: 14.8
- پشم 1 : 4.9
- گیاهان 1 : 55 – 1: 4 (بیشترین بین 1: 20 – 1: 6)
- مقدار نیاز سولفور را بعضی از مواقع به صورت نسبت نیتروژن به سولفور توصیه می‌شود.
- بیشترین توصیه برای نسبت نیتروژن به سولفور 1: 15 - 1: 10

مسمومیت

- کم اشتهایی، اسهال، یبوست و افسردگی و در حالت مسمومیت خطرناک سولفور، تنگ نفسی ریوی، لکه خون (لخته خون در قلب) و اختلالات سیستم اعصاب بیماریهای کبدی.
- مسمومیت S در دستگاه گوارشی به خاطر تولید Sh2 (Hydrogen sulfide) توسط میکروبهای دستگاه گوارش است.
  - از نظر مسمومیت با hydrogen cynaideبرابری می‌کند.
  - به خاطر تولید گاز SH2 در شکمبه و جذب آن در ریه ها است.
  - آروغ زدن گازهای شکمبه آنها را به ریه وارد می‌کند.
- گوسفند با Trachea بسته هیچگونه مسمومیتی نشان ندارد.

PEM - sulfide link

- PEM associated with high levels of ruminal sulfide where thiamine status was normal



Burping Can Be Deadly!

olioencephalomalacia (PEM) literally means softening of the cerebrocortical grey matter istributed in a laminar (layered) pattern. It is also called **laminar cortical necrosis** or **ortical necrosis**. PEM is a sporadic disease of unknown cause occurring in cattle, sheep nd goats. PEM is most commonly seen in cattle at 6–18 months of age when fed oncentrate rations. Sheep are usually affected at 2–7 months of age.

he lesion is associated with thiamine deficiency or a disturbance in thiamine metabolism. uminants are supplied with thiamine by synthetic activity of ruminal bacteria. PEM most ommonly develops in cattle fed carbohydrate-rich and roughage-poor rations, which leads subclinical lactic acidosis, and hence an alteration in ruminal microflora. Other echanisms for disturbances in thiamine deficiency include:

Destruction of thiamine within the gastrointestinal tract (for example by thiaminases in racken fern)

Inactivation of thiamine by excess sulfates or sulfides or elemental sulfur

Production of inactive thiamine analogues

Decreased thiamine absorption

Increased faecal excretion of thiamine

nfection with *Trypanosoma congolense* can also cause focal PEM in the final stages of isease, likely due to ischemia from accumulation of parasites in the terminal capillaries of ne brain.

linical signs of PEM are variable depending on the area of the cerebral cortex affected nd may include head pressing, dullness, opisthotonos, central blindness, anorexia, uscle tremors, teeth grinding, trismus, salivation, drooling, convulsions, nystagmus, onic convulsions, and recumbency.[1] Early administration of thiamine may be curative, ut if the lesion is more advanced, then surviving animals may remain partially blind and entally dull.

Adaptation to High Sulfate

- Most enzymes involved with sulfate reduction are constitutive
- Thus, SRB populations would be need to increase in order to metabolize high levels of sulfate

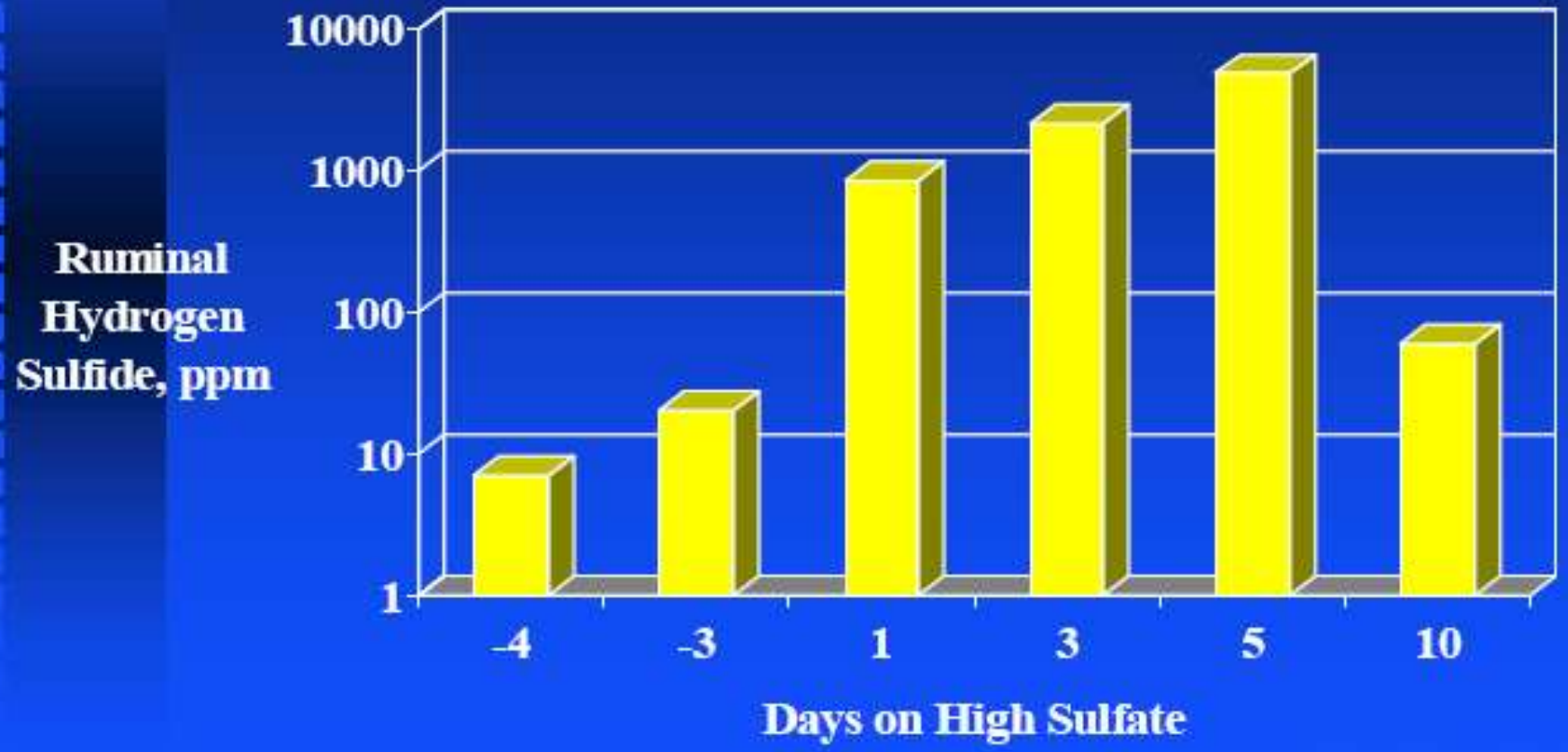
Mean Rumen Hydrogen Sulfide Concentrations (ppm) in Beef Heifers Consuming Diets with Three Levels of S

Period	M	MH	H
1	13[a]	27[a]	16[a]
2	812[a]	1840[a]	8000[c]
3	4920[a]	2930[b]	6060[c]
4	3120[a]	13521[c]	12123[c]
5	1700[a]	4086[a]	18642[b]
SE	454	1027	1392

M = 3860 ppm S, MH = 5540 ppm S, H = 7010 ppm S

Niles et al., 2000

Hydrogen Sulfide in the Rumen Gas Cap



Gould et al., 1997

Hydrogen Sulfide

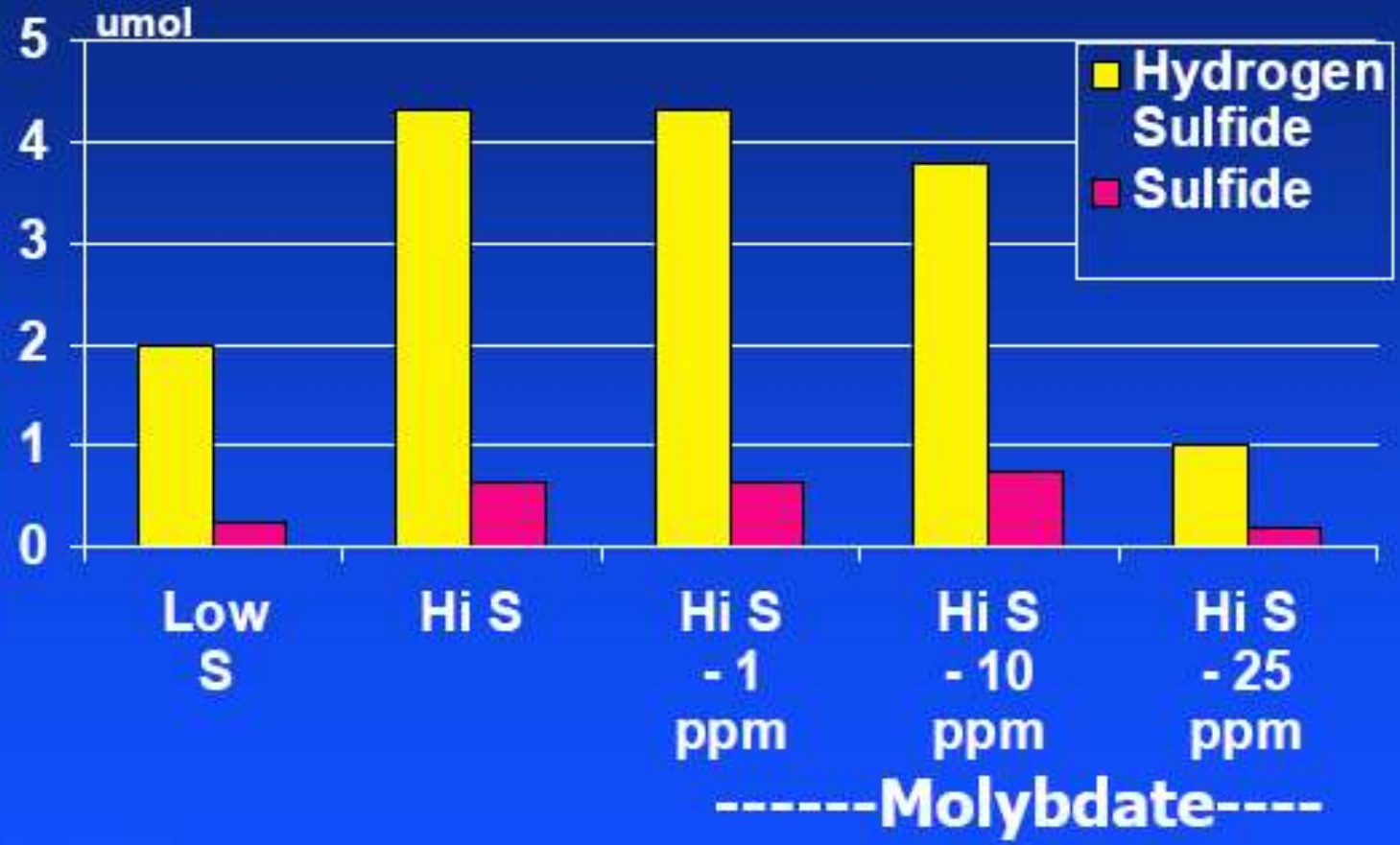
- Irritant and chemical asphyxiant
- Primary action on respiratory and neurological systems
- H_2S inhibits cytochrome oxidase C, catalases, peroxidases, dehydrogenases, carbonic anhydrase, dipeptidases
- paralytic effect on CNS
- forms sulfhemoglobin

Some Methods to Inhibit SRB

- Clay minerals (e.g. bentonite, kaolite, barasym) reduced SRB activity
- Effect probably not due to cation/anion exchange
- Aluminum content of clay minerals highly correlated with inhibition of SRB

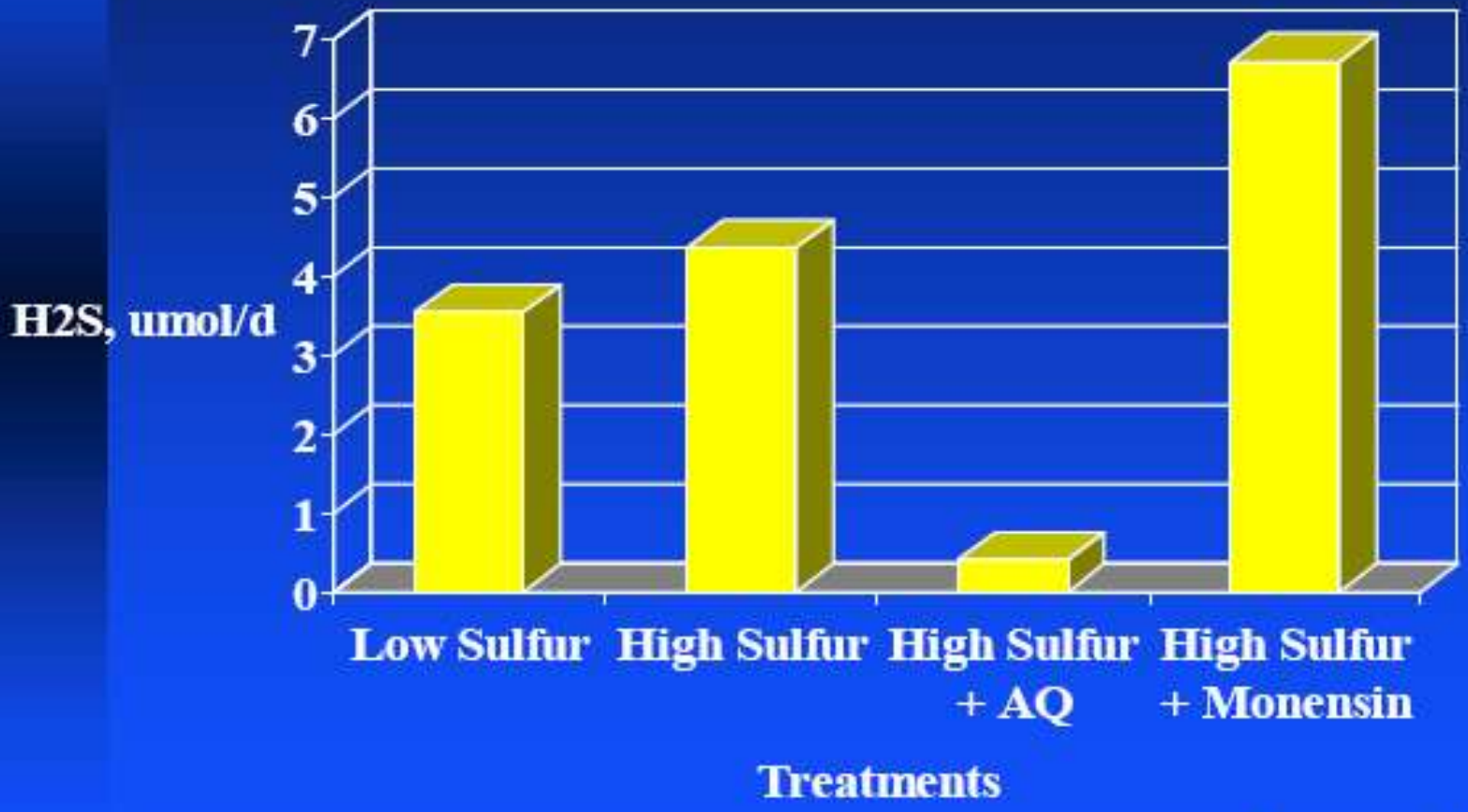
Wong et al., 2003

Molybdate Reduces H_2S Production



Kung et al., 2000

Monensin Increases H_2S Production in In Vitro Ruminal Fermentations



Kung et al., 2000

مقدار نیاز سولفور (NRC) در صد

- گاوهای شیر ده /20 .
- گوسفند 0 /16 – 0 /14
- گاوهای گوشتی /16.
- غیر نشخوار کنندگان به مقدار مورد نیاز

رابطه با بقیه مواد معدنی interrelation ships

- به خاطر همانند بودن Orbitol سولفور و سیلینیوم اینها با هم دیگر رابطه دارند.
- سولفور باعث استفاده کمتر سیلینیوم توسط میکروبهای شکمبه می-شود.
- سلینیوم در ساختن methionine و cystein می‌تواند جانشین سولفور شود. (Selenomethionin and Selnocystein).
- سولفور زیاد در جیره باعث کم‌شدن ارزش سیلنیوم شده ، بیماری ماهیچه سفید وزیادشدن دفع Se می‌شود.
- So4 را می‌توان برای جلوگیری کردن از مسمومیت Se به کار گرفت.

Interaction Between High S and Se

	0.1 mg added Se/kg			0.3 mg added Se/kg		
Item	0.21% S	0.40% S	0.70% S	0.22% S	0.41% S	0.71% S
DMI, kg/d	19.3	19.0	18.1	20.0	16.1	17.5
FCM, kg/d	24.2	23.6	22.2	23.4	20.4	21.1

DMI: Quadratic effect of S and interaction between S and Se
FCM: Linear effect of S

Ivancic and Weiss, 2001

Interaction Between High S and Se

	0.1 mg added Se/kg			0.3 mg added Se/kg		
Item	0.21% S	0.40% S	0.70% S	0.22% S	0.41% S	0.71% S
Se balance mg/d	0.04	-0.08	-0.11	0.46	0.04	-0.02

Linear effect of S

Ivancic and Weiss, 2001

- Reduced uptake of Se by rumen bacteria
- Interference with selenite absorption in the sm. intestine

Interactions Between S, Cu and Mo in the Rumen

- S + Mo -> thiomolybdates -> reduce Cu absorption
- Sulfur reduces Cu bioavailability -> insoluble copper sulfide

اشکال آلی سولفور

- سیستئین و متیونین دو اسید آمینه هستند که در متابولیسم S دخالت دارند
- بدن قادر است که Cys از Met سنتز نماید ولی برعکس آن را نمی-تواند انجام
- Cystine (سیستاین) دارای اتصالات دی‌سولفیدی است که به راحتی می‌تواند به دو مولکول Cysteine احیا شود.
- این واکنش دو طرفه است.
- این نوع از پیوند دی‌سولفید در ساختمان پروتئین‌ها خیلی مهم است به ویژه در الفاکرائین و ایمینوگلوبینها
- Cysteine برای سنتز گلوتاتیون پر اکسیداز مورد نیاز است.
- سولفیدریل گلوتایتون احیاء شده، باعث می‌شود این مولکول نقش خود را در فرایندهای اکسیداسیون و احیا بازی کند.
- (وقتی دو مولکول از گلوتاتیون احیا شده اکسید می‌شود توسط یک پیوند دی‌سولفیدی یک مولکول گلوتاتیون اکسیده شد، تولید می‌کند).

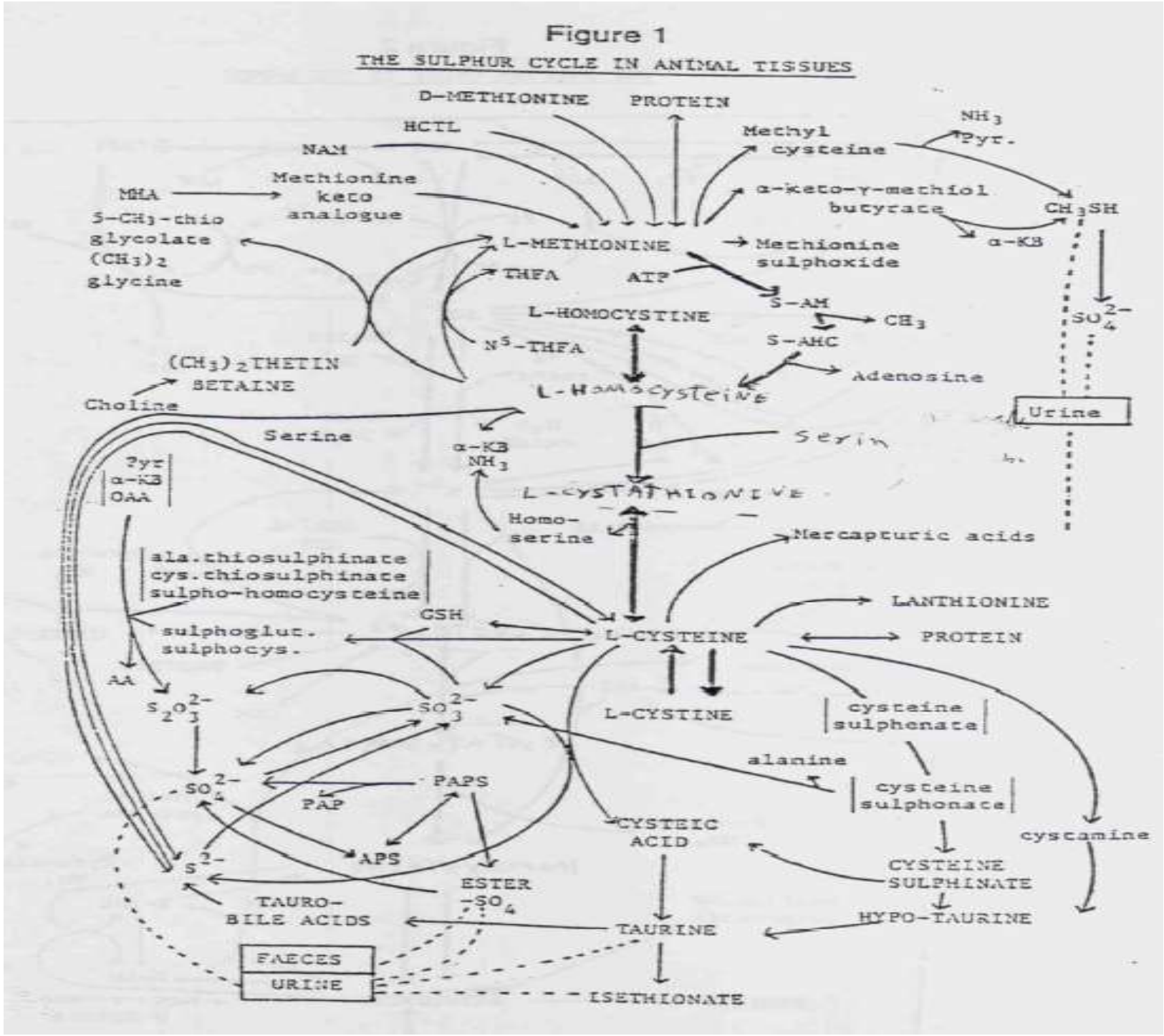
متابولیسم سولفور

- دو سیستم متابولیسم سولفوروجود دارد.
- متابولیسم سیستمیک سولفور درسلولها
- متابولیسم سولفور در شکمبه .
  - احتیاجات میکروبها رابطه دارد

- شکل (1)
- نشان‌دهنده سیکل سیستمیک
- در این شکل وظیفه اصلی متایونین مشهود است.
- وجود L-cysteine باعث کمتر استفاده شدن متایونین می‌شود.
- جهت عبور یک طرفه L-homocysteine و Serine به L-cystathionine باعث احتیاج مقدار زیاد L - Methionin برای ساختن پروتئین و خیلی از واکنشهای متیلیشن در مواد غذایی می‌شود.
- قابلیت ساختن مقدار کم متا یونین توسط بافتهای بدن حیوانات حتی برای نگهداری هم به اندازه کافی نیست.

Figure 1

THE SULPHUR CYCLE IN ANIMAL TISSUES



- سولفور دارای کارهای دیگر غیر از ساختن اسیدهای آمینه دارد
- سولفور موجود در سولفاتها یکی از مواد تشکیل دهنده
- Cartilage chondrotin sulfate
- Musin
  - of gastrointestinal tract
  - Saliva, Reproduction tract and etc

- توانایی استفاده سولفاتها در حیوانات مختلف هنوز مشخص نشده ولی ظاهراً طیور توانایی زیادتری در استفاده سولفور سولفاتها دارند.
- سولفور موجود در bile معمولاً Recycle می‌شود و دوباره استفاده می‌شود.
- کمتر از 1% سولفور، در taurine در ادرار ظاهر می‌شود.

- شکل 2
- متابولیسم سولفور در شکمبه است.
- معمولاً میکروبها سولفات مواد غذایی را به سولفور تبدیل کرده و سپس از سولفور cysteine و cystine می‌سازند و سپس می‌توانند cysteine را به cystathioninc و Homocysteine و متابونین تبدیل کنند.
- در شکمبه مسیر های متابولیکی مختلفی به خاطر وجود میکروبهای مختلف می‌تواند وجود داشته باشد.

Sulfate Reduction in the Rumen

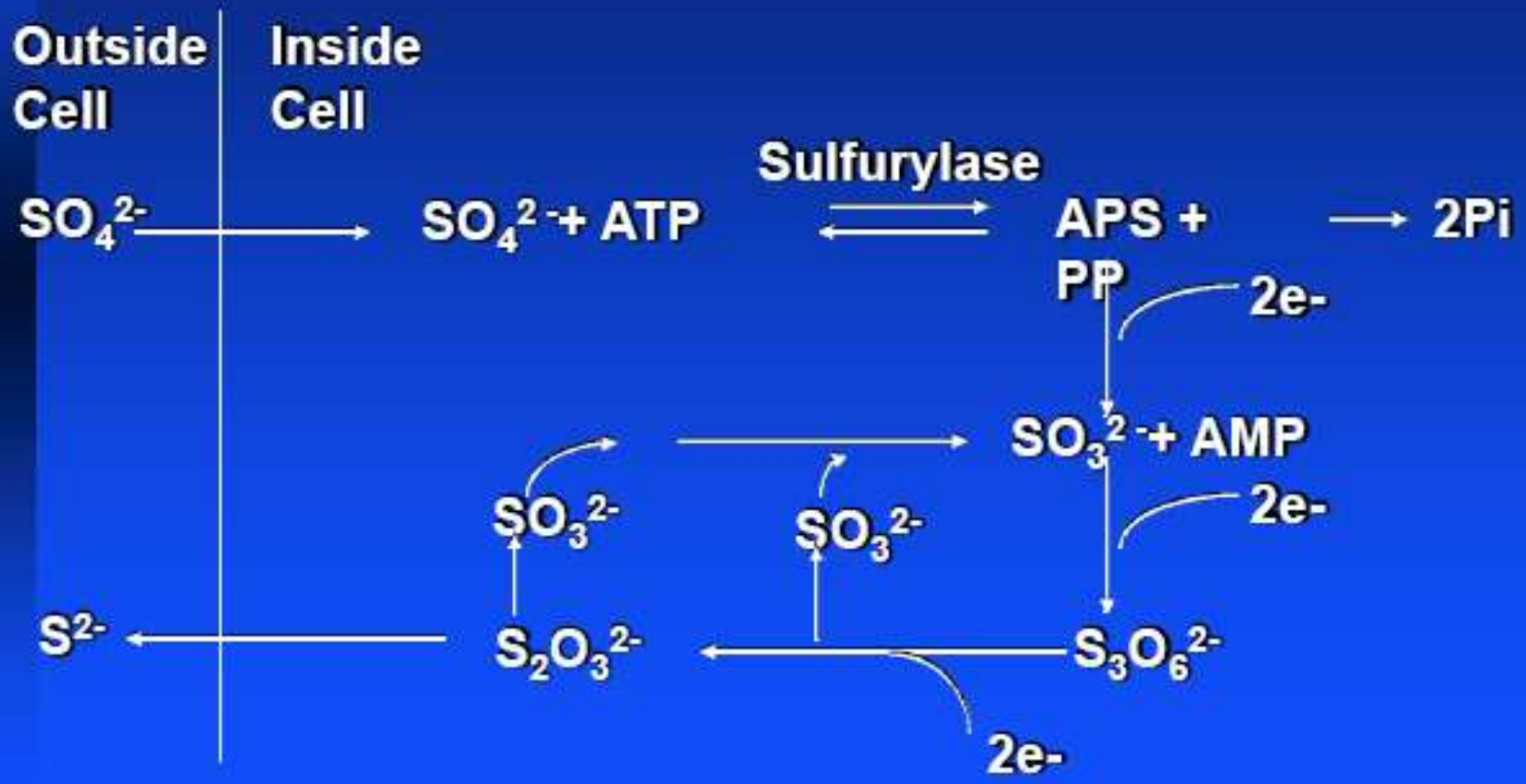
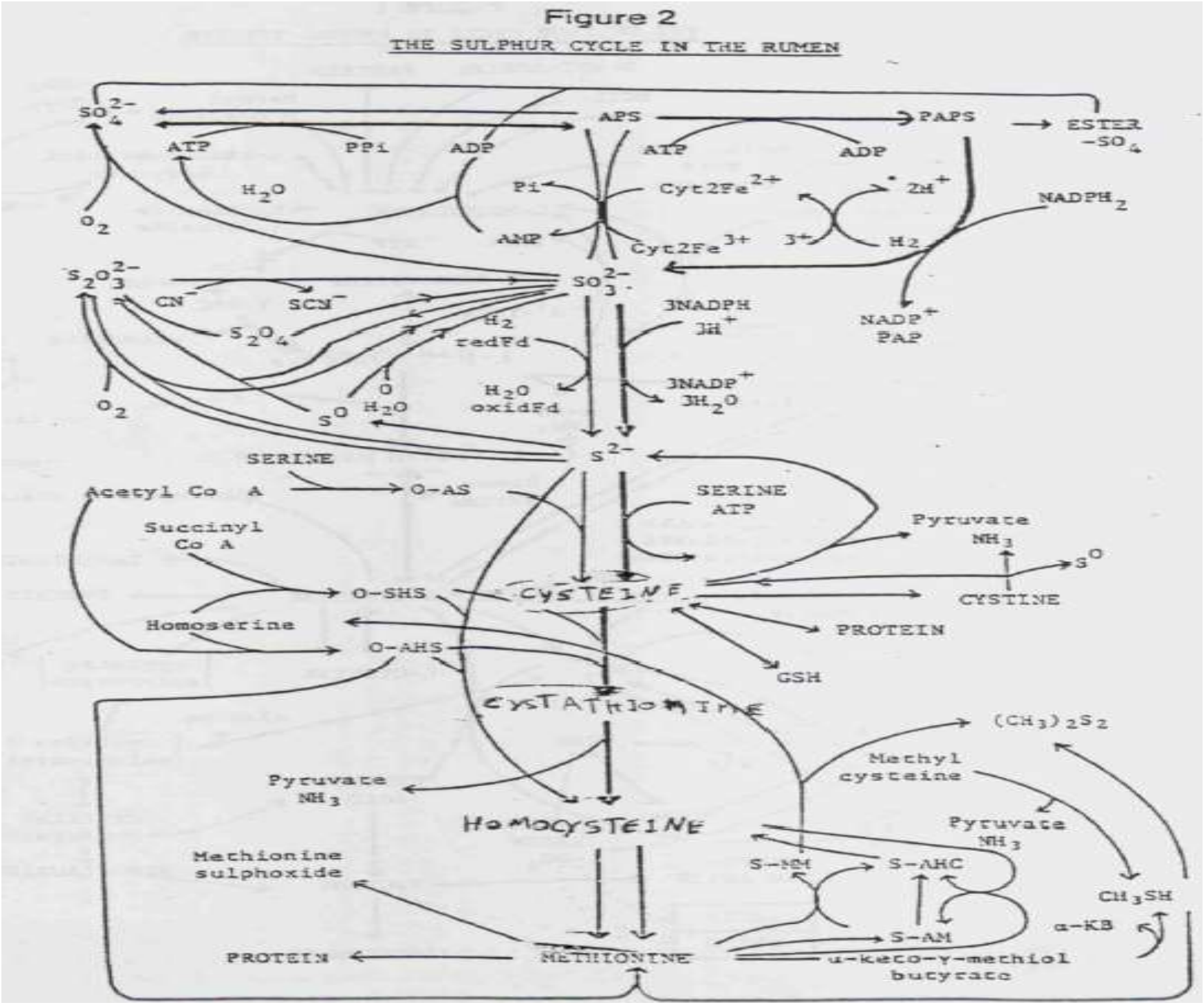


Figure 2

THE SULPHUR CYCLE IN THE RUMEN



- انتقال سولفور از خون به شکمبه غالباً توسط بزاق دهان
- رابطه نزدیک سولفور بزاق دهان با غلظت سولفور خون.

- در نشخوارکنندگان غلظت سولفور غیرآلی در خون بستگی به غلظت سولفور شکمبه و روده بزرگ، سرعت جذب و اکسیدایشن در جگر و خون ومقدار چرخش آن دارد.

- ساخت ویتامین‌های محلول در آب (مانند تیامین و بیوتین) در شکمبه احتیاج به مقدار کم ولی ضروری منبع سولفوری دارد.
- سولفور همچنین یکی از مواد تشکیل دهنده کالوجن پروتئین‌هاست
- سولفور chondoritin
  – در پوست، کارتیلج، استخوان و tendons دریچه‌های قلب.

- Kennedy (1975) حرکت سولفات را در پلاسما و مایع شکمبه گوسفند و گاوهایی که علف یونجه و یا Speargrass مصرف کرده بودند مطالعه کرد و مشاهده کرد که وقتی علف یونجه مصرف می‌شود 98mg از گوگرد از طریق بزاق به شکمبه recyle می‌شود در حالی که برای Spear grass این مقدار 9/3mg بود.
- این مقادیر در گاو به ترتیب 523mg برای یونجه و 233 mg برای spear grosss بود.
- آنها نتیجه گرفتند که در نشخوارکنندگان که از علوفه کم کیفیت استفاده می‌کنند recycling سولفات به شکمبه یک فاکتور محدود کننده سنتز پروتئین است.
- lesperance (1965) گزارش داد که یونجه در تغذیه گاوهای شیری تعادل و بالانس گوگرد را بهبود می‌بخشد (7).