

Aus der Klinik für Klauentiere  
des Fachbereichs Veterinärmedizin  
der Freien Universität Berlin

**Untersuchungen zur Schwefelversorgung von Milchkühen**

**Inaugural-Dissertation**

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Veterinärmedizin  
an der  
Freien Universität Berlin

vorgelegt von

**Kirstin Wall**

Tierärztin

aus Hilden

Berlin 2015

Journal-Nr.: 3799

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Veterinärmedizin  
der Freien Universität Berlin

Dekan: Univ.-Prof. Dr. Jürgen Zentek  
Erster Gutachter: Univ.-Prof. Dr. Rudolf Staufenbergel  
Zweiter Gutachter: Univ.-Prof. Dr. Jürgen Zentek  
Dritter Gutachter: Univ.-Prof. Dr. Heidrun Gehlen

*Deskriptoren (nach CAB-Thesaurus):*

dairy cows, sulfur, diagnosis, animal nutrition, metabolism, poisoning

Tag der Promotion: 30.11.2015

Bibliografische Information der *Deutschen Nationalbibliothek*

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

ISBN: 978-3-86387-682-1

**Zugl.: Berlin, Freie Univ., Diss., 2015**

Dissertation, Freie Universität Berlin

**D 188**

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt.

Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdruckes und der Vervielfältigung des Buches, oder Teilen daraus, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Warenbezeichnungen, usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

This document is protected by copyright law.

No part of this document may be reproduced in any form by any means without prior written authorization of the publisher.

Alle Rechte vorbehalten | all rights reserved

© Mensch und Buch Verlag 2015

Choriner Str. 85 - 10119 Berlin

verlag@menschundbuch.de – [www.menschundbuch.de](http://www.menschundbuch.de)

**Für meine Eltern**



## Inhaltsverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| 1 Einleitung.....   | 1  |
| 2 Literaturübersicht.....                                       | 2  |
| 2.1 Chemie des Schwefels .....                                  | 2  |
| 2.2 Metabolismus.....   | 3  |
| 2.2.1 Haushalt des Schwefels .....                              | 3  |
| 2.2.2 Wechselwirkung mit anderen Elementen.....                 | 8  |
| 2.2.2.1 Interaktion zwischen Schwefel und Molybdän .....        | 8  |
| 2.2.2.2 Interaktion zwischen Schwefel und Kupfer.....           | 8  |
| 2.2.2.3 Interaktion zwischen Schwefel, Kupfer und Molybdän..... | 9  |
| 2.2.2.4 Interaktion zwischen Schwefel und Selen.....            | 10 |
| 2.2.2.5 Interaktion zwischen Schwefel und Zink .....            | 10 |
| 2.2.2.6 Interaktion zwischen Schwefel und Eisen .....           | 10 |
| 2.3 Schwefelübersversorgung.....                                | 11 |
| 2.3.1 Vorkommen und Bedeutung.....                              | 11 |
| 2.3.2 Ätiologie .....   | 12 |
| 2.3.3 Pathogenese.....  | 15 |
| 2.3.3.1 Schwefelwasserstoff (H <sub>2</sub> S).....             | 15 |
| 2.3.3.2 Schwefeldioxid (SO <sub>2</sub> ) .....                 | 16 |
| 2.3.3.3 Sulfid (S <sup>2-</sup> ).....                          | 16 |
| 2.3.4 Klinik.....   | 17 |
| 2.3.5 Diagnostik.....   | 18 |
| 2.3.5.1 Klinische Untersuchung.....                             | 18 |
| 2.3.5.2 Ruminales H <sub>2</sub> S-Gas .....                    | 18 |
| 2.3.5.3 Pansensaft .....  | 20 |
| 2.3.5.4 Klinisch-chemische Labordiagnostik.....                 | 21 |
| 2.3.5.5 Pathologisch-anatomische Diagnostik .....               | 22 |

|   |    |
|---|----|
| 2.3.5.6 Futter, Wasser .....                    | 23 |
| 2.3.5.7 Gegenüberstellung der Methoden.....     | 23 |
| 2.3.6 Therapie.....                             | 24 |
| 2.3.7 Prophylaxe.....                           | 24 |
| 2.4 Schwefelunterversorgung .....               | 25 |
| 2.4.1 Vorkommen und Bedeutung.....              | 25 |
| 2.4.2 Ätiologie .....                           | 27 |
| 2.4.3 Pathogenese.....                          | 28 |
| 2.4.4 Klinik.....                               | 29 |
| 2.4.5 Diagnostik.....                           | 29 |
| 2.4.5.1 Pansensaft .....                        | 29 |
| 2.4.5.2 Klinisch-chemische Labordiagnostik..... | 30 |
| 2.4.5.3 Wolle .....                             | 30 |
| 2.4.5.4 Haar und Horn .....                     | 31 |
| 2.4.5.5 Milch.....                              | 32 |
| 2.4.5.6 Pathologisch-anatomischer Befund .....  | 32 |
| 2.4.5.7 Gegenüberstellung der Methoden.....     | 33 |
| 2.4.6 Supplementation .....                     | 33 |
| 3 Material und Methodik .....                   | 35 |
| 3.1 Untersuchungszeitraum und -betriebe .....   | 35 |
| 3.2 Probengewinnung und Analytik .....          | 36 |
| 3.2.1 Probengewinnung .....                     | 36 |
| 3.2.1.1 Futter.....                             | 36 |
| 3.2.1.2 Blut .....                              | 36 |
| 3.2.1.3 Haar .....                              | 36 |
| 3.2.1.4 Harn .....                              | 37 |
| 3.2.2 Probenaufbereitung .....                  | 37 |

|   |    |
|---|----|
| 3.2.2.1 Blut .....  | 37 |
| 3.2.2.2 Harn .....  | 37 |
| 3.3 Laboranalytik .....   | 37 |
| 3.4 Statistische Auswertung .....   | 38 |
| 4 Ergebnisse .....  | 40 |
| 4.1 Schwefelgehalt in der TMR.....  | 40 |
| 4.1.1 Schwefelkonzentration in der TMR.....   | 40 |
| 4.1.2 Schwefelkonzentration in der TMR zwischen 2006 und 2012 .....   | 43 |
| 4.1.3 Schwefelgehalt in der TMR im Vergleich zwischen den Bundesländern .....                                     | 46 |
| 4.1.4 Jahreszeitliche Veränderungen der Schwefelkonzentration in der TMR.....                                     | 47 |
| 4.1.5 Aufteilung der Betriebe nach dem Schwefelstatus.....  | 49 |
| 4.1.6 Zusammenhang zwischen der Schwefelkonzentration in der TMR und der Milchleistung .                          | 51 |
| 4.1.7 Zusammenhang zwischen der Schwefelkonzentration in der TMR und verschiedenen Fruchtbarkeitsparametern ..... | 52 |
| 4.1.8 Zusammenhang zwischen der Schwefelkonzentration in der TMR und Erkrankungen.....                            | 54 |
| 4.1.9 Zusammenhang zwischen der Schwefelkonzentration in der TMR ohne eine Anionenration und Erkrankungen .....   | 58 |
| 4.1.10 Zusammenhang zwischen der Schwefelkonzentration in der TMR und anderen Spurenelementen.....                | 63 |
| 4.1.11 Zusammenhang zwischen der Schwefelkonzentration in der TMR und Blutparametern der klinischen Chemie.....   | 67 |
| 4.2 Schwefelkonzentration in den verschiedenen Untersuchungsmedien .....  | 67 |
| 4.2.1 Deskriptive Statistik des Schwefelgehaltes in den Probenmedien .....  | 67 |
| 4.2.2 Beziehungen zwischen der Schwefelkonzentration in der TMR und in den Probenmedien                           | 71 |
| 4.2.3 Beziehungen der Probenmedien untereinander.....   | 72 |
| 4.2.4 Korrelationen von Schwefel zu anderen Spurenelementen in den Probenmedien .....                             | 76 |
| 4.2.5 Korrelationen von Schwefel zu Blutwerten der klinischen Chemie in den Probenmedien .                        | 76 |
| 4.2.6 Einfluss verschiedener Variablen auf den Schwefelgehalt in den Probenmedien.....                            | 77 |
| 4.2.6.1 Einfluss des Untersuchungsjahres.....   | 77 |

|  |     |
|--|-----|
| 4.2.6.2 Einfluss des Laktationsstatus.....   | 82  |
| 4.2.7 Grenzwerte.....  | 88  |
| 5 Diskussion.....  | 90  |
| 5.1 Schwefelgehalt in der TMR.....   | 90  |
| 5.1.1 Schwefelkonzentration über mehrere Jahre (2006–2012) .....   | 91  |
| 5.1.2 Schwefelkonzentration zwischen den Bundesländern .....   | 91  |
| 5.1.3 Jahreszeitliche Dynamik der Schwefelkonzentration in der TMR.....  | 92  |
| 5.1.4 Fruchtbarkeitsparameter und Milchleistung .....  | 92  |
| 5.1.5 Erkrankungen .....   | 94  |
| 5.2 Schwefelkonzentration in den unterschiedlichen Probenmedien .....  | 95  |
| 5.2.1 Beziehungen der Schwefelkonzentration in unterschiedlichen Probenmedien zu anderen<br>Spurenelementen.....           | 95  |
| 5.2.1.1 Beziehungen zu Molybdän .....  | 95  |
| 5.2.1.2 Beziehungen zu Kupfer.....   | 96  |
| 5.2.1.3 Beziehungen zu Selen.....  | 96  |
| 5.2.1.4 Beziehungen zu Zink.....   | 97  |
| 5.2.1.5 Beziehungen zu Eisen .....   | 97  |
| 5.2.1.6 Beziehungen zu Mangan .....  | 98  |
| 5.2.2 Beziehungen der Schwefelkonzentration im Futter zur Schwefelkonzentration in den<br>verschiedenen Probenmedien ..... | 98  |
| 5.2.3 Beziehungen der Schwefelkonzentration innerhalb der verschiedenen Probenmedien ....                                  | 99  |
| 5.2.4 Beziehungen der Schwefelkonzentration in unterschiedlichen Probenmedien zu<br>Blutwerten der klinischen Chemie ..... | 100 |
| 5.3 Referenzwerte .....  | 101 |
| 6 Schlussfolgerungen.....  | 103 |
| 7 Zusammenfassung.....   | 105 |
| 8 Summary .....  | 107 |
| 9 Literaturverzeichnis.....  | 109 |
| 10 Abbildungsanhang.....   | 126 |

## Inhaltsverzeichnis

---

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| 11 Tabellenanhang .....           | 142 |
| Danksagung .....                  | 148 |
| Selbstständigkeitserklärung ..... | 150 |



## Abkürzungsverzeichnis

|                                  |                                  |
|----------------------------------|----------------------------------|
| (S <sup>2-</sup> )               | Sulfid                           |
| (SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup> | Sulfat                           |
| µg                               | Mikrogramm                       |
| a                                | anno (Jahr)                      |
| a.p.                             | ante partum                      |
| AP                               | alkalische Phosphatase           |
| AST/ASAT                         | Aspartat-Aminotransferase        |
| ATP                              | Adenosintriphosphat              |
| bzw.                             | beziehungsweise                  |
| CHE                              | Cholinesterase                   |
| CK                               | Kreatinkinase                    |
| Cu                               | Kupfer                           |
| CuS                              | Kupfersulfid                     |
| d                                | dies (Tag)                       |
| Fe                               | Eisen                            |
| G                                | Giga                             |
| g                                | Gramm                            |
| GGT                              | Gamma-Glutamyl-Transferase       |
| GLDH                             | Glutamatdehydrogenase            |
| GOT                              | Glutamat-Oxalacetat-Transaminase |
| GSH                              | Glutathion                       |
| h                                | hora (Stunde)                    |
| H <sub>2</sub> S                 | Schwefelwasserstoff              |
| ha                               | Hektar                           |
| HF                               | Holstein-Friesian                |
| i.m.                             | intramuskulär                    |
| i.v.                             | intravenös                       |
| kg                               | Kilogramm                        |
| KGW                              | Körpergewicht                    |
| m                                | Median                           |
| mg                               | Milligramm                       |
| mmol                             | Millimol                         |
| Mn                               | Mangan                           |
| Mo                               | Molybdän                         |
| MW                               | Mittelwert                       |
| N                                | Stickstoff                       |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | Natriumsulfat                    |
| nm                               | Nanometer                        |

|                 |                              |
|-----------------|------------------------------|
| NPN             | Non-Protein-Nitrogen         |
| p               | Irrtumswahrscheinlichkeit    |
| p.p.            | post partum                  |
| PAPS            | Phosphoadenosylphosphosulfat |
| PEM             | Polioenzephalomalazie        |
| ppm             | parts per million            |
| r               | Korrelationsquotient         |
| S               | Schwefel                     |
| s               | Standardabweichung           |
| S <sup>2-</sup> | Sulfid-Anionen               |
| Se              | Selen                        |
| SMR             | schwarzbuntes Milchrind      |
| SO <sub>2</sub> | Schwefeldioxid               |
| spp.            | Spezies                      |
| T               | Tera                         |
| TM              | Trockenmasse                 |
| TMR             | Totale Mischraktion          |
| u               | absolute Atommasse           |
| U               | Units                        |
| u.a.            | unter anderem                |
| v.a.            | vor allem                    |
| VFA             | volatile fatty acids         |
| VK              | Variationskoeffizient        |
| Zn              | Zink                         |
| ZNS             | Zentrales Nervensystem       |
| ZnS             | Zinksulfid                   |

# 1 Einleitung

Heimische Landwirte müssen immer schwierigere Rahmenbedingungen meistern. Landwirtschaftliche Flächen werden laufend knapper (SCHUBERT 2012), schwankende Milchpreise erschweren Kalkulationen und die Liquidität vieler Milchviehbetriebe ist gefährdet (THOMSEN 2014). Umso wichtiger ist es für das Betriebsmanagement der Landwirte, die Gesundheit und Leistungsfähigkeit der Milchkühe sowie die Futtermittelversorgung zu verbessern.

Diese Dissertation untersucht die Schwefelversorgung von Milchkühen. Schwefel besitzt vielfältige Aufgaben im Stoffwechsel der Milchkuh. Er ist ein essentielles Mengenelement (ARORA und SHUKLA 2004) und wurde unter anderem als unentbehrlicher Bestandteil von Aminosäuren, Peptiden, Proteinen, Co-Enzymen, Hormonen und Keratin nachgewiesen (JEROCH, DROCHNER et al. 2008).

Im Gegensatz zu Monogastriern sind Wiederkäuer nicht ausschließlich auf die exogene Zufuhr von organischen Schwefelverbindungen angewiesen (NRC 1989). Die Pansenbakterien synthetisieren Methionin und Cystein aus anorganischem Schwefel und decken ihren Bedarf somit weitestgehend selbst (MÄNNER und BRONSCH 1987). Die Besonderheit beim Wiederkäuer besteht in der, im Vergleich zu anderen Tierarten, engen Spanne zwischen benötigter und schädlicher Schwefelmenge (DÄNICKE und SCHENKEL 2009).

Im Zuge der Umsetzung der Emissionsminderungsbeschlüsse wurde die industrielle Schwefelemission in den letzten Jahren stark gesenkt. In einigen Regionen Deutschlands wurde die Schwefeldioxid-Emission seit 1990 sogar um 80 bis 90% reduziert (NEUWEILER 2013; UMWELTBUNDESAMT 2013). Diese Entwicklung führte zu einem nachgewiesenen Schwefelmangel bei Pflanzen und dementsprechend auch bei den Futterpflanzen der Milchkühe. Um dem Schwefelmangel der Futterpflanzen entgegenzuwirken und um die Ernteerträge zu optimieren, wird eine Schwefeldüngung vieler Orts empfohlen (JAHNS, TAUBE et al. 2002; FISCHINGER, BECKER et al. 2013). Diese massive Veränderung im Schwefelkreislauf macht die Betrachtung der Schwefelversorgung in der modernen Milchkuhhaltung bedeutsam. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Schwefelversorgung der Milchkuh genauer zu untersuchen und zu beurteilen:

1. Hat sich in den letzten Jahren ein Trend zur Über- bzw. Unterversorgung entwickelt?
2. Welche diagnostischen Mittel eignen sich zur Beurteilung der aktuellen Schwefelversorgung sowohl des Einzeltieres als auch einer Herde?
3. Welche Erkrankungen stehen mit der Schwefelversorgung in Verbindung?

## 2 Literaturübersicht

### 2.1 Chemie des Schwefels

Schwefel, lateinisch Sulphur, Sulpur oder Sulfur, ist ein gelber, geruchloser, nicht metallischer Feststoff mit der Atommasse  $32,065 \pm 0,005$  u. Als zweites Element der sechsten Hauptgruppe des Periodensystems zählt Schwefel zu den Chalkogenen. Das chemische Element mit der Ordnungszahl 16 gibt es in den Oxidationsstufen + 6 bis - 2. Aufgrund seiner großen Reaktivität verbindet es sich mit fast allen anderen Elementen.

Schwefel und dessen Verbindungen werden über vulkanische Gase aus der Tiefe an die Erdoberfläche gebracht. In der Erdkruste beträgt der Schwefelanteil 0,05%. Verglichen mit anderen Elementen steht es an der 15. Stelle der Häufigkeiten (MORTIMER und MÜLLER 2003). Vorwiegend kommt Schwefel in den oberen Erdschichten sowie in der Biomasse vor. Hier existiert er bevorzugt in der Form von elementarem Schwefel, Sulfat ( $\text{SO}_4$ )<sup>2-</sup> oder als Sulfid ( $\text{S}^{2-}$ ). Zu den wichtigsten Formen von Schwefel zählen Sulfide, wie Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ), Bleiglanz ( $\text{PbS}$ ), Zinkblende ( $\text{ZnS}$ ) oder Kupferkies ( $\text{CuFeS}_2$ ) und Sulfate, wie Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) und Kieserit ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Ferner kommt Schwefel in organischen Verbindungen und Gasen in Kohle, Erdöl, vulkanischen Gasen und Erdgas vor (MORTIMER und MÜLLER 2003).

Für jede lebende Zelle ist Schwefel ein essentielles Mengenelement (ARORA und SHUKLA 2004). Pflanzen absorbieren über die Wurzeln Sulfat-Ionen aus dem Boden. Über die Blätter nehmen sie hauptsächlich Schwefeldioxid aus der Luft auf (ANKE und HENNIG 1972). Genutzt werden kann Schwefel dann unter anderem zur Synthese schwefelhaltiger Aminosäuren, Proteinen und Chlorophyll (BLUME, BRÜMMER et al. 2010). Von der Pflanze werden die schwefelhaltigen Verbindungen an den Konsumenten weitergegeben.

Im tierischen Organismus beträgt der Schwefelgehalt ca. 0,25% (MÄNNER und BRONSCH 1987). Besonders Wolle und Haare haben einen hohen Anteil an Schwefel. Er ist enthalten in den essentiellen Aminosäuren Cystein/Cystin, Methionin sowie in allen darauf aufbauenden Peptiden, Proteinen und Coenzymen. In Blut, Speichel und in anderen Sekreten ist Schwefel nachweislich als Sulfat zu finden. Weiterhin existiert er in Thiamin, Biotin, Knorpel, Bindegewebe, Knochen, Hornhaut sowie in Hormonen und Enzymen, wie Insulin, Coenzym A, Cytochrom C (JEROCH, DROCHNER et al. 2008).

Monogastrier sind im Gegensatz zum Wiederkäuer auf die exogene Zufuhr von organischen Schwefelverbindungen, wie Thiamin, Biotin und Methionin angewiesen (NRC 1989). Wiederkäuer, wie Kuh und Schaf, hingegen können durch Pansenbakterien aus anorganischem Schwefel Methionin und Cystein synthetisieren und somit ihren Bedarf weitestgehend selbst decken (MÄNNER und BRONSCH 1987).

Aus Detritus wird später Sulfid freigesetzt, welches durch Mikroorganismen unter Sauerstoffzufuhr zu Sulfat oxidiert wird und daher den Pflanzen wieder zur Verfügung steht.

Schwefel unterliegt folglich ständigen Veränderungen im beschriebenen Kreislauf. Verwendet wird Schwefel in der chemischen Industrie zur Herstellung von Insektiziden, Kunstdüngern, Farbstoffen, Streichhölzern und Schwefelsäure. In der pharmazeutischen Industrie wurde Schwefel früher schon sowohl als Abführmittel als auch gegen Hauterkrankungen wie Akne, Ekzeme und Mykosen genutzt. Heute wird Schwefel in der Dermatologie weniger eingesetzt. Gleichwohl nach wie vor Rezepturen, die Schwefel als Wirk- bzw. Hilfsstoff beinhalten existieren.

## 2.2 Metabolismus

### 2.2.1 Haushalt des Schwefels

Schwefel wird mit dem Futter und Tränkwasser in Form von organischem (vor allem Aminosäuren) und anorganischem (elementarer) Schwefel aufgenommen (Abbildung 1). Der Verbleib des Schwefels im Körper ist abhängig von der aufgenommenen Schwefelmenge und dessen chemischer Form sowie von der Anwesenheit und Menge anderer Elemente im Futter (FONTENOT und CHURCH 1979). Um ihn für den Wiederkäuer nutzbar zu machen, wird er von Bakterien der Pansenflora in den Vormägen zu Sulfid umgewandelt gemäß der Reihe Sulfat  $\leftrightarrow$  Sulfit  $\leftrightarrow$  Sulfid (MCDOWELL 2003). Die Umbaurate zu Sulfid ist am höchsten aus Cyst(e)in, gefolgt von anorganischem Schwefel und Methionin (BRAY und TILL 1975).

Andere Bakterien der Pansenflora nutzen Sulfat als ihren Endelektronenakzeptor und produzieren große Mengen an Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) (KANDYLIS 1984).

Sulfid wird teilweise in mikrobielles Eiweiß eingebaut oder absorbiert (STÖBER und SCHOLZ 2002). Die Absorption erfolgt im Pansen und Dünndarm, wobei große Mengen des Sulfids durch die Pansenwand hindurch absorbiert werden (MCDOWELL 2003). Die Verwertung ist daher von der Pansenflora (MÄNNER und BRONSCH 1987) und dem pH-Wert des Pansensafts abhängig. Die Absorptionsrate des Sulfids steigt mit fallendem pH-Wert an (VAN SOEST 1987). Der pH-Wert im Pansen bewirkt die Verteilung des Sulfids zwischen flüssiger und Gasphase (GOULD 2000). Bei sinkendem pH-Wert steigt die  $H_2S$ -Konzentration.

Die durchschnittliche Verweildauer des Sulfids im Pansen liegt zwischen 10 und 22 Minuten, sodass im Pansen selber normalerweise relativ wenig Sulfid vorhanden ist (BRAY 1969; BRAY 1969). Ab einer Konzentration von weniger als  $1 \mu\text{g/ml}$  wird jedoch das meiste Sulfid in mikrobiellen Fraktionen im Pansen behalten (BRAY und HEMSLEY 1969).

Das absorbierte Sulfid oxidiert im Blut oder in der Leber zu Sulfat. Im Blut existiert das Sulfat entweder als freies Ion oder als verestertes Konjugat an Plasmaprotein gebunden (KANDYLIS 1983). Erythrozyten enthalten viel schwefelhaltiges Glutathion und bringen daher den größten Anteil ins Vollblut ein (MÄNNER und BRONSCH 1987).

Mit dem Blut wird der Schwefel an innere Organe, Muskeln, Gehirn, Haare und Wolle oder Milch verteilt. Erhebliche Mengen werden zudem an den Fötus weitergegeben. Hier sind hohe Konzentrationen in Leber, Gehirn, Hypophyse und Knochen messbar. Innerhalb der verschiedenen Gewebe ist Schwefel entweder in Form einer schwefelhaltigen Aminosäure oder als ein metabolisches Derivat vorhanden (FONTENOT und CHURCH 1979).

In der Leber angekommen, kann das Sulfat zu Phosphoadenosylphosphosulfat (PAPS) aktiviert werden. Dadurch wird es für die Biosynthese zum Beispiel im Binde- und Stützgewebe (sulfatierte Mukopolysaccharide) oder im Gehirn (Cerebroside) wiederverwendbar. Konjugierter Schwefel unterstützt die Entgiftung von Phenolen, Indoxyl und Steroiden. Das konjugierte Sulfat wird als Etherschwefel bezeichnet und ergibt circa 10% des ausgeschiedenen Sulfates (KURTZ 2007).

Vergleichbar mit den Abläufen in einem Kreislauf, kann der Schwefel in den Pansen zurückkehren. Die über das Blut durch die Pansenwand eintretende Sulfatmenge ist allerdings so gering, dass die Betrachtung hier zu vernachlässigen ist (FONTENOT und CHURCH 1979). Ein weit größerer Sulfatanteil gelangt über das Blut in die Speicheldrüsen und ist dort als anorganisches Sulfat, Estersulfat oder als Restsulfat zu finden (KANDYLIS 1983). Mit dem Speichel tritt das Sulfat über den Schluckakt wieder in die Vormägen ein.

50% des Speichels produziert die Ohrspeicheldrüse. Der von der Ohrspeicheldrüse abgesonderte Speichel variiert beim Schaf stark in der Sulfatkonzentration (0,1–15,2 mg/l). Im Durchschnitt sondert die Ohrspeicheldrüse 13,2 mg  $\text{SO}_4/\text{d}$  ab. Unter der Annahme, dass die Zusammensetzung des gemischten Speichels dem der Ohrspeicheldrüse entspricht, erreicht im Mittel etwa 26 mg  $\text{SO}_4/\text{d}$  die Vormägen (MÉOT, BONNET et al. 2006).

Im Pansen gebildetes  $\text{H}_2\text{S}$  kann über den Ruktus ausgeschieden, danach inhaliert und über die Lunge absorbiert werden (GOULD 1998). 60 bis 70% des mit dem Ruktus abgegebenen Gases wird inhaliert (BULGIN, LINCOLN et al. 1996; WRIGHT 2007). Auf diesem Weg entfällt eine Entgiftung durch die Leber, sodass es zu toxischen Effekten am respiratorischen, zirkulatorischen und nervösen System kommen kann (GOULD, CUMMINGS et al. 1997; WRIGHT 2007).

Schwefel verlässt den Pansen in Richtung hinterer Verdauungstrakt in verschiedenen Formen, vornehmlich jedoch als mikrobielles Protein oder als unabgebautes Nahrungseiweiß (SUTTLE 2010). Über den Verdauungsbrei, Galle, pankreatische Sekretion, Plasmaprotein und über degenerierende Mukosazellen gelangt zusätzlich Schwefel in den Verdauungstrakt (KANDYLIS 1984).

Besonders die Absorption innerhalb des Dünndarms ist bedeutend. 80 bis 90% der ankommenden schwefelhaltigen Aminosäuren werden beim Schaf hier absorbiert (SUTTLE 2010). Diese Absorption geschieht am effektivsten im Ileum (KANDYLIS 1984). Sulfat wird bis zu 4 mg S/h/kg KGW aufgenommen (BIRD und MOIR 1971; BRAY und TILL 1975). Im Dünndarm nicht absorbiertes Sulfat wird im Dickdarm zu  $\text{H}_2\text{S}$  reduziert und aufgenommen (KANDYLIS 1984). Die mikrobielle Aktivität im Dickdarm trägt einen weitaus kleineren Anteil zum Schwefelstoffwechsel bei (BRAY und TILL 1975). Die Höhe der scheinbaren

Verdaulichkeit von Sulfat nach oraler Aufnahme hängt auf der einen Seite von der Dosis ab, auf der anderen Seite variiert sie stark individuell. Bei Experimenten mit Molkepulvern und Milchaustauschern bei Kälbern wurde eine scheinbare Verdaulichkeit von ca. 80% festgestellt (KAMPHUES, STOLTE et al. 1999).

Die ausgeschiedene Menge und Form des Schwefels in Kot und Harn (Tabelle 1) wird durch die Diät beeinflusst (WILLIAMS und HAYNES 1993). Über den Harn wird Schwefel hauptsächlich als Sulfat und über den Kot in der Form von organischem Schwefel ausgeschieden (SUTTLE 2010). FONTENOT und CHURCH (1979) beschreiben die über den Kot ausgeschiedene Schwefelmenge als vernachlässigbar gering.

HANSARD und MOHAMMED (1969) kalkulierten die Ausscheidung des Total-Schwefels bei Kühen zu 13% über den Kot und zu 78% über den Harn. WILLIAMS und HAYNES (1993) ermittelten, dass die Ausscheidung zu 74% über den Harn erfolgt. SUTTLE (2010) ist ebenfalls der Meinung, dass die Ausscheidung hauptsächlich über den Harn geschieht. JOHNSON und GOODRICH (1971) berechneten den fäkalen Schwefelverlust von Lämmern auf 0,15 g/d/Lamm und eine in etwa ebenso große Menge über den Harn.

**Tabelle 1 Schwefelausscheidung über Kot und Harn**

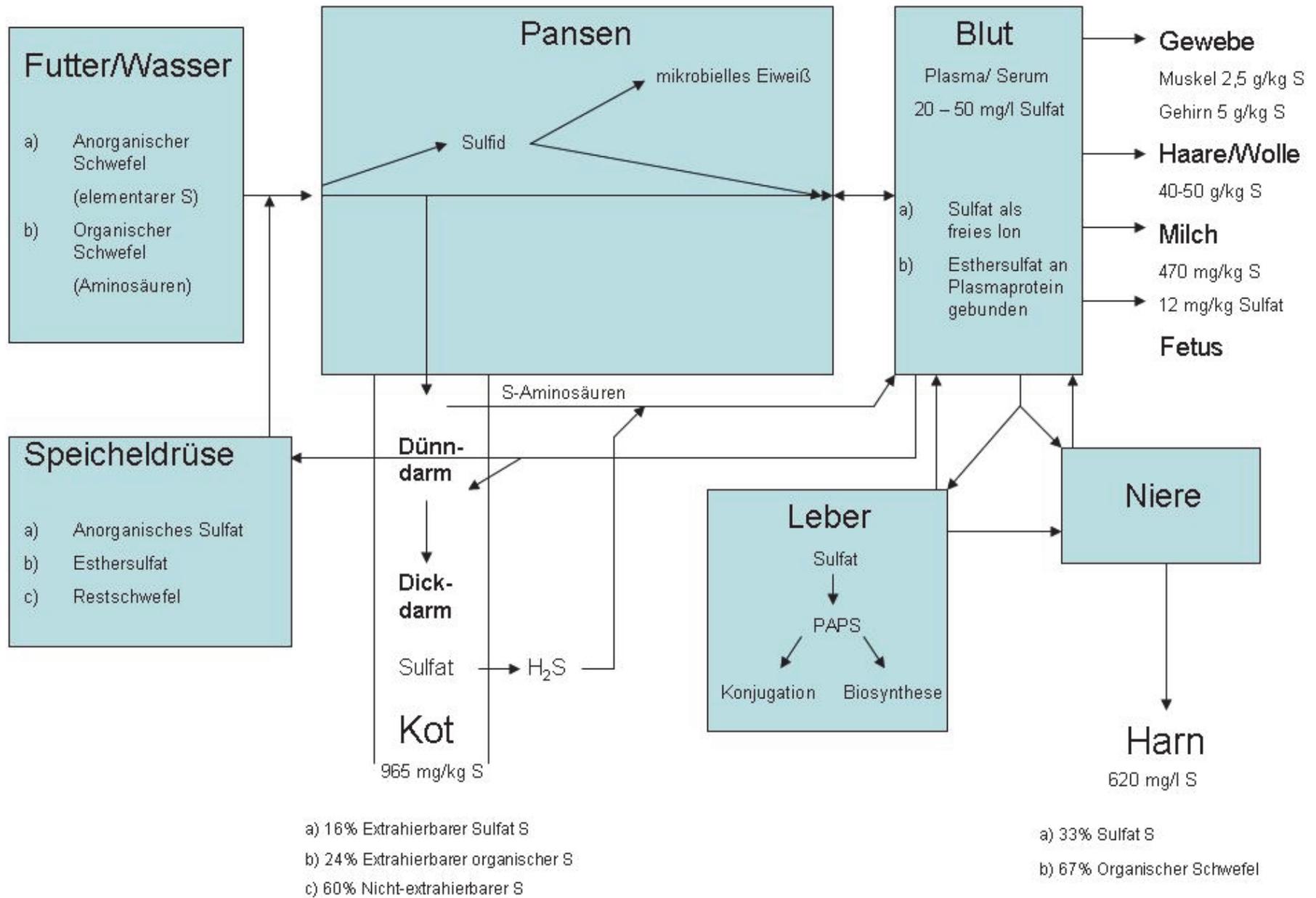
|                        |                                | <b>Rind</b>                                       | <b>Schaf</b>                         | <b>Quelle</b>   |
|------------------------|--------------------------------|---|--------------------------------------|---|
| <b>Harn<br/>(mg/l)</b> | <b>Sulfat S</b>                | 205 <sup>1)</sup>                                 | 200–800 <sup>3)</sup>                | 1) KEAR und WATKINSON (2003)<br>2) LEDGARD, STEELE et al. (1982)<br>3) WILLIAMS und HAYNES (1993) |
|                        | <b>Organ. S</b>                | 415 <sup>1)</sup>                                 |                                      |   |
|                        | <b>Total S</b>                 | 620<br>650 (Sommer)<br>810 (Winter) <sup>2)</sup> | 300–1100 <sup>3)</sup>               |   |
| <b>Kot<br/>(mg/kg)</b> | <b>Extrahierbarer Sulfat S</b> | 152 <sup>1)</sup>                                 |                                      |   |
|                        | <b>Extrahierbarer organ. S</b> | 235 <sup>1)</sup>                                 |                                      |   |
|                        | <b>Nicht-extrahierbarer S</b>  | 578 <sup>1)</sup>                                 |                                      |   |
|                        | <b>Total-S</b>                 | 965 <sup>1)</sup>                                 | 6030<br>(Trockenmasse) <sup>1)</sup> |   |

Im Harn und Kot der Kuh liegt mehr Schwefel in organischer als in Sulfatform vor (KEAR und WATKINSON 2003; SUTTLE 2010). Nach Aufnahme von anorganischem Schwefel wird binnen vier Tagen mehr als 90% des Sulfatschwefels exkretiert, die Majorität bereits innerhalb der ersten 24 Stunden (ANKE und HENNIG 1972). Ausschlaggebend hierfür ist die hohe Filtrationsrate des Sulfates im Glomerulus der Niere, die die tubuläre Reabsorptionsrate übersteigt (SUTTLE 2010). Im Tubulus wird stets eine relativ konstante Sulfatmenge reabsorbiert. Wird diese Grenze überschritten, kommt es zur Ausscheidung des

Sulfates (WEETH und CAPPS 1972). Von einer Trächtigkeit wird das Ausscheidungsverhalten jedoch nicht wesentlich beeinflusst (HANSARD und MOHAMMED 1969).

Die ausgeschiedene Menge über den Speichel ist gering. Ein weiterer Teil verlässt den Tierkörper in Form von Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) über den Ruktus.

Abbildung 1 Haushalt des Schwefels



### 2.2.2 Wechselwirkung mit anderen Elementen

Ein Überangebot eines bestimmten Elements kann eine sekundäre Unterversorgung eines anderen Elements nach sich ziehen (FRÜH und MOOG 2010). Das Element Schwefel steht in Wechselwirkung mit einigen Elementen. Besonders Kupfer, Zink, Eisen und Molybdän können die vom Schwefel verursachte toxische Wirkung beeinflussen. Die Interaktionen zwischen Schwefel und vor allem Molybdän und Kupfer sind komplex (GOULD 1998). Zudem hat Schwefel eine enge Verbindung zu Selen (MCDOWELL 2003).

#### 2.2.2.1 Interaktion zwischen Schwefel und Molybdän

Aufgrund ihrer chemischen Ähnlichkeit sind Schwefel und Molybdän Antagonisten. Sie behindern sich gegenseitig an verschiedenen Stellen im Organismus. Zum einen hemmt Molybdän die Desulfurikation von schwefelhaltigen Aminosäuren und die Umwandlung von Sulfat zu Sulfid im Pansen, zum anderen konkurrieren sie um die Transportproteine. (HUISINGH, GOMEZ et al. 1973). Im Pansen formt Molybdän zusammen mit  $H_2S$  Thiomolybdat, welches entweder mit Fäzes ausgeschieden wird oder im Gewebe akkumuliert (QI, LU et al. 1993). Die Hemmung der Sulfatreduktion resultiert darin, dass ein Großteil des Sulfates den Pansen in Richtung Darm verlässt und sowohl dort als auch in der Niere Molybdän von den Transportproteinen verdrängt (BRAY und TILL 1975). Sind die Transportmittel durch Sulfat besetzt, kommt es zu gesteigerter Molybdänexkretion über den Harn (SUTTLE 2010) und verminderter intestinaler Molybdänabsorption (GRACE und SUTTLE 1979). Kleine Molybdänmengen im Futter (bis zu 48 mg Mo/kg) erhöhen den Anteil des Sulfides innerhalb des Pansens. Erst größere Mengen (ab 76 mg/kg Mo) hemmen die Sulfidbildung zunehmend (BRAY und TILL 1975; GAWTHORNE und NADER 1976; GOULD 1998). HUISINGH, MILHOLLAND et al. (1975) bekräftigen diese These. Im Gegensatz dazu konnten JONGBLOED und KOGUT (2008) bei Experimenten keine von der Futterkonzentration abhängige signifikante Wechselwirkung feststellen.

#### 2.2.2.2 Interaktion zwischen Schwefel und Kupfer

Eine Schwefelkonzentration über 0,3% im Futter beeinflusst den Kupferhaushalt des Rindes negativ (SMART, COHEN et al. 1986). Kupfer interagiert hauptsächlich mit Sulfid zu unlöslichen  $CuS$ -Verbindungen im Pansen und im Gastrointestinaltrakt hinter dem Pansen (GOONERATNE, OLKOWSKI et al. 1989; SUTTLE 2010). Sulfat kann den Kupferstatus des Wiederkäuers entweder erhöhen oder erniedrigen (HUISINGH, GOMEZ et al. 1973). Nach einer Erhöhung des Schwefelgehalts von 0,2 auf 0,4% fällt die Kupferabsorption um 50% (SUTTLE 1991). Umgekehrt mildern erhöhte diätetische Kupfergehalte (50 mg/kg) den nachteiligen Effekt von großen Schwefelmengen (600 mg/l  $SO_4$  in Wasser oder mehr als 0,50% im Futter) auf die Thiaminsynthese im Pansen (PULS 1994). Die Kupferkonzentration

der Leber sinkt durch hohe Sulfatgehalte im Tränkwasser (WRIGHT und PATTERSON 2005; CAMMACK, WRIGHT et al. 2010).

Sulfid-Akkumulation im Gewebe kann ebenfalls zu CuS-Ausfällung führen (SMITH und WRIGHT 1975). Der daraus entstehende sekundäre Kupfermangel zeigt sich in beeinträchtigter Fortpflanzung und im Verhalten (GOULD, DARGATZ et al. 2002).

### **2.2.2.3 Interaktion zwischen Schwefel, Kupfer und Molybdän**

Die Interaktionen zwischen Schwefel, Kupfer und Molybdän sind komplex. Der Effekt eines dieser Elemente ist abhängig von der Futterkonzentration der anderen zwei Elemente (HUISINGH, GOMEZ et al. 1973). Im Pansen besitzt Schwefel eine wichtige Rolle bei der Interaktion mit Kupfer und Molybdän (VAN SOEST 1987; PERRY 1995; MCDOWELL 1996; SPEARS 1996). In Anwesenheit von Schwefel führt eine Molybdäneinnahme zu Kupfermangel (ARTHINGTON, REHCIGL et al. 2002; MCDOWELL 2003). Dies wird bedingt durch die Bildung von unlöslichem Kupfer-Thiomolybdat (SUTTLE 1980; GOULD 1998). Die genauen Mechanismen sind trotz langjähriger Forschung nicht ganz geklärt (SUTTLE 1991). Nachdem im Pansen Sulfat zu Sulfid umgewandelt wird, bildet das Sulfid mit Molybdän das aggressive Thiomolybdat (JOHNSON, BLEICH et al. 2007). Das Thiomolybdat erzeugt wiederum mit Kupfer im Gastrointestinaltrakt das unlösliche  $\text{CuMoS}_4$  (ARTHINGTON, REHCIGL et al. 2002; RAISBECK, SIEMION et al. 2006; SUTTLE 2010). Dieser nur begrenzt absorbierbare Komplex wird größtenteils über den Kot ausgeschieden (ALLEN und GAWTHORNET 1987; BICKHARDT 2001). Ist zu wenig Kupfer im Gastrointestinaltrakt, wird das Thiomolybdat absorbiert, reagiert mit Kupfer aus Gewebe und Blut (KELLEHER und IVAN 1985) und wirkt folglich systemisch (GOONERATNE, OLKOWSKI et al. 1989). Einige Kupfer abhängige Enzyme werden außerdem direkt vom Thiomolybdat gehemmt (MASON 1986).

Kupfer und Molybdän sind Antagonisten. So ergeben große Mengen an Molybdän einen Kupfermangel (HUISINGH, GOMEZ et al. 1973; JOHNSON, BLEICH et al. 2007). Je nach Kupferstatus und Sulfataufnahme des Tieres verstärkt oder verschleiert Molybdän die Kupfermangelanzeichen (QI, LU et al. 1993). Bereits eine geringe Menge von 3 mg/kg Molybdän senkt die Kupferverfügbarkeit um 50%. Den selben Effekt kann 500 mg S/kg TM haben (MCDOWELL 1996).

Um eine ausgewogene Kupferversorgung zu gewährleisten, sollte ein Verhältnis von Mo:Cu:S von 3:10:1000 mg/kg TM angestrebt werden (BICKHARDT 2001).

JONGBLOED und KOGUT (2004; 2008) entdeckten deutliche Interaktionen zwischen Kupfer und Molybdän im Zusammenhang mit diätetischen Konzentrationen von Kupfer, Molybdän und Schwefel bei Mastrindern. Unter Extremsituationen (> 5 g S/kg TM und 6 mg Mo/kg TM) kam es zu höheren Kupferforderungen als die maximal erlaubte Konzentration von 35 mg Cu/kg TM, die durch die Europäische Union für Rinder festgelegt wurde (EC 2003). Die Europäische Union geht dagegen davon aus, dass Kupfermangel bei Rindern mit hohen

Futterkonzentrationen an Schwefel und Molybdän erst bei einem Wert unter 20 mg Cu/kg TM auftauche, bei Schafen sogar erst unter 10 mg Cu/kg TM.

### **2.2.2.4 Interaktion zwischen Schwefel und Selen**

Eine weitere antagonistische Wechselbeziehung besteht zwischen Schwefel und Selen (MÄNNER und BRONSCH 1987; SPEARS, LLOYD et al. 2011), basierend auf deren chemischer Ähnlichkeit. Als Teil von Aminosäuren konkurrieren sie um die aktiven Zentren der Enzyme. Bei Experimenten zur Unterdrückung der Weißmuskel-Krankheit von Lämmern bemerkten HINTZ und HOGUE (1964), dass Sulfat die Wirkung von Selen reduzierte. Zwischenzeitlich war man der Meinung, dass Schwefelverbindungen das Auftreten der Erkrankung nur verzögere (WHANGER, MUTH et al. 1969). Die negative Auswirkung des Selen-Analogon wird von Methionin und Cystein gesenkt (MCDOWELL 2003). Selenblutwerte reduzierten sich besonders dann, wenn das Futter weniger als 0,3 mg/kg Se enthielt (IVANCIC und WEISS 2001). Eine moderate Erhöhung der Schwefelaufnahme steigert die Selenexkretion im Harn (GOONERATNE, OLKOWSKI et al. 1989). Dies führt zu einem sekundären Selenmangel (CASTILLO, ST-PIERRE et al. 2013) und somit zum Erscheinen typischer Selenmangelsymptome (HINTZ und HOGUE 1964; IVANCIC und WEISS 2001).

### **2.2.2.5 Interaktion zwischen Schwefel und Zink**

Ähnlich wie bei der Interaktion zwischen Schwefel und Kupfer kommt es zu einer Reaktion zwischen Sulfid und Zink. Die Ausfällung des wenig löslichen ZnS senkt die Zinkabsorption (QI, LU et al. 1993). Hohe Schwefelkonzentrationen im Futter führen zudem zu verringerter Zinkretention (POGGE, DREWNOSKI et al. 2014). Ein Zinkmangel wiederum verringert die Schwefelretention beim Schaf (PULS 1994).

### **2.2.2.6 Interaktion zwischen Schwefel und Eisen**

Schwefel reagiert mit Eisen zu einem Eisensulfid-Komplex. Hierdurch kann Schwefel nicht mehr absorbiert werden. Auf diese Weise kann die Verfütterung eisenreicher Futtermittel zu einem sekundären Schwefelmangel führen (SHEN 2011).

## 2.3 Schwefelübersversorgung

### 2.3.1 Vorkommen und Bedeutung

Das Vorkommen einer Schwefelübersversorgung hängt vom Zusammenspiel vieler einzelner Faktoren ab. Oft führt erst das gleichzeitige Auftreten mehrerer dieser Faktoren zu Vergiftungserscheinungen. Klimatische und geologische Gegebenheiten haben ebenso eine Bedeutung wie das Management eines Betriebes. Futterkomponenten und Tränkwasserqualität können stark variieren. Erhöhte Sulfatkonzentrationen im Tränkwasser führen besonders in klimatisch warmen Gegenden oder während heißer Sommermonate zu Schwefelvergiftungen (GOULD, DARGATZ et al. 2002; HAYDOCK 2003). In der Nähe von Industriegebieten kam es früher durch erhöhte SO<sub>2</sub>-Emissionen zur Sulfatanreicherung in Futterpflanzen. Infolge verbesserter Umweltverhältnisse in den letzten Jahrzehnten nahm die industrielle Schwefelemission stark ab und verlor somit an Bedeutung (ROSENBERGER 1970; VESTRENG, MYHRE et al. 2007). Trotzdem können sich Tiere, die in Industriegebieten in der Nähe von kohleverbrennenden Fabriken und Kraftwerken leben, vergiften (KANDYLIS 1983).

In den letzten Jahren haben die schwefelinduzierten Polioenzephalomalazie (PEM) Fälle stark zugenommen (HAYDOCK 2003; WALLING, NUSSEY et al. 2011). Weltweit wird über neurologische Erkrankungen, verursacht durch übermäßigen Schwefelgehalt im Tränkwasser, berichtet (AL-SWAILEM, AL-DUBAIB et al. 2009). In Neuseeland gilt PEM als die bekannteste Erkrankung des Nervensystems bei der Ziege, obwohl sie nur sporadisch auftritt (MCSPORRAN 1988). In den USA ist diese neurologische Erkrankung eine der häufigsten Ursachen für Lämmersterblichkeit unter den Bedingungen in Mastbetrieben (LOW, SCOTT et al. 1996).

Besonders Wiederkäuer sind von einer Schwefelübersversorgung betroffen. In ihren Vormägen wird der hochtoxische Schwefelwasserstoff mikrobiell gebildet (KOLB und KIETZMANN 2000). Ferner ist der Bereich zwischen dem täglichen Schwefelbedarf und einer toxischen Konzentration beim Wiederkäuer kleiner als bei anderen Tierarten (DÄNICKE und SCHENKEL 2009). Die Morbiditätsrate der Rinder und Schafe liegt normalerweise unter 10% (HILL und EBBETT 1997). Schwefelübersversorgung kann beim Wiederkäuer mit Verlusten an durchschnittlicher Tageszunahme und Futtermittelverwertung (CRAWFORD 2007) beginnen und mit gravierenden Folgen enden. Abhängig von der Schwefelform und Aufnahmeart treten Symptome von gastrointestinalen und respiratorischen Veränderungen über neurologische Ausfälle (PULS 1994) bis hin zum Tod auf (HIEPE 1970). Die Wechselwirkung mit anderen Elementen hat ebenso eine große Bedeutung (siehe Punkt 2.2.2). So hat eine erhöhte Schwefelaufnahme einen eventuellen sekundären Kupfer- oder Selenmangel zur Folge (JEROCH, DROCHNER et al. 2008).

Betroffen sind vorwiegend junge Wiederkäuer und laktierende Kühe (KUL, KARAHAN et al.

2006). Zu der Gruppe der hauptsächlich gefährdeten Tiere zählen abgesetzte Schafe bis zum Alter von 18 Monaten sowie 3 bis 16 Monate alte Rinder (KUL, KARAHAN et al. 2006; LAMM, RICHTER et al. 2010). Ältere Tiere sind sporadisch betroffen (RACHID, FILHO et al. 2011). GOULD (2000) berichtet von einem vermehrten PEM-Auftritt im Sommer und Herbst bei Weidetieren und im Winter bei Tierhaltung in Mastbetrieben. LAMM, RICHTER et al. (2010) stellten hingegen weder jahreszeitliche noch jährliche Trends fest.

### 2.3.2 Ätiologie

Die enge Spanne zwischen Schwefelbedarf und -überversorgung des Wiederkäuers führt zu einer besonderen Problematik (DÄNICKE und SCHENKEL 2009). Der Schwefelbedarf des Wiederkäuers liegt zwischen 0,14 bis 0,3% der Trockenmasse der Ration. Der Bedarf der Ziege liegt etwas über dem der anderen Wiederkäuer (Tabelle 2).

**Tabelle 2 Bedarf und toxische Menge von Schwefel bei Wiederkäuern**

| Tierart  | Bedarf (g/kg TM) | Quelle        | Toxische Menge (g/kg TM) | Quelle      |
|--|------------------|---------------|--------------------------|-------------|
| Ziege  | 2,6–3            | Puls (1994)   | > 3,6                    | Puls (1994) |
| Schaf, Mutterschaf                                   | 1,4–2,6          | REEVES (2004) | 6,3                      | Puls (1994) |
| Weibliches Jungschaf                                 | 1,8–2,6          | NRC (1985)    |                          |             |
| Fleischrind  | 1,5              | NRC (1996)    | > 4,0                    | NRC (1996)  |
| Laktierende Kuh                                      | 2                | NRC (2001)    | > 4,0                    | Puls (1994) |
| Wachsendes Rind, Trockensteher, ausgewachsener Bulle | 1,6              | REEVES (2004) |                          |             |

Hohe orale Aufnahmen an Sulfaten, Sulfiten oder elementarem Schwefel und hohe respiratorische Aufnahmen an Schwefelwasserstoff oder Schwefeldioxid sind gesundheitsschädlich (Tabelle 3).

**Tabelle 3 Gesundheitsschädliche Schwefelmengen fürs Rind**

| <b>Aufnahmequelle</b>   | <b>Gesundheitsschädliche Menge</b>   | <b>Quelle</b>                             |
|---|--|---|
| Schädlicher Schwefelwasserstoffgehalt der Luft                      | > 0,03 Volumen-%   | ROSENBERGER (1970)                        |
| Schädlicher Schwefeldioxidgehalt der Luft                           | > 0,01 Volumen-%<br>(innerhalb kurzer Zeit)<br>> 0,001 Volumen-%<br>(nach längerer Zeit)<br><br>500 ppm für 1 Stunde | ROSENBERGER (1970)<br><br>KANDYLIS (1983) |
| Empfohlener SO <sub>4</sub> -Gehalt im Tränkwasser (mg/l)           | < 500 (Kalb)<br>< 1000 (Rind)  | NRC (2001)<br>MEYER und CASEY (2012)      |
| Schädlicher SO <sub>4</sub> -Gehalt im Tränkwasser (mg/l)           | > 500–600 (Kalb)<br>> 2500 (Rind)  | KAMPHUES, BÖHM et al. (2007)              |
| Schädlicher Gesamt-Schwefelgehalt an Futter und Tränke (g/kg TM)    | > 4  | REEVES (2004)                             |
| Schädlicher Sulfatgehalt der Ration (g/kg TM)                       | > 20   | STÖBER, SCHOLZ (2002)                     |
| Schädliche Schwefelkonzentration im Grundfutter (≥ 40%) (g/kg TM)   | > 5  | NRC (2005)                                |
| Schwefelkonzentration in Futter mit hohem Krafffutteranteil (> 85%) | > 3  | NRC (2005)                                |
| Schädliche S-Konzentration im Panseninhalt (mg/l)                   | > 0,69   | STÖBER, SCHOLZ (2002)                     |

\*Alle Maßeinheiten wurden auf SI-System vereinheitlicht.

Jede mögliche Schwefelaufnahmequelle muss identifiziert und berücksichtigt werden. Die Hauptaufnahme findet über Tränkwasser und Futter statt (GOULD 1998; CRAWFORD 2007; CASTILLO, ST-PIERRE et al. 2013). Je nach geologischer Region treten erhöhte Sulfat-Verbindungen im Tränkwasser auf. Befinden sich die Weiden an Gewässern oder an der Küstenregion muss bedacht werden, dass der Schwefelgehalt des Wassers unterschiedlich ist. Flusswasser mit rund 4 ppm enthält weniger Schwefel als Meerwasser mit 885 ppm

(ANKE und HENNIG 1972). Die empfohlenen Orientierungswerte für Sulfat im Tränkwasser liegen bei Kälbern bis 500 mg/l und bis 1000 mg/l bei Rindern (NRC 2001). Ein Sulfatgehalt größer als 1000 mg/l verändert die Schmackhaftigkeit des Tränkwassers negativ (MEYER und CASEY 2012).

Je nach Bodenform, Pflanzensorte, Düngungsart und Entwicklungsphase differiert die Schwefelkonzentration in Pflanzen und Futtermitteln (ANKE und HENNIG 1972). So ist der Schwefelgehalt auf Böden aus basischem Gestein höher als aus saurem (BLUME, BRÜMMER et al. 2010). Die Schwefelwerte im Boden steigen mit zunehmendem Tongehalt an (WAGNER, KÖNIG et al. 2014). Im Durchschnitt liegt der Schwefelgehalt in Böden zwischen 100 und 500 mg/kg (GISI 1997).

In der Nahrung findet man Schwefelquellen vorwiegend als pflanzliche und tierische Proteine. In den herkömmlichen Futtermitteln liegt Schwefel hauptsächlich als organische Aminosäure vor (VAN SOEST 1987). Der Schwefelgehalt in Weidegras ist zwischen 2,0 und 3,5 g/kg TM (MCDONALD, EDWARDS et al. 2002). Mit Werten zwischen 0,47 bis 0,60% Schwefel gilt Melasse als eine gute Schwefelquelle. Maiskleber und Brassikaarten sind ebenfalls reich an Schwefel (0,43–0,72% S) (MCDOWELL 2003; LAMM, RICHTER et al. 2010). Der Gehalt an Schwefel und schwefelhaltigen Aminosäuren in ausgewählten Futtermitteln ist in Tabelle 4 nach ULBRICH und HOFFMANN (2004) aufgelistet.

**Tabelle 4 Gehalt an Schwefel und schwefelhaltigen Aminosäuren in ausgewählten Futtermitteln (ULBRICH, HOFFMANN et al. 2004)**

| <b>Futtermittel</b>              | <b>Schwefel (g/kg TM)</b> | <b>Summe der schwefelhaltigen Aminosäuren (g/kg TM)</b> |
|----------------------------------|---------------------------|---|
| Maiskleber                       | 6,8                       | 28,2  |
| Kartoffeleiweiß                  | 16,2                      | 18,4  |
| Rapsextraktionsschrot            | 16,3                      | 18  |
| Sojaextraktionsschrot            | 4,8                       | 15,3  |
| Rapsexpeller (8-15% Fett)        | 12,5                      | 13,3  |
| Maiskleberfutter                 | 3,5                       | 12,1  |
| Biertreber                       | 0,9                       | 11,1  |
| Ackerbohnen                      | 1                         | 5,8   |
| Erbsen                           | 1,4                       | 5,8   |
| Trockengrünfutter                | 3,4                       | 4   |
| Getreide (ohne Mais)             | 1,6                       | 4,6   |
| Maissilage                       | 1,3                       | -   |
| Grassilage                       | 1,7                       | -   |
| Bakterien und Protozoen (Pansen) | 2,8–3,2                   | 22–25   |

Die Schwefelmenge des Futters sollte 3 g/kg TM nicht überschreiten, um den Appetit zu wahren (STÖBER und SCHOLZ 2002). Diese Konzentration gilt für kraftfutterreiche Rationen. Für grundfutterreichere Rationen sollte eine Menge von 5 g/kg TM nicht überstiegen werden (DÄNICKE und SCHENKEL 2009).

Berücksichtigt werden muss ebenfalls, dass einige Mineralstoffe aufgrund der besseren Bioverfügbarkeit als Sulfate zugefüttert werden. Diese Zusätze steigern die Schwefelmenge der Futtermischung zusätzlich (DÄNICKE und SCHENKEL 2009).

Schwefel kann weiterhin in Gasform als Schwefelwasserstoff inhaliert werden. Schwefelwasserstoff und seine verschiedenen ionischen Formen gelten als hoch toxisch (GOULD, CUMMINGS et al. 1997). Es ist in Abwässern, Jauchegasen der Gülle- und Schwemmentmischungsanlagen oder in Industrieabgasen enthalten. In schlecht belüfteten Ställen werden tödliche Werte von 0,1 Volumen-% erreicht (ROSENBERGER 1970).

### **2.3.3 Pathogenese**

Abhängig von der Schwefelform, Art und Menge der Einnahme verändert sich die Toxizität des Schwefels (Abbildung 2). Elementarer Schwefel zählt zu den am wenigsten toxischen Formen. Schwefelwasserstoff hingegen ist ein hoch toxisches Gas (NRC 1980; CRAWFORD 2007).

#### **2.3.3.1 Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S)**

Große Mengen an Schwefel führen zur Ansammlung unterschiedlicher Schwefelmetaboliten im Pansen. Eine pathogenetisch zentrale Rolle kommt dem Schwefelwasserstoff zu, da dieser zur Entstehung typischer Vergiftungserscheinungen führt (DÄNICKE und SCHENKEL 2009). Das giftige Gas wird entweder über die Pansenwand absorbiert oder aufgestoßen (HIMSWORTH 2008). 60 bis 70% des aufgestoßenen Gases werden inhaliert (BULGIN, LINCOLN et al. 1996; WRIGHT 2007) (Abbildung 2). Auf dem Weg zur Lunge wird das Epithel des Respirationstraktes irritiert (AMMANN 1986). Das eingeatmete Gas umgeht die Entgiftung der Leber und schädigt auf direktem Weg Herz und Gehirn (KANDYLIS 1983).

Ein beachtlicher Teil an Schwefel kann zwar von den Pansenprotozoen umgewandelt werden, jedoch führten Untersuchungen zur Erkenntnis, dass die Infusorienanzahl hierdurch um 15,1% reduziert wird (WILSDORF, HEINZE et al. 1984).

In der Zelle inhibiert der Schwefelwasserstoff das Enzym Cytochromoxidase und stört hierdurch den oxidativen Metabolismus (AMMANN 1986). Nerven- und kardiale Gewebe sind durch ihren großen Sauerstoffbedarf am meisten betroffen (AMMANN 1986).

Im Gehirn wird das Atmungszentrum gehemmt. Sehr hohe eingeatmete Konzentrationen führen zur respiratorischen Paralyse (AMMANN 1986; MCALLISTER, GOULD et al. 1992).

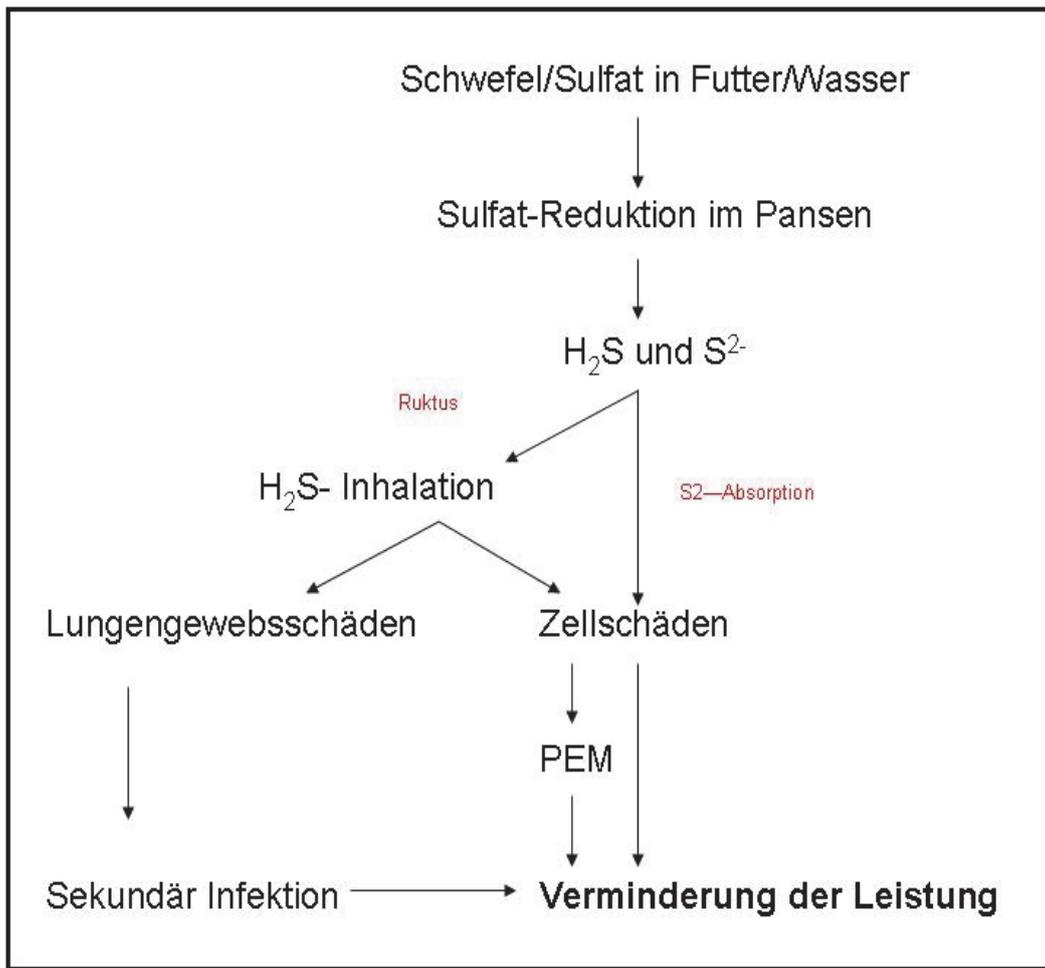


Abbildung 2 Folgen der Schwefel-/Sulfataufnahme modifiziert nach CRAWFORD (2007)

### 2.3.3.2 Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>)

Folgen der Schwefeldioxidbildung mit anschließender Entstehung von Schwefelsäure sind Reizungen und hämorrhagische Läsionen der Pansenschleimhaut. Die Barrierefunktion des Pansenepithels wird hierdurch zerstört (DÄNICKE und SCHENKEL 2009).

### 2.3.3.3 Sulfid (S<sup>2-</sup>)

Sulfid ist die durch Pansenbakterien reduzierte Form des Schwefels (MCALLISTER, GOULD et al. 1992). Absorbiertes Sulfid blockiert die Funktion von vielen Enzymen, wie Katalasen, Peroxidasen, Dehydrogenasen, wodurch unter anderem die Herstellung von ATP gestört wird (SHORT und EDWARDS 1989; KUNG, BRACHT et al. 1998). Da Neurone höchst empfindlich auf eine ATP-Erschöpfung reagieren, kann es hierdurch zu Nekrose der grauen Substanz kommen (MCALLISTER, GOULD et al. 1997).

Der paralytische Effekt des Sulfids auf das Glomus caroticum hat eine gestörte Atmung zur Folge (BULGIN, LINCOLN et al. 1996). Durch die Bindung von Sulfid an Hämoglobin, unter Bildung des Sulfhämoglobins, wird der Sauerstofftransport zum Gewebe vermindert (WEETH

und CAPPS 1972; KUNG, BRACHT et al. 1998; MCDOWELL 2003). Die Zellatmung wird durch die inhibierte Cytochromoxidase gestört (MCALLISTER, GOULD et al. 1992).

### 2.3.4 Klinik

Klinische Erscheinungen sind abhängig von der Aufnahmeart und der jeweiligen Schwefelform. Die ersten Symptome können bereits zwei Stunden nach der Aufnahme auftreten, die spätesten bis einen Monat danach (LAMM, RICHTER et al. 2010).

Bei Schafen zeigen sich besonders durch medikamentöse Überdosierung kolikartige Vergiftungserscheinungen, Durchfall und eine deutliche Störung des Allgemeinbefindens (HIEPE 1970). Nach oraler Verabreichung (von 46,66 g Schwefel) treten Symptome einer Intoxikation bis hin zu Todesfällen auf (HIEPE 1970). Neurologische Symptome infolge cerebrocorticaler Nekrose oder Polioenzephalomalazie sind möglich (OLKOWSKI, GOONERATNE et al. 1992; JEFFREY, DUFF et al. 1994; PULS 1994; CASTILLO, ST-PIERRE et al. 2013).

Das Rind zeigt neben sekundärem Kupfermangel eine Polioenzephalomalazie (KOLB und KIETZMANN 2000; ARORA und SHUKLA 2004). Während es nach oraler Schwefelaufnahme besonders zu gastrointestinalen Symptomen kommt, löst Schwefel durch Inhalation vorwiegend respiratorische und zentralnervöse Symptome aus. Nach einem Ruktus kann gelegentlich der Geruch von faulen Eiern wahrgenommen werden (GOULD, CUMMINGS et al. 1997). Der Geruch von H<sub>2</sub>S zeigt sich einige Tage nach der Aufnahme. Wiederum einige Tage später treten die neurologischen Ausfälle auf (CUMMINGS, GOULD et al. 1995). Innerhalb der ersten 30 Tage nach Beginn einer stark schwefelhaltigen Fütterung treten die meisten Erscheinungen einer PEM auf (DREWNOSKI und HANSEN 2013).

Es wird von Rastlosigkeit und Futterverweigerung sowie Pansenatonie, beschleunigtem Puls, Atmung und Zyanose berichtet (FONTENOT und CHURCH 1979). Bei Untersuchungen von JULIAN und HARRISON (1975) trat innerhalb einiger Stunden nach Schwefelzufütterung wässriger Durchfall auf. Die Rinder, die nach 48 Stunden noch lebten, waren dehydriert und bekamen Verstopfung. Respiratorische Erkrankungen und Schmerzen im Abdomen konnten beobachtet werden. Weiterhin waren die Tiere apathisch und zeigten ataktische Bewegungen über Festliegen bis hin zum Tod.

Geäußert werden Stöhnen und Tritte in den eigenen Bauch (KUNG, BRACHT et al. 1998; MCDOWELL 2003). Tachykardie, Apathie und Zwangshaltung in Form von head-pressing sind feststellbar (MCKENZIE, CARMICHAEL et al. 2009). Übermäßiger Speichelfluss (LONERAGAN, GOULD et al. 1998) und Aufblähung können ebenso beobachtet werden (LAMM, RICHTER et al. 2010).

Erhöhte Sulfatwerte im Tränkwasser wirken sich sowohl negativ auf die tägliche Massenzunahme als auch auf die Wasseraufnahme der Tiere aus. Mangelhafte

Ernährungszustände sind die Folge. Die Milchproduktion und die Fruchtbarkeit zeigen jedoch bis zu 2608 ppm Sulfat im Tränkwasser keine Veränderungen (PATTERSON, JOHNSON et al. 2004).

Polioenzephalomalazie ist ebenfalls vermehrt zu beobachten (HAMLEN, CLARK et al. 1993; PATTERSON, JOHNSON et al. 2003; PATTERSON und WARD 2004; CAMMACK, WRIGHT et al. 2010). Im Zuge der PEM tritt Appetitlosigkeit bis hin zu schweren neurologischen Symptomen auf (MCALLISTER, GOULD et al. 1992; OLKOWSKI, GOONERATNE et al. 1992; GOULD 1998; LAMM, RICHTER et al. 2010). Klinische Anzeichen gehen einher mit Blindheit, Inkoordination und Festliegen mit Krampfanfällen (MCALLISTER, GOULD et al. 1992; HILL und EBBETT 1997). Es wird von ähnlichen Krankheitsbildern wie durch Thiaminmangel (SINGH, THOMPSON et al. 2005; DÄNICKE und SCHENKEL 2009), Bleivergiftung (GOULD 1998) oder Selenintoxikation (blind staggers) berichtet (DÄNICKE und SCHENKEL 2009). Die Fälle von blind staggers, die früher für seleninduziert gehalten wurden, wurden kritisch neu untersucht. Heute ist man der Meinung, dass einige in Wirklichkeit sulfatassoziierte Polioenzephalomalazien waren (GOULD 1998).

Muskeltremor besonders am Kopf, Opisthotonus, kreisende Bewegungen und Krämpfe sind zu beobachten (MCDOWELL 2003). Weitere typische Symptome für PEM sind Zuckungen der Ohren und Ausfälle der Hautsensorik im Bereich des Gesichts und der Ohren (MCALLISTER, GOULD et al. 1997; HAYDOCK 2003).

In einem Experiment von GOULD, CUMMINGS und HAMAR (1997) wurden klinische Anzeichen, wie zeitweise Ataxien oder gehemmte Drohreflexe infolge verminderten Sehvermögens und Hirnveränderungen, festgestellt.

Nach einer Schwefelwasserstoffvergiftung (Güllegasvergiftung) wird ebenfalls von Krämpfen mit Opisthotonus und Maulatmung berichtet. Neben einem fehlenden Drohreflex waren bei der Lungenauskultation Rasselgeräusche feststellbar (KNUBBEN-SCHWEIZER, BROSINSKI et al. 2011).

### **2.3.5 Diagnostik**

#### **2.3.5.1 Klinische Untersuchung**

Bei der klinischen Untersuchung werden typische neurologische Symptome, wie gestörtes Sehvermögen, Ataxie, Inkoordination und Krämpfe diagnostiziert. Erwachsene Kühe leiden unter Gewichts- und Konditionsabnahme (PATTERSON, JOHNSON et al. 2004).

#### **2.3.5.2 Ruminales H<sub>2</sub>S-Gas**

Zur Erfassung der potentiellen H<sub>2</sub>S-Inhalations- und pulmonalen Absorptionsmenge wird H<sub>2</sub>S im Pansengas gemessen (GOULD, CUMMINGS et al. 1997). Gemessene Werte über 1000 mg/l H<sub>2</sub>S im Pansengas gelten als Beweis für eine übermäßige Schwefelaufnahme

(LONERAGAN, GOULD et al. 1998; LONERAGAN, GOULD et al. 2005). Werte bis zu 1000 mg/l H<sub>2</sub>S (0,1%) in der Gasphase sind tolerierbar für Rinder (CUMMINGS, CALDWELL et al. 1995). Für die Auswertung der Messergebnisse ist zu bedenken, dass der Zeitpunkt der Probenentnahme großen Einfluss auf das Messergebnis hat (DREWNOSKI, ENSLEY et al. 2012). Während einiger Experimenten fiel auf, dass die Schwefelwasserstoffkonzentration zu Beginn sank, gefolgt von einem akuten Anstieg. Offenbar braucht die Pansenflora eine gewisse Zeit für die maximale Sulfidherstellung. Im späteren Verlauf sank die Konzentration wieder ab. Diese Veränderung weist auf eine Adaption der Pansenmikroben hin (LONERAGAN, GOULD et al. 2005). Daher schlagen DREWNOSKI, ENSLEY et al. (2012) vor, die Messung 6 bis 8 Stunden nach der Fütterung durchzuführen. Messwerte über 4000 mg/l H<sub>2</sub>S deuten in diesem Zeitraum auf eine übermäßige Schwefelaufnahme hin.

Experimente bei Schafen ergaben, dass die Schwefelwasserstoffwerte linear zur steigenden Schwefelkonzentrationen im Futter stiegen (NEVILLE, LARDY et al. 2011).

Ruminales H<sub>2</sub>S-Gas kann durch eine kommerzielle Sulfid-Messröhrchenmethode percutan in der linken Hungergrube untersucht werden (GOULD, CUMMINGS et al. 1997; DREWNOSKI und HANSEN 2013). Dazu wird eine Spinalnadel mit Stilette in die Gasphase des Pansen eingeführt (LONERAGAN, GOULD et al. 1998). Nach Entfernung des Stiletts, wird die Nadel an ein kalibriertes H<sub>2</sub>S-Detektorröhrchen hinter einen Filter angeschlossen. Mittels einer Gas-Probenentnahmepumpe wird wiederholt 50 ml (meist 50–300 ml) Gas aspiriert, bis eine visuelle Ablesung im Messröhrchen erfolgen kann (GOULD, CUMMINGS et al. 1997).

Zum Vergleich wurde in einem Experiment von GOULD, CUMMINGS et al. (1997) eine zweite Methode verwendet. Dabei wurde das ruminale Gas durch ein Röhrchen mit Aktivkohlefilter geführt. Die Ergebnisse der beiden Methoden waren sehr ähnlich.

Ein Anstieg des Schwefelwasserstoffgases im Pansen kann zeitgleich zu klinischen Symptomen einer Polioenzephalomalazie (Tabelle 5) auftreten (GOULD, CUMMINGS et al. 1997; GOULD 1998).

**Tabelle 5 Sulfidkonzentration im Pansensaft und H<sub>2</sub>S im Pansengas bei Rindern mit klinischen Anzeichen einer PEM und bei klinisch freien Rindern**

|   | <b>PEM</b>                       | <b>Normal</b>             | <b>Quelle</b>                   |
|---|----------------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| <b>Sulfid im Pansensaft</b>               | 44–649 µM                        | < 20–514 µM               | MCALLISTER, GOULD et al. (1997) |
| <b>Durchschnitt Sulfid im Pansensaft*</b> | 234 (214) µM*                    | 264 (153) µM*             | MCALLISTER, GOULD et al. (1997) |
| <b>H<sub>2</sub>S im Pansengas</b>        | 3,2–18,77 mg/l<br>2300–13500 ppm | < 0,695 mg/l<br>< 500 ppm | LONERAGAN, GOULD et al. (1998)  |

\* Standardabweichung steht in Klammern.

### 2.3.5.3 Pansensaft

Klinische Anzeichen einer Schwefelübersversorgung sind eng verbunden mit hohen Sulfidwerten im Pansensaft. Da die Konzentration jedoch nach der Futteraufnahme schnell wieder sinkt, ist es schwierig die pathologische Sulfidkonzentration zu messen. Beim Auftreten der klinischen Anzeichen kann die Konzentration bereits wieder gefallen sein (ALVES DE OLIVEIRA, JEAN-BLAIN et al. 1996; MCALLISTER, GOULD et al. 1997). Nach einer Futterumstellung auf schwefelreiche Nahrung wird ein bis drei Wochen nach der Umstellung die Spitze der Sulfidkonzentration erreicht. Dies führt GOULD (2000) auf die Veränderung der Pansenflora zurück. Danach nimmt die Konzentration wieder leicht ab.

Die Konzentration von Sulfid im Pansensaft kann mittels einer Sulfid-/Silber-Ion-selektiven Elektrode (GOULD, CUMMINGS et al. 1997) oder mit Hilfe der Spektrophotometrie Methode (KUL, KARAHAN et al. 2006) analysiert werden.

Makroskopisch variiert die Farbe des Pansensaftes betroffener Rinder von dunkelgrün und grau bis dunkelgrau. Die Konsistenz ist von hochviskös bis dickflüssig und schaumig (MCALLISTER, GOULD et al. 1997).

Einige Autoren schlagen die Messung des Pansensaft pH-Wertes vor. Der Pansensaft pH-Wert wird jedoch durch viele Faktoren, unabhängig vom Schwefelgehalt der Ration, beeinflusst. Der Normbereich variiert zum Beispiel je nach Futterart. Struktureiches Futter führt zu höheren pH-Werten als Konzentratfutter (SPEARS, LLOYD et al. 2011). Strukturarme, konzentratreiche Fütterung führt zu pH-Werten zwischen 5,5 und 6,5. Unter Pelletfütterung kann der pH-Wert sogar bis 4,6 absinken. Ebenso ist der Entnahmeort ausschlaggebend. Intraruminale Messungen sind meist um 0,3 erniedrigt (FÜRL 2005). Für eine genaue pH-Wert Messung wäre ein dauerhafter Sensor im Pansen sinnvoll (WITTEK, KRICZIOKAT et al. 2012). Bei Untersuchungen von DREWNOSKI (2013) wurde 6 Stunden nach der Fütterung im Mittel ein pH-Wert von 5,56 (intraruminal) gemessen. In einer anderen Studie mit hoher Schwefelkonzentration im Futter (Natriumsulfat) war der pH-Wert im Vergleich zu einer Kontrollgruppe erhöht (DREWNOSKI, ENSLEY et al. 2012). Bei Experimenten von SATURI, ERICKSON et al. (2013) lagen die Pansensaft pH-Werte je nach Schwefelform im Durchschnitt zwischen 5,30 (anorganischer Schwefel) und 5,71 (organischer Schwefel).

BULGIN, LINCOLN et al. (1996) berichten von pH-Werten zwischen 6,0 und 6,5 bei Schafen. Viele Literaturquellen geben an, dass die beobachteten Veränderungen unabhängig vom Schwefelgehalt stets in allen Fütterungsgruppen messbar waren (GOULD, CUMMINGS et al. 1997; NEVILLE, SCHAUER et al. 2010). Einige Autoren erhielten andererseits höhere pH-Messwerte unter verstärkter Schwefelfütterung (AMAT, MCKINNON et al. 2014). Sie führten ihr Resultat auf die verminderte Futteraufnahme zurück. Experimente bei Schafen ergaben sinkende ruminale pH-Werte bei steigenden H<sub>2</sub>S-Werten (NEVILLE, LARDY et al. 2011).

**2.3.5.4 Klinisch-chemische Labordiagnostik**

Adäquate Schwefelgehalte im Blut von Wiederkäuern sind in Tabelle 6 aufgeführt. Der Total-Schwefelgehalt im Vollblut besteht zu 50–80% aus Plasma Schwefel (PULS 1994). Der Plasma Schwefelgehalt von ausgewachsenen Kühen ist höher als von wachsenden Rindern. Die Messung von Schwefel oder Sulfat im Wiederkäuerblut zählt jedoch nicht zu Routineuntersuchungen (MCADAM und O'DELL 1982). Da Sulfat das Endprodukt des Sulfid-Stoffwechsels ist, wird die Messung für eine PEM-Prävention vorgeschlagen. Die Sulfatkonzentration im Serum spiegelt die Schwefelaufnahme über das Futter wider (AMAT, MCKINNON et al. 2014).

Bei Experimenten von GOULD, CUMMINGS et al. (1997) wurde venöses Blut der Vena jugularis in Röhrchen mit und ohne Antikoagulans (Heparin) entnommen. Dieses wurde auf Blutkreatinkinase und Blutsulfhämoglobin untersucht. Während des ganzen Experiments wurden auch hier in allen Fütterungsgruppen unabhängig vom Schwefelgehalt keine starken Veränderungen der Blutparameter gemessen (GOULD, CUMMINGS et al. 1997).

MCKENZIE, CARMICHAEL et al. (2009) beobachteten hingegen Laborwerte, die auf Dehydratation, Muskelschaden, Azotämie, leichte Erhöhung des Totalbilirubins, Hypermagnesämie, Hypokalzämie und Hypoalbuminämie hinweisen.

**Tabelle 6 Adäquate Schwefelgehalte im Blut des Wiederkäuers**

|              | Blut                               |   |  |   | Quelle                                      |
|--------------|------------------------------------|---|--|---|---|
|              | Gesamt S im Vollblut               | S im Plasma (mg/l)  | SO <sub>4</sub> im Plasma (mg/l)   | SO <sub>4</sub> im Serum (mg/l)               |   |
| <b>Kuh</b>   | 1,5–1,8 mg/g <sup>1)</sup>         | 910–1120<br>1020 (a.p.)<br>1080 (p.p.)<br><sup>1)</sup>         |  | > 10 <sup>2)</sup><br>196 ± 7,1 <sup>4)</sup> | 1) PULS (1994)<br>2) SUTTLE (2010)          |
| <b>Schaf</b> | > 22,8 ± 0,41 mmol/l <sup>3)</sup> |   | 5,3–8,4 (niedrig)<br>27–36 (normal) <sup>1)</sup><br>20–50 <sup>5)</sup> |   | 3) SHEN (2011)<br>4) WEETH und CAPPS (1972) |
| <b>Ziege</b> |                                    | 28–48 (niedrig)<br>44–77 (normal)<br>52–99 (hoch) <sup>1)</sup> | 20–44 (niedrig)<br>32–44 (normal)<br>38–71 (hoch) <sup>1)</sup>          |   | 5) FONTENONT und CHURCH (1979)              |

### 2.3.5.5 Pathologisch-anatomische Diagnostik

Der Geruch von faulen Eiern kann während einer post mortem Examination wahrgenommen werden (BULGIN, LINCOLN et al. 1996).

Gehirne von euthanasierten Tieren geben weitere Anhaltspunkte für eine Schwefelübersversorgung. Makroskopisch ist eine Schwellung der Hirnrinden und die Abflachung der Gyri zu erkennen (MCALLISTER, GOULD et al. 1992; HAYDOCK 2003; KUL, KARAHAN et al. 2006; NEVILLE, SCHAUER et al. 2010; RACHID, FILHO et al. 2011). Hellbraune cerebrocorticale Gebiete fluoreszieren unter UV-Licht. In diesen Bereichen kann mikroskopisch eine neuronale Nekrose festgestellt werden (GOULD, CUMMINGS et al. 1997; SCHENK, GANTER et al. 2007; MCKENZIE, CARMICHAEL et al. 2009; RACHID, FILHO et al. 2011). Im frühen Stadium einer PEM ist die Autofluoreszenz des Zeroidlipofuszin nicht immer feststellbar. Erst nach ausreichender Aufnahme nekrotischer Lipide durch Lipophagen wird dies unter UV-Licht sichtbar (HIMSWORTH 2008). Bei Experimenten von MCALLISTER, GOULD et al. (1992) war erst 20 Stunden nach Sulfidgabe die beschriebene Autofluoreszenz sichtbar, obwohl sich Veränderungen in der Atmung bereits zwei Minuten später zeigten und neurologische Symptome ebenfalls sehr rasch auftraten.

Histologisch sind bei Tieren mit einer Schwefelwasserstoffvergiftung perivaskuläre und perineuronale Ödeme mit Untergang von Neuronen in der Großhirnrinde zu finden (KNUBBEN-SCHWEIZER, BROSINSKI et al. 2011). Pathognomonisch für eine PEM sind Ödeme und laminäre Nekrose der cerebrocorticalen grauen Substanz (HAMLEN, CLARK et al. 1993). In späteren Stadien einer subakuten PEM wird das nekrotische Gewebe durch Makrophagen unter Hohlrumbildung entfernt (MCALLISTER, GOULD et al. 1997; GOULD 2000). Bei akuter schwefelabhängiger PEM können zusätzlich multifokale vaskuläre Nekrose, Hämorrhagie und parenchymale Nekrose in tiefen Bereichen der grauen Substanz, wie Striatum, Thalamus und Mittelhirn beobachtet werden (GOULD 2000).

Ödeme, Gliose und mononukleare Meningoenzephalitis können im Gehirn auftreten (LAMM, RICHTER et al. 2010).

Sekundär kommt es durch das reinhalierter  $H_2S$ -Gas zu Lungenschäden. Die Anzeichen dafür variieren von Hyperämie und Ödemen bis hin zu Emphysemen (KUL, KARAHAN et al. 2006).

Folgende Gewebe können zudem petechiale Hämorrhagien aufweisen: Epi- und Endokard, Omentum, seröse Oberfläche des Zäkum und Kolon sowie die Skelettmuskulatur (LONERAGAN, GOULD et al. 1998).

Sowohl in der Herz- als auch in der Skelettmuskulatur kann es zu Degeneration, Nekrose und/oder Entzündung kommen (LAMM, RICHTER et al. 2010). Die Leber zeigt teilweise nekrotische Bereiche, die ebenfalls unter UV-Licht fluoreszieren (MCALLISTER, GOULD et al. 1992).

In Lunge, Perikard und perirenalem Fettgewebe sind Emphyseme zu finden (MCKENZIE, CARMICHAEL et al. 2009).

JULIAN und HARRISON (1975) stellten post mortem eine Vaskulitis und Nekrose des Pansens und der Wand des Labmagens fest. Veränderungen, die LAMM, RICHTER et al. (2010) fanden, waren auf eine Abomasitis begrenzt.

HANSARD und MOHAMMED (1969) untersuchten die maternal-fetale Verwertung von Sulfat bei Rindern. Sie nahmen Gewebeproben des Muttertieres und des Fetus und fanden heraus, dass mit fortschreitender Trächtigkeit die Sulfatwerte sowohl beim Muttertier als auch beim Fetus tendenziell anstiegen. Schwefel durchquert also die Plazenta während der ganzen Trächtigkeit. Bei beiden konnten höhere Werte in den Knochen nachgewiesen werden als im weichen Gewebe.

### **2.3.5.6 Futter, Wasser**

Erste Hinweise zu aktuellen Veränderungen der Nahrungszufuhr gibt das Herdenmanagement (HILL und EBBETT 1997; RACHID, FILHO et al. 2011). Meist kommt es erst durch das Zusammenspiel zwischen Futter und Wasser zu einer Überversorgung (GOULD, DARGATZ et al. 2002; HAYDOCK 2003). Gesundheitsschädliche Schwefelkonzentrationen in Futter und Wasser sind in Tabelle 3 aufgeführt. Der Total-Schwefelgehalt der TM erschließt sich somit zum einen aus der Schwefelkonzentration des Futters und zum anderen aus der Schwefelkonzentration des Wassers (GOULD 2000; MCKENZIE, CARMICHAEL et al. 2009). Zuerst wird jede einzelne Futterkomponente analysiert und später addiert. GOULD, DARGATZ et al. (2002) verwenden eine induktiv gekoppelte Plasma-Spektrophotometrie, um die Schwefelkonzentration im Futter zu bestimmen. Eine andere Methode ist die der Anion-Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie. Hierfür wird die Futterprobe zuerst chemisch verdaut, dann erhitzt, gelöst und verdünnt. Zuletzt wird die Probe gefiltert und quantifiziert mittels der Anion-Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie (LONERAGAN, GOULD et al. 1998).

Für die Analyse der Schwefelaufnahme über das Wasser wird der Schwefelgehalt der täglichen Wasseraufnahme unter Berücksichtigung des Körpergewichts, des Laktationsstatus und der Umgebungstemperatur kalkuliert (MCKENZIE, CARMICHAEL et al. 2009).

Das Fütterungsmanagement eines Betriebes sollte periodisch Analysen der Schwefelkonzentration anfertigen lassen. Die übermäßige Aufnahme an Schwefel kann diagnostiziert werden, indem jede zugängliche Futter- und Wasserquelle analysiert wird (LONERAGAN, GOULD et al. 1998; RAMOS, FERRER et al. 2005; HIMSWORTH 2008).

### **2.3.5.7 Gegenüberstellung der Methoden**

Schlussfolgernd kann gesagt werden, dass das ruminale H<sub>2</sub>S-Gas dramatischeren Veränderungen unterliegt als die Pansensaftsulfidkonzentration. Daher eignet sich die Messung des ruminalen H<sub>2</sub>S-Gases besser als Indikator einer Schwefelüberversorgung. Die

rapiden Veränderungen des ruminalen Gases könnten jedoch die Messungen stark behindern, weswegen versucht werden sollte 6 bis 8 Stunden nach der Fütterung zu messen. Hierbei werden ebenfalls Tiere ohne klinische Anzeichen beprobt, da Tiere mit einer PEM durch eine Futter- und Wasserverweigerung zu falsch niedrigen Werten tendieren (DREWOSKI, ENSLEY et al. 2012).

Die Sulfid-Messröhrchenmethode scheint eine sensible, schnelle und einfache Methode zu sein, um pathologische Erhöhungen des Schwefelwasserstoffgases zu untersuchen (GOULD, CUMMINGS et al. 1997; GOULD 1998; DÄNICKE und SCHENKEL 2009).

LONERAGAN, GOULD et al. (1998) sind ebenso der Meinung, dass eine Messung der Sulfidkonzentration im Pansensaft zwar von großem Vorteil wäre. Jedoch sind die meisten Messtechniken zu mühsam für die Routine. Da die H<sub>2</sub>S-Konzentration im Pansengas die totale Sulfidkonzentration im Pansen widerspiegelt, kann die H<sub>2</sub>S-Analyse stattdessen verwendet werden. Hierfür wird einfaches und leicht zugängliches Material genutzt.

AMAT, MCKINNON et al. (2014) sind jedoch der Ansicht, dass die Messung der Wahl, die des Serumsulfats sein sollte. Serumsulfat reflektiert die Schwefelaufnahme am besten. Ruminales Sulfid sei zu instabil für eine Messung und H<sub>2</sub>S-Gas stark vom pH-Wert abhängig.

### 2.3.6 Therapie

MCKENZIE, CARMICHAEL et al. (2009) und GOULD (2000) schlagen vor, von Schwefelübersversorgung betroffene Tiere so schnell wie möglich mit Thiamin und Glukokortikoiden zu behandeln. Am ersten Tag wird 2- bis 3-mal 10 bis 20 mg/kg Thiamin intravenös verabreicht, gefolgt von derselben Dosis intramuskulär über zwei bis drei Tage. Gegen Hirnödeme kann zusätzlich 1 bis 2 mg/kg Dexamethason intravenös verabreicht werden (MCKENZIE, CARMICHAEL et al. 2009).

Nach einer Schwefelwasserstoffvergiftung kann das Hirnödem mittels 0,6 mg/kg Dexamethason intramuskulär und 0,6 mg/kg Furosemid intravenös behandelt werden (KNUBBEN-SCHWEIZER, BROSINSKI et al. 2011).

Futter und Wasser mit tolerierbarem Schwefelgehalt müssen sofort zur Verfügung gestellt werden. Ein Raufutterzusatz zur Ration wirkt ebenfalls unterstützend (CRAWFORD 2007).

### 2.3.7 Prophylaxe

GOULD (2000) empfiehlt, aktuelle Analyseergebnisse über den Schwefelgehalt im Futter und Wasser anfertigen zu lassen. So hat das Management des Betriebes einen Überblick über mögliche Verbesserungen der Futter- und Wasserquellen. Eine Futterquelle, die reich an Schwefel ist, kann dann gegen eine schwefelärmere getauscht werden.

Während einer Futterumstellung auf höhere Kraftfuttermengen bei Rindern ist es sinnvoll

Zusatzstoffe zu verabreichen, die einer hohen Schwefelaufnahme entgegenwirken (CRAWFORD 2007). Oxytetrazykline und Chlortetrazykline zum Beispiel hemmen zum einen direkt sulfatreduzierende Bakterien. Zum anderen senken sie den Pansen-pH, um so protoniertes H<sub>2</sub>S im Pansen zu erniedrigen (KUNG, BRACHT et al. 2000).

Ob ein Thiamin-Zusatz vor schwefelabhängiger PEM schützen kann (PATTERSON und WARD 2004) und eine Thiamin-Supplementierung im Zusammenhang mit hohem Wassersulfat wirklich nützlich ist, ist nicht ganz klar (WRIGHT 2007). PATTERSON und WARD stellten fest, dass eine Thiamin-Zufütterung zur täglichen Ration bei erhöhten Wassersulfatwerten die reduzierten Tageszunahmen wieder steigert (2004).

GOULD (2000) schlägt zur weiteren Absicherung die Messung des ruminalen H<sub>2</sub>S vor.

Die Wassersulfatkonzentration kann mittels verschiedener Wasserreinigungsmethoden gesenkt werden. Angesichts der hohen Kosten hierfür, ist dies jedoch keine praktikable Dauerlösung (GOONERATNE, OLKOWSKI et al. 1989; JEFFREY, DUFF et al. 1994; GOULD, DARGATZ et al. 2002). WRIGHT (2007) meint, dass die effektivste Bereinigung durch eine umgekehrte Osmoseanlage gelingt. Eine billigere Variante ist es, die Weiden mit schlechterer Wasserqualität während kühlerer Temperaturen zu nutzen. Bei steigenden Temperaturen sollte die Weide dann gewechselt werden. Um Produktionsprobleme zu vermeiden, können Tiere mit niedrigeren Nährstoffanforderungen, wie ausgewachsene und trockenstehende Kühe, auf Weiden mit schlechter Wasserqualität und solche mit höheren Nährstoffanforderungen, wie wachsende oder laktierende Kühe, auf Weiden mit akzeptabler Wasserqualität gehalten werden.

## 2.4 Schwefelunterversorgung

### 2.4.1 Vorkommen und Bedeutung

Die Schwefelversorgung von landwirtschaftlichen Nutztieren gewinnt immer mehr an Bedeutung. Nationale und internationale Bemühungen zur Verbesserung der Umweltverhältnisse bewirkten in den letzten Jahrzehnten unter anderem eine starke Reduzierung der Schwefeldioxidemission und veränderten hierdurch die Versorgungssituation der Futterpflanzen erheblich (HAGEL 2000; ALBERT, FÖRSTER et al. 2007; NEUWEILER 2013). Die meisten europäischen Länder senkten ihre Emission zwischen 1990 und 2004 um mehr als 60% (VESTRENG, MYHRE et al. 2007). In einigen Regionen Deutschlands senkte sich die Schwefelemission seit 1990 sogar um 80–90% (NEUWEILER 2013; UMWELTBUNDESAMT 2013). Die Schwefeleinträge aus der Atmosphäre machen vielerorts weniger als 10 kg/ha im Jahr aus (ALBERT, FÖRSTER et al. 2007). Aufgrund der veränderten Luftverhältnisse werden die Pflanzen meist nicht mehr ausreichend mit Schwefel versorgt. Die Pflanze muss ihren Schwefelbedarf durch Schwefel

aus Düngemitteln oder dem Erdreich decken (KOCH, BAUMGÄRTEL et al. Dezember 2000). Vorhersagen lässt sich eine ausreichende Schwefelversorgung sehr schwer, da der Eintrag über die Luft regional stark variiert (JAHNS, TAUBE et al. 2002). Mangelsymptome der Pflanze zeigen sich, beginnend an den jungen Blättern, durch eine hellgrüne Verfärbung sowie einer verstärkten Wölbung (BLUME, BRÜMMER et al. 2010). Besonders Raps reagiert empfindlich auf Schwefelmangel. Winter- und Sommerraps, Ölrettich und Öllein haben mit 50 kg/ha einen hohen Schwefelbedarf. Der Schwefelbedarf von Wintergetreide, Gräsern, Sommergetreide, Hafer, Futter- und Zuckerrüben ist mittelmäßig (40 kg/ha S). Luzerne, Rotklee, Mais und Kartoffeln hingegen benötigen wenig Schwefel (30 kg/ha S) (WAGNER, KÖNIG et al. 2013; WAGNER, KÖNIG et al. 2014).

Schwefel dient der Pflanze nicht nur als Abwehr gegen Insektenangriffe (RAUSCH und WACHTER 2005) und Krankheiten, sondern erfüllt ebenfalls eine gesundheitliche Funktion für deren Konsumenten (BLOEM, HANEKLAUS et al. 2003; BLOEM, HANEKLAUS et al. 2007). Pflanzen sind die Hauptquelle von organischem Schwefel für Wiederkäuer. Daher leiden auch sie an Schwefelmangel, wenn sie mit schwefelunterversorgten Pflanzen gefüttert werden. Besonders faserproduzierende Tiere, wie Angoraziegen und Wollschafe, leiden unter Schwefelmangel, da das epidermale Gewebe sehr reich an Schwefel ist (QI, OWENS et al. 1994). Fleischfresser hingegen erhalten genügend essentielle schwefelhaltige Aminosäuren aus tierischen Proteinquellen. Ein Mangel an Schwefel ist bei diesen Tieren deshalb eine Seltenheit (PRELAUD und HARVEY 2006).

Abhängig von jahreszeitlichen Veränderungen und der Rasse kann es zu Schwefelmangel kommen (KANDYLIS 1984). WHITE, KUMAGAI et al. (1997) stellten eine Schwefelunterversorgung während der heißen Sommerzeit fest. In der Provinz Guizhou in China tritt das durch sekundären Schwefelmangel ausgelöste abnormale Verhalten „wool-eating ailment“ von Schafen vor allem von November bis Juni auf. Im Januar und April zeigen sich die stärksten Auswirkungen. Dieser sekundäre Schwefelmangel ist auf zu hohen Eisenanteil im Futter zurückzuführen (SHEN 2011).

Bisher konnten keine Unterschiede bezüglich des Alters oder Geschlechts festgestellt werden (YOUDE 2001). Hinsichtlich des Alters sind die Schwefelbedürfnisse jüngerer Tiere jedoch höher (SUTTLE 2010).

Die Schwefelunterversorgung hat große ökonomische Verluste zur Folge (YOUDE 2001). In Guizhou werden Neuerkrankungen auf 20 bis 25% geschätzt. Die Mortalität liegt bei bis zu 40% (SHEN 2011). Schwefelmangelgebiete liegen auf jedem Kontinent vor (QI, OWENS et al. 1994). Im mitteleuropäischen Raum wurde jedoch bisher keine Schwefeldefiziternährung von Wiederkäuern gemeldet (GFE 2001). Bedingt durch den niedrigen Schwefelgehalt der Böden in tropischen Regionen (MCDOWELL 2003) tritt unter Weidehaltung ein Mangel häufiger auf (GFE 2001). In tropischen Gegenden besteht Schwefelmangel in Brasilien, Kolumbien, Ecuador und Uganda (MCDOWELL und ARTHINGTON 2005). Extensive Fütterungsbedingungen führen ebenso öfters zu Schwefeldefiziten (KAMPHUES, STOLTE et al. 1999).

### 2.4.2 Ätiologie

Neben den in Kapitel 2.3.2 erwähnten Schwefelquellen und –bedarfswerten, kommt dem Stickstoff-Schwefel-Verhältnis eine bedeutende Rolle zu. Beide Komponenten sind für die Proteinsynthese notwendig. So wird durch Schwefelmangel der Stickstoffkreislauf blockiert. Stickstoff und Schwefel sind im Pansen voneinander abhängig (UWITUZE, PARSONS et al. 2011). Wie in Tabelle 7 angegeben wird für Rinder ein Verhältnis zwischen 10 und 15:1 empfohlen (GFE 2001). Für Schafe soll das Stickstoff-Schwefel-Verhältnis zwischen 10 und 13,5:1 liegen, wobei ausgewachsene Schafe mehr Stickstoff benötigen als Jungtiere (QI, OWENS et al. 1994). Für Ziegen liegt das Optimum bei einem Verhältnis von 7,2 bis 10:1 (PULS 1994).

**Tabelle 7 Stickstoff-Schwefel-Verhältnis bei Wiederkäuern modifiziert nach PULS (1994)**

|              | <b>Optimales Stickstoff-Schwefel-Verhältnis</b> |
|--------------|---|
| <b>Rind</b>  | 10–15 : 1                                       |
| <b>Schaf</b> | 10–13,5 : 1                                     |
| <b>Ziege</b> | 7,2–10 : 1                                      |

Der Schwefelgehalt in Protein variiert von 0,3 bis 1,6% (FONTENOT und CHURCH 1979). Das Stickstoff-Schwefel-Verhältnis schwankt von 53:1 bis 10:1, wobei das Durchschnittsverhältnis bei 16:1 liegt (Tabelle 8). Bei einer Supplementierung muss darauf geachtet werden, dass nicht nur die Stickstoffanforderungen gedeckt sind, sondern auch die des Schwefels (QI, OWENS et al. 1994). Wenn zum Beispiel anstatt Proteinquellen mit schwefelhaltigen Aminosäuren schwefelfreie Nicht-Protein-Stickstoff (NPN)-Träger (Urea) eingesetzt werden, muss das Stickstoff-Schwefel-Verhältnis berücksichtigt werden (MCDOWELL 1996; MCDOWELL und ARTHINGTON 2005). Eventuell ist eine Schwefelsupplementierung von Nöten (MCDOWELL 1996; NRC 1996; LEBZIEN, FLACHOWSKY et al. 2007).

**Tabelle 8 Schwefel- und Stickstoffgehalt und N:S-Verhältnis in gebräuchlichen Proteinzusatzstoffen (QI, OWENS et al. 1994)**

| Zusatzstoff      | Proteingehalt (%) | N-Gehalt (%) | S-Gehalt (%) | N:S-Verhältnis |
|------------------|-------------------|--------------|--------------|----------------|
| Alfalfa-Mehl     | 18,9              | 3,02         | 0,24         | 12,6           |
| Alfalfa-Heu      | 23,0              | 3,68         | 0,33         | 11,2           |
| Baumwollsamemehl | 48,9              | 7,82         | 0,34         | 23,0           |
| Öldistelmehl     | 46,9              | 7,50         | 0,22         | 34,1           |
| Sojabohnensamen  | 42,8              | 6,85         | 0,24         | 21,5           |
| Sojabohnenmehl   | 49,9              | 7,98         | 0,37         | 21,6           |

Unter praktischen Bedingungen decken die üblichen Proteingehalte der normalen Fütterung den Schwefelbedarf vollkommen ab (ROSENBERGER 1970). Eine Schwefelunterversorgung bei Milchkühen ist weitestgehend unbekannt (TLL 2003).

### 2.4.3 Pathogenese

Im Wiederkäuerkörper wird eine Vielzahl von Prozessen durch eine Schwefelunterversorgung gestört. Zum einen wird sowohl die Aktivität als auch die Anzahl der Pansenmikroben reduziert (QI, OWENS et al. 1994; MCDOWELL 2003). Infolgedessen wird weniger mikrobielles Protein produziert und die Verdaulichkeit organischer Substanzen (zum Beispiel Zellulose) sinkt (NRC 1971; PAMP, GOODRICH et al. 1977; CECAVA 1995). Zum anderen beeinträchtigt eine ungenügende Synthese schwefelhaltiger Aminosäuren die Hormon- und Vitaminbildung (z.B. Insulin, Oxytocin, Östrogen, Thiamin, Biotin) (QI, OWENS et al. 1994; ULBRICH, HOFFMANN et al. 2004).

Ferner wird die Laktatverwertung beeinflusst (THOMAS, LOOSLI et al. 1951; NRC 1984; DÄNICKE und SCHENKEL 2009). WHANGER und MATRONE (1966) untersuchten die in vitro Produktion von flüchtigen Fettsäuren. Sie fanden heraus, dass unter Schwefelmangel-Diäten große Mengen an Laktat gebildet werden. Dieses Laktat wird nicht wie normal in flüchtige Fettsäuren umgewandelt. Ein beachtlicher Teil des Laktats liegt in der D-Form vor. Die Pansenmikroben der betroffenen Tiere produzieren mehr Acetat und D-Laktat als bei Tieren, die schwefelhaltige Zusatzstoffe erhalten (QI, OWENS et al. 1994). Die Ansammlung von Laktat im Pansen, Blut und Urin wird darauf zurückgeführt, dass die unter Schwefelmangel entstehende Pansenflora nicht fähig ist, es zu verwerten (NRC 1984; SLYTER, CHALUPA et al. 1988; MCDOWELL 2003; MCDOWELL und ARTHINGTON 2005).

Als Bestandteil von Chondroitin und Keratin spielt Sulfat eine wichtige Rolle in der Herstellung von Knorpel, Horn, Haar und Wolle (MCDONALD, EDWARDS et al. 2002). Der

Schwefelgehalt kann daher die Keratinsynthese limitieren (QI, OWENS et al. 1994). Besonders das Schaf weist Wolldefizite auf (PAMP, GOODRICH et al. 1977; SYKES und RUSSEL 2000). Die Stoffwechsellpriorität von Wolle nimmt einen höheren Stellenwert ein als die von Muskeln und anderen Geweben. Deshalb mobilisieren faserproduzierende Tiere auch dann Stoffe aus Körpergeweben, wenn sie in negative Schwefel- und Energiebalance fallen (QI, OWENS et al. 1994).

### **2.4.4 Klinik**

Klinische Anzeichen eines Schwefelmangels weisen ebenso auf Proteinmangel hin (ANKE und HENNIG 1972). Schwefelmangel äußert sich beim landwirtschaftlichen Nutztier in verminderter Futteraufnahme und ungenügender Keratinsynthese. Es treten Huf- und Klauenkrankheiten sowie Haarprobleme auf. Zu weiteren Auswirkungen zählen Bindegewebsschwäche, Wachstumsstörungen, Fruchtbarkeitsstörungen und Kachexie. Bei Schafen tritt zusätzlich vermindertes Wollwachstum und Verlust an Welligkeit auf (SYKES und RUSSEL 2000). Betroffene Tiere zeigen entarteten Appetit. Sie kauen auf Holzstücken (THOMAS, LOOSLI et al. 1951; PAMP, GOODRICH et al. 1977), fressen Vlies und Haare von anderen und/oder sich selbst (PAMP, GOODRICH et al. 1977; YOUDE und HUAITAO 2001). Lichtes Vlies oder sogar kahle Stellen befinden sich an Hüfte, Bauch und Schultern (YOUDE 2001). Weitere klinische Symptome sind exzessiver Tränenfluss, übermäßige Salivation, Trägheit, Schwäche sowie trübe Augen (STARCKS, HALE et al. 1953) bis hin zum Tod (YOUDE und HUAITAO 2001).

### **2.4.5 Diagnostik**

Die diagnostische Herangehensweise bei einer Schwefelunterversorgung ähnelt stark dem der Schwefelübersversorgung (siehe Kapitel 2.3.5).

#### **2.4.5.1 Pansensaft**

Um einen Schwefelmangel zu diagnostizieren kann man, wie bei der Übersversorgung beschrieben (siehe Punkt 2.3.5.3), den Sulfidgehalt des Pansensaftes messen. Für die uneingeschränkte dissimilatorische Mikroproteinsynthese wird eine Sulfid-Untergrenze zwischen 1,6 und 3,8 mg/l angesetzt, abhängig von assimilatorischen und dissimilatorischen Prozessen (KANDYLIS und BRAY 1987; SUTTLE 2010). Drei Proben werden für eine optimale Auswertung entnommen: vor der Fütterung, ein bis zwei Stunden nach der Fütterung und fünf Stunden nach der Fütterung (SUTTLE 2010).

Im Pansensaft können weiterhin erhöhte Laktat- und erniedrigte Buttersäurewerte gemessen

werden (SLYTER, CHALUPA et al. 1988; MCDOWELL 2003).

### **2.4.5.2 Klinisch-chemische Labordiagnostik**

Bei Schafen ist ein Schwefelvollblutwert unter  $22,8 \pm 0,41$  mmol/l Zeichen eines schweren Schwefelmangels (SHEN 2011).

Der Serumsulfat-Wert ( $< 10$  mg/l) wird als Indikator für einen Schwefelmangel vorgeschlagen (SUTTLE 2010). Da Serumsulfat jedoch auch einen endogenen Ursprung haben kann, ist diese Messung als Indikator fraglich (MCDOWELL 2003).

Blut und Leber GSH wird in der Literatur zur Untersuchung des Schwefelstatus vorgeschlagen. Bei einem bestehenden Stickstoffdefizit können diese Werte in Verbindung mit dem Serumsulfat herangezogen werden (SUTTLE 2010).

Die D-Laktatmessung im Blut von Schafen wird in der Literatur kurz als eine zuverlässige Methode erwähnt (WHANGER und MATRONE 1966; MCDOWELL und ARTHINGTON 2005).

### **2.4.5.3 Wolle**

In Wolle ist die Schwefelkonzentration mittels Nephelometrie messbar (YOUDE und HUAITAO 2001; YOUDE 2002; SHEN 2011). Schafen werden hierfür Vliesproben vom Nackenbereich entnommen, gewaschen und entfettet. Bis zur Analyse werden die Proben in einem Trockenapparat über Silicagel aufbewahrt (YOUDE und HUAITAO 2001; YOUDE 2002). Der Schwefelgehalt der Wolle betroffener Tiere war bei Experimenten von YOUDE und HUAITAO (2001) bedeutend geringer ( $2,38 \pm 0,18\%$ ) als der Schwefelgehalt der Wolle einer Kontrollgruppe ( $3,28 \pm 0,32\%$ ). Der Referenzwert für den Schwefelgehalt der Wolle (4%) war ebenso deutlich höher. Hauptsächlich in Cysteinmoleküle eingebaut, beträgt der Schwefelgehalt in Wolle 40 g/kg (SYKES und RUSSEL 2000; MCDONALD, EDWARDS et al. 2002). Der durchschnittliche Cysteingehalt von Wolle beträgt 13,1% (Tabelle 9) (ASTBURY und WOODS 1934; BLOCK und LEWIS 1938).

**Tabelle 9 Schwefel- und Cysteingehalt in Wolle/Haaren und Horn**

|                               |                            | <b>Kuh</b>  | <b>Schaf</b>  | <b>Ziege</b>                            | <b>Quelle</b>  |
|-------------------------------|----------------------------|---|---|---|--|
| <b>Wolle und Haare (g/kg)</b> | <b>S-Gehalt</b>            | 37 <sup>1)</sup>  | 36 <sup>1)</sup><br>31–32 <sup>4)</sup><br>40 <sup>5)</sup> | 31 <sup>1)</sup><br>29–30 <sup>4)</sup> | 1) BLOCK,<br>BOLLING (1939)<br>2) DICKSON,<br>MONSON (1955)<br>3) GIROUD und<br>LEBLOND (1951)<br>4) PULS (1994)<br>5) MARTIN und<br>AITKEN (2000) |
|                               | <b>Cystein-<br/>gehalt</b> | 134 <sup>1)</sup>   | 131 <sup>1)</sup>   | 89 <sup>1)</sup>                        |  |
| <b>Kuhhorn (g/kg)</b>         | <b>S-Gehalt</b>            | 26 <sup>1)</sup><br>25 <sup>2)</sup><br>34 Bullenhorn <sup>3)</sup> |   |   |  |
|                               | <b>Cystein-<br/>gehalt</b> | 82 <sup>1)</sup><br>57 <sup>2)</sup>                                |   |   |  |

#### 2.4.5.4 Haar und Horn

Der Total-Schwefelgehalt von epidermalen Anhängseln, wie Haar und Horn (Tabelle 9), liegt zwischen 30 und 50 g/kg (TOENNIES 1940). Der Schwefelgehalt der Klaue steigt mit auswachsender Hornmasse (VOLMER, DÖLL et al. 1985). Der Total-Schwefelgehalt von Kuhhaaren beträgt zwischen 36,3 und 38,7 g/kg. Eine Verbindung zum Alter konnte hierbei nicht festgestellt werden (BLOCK und LEWIS 1938).

Der Total-Schwefelgehalt ist anhand zweier Oxidationsmethoden messbar, der Benedict-Denis oder der Parr bomb Methode (WILSON und LEWIS 1927; PAINTER und FRANKE 1936). Die Ergebnisse weichen unwesentlich voneinander ab (BLOCK und LEWIS 1938; HEARD und LEWIS 1938). Da es Probleme gab, eine vollständige Oxidation der Schwefelanteile zu erreichen, sind COATS und ESTES (1963) überzeugter von der bewährten und einfachen Parr bomb Methode mit anschließender klassischer Gravimetrie.

Eine weitere Methode ist die Mineralisierung. Die Probe wird zusammen mit einem Gemisch aus Salpetersäure und Wasserstoffperoxid in einen hermetischen Hochdruckbehälter gefüllt und zunächst in einem Mikrowellenofen erhitzt. Anschließend wird in einem induktiv gekoppelten Plasma-Atomemissionsspektrometer der Elementengehalt bestimmt (GABRYSZUK, SLONIEWSKI et al. 2008; GABRYSZUK, SLONIEWSKI et al. 2010).

Cystein kann durch die Sullivan Methode modifiziert durch Rossouw und Wilken-Jorden bestimmt werden. Der Cysteingehalt der Haarproben älterer Tiere (61–87 Monate) ist mit 13,26 bis 13,58% höher als der jüngerer Tiere (3–4 Monate) mit 10,97 bis 11,65 % (BLOCK und LEWIS 1938; TOENNIES 1940). Bemerkenswert ist, dass Schwefel in epidermalen Anhängseln fast ausschließlich in Cysteinform (80-100%) vorliegt (TOENNIES 1940). Kuhhaare enthalten im Vergleich zu Ziegenhaar und Kuhhorn große Mengen an Cystein (BLOCK, BOLLING et al. 1939).

Der Methioningehalt von Haaren ist im Vergleich zum Cystein gering (HEARD und LEWIS

1938).

Der Schwefelgehalt des Melanins in Haaren repräsentiert die Cysteinmenge, die für dessen Synthese genutzt wird. Rotes Haarmelanin (Hereford und Ayrshire) hat einen hohen Schwefelgehalt (> 10% S). Schwarzes Haarmelanin (Holstein und Angus) hingegen weist einen niedrigen Schwefelgehalt auf (< 0,3% S). Die Schwefelmenge von braunem Haarmelanin liegt dazwischen (1–10% S) (DRYJA, O'NEIL-DRYJA et al. 1979). Um Melanin zu bestimmen, werden Kopf-, Nacken- und Schulterhaarproben entnommen. Die Proben werden gewaschen, getrocknet und wiederholt mit Salzsäure bearbeitet. Danach wird der Überstand entfernt und das Melanin getrocknet (DRYJA, O'NEIL-DRYJA et al. 1979).

#### 2.4.5.5 Milch

Der Schwefelgehalt der Milch ist in Tabelle 10 dargestellt. Von den gemessenen 470 mg/kg Schwefel in Kuhmilch sind 12 mg/kg Sulfatschwefel (2,6%) (ANKE und HENNIG 1972). Der größte Anteil des Sulfatschwefels liegt gebunden in Milchproteinen (v.a. Methionin) vor (LANDIS 1963). Es besteht kein signifikanter Zusammenhang zwischen dem Schwefelgehalt in Milch und dem in Haaren (GABRYSZUK, SLONIEWSKI et al. 2010).

**Tabelle 10 Schwefelgehalt der Milch**

|              | S in Milch (mg/l) |           | Quelle                            |
|--------------|-------------------|-----------|-----------------------------------|
| <b>Rind</b>  | 470 mg/kg         |           | ANKE und HENNIG (1972)            |
|              | 306 mg/kg         |           | CASTILLO, ST-PIERRE et al. (2013) |
| <b>Ziege</b> | 220–370 mg/l      | (normal)  | PULS (1994)                       |
|              | 30 mg/l           | (niedrig) |                                   |

#### 2.4.5.6 Pathologisch-anatomischer Befund

Bei einer Schwefelunterversorgung ist der Tierkörper betroffener Tiere abgemagert. Stellenweise fehlt Vlies bis hin zur Entblößung der gesamten Haut. Das subkutane Fettgewebe ist gering. Subdermal entstehen Ödeme. Im Gastrointestinaltrakt ist Wolle zu finden (YOUDE und HUAITAO 2001).

Histologisch sind in Hämatoxylin-Eosin und Van Gieson gefärbten Schnitten besonders in der Haut Veränderungen zu finden. Die Epithelzellen sind stark keratinisiert. Haarfollikel sind atrophiert, sodass an einigen Stellen keine Vliesfollikel mehr vorhanden sind. Ebenso sind die Schweiß- und Talgdrüsen vermindert (YOUDE 2002).

Die Muskelfasern der gestreiften Muskulatur und des Herzmuskels sind atrophiert und denaturiert. Sie bilden wellenähnliche Bündel (YOUDE und HUAITAO 2001). Innerhalb der Skelettmuskulatur kommt es zu einer Proliferation von Lymphozyten. Im Herzmuskel ist Fibroblastenproliferation feststellbar (STARKS, HALE et al. 1953). In der Niere ist eine

Atrophie des Epithels der konvolutierten Teile der Tubuli und eine Glomerulonephritis erkennbar (YOUDE und HUAITAO 2001). Veränderungen im Gewebe der Leber (vakuolierte Zellen) und Milz werden wahrnehmbar (STARKE, HALE et al. 1953). In Organproben (Leber, Niere, Herz, Milz) getöteter Tiere befinden sich nephelometrisch gemessene Schwefelwerte deutlich unterhalb der Norm (0,15–0,3%) (YOUDE und HUAITAO 2001).

### **2.4.5.7 Gegenüberstellung der Methoden**

Die Problematik eines Schwefelmangels lässt sich anhand der Pansenflora aufzeigen. Obwohl die Sulfidanalyse im Pansensaft mühevoll ist, stellt sie zusammenfassend hierfür die beste Diagnosemethode dar (MCDOWELL 2003).

Eine kontinuierliche Schwefelzufütterung erweist sich als zuverlässiges diagnostisches Hilfsmittel. Die Zunahme des Appetits oder Wachstums sowohl des Körpers als auch der Wolle ist ein Indiz für einen zuvor bestehenden Schwefelmangel. Hierbei muss kontrolliert werden, dass die Aktivität der Pansenflora durch keine anderen Faktoren limitiert wird (SUTTLE 2010).

Besonders schonend für das Tier ist die Ermittlung des Schwefelgehaltes aus der Wolle. Die Schwefelkonzentration der Wolle korreliert mit den Schwefelblutwerten (ARTHINGTON, RECHCIGL et al. 2002; SHEN 2011).

### **2.4.6 Supplementation**

Die Vorbeugung eines Schwefelmangels kann schon bei der Düngung der Pflanzen beginnen. Ob und wie mit Schwefel gedüngt werden sollte, kann anhand des Schwefelgehaltes im Boden, des Schwefelbedarfs der Kultur und von der zu erwartenden Schwefelmineralisierung aus der organischen Substanz berechnet werden (WAGNER, KÖNIG et al. 2013). Je nach Bodenbeschaffenheit kann 25 kg/ha Schwefel (sandiger Lehm, lehmiger Sand) oder 50 kg/ha Schwefel (humoser Sand) verwendet werden (JAHNS, TAUBE et al. 2002). In stark genutzten Beständen mit intensiver Stickstoffdüngung (> 250 kg/ha N) verbessert Schwefel sowohl die Qualität und die Menge der Erträge (JAHNS, TAUBE et al. 2002; BECKER, FISCHINGER et al. 2011; FISCHINGER, BECKER et al. 2013) als auch den Rohproteinanteil der Pflanze (CHIY, AVEZINIUS et al. 1999).

Bereits zum ersten Aufwuchs oder geteilt zum ersten bzw. zweiten Schnitt sollte die Schwefelgabe stattfinden. Über die Zeit steigert sich die Wirkung des Schwefels. Um eventuellem bedenklichen Schwefelgehalt im Futter vorzubeugen, sollte eine spätere Gabe vermieden werden (JAHNS, TAUBE et al. 2002).

Die Bioverfügbarkeit einer diätetischen Schwefelergänzung ist abhängig von der Quantität und der Form der Zufütterungsquelle, von der Umwandlungsfrequenz in Sulfid, von der Aufnahme des Sulfids durch Mikroorganismen und von dem Verlust von Sulfid aus dem

Pansen (MOIR 1970). Schwefel kann direkt in Form von elementarem Schwefel, Sulfatsalzen oder in kleinen Mengen als schwefelhaltige Aminosäuren supplementiert werden. Die höchste Bioverfügbarkeit hat L-Methionin gefolgt von Kalziumsulfat > Ammoniumsulfat > D,L-Methionin > Natriumsulfat > Melasse S > Natriumsulfid > Ligninsulfonate und zuletzt elementarer Schwefel gefolgt von Methionin-Hydroxy-Analogon (GOODRICH, KAHLON et al. 1978; NRC 1996). Anorganischer Schwefel (Ammoniumsulfat) kann jedoch die Futteraufnahme negativ beeinflussen (SARTURI, ERICKSON et al. 2013). Die Tiere bekommen die Schwefelergänzung entweder kontinuierlich oder in regelmäßigen Abständen (YOUDE 2002). Schwefelarmes Futter (< 1 g/kg TM) sollte durch einen Teil Schwefel zu 15 Teilen NPN (Non-Protein-Nitrogen) supplementiert werden (MCDOWELL 2003). Zugefüttert wird zum Beispiel Melasse, die beachtliche Mengen an Schwefel enthält (BRAY und TILL 1975).

Ist die Schwefelaufnahme stark erniedrigt, sodass es zu einem Mangel für die Mikroorganismen im Pansen kommt, nützt keine Nahrungsergänzung mit Futterharnstoff oder Energiequellen mehr. Um das optimale Stickstoff-Schwefel-Verhältnis zu gewährleisten, ist es notwendig mit einer Form von Schwefel zu supplementieren (KANDYLIS 1984).

Weiterer Schwefel kann parenteral oder postruminal zugeführt werden (QI, OWENS et al. 1994). Postruminal werden pansengeschützte schwefelhaltige Aminosäuren eingesetzt. Methioninanaloga (zum Beispiel Malyl und Methylmalyl) können durch die Pansenmikroben nicht abgebaut werden. Sie stehen somit dem unteren Verdauungstrakt zur Verfügung. Geeignet ist diese Variante besonders für Tierarten mit hohen Methioninanforderungen wie zum Beispiel bei Wolleproduktion. Für beste Herstellungsergebnisse der Angorawolle wird 0,54% geschütztes Methionin in der TM empfohlen (MCDOWELL 2003). Es wird 2,7 g S/kg TM supplementiert für maximales Wachstum und Qualität der Angorawolle (QI, LU et al. 1993).

Beachtet werden sollte bei einer Supplementierung, dass bei hohen Sulfataufnahmen eine Zufütterung an Kupfer, Zink und Eisen erforderlich ist. Die Bildung von Sulfiden erniedrigt die Absorption der meisten anderen Mineralien (GOULD 1998).

## **3 Material und Methodik**

### **3.1 Untersuchungszeitraum und -betriebe**

Im Rahmen der Bestandsbetreuung der Klinik für Kleintiere der Freien Universität Berlin wurden Proben gesammelt. In dieser Studie werden die Daten von Januar 2006 bis September 2012 analysiert (Tabelle 11). Die 518 beprobten Betriebe befanden sich in den Bundesländern Brandenburg, Mecklenburg-Vorpommern, Niedersachsen, Sachsen, Sachsen-Anhalt und Thüringen. Die Herdengrößen variierten stark. Im Mittel waren 516 Tiere auf einem Betrieb. Die Mehrheit der Betriebe nutzte eine ganzjährige Boxenlaufstallhaltung (80%) und fütterte zu 94,4% eine Totale Mischration (TMR). Der Großteil (96,7%) der Probanden waren Milchkühe der Rasse Holstein-Friesian (HF). Die durchschnittliche Jahresmilchleistung pro Kuh lag bei 9274 kg. Auf jedem Betrieb wurden ausschließlich klinisch gesunde, multipare Kühe beprobt, soweit möglich jeweils 10 Tiere pro Laktationsgruppe. Die Laktationsgruppen wurden je nach Laktationsstatus eingeteilt in 0-3 Wochen a.p. (Vorbereiter), 0-1 Woche p.p. (Frischmelker), 3-5 Wochen p.p. (Frühmelker), 0-5 Wochen p.p., 6-20 Wochen p.p. und 15-18 Wochen p.p. (Spätlaktation). Am Tag der Bestandsuntersuchung wurde eine Kopie aus dem Herdenverwaltungsprogramm sowie ein vom Betrieb ausgefüllter Fragebogen mitgenommen. Aus diesen Daten ergeben sich die Angaben unter anderem zur Herdengröße, Fütterungsregime, Jahresmilchleistung, Fruchtbarkeitskennzahlen (Rastzeit, Zwischenkalbezeit, Besamungsindex), Bestandsprobleme wie Nachgeburtverhalten, Ovarialzysten und Kälbervitalität, Klauen- und Gliedmaßenkrankung, Stoffwechselstörung, Verdauungsstörung, Pansenazidose, Pansenalkalose und Labmagenverlagerung.

**Tabelle 11 Probenverteilung**

| <b>Probenverteilung</b>           | <b>Häufigkeit (N)</b> |
|-----------------------------------|-----------------------|
| Schwefelkonzentration in TMR      | 396                   |
| Proben mit Anionenration          | 674                   |
| Proben ohne Anionenration         | 1354                  |
| Vollblut                          | 840                   |
| Serum                             | 852                   |
| Plasma                            | 850                   |
| Haar                              | 369                   |
| Harn                              | 408                   |
| <b>Gruppenverteilung</b>          |                       |
| 0-3 Wochen a.p. (Vorbereiter)     | 441                   |
| 0-1 Woche p.p. (Frischmelker)     | 304                   |
| 3-5 Wochen p.p. (Frühmelker)      | 307                   |
| 0-5 Wochen p.p.                   | 136                   |
| 6-20 Wochen p.p.                  | 136                   |
| 15-18 Wochen p.p. (Spätlaktation) | 307                   |

## 3.2 Probengewinnung und Analytik

### 3.2.1 Probengewinnung

#### 3.2.1.1 Futter

Entsprechend dem Laktationsstatus erhielten die Tiere unterschiedliche TMR. Die verfütterte TMR enthielt keine organischen Spurenelementverbindungen. Zusätzlich zur TMR stand den Kühen Grassilage zur Verfügung. In dieser Studie wurde vom Haltungsabschnitt der Vorbereiter je etwa 1 kg frische TMR vom Futtertisch entnommen.

#### 3.2.1.2 Blut

Zur Untersuchung des Blutes (Serum-, Plasma-, Vollblutproben) wurde jeweils ein Röhrchen ohne Antikoagulans und ein EDTA-Röhrchen befüllt. Das Blut wurde den Kühen aus den Schwanzgefäßen (Arteria oder Vena caudalis mediana/ Vena coccygica) entnommen.

#### 3.2.1.3 Haar

Mittels einer Schere oder eines Rasierers wurden an der seitlichen Brustwand der Kühe pigmentierte Haare zur Untersuchung gewonnen.

### 3.2.1.4 Harn

Die Harnentnahme erfolgte unter digitaler Kontrolle mittels eines Uteruskatheters nach gründlicher vorheriger Reinigung der Scham.

### 3.2.2 Probenaufbereitung

#### 3.2.2.1 Blut

Zur Gewinnung des Vollblutes wurden die Heparinröhrchen 15 Minuten geschwenkt. Im Anschluss wurden jeweils zwei gepoolte Proben pro Untersuchungsgruppe durch Zusammenfügen von je 1 ml EDTA-Vollblut pro Probenröhrchen hergestellt. Die Serumröhrchen wurden zur Serumgewinnung zentrifugiert. Zur Plasmagewinnung wurden die Heparinröhrchen zentrifugiert und ebenfalls für eine Poolprobenbildung 1 ml abpipettiert. Bis die Proben am Folgetag zum Untersuchungslabor verschickt wurden, lagerten die Proben bei etwa 4°C im Kühlschrank.

#### 3.2.2.2 Harn

Die Harnproben wurden aufgeschüttelt. Anschließend wurde jeweils 1 ml Einzeltierharnprobe abpipettiert und pro Untersuchungsgruppe zu einer gepoolten Harnprobe zusammengeführt. Bis zum Versand lagerten sie bei etwa 4°C im Kühlschrank.

## 3.3 Laboranalytik

Die gesammelten Proben wurden schnellstmöglich in Labore zur dortigen Analyse versandt. Die Futterproben wurden im akkreditierten Futtermittel- und Bodenlabor der LKS mbH in Lichtenwalde analysiert.

Sämtlich ausgewertete Laborparameter bestimmte das IDEXX Vet Med Labor Ludwigsburg. Vor der Analyse wurden die Blutproben verdünnt (Serumblut um Faktor 5, EDTA-Blut um Faktor 9). Im zertifizierten Spurenelementlabor wurden mittels der ICP-OES-Technik (inductively coupled plasma optical emission spectrometry) die Blut-, Haar- und Harnproben untersucht. Die Emissionslinie des Schwefels ist bei 181,972nm. Der Schwefelgehalt (mg-Bereich) der untersuchten Probenmedien liegt nach Angaben des veterinärmedizinischen Labors weit über der Nachweisgrenze (µg-Bereich) des Schwefels. Die Präzision der Ermittlungsmethode wurde mit Hilfe des Variationskoeffizienten (VK) einer Mehrfachbestimmung der Messung ermittelt. Hierzu wurden Messungen sowohl an einem Tag (Intra-day-VK) als auch an aufeinander folgenden Tagen (Inter-day-VK) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 aufgeführt.

**Tabelle 12 Präzision der Messmethoden**

| <b>Parameter</b> | <b>Intra-day-VK (N = 10)<br/>VK in %</b> | <b>Inter-day-VK (N = 10)<br/>VK in %</b> |
|------------------|--|--|
| Serum            | 0,5                                      | 6,8                                      |
| Plasma           | 4,9                                      | 8,1                                      |
| EDTA             | 3,2                                      | 12,0                                     |
| Harn             | 4,1                                      | 5,8                                      |
| Haar             | 1,0                                      | 4,7                                      |

Zusätzlich zur Total-Schwefelkonzentration wurde eine Reihe weiterer Parameter in den verschiedenen Probenmedien bestimmt (Tabelle 43, Tabelle 67) auf der die folgenden Auswertungen basieren.

### 3.4 Statistische Auswertung

Zur statistischen Auswertung wurde das Programm SPSS Version 21 und 22 für Windows genutzt.

Zur deskriptiven Beschreibung des Datensatzes wurden die statistischen Kennzahlen Mittelwert (MW), Median (m), Standardabweichung (s), Varianz, Minimum, Maximum, Schiefe und Kurtosis des Parameters Schwefel berechnet.

Die optische Prüfung auf Normalverteilung wurde mittels Histogramm mit Normalverteilungskurve und Q-Q-Diagramm durchgeführt. Der Mittelwert wurde mit dem Median verglichen. Kurtosis und Schiefe wurden berechnet.

Statistisch-mathematisch wurde die Normalverteilung anhand des Kolmogorov-Smirnov-Tests modifiziert nach Lilliefors und des Shapiro-Wilk-Tests überprüft. Bei einem p-Wert < 0,05 wird die Hypothese der Normalverteilung abgelehnt.

Der Vergleich der Werte wird graphisch im Boxplot dargestellt. Innerhalb der Box liegen die mittleren 50% der Daten. Die Linie in der Box repräsentiert hierbei den Median der Verteilung. Ausreißerwerte, die einen 1,5-fachen Interquartilsabstand überschreiten, sind mit einem Kreis und Extremwerte, die einen 3-fachen Interquartilsabstand überschreiten, mit einem Sternchen gekennzeichnet.

Um graphisch eine Betrachtung der Verteilung aller Einzelwerte zu ermöglichen, wurden Streudiagramme angefertigt. Durch die jeweilige Punktwolke wurde eine Regressionsgerade gelegt. Zusätzlich wurde der Pearson'sche Korrelationsquotient (r) sowie die Irrtumswahrscheinlichkeit (p) berechnet.

Mit einer einfaktorien Varianzanalyse (ANOVA) wurde der individuelle Effekte verschiedener Einflussfaktoren, wie Untersuchungsjahr, Bundesland, Jahreszeit,

Laktationsstadium, auf die Schwefelkonzentration geprüft. Zum Vergleich der Mittelwerte erfolgte anschließend der Post-Hoc-Test. Statistisch signifikante Unterschiede auf dem Niveau  $p < 0,05$  wurden mit kleinen Buchstaben markiert. Mittelwerte mit unterschiedlichem Buchstaben sind mit  $p < 0,05$  signifikant, Mittelwerte mit gleichem Buchstaben unterscheiden sich nicht signifikant. Alternativ wurden die konkreten p- und F-Werte ausgewiesen.

Um den Zusammenhang zwischen Variablen zu untersuchen, wurden zunächst Kreuztabellen angefertigt. Mittels des Chi-Quadrat-Tests wurde dann die Wahrscheinlichkeit ermittelt, um herauszufinden ob die Zusammenhänge mehr als nur zufällig sind.

Zur Überprüfung der Korrelation zwischen zwei Untersuchungsgrößen wurde für normalverteilte Variablen der Korrelationskoeffizient nach Pearson, für nicht-normalverteilte Variablen nach Spearman bestimmt. Signifikante Korrelationen sind mit Sternen gekennzeichnet, für  $p < 0,05$  mit \* (signifikant),  $p < 0,01$  mit \*\* (sehr signifikant),  $p < 0,001$  mit \*\*\* (höchst signifikant).

Anhand von parametrischen und nicht-parametrischen Streuungsmaßen wurden die Referenzwerte bestimmt. Das parametrische Verfahren beruht auf der Formel  $\bar{x} \pm 1,96 s$ . Als nicht-parametrisches Verfahren wurde das 2,5% und das 97,5%-Perzentil berechnet.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Schwefelgehalt in der TMR

#### 4.1.1 Schwefelkonzentration in der TMR

Ausgehend von einer Stichprobengröße von  $N = 396$  wurden die statistischen Kennzahlen des Parameters Schwefel bestimmt (Tabelle 13).

**Tabelle 13** Statistische Kennzahlen des Parameters Schwefel

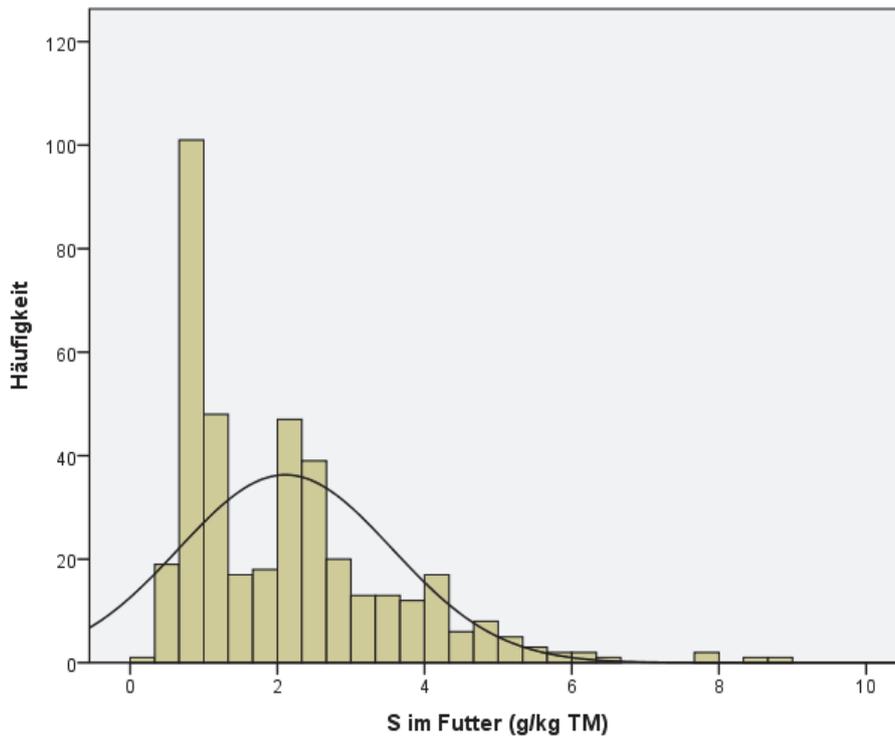
|                               | Schwefel in TM (g/kg) | ln(Schwefel in TM (g/kg)) | Schwefel in TM (g/kg) mit Anionenration | Schwefel in TM (g/kg) ohne Anionenration | ln(Schwefel in TM (g/kg) ohne Anionenration) |
|-------------------------------|-----------------------|---------------------------|---|--|--|
| <b>Mittelwert (MW)</b>        | 2,1                   | 0,525                     | 3,2                                     | 1,5                                      | 0,261  |
| <b>Median (m)</b>             | 1,9                   | 0,620                     | 3,2                                     | 1,1                                      | 0,861  |
| <b>Standardabweichung (s)</b> | 1,45                  | 0,6695                    | 1,51                                    | 1,05                                     | 0,5666                                       |
| <b>Varianz</b>                | 2,10                  | 0,448                     | 2,28                                    | 1,11                                     | 0,321  |
| <b>Schiefe</b>                | 1,39                  | 0,10                      | 0,53                                    | 2,70                                     | 0,46   |
| <b>Kurtosis</b>               | 2,45                  | - 0,98                    | 0,62                                    | 12,85                                    | - 0,29                                       |
| <b>Minimum</b>                | 0,3                   | - 1,17                    | 0,6                                     | 0,3                                      | - 1,17                                       |
| <b>Maximum</b>                | 8,7                   | 2,16                      | 8,6                                     | 8,7                                      | 2,16   |
| <b>Stichprobengröße (N)</b>   | 396                   | 396                       | 127                                     | 258                                      | 258  |

Der kleinere Median im Vergleich zum Mittelwert, die positive Schiefe, die erhöhte Kurtosis sowie das Histogramm (Abbildung 3) und das Q-Q-Diagramm (Abbildung 33) offenbaren optisch eine Abweichung von der Normalverteilungskurve. Die Daten sind rechtsschief und steil-, zweigipflig verteilt. Diese Abweichung bestätigen die vorliegenden Daten ebenfalls statistisch-mathematisch. Die Signifikanz von  $p = 0,000$  des Kolmogorov-Smirnov-Tests modifiziert nach Lilliefors sowie des Shapiro-Wilk-Tests zeigt, dass die Daten der Schwefelkonzentration im Futter nicht normalverteilt sind. Die Daten wurden durch Logarithmierung einer Normalverteilung angenähert (Tabelle 13). Nach der Transformierung der Futterschwefeldaten spricht der Kolmogorov-Smirnov-Test modifiziert nach Lilliefors mit einer Signifikanz von  $p = 0,000$  weiterhin gegen eine Normalverteilung. Anhand der kaum rechtsschiefen Verteilung und der gering erniedrigten Kurtosis sowie einer leichten

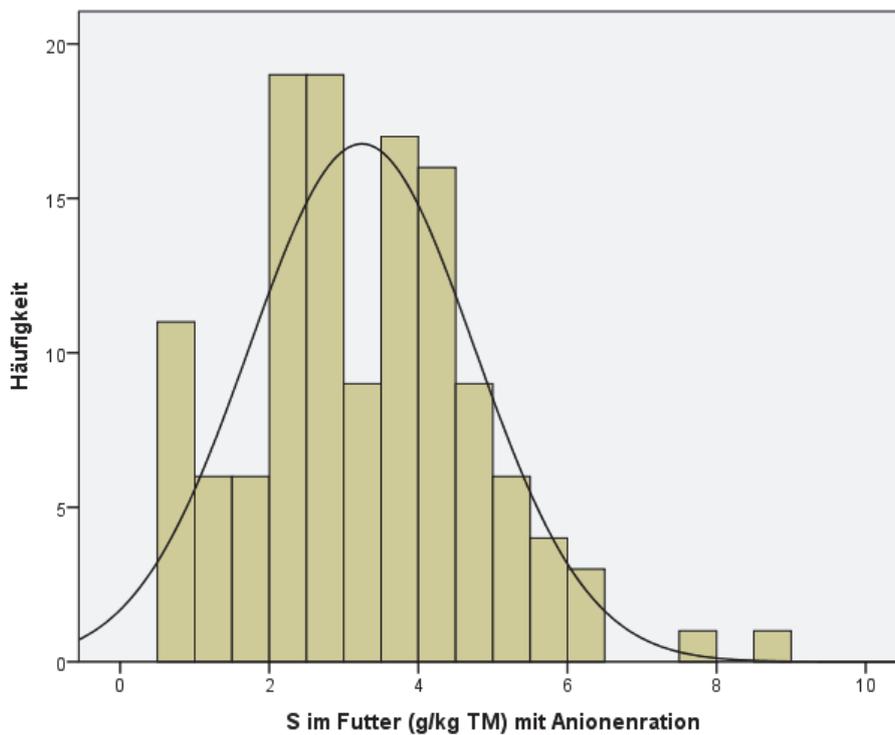
Abweichung des Histogramms (Abbildung 31) und des Q-Q-Diagramms (Abbildung 34) von der Normalverteilungskurve und der leichten Differenz von Median und Mittelwert kann jedoch von einer Normalverteilung ausgegangen werden. Im folgenden Teil der statistischen Analyse werden daher für Tests, deren Voraussetzung normalverteilte Daten sind, die logarithmierten Daten verwendet.

Aufgrund der zweigipfligen Verteilungskurve wurde der Datensatz in Schwefelkonzentration des Futters mit und ohne eine Anionenration geteilt. Die Bestimmung der statistischen Kennzahlen des Parameters Schwefelgehalt im Futter mit Anionenration wurde mit einer Stichprobengröße von  $N = 127$  durchgeführt (Tabelle 13). Angesichts der minimalen Differenz zwischen Mittelwert und Median, der geringen rechtsschiefen Verteilung und erhöhten Kurtosis sowie die leichte Abweichung von der Normalverteilungskurve im Histogramm (Abbildung 4) und Q-Q-Diagramm (Abbildung 35) kann von einer Normalverteilung ausgegangen werden. Der Kolmogorov-Smirnov-Test modifiziert nach Lilliefors mit einer Signifikanz von  $p = 0,200$  bestätigt diese Verteilung.

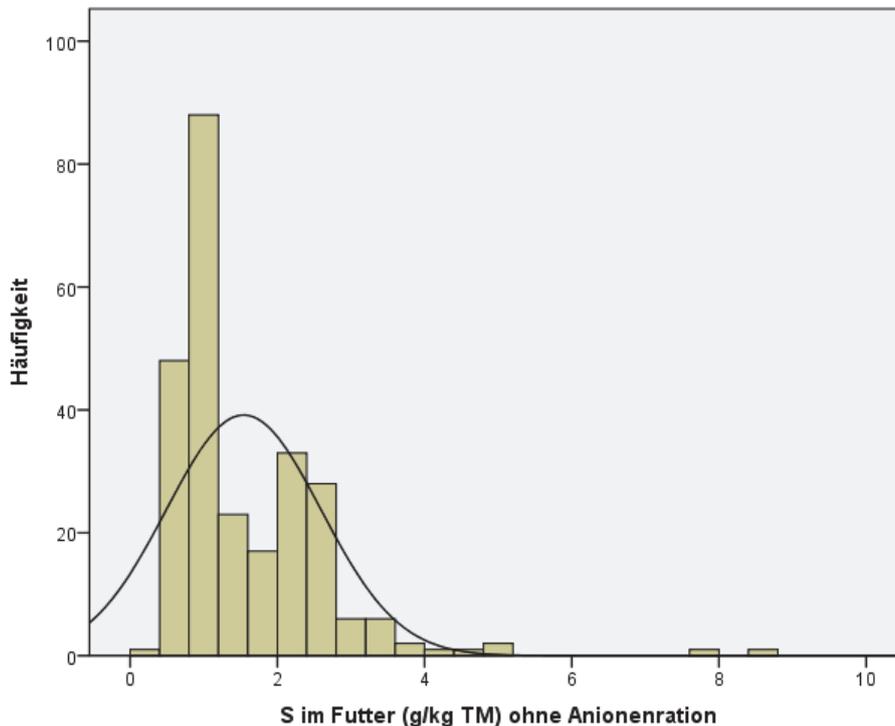
Die Bestimmung der statistischen Kennzahlen des Parameters Schwefelgehalt in der TMR ohne Anionenration wurde mit einer Stichprobengröße von  $N = 258$  durchgeführt (Tabelle 13). Die Differenz zwischen Mittelwert und Median, die rechtsschiefe Verteilung und die stark erhöhte Kurtosis sowie die optische Abweichung von der Normalverteilungskurve im Histogramm (Abbildung 5) und Q-Q-Diagramm (Abbildung 36) sprechen gegen eine Normalverteilung der Daten. Der Kolmogorov-Smirnov-Test modifiziert nach Lilliefors mit einer Signifikanz von  $p = 0,000$  bestätigt dies. Die Daten wurden durch Logarithmierung ebenfalls einer Normalverteilung angenähert (Abbildung 32, Abbildung 37, Tabelle 13). Im folgenden Teil der statistischen Analyse werden die transformierten Werte für Tests, deren Voraussetzung normalverteilte Daten sind, verwendet.



**Abbildung 3** Histogramm mit Normalverteilungskurve der Schwefelkonzentration in der TMR (N = 396; MW = 2,11; s = 1,451)



**Abbildung 4** Histogramm mit Normalverteilungskurve der Schwefelkonzentration in der TMR mit Anionenration (N = 127; MW = 3,24; s = 1,511)



**Abbildung 5 Histogramm mit Normalverteilungskurve der Schwefelkonzentration in der TMR ohne Anionenration (N = 258; MW = 1,54; s = 1,051)**

#### 4.1.2 Schwefelkonzentration in der TMR zwischen 2006 und 2012

In Tabelle 14 und Abbildung 6 sind die Schwefelmittelwerte und deren Standardabweichung im Laufe der Jahre 2006 bis 2012 dargestellt. Die Schwefelkonzentration wächst kontinuierlich von 2006 bis 2009 um insgesamt 0,95 g/kg. Von 2008 bis 2009 erhöht sich die Konzentration fast doppelt so stark wie in den Jahren zuvor. Danach fällt und steigt die Konzentration abwechselnd jedes Jahr. Im Jahr 2011 wird die höchste Konzentration (2,70 g/kg) gemessen. Eine signifikante Differenz der Mittelwerte auf dem Niveau  $p < 0,05$  besteht zwischen dem Jahr 2006 und 2009 bis 2012, 2007 und 2009 bzw. 2011, 2008 und 2011.

Vergleicht man die Schwefelkonzentration der TMR mit ( $MW_{mit}$ ) und ohne ( $MW_{ohne}$ ) Anionenration wird deutlich, dass der Schwefelgehalt sich unter Verabreichung von sauren Salzen beinahe verdoppelt (Tabelle 14, Abbildung 7, Abbildung 8). Im Jahr 2011 wird sowohl mit (3,82 g/kg) als auch ohne (2,18 g/kg) saure Salze die höchste Konzentration gemessen. Die niedrigste Konzentration mit einer Anionenration liegt im Jahr 2007 (2,72 g/kg), ohne eine Anionenration im Jahr 2006 (1,17 g/kg) vor.

Tabelle 14 Vergleich des Schwefelgehalts (g/kg TM) in der TMR von 2006 bis 2012

| Jahr   | MW                    | MW <sub>mit</sub> | MW <sub>ohne</sub>    | N   | N <sub>mit</sub> | N <sub>ohne</sub> |
|--------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-----|------------------|-------------------|
| 2006   | 1,57 <sup>a,b</sup>   | 2,96 <sup>a</sup> | 1,17 <sup>a,b</sup>   | 71  | 15               | 55                |
| 2007   | 1,78 <sup>b,c,e</sup> | 2,72 <sup>a</sup> | 1,34 <sup>b,c,e</sup> | 71  | 23               | 48                |
| 2008   | 2,06 <sup>b,c,e</sup> | 3,42 <sup>a</sup> | 1,23 <sup>b,c,e</sup> | 74  | 27               | 43                |
| 2009   | 2,52 <sup>c,d,e</sup> | 3,78 <sup>a</sup> | 1,76 <sup>c,d,e</sup> | 52  | 18               | 31                |
| 2010   | 2,26 <sup>d,e</sup>   | 2,99 <sup>a</sup> | 1,92 <sup>d,e</sup>   | 57  | 18               | 39                |
| 2011   | 2,70 <sup>d,e</sup>   | 3,82 <sup>a</sup> | 2,18 <sup>d,e</sup>   | 48  | 15               | 30                |
| 2012   | 2,38 <sup>e</sup>     | 3,02 <sup>a</sup> | 1,80 <sup>e</sup>     | 23  | 11               | 12                |
| Gesamt | 2,11                  | 3,24              | 1,54                  | 396 | 127              | 258               |
| F      | 4,7                   | 1,5               | 5,6                   |     |                  |                   |
| p      | 0,000                 | 0,182             | 0,000                 |     |                  |                   |

<sup>a-e</sup> Statistisch signifikante Unterschiede auf dem  $p < 0,05$  Niveau sind durch verschiedene Indizes gekennzeichnet.

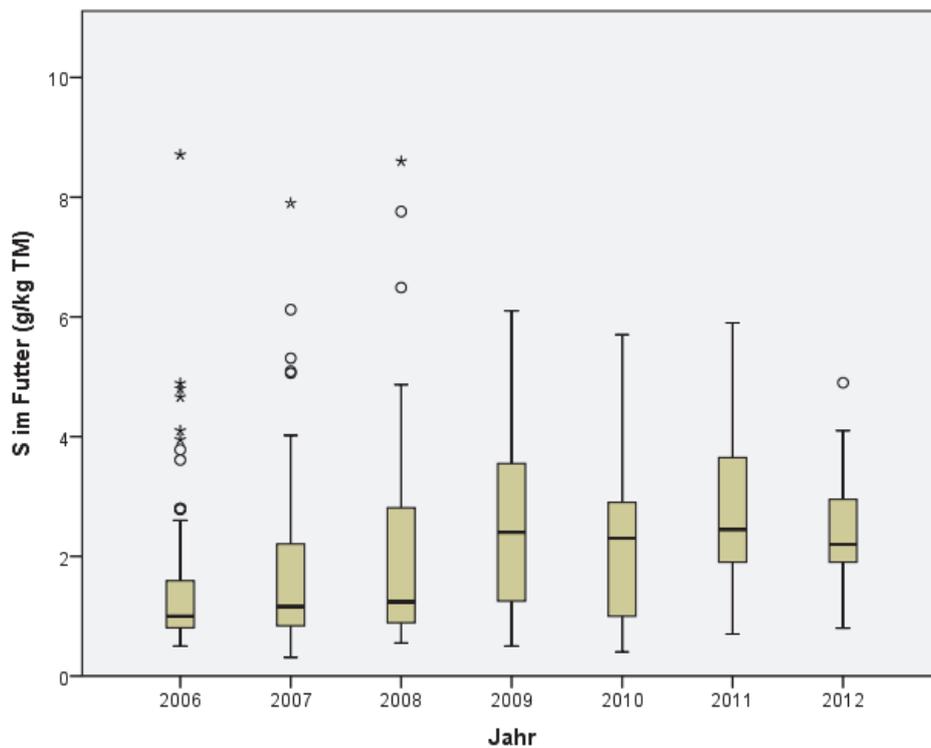


Abbildung 6 Schwefelkonzentration in der TMR von 2006 bis 2012 (N = 396; F = 4,7; p = 0,000)

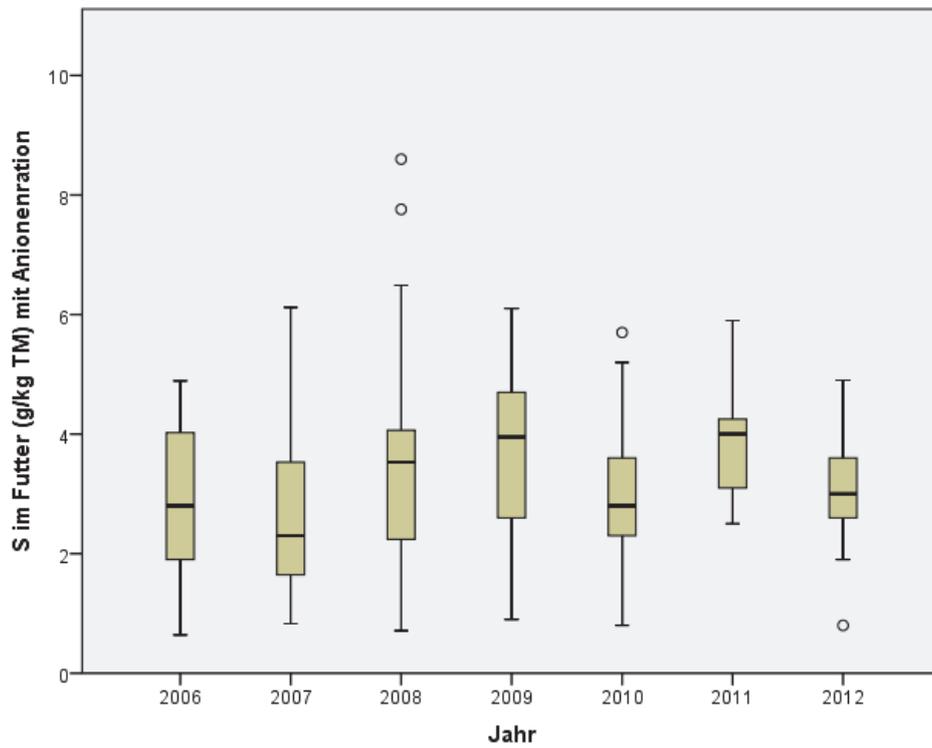


Abbildung 7 Schwefelkonzentration in der TMR mit Anionenration von 2006 bis 2012 (N = 127; F = 1,5; p = 0,182)

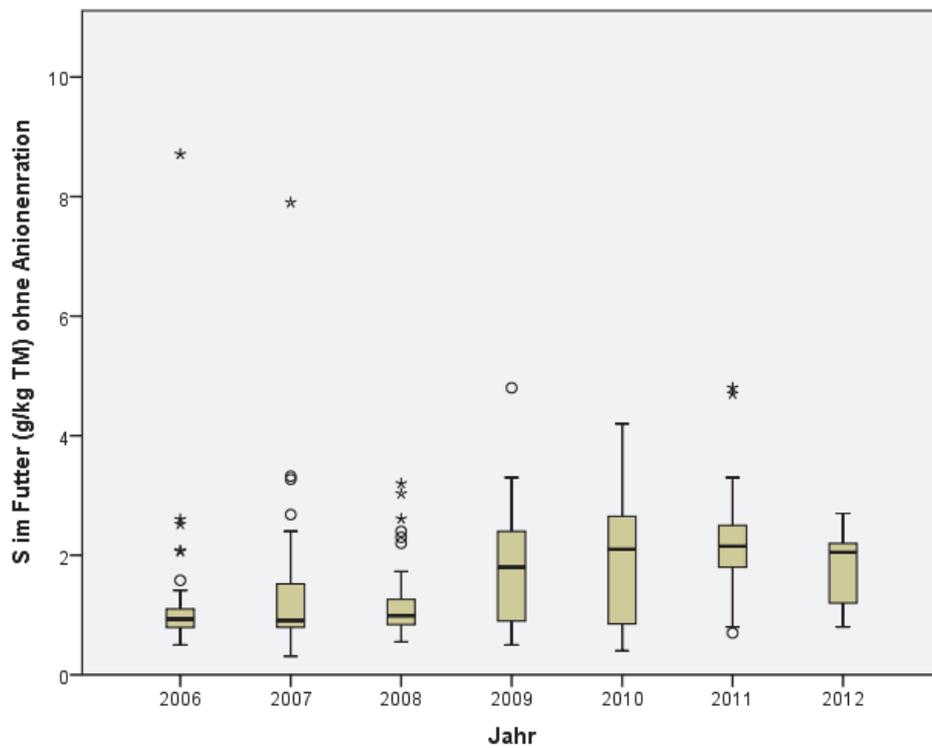


Abbildung 8 Schwefelkonzentration in der TMR ohne Anionenration von 2006 bis 2012 (N = 258; F = 5,6; p = 0,000)

### 4.1.3 Schwefelgehalt in der TMR im Vergleich zwischen den Bundesländern

Tabelle 15 lässt die Schwefelmittelwerte für die verschiedenen Bundesländer erkennen. Berücksichtigt wurden alle Bundesländer mit einem ausreichenden Datensatz. Die meisten Proben stammen aus Sachsen-Anhalt. Der Mittelwert der Schwefelkonzentration in Sachsen ist mit 2,85 g/kg am höchsten. Der niedrigste Mittelwert mit 1,77 g/kg liegt in Sachsen-Anhalt vor.

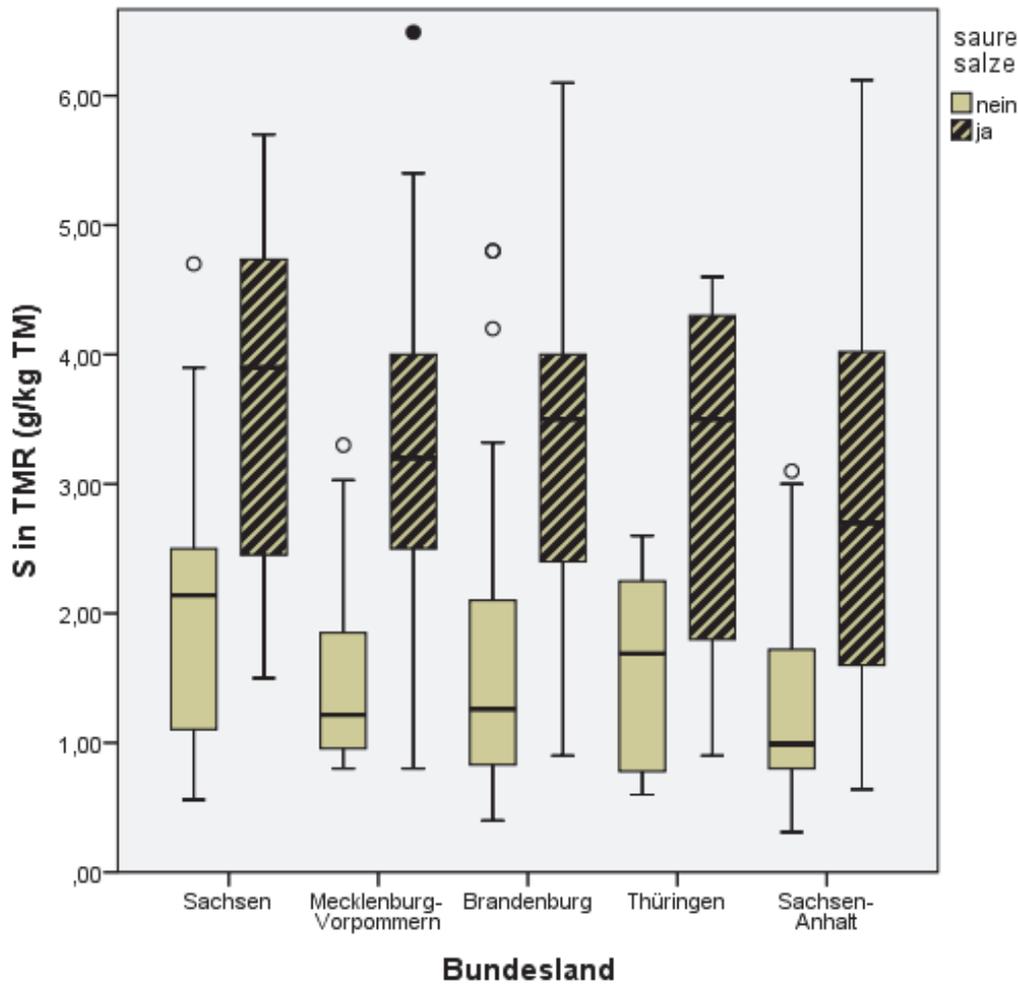
In Tabelle 15 und Abbildung 9 wird die Schwefelkonzentration im Futter unter Berücksichtigung der Anionenration veranschaulicht. Die Schwefelkonzentration ohne eine Anionenration ist in Sachsen-Anhalt (1,30 g/kg S), Thüringen (1,59 g/kg S) und Brandenburg (1,60 g/kg S) besonders niedrig. Die Futterrationen in Sachsen (2,23 g/kg S) hingegen versorgen die Tiere reichlicher.

Die Schwefelkonzentration im Futter unter der Verabreichung einer Anionenration ist stets höher (2,94–3,77 g/kg S), wobei Sachsen auch hier die höchste Konzentration erreicht.

**Tabelle 15 Vergleich der Schwefelkonzentration (g/kg TM) der TMR innerhalb Deutschlands**

| Bundesland             | MW                  | MW <sub>mit</sub> | MW <sub>ohne</sub>      | N   | N <sub>mit</sub> | N <sub>ohne</sub> |
|------------------------|---------------------|-------------------|-------------------------|-----|------------------|-------------------|
| Sachsen                | 2,85 <sup>a,b</sup> | 3,77 <sup>a</sup> | 2,23 <sup>c,d</sup>     | 61  | 23               | 36                |
| Mecklenburg-Vorpommern | 2,56 <sup>b,c</sup> | 3,42 <sup>a</sup> | 1,81 <sup>b,c,d</sup>   | 39  | 18               | 20                |
| Brandenburg            | 2,21 <sup>b</sup>   | 3,38 <sup>a</sup> | 1,60 <sup>a,b,c</sup>   | 83  | 26               | 54                |
| Thüringen              | 2,00 <sup>b,c</sup> | 3,10 <sup>a</sup> | 1,59 <sup>a,b,c,d</sup> | 22  | 6                | 16                |
| Sachsen-Anhalt         | 1,77 <sup>c</sup>   | 2,94 <sup>a</sup> | 1,30 <sup>a,b</sup>     | 187 | 53               | 129               |
| Gesamt                 | 2,12                | 3,26              | 1,55                    | 392 | 126              | 255               |
| F                      | 8,2                 | 1,4               | 6,4                     |     |                  |                   |
| p                      | 0,000               | 0,248             | 0,000                   |     |                  |                   |

<sup>a-d</sup> Statistisch signifikante Unterschiede auf dem  $p < 0,05$  Niveau sind durch verschiedene Indizes gekennzeichnet.



**Abbildung 9 Schwefelgehalt in der TMR innerhalb der Bundesländer mit und ohne Anionenration**

#### 4.1.4 Jahreszeitliche Veränderungen der Schwefelkonzentration in der TMR

Tabelle 16 verdeutlicht die Schwefelmittelwerte der Jahresquartale. Innerhalb eines Jahres schwillt die Konzentration zur Jahresmitte und zum Ende an. Abbildung 10 veranschaulicht diese jahreszeitliche Dynamik. Von Januar bis März wird die niedrigste Konzentration im Futter ersichtlich. Bei der Betrachtung jedes einzelnen Monats eines Jahres (Abbildung 40) wird deutlich, dass die Schwefelkonzentration im Futter sowohl am Anfang des Jahres als auch im August sehr gering ist. Im Juni und Oktober hingegen sind Mittelwertspitzen zu beobachten.

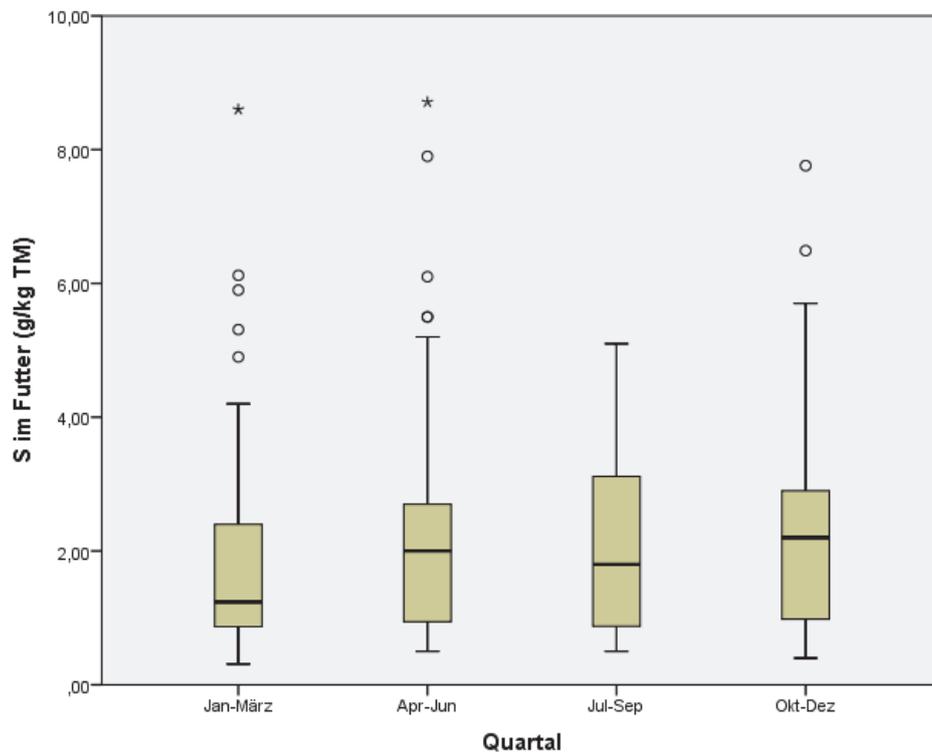
Die mittlere Schwefelkonzentration sowohl mit als auch ohne Anionenration folgt dem selben jahreszeitlichen Trend (Tabelle 16, Abbildung 38, Abbildung 39). Abgesehen von April bis Juni ist die Schwefelkonzentration mehr als doppelt so hoch unter der Zugabe. Ohne die

Verabreichung einer Anionenration sind im Juni und November die höchsten Schwefelgehalte messbar (Abbildung 42). Der Schwefelgehalt unter der Gabe einer Anionenration (Abbildung 41) zeigt hingegen im November den geringsten Schwefelgehalt. Statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Quartalen hinsichtlich der Schwefelkonzentration bestehen nur in der Gruppe ohne die Anionenration.

**Tabelle 16 Jahreszeitlicher Verlauf der Schwefelkonzentration (g/kg TM) in der TMR**

| Quartal            | MW                | MW <sub>mit</sub> | MW <sub>ohne</sub>  | N   | N <sub>mit</sub> | N <sub>ohne</sub> |
|--------------------|-------------------|-------------------|---------------------|-----|------------------|-------------------|
| Januar – März      | 1,86 <sup>a</sup> | 3,10 <sup>a</sup> | 1,28 <sup>a,b</sup> | 97  | 29               | 67                |
| April – Juni       | 2,16 <sup>a</sup> | 3,31 <sup>a</sup> | 1,70 <sup>b,c</sup> | 131 | 37               | 91                |
| Juli – September   | 2,13 <sup>a</sup> | 2,98 <sup>a</sup> | 1,27 <sup>b</sup>   | 83  | 38               | 40                |
| Oktober – Dezember | 2,30 <sup>a</sup> | 3,73 <sup>a</sup> | 1,77 <sup>c</sup>   | 85  | 23               |                   |
| Gesamt             | 2,11              | 3,24              | 1,54                | 396 | 127              | 258               |
| F                  | 1,6               | 1,3               | 4,0                 |     |                  |                   |
| p                  | 0,199             | 0,282             | 0,008               |     |                  |                   |

<sup>a-c</sup> Statistisch signifikante Unterschiede auf dem  $p < 0,05$  Niveau sind durch verschiedene Indizes gekennzeichnet.



**Abbildung 10 Jahreszeitliche Veränderungen der Schwefelkonzentration in der TMR pro Quartal (N = 396; F = 1,6; p = 0,199)**

#### 4.1.5 Aufteilung der Betriebe nach dem Schwefelstatus

Die vorliegenden Daten bestehen aus jeweils einem Wert pro Untersuchungsdatum und Betrieb, so dass die Daten nicht weiter aggregiert werden müssen, um Betriebsmittelwerte zu erhalten. Die Betriebswerte wurden in drei Gruppen unterteilt.

Die Aufteilung der Gruppen nach den Referenzwerten von REEVES (2004) und NRC (2001):

|                |              |
|----------------|--------------|
| Unterversorgt: | < 1,6 g/kg S |
| Adäquat:       | 1,6–2 g/kg S |
| Hochversorgt:  | > 2–4 g/kg S |
| Toxisch:       | > 4 g/kg S   |

In Tabelle 17 sind die beprobten Betriebe nach ihrem Schwefelstatus in die Gruppen verteilt. Von den insgesamt 396 Betriebsschwefelwerten liegen lediglich 7,6% der Betriebe im adäquat versorgten Bereich. 46,0% der Betriebe sind unversorgt und 35,6% hochversorgt. 10,9% der Betriebe befinden sich im toxischen Bereich.

**Tabelle 17 Verteilung der Betriebe (N) nach dem Schwefelstatus**

| Schwefelstatus | N   | N (%) | MW   | s     |
|----------------|-----|-------|------|-------|
| Unterversorgt  | 182 | 46,0  | 0,93 | 0,243 |
| Adäquat        | 30  | 7,6   | 1,83 | 0,139 |
| Hochversorgt   | 141 | 35,6  | 2,77 | 0,582 |
| Toxisch        | 43  | 10,9  | 5,14 | 1,186 |
| Gesamt         | 396 | 100   | 2,11 | 1,451 |

Am Tag der Bestandsuntersuchung wurde ein vom Betrieb ausgefüllter Fragebogen mitgenommen. Aus diesen Daten ergeben sich u.a. die Angaben zur Anionenration. Von den 396 auf Schwefel untersuchten Betrieben, machten 385 Betriebe Angaben zu einer Anionenration. Eine Anionenration wird demzufolge von 127 Betrieben genutzt. 258 Betriebe füttern keine sauren Salze. Die Betriebe mit und ohne eine Anionenration sind in Tabelle 18 nach dem Schwefelstatus aufgeteilt. Hierbei fällt auf, dass die Betriebe ohne die Zufütterung von sauren Salzen am häufigsten (62%) im Mangelbereich liegen. Die Betriebe mit einer Anionenration befinden sich hingegen hauptsächlich (52,8%) im hochversorgten Bereich.

**Tabelle 18 Verteilung der Betriebe mit und ohne Anionenration nach ihrem Schwefelstatus**

| <b>Schwefelstatus</b> | <b>Nein</b> | <b>Ja</b> | <b>Gesamt</b> |
|-----------------------|-------------|-----------|---------------|
| Unterversorgt         | 160         | 19        | 179           |
|                       | 62%         | 15%       | 46,5%         |
| Adäquat               | 23          | 5         | 28            |
|                       | 8,9%        | 3,9%      | 7,3%          |
| Hochversorgt          | 69          | 67        | 136           |
|                       | 26,7%       | 52,8%     | 35,3%         |
| Toxisch               | 6           | 36        | 42            |
|                       | 2,3%        | 28,3%     | 10,9%         |
| Gesamt                | 258         | 127       | 385           |
|                       | 100,0%      | 100,0%    | 100,0%        |

In Tabelle 19 ist der Schwefelstatus der einzelnen Bundesländer dargestellt.

Beachtlich ist, dass die Betriebe insgesamt ihre Tiere zu 45,4% unter und nur zu 7,7% adäquat versorgen. In Sachsen-Anhalt ist bei mehr als der Hälfte der Betriebe (58,3%) die Schwefelversorgung mangelhaft. Brandenburg (13,3%) ist im adäquaten Bereich am stärksten vertreten. Überwiegend hochversorgende (54,1%) und toxische Mengen (18,0%) an Schwefel werden an die Tiere in Sachsen verfüttert.

**Tabelle 19 Schwefelversorgung (g/kg TM) der Bundesländer sortiert nach ihrem Schwefelstatus**

| <b>Bundesland</b>      |   | <b>Schwefelstatus</b> |                |                     |                | <b>Gesamt</b> |
|------------------------|---|-----------------------|----------------|---------------------|----------------|---------------|
|                        |   | <b>Unterversorgt</b>  | <b>Adäquat</b> | <b>Hochversorgt</b> | <b>Toxisch</b> |               |
| Sachsen-Anhalt         | N | 109                   | 11             | 53                  | 14             | 187           |
|                        | % | 58,3%                 | 5,9%           | 28,3%               | 7,5%           | 100,0%        |
| Brandenburg            | N | 33                    | 11             | 29                  | 10             | 83            |
|                        | % | 39,8%                 | 13,3%          | 34,9%               | 12,0%          | 100,0%        |
| Mecklenburg-Vorpommern | N | 16                    | 0              | 18                  | 5              | 39            |
|                        | % | 41,0%                 | 0,0%           | 46,2%               | 12,8%          | 100,0%        |
| Sachsen                | N | 11                    | 6              | 33                  | 11             | 61            |
|                        | % | 18,0%                 | 9,8%           | 54,1%               | 18,0%          | 100,0%        |
| Thüringen              | N | 9                     | 2              | 8                   | 3              | 22            |
|                        | % | 40,9%                 | 9,1%           | 36,4%               | 13,6%          | 100,0%        |
| Gesamt                 | N | 178                   | 30             | 141                 | 43             | 392           |
|                        | % | 45,4%                 | 7,7%           | 36,0%               | 11,0%          | 100,0%        |

F = 40,3; p = 0,000

#### 4.1.6 Zusammenhang zwischen der Schwefelkonzentration in der TMR und der Milchleistung

Tabelle 20 zeigt die durchschnittliche Jahresmilchleistung (kg/Kuh) der verschiedenen Bundesländer der Jahre 2006 bis 2012. Insgesamt stieg die durchschnittliche Jahresmilchleistung jedes Jahr kontinuierlich an. Sachsen (9634 kg/Kuh) und Mecklenburg-Vorpommern (9630 kg/Kuh) erzielten insgesamt die höchsten Erträge. Sachsen erlangte im Jahr 2012 mit 10488 kg/Kuh den höchsten Durchschnitt der Jahresmilchleistung. Die niedrigsten Erträge insgesamt erzielte Sachsen-Anhalt (9089 kg/Kuh). Im Jahr 2007 verzeichnete Thüringen mit 8005 kg/Kuh den niedrigsten Durchschnitt der Jahresmilchleistung. Aus Niedersachsen liegen zu wenige Daten vor. Die Gruppenmittelwerte der durchschnittlichen Jahresmilchleistung unterscheiden sich statistisch höchst signifikant.

**Tabelle 20 Durchschnittliche Jahresmilchleistung (kg/Kuh) der Bundesländer zwischen 2006 und 2012**

|               | Sachsen-Anhalt | Brandenburg | Mecklenburg-Vorpommern | Sachsen | Thüringen | Gesamt |
|---------------|----------------|-------------|------------------------|---------|-----------|--------|
| <b>2006</b>   | 8857           | 9125        | 9273                   | 9027    | 10300     | 9009   |
| <b>N</b>      | 171            | 73          | 44                     | 30      | 4         | 322    |
| <b>2007</b>   | 9076           | 8782        | 8924                   | 9366    | 8005      | 9016   |
| <b>N</b>      | 196            | 94          | 23                     | 49      | 5         | 367    |
| <b>2008</b>   | 9003           | 9092        | 10028                  | 10012   | 8711      | 9280   |
| <b>N</b>      | 193            | 64          | 50                     | 45      | 9         | 361    |
| <b>2009</b>   | 9102           | 9371        | 9236                   | 9939    | 8686      | 9304   |
| <b>N</b>      | 88             | 33          | 37                     | 50      | 22        | 230    |
| <b>2010</b>   | 9479           | 9283        | 9802                   | 9298    | 9495      | 9452   |
| <b>N</b>      | 118            | 36          | 31                     | 58      | 22        | 265    |
| <b>2011</b>   | 8999           | 9719        | 10284                  | 9613    | 9386      | 9465   |
| <b>N</b>      | 79             | 69          | 15                     | 57      | 18        | 238    |
| <b>2012</b>   | 9538           | 9667        | 10682                  | 10488   | 9949      | 9887   |
| <b>N</b>      | 41             | 40          | 11                     | 23      | 9         | 124    |
| <b>Gesamt</b> | 9089           | 9228        | 9630                   | 9634    | 9192      | 9273   |
| <b>N</b>      | 886            | 409         | 211                    | 312     | 89        | 1907   |

$F_{\text{Bundesland}} = 25,0; p = 0,000$

Tabelle 21 und Abbildung 43 veranschaulichen den Zusammenhang zwischen der Schwefelkonzentration im Futter und der durchschnittlichen Jahresmilchleistung (kg) der Betriebe. In den verschiedenen Gruppen sind nur geringe Unterschiede zu erkennen. Die Milchleistung steigt gering von Gruppe zu Gruppe an. Der größte Anstieg (435 kg) befindet sich vom unterversorgten zum adäquaten Bereich. Die Differenz der Mittelwerte auf dem Niveau  $p < 0,05$  ist zwischen den Gruppen Unterversorgt und Hochversorgt bzw. Toxisch signifikant.

**Tabelle 21 Durchschnittliche Jahresmilchleistung (kg) der Betriebe insgesamt aufgeteilt nach ihrem Schwefelstatus**

| Schwefelstatus | MW                  | s      | N   |
|----------------|---------------------|--------|-----|
| Unterversorgt  | 8968 <sup>a,b</sup> | 986,7  | 173 |
| Adäquat        | 9403 <sup>b,c</sup> | 824,1  | 27  |
| Hochversorgt   | 9518 <sup>c</sup>   | 980,0  | 131 |
| Toxisch        | 9541 <sup>c</sup>   | 942,4  | 40  |
| Gesamt         | 9256                | 1002,4 | 371 |

<sup>a-c</sup> Statistisch signifikante Unterschiede auf dem  $p < 0,05$  Niveau sind mit verschiedenen Indizes markiert.

F = 9,6; p = 0,000

#### 4.1.7 Zusammenhang zwischen der Schwefelkonzentration in der TMR und verschiedenen Fruchtbarkeitsparametern

Die Fruchtbarkeitsparameter Zwischenkalbezeit (Tabelle 22, Abbildung 44), Rastzeit (Tabelle 23, Abbildung 45) und Besamungsindex (Tabelle 24, Abbildung 46) variieren geringfügig innerhalb der verschiedenen Schwefelstatusgruppen. Sie weisen keinen statistisch signifikanten Unterschied zur Schwefelversorgung auf.

**Tabelle 22 Durchschnittliche Zwischenkalbezeit in Tagen aufgeteilt nach dem Schwefelstatus**

| Zwischenkalbezeit | MW                 | s     | N   |
|-------------------|--------------------|-------|-----|
| Unterversorgt     | 410,1 <sup>a</sup> | 19,79 | 165 |
| Adäquat           | 412,4 <sup>a</sup> | 12,36 | 24  |
| Hochversorgt      | 412,1 <sup>a</sup> | 15,90 | 127 |
| Toxisch           | 410,7 <sup>a</sup> | 12,53 | 37  |
| Gesamt            | 411,1              | 17,32 | 353 |

<sup>a</sup> Statistisch signifikante Unterschiede auf dem  $p < 0,05$  Niveau sind mit verschiedenen Indizes markiert.

F = 0,4; p = 0,772

**Tabelle 23 Durchschnittliche Rastzeit in Tagen aufgeteilt nach dem Schwefelstatus**

| Rastzeit      | MW                | s     | N   |
|---------------|-------------------|-------|-----|
| Unterversorgt | 81,7 <sup>a</sup> | 11,46 | 160 |
| Adäquat       | 81,8 <sup>a</sup> | 8,17  | 24  |
| Hochversorgt  | 81,6 <sup>a</sup> | 14,12 | 120 |
| Toxisch       | 80,0 <sup>a</sup> | 8,21  | 37  |
| Gesamt        | 81,5              | 11,96 | 341 |

<sup>a</sup> Statistisch signifikante Unterschiede auf dem  $p < 0,05$  Niveau sind mit verschiedenen Indizes markiert.

F = 0,2; p = 0,873

**Tabelle 24 Durchschnittlicher Besamungsindex aufgeteilt nach dem Schwefelstatus**

| Besamungsindex | MW               | s    | N   |
|----------------|------------------|------|-----|
| Unterversorgt  | 2,5 <sup>a</sup> | 0,51 | 162 |
| Adäquat        | 2,6 <sup>a</sup> | 0,65 | 24  |
| Hochversorgt   | 2,7 <sup>a</sup> | 0,49 | 119 |
| Toxisch        | 2,6 <sup>a</sup> | 0,42 | 36  |
| Gesamt         | 2,6              | 0,51 | 341 |

<sup>a</sup> Statistisch signifikante Unterschiede auf dem  $p < 0,05$  Niveau sind mit verschiedenen Indizes markiert.

F = 5,0; p = 0,002

#### 4.1.8 Zusammenhang zwischen der Schwefelkonzentration in der TMR und Erkrankungen

In Tabelle 25, Tabelle 26 und Tabelle 27 ist die Schwefelstatusverteilung in Beziehung zum Auftreten von Problemen mit Ovarialzysten, Nachgeburtsverhalten (Retentio Sec.) und Kälbervitalität der untersuchten Betriebe aufgeführt. Der Chi-Quadrat-Test zeigt bei dem Parameter Ovarialzysten einen signifikanten und bei Retentio sec. einen sehr signifikanten Zusammenhang zur Schwefelkonzentration im Futter. Die Kälbervitalitätsprobleme hängen nicht signifikant damit zusammen.

Betrachtet man die Gruppe der Betriebe mit Ovarialzysten als Bestandsproblem, so fällt auf, dass gut die Hälfte (51,9%) der Betriebe im unterversorgten Bereich liegt. Nur 5,6% der Betriebe versorgen ihre Tiere adäquat. In der Gruppe der Betriebe ohne ein Bestandsproblem mit Ovarialzysten befinden sich hingegen fast doppelt so viele (10,3%) im adäquat versorgten Bereich.

Die Gruppe der Betriebe mit Nachgeburtsverhalten als Bestandsproblem befindet sich ebenso knapp zur Hälfte (49,3%) im unterversorgten und nur zu 8% im adäquaten Bereich. Der größte Teil (45,6%) der Betriebe ohne Probleme mit Nachgeburtsverhalten versorgt seine Tiere mit Schwefel hoch.

Ähnlich verhält sich die Verteilung der Betriebe mit Kälbervitalitätsproblemen. Hier versorgen mehr als die Hälfte (54,5%) der Betriebe ihre Tiere mangelhaft. Die Gruppe der Betriebe ohne Kälbervitalitätsprobleme versorgt sie hingegen zu 45,9% hoch mit Schwefel.

**Tabelle 25 Betriebe mit/ohne Ovarialzysten als Bestandsproblem aufgeteilt nach dem Schwefelstatus**

| Ovarialzysten | Nein   | Ja     | Gesamt |
|---------------|--------|--------|--------|
| Unterversorgt | 59     | 28     | 87     |
|               | 30,3%  | 51,9%  | 34,9%  |
| Adäquat       | 20     | 3      | 23     |
|               | 10,3%  | 5,6%   | 9,2%   |
| Hochversorgt  | 89     | 19     | 108    |
|               | 45,6%  | 35,2%  | 43,4%  |
| Toxisch       | 27     | 4      | 31     |
|               | 13,8%  | 7,4%   | 12,4%  |
| Gesamt        | 195    | 54     | 249    |
|               | 100,0% | 100,0% | 100,0% |

Chi-Quadrat-Test:  $p = 0,028$

**Tabelle 26 Betriebe mit/ohne Nachgeburtverhalten als Bestandsproblem aufgeteilt nach dem Schwefelstatus**

| <b>Retentio sec.</b> | <b>Nein</b> | <b>Ja</b> | <b>Gesamt</b> |
|----------------------|-------------|-----------|---------------|
| Unterversorgt        | 46          | 68        | 114           |
|                      | 31,1%       | 49,3%     | 39,9%         |
| Adäquat              | 15          | 11        | 26            |
|                      | 10,1%       | 8,0%      | 9,1%          |
| Hochversorgt         | 64          | 50        | 114           |
|                      | 43,2%       | 36,2%     | 39,9%         |
| Toxisch              | 23          | 9         | 32            |
|                      | 15,5%       | 6,5%      | 11,2%         |
| Gesamt               | 148         | 138       | 286           |
|                      | 100,0%      | 100,0%    | 100,0%        |

Chi-Quadrat-Test: p = 0,006

**Tabelle 27 Betriebe mit/ohne Kälbervitalitätsproblemen aufgeteilt nach dem Schwefelstatus**

| <b>Kälbervitalitätsproblem</b> | <b>Nein</b> | <b>Ja</b> | <b>Gesamt</b> |
|--------------------------------|-------------|-----------|---------------|
| Unterversorgt                  | 69          | 6         | 75            |
|                                | 31,4%       | 54,5%     | 32,5%         |
| Adäquat                        | 21          | 1         | 22            |
|                                | 9,5%        | 9,1%      | 9,5%          |
| Hochversorgt                   | 101         | 1         | 102           |
|                                | 45,9%       | 9,1%      | 44,2%         |
| Toxisch                        | 29          | 3         | 32            |
|                                | 13,2%       | 27,3%     | 13,9%         |
| Gesamt                         | 220         | 11        | 231           |
|                                | 100,0%      | 100,0%    | 100,0%        |

Chi-Quadrat-Test: p = 0,091

Die Verteilung der Betriebe mit und ohne Klauen- bzw. Gliedmaßenerkrankungen sind in Tabelle 28 nach ihrem Schwefelstatus sortiert. Auffällig ist, dass sich die meisten Betriebe mit einer Klauen- bzw. Gliedmaßenerkrankungsproblematik (52,6%) im Mangelbereich der Schwefelversorgung befinden. Die Betriebe ohne eine solche Problematik versorgen ihre Tiere hingegen knapp zur Hälfte (48,5%) hoch. Der Chi-Quadrat-Test zeigt einen höchst signifikanten Zusammenhang zwischen der Schwefelkonzentration im Futter und Klauen- bzw. Gliedmaßenerkrankungen.

**Tabelle 28 Verteilung der Betriebe mit und ohne Klauen-/Gliedermaßenerkrankung aufgeteilt nach ihrem Schwefelstatus**

| <b>Klauen-/<br/>Gliedermaßenerkrankung</b> | <b>Nein</b> | <b>Ja</b> | <b>Gesamt</b> |
|--|-------------|-----------|---------------|
| Unterversorgt                              | 38          | 101       | 139           |
|  | 28,8%       | 52,6%     | 42,9%         |
| Adäquat                                    | 10          | 15        | 25            |
|  | 7,6%        | 7,8%      | 7,7%          |
| Hochversorgt                               | 64          | 60        | 124           |
|  | 48,5%       | 31,3%     | 38,3%         |
| Toxisch                                    | 20          | 16        | 36            |
|  | 15,2%       | 8,3%      | 11,1%         |
| Gesamt                                     | 132         | 192       | 324           |
|  | 100,0%      | 100,0%    | 100,0%        |

Chi-Quadrat-Test:  $p = 0,000$

Für den Zusammenhang zwischen der Schwefelkonzentration und Stoffwechselstörungen (Tabelle 29) zeigt der Chi-Quadrat-Test eine Signifikanz an. Es fällt auf, dass mehr als die Hälfte (51,4%) der Betriebe mit einer Stoffwechselproblematik im mangelversorgten Schwefelbereich liegen. Im hochversorgten Bereich hingegen befindet sich der größte Teil (48,2%) der Betriebe ohne Stoffwechselstörung.

**Tabelle 29 Verteilung der Betriebe nach Auftreten von Stoffwechselstörungen**

| <b>Stoffwechselstörungen</b> | <b>Nein</b> | <b>Ja</b> | <b>Gesamt</b> |
|------------------------------|-------------|-----------|---------------|
| Unterversorgt                | 41          | 93        | 134           |
|                              | 29,1%       | 51,4%     | 41,6%         |
| Adäquat                      | 13          | 14        | 27            |
|                              | 9,2%        | 7,7%      | 8,4%          |
| Hochversorgt                 | 68          | 56        | 124           |
|                              | 48,2%       | 30,9%     | 38,5%         |
| Toxisch                      | 19          | 18        | 37            |
|                              | 13,5%       | 9,9%      | 11,5%         |
| Gesamt                       | 141         | 181       | 322           |
|                              | 100,0%      | 100,0%    | 100,0%        |

Chi-Quadrat-Test:  $p = 0,001$

Die Verteilung der Betriebe mit und ohne Verdauungsproblemen, wie zum Beispiel Verdauungsstörungen, Pansenazidose, Pansenalkalose und Labmagenverlagerungen, sind in Tabelle 30, Tabelle 31, Tabelle 32 und Tabelle 33 dargestellt. Der Chi-Quadrat-Test zeigt

einen signifikanten Zusammenhang zwischen dem Schwefelstatus und Pansenazidosen, bzw. Labmagenverlagerungen. 22 der insgesamt 52 Betriebe mit einer Verdauungsstörung liegen im Mangelbereich. Wohingegen 88 der 196 Betriebe ohne Verdauungsstörung mit Schwefel hochversorgt sind. Beim Auftreten von Pansenazidose ist bei fast 2/3 der Betriebe ein Mangelbereich erkennbar, ebenso bei mehr als die Hälfte (54,3%) der Betriebe mit Labmagenverlagerungen. Bei letzteren befinden sich lediglich 6,4% im adäquaten Bereich. Im Vergleich hierzu liegt knapp die Hälfte (45,7%) ohne Labmagenverlagerungen im hochversorgten Bereich.

**Tabelle 30 Verteilung der Betriebe nach Auftreten von Verdauungsstörungen**

| <b>Verdauungsstörungen</b> | <b>Nein</b> | <b>Ja</b> | <b>Gesamt</b> |
|----------------------------|-------------|-----------|---------------|
| Unterversorgt              | 64          | 22        | 86            |
|                            | 32,7%       | 42,3%     | 34,7%         |
| Adäquat                    | 19          | 5         | 24            |
|                            | 9,7%        | 9,6%      | 9,7%          |
| Hochversorgt               | 88          | 18        | 106           |
|                            | 44,9%       | 34,6%     | 42,7%         |
| Toxisch                    | 25          | 7         | 32            |
|                            | 12,8%       | 13,5%     | 12,9%         |
| Gesamt                     | 196         | 52        | 248           |
|                            | 100,0%      | 100,0%    | 100,0%        |

Chi-Quadrat-Test:  $p = 0,544$

**Tabelle 31 Verteilung der Betriebe nach Auftreten von Pansenazidose**

| <b>Pansenazidose</b> | <b>Nein</b> | <b>Ja</b> | <b>Gesamt</b> |
|----------------------|-------------|-----------|---------------|
| Unterversorgt        | 65          | 22        | 87            |
|                      | 30,7%       | 62,9%     | 35,2%         |
| Adäquat              | 20          | 3         | 23            |
|                      | 9,4%        | 8,6%      | 9,3%          |
| Hochversorgt         | 97          | 8         | 105           |
|                      | 45,8%       | 22,9%     | 42,5%         |
| Toxisch              | 30          | 2         | 32            |
|                      | 14,2%       | 5,7%      | 13,0%         |
| Gesamt               | 212         | 35        | 247           |
|                      | 100,0%      | 100,0%    | 100,0%        |

Chi-Quadrat-Test:  $p = 0,003$

**Tabelle 32 Verteilung der Betriebe nach Auftreten von Pansenalkalose**

| <b>Pansenalkalose</b> | <b>Nein</b> | <b>Ja</b> | <b>Gesamt</b> |
|-----------------------|-------------|-----------|---------------|
| Unterversorgt         | 70          | 2         | 72            |
|                       | 31,5%       | 66,7%     | 31,0%         |
| Adäquat               | 21          | 1         | 22            |
|                       | 9,5%        | 33,3%     | 9,8%          |
| Hochversorgt          | 101         | 0         | 101           |
|                       | 45,5%       | 0,0%      | 44,9%         |
| Toxisch               | 30          | 0         | 30            |
|                       | 13,5%       | 0,0%      | 13,3%         |
| Gesamt                | 222         | 3         | 225           |
|                       | 100,0%      | 100,0%    | 100,0%        |

Chi-Quadrat-Test:  $p = 0,200$ **Tabelle 33 Verteilung der Betriebe nach Auftreten von Labmagenverlagerungen**

| <b>Labmagenverlagerung</b> | <b>Nein</b> | <b>Ja</b> | <b>Gesamt</b> |
|----------------------------|-------------|-----------|---------------|
| Unterversorgt              | 53          | 51        | 104           |
|                            | 30,3%       | 54,3%     | 38,7%         |
| Adäquat                    | 18          | 6         | 24            |
|                            | 10,3%       | 6,4%      | 8,9%          |
| Hochversorgt               | 80          | 29        | 109           |
|                            | 45,7%       | 30,9%     | 40,5%         |
| Toxisch                    | 24          | 8         | 32            |
|                            | 13,7%       | 8,5%      | 11,9%         |
| Gesamt                     | 175         | 94        | 269           |
|                            | 100,0%      | 100,0%    | 100,0%        |

Chi-Quadrat-Test:  $p = 0,002$ 

#### **4.1.9 Zusammenhang zwischen der Schwefelkonzentration in der TMR ohne eine Anionenration und Erkrankungen**

In Tabelle 34, Tabelle 35, Tabelle 36 sind die Betriebe ohne Anionenration nach ihrem Schwefelstatus in Beziehung zum Auftreten von Bestandsproblemen mit Ovarialzysten, Nachgeburtverhalten und Kälbervitalität dargestellt. Der Chi-Quadrat-Test zeigt bei dem Parameter Ovarialzyste einen signifikanten und zum Parameter Nachgeburtverhalten einen hoch signifikanten Zusammenhang zur Schwefelkonzentration in der TMR. Der Parameter Kälbervitalität hängt jedoch nicht signifikant mit dem Schwefelgehalt der TMR zusammen.

In der Gruppe der Betriebe mit Ovarialzysten als Bestandsproblem sind beachtliche 70,6%

der Betriebe im unterversorgten Bereich und nur 2,9% im adäquaten Bereich.

Die Gruppe der Betriebe mit Nachgeburtverhalten als Bestandsproblem befindet sich ebenso zum größten Teil (68,1%) im unterversorgten Bereich und nur zu 7,7% im adäquaten Bereich. Jedoch liegt in dieser Gruppe kein Betrieb im toxischen Bereich.

Die Gruppe der Betriebe mit Kälbervitalitätsproblemen befindet sich zu 83,3% im unterversorgten Bereich. Im adäquaten Bereich sind die restlichen 16,7% der Betriebe.

**Tabelle 34 Ovarialzysten als Bestandsproblem der Betriebe ohne Anionenration aufgeteilt nach dem Schwefelstatus**

| Ovarialzysten | Nein   | Ja     | Gesamt |
|---------------|--------|--------|--------|
| Unterversorgt | 51     | 24     | 75     |
|               | 42,5%  | 70,6%  | 48,7%  |
| Adäquat       | 18     | 1      | 19     |
|               | 15,0%  | 2,9%   | 12,3%  |
| Hochversorgt  | 48     | 8      | 56     |
|               | 40,0%  | 23,5%  | 36,4%  |
| Toxisch       | 3      | 1      | 4      |
|               | 2,5%   | 2,9%   | 2,6%   |
| Gesamt        | 120    | 34     | 154    |
|               | 100,0% | 100,0% | 100,0% |

Chi-Quadrat-Test:  $p = 0,024$

**Tabelle 35 Nachgeburtverhalten als Bestandsproblem der Betriebe ohne Anionenration aufgeteilt nach dem Schwefelstatus**

| Retentio sec. | Nein   | Ja     | Gesamt |
|---------------|--------|--------|--------|
| Unterversorgt | 38     | 62     | 100    |
|               | 40,9%  | 68,1%  | 54,3%  |
| Adäquat       | 14     | 7      | 21     |
|               | 15,1%  | 7,7%   | 11,4%  |
| Hochversorgt  | 37     | 22     | 59     |
|               | 39,8%  | 24,2%  | 32,1%  |
| Toxisch       | 4      | 0      | 4      |
|               | 4,3%   | 0,0%   | 2,2%   |
| Gesamt        | 93     | 91     | 184    |
|               | 100,0% | 100,0% | 100,0% |

Chi-Quadrat-Test:  $p = 0,001$

**Tabelle 36 Kälbervitalitätsprobleme der Betriebe ohne Anionenration aufgeteilt nach dem Schwefelstatus**

| <b>Kälbervitalitätsprobleme</b> | <b>Nein</b> | <b>Ja</b> | <b>Gesamt</b> |
|---------------------------------|-------------|-----------|---------------|
| Unterversorgt                   | 60          | 5         | 65            |
|                                 | 44,1%       | 83,3%     | 45,8%         |
| Adäquat                         | 18          | 1         | 19            |
|                                 | 13,2%       | 16,7%     | 13,4%         |
| Hochversorgt                    | 54          | 0         | 54            |
|                                 | 39,7%       | 0,0%      | 38,0%         |
| Toxisch                         | 4           | 0         | 4             |
|                                 | 2,9%        | 0,0%      | 2,8%          |
| Gesamt                          | 136         | 6         | 142           |
|                                 | 100,0%      | 100,0%    | 100,0%        |

Chi-Quadrat-Test:  $p = 0,209$

Die Verteilung der Betriebe mit und ohne Klauen- bzw. Gliedmaßenerkrankungen sind in Tabelle 37 nach ihrem Schwefelstatus aufgeteilt. Der Chi-Quadrat-Test zeigt einen höchst signifikanten Zusammenhang. Auffällig ist, dass sich die meisten Betriebe mit einer Klauen- bzw. Gliedmaßenerkrankung (69,5%) im Mangelbereich der Schwefelversorgung befinden. Im adäquaten Bereich liegen nur 9,9% der Betriebe.

**Tabelle 37 Verteilung der Betriebe ohne Anionenration im Bezug auf Klauen-/Gliedmaßenerkrankungen aufgeteilt nach ihrem Schwefelstatus**

| <b>Klauen-/<br/>Gliedmaßenerkrankung</b> | <b>Nein</b> | <b>Ja</b> | <b>Gesamt</b> |
|--|-------------|-----------|---------------|
| Unterversorgt                            | 34          | 91        | 125           |
|  | 41,0%       | 69,5%     | 58,4%         |
| Adäquat                                  | 8           | 13        | 21            |
|  | 9,6%        | 9,9%      | 9,8%          |
| Hochversorgt                             | 38          | 25        | 63            |
|  | 45,8%       | 19,1%     | 29,4%         |
| Toxisch                                  | 3           | 2         | 5             |
|  | 3,6%        | 1,5%      | 2,3%          |
| Gesamt                                   | 83          | 131       | 214           |
|  | 100,0%      | 100,0%    | 100,0%        |

Chi-Quadrat-Test:  $p = 0,000$

In Tabelle 38 ist die Verteilung der Betriebe ohne Anionenration in Bezug auf Stoffwechselstörungen dargestellt. Für den Zusammenhang zwischen der Schwefelkonzentration und Stoffwechselstörungen zeigt der Chi-Quadrat-Test einen höchst

signifikanten Zusammenhang. Beachtlich ist, dass in der Gruppe mit Stoffwechselstörungen 71,1% der Betriebe im unterversorgten Bereich sind.

**Tabelle 38 Verteilung der Betriebe ohne Anionenration im Bezug auf Stoffwechselstörungen aufgeteilt nach dem Schwefelstatus**

| <b>Stoffwechselstörungen</b> | <b>Nein</b> | <b>Ja</b> | <b>Gesamt</b> |
|------------------------------|-------------|-----------|---------------|
| Unterversorgt                | 33          | 86        | 119           |
|                              | 37,5%       | 71,1%     | 56,9%         |
| Adäquat                      | 10          | 12        | 22            |
|                              | 11,4%       | 9,9%      | 10,5%         |
| Hochversorgt                 | 41          | 22        | 63            |
|                              | 46,6%       | 18,2%     | 30,1%         |
| Toxisch                      | 4           | 1         | 5             |
|                              | 4,5%        | 0,8%      | 2,4%          |
| Gesamt                       | 88          | 121       | 209           |
|                              | 100,0%      | 100,0%    | 100,0%        |

Chi-Quadrat-Test:  $p = 0,000$

In Tabelle 39, Tabelle 40, Tabelle 41 und Tabelle 42 sind die Verteilungen der Betriebe ohne Anionenration in Bezug auf Verdauungsstörungen, Pansenazidose, Pansenalkalose und Labmagenverlagerungen dargestellt. Der Chi-Quadrat-Test zeigt einen signifikanten Zusammenhang zwischen dem Schwefelstatus und Verdauungsstörungen sowie zu Pansenazidose und einen hoch signifikanten Zusammenhang zu Labmagenverlagerungen. Kein signifikanter Zusammenhang besteht zu Pansenalkalosen.

In der Gruppe mit Verdauungsstörungen sind die meisten Betriebe (67,7%) im unterversorgten Bereich. Knapp 3/4 der Betriebe mit Pansenazidose befinden sich im unterversorgten Bereich der Schwefelversorgung. Jedoch haben nur 3 von 140 Betrieben ohne Anionenration Probleme mit Pansenalkalose. In der Gruppe mit Labmagenverlagerungen befindet sich ein Großteil der Betriebe (72,7%) im unterversorgten Bereich der Schwefelversorgung und nur 7,6% im adäquaten Bereich.

**Tabelle 39 Verteilung der Betriebe ohne Anionenration nach Auftreten von Verdauungsstörungen**

| <b>Verdauungsstörungen</b> | <b>Nein</b> | <b>Ja</b> | <b>Gesamt</b> |
|----------------------------|-------------|-----------|---------------|
| Unterversorgt              | 55          | 21        | 76            |
|                            | 44,0%       | 67,7%     | 48,7%         |
| Adäquat                    | 16          | 4         | 20            |
|                            | 12,8%       | 12,9%     | 12,8%         |
| Hochversorgt               | 51          | 5         | 56            |
|                            | 40,8%       | 16,1%     | 35,9%         |
| Toxisch                    | 3           | 1         | 4             |
|                            | 2,4%        | 3,2%      | 2,6%          |
| Gesamt                     | 125         | 31        | 156           |
|                            | 100,0%      | 100,0%    | 100,0%        |

Chi-Quadrat-Test: p = 0,067

**Tabelle 40 Verteilung der Betriebe ohne Anionenration nach Auftreten von Pansenazidose**

| <b>Pansenazidose</b> | <b>Nein</b> | <b>Ja</b> | <b>Gesamt</b> |
|----------------------|-------------|-----------|---------------|
| Unterversorgt        | 56          | 19        | 75            |
|                      | 43,8%       | 73,1%     | 48,7%         |
| Adäquat              | 17          | 3         | 20            |
|                      | 13,3%       | 11,5%     | 13,0%         |
| Hochversorgt         | 51          | 4         | 55            |
|                      | 39,8%       | 15,4%     | 35,7%         |
| Toxisch              | 4           | 0         | 4             |
|                      | 3,1%        | 0,0%      | 2,6%          |
| Gesamt               | 128         | 26        | 154           |
|                      | 100,0%      | 100,0%    | 100,0%        |

Chi-Quadrat-Test: p = 0,040

**Tabelle 41 Verteilung der Betriebe ohne Anionenration nach Auftreten von Pansenalkalose**

| <b>Pansenalkalose</b> | <b>Nein</b> | <b>Ja</b> | <b>Gesamt</b> |
|-----------------------|-------------|-----------|---------------|
| Unterversorgt         | 61          | 2         | 63            |
|                       | 44,5%       | 66,7%     | 45,0%         |
| Adäquat               | 18          | 1         | 19            |
|                       | 13,1%       | 33,3%     | 13,6%         |
| Hochversorgt          | 54          | 0         | 54            |
|                       | 39,4%       | 0,0%      | 38,6%         |
| Toxisch               | 4           | 0         | 4             |
|                       | 2,9%        | 0,0%      | 2,9%          |
| Gesamt                | 137         | 3         | 140           |
|                       | 100,0%      | 100,0%    | 100,0%        |

Chi-Quadrat-Test:  $p = 0,480$ **Tabelle 42 Verteilung der Betriebe ohne Anionenration nach Auftreten von Labmagenverlagerungen**

| <b>Labmagenverlagerung</b> | <b>Nein</b> | <b>Ja</b> | <b>Gesamt</b> |
|----------------------------|-------------|-----------|---------------|
| Unterversorgt              | 44          | 48        | 92            |
|                            | 41,1%       | 72,7%     | 53,2%         |
| Adäquat                    | 15          | 5         | 20            |
|                            | 14,0%       | 7,6%      | 11,6%         |
| Hochversorgt               | 44          | 12        | 56            |
|                            | 41,1%       | 18,2%     | 32,4%         |
| Toxisch                    | 4           | 1         | 5             |
|                            | 3,7%        | 1,5%      | 2,9%          |
| Gesamt                     | 107         | 66        | 173           |
|                            | 100,0%      | 100,0%    | 100,0%        |

Chi-Quadrat-Test:  $p = 0,001$ 

#### 4.1.10 Zusammenhang zwischen der Schwefelkonzentration in der TMR und anderen Spurenelementen

Die Zusammenhänge zwischen der Schwefelkonzentration in der TMR und anderen Spurenelementkonzentrationen in Blut- sowie Haar- und Harnproben wurden analysiert (Tabelle 43). Alle Korrelationen nach Pearson und Spearman sind als schwach bis sehr schwach einzustufen. Die höchste positive Korrelation besteht mit 0,164\*\* zu Kupfer im Harn. Molybdän im Serum (-0,493\*\*) und im Plasma (-0,456\*\*) erreicht die höchste negative Korrelation.

Eine Korrelation auf dem 0,05-Signifikanzniveau existiert zwischen der Futterschwefelkonzentration und der Zinkkonzentration im Harn. Ebenso existiert eine Korrelation auf dem 0,01-Signifikanzniveau zwischen der Futterschwefelkonzentration und der Kupferkonzentration im Harn, der Zinkkonzentration im Haar, der Molybdänkonzentration im Serum, im Plasma und im Harn sowie der Mangankonzentration im Haar. Für eine bessere Veranschaulichung sind die signifikanten Korrelationen nochmals in Streudiagrammen festgehalten (Abbildung 11, Abbildung 12, Abbildung 47, Abbildung 48, Abbildung 49, Abbildung 50, Abbildung 51).

**Tabelle 43 Korrelationskoeffizienten zwischen der Schwefelkonzentration in der TMR und Spurenelementen in anderen Probenmedien**

| Spurenelement | Medium          | N   | r <sub>(Pearson)</sub> | r <sub>(Spearman)</sub> |
|---------------|-----------------|-----|------------------------|-------------------------|
| Kupfer        | Serum (µg/l)    | 256 | - 0,046                | - 0,046                 |
|               | Plasma (µg/l)   | 255 | 0,093                  | 0,093                   |
|               | Vollblut (µg/l) | 252 | 0,034                  | 0,034                   |
|               | Haar (mg/kg)    | 193 | 0,018                  | 0,018                   |
|               | Harn (mg/l)     | 263 | 0,164**                | 0,164**                 |
| Eisen         | Serum (µg/l)    | 256 | 0,064                  | 0,064                   |
|               | Plasma (µg/l)   | 253 | - 0,030                | - 0,030                 |
|               | Vollblut (µg/l) | 165 | - 0,016                | - 0,016                 |
|               | Haar (µg/kg)    | 191 | - 0,052                | - 0,052                 |
|               | Harn (µg/l)     | 263 | - 0,110                | - 0,110                 |
| Selen         | Serum (µg/l)    | 223 | - 0,044                | - 0,044                 |
|               | Plasma (µg/l)   | 222 | - 0,026                | - 0,026                 |
|               | Vollblut (µg/l) | 251 | 0,089                  | 0,089                   |
|               | Haar (µg/kg)    | 193 | - 0,126                | - 0,126                 |
|               | Harn (µg/l)     | 263 | - 0,080                | - 0,080                 |
| Zink          | Serum (µg/l)    | 395 | 0,041                  | 0,041                   |
|               | Plasma (µg/l)   | 255 | 0,088                  | 0,088                   |
|               | Vollblut (µg/l) | 252 | 0,099                  | 0,099                   |
|               | Haar (mg/kg)    | 389 | - 0,166**              | - 0,166**               |
|               | Harn (µg/l)     | 263 | 0,133*                 | 0,133*                  |
| Molybdän      | Serum (µg/l)    | 215 | - 0,493**              | - 0,493**               |
|               | Plasma (µg/l)   | 214 | - 0,456**              | - 0,456**               |
|               | Vollblut (µg/l) | 118 | 0,006                  | - 0,275**               |
|               | Haar (µg/kg)    | 192 | - 0,037                | - 0,037                 |
|               | Harn (µg/l)     | 263 | - 0,310**              | - 0,310**               |
| Mangan        | Serum (µg/l)    | 256 | - 0,037                | - 0,056                 |
|               | Plasma (µg/l)   | 255 | - 0,086                | - 0,75                  |
|               | Vollblut (µg/l) | 252 | - 0,086                | - 0,051                 |
|               | Haar (µg/kg)    | 389 | - 0,136**              | - 0,153**               |
|               | Harn (µg/l)     | 262 | - 0,063                | 0,027                   |

\* Die Korrelation ist auf dem  $p = 0,05$  Niveau signifikant, zweiseitiger Test.

\*\* Die Korrelation ist auf dem  $p = 0,01$  Niveau signifikant, zweiseitiger Test.

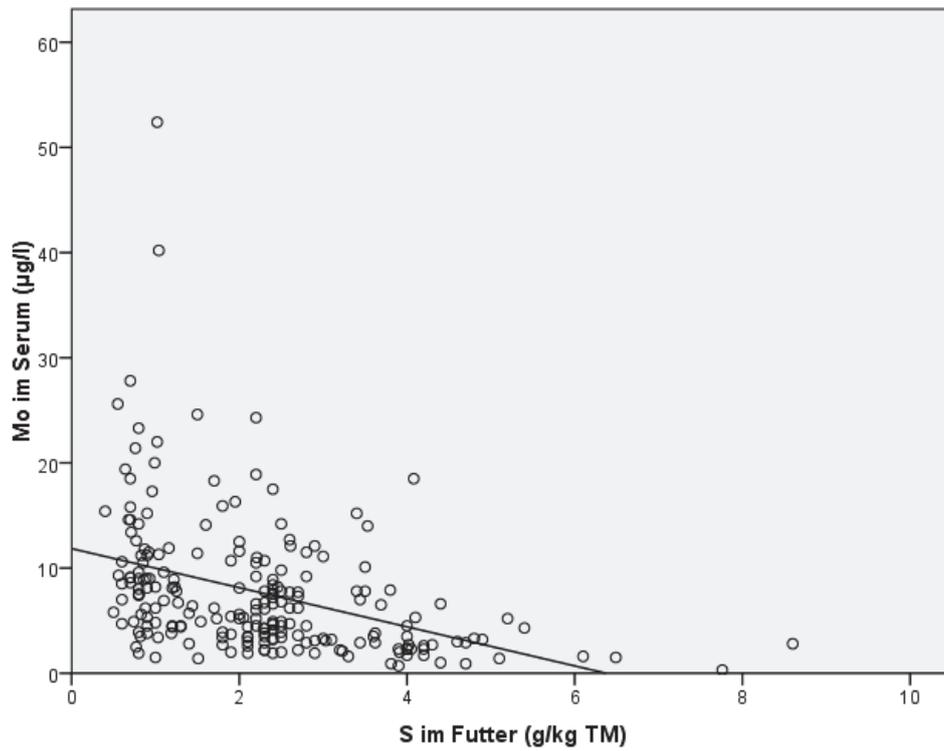


Abbildung 11 Streudiagramm der Schwefelkonzentration in der TMR und der Molybdänkonzentration im Serum (N = 215;  $r_{\text{Pearson}} = -0,493^{**}$ ;  $p = 0,000$ )

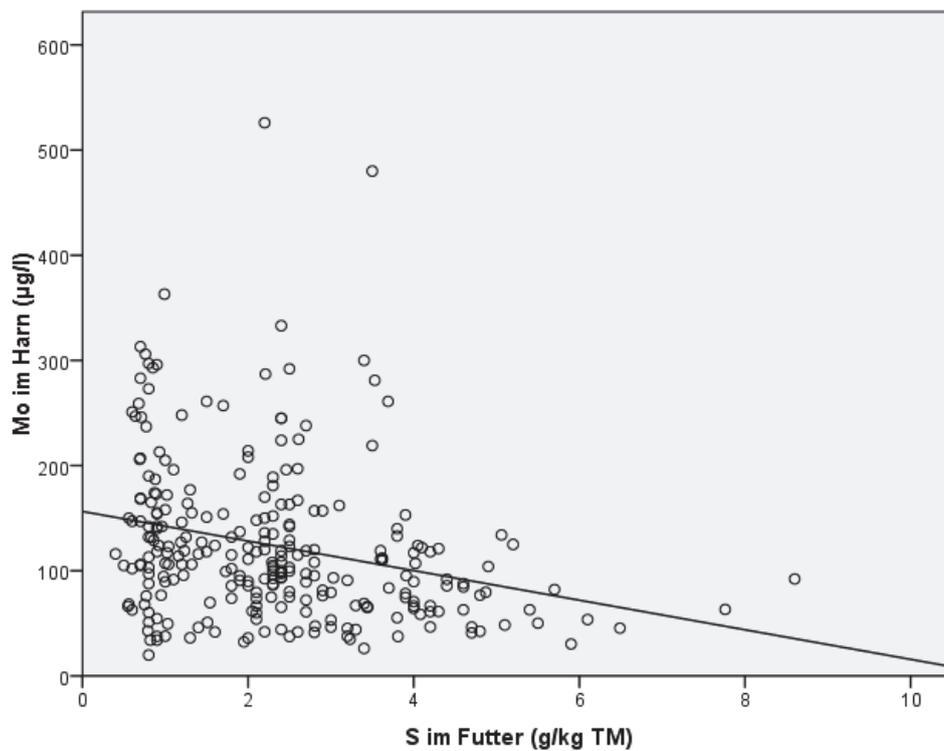


Abbildung 12 Streudiagramm der Schwefelkonzentration in der TMR und der Molybdänkonzentration im Harn (N = 263;  $r_{\text{Pearson}} = -0,310^{**}$ ;  $p = 0,000$ )

#### **4.1.11 Zusammenhang zwischen der Schwefelkonzentration in der TMR und Blutparametern der klinischen Chemie**

Die analysierten Korrelationen nach Pearson und Spearman zwischen der Schwefelkonzentration in der TMR und Blutparametern der klinischen Chemie (Tabelle 67) sind als sehr schwach einzustufen. Die höchste positive Korrelation existiert mit 0,167\*\* zur Folsäure. Die höchste negative Korrelation erreichen Erythrozyten (- 0,140\*\*).

Eine Korrelation auf dem 0,05-Signifikanzniveau besteht zwischen der Schwefelkonzentration in der TMR und ASAT, CHE, Cholesterol, Bilirubin, Hämoglobin und Leukozyten. Eine Korrelation auf dem 0,01-Signifikanzniveau liegt zur Folsäure und zu Erythrozyten vor.

## **4.2 Schwefelkonzentration in den verschiedenen Untersuchungsmedien**

### **4.2.1 Deskriptive Statistik des Schwefelgehaltes in den Probenmedien**

Der Datensatz des Schwefelgehalts im Serum ist geringfügig flachgipflig, rechtsschief. Der Datensatz des Schwefelgehalts im Plasma ist ebenfalls geringfügig flachgipflig, rechtsschief. Der Schwefelgehalt im Vollblut ist spitzgipflig und rechtsschief. Der Schwefelgehalt im Haar ist rechtsschief und minimal abgeflacht. Der Schwefelgehalt im Harn ist geringfügig flachgipflig und rechtsschief. Obwohl der Kolmogorov-Smirnov-Test modifiziert nach Lilliefors bei den Medien Serum, Plasma, Vollblut und Harn eine Signifikanz von  $p = 0,000$  und bei dem Medium Harn eine Signifikanz von  $p = 0,010$  berechnet, kann jeweils aufgrund der nur geringen Abweichung von der Normalverteilungskurve im Histogramm (Abbildung 13, Abbildung 14, Abbildung 15, Abbildung 16, Abbildung 17) und im Q-Q-Test (Abbildung 52, Abbildung 53, Abbildung 54, Abbildung 55, Abbildung 56) eine annähernde Normalverteilung angenommen werden. Bestätigt wird dies durch die geringen Differenzen zwischen Mittelwert und Median sowie durch die Parameter Schiefe und Kurtosis (Tabelle 44).

Tabelle 44 Deskriptive Statistik des Schwefels in den Probenmedien

|   | <b>S-Serum<br/>(mg/l)</b> | <b>S-Plasma<br/>(mg/l)</b> | <b>S-Vollblut<br/>(mg/l)</b> | <b>S-Haar<br/>(mg/kg)</b> | <b>S-Harn<br/>(mg/l)</b> |
|---|---------------------------|----------------------------|------------------------------|---------------------------|--------------------------|
| <b>N</b>                                    | 845                       | 845                        | 827                          | 364                       | 401                      |
| <b>MW</b>                                   | 977,7                     | 1110,5                     | 1357,2                       | 40156,5                   | 1041,0                   |
| <b>Median</b>                               | 967,0                     | 1090,9                     | 1324,2                       | 39384,5                   | 953,9                    |
| <b>S</b>                                    | 116,42                    | 148,0                      | 196,54                       | 5868,88                   | 452,14                   |
| <b>Schiefe</b>                              | 0,44                      | 0,48                       | 0,72                         | 0,53                      | 0,67                     |
| <b>Kurtosis</b>                             | - 0,06                    | -0,04                      | 0,29                         | - 0,001                   | - 0,14                   |
| <b>Minimum</b>                              | 711,9                     | 790,4                      | 917,7                        | 28238,0                   | 200,5                    |
| <b>Maximum</b>                              | 1340,0                    | 1548,8                     | 1998,5                       | 58208,2                   | 2318,9                   |
| <b>Kolmogorov-<br/>Smirnov-Test<br/>(p)</b> | 0,046<br>(0,000)          | 0,060<br>(0,000)           | 0,071<br>(0,000)             | 0,055<br>(0,010)          | 0,087<br>(0,000)         |

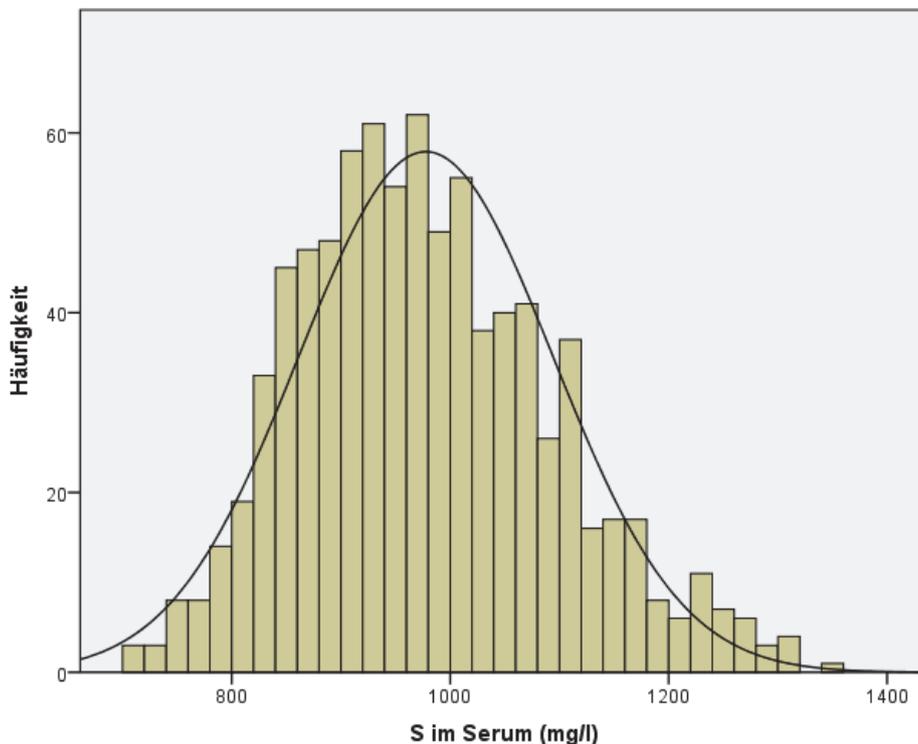
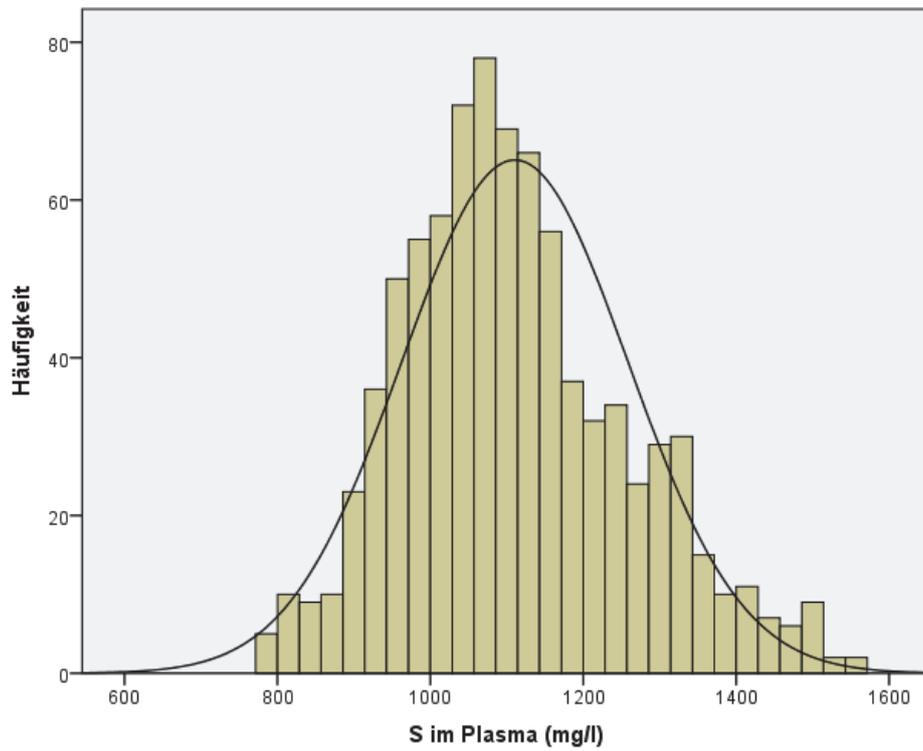
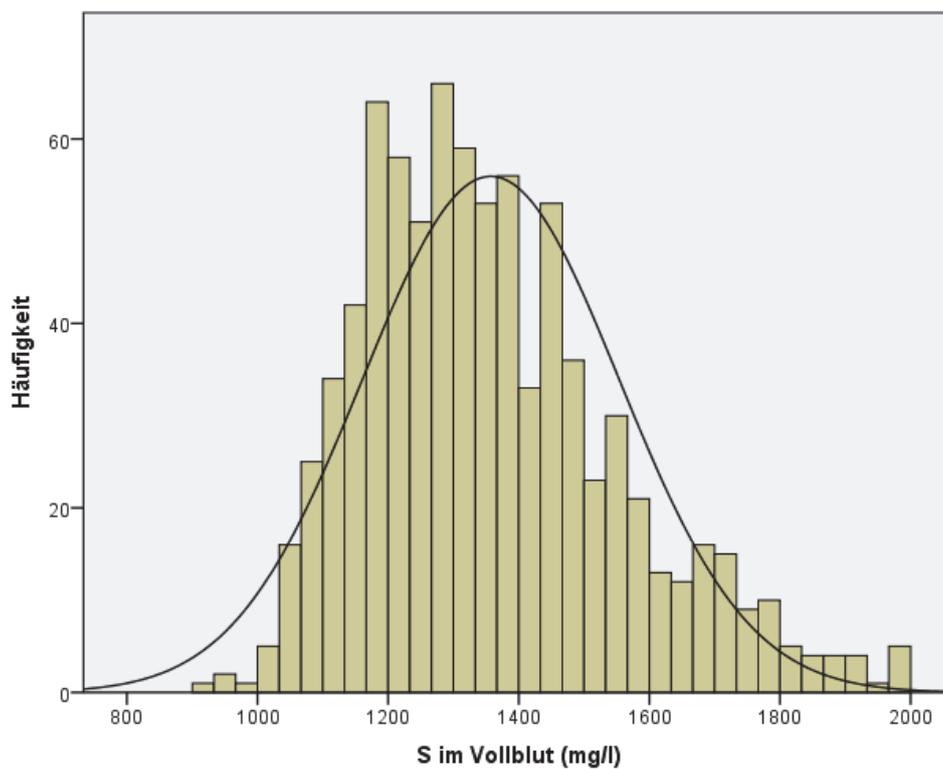


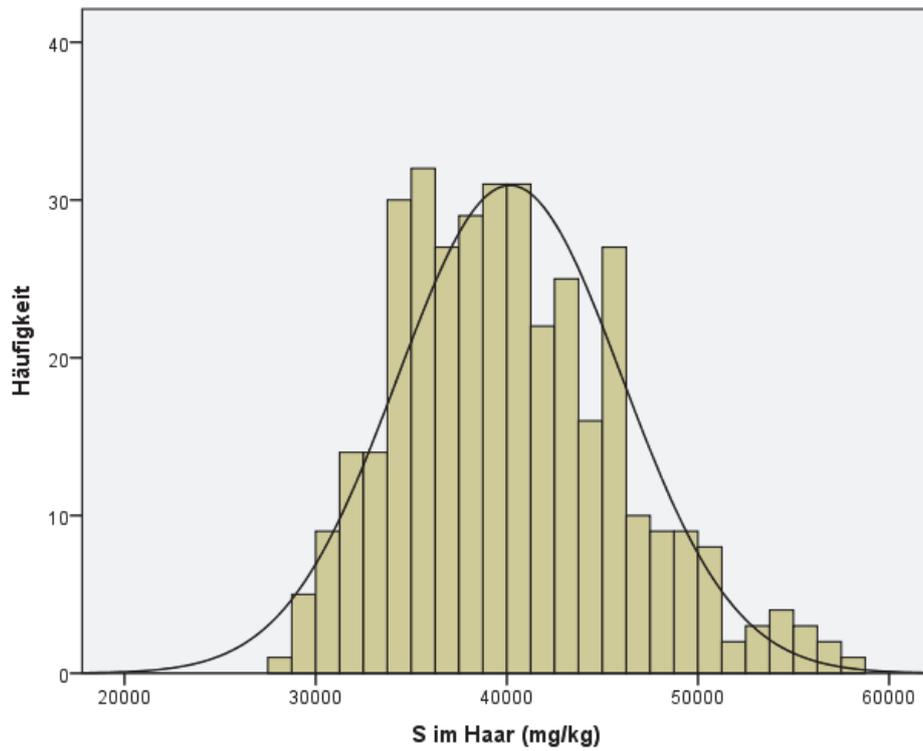
Abbildung 13 Histogramm mit Normalverteilungskurve des Schwefelgehaltes im Serum (N = 845; MW = 977,7; s = 116,42)



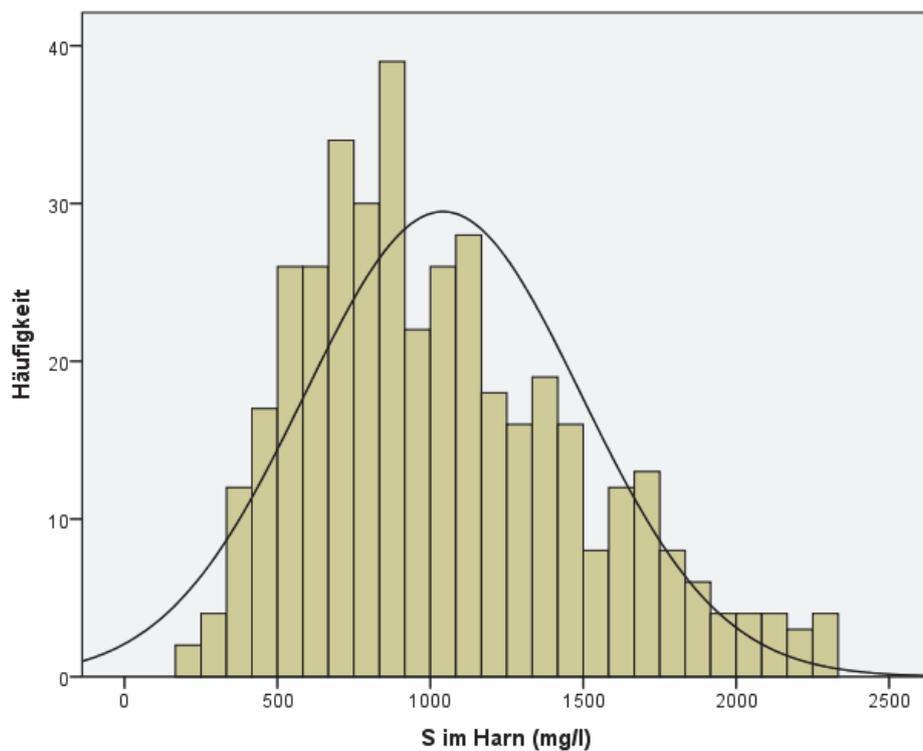
**Abbildung 14** Histogramm mit Normalverteilungskurve des Schwefelgehaltes im Plasma (N = 845; MW = 1110,5; s = 148,00)



**Abbildung 15** Histogramm mit Normalverteilungskurve des Schwefelgehaltes im Vollblut (N = 827; MW = 1357,2; s = 196,54)



**Abbildung 16** Histogramm mit Normalverteilungskurve des Schwefelgehaltes im Haar (N = 364; MW = 40156,5; s = 5868,88)



**Abbildung 17** Histogramm mit Normalverteilungskurve des Schwefelgehaltes im Harn (N = 401; MW= 1041,0; s = 452,14)

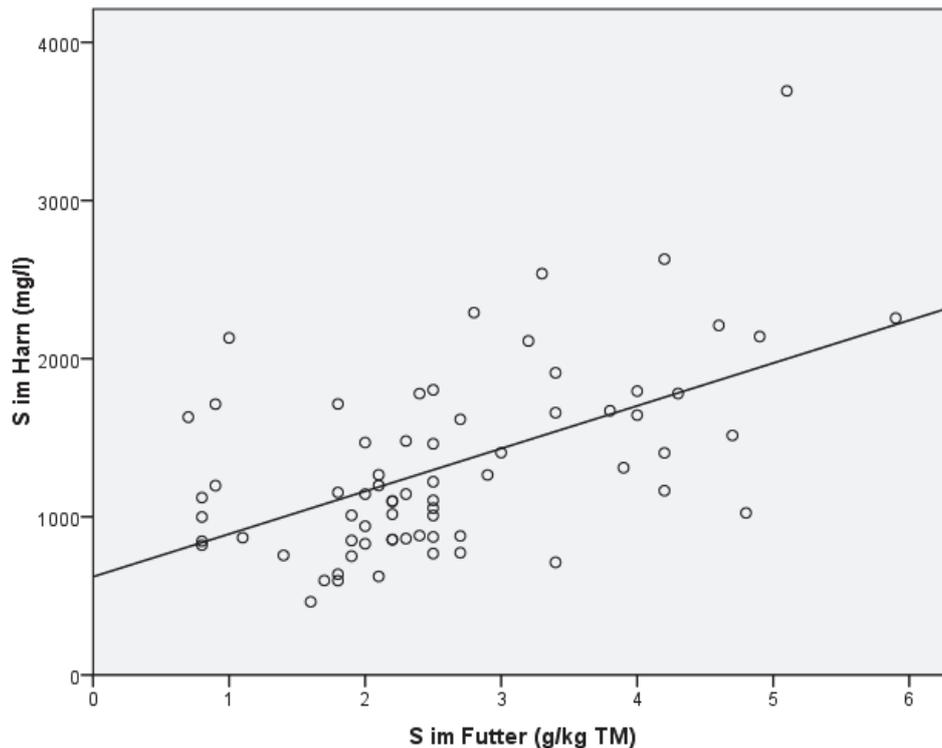
#### 4.2.2 Beziehungen zwischen der Schwefelkonzentration in der TMR und in den Probenmedien

Wie in Tabelle 45 dargestellt, wurde die Korrelation nach Pearson und Spearman zwischen der Schwefelkonzentration in der TMR und der Schwefelkonzentration in den verschiedenen Probenmedien analysiert. Die Zusammenhänge sind als schwach bis sehr schwach einzustufen. Die höchste Korrelation (Abbildung 18) besteht zum Probenmedium Harn (0,433\*\*). Zum Probenmedium Haar (-0,31) existiert eine sehr schwache negative Korrelation.

**Tabelle 45 Korrelation zwischen der Schwefelkonzentration in der TMR und in den Probenmedien**

| Medium          | N   | r <sub>(Pearson)</sub> | r <sub>(Spearman)</sub> |
|-----------------|-----|------------------------|-------------------------|
| Serum (mg/l)    | 196 | 0,110                  | 0,120                   |
| Plasma (mg/l)   | 195 | 0,121                  | 0,110                   |
| Vollblut (mg/l) | 192 | 0,084                  | 0,084                   |
| Haar (mg/kg)    | 161 | - 0,31                 | - 0,039                 |
| Harn (mg/l)     | 69  | 0,433**                | 0,518**                 |

\*\* Die Korrelation ist auf dem  $p = 0,01$  Niveau signifikant, zweiseitiger Test.



**Abbildung 18 Streudiagramm der Schwefelkonzentration in der TMR und der Schwefelkonzentration im Harn (N = 69;  $r_{\text{Pearson}} = 0,433^{**}$ ;  $p = 0,000$ )**

#### 4.2.3 Beziehungen der Probenmedien untereinander

Die verschiedenen Probenmedien wurden auf ihre Korrelation nach Pearson zueinander untersucht (Tabelle 46). Alle Korrelationen sind positiv und als schwach bis stark (0,093–0,768\*\*) einzustufen. Die höchste Korrelation (0,768\*\*) besteht zwischen der Schwefelkonzentration im Serum und der im Plasma. Durchweg schwache Korrelationen sind zwischen Schwefel im Harn und den anderen Probenmedien (0,093–0,193\*\*) erkennbar.

Hoch signifikante ( $p < 0,01$ ) Korrelationen konnten zwischen den Medien Serum und Plasma, Vollblut, Haar und Harn sowie zwischen den Medien Plasma und Vollblut, Haar und Harn festgestellt werden. Das Medium Vollblut korreliert ebenfalls hoch signifikant mit dem Medium Haar.

Zur besseren Veranschaulichung sind die signifikanten Korrelationen der Probenmedien untereinander nochmals in Streudiagrammen dargestellt. In Abbildung 19 ist eine positive Korrelation zwischen der Schwefelkonzentration im Serum und der im Plasma abgebildet. Mit steigender Schwefelkonzentration im Serum, erhöht sich ebenfalls die Schwefelkonzentration im Plasma. Die Punktwolke ist im unteren Bereich der Schwefelkonzentration im Plasma konzentriert und streut mit steigender

Schwefelkonzentrationen im Plasma geringfügig.

Ähnlich verhält sich die Schwefelkonzentration im Serum zu der im Vollblut (Abbildung 20). Mit steigendem Schwefelanteil im Serum nimmt zwar die Streuung der Daten zu, jedoch ist zu erkennen, je höher die Schwefelkonzentration im Serum ansteigt, desto mehr erhöht sich ebenfalls die Schwefelkonzentration im Vollblut.

In Abbildung 57 ist eine deutlich schwächere positive Korrelation zwischen der Schwefelkonzentration im Serum und im Haar zu erkennen. Die Daten sind fast kreisförmig um den Mittelpunkt von 900 mg/l Schwefel im Serum angeordnet. Dennoch ist eine positive Tendenz zu erkennen. Je höher die Schwefelkonzentration im Serum ist, desto mehr erhöht sich ebenfalls die Schwefelkonzentration im Haar.

Abbildung 58 zeigt eine schwach positive Korrelation zwischen der Schwefelkonzentration im Serum und im Harn. Die Schwefelkonzentration im Serum steigt mit der Schwefelkonzentration im Harn. Im Bereich zwischen 900 und 1000 mg/l Schwefel im Serum und im Bereich 750 bis 1250 mg/l Schwefel im Harn ist eine Konzentrierung der Daten um die Trendgerade zu erkennen.

Die Daten im unteren Wertebereich der Schwefelkonzentration im Plasma sowie im Vollblut liegen dicht entlang der Trendgeraden (Abbildung 59). Mit steigendem Wertebereich streuen die Daten vermehrt. Der Schwefelgehalt im Plasma steigt mit dem Schwefelgehalt des Vollblutes.

In Abbildung 60 ist ebenfalls eine schwach positive Korrelation zwischen dem Schwefelgehalt im Plasma und im Haar zu sehen. Eine dezente Konzentrierung im Bereich 900 bis 1100 mg/l Schwefel im Plasma und im Bereich 3500 bis 4200 mg/kg Schwefel im Haar ist zu erkennen. Darüber hinaus streuen die Daten weiter, je höher die Schwefelkonzentration im Plasma ist. Dennoch steigt die Schwefelkonzentration im Plasma mit der Schwefelkonzentration im Haar.

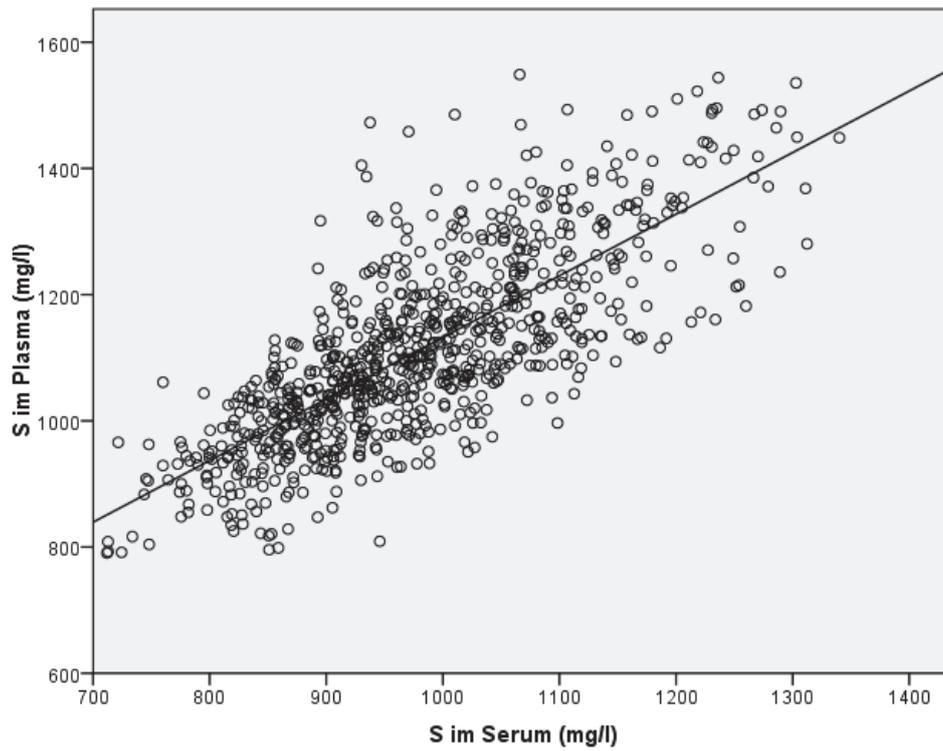
In Abbildung 61 ist eine schwach positive Korrelation zwischen der Schwefelmenge im Plasma und im Harn abgebildet. Die Daten sind überwiegend kreisförmig um die Trendgerade angeordnet. Das Zentrum der Punktwolke liegt im Bereich 1000 bis 1100 mg/l Schwefel im Plasma und im Bereich 750 bis 1250 mg/l Schwefel im Harn. Dennoch ist die Tendenz erkennbar, je höher die Schwefelkonzentration im Plasma, desto höher die Schwefelkonzentration im Harn.

Das Streudiagramm in Abbildung 62 spiegelt eine schwach positive Korrelation der Schwefelkonzentration im Vollblut und im Haar wider. Im unteren Bereich der Schwefelkonzentration im Vollblut liegen die Daten enger beieinander als im höheren Konzentrationsbereich. Der Schwefelgehalt im Vollblut steigt mit der Schwefelkonzentration im Haar.

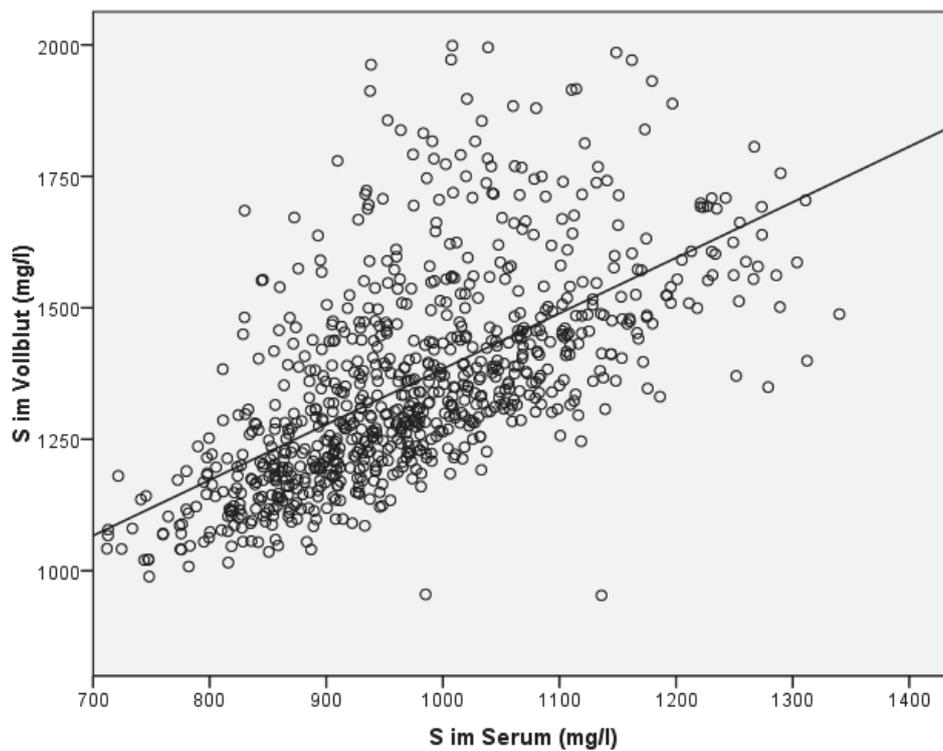
**Tabelle 46 Korrelationskoeffizienten nach Pearson für die Schwefelkonzentration in verschiedenen Probenmedien**

|                                     |             | <b>S im Serum<br/>(mg/l)</b> | <b>S im Plasma<br/>(mg/l)</b> | <b>S im<br/>Vollblut<br/>(mg/l)</b> | <b>S im Haar<br/>(mg/kg)</b> | <b>S im Harn<br/>(mg/l)</b> |
|-------------------------------------|-------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| <b>S im Serum<br/>(mg/l)</b>        | Korrelation | 1                            | 0,768**                       | 0,622**                             | 0,421**                      | 0,177**                     |
|                                     | p           |                              | 0,000                         | 0,000                               | 0,000                        | 0,002                       |
|                                     | N           | 845                          | 839                           | 821                                 | 354                          | 309                         |
| <b>S im<br/>Plasma<br/>(mg/l)</b>   | Korrelation | 0,768**                      | 1                             | 0,638**                             | 0,392**                      | 0,193**                     |
|                                     | p           | 0,000                        |                               | 0,000                               | 0,000                        | 0,001                       |
|                                     | N           | 839                          | 845                           | 823                                 | 353                          | 309                         |
| <b>S im<br/>Vollblut<br/>(mg/l)</b> | Korrelation | 0,622**                      | 0,638**                       | 1                                   | 0,291**                      | 0,096                       |
|                                     | p           | 0,000                        | 0,000                         |                                     | 0,000                        | 0,094                       |
|                                     | N           | 821                          | 823                           | 827                                 | 347                          | 308                         |
| <b>S im Haar<br/>(mg/kg)</b>        | Korrelation | 0,421**                      | 0,392**                       | 0,291**                             | 1                            | 0,093                       |
|                                     | p           | 0,000                        | 0,000                         | 0,000                               |                              | 0,232                       |
|                                     | N           | 354                          | 353                           | 347                                 | 364                          | 166                         |
| <b>S im Harn<br/>(mg/l)</b>         | Korrelation | 0,177**                      | 0,193**                       | 0,096                               | 0,093                        | 1                           |
|                                     | p           | 0,002                        | 0,001                         | 0,094                               | 0,232                        |                             |
|                                     | N           | 309                          | 309                           | 308                                 | 166                          | 401                         |

\*\*Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant.



**Abbildung 19** Streudiagramm der Schwefelkonzentration im Serum und Plasma  
(N = 845;  $r_{\text{Pearson}} = 0,768^{**}$ ;  $p = 0,000$ )



**Abbildung 20** Streudiagramm der Schwefelkonzentration im Serum und im Vollblut  
(N = 821;  $r_{\text{Pearson}} = 0,622^{**}$ ;  $p = 0,000$ )

### 4.2.4 Korrelationen von Schwefel zu anderen Spurenelementen in den Probenmedien

Untersucht wurden Korrelationen nach Spearman zwischen Schwefel und den verschiedenen Spurenelementen in den Probenmedien (Tabelle 68). Die Korrelationen sind als sehr schwach bis schwach einzustufen. Dennoch sind sie alle entweder auf dem 0,05-Niveau oder auf dem 0,01-Niveau statistisch signifikant. Die höchste Korrelation der Schwefelkonzentration im Serum besteht zur Selenkonzentration im Serum (0,353\*\*). Die höchste Korrelation zur Schwefelkonzentration im Plasma existiert zur Selenkonzentration im Plasma (0,398\*\*). Die Eisenkonzentration im Vollblut hat die höchste Korrelation zur Schwefelkonzentration im Vollblut (0,444\*\*). Die höchste Korrelation zur Schwefelkonzentration im Haar liegt zur Selenkonzentration im Haar (0,433\*\*) vor. Die stärkste Korrelation der Schwefelkonzentration im Harn besteht zur Molybdänkonzentration im Serum (- 0,363\*\*).

Des Weiteren korreliert Schwefel im Serum mit Ausnahme von Eisen im Plasma, im Vollblut und im Haar, Molybdän im Haar und im Harn sowie Zink im Haar mit allen Spurenelementen in den Probenmedien signifikant. Im Plasma korreliert Schwefel ebenfalls signifikant mit allen Spurenelementen außer Eisen im Serum und im Haar, Molybdän im Serum, im Haar und im Harn, Selen im Haar, Kupfer im Haar und im Harn sowie mit Zink im Haar. Schwefel im Vollblut korreliert nicht signifikant mit Eisen im Haar, Molybdän im Serum, Plasma, Vollblut, Haar und Harn, Kupfer im Haar sowie Zink im Haar. Schwefel im Haar korreliert nur signifikant mit Eisen im Haar, Mangan im Vollblut, Molybdän im Plasma, Selen im Serum, im Plasma, im Vollblut und im Haar, Kupfer im Serum und im Haar sowie mit Zink im Haar und im Harn. Auffällig ist, dass Schwefel im Harn mit allen Molybdänwerten auf dem 0,01-Signifikanzniveau korreliert sowie mit Selen im Harn, Kupfer im Serum, Zink im Serum, im Plasma und im Harn.

### 4.2.5 Korrelationen von Schwefel zu Blutwerten der klinischen Chemie in den Probenmedien

Es wurden die Korrelationen nach Spearman zwischen Schwefel und verschiedenen Werten der klinischen Chemie in den Probenmedien berechnet (Tabelle 69). Die Korrelationen sind als sehr schwach bis schwach einzustufen. Dennoch sind alle Korrelationen entweder auf dem 0,05-Niveau oder auf dem 0,01-Niveau signifikant. Die höchste Korrelation der Schwefelkonzentration im Serum besteht zu Proteinen (0,299\*\*). Folsäure hat sowohl die höchste Korrelation zur Schwefelkonzentration im Plasma (0,251\*\*) als auch im Vollblut (0,149\*\*). Die höchste Korrelation zur Schwefelkonzentration im Haar besteht zu Thrombozyten (0,118\*). Die stärkste Korrelation der Schwefelkonzentration im Harn existiert zu freien Fettsäuren und ist negativ (- 0,297\*\*).

Schwefel im Serum korreliert nicht signifikant mit ASAT, Glukose, Bilirubin und Leukozyten.

Im Plasma korreliert Schwefel nicht signifikant mit ASAT, Glukose, Bilirubin, Freie Fettsäuren und Leukozyten. Weiterhin korreliert Schwefel im Vollblut lediglich signifikant mit Proteinen, GLDH, Glukose, Cholesterol, Folsäure und Thrombozyten. Im Haar korreliert Schwefel signifikant mit Thrombozyten. Schwefel im Harn korreliert signifikant mit ASAT, Gallensäure, Bilirubin, freie Fettsäuren, Harnstoff und Leukozyten.

#### 4.2.6 Einfluss verschiedener Variablen auf den Schwefelgehalt in den Probenmedien

##### 4.2.6.1 Einfluss des Untersuchungsjahres

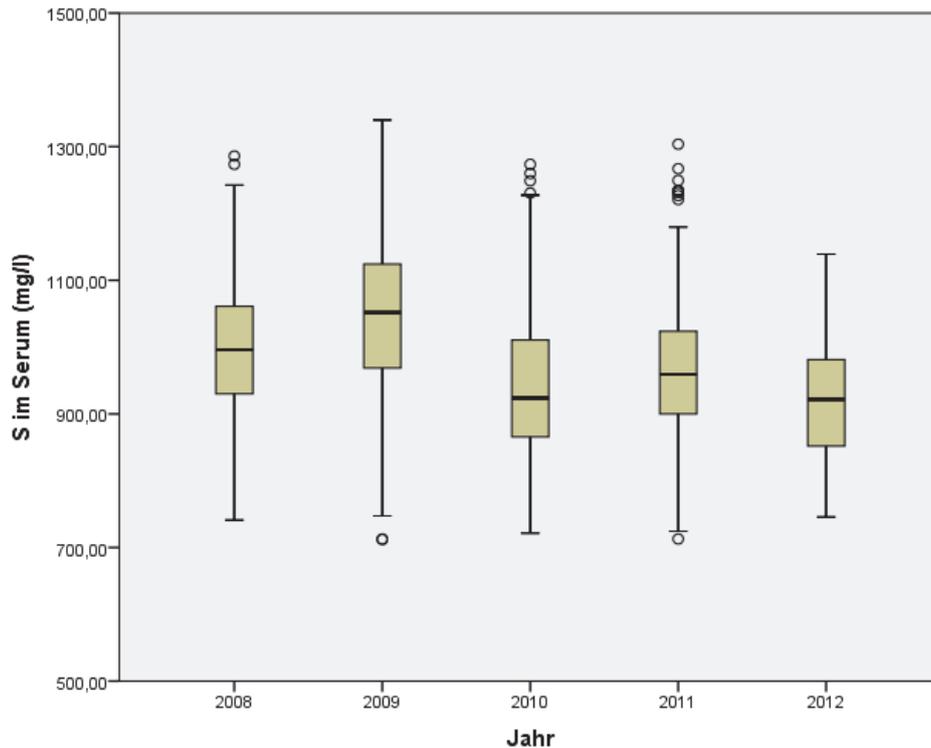
Die mittlere Schwefelkonzentration in den Probenmedien wurde in Abhängigkeit vom Untersuchungsjahr berechnet. Die mittlere Schwefelkonzentration im Serum unterliegt jährlichen Schwankungen (Tabelle 47, Abbildung 21), der Mittelwert sinkt jedoch tendenziell ab. Die höchste Schwefelkonzentration im Mittel wurde im Jahr 2009 mit 1045 mg/l festgestellt, die niedrigste im Jahr 2012 mit 924 mg/l.

Die Gruppenmittelwerte unterscheiden sich statistisch höchst signifikant voneinander.

**Tabelle 47 Mittelwerte der Schwefelkonzentration im Serum (mg/l) in Abhängigkeit vom Untersuchungsjahr**

| <b>Jahr</b> | <b>MW</b> | <b>s</b> | <b>N</b> |
|-------------|-----------|----------|----------|
| 2008        | 1002      | 100,6    | 92       |
| 2009        | 1045      | 121,7    | 201      |
| 2010        | 946       | 110,6    | 234      |
| 2011        | 966       | 107,9    | 200      |
| 2012        | 924       | 84,4     | 118      |
| Gesamt      | 977       | 116,4    | 845      |

F = 33,0; p = 0,000



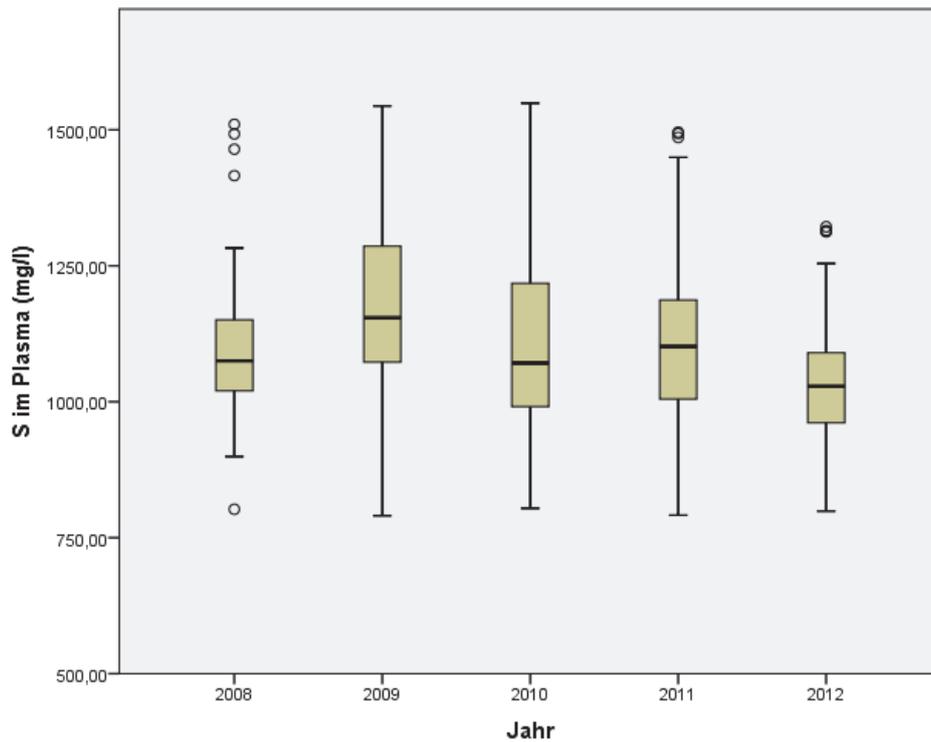
**Abbildung 21 Schwefelkonzentration im Serum in Abhängigkeit vom Untersuchungsjahr (N = 829; F = 33,0; p = 0,000)**

Ähnlich verhält sich die Schwefelkonzentration im Plasma zum Untersuchungsjahr (Tabelle 48, Abbildung 22). Die mittlere Schwefelkonzentration unterliegt jährlichen Schwankungen, zeigt jedoch ein tendenzielles Absinken insgesamt. Die höchste mittlere Schwefelkonzentration im Plasma ist im Jahr 2009 mit 1169 mg/l, die niedrigste im Jahr 2012 mit 1034 mg/l messbar. Ein F-Wert von 17,2 und ein p-Wert von 0,000 sprechen für höchst signifikant unterschiedliche Gruppenmittelwerte.

**Tabelle 48 Schwefelkonzentration im Plasma (mg/l) in Abhängigkeit vom Untersuchungsjahr**

| Jahr   | MW   | s     | N   |
|--------|------|-------|-----|
| 2008   | 1095 | 120,3 | 93  |
| 2009   | 1169 | 154,8 | 201 |
| 2010   | 1108 | 154,9 | 233 |
| 2011   | 1108 | 143,5 | 200 |
| 2012   | 1034 | 105,6 | 118 |
| Gesamt | 1110 | 148,0 | 845 |

F = 17,2; p = 0,000



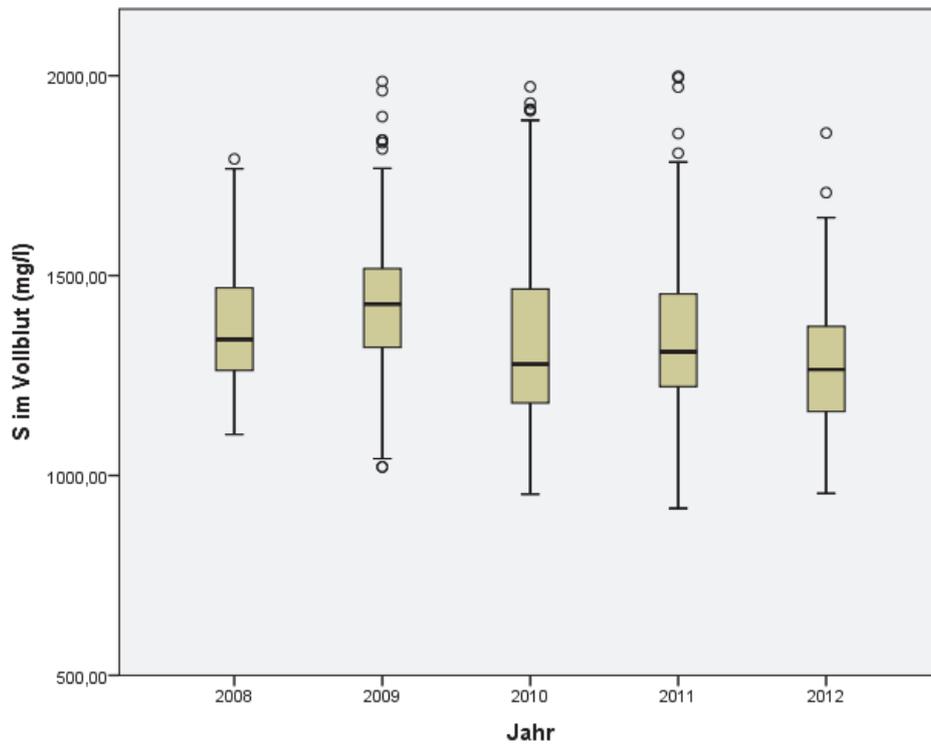
**Abbildung 22 Schwefelkonzentration im Plasma in Abhängigkeit vom Untersuchungsjahr (N = 845; F = 17,2; p = 0,000)**

Die Schwefelkonzentration im Vollblut unterliegt jährlichen Schwankungen (Tabelle 49, Abbildung 23). Das tendenzielle Absinken des Mittelwertes insgesamt ist hier erneut zu beobachten. Die höchste mittlere Schwefelkonzentration im Vollblut ist mit 1428 mg/l im Jahr 2009, die niedrigste im Jahr 2012 mit 1275 mg/l. Die Gruppenmittelwerte unterscheiden sich statistisch höchst signifikant voneinander.

**Tabelle 49 Schwefelkonzentration im Vollblut (mg/l) in Abhängigkeit vom Untersuchungsjahr**

| Jahr   | MW   | s     | N   |
|--------|------|-------|-----|
| 2008   | 1379 | 159,7 | 93  |
| 2009   | 1428 | 182,1 | 183 |
| 2010   | 1343 | 223,3 | 233 |
| 2011   | 1347 | 193,7 | 201 |
| 2012   | 1275 | 151,1 | 117 |
| Gesamt | 1357 | 196,5 | 827 |

F = 12,4; p = 0,000



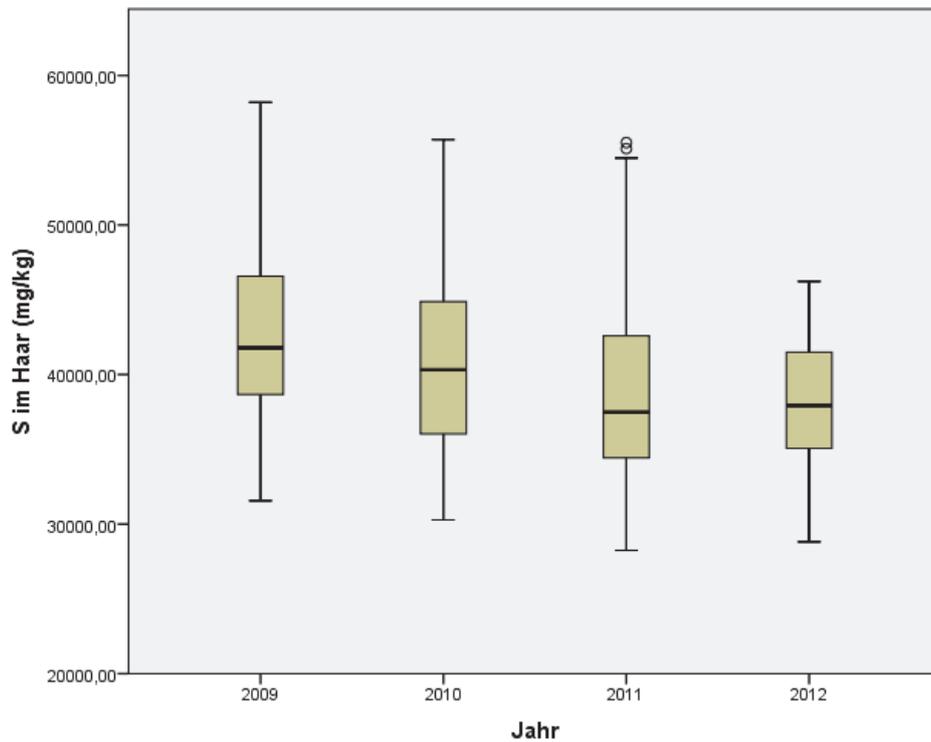
**Abbildung 23 Schwefelkonzentration im Vollblut in Abhängigkeit vom Untersuchungsjahr (N = 827; F = 12,4; p = 0,000)**

Die mittlere Schwefelkonzentration im Haar in Abhängigkeit vom Untersuchungsjahr ist in Tabelle 50 und in Abbildung 24 dargestellt. Die Mittelwerte sinken in den Jahren 2010 und 2011. Im Jahr 2012 steigt der Mittelwert wieder geringfügig. Die höchste mittlere Schwefelkonzentration zeigt sich im Jahr 2009 mit 42948 mg/kg, die niedrigste im Jahr 2011 mit 38593 mg/kg. Die Gruppenmittelwerte unterscheiden sich ebenfalls statistisch höchst signifikant.

**Tabelle 50 Schwefelkonzentration im Haar (mg/kg) in Abhängigkeit vom Untersuchungsjahr**

| Jahr   | MW    | s      | N   |
|--------|-------|--------|-----|
| 2009   | 42948 | 5735,8 | 74  |
| 2010   | 40786 | 5708,1 | 118 |
| 2011   | 38593 | 6110,6 | 109 |
| 2012   | 38404 | 4350,5 | 63  |
| Gesamt | 40156 | 5868,9 | 364 |

F = 11,4; p = 0,000



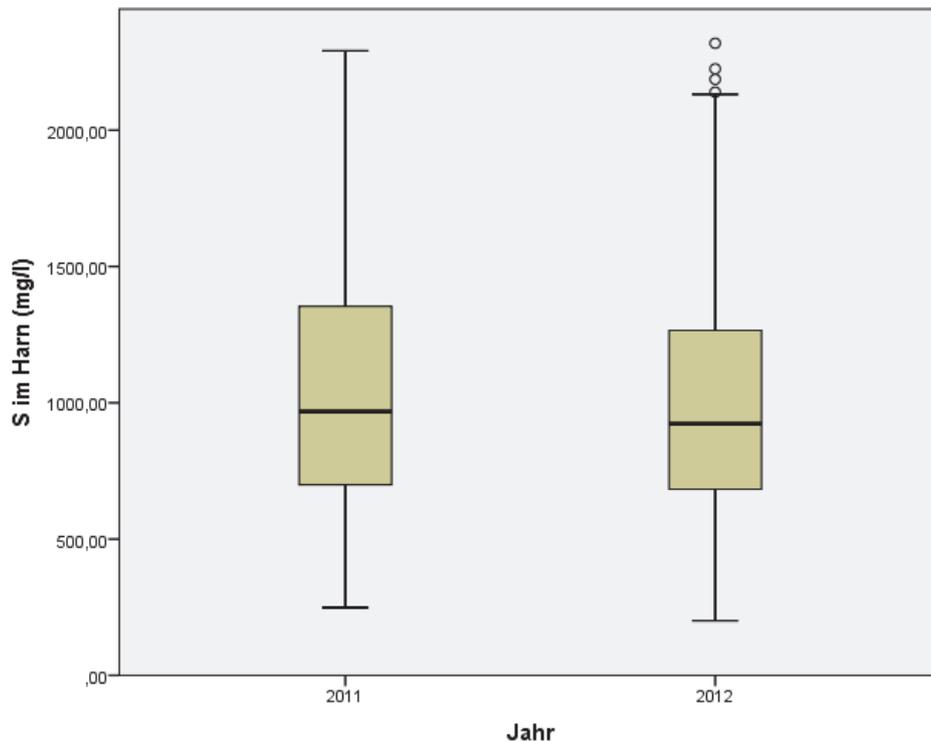
**Abbildung 24 Schwefelkonzentration im Haar in Abhängigkeit vom Untersuchungsjahr (N = 364; F = 11,4; p = 0,000)**

Daten über die Schwefelkonzentration im Harn liegen für die Jahre 2011 und 2012 vor (Tabelle 51, Abbildung 25). Die Gruppenmittelwerte unterscheiden sich statistisch nicht signifikant voneinander.

**Tabelle 51 Schwefelkonzentration im Harn (mg/l) in Abhängigkeit vom Untersuchungsjahr**

| Jahr   | MW   | s     | N   |
|--------|------|-------|-----|
| 2011   | 1076 | 502,0 | 259 |
| 2012   | 1059 | 501,6 | 149 |
| Gesamt | 1070 | 501,3 | 408 |

F = 0,099; p = 0,753



**Abbildung 25 Schwefelkonzentration im Harn in Abhängigkeit vom Untersuchungsjahr (N = 401; F = 0,1; p = 0,702)**

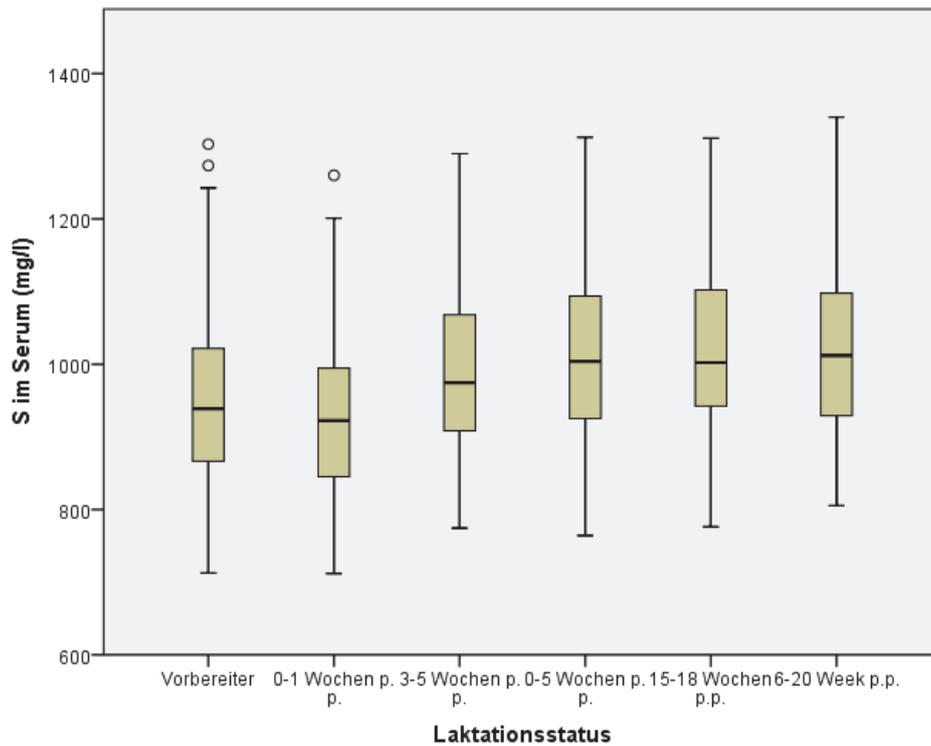
#### 4.2.6.2 Einfluss des Laktationsstatus

Die Analyse des Laktationsstatus auf die Schwefelkonzentration in den Probenmedien deutet daraufhin, dass der mittlere Schwefelgehalt im Serum zu Beginn der Laktation abfällt und danach wieder langsam ansteigt (Tabelle 52, Abbildung 26). Mit fortschreitender Laktation scheint sich die Schwefelkonzentration im Serum um 1022 mg/l einzupendeln. Die Gruppenmittelwerte unterscheiden sich statistisch höchst signifikant voneinander.

**Tabelle 52 Mittelwerte der Schwefelkonzentration im Serum (mg/l) in Abhängigkeit vom Laktationsstatus**

| Laktationsstatus  | MW   | s     | N   |
|-------------------|------|-------|-----|
| Vorbereiter       | 951  | 110,5 | 223 |
| 0-1 Wochen p.p.   | 929  | 107,1 | 159 |
| 3-5 Wochen p.p.   | 996  | 109,8 | 159 |
| 0-5 Wochen p.p.   | 1006 | 118,4 | 66  |
| 15-18 Wochen p.p. | 1021 | 112,3 | 158 |
| 6-20 Wochen p.p.  | 1023 | 113,2 | 64  |
| Gesamt            | 979  | 116,3 | 829 |

F = 17,6; p = 0,000



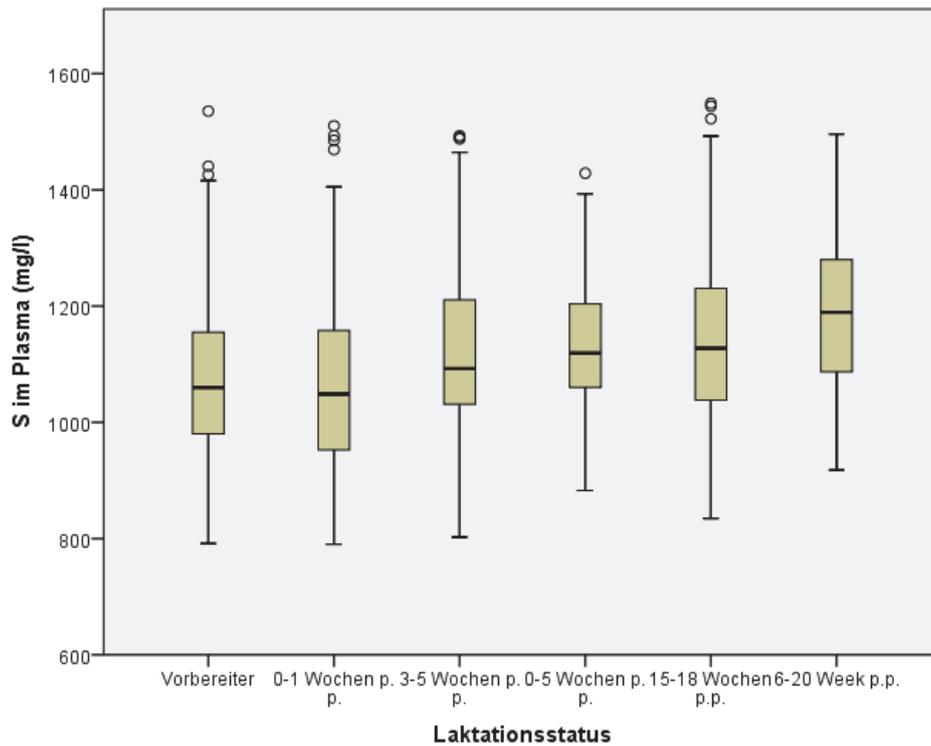
**Abbildung 26** Serumschwefelkonzentration in Abhängigkeit vom Laktationsstatus (N = 829; F = 17,6; p = 0,000)

Die Schwefelkonzentration im Plasma (Tabelle 53, Abbildung 27) ist zu Beginn der Laktation mit 1073 mg/l am geringsten. Danach steigt der Schwefelgehalt kontinuierlich mit fortschreitender Laktation an. Die Gruppenmittelwerte unterscheiden sich voneinander höchst signifikant.

**Tabelle 53** Mittelwerte der Schwefelkonzentration im Plasma (mg/l) in Abhängigkeit vom Laktationsstatus

| Laktationsstatus  | MW   | s     | N   |
|-------------------|------|-------|-----|
| Vorbereiter       | 1079 | 139,3 | 222 |
| 0-1 Wochen p.p.   | 1073 | 151,3 | 157 |
| 3-5 Wochen p.p.   | 1123 | 141,2 | 160 |
| 0-5 Wochen p.p.   | 1136 | 134,3 | 66  |
| 15-18 Wochen p.p. | 1146 | 145,7 | 159 |
| 6-20 Wochen p.p.  | 1185 | 146,2 | 65  |
| Gesamt            | 1112 | 147,4 | 829 |

F = 10,3; p = 0,000



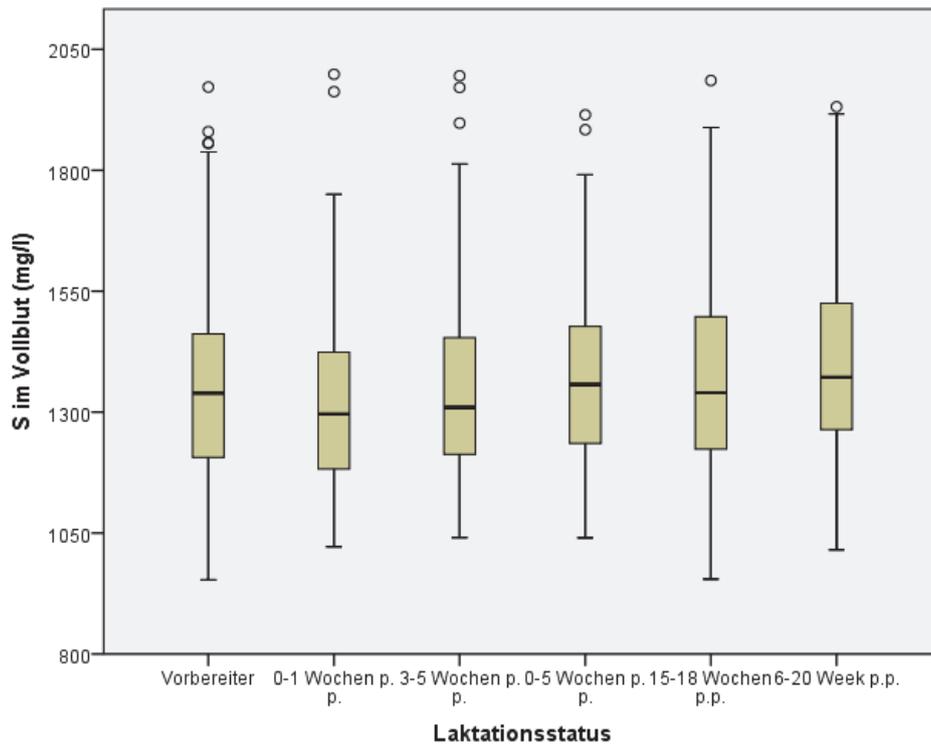
**Abbildung 27 Plasmaschwefelkonzentration in Abhängigkeit vom Laktationsstatus (N = 829; F = 10,3; p = 0,000)**

Die mittlere Schwefelkonzentration im Vollblut (Tabelle 54, Abbildung 28) sinkt ebenfalls post partum und steigt danach langsam an. Mit fortschreitender Laktation scheint sich hier der Schwefelgehalt um 1370 mg/l einzupendeln. Die Gruppenmittelwerte unterscheiden sich signifikant voneinander.

**Tabelle 54 Mittelwerte der Schwefelkonzentration im Vollblut (mg/l) in Abhängigkeit vom Laktationsstatus**

| Laktationsstatus  | MW   | s     | N   |
|-------------------|------|-------|-----|
| Vorbereiter       | 1359 | 202,0 | 217 |
| 0-1 Wochen p.p.   | 1319 | 180,0 | 153 |
| 3-5 Wochen p.p.   | 1356 | 194,3 | 156 |
| 0-5 Wochen p.p.   | 1370 | 182,3 | 64  |
| 15-18 Wochen p.p. | 1374 | 193,5 | 156 |
| 6-20 Wochen p.p.  | 1416 | 222,5 | 64  |
| Gesamt            | 1359 | 196,1 | 810 |

F = 2,6; p = 0,024



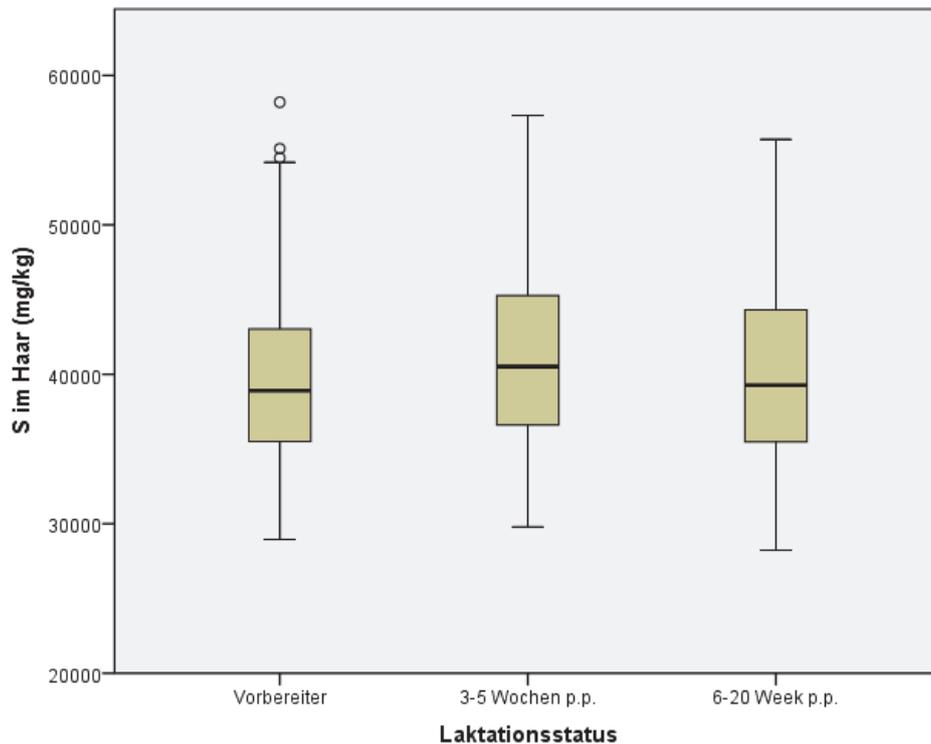
**Abbildung 28 Vollblutschwefelkonzentration in Abhängigkeit vom Laktationsstatus (N = 810; F = 2,6; p = 0,024)**

Der Schwefelgehalt im Haar in Abhängigkeit vom Laktationsstatus ist in Tabelle 55 und Abbildung 29 dargestellt. Die mittlere Schwefelkonzentration in den verschiedenen Gruppen schwankt geringfügig. Die Gruppenmittelwerte unterscheiden sich statistisch nicht signifikant voneinander.

**Tabelle 55 Mittelwerte der Schwefelkonzentration im Haar (mg/kg) in Abhängigkeit vom Laktationsstatus**

| Laktationsstatus | MW    | s      | N   |
|------------------|-------|--------|-----|
| Vorbereiter      | 39646 | 5392,4 | 183 |
| 3-5 Wochen p.p.  | 40788 | 5754,7 | 123 |
| 6-20 Wochen p.p. | 40512 | 7375,7 | 57  |
| Gesamt           | 40169 | 5872,2 | 363 |

F = 1,5; p = 0,222



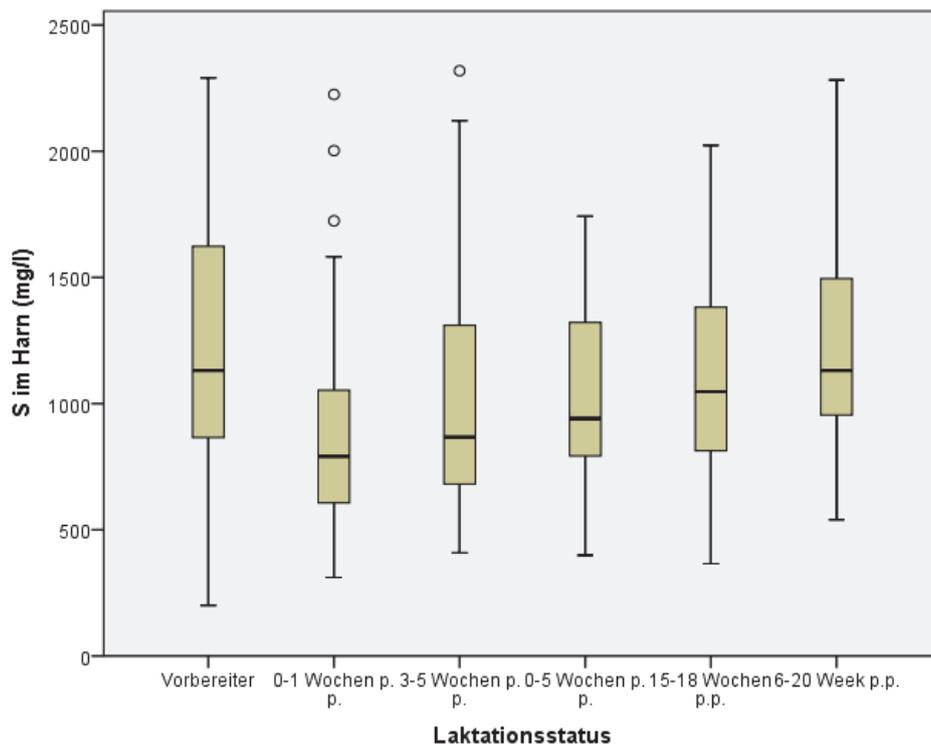
**Abbildung 29 Haarschwefelkonzentration in Abhängigkeit vom Laktationsstatus (N = 363; F = 1,5; p = 0,222)**

Die Haarschwefelkonzentration variiert in Abhängigkeit vom Laktationsstatus im Mittel von 892 bis 1232 mg/l (Tabelle 56, Abbildung 30). Die Gruppe der Vorbereiter weist im Mittel mit 1124 mg/l eine im Vergleich hohe Schwefelkonzentration im Harn auf. Die Gruppe 0-1 Wochen p.p. hat mit 892 mg/l im Mittel deutlich weniger Schwefel im Harn. Mit voranschreitender Laktation steigt der Schwefelgehalt wieder kontinuierlich an. Die Gruppenmittelwerte unterscheiden sich höchst signifikant voneinander.

**Tabelle 56 Mittelwerte der Schwefelkonzentration im Harn (mg/l) in Abhängigkeit vom Laktationsstatus**

| Laktationsstatus  | MW   | s     | N   |
|-------------------|------|-------|-----|
| Vorbereiter       | 1224 | 470,2 | 83  |
| 0-1 Wochen p.p.   | 892  | 400,6 | 55  |
| 3-5 Wochen p.p.   | 1026 | 470,7 | 57  |
| 0-5 Wochen p.p.   | 1043 | 326,5 | 30  |
| 15-18 Wochen p.p. | 1076 | 411,3 | 57  |
| 6-20 Wochen p.p.  | 1232 | 387,0 | 30  |
| Gesamt            | 1086 | 441,7 | 312 |

F = 5,0; p = 0,000



**Abbildung 30 Harnschwefelkonzentration in Abhängigkeit vom Laktationsstatus (N = 312; F = 5,0; p = 0,000)**

In Tabelle 57 ist der Schwefelgehalt der Probenmedien in Abhängigkeit der Laktationsgruppe Vorbereiter mit und ohne Anionenration veranschaulicht. In den Medien Serum, Plasma, Vollblut und Haar ist nur ein geringer Mengenunterschied festzustellen. Im Medium Harn hingegen liegt eine Differenz von etwa 400 mg/l vor zwischen der mittleren Schwefelkonzentration der Tiere mit einer Anionenration zu den Tieren ohne eine Anionenration. Lediglich der Gruppenmittelwert des Probenmediums Harn unterscheidet sich höchst signifikant von den anderen. Die übrigen Gruppenmittelwerte der Probenmedien Serum, Plasma, Vollblut und Haar unterscheiden sich statistisch nicht signifikant voneinander.

**Tabelle 57 Schwefelkonzentration der Probenmedien mit und ohne Anionenration der Laktationsgruppe Vorbereiter**

| Probenmedium    | MW <sub>mit</sub> | MW <sub>ohne</sub> | S <sub>mit</sub> | S <sub>ohne</sub> | N <sub>mit</sub> | N <sub>ohne</sub> | F    | p     |
|-----------------|-------------------|--------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------|-------|
| Serum (mg/l)    | 951,3             | 950,9              | 101,21           | 112,65            | 76               | 135               | 0,0  | 0,982 |
| Plasma (mg/l)   | 1073,2            | 1084,0             | 128,87           | 141,11            | 74               | 136               | 0,3  | 0,588 |
| Vollblut (mg/l) | 1368,0            | 1354,6             | 195,93           | 203,04            | 74               | 131               | 0,2  | 0,645 |
| Haar (mg/kg)    | 40126,5           | 39474,6            | 6168,16          | 5070,78           | 59               | 117               | 0,6  | 0,456 |
| Harn (mg/l)     | 1474,1            | 1084,7             | 492,41           | 403,53            | 27               | 52                | 14,2 | 0,000 |

#### 4.2.7 Grenzwerte

Die Grenzwerte des Schwefelgehalts in den verschiedenen Probenmedien, berechnet nach dem nicht parametrischen und dem parametrischen Verfahren, weichen kaum voneinander ab (Tabelle 58). In Tabelle 59 sind die berechneten Grenzwerte der Schwefelkonzentration in Abhängigkeit vom Laktationsstatus dargestellt. In den Probenmedien Serum, Plasma und Vollblut ist bei fortschreitender Laktation ein tendenzieller Anstieg der Schwefelkonzentration erkennbar. Im Probenmedium Haar hingegen ist die Tendenz sinkend. Die Schwefelkonzentration im Harn bleibt unabhängig vom Laktationsstatus weitestgehend konstant.

**Tabelle 58 Grenzwerte der Schwefelkonzentration in den Probenmedien**

| <b>Probenmedium</b> | <b>2,5%-97,5% Perzentil</b> | <b>MW <math>\pm</math> 1,96s</b> | <b>N</b> |
|---------------------|-----------------------------|----------------------------------|----------|
| Serum (mg/l)        | 777-1242                    | 750-1206                         | 845      |
| Plasma (mg/l)       | 851-1448                    | 820-1401                         | 845      |
| Vollblut (mg/l)     | 1056-1817                   | 972-1742                         | 827      |
| Haar (mg/kg)        | 30441-54162                 | 28654-51660                      | 364      |
| Harn (mg/l)         | 366-2121                    | 155-1927                         | 401      |

**Tabelle 59 Grenzwerte der Schwefelkonzentration in Abhängigkeit vom Laktationsstatus**

| Laktationsstatus |            | Serum<br>(mg/l) | Plasma<br>(mg/l) | Vollblut<br>(mg/l) | Haar<br>(mg/kg) | Harn<br>(mg/l) |
|------------------|------------|-----------------|------------------|--------------------|-----------------|----------------|
| Vorbereiter      | 2,5%-97,5% | 748             | 817              | 1028               | 31262           | 393            |
|                  | Perzentil  | 1212            | 1413             | 1835               | 54122           | 2252           |
|                  | N          | 223             | 222              | 217                | 183             | 83             |
| 0-1 W. p.p.      | 2,5%-97,5% | 741             | 821              | 1053               | -               | 336            |
|                  | Perzentil  | 1175            | 1470             | 1742               |                 | 2136           |
|                  | N          | 159             | 157              | 153                | 0               | 55             |
| 3-5 W. p.p.      | 2,5%-97,5% | 819             | 887              | 1076               | 30476           | 425            |
|                  | Perzentil  | 1249            | 1464             | 1819               | 51613           | 2230           |
|                  | N          | 159             | 160              | 156                | 123             | 57             |
| 0-5 W. p.p.      | 2,5%-97,5% | 772             | 894              | 1076               | -               | 399            |
|                  | Perzentil  | 1270            | 1405             | 1895               |                 | -              |
|                  | N          | 66              | 66               | 64                 | 0               | 30             |
| 15-18 W.<br>p.p. | 2,5%-97,5% | 850             | 910              | 1098               | -               | 384            |
|                  | Perzentil  | 1270            | 1493             | 1817               |                 | 2007           |
|                  | N          | 158             | 159              | 156                | 0               | 57             |
| 6-20 W.<br>p.p.  | 2,5%-97,5% | 812             | 941              | 1040               | 28496           | 540            |
|                  | Perzentil  | 1317            | 1492             | 1922               | 55621           | -              |
|                  | N          | 64              | 65               | 64                 | 57              | 30             |

## 5 Diskussion

Schwefel zählt zu den essentiellen Mengenelementen. Problematisch für den Wiederkäuer ist die enge Spanne zwischen Schwefelbedarf und Überversorgung (DÄNICKE und SCHENKEL 2009). Die Gefahr einer Intoxikation besteht besonders in Industriegebieten (KANDYLIS 1983). In Neuseeland oder den USA gehört die Schwefelüberversorgung zu einer der häufigsten Ursachen für neurologische Erkrankungen (MCSPORRAN 1988; LOW, SCOTT et al. 1996). Besonders in Mastbetrieben der USA wird aus ökonomischen Gründen die bei der Alkoholherstellung anfallende Trockenschlempe (dried distiller's grains) verfüttert, welche einen hohen Schwefelgehalt aufweist (POGGE, DREWNOSKI et al. 2014). In Deutschland spielt jedoch eher die Schwefelunterversorgung aufgrund der gesunkenen, industriellen Schwefelemission der letzten Jahre eine zunehmende Rolle (VESTRENG, MYHRE et al. 2007; NEUWEILER 2013). Die analysierten Daten wurden zwischen 2006 und 2012 in den Bundesländern Brandenburg, Mecklenburg-Vorpommern, Niedersachsen, Sachsen, Sachsen-Anhalt und Thüringen gewonnen.

### 5.1 Schwefelgehalt in der TMR

Der Schwefelgehalt im Futter wurde unter Berücksichtigung einer teilweise verabreichten Anionenration untersucht. Die beprobten Betriebe wurden abhängig von der Schwefelkonzentration im Futter in vier Gruppen eingeteilt (Kapitel 4.1.5):

|                |              |
|----------------|--------------|
| Unterversorgt: | < 1,6 g/kg S |
| Adäquat:       | 1,6-2 g/kg S |
| Hochversorgt:  | > 2-4 g/kg S |
| Toxisch:       | > 4 g/kg S   |

Die Aufteilung des Schwefelstatus basiert auf den Referenzwerten von REEVES (2004) und NRC (2001). Insgesamt liegt der Schwefelgehalt der verfütterten Rationen, mit Ausnahme der Proben mit Anionenrationen, meist am unteren Rand der Bedarfsgrenze. Die Spannweite des adäquat versorgten Bereiches ist sehr klein. Nur 7,6% aller Betriebe befinden sich in dieser Gruppe. Wird die Verabreichung einer Anionenration berücksichtigt, wird deutlich, dass die Futtermischungen ohne zusätzliche saure Salze meist (62%) keine ausreichende Schwefelversorgung bieten. Im Vergleich versorgen Betriebe mit einer Anionenration ihre Tiere tendenziell hoch (52,8%).

### 5.1.1 Schwefelkonzentration über mehrere Jahre (2006–2012)

Diese Studie untersucht die Schwefelkonzentration der TMR zwischen 2006 und 2012. In den untersuchten Betrieben nimmt die Konzentration in diesem Zeitraum beinahe kontinuierlich zu. Die Schwefelversorgung ist jedoch bei einer Fütterung ohne saure Salze in den Jahren 2006 bis 2008 mangelhaft. 2009, 2010 und 2012 befindet sich die Schwefelversorgung im adäquaten Bereich. Im Jahr 2011 steigt sie bis knapp über den adäquaten Bereich an.

Unter Verabreichung einer Anionenration verdoppelt sich der Schwefelgehalt der Ration annähernd auf 2,96–3,82 g S/kg TM und liegt somit im hochversorgten Bereich.

Trotz kontinuierlich gesunkener Schwefelemission der Umwelt erhöhen sich in dieser Studie die Schwefelgehalte des Futters. Dies ist damit zu erklären, dass man in Nordwestdeutschland bereits seit den 1980er Jahren einen Schwefel-Düngebedarf feststellte. Erst ab Ende der 1990er Jahre entwickelten sich auch in Ostdeutschland deutliche, visuelle Mangelerscheinungen (ALBERT, FÖRSTER et al. 2007). Es ist davon auszugehen, dass seitdem einem Schwefelmangel durch Düngung entgegengewirkt wird. Experimente von JAHNS, TAUBE et al. (2002) unterstreichen diese Hypothese. Sie ermittelten, dass die Wirkung durch Schwefeldüngung von Jahr zu Jahr steigt. Dem gegenüber stehen die Ergebnisse der Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft (2003). Sie untersuchten den Schwefelgehalt von Silage der Jahre 2000 bis 2002 und stellten hierbei eine weitestgehend stabile Schwefelkonzentration fest.

Ein weiterer Grund für die steigenden Futterschwefelkonzentrationen fundiert in Veränderungen der Futterzusammensetzung und einem günstigeren Preisverhältnis von Rapsschrot gegenüber Sojaschrot. Ökonomisch bedingt erfolgte der überwiegende Einsatz von Rapsschrot. Rapsextraktionsschrot (16,3 g S/kg TM) ist im Vergleich zur Sojaextraktionsschrot (4,8 g S/kg TM) deutlich reicher an Schwefel (Tabelle 4).

### 5.1.2 Schwefelkonzentration zwischen den Bundesländern

Die Schwefelkonzentration ohne eine Anionenration liegt in Sachsen-Anhalt deutlich (1,30 g/kg S) und in Thüringen knapp (1,59 g/kg S) unter der Bedarfsgrenze. Auch Brandenburg (1,60 g/kg S) erreicht nur knapp die Bedarfsgrenze. Die Futterrationen in Sachsen (2,23 g/kg S) hingegen versorgen die Tiere hoch.

Durch die Verabreichung einer Anionenration befindet sich die Schwefelkonzentration des Futters stets im hochversorgten Bereich (2,94–3,77 g/kg S). Auch hier erreicht Sachsen die höchste Konzentration. Aufgrund des zu geringen Datensatzes aus Niedersachsen, kann dieses Bundesland hier nicht berücksichtigt werden.

Die hohen Schwefelwerte in Sachsen sind höchstwahrscheinlich industriell bedingt. Die

größten Industrieballungen liegen um die Städte Dresden, Leipzig, Chemnitz/Zwickau. Besonders dem Braunkohlebergbau kam bis vor kurzem in Sachsen noch eine große Bedeutung zu (HAHN und OETTEL 2011). Geologisch gesehen besteht Sachsen zudem weitflächig aus ertragstarken Löss- und Sand-Löss-Landschaften (DIERCKE-WELTATLAS 2008). Böden aus basischem Gestein weisen einen höheren Schwefelgehalt auf als Böden aus saurem Gestein (BLUME, BRÜMMER et al. 2010). Weiterhin erklärt die Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft (2008), dass auf Lössböden eine Schwefeldüngung nicht notwendig ist. Die Schwefelauswaschung ist hier so gering und die tieferen Bodenschichten besitzen große Schwefelvorräte, die die Pflanzen durch kapillaren Wasseraufstieg nutzen können.

### **5.1.3 Jahreszeitliche Dynamik der Schwefelkonzentration in der TMR**

Die Inhaltsstoffe der Silage variieren von Schnitt zu Schnitt abhängig von der Bodeneigenschaft, der Düngung, dem Schnittzeitpunkt und dem Klee- bzw. Kräuteranteil (TLL 2003). SUTTLE (2010) berichtet von höheren Schwefelwerten in Futtermitteln zu Beginn des Sommers. Er führt dies auf den Anstieg der Leguminosenmenge zurück. Damit verbunden kann es zu Schwankungen der Schwefelfütterung innerhalb eines Jahres kommen. Statistisch signifikante Unterschiede zwischen den Quartalen hinsichtlich der Schwefelversorgung bestehen nur in der Gruppe ohne eine Anionenration.

Die höchsten Schwefelkonzentrationen kristallisieren sich in der Mitte und am Ende eines Jahres heraus, die niedrigsten im ersten Quartal von Januar bis März. Zu erklären sind diese Schwankungen zum einen dadurch, dass die Schwefelverfügbarkeit im Boden unter anderem abhängig ist von niederschlagsreichen Perioden (NEUWEILER 2013). Da im Spätherbst der im Boden vorhandene Schwefel während der Vegetationsruhe durch Regen in tiefere, durch Pflanzenwurzeln unerreichbare Schichten transportiert wird, kommt es besonders im Frühjahr zu Engpässen bei den Pflanzen. Auslöser für dieses Phänomen können auch sporadisch auftretende Niederschlagsperioden im Jahreslauf sein.

Zum anderen beeinflusst der Düngungszeitpunkt den Schwefelgehalt im Futter. Wird zu spät gedüngt, können die ersten Engpässe schon zum ersten Aufwuchs auftreten. Wird erst zum dritten oder vierten Aufwuchs gedüngt, läuft man Gefahr zu hohe Schwefelkonzentrationen im Futter zu erlangen. Empfohlen wird daher zu Vegetationsbeginn oder geteilt zum ersten und zweiten Schnitt zu düngen (JAHNS, TAUBE et al. 2002).

### **5.1.4 Fruchtbarkeitsparameter und Milchleistung**

Den durchschnittlichen Milchertrag (kg/Kuh/a) in Deutschland kann man der Tabelle 60 entnehmen. In den eigenen Erhebungen ist die durchschnittliche Milchleistung der

untersuchten Betriebe in den Bundesländern pro Jahr konstant höher, mit Ausnahme der Betriebe in Thüringen im Jahr 2007. Das Probandenkollektiv weist ein hohes Leistungsniveau auf. Die beprobten Betriebe liegen im Mittel mehr als 2000 kg höher als in der deutschen Gesamtpopulation.

Im Vergleich liegt die durchschnittliche Milchleistung der mangelversorgten Betriebe insgesamt deutlich niedriger (8968 kg/Kuh). Dies bestätigt die Annahme von SUTTLE (2010), dass der Schwefelbedarf die Milchproduktion beeinflusst.

**Tabelle 60 Durchschnittlicher Milchertrag kg/Kuh/a in Deutschland modifiziert nach BUNDESANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT UND ERNÄHRUNG (2013)**

|             | Sachsen-Anhalt | Brandenburg | Mecklenburg-Vorpommern | Sachsen | Thüringen | Niedersachsen | Deutschland |
|-------------|----------------|-------------|------------------------|---------|-----------|---------------|-------------|
| <b>2006</b> | 8089           | 8225        | 8102                   | 8231    | 8073      | 7200          | <b>6905</b> |
| <b>2007</b> | 7985           | 8124        | 8182                   | 8263    | 8093      | 7195          | <b>6949</b> |
| <b>2008</b> | 8318           | 8314        | 8218                   | 8427    | 8229      | 6834          | <b>6776</b> |
| <b>2009</b> | 8600           | 8479        | 8582                   | 8527    | 8558      | 7208          | <b>7003</b> |
| <b>2010</b> | 8334           | 8474        | 8232                   | 8633    | 8612      | 7470          | <b>7085</b> |
| <b>2011</b> | 8489           | 8657        | 8337                   | 8585    | 8616      | 7576          | <b>7240</b> |

In Tabelle 61 sind Soll-/Zielgrößen für die Fruchtbarkeitsmerkmale Zwischenkalbezeit, Rastzeit, Besamungsindex, Ovarialzysten und Nachgeburtverhalten aufgeführt. Die untersuchten Betriebe weisen demnach keine sehr gute Fruchtbarkeit auf. Die Rastzeit liegt zwar im Mittel unter den höchstens geforderten 85 Tagen, die mittlere Zwischenkalbezeit der Schwefelstatusgruppen mit 410 bis 412 Tagen ist jedoch deutlich über den maximal geforderten 385 Tagen. Weiterhin ist im Vergleich zur Zielgröße ein um 0,6 bis 0,8 höherer Besamungsindex ersichtlich. In dieser Studie konnte kein statistisch signifikanter Einfluss des Schwefelgehaltes im Futter auf die Fruchtbarkeitsparameter Zwischenkalbezeit, Rastzeit und Besamungsindex festgestellt werden.

Dagegen wurde für die Inzidenz eines Bestandsproblems mit Ovarialzysten ein signifikanter und für ein Bestandsproblem mit Nachgeburtverhalten ein sehr signifikanter Zusammenhang zur Schwefelkonzentration im Futter bestimmt. Nach eigenen Angaben der Betriebe traten Ovarialzysten im Mittel bei 21,7% und Nachgeburtverhalten bei 48,3% auf. Besonders auffällig ist hierbei, dass die Hälfte der Betriebe (51,9%) mit Ovarialzysten als Bestandsproblem im mangelversorgten Schwefelbereich liegt. Etwa ein Drittel der Betriebe wird hochversorgt. Die Betriebe mit einer adäquaten Schwefelversorgung bestätigen nur zu 5,6% ein Bestandsproblem mit Ovarialzysten.

Ähnlich verhält sich das Auftreten eines Bestandsproblems mit Nachgeburtverhalten zu den Schwefelstatusgruppen. Hier versorgt die Hälfte der Betriebe (49,3%) ihre Tiere mangelhaft mit Schwefel, ein gutes Drittel der Betriebe (36,2%) versorgt sie hoch. Lediglich 8% der Betriebe mit einer adäquaten Schwefelversorgung berichten von Problemen mit Nachgeburtverhalten.

Betrachtet man nur die Gruppe der Betriebe ohne eine zusätzliche Anionenration, befinden sich beachtliche 70,6% der Betriebe mit Ovarialzysten und 68,1% mit Nachgeburtverhalten im unterversorgten Schwefelbereich.

Diese Ergebnisse können dadurch erklärt werden, dass eine ungenügende Synthese an schwefelhaltigen Aminosäuren unter anderem die Produktion von Oxytocin und Östrogen limitiert (QI, OWENS et al. 1994; ULBRICH, HOFFMANN et al. 2004). Hohe Östrogenwerte wiederum haben einen signifikanten Zusammenhang zum ungestörten Nachgeburtsauswurf (GRUNERT, AHLERS et al. 1989). HARTMANN, BOLLWEIN et al. (2013) bestätigen dieses Erhebungsergebnis. Die Annahme liegt daher nahe, dass das Auftreten einer Retentio sec. aufgrund der durch Schwefelmangel erniedrigten Östrogensynthese entsteht.

Ein erhöhter Östrogengehalt im Blut hingegen ist ein Grund für die Inzidenz der Ovarialzysten (WILTBANK, GUMEN et al. 2002). Obwohl die genaue Entstehung der Ovarialzysten bisher noch nicht geklärt wurde, gibt GRUNERT (1999) eine Stoffwechselstörung als möglichen Grund an.

**Tabelle 61 Soll-/Zielgrößen für verschiedene Fruchtbarkeitsparameter modifiziert nach HOEDEMAKER, MANSFELD et al. (2007)**

| Fruchtbarkeitsparameter | Soll-/ Zielgröße |
|-------------------------|------------------|
| Zwischenkalbezeit       | ≤ 385 (Tage)     |
| Rastzeit                | ≤ 85 (Tage)      |
| Besamungsindex          | ≤ 1,9            |
| Ovarialzysten           | ≤ 10%            |
| Retentio sec.           | ≤ 15%            |

### 5.1.5 Erkrankungen

In den eigenen Untersuchungen befindet sich gut die Hälfte der Betriebe mit Stoffwechselstörungen (51,4%), Labmagenverlagerungen (54,3%) und mit Pansenazidosen (62,9%) im unterversorgten Bereich der Schwefelversorgung. Festgestellt wurden signifikante Zusammenhänge des Schwefelgehaltes in der TMR zu Stoffwechselstörungen und Pansenazidosen. Noch deutlicher zeigt sich diese Tendenz bei alleiniger Betrachtung der Fütterung ohne eine zusätzliche Anionenration. In dieser Gruppe haben 71,1% der Betriebe Stoffwechselstörungen, 67,7% Verdauungsstörungen, 72,7%

Labmagenverlagerungen und sogar 73,1% der Betriebe Pansenazidosen. Der signifikante Zusammenhang zu Stoffwechselstörungen, Verdauungsstörungen, Pansenazidosen und der hoch signifikante Zusammenhang zu Labmagenverlagerungen bekräftigen die Resultate verschiedener Studien. Durch den Schwefel im Futter wird neben der Aktivität der Pansenmikroben ebenfalls deren Anzahl reduziert (QI, OWENS et al. 1994; MCDOWELL 2003). Beeinflusst werden hierdurch sowohl Verdauungsprozesse im Pansen (PAMP, GOODRICH et al. 1977; QI, OWENS et al. 1994; CECAVA 1995; MCDOWELL 2003; SUTTLE 2010) als auch die Laktatverwertung (THOMAS, LOOSLI et al. 1951; DÄNICKE und SCHENKEL 2009). Die unter Schwefelmangel veränderte Pansenflora kann das entstehende Laktat nicht verwerten (NRC 1984; SLYTER, CHALUPA et al. 1988; MCDOWELL und ARTHINGTON 2005) und folglich sinkt der pH-Wert im Pansen ab.

Der niedrige pH-Wert im Pansen wiederum verursacht über eine persistierende Hypoperfusion weitere Klauenerkrankungen wie Klauenrehe (NOCEK 1997). Ferner ist Schwefel ein wichtiger Bestandteil des Keratins und Chondroitins und beeinflusst infolgedessen die Knorpel- und Hornbeschaffenheit (MCDONALD, EDWARDS et al. 2002). Die Synthese der beiden Substanzen wird durch einen Schwefelmangel limitiert (QI, OWENS et al. 1994). Übereinstimmend mit dieser Aussage weisen bei den eigenen Ergebnissen 52,6% der Betriebe Klauen- bzw. Gliedmaßenerkrankung und versorgen ihre Tiere mangelhaft mit Schwefel. Der Zusammenhang zwischen der Schwefelkonzentration in der TMR und Klauen- bzw. Gliedmaßenerkrankungen ist höchst signifikant. Bei Betrachtung der Gruppe ohne eine zusätzliche Anionenration befinden sich 69,5% der Betriebe im unterversorgten Schwefelbereich. Der Zusammenhang ist hier ebenfalls höchst signifikant.

## **5.2 Schwefelkonzentration in den unterschiedlichen Probenmedien**

### **5.2.1 Beziehungen der Schwefelkonzentration in unterschiedlichen Probenmedien zu anderen Spurenelementen**

#### **5.2.1.1 Beziehungen zu Molybdän**

Ein wichtiger Antagonist im Organismus ist Molybdän (HUISINGH, GOMEZ et al. 1973). Dies spiegelt sich auch in dieser Studie wider. Die höchsten negativen Korrelationen zur Schwefelkonzentration im Futter erzielen die Parameter Molybdän im Serum (- 0,493\*\*) und im Plasma (- 0,456\*\*). Die weiteren bestimmten Korrelationen sind durchweg schwach bis sehr schwach, jedoch signifikant. Zum Schwefelgehalt in den Probenmedien korreliert Molybdän sehr schwach bis schwach (- 0,363\*\* bis 0,154\*\*). Die höchste negative Korrelation besteht zwischen Molybdän im Serum und Schwefel im Harn (- 0,363\*\*). Diese Beziehungen sind damit zu erklären, dass zum einen Molybdän im Pansen mit H<sub>2</sub>S das

wenig lösliche Thiomolybdat bildet, welches entweder mit Fäzes ausgeschieden wird oder im Gewebe akkumuliert (QI, LU et al. 1993). Zum anderen wird Molybdän durch Sulfat von den Transportproteinen im Darm und in der Niere verdrängt. Molybdän kann nicht absorbiert werden und wird über den Harn ausgeschieden (HUISINGH, GOMEZ et al. 1973). Bei gleichzeitiger Molybdän- und Schwefelzufütterung wird von einer gesteigerten Molybdänexkretion durch verminderte Molybdänabsorption berichtet (WARD 1978; SUTTLE 2010). JONGBLOED und KOGUT (2008) konnten in Ihrer Studie jedoch keine signifikanten Wechselwirkung zwischen Schwefel und Molybdän in der Futterkonzentration feststellen.

### **5.2.1.2 Beziehungen zu Kupfer**

Viele Studien belegen, dass Schwefel mit Kupfer umgekehrt proportional interagiert (MÄNNER und BRONSCH 1987; SUTTLE 1991; PULS 1994; WRIGHT und PATTERSON 2005; CASTILLO, ST-PIERRE et al. 2013). Die eigenen Ergebnisse zeigen eine sehr schwache Korrelation zum Schwefelgehalt im Futter. Eine signifikante Korrelation besteht ausschließlich zu Kupfer im Harn (0,164\*\*). Korrelationen zum Schwefelgehalt in den verschiedenen Probenmedien sind ebenfalls durchweg sehr schwach bis schwach (- 0,183\*\* bis 0,395\*\*) und signifikant bis hoch signifikant. In Untersuchungen von CASTILLO, ST-PIERRE et al. (2013) konnten keine Korrelationen zwischen Kupfergehalten im Futter und Schwefelgehalten im Futter festgestellt werden. Die Untersuchungen von POGGE, DREWNOSKI et al. (2014) ergaben hingegen verringerte Kupferwerte im Plasma und unveränderte Kupferwerte im Serum unter einer hohen Schwefelkonzentration im Futter. SPEARS, LLOYD et al. stellten ebenfalls erniedrigte Kupferplasma Werte und -leber Werte fest (2011). Erklärt werden können die Resultate dadurch, dass die Kupferabsorption stark abhängig von anderen Futterinhaltsstoffen, wie Schwefel und Molybdän, ist. Deshalb kann sich der Kupferbedarf unter Schwefelverabreichung verdoppeln (ANKE, MASAOKA et al. 1989). Die Kupferausscheidung über den Harn ist relativ gering, steigt jedoch unter Verabreichung von Molybdän und Schwefel (WARD 1978; SUTTLE 2010; POGGE, DREWNOSKI et al. 2014).

### **5.2.1.3 Beziehungen zu Selen**

Laut Literaturangaben bestehen Interaktionen zwischen Schwefel und Selen (HINTZ und HOGUE 1964; MÄNNER und BRONSCH 1987; IVANCIC und WEISS 2001; MCDOWELL 2003; SPEARS, LLOYD et al. 2011; CASTILLO, ST-PIERRE et al. 2013). Die eigenen Resultate bestätigen eine negative Interaktion. Die Korrelationen zum Schwefel im Futter sind alle sehr schwach (- 0,126 bis 0,089) und nicht signifikant. Auf der Ebene des Gastrointestinaltrakts spiegeln die eigenen Resultate einen Resorptionsantagonismus wider. Als Antagonisten konkurrieren sie um die aktiven Zentren von Enzymen (MÄNNER und BRONSCH 1987), sodass eine Erhöhung der Schwefelaufnahme eine gesteigerte

Selenexkretion zur Folge hat (GOONERATNE, OLKOWSKI et al. 1989). In Experimenten mit steigenden Schwefelkonzentrationen im Futter zum Beispiel verringerten sich die Selenplasma Werte linear (IVANCIC und WEISS 2001; SPEARS, LLOYD et al. 2011).

Die Blutwerte hingegen zeigen eine stärkere, positive Interaktion. Die höchsten Korrelationen bestehen zwischen Schwefel im Serum zu Selen im Serum (0,353\*\*), Schwefel im Plasma zu Selen im Plasma (0,397\*\*) und Schwefel im Haar zu Selen im Haar (0,433\*\*). Da Schwefel im Blut hauptsächlich in gebundener Form vorliegt und die beprobten Tiere hoch mit Mineralstoffen versorgt wurden, sind die positiven Ergebnisse der Korrelationen der Blutparameter plausibel.

### 5.2.1.4 Beziehungen zu Zink

Wie in der Literatur beschrieben, bestehen Wechselwirkungen zwischen Schwefel und Zink (QI, LU et al. 1993; PULS 1994; GOULD 1998). Die genauen Mechanismen sind dennoch weitestgehend unbekannt (POGGE, DREWNOSKI et al. 2014). Die Korrelationen zur Schwefelkonzentration im Futter spiegeln sehr schwache Korrelationen (- 0,166\*\* bis 0,133\*) wider. Ein signifikanter Zusammenhang besteht zu Zink im Haar (- 0,166\*\*) und im Harn (0,133\*). Ähnliche Feststellung machten QI, LU et al. (1993) und Puls (1994). Auf der Ebene des Verdauungstraktes kommt es zum einen durch die Reaktion von Sulfid und Zink zur Ausfällung von ZnS, welches die Zinkabsorption senkt. Zum anderen verringert sich die Schwefelretention durch einen Zinkmangel. Die Zinkausscheidung über den Kot sinkt zu Beginn einer erhöhten Schwefelfütterung (POGGE, DREWNOSKI et al. 2014). Dem gegenüber stehen Untersuchungen von POGGE, DREWNOSKI et al. (2014). Trotz unterschiedlicher Schwefelkonzentrationen im Futter blieb die Zinkexkretion über den Harn und Kot im späteren experimentellen Verlauf unverändert. Trotzdem verringerten sich bei einer hohen Schwefelkonzentration im Futter sowohl die Zinkretention als auch die Zinkabsorption. Der Zinkgehalt im Plasma wurde durch die Schwefelkonzentration im Futter nicht verändert, der Zinkgehalt der Leber war jedoch verringert. Dass die Schwefelkonzentration im Futter die Zinkplasma Werte nicht verändert, bestätigten SPEARS, LLOYD et al. (2011).

Die eigenen Resultate zu Korrelationen zwischen Schwefel und Zink in den Probenmedien sind schwach bis mittel stark (- 0,220\*\* bis 0,501\*\*). Negative Korrelationen bestehen nur zu Zink im Harn. Die stärkste Korrelation besteht zwischen Schwefel im Vollblut zu Zink im Vollblut (0,501\*\*). Dieses Ergebnis ist damit zu erklären, dass die untersuchten Kühe hoch mit Mineralstoffen, wie Zink, versorgt wurden. Zudem liegen im Blut sowohl Zink (PAULICKS und KIRCHGESSNER 1991) als auch Schwefel vorwiegend in gebundener Form vor.

### 5.2.1.5 Beziehungen zu Eisen

In der Literatur sind antagonistische Interaktionen zwischen Schwefel und Eisen

beschrieben. Die Verfütterung eisenhaltiger Futtermittel kann daher einen Schwefelmangel zur Folge haben (SHEN 2011). Eisen verringert die Bildung von  $H_2S$  (DREWNOSKI, DOANE et al. 2014). Des Weiteren entstehen unlösliche Eisensulfid-Komplexe im Pansen, die über den Gastrointestinaltrakt ausgeschieden werden. Hierdurch wird die Eisenabsorption limitiert (POGGE, DREWNOSKI et al. 2014). Die Ergebnisse dieser Studie bestätigen negative, nicht signifikante Korrelationen (- 0,110 bis 0,016) zwischen Schwefel im Futter und Eisen im Plasma, im Vollblut, im Haar und im Harn. Die hoch signifikanten Korrelationen von Schwefel und Eisen in den verschiedenen Probenmedien sind alle positiv (0,108\*\* bis 0,444\*\*). Die höchste Korrelation besteht zwischen Schwefel im Vollblut und Eisen im Vollblut (0,444\*\*). POGGE, DREWNOSKI et al. (2014) konnten in Ihren Untersuchungen jedoch weder Futterschwefel abhängige Veränderungen von Eisen im Plasma noch in der Leber feststellen.

### **5.2.1.6 Beziehungen zu Mangan**

Die genauen Auswirkungen von Schwefel auf die Manganabsorption und –retention sind bisher noch wenig erforscht (POGGE, DREWNOSKI et al. 2014). Die Ergebnisse dieser Studie stellen sehr schwache, negative Korrelationen (- 0,136\*\* bis - 0,037) zwischen der Schwefelkonzentration im Futter und Mangan in den Probenmedien dar. Die einzige signifikante, negative, sehr schwache Korrelation besteht zu Mangan im Haar (- 0,136\*\*). POGGE, DREWNOSKI et al. (2014) bestätigen diesen Antagonismus und somit die eigenen Ergebnisse. Die Manganretention und –absorption wird durch hohe Schwefelkonzentrationen im Futter verringert. Die Manganexkretion über den Kot ist zu Beginn einer Futterumstellung verringert. Im späteren Verlauf steigt die Exkretion an. Die Exkretion über den Harn bleibt weitestgehend unverändert. POGGE, DREWNOSKI et al. (2014) stellten die Theorie auf, dass sich im Pansen Mangan-Sulfid-Komplexe bilden. Diese könnten eine Absorption verhindern und wiederum eine gesteigerte Exkretion im Kot zur Folge haben.

Die Korrelationen der Schwefelkonzentration in den Probenmedien zeigen indessen signifikante und positive Werte (0,081\* bis 0,413\*\*). Die höchste Korrelation besteht zwischen Schwefel im Vollblut und Mangan im Vollblut (0,413\*\*). Die positiven Korrelationen lassen sich dadurch erklären, dass Schwefel im Blut hauptsächlich in gebundener Form vorliegt.

### **5.2.2 Beziehungen der Schwefelkonzentration im Futter zur Schwefelkonzentration in den verschiedenen Probenmedien**

Entgegen Literaturangaben (WHITE, KUMAGAI et al. 1997; SUTTLE 2010) ist bei den Ergebnissen besonders auffällig, dass zwischen der Schwefelkonzentration im Futter und den Parametern Schwefel im Serum, im Plasma, im Vollblut und im Haar nur sehr schwache und nicht signifikante Korrelationen (- 0,31 bis 0,121) darstellbar waren. Im Vergleich dazu

waren in Experimenten von AMAT, MCKINNON et al. (2014) nach Verabreichung hoher Schwefelkonzentrationen übers Futter, erhöhte Sulfatwerte im Serum messbar.

Die einzige Korrelation mit Signifikanz besteht zur Schwefelkonzentration im Harn (0,433\*\*). Die Ergebnisse bestätigen die Angaben vieler Literaturquellen (FONTENOT und CHURCH 1979; WILLIAMS und HAYNES 1993; SUTTLE 2010), dass Schwefel hauptsächlich über den Urin ausgeschieden wird. Ein hoher Schwefelgehalt im Futter hat eine gesteigerte Schwefelausscheidung über den Harn zur Folge (AMAT, MCKINNON et al. 2014). Einige Autoren vermuteten, dass Wiederkäuer die Fähigkeit haben, einer Schwefelvergiftung durch eine erhöhte Schwefel exkretion über den Harn entgegenzuwirken (NEVILLE, LARDY et al. 2011; AMAT, MCKINNON et al. 2014). Daraus lässt sich folgern, dass der Schwefelgehalt im Futter und dessen Umsatz im Tier besser über den Harn, statt über die Blutwerte zu kontrollieren ist. Schafe scheiden ebenfalls Schwefel über Kot und Harn linear zu steigenden Schwefelkonzentrationen im Futter aus (NEVILLE, LARDY et al. 2011). In einer Studie von DREWNOSKI, ENSLEY et al. (2012) wurde die Thiosulfatkonzentration im Harn 7-9 Stunden nach der Fütterung gemessen. Auch hier ergab die Untersuchung von Harnproben der Tiere mit hohem Schwefelgehalt im Futter höhere Werte als die Harnproben der Kontrolltiere. Thiosulfatwerte über 50 mg/l deuteten auf eine erhöhte Schwefelaufnahme übers Futter hin. Die Messung sollte 6 bis 8 Stunden nach der Fütterung bei Tieren mit und ohne klinische Anzeichen einer PEM durchgeführt werden. Wenn man beide Tiergruppen beprobt, erhält man objektive Testergebnisse. Tiere mit klinischen Anzeichen einer PEM stellen unter Umständen die Futter- und Wasseraufnahme ein, was zu falschen Harnwerten führen würde. Auf Basis der Korrelationsergebnisse lässt sich folgern, dass die verschiedenen Probenmedien unterschiedliche Versorgungszeiträume widerspiegeln. Die Untersuchung der Schwefelkonzentration im Harn wird als kurzzeitiger Parameter empfohlen, aufgrund der höchst signifikanten Beziehung zur Futterschwefelkonzentration. Die sehr schwachen Korrelationen zu den Blutmedien weisen auf einen mittelfristigen Zeitraum hin. Da die Schwefelkonzentration im Haar über einen langen Zeitraum weitestgehend konstant bleibt (Tabelle 55 , Abbildung 29), dient dieses Medium als Langzeitparameter.

### **5.2.3 Beziehungen der Schwefelkonzentration innerhalb der verschiedenen Probenmedien**

Die getesteten Korrelationen nach Pearson sind alle schwach bis stark positiv (0,093 bis 0,768\*\*). Mit 0,768\*\* besteht die höchste Korrelation zwischen der Schwefelkonzentration im Serum und im Plasma. Die Probenmedien Serum, Plasma, Vollblut und Haar korrelieren untereinander hoch signifikant (0,291\*\* bis 0,768\*\*). Besonders auffällig sind die Ergebnisse in Bezug auf die durchweg schwachen Korrelationen der Probenmedien zur Schwefelkonzentration im Harn (0,093 bis 0,193\*\*).

Zu erklären sind die Ergebnisse dadurch, dass die Schwefelresorption aus dem

Gastrointestinaltrakt kontinuierlich geschieht (BRAY 1969) und die Schwefelblutwerte hierdurch relativ konstant sind. Erst wenn die Konzentrationen im Pansen zu gering sind, wird das meiste Sulfid als mikrobielles Eiweiß im Pansen behalten (BRAY und HEMSLEY 1969). Das absorbierte Sulfid oxidiert zu Sulfat und existiert im Blut als freies Ion oder an Plasmaprotein gebunden (KANDYLIS 1983). Im Vollblut ist der größte Schwefelanteil als Bestandteil von Glutathion in Erythrozyten enthalten (MÄNNER und BRONSCH 1987). Im Gegensatz hierzu wird ab einer sehr hohen Konzentration wie in einem Überlaufventil vermehrt Schwefel über den Harn ausgeschieden. Das geschieht wenn die glomeruläre Filtrationsrate der Niere die Grenze der tubulären Reabsorptionsrate überschreitet (WEETH und CAPPS 1972; SUTTLE 2010).

### **5.2.4 Beziehungen der Schwefelkonzentration in unterschiedlichen Probenmedien zu Blutwerten der klinischen Chemie**

Die berechneten Korrelationen zwischen Schwefel und verschiedenen Werten der klinischen Chemie in den Probenmedien sind nach Spearman sehr schwach bis schwach. Dennoch sind die meisten Korrelationen entweder auf dem 0,05-Niveau oder auf dem 0,01-Niveau signifikant. Die höchsten Korrelationen bestehen zwischen Schwefel im Serum zu Proteinen (0,299\*\*), Schwefel im Plasma (0,251\*\*) und Schwefel im Vollblut (0,149\*\*) zu Folsäure, Schwefel im Haar zu Thrombozyten (0,118\*) und Schwefel im Harn zu freien Fettsäuren (- 0,297\*\*).

Die Korrelation zu Proteinen erklärt sich dadurch, dass Schwefel als Bestandteil der Aminosäuren Cystein und Methionin in Proteinen vorkommt (JACOB, GILES et al. 2003). Folsäure wiederum hat eine bedeutende Rolle in der Biosynthese der schwefelhaltigen Aminosäure Methionin (SCHOLE, ERBERSDOBLER et al. 1976; KOLB 2000).

Die negative Korrelation von Schwefel im Harn zu freien Fettsäuren widerlegt die Ergebnisse vieler Literaturangaben. WHANGER und MATRONE (1966) beschrieben schon, dass sich unter Schwefelmangel-Diäten vermehrt Laktat bildet. Dieses Laktat wird nicht wie normal in VFA umgewandelt (QI, OWENS et al. 1994). Die Studie von UWITUZE, PARSONS et al. (2011) ergab jedoch ebenfalls eine ruminale Verminderung der VFA unter erhöhter Schwefelverabreichung bei denjenigen Tieren, die mit einer auf hydrothermisch aufgeschlossener Mais-Diät gefüttert wurden. Im Vergleich hierzu veränderte sich allerdings die Menge der VFA nicht bei Tieren, die eine trocken aufgeschlossene Mais-Diät erhielten. AMAT, MCKINNON et al. (2014) sind ebenso der Ansicht, dass eine Schwefelfütterung zur Reduzierung von ruminale kurzkettigen Fettsäuren führt. Die unterschiedlichen Ergebnisse in der Literatur führen UWITUZE, PARSONS et al. (2011) zum einen auf die verschiedenen verfütterten Schwefelkonzentrationen zurück. Zum anderen verändert sich die Pansenflora abhängig von der Schwefelfütterungsform und dem Laktat:Sulfatverhältnis.

### 5.3 Referenzwerte

Anhand von parametrischen und nicht-parametrischen Streuungsmaßen wurden die Referenzwerte in den Probenmedien bestimmt. Das parametrische Verfahren beruht auf der Formel  $\bar{x} \pm 1,96 s$ . Als nicht-parametrisches Verfahren wurde das 2,5% und das 97,5%-Perzentil berechnet. Die Ergebnisse der beiden Verfahren weichen kaum voneinander ab. Die Referenzwerte in Abhängigkeit vom Laktationsstatus weisen in den Probenmedien Serum, Plasma und Vollblut einen Anstieg mit fortschreitender Laktation auf. Im Probenmedium Haar ist die Tendenz sinkend. Mit fortschreitendem Laktationsstatus bleibt der Referenzbereich der Schwefelkonzentration im Harn weitestgehend konstant. Da die Unterschiede zwischen den einzelnen Laktationsgruppen sehr gering sind, scheint das Laktationsstadium ein vernachlässigbarer Faktor zu sein. Eine Empfehlung für die ermittelten Referenzwerte ist in Tabelle 62 aufgelistet.

**Tabelle 62 Referenzwerte der Schwefelkonzentration in verschiedenen Probenmedien**

| Medium          | Referenzwerte |
|-----------------|---------------|
| Serum (mg/l)    | 750-1200      |
| Plasma (mg/l)   | 850-1400      |
| Vollblut (mg/l) | 1000-1800     |
| Haar (mg/kg)    | 30000-53000   |
| Harn (mg/l)     | 350-2200      |

In der Literatur sind nicht viele Angaben zu Schwefelreferenzwerten veröffentlicht. Kaum ein Labor bietet die Untersuchung von Schwefel an. Standardmäßig wird Schwefel nicht gemessen. Für die in der Literatur angegebenen Referenzwerte sind meist keine Quellenangaben angeführt. Das macht die Berechnungsmethode schwer nachvollziehbar. Die Vergleichbarkeit der eigenen berechneten Referenzwerte ist daher schwierig.

Zudem gibt es keinen einheitlichen Referenzbereich für die unterschiedlichen Ermittlungsmethoden. Jedes Labor sollte einen eigenen Referenzbereich bestimmen (KRAFT 2005). Bei Über- bzw. Unterschreiten der Referenzwerte dient dieser als Bezugsgröße zur Interpretation des Schweregrades von Erkrankungen (KOLB 2000), jedoch darf kein Laborbefund ohne fachlich fundierte Beurteilung als Diagnoseinstrument genutzt werden (KRAFT 2005).

Die in der Literatur veröffentlichten Referenzwerte stimmen trotz allem weitestgehend mit den eigenen ermittelten Werten überein. Zu bemerken ist, dass die Spannweite der in dieser Studie ermittelten Werte jeweils weiter gefasst wurde.

Die Referenzwerte im Bezug auf den Laktationsstatus unterliegen keinen gravierenden Veränderungen. Die geringfügig steigenden Referenzwerte im Serum, Plasma und Vollblut

können ein Hinweis auf eine wachsende Futteraufnahme sein. GRUBER, PRIES et al. (2006) beschrieben einen überragenden Einfluss des Laktationstages auf die Futteraufnahme. Mit fortschreitender Laktation steigt die Futteraufnahme deutlich an. Auf den Spurenelementgehalt von Haar hat die Laktation hingegen einen geringen Einfluss (FÜRLL 2005). Als Langzeitparameter reagiert das Haar erst Wochen- bis Monate später auf einen gestiegenen Schwefelgehalt im Futter. Die weitestgehend stabilen Referenzwerte des Schwefels im Harn sind zum einen damit zu erklären, dass Schwefel erst ab einer hohen Konzentration wie in einem Überlaufventil ausgeschieden wird (SUTTLE 2010). Zum anderen findet eine Adaption der Pansenflora auf die steigende Schwefelzufuhr statt (LONERAGAN, GOULD et al. 2005). Wenn die Pansenflora also mit der Zeit mehr Schwefel nutzen kann, bleibt trotz steigender Schwefelaufnahme die Ausscheidung über den Harn gleich.

In Tabelle 63 ist der widergespiegelte Versorgungszeitraum der verschiedenen Probenmedien aufgelistet. Die höchst signifikante Korrelation zwischen der Schwefelkonzentration in der TMR und der Schwefelkonzentration im Harn (0,433\*\*) deutet daraufhin, dass die Untersuchung des Harns als Kurzzeitparameter dienen kann. Die Korrelationen zur Schwefelkonzentration im Blut (0,084-0,121) sind nicht signifikant und schwach. Die Blutmedien werden daher als mittelfristige Parameter der Schwefelversorgung empfohlen. Als langfristiger Parameter kann die Untersuchung einer Haarprobe genutzt werden. Wie in Tabelle 55 und Abbildung 29 dargestellt, bleibt die Schwefelkonzentration im Haar über einen langen Zeitraum weitestgehend konstant.

**Tabelle 63 Widergespiegelter Versorgungszeitraum der einzelnen Probenmedien**

| <b>Probenmedium</b> | <b>widergespiegelter Versorgungszeitraum</b> |
|---------------------|--|
| Serum               | Mittelfristig                                |
| Plasma              | Mittelfristig                                |
| Vollblut            | Mittelfristig                                |
| Haar                | Langfristig                                  |
| Harn                | Kurzfristig                                  |

## 6 Schlussfolgerungen

- Die Verdaulichkeit und Verfügbarkeit von Schwefel ist abhängig von unterschiedlichsten Faktoren, wie Schwefelform und -quelle, N:S-Verhältnis der Ration, Zufütterung von anderen Zusatzstoffen wie Spurenelementen und Thiamin. Experimente sind hierdurch schwer replizierbar. Wie NEVILLE, LARDY et al. (2011) schon äußerten, ist eine noch genauere Bestimmung der Verdaulichkeit und somit auch der Verfügbarkeit unterschiedlicher Schwefelformen und -quellen von Nöten, um eine angepasste Definition von maximal tolerierbaren und toxischen Mengen für zukünftige Empfehlungen zu geben. Weitere Untersuchungen auf dem Gebiet sind dringend erforderlich.

- Der Schwefelgehalt der TMR wurde unter Berücksichtigung einer teilweise verabreichten Anionenration untersucht. Die beprobten Betriebe wurden abhängig von der Schwefelkonzentration in der TMR in vier Gruppen eingeteilt (1. Unterversorgt; 2. Adäquat; 3. Hochversorgt; 4. Toxisch). Die Verteilung der Betriebe auf die Gruppen veranschaulicht die Bedeutsamkeit des Elements Schwefel in der Fütterung. 7,6% der Betriebe befinden sich in der adäquat versorgenden und 46% der Betriebe in der unterversorgenden Gruppe. Wird die Verabreichung einer Anionenration berücksichtigt, wird deutlich, dass die Futtermischung ohne zusätzliche saure Salze meist (62%) keine ausreichende Schwefelversorgung bietet. Im Vergleich versorgen Betriebe mit einer Anionenration ihre Tiere tendenziell hoch (52,8%).

- Die Schwefelkonzentrationen der TMR stiegen weitestgehend kontinuierlich zwischen 2006 und 2012 an. Insgesamt liegt der Schwefelgehalt der verfütterten Rationen, mit Ausnahme der Proben mit Anionenrationen, meist am unteren Rand der Bedarfsgrenze. In den ersten Jahren war die Schwefelversorgung mangelhaft und erreichte gegen Ende des Zeitraumes knapp den adäquaten Bereich. Trotz kontinuierlich gesunkener Schwefelemission der Industrie steigen in dieser Studie die Schwefelgehalte des Futters. Eine Erklärung kann die Umsetzung der Düngeempfehlungen der einzelnen Länder sein.

- Unter Verabreichung einer Anionenration verdoppelt sich der Schwefelgehalt der Ration im Verhältnis zur Ration ohne saure Salze annähernd und liegt somit im hochversorgten Bereich.

- In industriereichen Gegenden wie Sachsen werden die Tiere trotz gesunkener Schwefeldioxid-Emission weiterhin hoch versorgt.

- Schwefel in der Ration steht in Wechselwirkung mit verschiedenen Spurenelementen (Mo, Cu, Se, Zn, Fe, Mn). Der stärkste Antagonist, mit dem Effekt der verminderten Resorption, ist Molybdän. Durch die antagonistische Wirkung vermindert sich die Verfügbarkeit der

Elemente für den Organismus. Bei der Zusammenstellung der Ration sollten diese Beziehungen bedacht werden. Von einer isolierten Supplementierung ist dringend abzuraten.

- Die Futtermittelration mit unversorgendem Schwefelgehalt steht statistisch signifikant im Zusammenhang mit verschiedenen Erkrankungen (Ovarialzysten, Nachgeburtverhalten, Stoffwechselstörungen, Verdauungsstörungen, Labmagenverlagerung, Pansenazidose, Klauen- und Gliedmaßenkrankungen). Diese Feststellung verdeutlicht die Notwendigkeit der Betrachtung des Mengenelements Schwefel in der Fütterung.

- Die untersuchten Probenmedien Serum, Plasma, Vollblut, Haar und Harn spiegeln verschiedene Zeiträume der Schwefelversorgung wider. Als kurzfristiger Parameter dient das Probenmedium Harn. Serum, Plasma und Vollblut können zur Untersuchung des mittelfristigen Zeitraumes analysiert werden. Den langfristigen Zeitraum der Schwefelversorgung gibt das Probenmedium Haar wieder.

- Die Schwefelkonzentration in der TMR steht nicht signifikant in Wechselwirkung mit dem Schwefelgehalt in den Probenmedien Serum, Plasma, Vollblut und Haar, jedoch signifikant in Wechselwirkung mit dem Probenmedium Harn. Daher scheint die Schwefelversorgung der Tiere besser über den Harn als über Blutwerte kontrollierbar. Die Messung von Schwefel im Harn ist eine einfache und praktikable Möglichkeit, die Schwefelversorgung sowohl des Einzeltiers als auch stichprobenartig einer Herde zu beurteilen.

- Zur Beurteilung der Schwefelversorgung werden folgende Referenzwerte empfohlen:

| <b>Medium</b>   | <b>Referenzwerte</b> |
|-----------------|----------------------|
| Serum (mg/l)    | 750-1200             |
| Plasma (mg/l)   | 850-1400             |
| Vollblut (mg/l) | 1000-1800            |
| Haar (mg/kg)    | 30000-53000          |
| Harn (mg/l)     | 350-2200             |

## 7 Zusammenfassung

### **Untersuchungen zur Schwefelversorgung von Milchkühen**

Ziel dieser Arbeit war es, die Futterschwefelversorgung der Milchkuh zu untersuchen, zu beurteilen und eine Empfehlung zur Diagnostik der Schwefelversorgung zu erstellen.

Die im Rahmen der Bestandsbetreuung der Klinik für Klauentiere der Freien Universität Berlin gesammelten Daten wurden ausgewertet. Die Proben von Januar 2006 bis September 2012 stammen aus den Bundesländern Brandenburg, Mecklenburg-Vorpommern, Niedersachsen, Sachsen, Sachsen-Anhalt und Thüringen.

Trotz massiv verminderter Schwefeldioxid-Emission der Industrie in den letzten Jahrzehnten, ist wider Erwarten ein steigender Trend der Schwefelkonzentration im Futter zwischen 2006 und 2012 zu erkennen. Zu Beginn des Untersuchungszeitraumes sind die Futterschwefelwerte erwartungsgemäß sehr niedrig und liegen somit deutlich im unterversorgten Schwefelbereich. Gegen Ende der Untersuchungen sind die Futterschwefelkonzentrationen zwar immer noch zu niedrig, sie sind jedoch weitestgehend kontinuierlich von Jahr zu Jahr bis an die untere Grenze des adäquaten Schwefelversorgungsbereiches gestiegen.

Durch die Verfütterung einer Anionenration verdoppelt sich der Schwefelgehalt im Futter nahezu im Vergleich zur Futterration ohne saure Salze. Daher befand sich die Futterschwefelkonzentration dieser Tiere im hoch versorgten Schwefelbereich. Auch hier ist ein steigender Trend zu erkennen.

Die sehr kleine Spannweite des adäquat versorgten Schwefelbereichs macht es schwierig, diesen Versorgungsbereich exakt zu treffen. Bei der Futterrationgestaltung sollte bedacht werden, dass die Verdaulichkeit und die Verfügbarkeit des Schwefels von unterschiedlichsten Faktoren abhängt. Unter anderem werden sie beeinflusst von der verfügbaren Schwefelform und -quelle sowie vom N:S-Verhältnis der Ration. Weiterhin bestehen Wechselwirkungen zu Zusatzstoffen wie zum Beispiel Spurenelementen. In der Literatur werden, selbst bei offensichtlich sehr ähnlichen Experimenten, immer wieder verschiedene Messergebnisse ermittelt. Aus diesem Grund wurde schon öfters empfohlen, eine noch genauere Verfügbarkeit der verschiedenen Schwefelformen und -quellen zu bestimmen. Die Definition von maximal tolerablen und toxischen Schwefelmengen müssen daran angepasst und daraus angemessene Fütterungsempfehlungen beschrieben werden. Diesbezüglich bedarf es weiterer detaillierter Untersuchungen.

Darüber hinaus wurden in dieser Arbeit signifikante Zusammenhänge zwischen einer Schwefelunterversorgung über das Futter und einer Reihe von Erkrankungen festgestellt. Zu den Erkrankungen zählen das vermehrte Auftreten von Ovarialzysten und Nachgeburtsverhalten sowie Labmagenverlagerungen, Stoffwechselstörungen, Verdauungsstörungen, Pansenazidose, Klauen- und Gliedmaßenkrankungen. Besonders deutlich ist der Zusammenhang bei Milchkühen, die keine Anionenration bekamen. Dieses

offensichtliche Ergebnis unterstreicht die Bedeutsamkeit des Schwefels in der Fütterung. Schwefel nimmt einen wichtigen Stellenwert für die Gesundheit der Milchkuh ein. Es ist notwendig, dem bisher vernachlässigten Mengenelement bei der Rationsgestaltung mehr Beachtung zu schenken.

Zur Kontrolle der Futterschwefelversorgung der Milchkuh wurden in diesen Untersuchungen die Probenmedien Vollblut, Plasma, Serum, Haar und Harn auf ihren Total-Schwefelgehalt hin analysiert. Besonders auffällig ist, dass nur der Schwefelgehalt im Probenmedium Harn in signifikanter Wechselwirkung zur Schwefelkonzentration in der Futterrations steht. Im Vergleich hierzu steht weder der Schwefelgehalt der Probenmedien Serum, Plasma und Vollblut noch des Probenmediums Haar in signifikanter Wechselwirkung zum Schwefelgehalt im Futter. Daher empfiehlt es sich, die Beurteilung der Schwefelversorgung über das Futter anhand der Schwefelmessung im Harn durchzuführen. Der Harnstatus lässt Rückschlüsse sowohl auf die Einzeltier- als auch auf die Herdenversorgung zu. Einige Autoren empfehlen die Schwefelmessung aus dem Pansensaft oder –gas. Im Gegensatz zur Pansensaft- oder Pansengasgewinnung ist die Harngewinnung jedoch eine schnelle und einfach durchführbare Methode.

Zur Überprüfung von unterschiedlichen Zeiträumen der Schwefelversorgung dienen die untersuchten Probenmedien. Das Probenmedium Harn ist als Kurzzeitparameter, die Blutmedien Serum, Plasma und Vollblut sind als mittelfristige Parameter und das Probenmedium Haar ist als Langzeitparameter einzustufen. Die zur Diagnostik des Schwefelstatus empfohlenen Referenzwerte sind wie folgt:

| <b>Medium</b>   | <b>Referenzwerte</b> |
|-----------------|----------------------|
| Serum (mg/l)    | 750-1200             |
| Plasma (mg/l)   | 850-1400             |
| Vollblut (mg/l) | 1000-1800            |
| Haar (mg/kg)    | 30000-53000          |
| Harn (mg/l)     | 350-2200             |

## 8 Summary

### **Evaluation of the sulfur status in dairy cows**

The aim of this study was to investigate and assess the dietary sulfur status in dairy cows and to develop a recommendation for the evaluation of the sulfur status. The analyzed data was collected between 2006 and 2012 by the department of herd-health of the Clinic for Ruminants and Swine at the Free University of Berlin. The samples originated from Brandenburg, Mecklenburg-Vorpommern, Lower Saxony, Saxony, Saxony-Anhalt and Thuringia.

Even though the industry reduced its emission of sulfur dioxide immensely during recent decades, this study shows a trend of increasing dietary sulfur concentration. At the beginning of the evaluation period the dietary sulfur concentrations were very low, as expected, reaching only a sulfur concentration which is considered undersupplied.

By the end of the evaluation period the sulfur concentrations were still too low. However, they continuously increased year to year, reaching up to the lowest range of the adequate status.

The use of anionic rations nearly doubles the concentration of sulfur in the diet compared to rations without acid salts. Thus the dietary sulfur concentration of these cows was in the high range of the sulfur status pointing out an increasing tendency as well.

The very small range of the adequate sulfur status makes it almost impossible to meet the requirements precisely. When defining a new feeding ration it should be considered that the digestibility and the availability of sulfur depends on a variety of factors, such as the form and source of sulfur and the relation of N:S in the food ration. Additionally, there are interactions to feed additives, such as trace elements. Published studies underline that even very similar field experiments often lead to different monitoring results. Therefore, it has been proposed to define a more accurate availability of the different sulfur forms and sources. The definition of the maximally tolerable and toxic sulfur amounts must be adjusted and result in new and more appropriate feeding recommendations. Further detailed research is needed regarding this matter.

Statistically significant correlations between the dietary undersupply of sulfur and a number of diseases have been determined in this study. These include increasing incidences of ovarian cysts, retention of the afterbirth, displacement of the abomasum, metabolic disorder, digestive disorder, ruminal acidosis as well as hoof and limb disease. This is particularly noticeable in dairy cows that have not been fed an anionic ration. These obvious results underline the importance of the dietary sulfur supply. Sulfur forms a significant part in the health of dairy cows. More attention has to be paid to this neglected element on formulating feeding rations.

In terms of monitoring the dietary sulfur status of dairy cows this study analyzed the total sulfur amount of blood (whole blood, serum, plasma), hair and urine samples. Especially noteworthy is that only the sulfur concentration of the urine samples is significantly

connected to the dietary sulfur concentration. The sulfur concentrations in serum, plasma, whole blood and hair do not show a significant interaction with the dietary sulfur concentration.

Therefore it is proposed to evaluate the dietary sulfur status by analyzing the sulfur concentration of the urine. The status of the urine allows conclusions regarding both the individual animal as well as the state of the herd. Some authors suggest measuring the sulfur concentration in rumen fluid or gas, but extracting urine is the simpler and quicker method.

All tested mediums reflect the sulfur status over different time periods. While the urine can be used as a short-term parameter, blood can be used to establish the medium-term supply and hair reflects the long-term supply.

The following table shows the recommended reference values to evaluate the sulfur status of dairy cows.

| <b>Medium</b>      | <b>Reference values</b> |
|--------------------|-------------------------|
| Serum (mg/l)       | 750-1200                |
| Plasma (mg/l)      | 850-1400                |
| Whole blood (mg/l) | 1000-1800               |
| Hair (mg/kg)       | 30000-53000             |
| Urine (mg/l)       | 350-2200                |

## 9 Literaturverzeichnis

Al-Swailem, A.; Al-Dubaib, M. A.; Al-Ghamdi, G.; Al-Yamani, E.; Al-Naeem, A. A.; Al-Mejali, A. M.; Shehata, M.; Mahmoud, O. M. (2009):

High sulphur content of water from deep bore wells as a possible cause of polioencephalitis in a camel.

Bulgarian Journal of Veterinary Medicine. 12(4), 265-270.

Albert, E.; Förster, F.; Ernst, H.; Kolbe, H.; Dittrich, B.; Laber, H.; Handschack, M.; Krieghoff, G.; Heidenreich, T.; Riehl, G.; Heinrich, S.; Zorn, W. (2007):

Umsetzung der Düngeverordnung.

Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft.

Allen, J. D.; Gawthornet, J. M. (1987):

Involvement of the solid phase of rumen digesta in the interaction between copper, molybdenum and sulphur in sheep.

British Journal of Nutrition. 58(2), 265-276.

Alves de Oliveira, L.; Jean-Blain, C.; Corso, V. d.; Benard, V.; Durix, A.; Komisarczuk-Bony, S. (1996):

Effect of a high sulfur diet on rumen microbial activity and rumen thiamin status in sheep receiving a semi-synthetic, thiamin-free diet.

Reproduction, Nutrition, Development. 36(1), 31-42.

Amat, S.; McKinnon, J. J.; Penner, G. B.; Hendrick, S. (2014):

Effects of dietary sulfur concentration and forage-to-concentrate ratio on ruminal fermentation, sulfur metabolism, and short-chain fatty acid absorption in beef heifers.

Journal of Animal Science. 92(2), 712-723.

Ammann, H. M. (1986):

A new look at physiologic respiratory response to H<sub>2</sub>S poisoning.

Journal of Hazardous Materials. 13(3), 369-374.

Anke, M.; Hennig, A. (1972):

Schwefel.

In: Mineralstoffe, Vitamine, Ergotopika. / Hrsg. Hennig, A. - Leipzig: VEB Deutscher Landwirtschaftsverlag Berlin. 116-119.

Anke, M.; Masaoka, T.; Arnold, W.; Krause, U.; Groppe, B.; Schwarz, S. (1989):

The influence of a sulphur, molybdenum or cadmium exposure on the trace element status of cattle and pigs.

Archiv für Tierernährung. 39(7), 657-666.

Arora, A.; Shukla, Y. (2004):

Induction of preneoplastic altered hepatic foci following dietary sulphur supplementation.

Human and Experimental Toxicology. 23(5), 229-234.

Arthington, J. D.; Rechcigl, J. E.; Yost, G. P.; McDowell, L. R.; Fanning, M. D. (2002):

Effect of ammonium sulfate fertilization on bahiagrass quality and copper metabolism in grazing beef cattle.

Journal of Animal Science. 80(10), 2507-2512.

Astbury, W. T.; Woods, H. J. (1934):

X-ray studies of the structure of hair, wool, and related fibres. II. The molecular structure and elastic properties of hair keratin.

Philosophical transactions of the royal society of London. Series A, containing papers of a mathematical or physical character. 232, 333-394.

Becker, K.; Fischinger, S. A.; Leithold, G. (2011):

Einfluss von Schwefel- und Stickstoffdüngung auf den Kornertrag von Winterraps in ökologischem Anbau.

11. Wissenschaftstagung Ökologischer Landbau, Gießen.

Bickhardt, K. (2001):

Störungen des Kupfer- und Molybdänstoffwechsels.

In: Lehrbuch der Schafkrankheiten. / Hrsg. Behrens, H., Ganter, M. und Hiepe, T. - Berlin: Parey. 119-121.

Bird, P. R.; Moir, R. J. (1971):

Sulfur metabolism and excretion studies in ruminants. I. The absorption of sulphate in sheep after intraruminal or intraduodenal infusions of sodium sulphate.

Australian Journal of Biological Sciences. 24(6), 1319-1328.

BLE (2013):

Durchschnittlicher Milchertrag je Kuh und Jahr in den Regionen in Deutschland nach Kalenderjahren. Abgerufen am: 11.01.2013,

URL:[http://www.ble.de/SharedDocs/Downloads/01\\_Markt/09\\_Marktbeobachtung/02\\_MilchUndMilcherzeugnisse/JaehrlicheErgebnisse/01\\_Deutschland/RegDt\\_Grundlagen/090825\\_406004001\\_02.html;jsessionid=25BF725E02DC4F78A0FF1EB4DC2253BD.1\\_cid335](http://www.ble.de/SharedDocs/Downloads/01_Markt/09_Marktbeobachtung/02_MilchUndMilcherzeugnisse/JaehrlicheErgebnisse/01_Deutschland/RegDt_Grundlagen/090825_406004001_02.html;jsessionid=25BF725E02DC4F78A0FF1EB4DC2253BD.1_cid335).

Block, R. J.; Bolling, D.; Brand, F. C.; Schein, A. (1939):

The composition of keratins. The amino acid composition of hair, wool, horn, and other eukeratins. Journal of Biological Chemistry. 128(1), 181-186.

Block, W. D.; Lewis, H. B. (1938):

The amino acid content of cow and chimpanzee hair.

Journal of Biological Chemistry. 125(2), 561-570.

Bloem, E.; Haneklaus, S.; Schnug, E. (2003):

Schwefel - für gesunde Pflanzen und gesunde Menschen.

Forschungs Report. 1(27), 24-26.

Bloem, E.; Haneklaus, S.; Schnug, E. (2007):

Schwefel-induzierte Resistenz (SIR) – Schwefeldüngung als nachhaltige Strategie zur Gesunderhaltung von Pflanzen.

Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit. 2(1), 7-12.

Blume, H.-P.; Brümmer, G. W.; Horn, R.; Kandeler, E.; Kögel-Knabner, I.; Kretzschmar, R.; Stahr, K.; Wilke, B.-M. (2010):

Lehrbuch der Bodenkunde.

Heidelberg, Spektrum Akademischer Verlag.

Bray, A. C. (1969):

Sulphur metabolism in sheep. I. Preliminary investigations on the movement of sulphur in the sheep's body.

Australian Journal of Agricultural Research. 20, 725-737.

- Bray, A. C. (1969):  
Sulphur metabolism in sheep. II. The absorption of inorganic sulphate and inorganic sulphide from the sheep's rumen.  
Australian Journal of Agricultural Research. 20, 739-748.
- Bray, A. C.; Hemsley, J. A. (1969):  
Sulphur metabolism in sheep. IV. The effect of a varied dietary sulphur content on some body fluid sulphate levels and on the utilization of urea-supplemented roughage by sheep.  
Australian Journal of Agricultural Research. 20, 759 - 773.
- Bray, J. C.; Till, A. R. (1975):  
Metabolism of sulphur in the gastrointestinal tract.  
In: Digestion and metabolism in the ruminant. / Hrsg. McDonald, I. W. - Armidale: University of New England Publishing Unit. 243-260.
- Bulgin, M. S.; Lincoln, S. D.; Mather, G. (1996):  
Elemental sulfur toxicosis in a flock of sheep.  
Journal of the American Veterinary Medical Association. 208(7), 1063-1065.
- Cammack, K. M.; Wright, C. L.; Austin, K. J.; Johnson, P. S.; Cockrum, R. R.; Kessler, K. L.; Olson, K. C. (2010):  
Effects of high-sulfur water and clinoptilolite on health and growth performance of steers fed forage-based diets.  
Journal of Animal Science. 88(5), 1777-1785.
- Castillo, A. R.; St-Pierre, N. R.; Silva del Rio, N.; Weiss, W. P. (2013):  
Mineral concentrations in diets, water, and milk and their value in estimating on-farm excretion of manure minerals in lactating dairy cows.  
Journal of Dairy Science. 96(5), 3388-3398.
- Cecava, M. J. (1995):  
Rumen physiology and energy requirements.  
In: Beef cattle feeding and nutrition (Second Edition). / Hrsg. Tilden Wayne, P. und Michael, J. C. - San Diego: Academic Press. 3-24.
- Chiy, P. C.; Avezinius, J. A.; Phillips, C. J. C. (1999):  
Sodium fertilizer application to pasture. 9. The effects of combined or separate applications of sodium and sulphur fertilizers on herbage composition and dairy cow production.  
Grass and Forage Science. 54(4), 312-321.
- Coats, A. W.; Estes, F. L. (1963):  
Determination of total sulfur in animal tissues.  
Analytical Biochemistry: Methods in the biological sciences. 6, 251-254.
- Crawford, G. I. (2007):  
Managing sulfur intake in feedlot diets.  
Cattle Feeder Report.  
University of Minnesota. B-504.
- Cummings, B. A.; Caldwell, D. R.; Gould, D. H.; Hamar, D. W. (1995):  
Identity and interactions of rumen microbes associated with dietary sulfate-induced polioencephalomalacia in cattle.  
American Journal of Veterinary Research. 56(10), 1384-1389.

Cummings, B. A.; Gould, D. H.; Caldwell, D. R.; Hamar, D. W. (1995):  
Ruminal microbial alterations associated with sulfide generation in steers with dietary sulfate-induced polioencephalomalacia.  
American Journal of Veterinary Research. 56(10), 1390-1395.

Dänicke, S.; Schenkel, H. (2009):  
On the importance of sulfur as unwanted compound in dairy cow feeding.  
Züchtungskunde. 81(6), 442-450.

Diercke-Weltatlas (2008):  
Bodentypen in Deutschland. Braunschweig, Westermann.

Drewnoski, M. E.; Doane, P.; Hansen, S. L. (2014):  
Ferric citrate decreases ruminal hydrogen sulphide concentrations in feedlot cattle fed diets high in sulphate.  
British Journal of Nutrition. 111(2), 261-269.

Drewnoski, M. E.; Ensley, S. M.; Beitz, D. C.; Schoonmaker, J. P.; Loy, D. D.; Imerman, P. M.; Rathje, J. A.; Hansen, S. L. (2012):  
Assessment of ruminal hydrogen sulfide or urine thiosulfate as diagnostic tools for sulfur induced polioencephalomalacia in cattle.  
Journal of Veterinary Diagnostic Investigation. 24(4), 702-709.

Drewnoski, M. E.; Hansen, S. L. (2013):  
Effect of delaying the feeding of high sulfur until 28 days after adaptation to finishing diet on cattle intake, gain, and ruminal hydrogen sulfide concentrations.  
Livestock Science. 155(2-3), 230-235.

Dryja, T. P.; O'Neil-Dryja, M.; Albert, D. M. (1979):  
Elemental analysis of melanins from bovine hair, iris, choroid, and retinal pigment epithelium.  
Investigative Ophthalmology & Visual Science. 18(3), 231-236.

EC (2003)  
Commission regulation (EC) No 1334/2003 of 25 July 2003 Amending the conditions for authorisation of a number of additives in feedingstuffs belonging to the group of trace elements.  
Brüssel L 187/11-L 187/15

Fischinger, S. A.; Becker, K.; Riffel, A.; Leithold, G. (2013):  
Effekte einer Schwefel- und Phosphor-Düngung auf Futterleguminosen auf einem Schwefel- und Phosphormangelstandort.  
12. Wissenschaftstagung Ökologischer Landbau, Bonn.

Fontenot, J. P.; Church, D. C. (1979):  
Sulfur.  
In: Digestive physiology and nutrition of ruminants. / Hrsg. Church, D. C. - Portland: Oxford Press. Volume 2. 87-92.

Früh, R.; Moog, U. (2010):  
Versorgung von Mutterschafen mit ausgewählten Mengen- und Spurenelementen auf extensiv bewirtschafteten Grünlandstandorten Thüringens. Jena, Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft. 8/2010. 75-85.

Fürll, M. (2005):  
Spezielle Untersuchungen beim Wiederkäuer.  
In: Klinische Labordiagnostik in der Tiermedizin. / Hrsg. Kraft, W. und Dürr, U. M. - Stuttgart: Schattauer GmbH. 6. Auflage. 444-474.

- Gabryszuk, M.; Sloniewski, K.; Metera, E.; Sakowski, T. (2010):  
Content of mineral elements in milk and hair of cows from organic farms.  
Journal of Elementology. 15(2), 259-267.
- Gabryszuk, M.; Sloniewski, K.; Sakowski, T. (2008):  
Macro- and microelements in milk and hair of cows from conventional vs. organic farms.  
Animal Science Papers and Reports. 26(3), 199-209.
- Gawthorne, J. M.; Nader, C. J. (1976):  
The effect of molybdenum on the conversion of sulphate to sulphide and microbial-protein-sulphur  
in the rumen of sheep.  
British Journal of Nutrition. 35(1), 11-23.
- GfE (2001):  
Empfehlungen zur Energie- und Nährstoffversorgung der Milchkühe und Aufzuchttrinder.  
Energie- und Nährstoffbedarf landwirtschaftlicher Nutztiere. DLG-Verlags-GmbH.
- Gisi, U. (1997):  
Bodenökologie.  
Stuttgart. Thieme. 2. Auflage. 199-200.
- Goodrich, R. D.; Kahlon, T. S.; Pamp, D. E.; Cooper, D. P. (1978):  
Sulphur in ruminant nutrition West Des Moines, IA, National Feed Ingredients Association.
- Gooneratne, S. R.; Olkowski, A. A.; Christensen, D. A. (1989):  
Sulfur-induced polioencephalomalacia in sheep: some biochemical changes.  
Canadian Journal of Veterinary Research. 53(4), 462-467.
- Gooneratne, S. R.; Olkowski, A. A.; Klemmer, R. G.; Kessler, G. A.; Christensen, D. A. (1989):  
High sulfur related thiamine deficiency in cattle: A field study.  
Canadian Veterinary Journal. 30(2), 139-146.
- Gould, D. H. (1998):  
Polioencephalomalacia.  
Journal of Animal Science. 76(1), 309-314.
- Gould, D. H. (2000):  
Update on sulfur-related polioencephalomalacia.  
Veterinary Clinics of North America - Food Animal Practice. 16(3), 481-496.
- Gould, D. H.; Cummings, B. A.; Hamar, D. W. (1997):  
In vivo indicators of pathologic ruminal sulfide production in steers with diet-induced  
polioencephalomalacia.  
Journal of Veterinary Diagnostic Investigation. 9(1), 72-76.
- Gould, D. H.; Dargatz, D. A.; Garry, F. B.; Hamar, D. W.; Ross, P. F. (2002):  
Potentially hazardous sulfur conditions on beef cattle ranches in the United States.  
Journal of the American Veterinary Medical Association. 221(5), 673-677.
- Grace, N. D.; Suttle, N. F. (1979):  
Some effects of sulphur intake on molybdenum metabolism in sheep.  
British Journal of Nutrition. 41(1), 125-136.
- Gruber, L.; Pries, M.; Schwarz, F.; Spiekers, H.; Staudacher, W. (2006):  
Schätzung der Futteraufnahme bei der Milchkuh.  
DLG-Information. 1, 2006.

- Grunert, E. (1999):  
Ovarielle Dysfunktionen.  
In: Fertilitätsstörungen beim weiblichen Rind. / Hrsg. Grunert, E. und De Kruif, A. - Berlin: Parey.3.  
Auflage. 111-146.
- Grunert, E.; Ahlers, D.; Heuwieser, W. (1989):  
The role of endogenous estrogens in the maturation process of the bovine placenta.  
Theriogenology. 31(5), 1081-1091.
- Hagel, I. (2000):  
Auswirkungen einer Schwefeldüngung auf Ertrag und Qualität von Weizen schwefelmangel  
gefährdeter Standorte des ökologischen Landbaus.  
Landbauforschung Völkenrode. Sonderheft 220.
- Hahn, E.; Oettel, A. (2011):  
Zur Karte „Verarbeitendes Gewerbe, Bergbau und Gewinnung von Steinen und Erden in Sachsen  
2009“ im Maßstab 1:400 000.  
Statistik in Sachsen.  
Staatistisches Landesamt des Freistaates Sachsen  
Jahrgang 17.
- Hamlen, H.; Clark, E.; Janzen, E. (1993):  
Polioencephalomalacia in cattle consuming water with elevated sodium sulfate levels: A herd  
investigation.  
Canadian Veterinary Journal. 34(3), 153-158.
- Hansard, S. L.; Mohammed, A. S. (1969):  
Absorption, excretion, and maternal-fetal utilization of sulfate by the bovine.  
Journal of Animal Science. 28(2), 283-287.
- Hartmann, D.; Bollwein, H.; Honnens, Ä.; Niemann, H.; Rath, D.; Pfarrer, C. (2013):  
Prolonged induction of parturition enhances placental maturation, but does not influence incidence  
of placental retention in cows.  
Theriogenology. 80(3), 185-192.
- Haydock, D. (2003):  
Sulfur-induced polioencephalomalacia in a herd of rotationally grazed beef cattle.  
Canadian Veterinary Journal. 44(10), 828-829.
- Heard, E. V.; Lewis, H. B. (1938):  
The metabolism of sulfur.  
Journal of Biological Chemistry. 123(1), 203-210.
- Hiepe, T. (1970):  
Schafkrankheiten.  
Jena, VEB Gustav Fischer Verlag.
- Hill, F. I.; Ebbett, P. C. (1997):  
Polioencephalomalacia in cattle in New Zealand fed chow moellier (*Brassica oleracea*).  
New Zealand Veterinary Journal. 45(1), 37-39.
- Himsworth, C. G. (2008):  
Polioencephalomalacia in a llama.  
Canadian Veterinary Journal. 49(6), 598-600.

- Hintz, H. F.; Hogue, D. E. (1964):  
Effect of selenium, sulfur and sulfur amino acids on nutritional muscular dystrophy in the lamb.  
Journal of Nutrition. 82, 495-498.
- Hoedemaker, M.; Mansfeld, R.; de Kruif, A. (2007):  
Das Trächtigkeitsergebnis.  
In: Tierärztliche Bestandsbetreuung beim Milchrind. / Hrsg. Hoedemaker, M., Mansfeld, R. und de Kruif, A. - Stuttgart: Enke Verlag. 2. Auflage. 30-48.
- Huisingsh, J.; Gomez, G. G.; Matrone, G. (1973):  
Interactions of copper, molybdenum, and sulfate in ruminant nutrition.  
Federation Proceedings. 32(8), 1921-1924.
- Huisingsh, J.; Milholland, D. C.; Matrone, G. (1975):  
Effect of molybdate on sulfide production from methionine and sulfate by ruminal microorganisms of sheep.  
Journal of Nutrition. 105(9), 1199-1205.
- Ivancic, J., Jr.; Weiss, W. P. (2001):  
Effect of dietary sulfur and selenium concentrations on selenium balance of lactating holstein cows.  
Journal of Dairy Science. 84(1), 225-232.
- Jacob, C.; Giles, G. I.; Giles, N. M.; Sies, H. (2003):  
Schwefel und Selen: Bedeutung der Oxidationsstufe für Struktur und Funktion von Proteinen.  
Angewandte Chemie. 115(39), 4890-4907.
- Jahns, U.; Taube, F.; Wulfes, R.; Wiermann, C. (2002):  
Schwefelmangel jetzt auch auf dem Grünland?  
Top Agrar(3), 108-110.
- Jeffrey, M.; Duff, J. P.; Higgins, R. J.; Simpson, V. R.; Jackman, R.; Jones, T. O.; Mechie, S. C.; Livesey, C. T. (1994):  
Polioencephalomalacia associated with the ingestion of ammonium-sulfate by sheep and cattle.  
Veterinary Record. 134(14), 343-348.
- Jeroch, H.; Drochner, W.; Simon, O. (2008):  
Ernährung landwirtschaftlicher Nutztiere.  
Stuttgart, Eugen Ulmer KG. 2. Auflage.
- Johnson, H. E.; Bleich, V. C.; Krausman, P. R. (2007):  
Mineral deficiencies in tule elk, Owens Valley, California.  
Journal of Wildlife Diseases. 43(1), 61-74.
- Johnson, W. H.; Goodrich, R. D.; Meiske, J. C. (1971):  
Metabolism of radioactive sulfur from elemental sulfur, sodium sulfate and methionine by lambs.  
Journal of Animal Science. 32(4), 778-783.
- Jongbloed, A. W. (2004):  
Neue EU-Vorgaben für Spurenelemente in der Nutztierhaltung: Kritische Hintergrundinformationen und Anregungen für die Praxis.  
Deutsche Vilomix Tierernährung GmbH.
- Jongbloed, A. W.; Kogut, J. (2008):  
Quantification of the effects of copper, molybdenum and sulfur on the copper status of cattle.  
In: Trace elements in animal production systems. / Hrsg. Schlegel, P., Durosoy, S. und Jongbloed, A. W. - Netherlands: Wageningen Academic Publishers. 284-286.

Julian, R. J.; Harrison, K. B. (1975):

Sulphur poisoning in cattle.

Canadian Veterinary Journal. 16(1), 28-29.

Kamphues, J.; Böhm, R.; Flachowsky, G.; Lahrsen-Wiederholt, M.; Meyer, U.; Schenkel, H. (2007):

Empfehlungen zur Beurteilung der hygienischen Qualität von Tränkwasser für Lebensmittel liefernde Tiere unter Berücksichtigung der gegebenen rechtlichen Rahmenbedingungen.

Landbauforschung Völkenrode. 57(3), 255-272.

Kamphues, J.; Stolte, M.; Tschentscher, A.; Rust, P. (1999):

Untersuchungen zu Sulfatgehalten in Mich austauschern und Molkeprodukten sowie zur Bedeutung der Sulfataufnahme für die Kotbeschaffenheit bei Kälbern.

Deutsche Tierärztliche Wochenschrift. 106(11), 466-570.

Kandyliis, K. (1983):

Toxicology of sulfur in ruminants: Review.

Journal of Dairy Science. 67(10), 2179-2187.

Kandyliis, K. (1983):

Transfer of plasma sulfate from blood to rumen.

Journal of Dairy Science. 66(11), 2263-2270.

Kandyliis, K. (1984):

The role of sulphur in ruminant nutrition. A review.

Livestock Production Science. 11(6), 611-624.

Kandyliis, K.; Bray, A. C. (1987):

Effects of variation of dietary sulfur on movement of sulfur in sheep rumen.

Journal of Dairy Science. 70(1), 40-49.

Kear, M. J.; Watkinson, J. H. (2003):

Soil extractable organic sulfur and sulfate increases under dairy cow feces and urine patches: The consequences for soil testing.

Communications in Soil Science and Plant Analysis. 34(1-2), 189-199.

Kelleher, C. A.; Ivan, M. (1985):

Hepatic subcellular distribution of copper and molybdenum-99 in sheep following intravenous administration of copper and [99Mo]-tetrathiomolybdate.

Trace elements in man and animals (TEMA 5), Slough, UK, Commonwealth Agriculture Bureaux.

Knubben-Schweizer, G.; Brosinski, K.; Steiner, B. (2011):

Schwefelwasserstoffvergiftung (Güllegasvergiftung) in einem Rindermastbetrieb mit Offenstallhaltung.

Schweizer Archiv für Tierheilkunde. 153(3), 127-129.

Koch, H.-J.; Baumgärtel, G.; Claassen, N.; Hege, U.; Heyn, J.; Link, A.; Orlovius, K.; Pasda, G.; Suntheim, L. (Dezember 2000):

"Schwefelversorgung von Kulturpflanzen - Bedarfsprognose und Düngung ",

URL:<http://www.vdlufa.de/joomla/Dokumente/Standpunkte/03-schwefel.pdf>.

Kolb, E. (2000):

Folsäure.

Lexikon der Veterinärmedizin. Wiesner, E. und Ribbeck, R. Stuttgart, Enke. 4. Auflage. 506.

- Kolb, E. (2000):  
Referenzwert.  
Lexikon der Veterinärmedizin. Wiesner, E. und Ribbeck, R. Stuttgart, Enke. 4. Auflage. 1218.
- Kolb, E.; Kietzmann, M. (2000):  
Schwefel (Sulfur).  
Lexikon der Veterinärmedizin. Wiesner, E. und Ribbeck, R. Stuttgart, Enke. 4. Auflage. 1312.
- Kraft, W. (2005):  
Referenzbereich, >>Normalbereich<<, >>Normbereich<<, >>Normalwert<<.  
In: Klinische Labordiagnostik in der Tiermedizin. / Hrsg. Kraft, W. und Dürr, U. M. - Stuttgart: Schattauer GmbH. 6. Auflage. 1-6.
- Kul, O.; Karahan, S.; Basalan, M.; Kabakci, N. (2006):  
Polioencephalomalacia in cattle: a consequence of prolonged feeding barley malt sprouts.  
Journal of Veterinary Medicine Series A - physiology, pathology, clinical medicine. 53(3), 123-128.
- Kung, L.; Bracht, J. P.; Tavares, J. Y. (2000):  
Effects of various compounds on in vitro ruminal fermentation and production of sulfide.  
Animal Feed Science and Technology. 84, 69-81.
- Kung, L. J.; Bracht, J. P.; Hession, A. O.; Tavares, J. Y. (1998):  
High sulfate induced polioencephalomalacia (PEM) in cattle - burping can be dangerous if you are a ruminant.  
Pacific Northwest Nutrition Conference Vancouver, BC, Canada.  
URL:[http://ag.udel.edu/anfs/staff/kung\\_limin/extension\\_pubs/ruminant\\_nutrition/9.htm](http://ag.udel.edu/anfs/staff/kung_limin/extension_pubs/ruminant_nutrition/9.htm).
- Kurtz, A. (2007):  
Schwefelhaushalt.  
In: Biochemie & Pathobiochemie. / Hrsg. Löffler, G., Petrides, P. E. und Heinrich, P. C. - Heidelberg: Springer Medizin Verlag. 8. Auflage. 941-942.
- Lamm, C. G.; Richter, G.; Taylor, J. D.; Morgan, S. E. (2010):  
Characterization of sulfur and sulfate toxicosis in cattle.  
The Bovine Practitioner. 44(2).
- Landis, J. (1963):  
Untersuchungen über den Schwefelstoffwechsel des Wiederkäuers.  
Zeitschrift für Tierphysiologie, Tierernährung und Futtermittelkunde. 18, 357-369.
- Lebzien, P.; Flachowsky, G.; Meyer, U. (2007):  
Ernährung und Fütterung des Rindes.  
Landbauforschung Völkenrode(Sonderheft 313), 108-156.
- Loneragan, G.; Gould, D.; Wagner, J.; Garry, F.; Thoren, M. (2005):  
The magnitude and patterns of ruminal hydrogen sulfide production, blood thiamine concentration, and mean pulmonary arterial pressure in feedlot steers consuming water of different sulfate concentrations.  
The Bovine Practitioner. 39(1), 16-22.
- Loneragan, G. H.; Gould, D. H.; Callan, R. J.; Sigurdson, C. J.; Hamar, D. W. (1998):  
Association of excess sulfur intake and an increase in hydrogen sulfide concentrations in the ruminal gas cap of recently weaned beef calves with polioencephalomalacia.  
Journal of the American Veterinary Medical Association. 213(11), 1599-1604, 1571.

Low, J. C.; Scott, P. R.; Howie, F.; Lewis, M.; FitzSimons, J.; Spence, J. A. (1996):  
Sulphur-induced polioencephalomalacia in lambs.  
Veterinary Record. 138(14), 327-329.

Männer, K.; Bronsch, K. (1987):  
Schwefel.

In: Lehrbuch der Veterinär-Physiologie. / Hrsg. Wittke, G., Scheunert, A. und Trautmann, A. - Berlin und Hamburg: Paul Parey. 7. Auflage. 103-104.

Mason, J. (1986):  
Thiomolybdates: mediators of molybdenum toxicity and enzyme inhibitors.  
Toxicology. 42(2-3), 99-109.

McAdam, P. A.; O'Dell, G. D. (1982):  
Mineral profile of blood plasma of lactating dairy cows.  
Journal of Dairy Science. 65(7), 1219-1226.

McAllister, M. M.; Gould, D. H.; Hamar, D. W. (1992):  
Sulphide-induced polioencephalomalacia in lambs.  
Journal of Comparative Pathology. 106(3), 267-278.

McAllister, M. M.; Gould, D. H.; Raisbeck, M. F.; Cummings, B. A.; Loneragan, G. H. (1997):  
Evaluation of ruminal sulfide concentrations and seasonal outbreaks of polioencephalomalacia in beef cattle in a feedlot.  
Journal of the American Veterinary Medical Association. 211(10), 1275-1279.

McDonald, P.; Edwards, R. A.; Greenhalgh, J. F. D.; Morgan, C. A. (2002):  
Animal Nutrition  
Harlow: Pearson Education Limited. Volume 6. 109; 123-124.

McDowell, L. R. (1996):  
Feeding minerals to cattle on pasture.  
Animal Feed Science and Technology. 60(3-4), 247-271.

McDowell, L. R. (2003):  
Minerals in animal and human nutrition.  
Gainesville, Florida, Elsevier Science B.V.; Volume 2. 644 Seiten.

McDowell, L. R.; Arthington, J. D. (2005):  
Minerals for grazing ruminants in tropical regions  
Gainesville: Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida. 22-24; 27.

McKenzie, R. A.; Carmichael, A. M.; Schibrowski, M. L.; Duigan, S. A.; Gibson, J. A.; Taylor, J. D. (2009):  
Sulfur-associated polioencephalomalacia in cattle grazing plants in the family brassicaceae.  
Australian Veterinary Journal. 87(1-2), 27-32.

McSporran, K. D. (1988):  
Polioencephalomalacia in goats.  
Surveillance. 15(2), 24.

Méot, F.; Bonnet, J. M.; Boivin, R.; Cirio, A. (2006):  
Determination of parotid sulfate secretion in sheep by means of ultrasonic flow probes.  
Journal of Animal Science. 84(5), 1215-1220.

Meyer, J. A.; Casey, N. H. (2012):  
Establishing risk assessment on water quality for livestock.  
Animal Frontiers. 2(2), 44-49.

Moir, R. J. (1970):  
Implications of the N:S ratio and differential recycling.  
Westport, CT, AVI Publishing Co.  
Symposium: Sulphur in Nutrition. 165-181.

Mortimer, C. E.; Müller, U. (2003):  
Chemie.  
Stuttgart, Georg Thieme Verlag. 8. Auflage.

Neuweiler, R. (2013)  
Merkblatt: Optimierung der Schwefelversorgung im Feldgemüsebau.  
Wädenswil

Neville, B.; Lardy, G.; Karges, K.; Kirschten, L.; Schauer, C. (2011):  
Sulfur intake, excretion, and ruminal hydrogen sulfide concentrations in lambs fed increasing concentrations of distillers dried grains with solubles.  
Sheep & Goat Research Journal. 26, 13-19.

Neville, B. W.; Schauer, C. S.; Karges, K.; Gibson, M. L.; Thompson, M. M.; Kirschten, L. A.; Dyer, N. W.; Berg, P. T.; Lardy, G. P. (2010):  
Effect of thiamine concentration on animal health, feedlot performance, carcass characteristics, and ruminal hydrogen sulfide concentrations in lambs fed diets based on 60% distillers dried grains plus solubles.  
Journal of Animal Science. 88(7), 2444-2455.

Nocek, J. E. (1997):  
Bovine acidosis: Implications on laminitis.  
Journal of Dairy Science. 80(5), 1005-1028.

NRC (1971):  
Nutrient requirements of dairy cattle  
Washington, D.C.: National Academy of Science. Volume 4. 11-12.

NRC (1980):  
Mineral tolerance of domestic animals  
Washington, D.C.: National Academy Press. 466-490.

NRC (1984):  
Nutrient requirements of beef cattle  
Washington, D.C.: National Academy Press. Volume 6. 23-24.

NRC (1985):  
Nutrient requirements of sheep  
Washington, D.C.: National Academy Press. Volume 6. 15.

NRC (1989):  
Nutrient requirements of horses  
Washington, D.C.: National Academy Press. Volume 5. 14-15.

NRC (1996):  
Nutrient requirements of beef cattle  
Washington, D.C.: National Academy Press. Volume 7. 61.

NRC (2001):

Nutrient requirements of dairy cattle

Washington, D.C.: National Academy Press. Volume 7. 131-132; 181-182.

NRC (2005):

Mineral tolerance of animals

Washington, D.C.: National Academy Press. 372-385.

Olkowski, A. A.; Gooneratne, S. R.; Rousseaux, C. G.; Christensen, D. A. (1992):

Role of thiamine status in sulphur induced polioencephalomalacia in sheep.

Research in Veterinary Science. 52(1), 78-85.

Painter, E. P.; Franke, K. W. (1936):

A comparison between the Benedict-Denis and Parr bomb methods for determination of total sulfur in plants and proteins.

Journal of Biological Chemistry. 114(1), 235-239.

Pamp, D. E.; Goodrich, R. D.; Meiske, J. C. (1977):

Free choice minerals for lambs fed calcium- or sulfur-deficient rations.

Journal of Animal Science. 45(6), 1458-1466.

Patterson, H. H.; Johnson, P. S.; Epperson, W. B. (2003):

Effect of total dissolved solids and sulfates in drinking water for growing steers.

Proceedings, Western Section, American Society of Animal Science. 54.

Patterson, H. H.; Johnson, P. S.; Ward, E. H.; Gates, R. N. (2004):

Effects of sulfates in water on performance of cow-calf pairs.

Beef Report.

South Dakota State University. 9.

Patterson, H. H.; Ward, E. H. (2004):

Effects of thiamin supplementation on performance and health of growing steers consuming high sulfate water.

Proceedings, Western Section, American Society of Animal Science. 55, 36-40.

Paulicks, B. R.; Kirchgessner, M. (1991):

Zum Einfluß von rekombinantem bovinem Wachstumshormon (rbGH) auf die Spurenelementgehalte in Milch und Blut von laktierenden Kühen.

Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition. 66(1-5), 89-93.

Perry, T. W. (1995):

Mineral requirements of beef cattle.

In: Beef Cattle Feeding and Nutrition. / Hrsg. Tilden Wayne, P. und Michael, J. C. - San Diego:

Academic Press. Volume 2. 36-52.

Pogge, D. J.; Drewnoski, M. E.; Hansen, S. L. (2014):

Feeding ferric ammonium citrate to decrease the risk of sulfur toxicity: Effects on trace mineral absorption and status of beef steers.

Journal of Animal Science. 92(9), 4005-4013.

Pogge, D. J.; Drewnoski, M. E.; Hansen, S. L. (2014):

High dietary sulfur decreases the retention of copper, manganese, and zinc in steers.

Journal of Animal Science. 92(5), 2182-2191.

- Prelaud, P.; Harvey, R. (2006):  
Dermatologie und klinische Diätetik beim Hund.  
Paris, Frankreich, Schlütersche Verlagsgesellschaft mbH & Co. KG.  
Enzyklopädie der klinischen Diätetik des Hundes. 69.
- Puls, R. (1994):  
Mineral levels in animal health : diagnostic data  
Clearbrook, Canada: Sherpa International. 264-269.
- Qi, K.; Lu, C. D.; Owens, F. N. (1993):  
Sulfate supplementation of angora goats: sulfur metabolism and interactions with zinc, copper and molybdenum.  
Small Ruminant Research. 11(3), 209-225.
- Qi, K.; Owens, F. N.; Lu, C. D. (1994):  
Effects of sulfur deficiency on performance of fiber-producing sheep and goats: a review.  
Small Ruminant Research. 14, 2.
- Rachid, M. A.; Filho, E. F.; Carvalho, A. U.; Vasconcelos, A. C.; Ferreira, P. M. (2011):  
Polioencephalomalacia in cattle.  
Asian Journal of Animal and Veterinary Advances. 6(2), 126-131.
- Raisbeck, M. F.; Siemion, R. S.; Smith, M. A. (2006):  
Modest copper supplementation blocks molybdenosis in cattle.  
Journal of Veterinary Diagnostic Investigation. 18(6), 566-72.
- Ramos, J. J.; Ferrer, L. M.; Garcia, L.; Fernandez, A.; Loste, A. (2005):  
Polioencephalomalacia in adult sheep grazing pastures with prostrate pigweed.  
Canadian Veterinary Journal. 46(1), 59-61.
- Rausch, T.; Wachter, A. (2005):  
Sulfur metabolism: a versatile platform for launching defence operations.  
Trends in Plant Science. 10(10), 503-509.
- Reeves, P. G. (2004):  
Sulphur.  
The encyclopedia of farm animal nutrition  
Fuller, M. F. Wallingford, CABI Publishing, 538-539.
- Rosenberger, G. (1970):  
Krankheiten des Rindes.  
Berlin und Hamburg, Verlag Paul Parey.
- Sarturi, J. O.; Erickson, G. E.; Klopfenstein, T. J.; Rolfe, K. M.; Buckner, C. D.; Luebke, M. K. (2013):  
Impact of source of sulfur on ruminal hydrogen sulfide and logic for the ruminal available sulfur for reduction concept.  
Journal of Animal Science. 91(7), 3352-3359.
- Schenk, H. C.; Ganter, M.; Seehusen, F.; Schroeder, C.; Gerdwilker, A.; Baumgaertner, W.; Tipold, A. (2007):  
Magnetic resonance imaging findings in metabolic and toxic disorders of 3 small ruminants.  
Journal of Veterinary Internal Medicine. 21(4), 865-871.

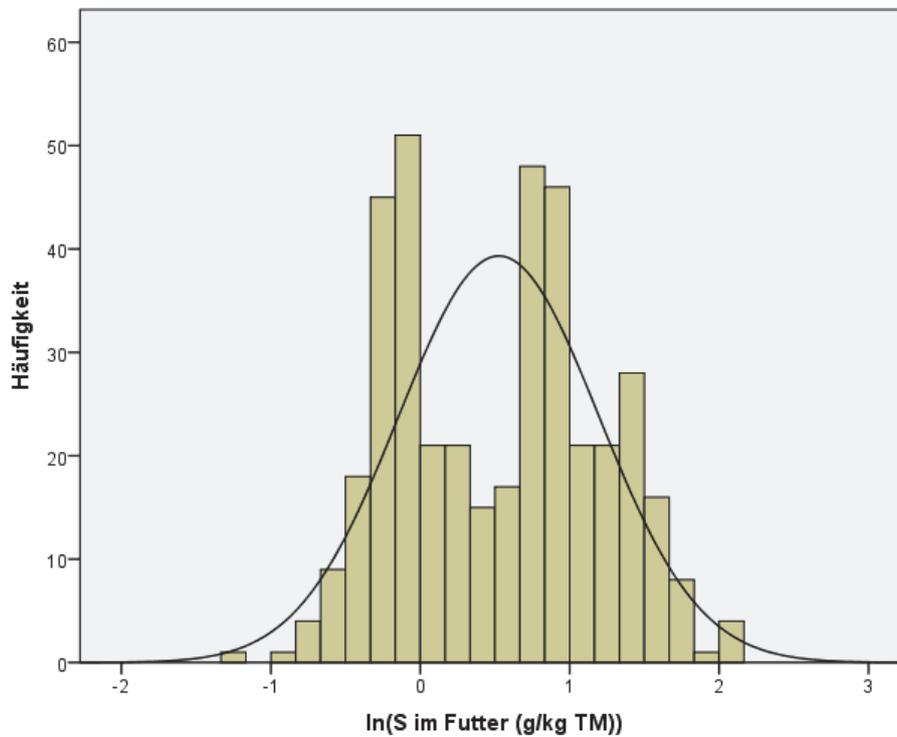
- Schole, J.; Erbersdobler, H.; Tiewes, J. (1976):  
Folsäure (Pteroylglutaminsäure).  
In: Lehrbuch der Veterinär-Physiologie. / Hrsg. Scheunert, A. und Trautmann, A. - Berlin: Paul Parey. 6. Auflage. 273-275.
- Schubert, F. (2012):  
Kauf und Verkauf von Landwirtschaftsflächen.  
Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie.
- Shen, X. Y. (2011):  
Studies on wool-eating ailment in Guizhou semi-fine wool sheep.  
Agricultural Sciences in China. 10(10), 1618-1623.
- Short, S. B.; Edwards, W. C. (1989):  
Sulfur (hydrogen sulfide) toxicosis in cattle.  
Veterinary & Human Toxicology. 31(5), 451-453.
- Singh, M.; Thompson, M.; Sullivan, N.; Child, G. (2005):  
Thiamine deficiency in dogs due to the feeding of sulphite preserved meat.  
Australian Veterinary Journal. 83(7).
- Slyter, L. L.; Chalupa, W.; Oltjen, R. R. (1988):  
Response to elemental sulfur by calves and sheep fed purified diets.  
Journal of Animal Science. 66(4), 1016-1027.
- Smart, M. E.; Cohen, R.; Christensen, D. A.; Williams, C. M. (1986):  
The effects of sulfate removal from the drinking-water on the plasma and liver copper and zinc concentrations of beef-cows and their calves.  
Canadian Journal of Animal Science. 66(3), 669-680.
- Smith, B. S.; Wright, H. (1975):  
Copper: molybdenum interaction. Effect of dietary molybdenum on the binding of copper to plasma proteins in sheep.  
Journal of Comparative Pathology. 85(2), 299-305.
- Spears, J. W. (1996):  
Organic trace minerals in ruminant nutrition.  
Animal Feed Science and Technology. 58(1-2), 151-163.
- Spears, J. W.; Lloyd, K. E.; Fry, R. S. (2011):  
Tolerance of cattle to increased dietary sulfur and effect of dietary cation-anion balance.  
Journal of Animal Science. 89(8), 2502-2509.
- Starks, P. B.; Hale, W. H.; Garrigus, U. S.; Forbes, R. M. (1953):  
The utilization of feed nitrogen by lambs as affected by elemental sulfur.  
Journal of Animal Science. 12, 480-491.
- Stöber, M.; Scholz, H. (2002):  
Sulfid-, Sulfat-, Sulfit- und Schwefelvergiftung.  
In: Innere Medizin und Chirurgie des Rindes. / Hrsg. Dirksen, G., Gründer, H.-D. und Stöber, M. - Berlin: Parey Buchverlag. 4. Auflage. 1118-1119.
- Suttle, N. F. (1980):  
The role of thiomolybdates in the nutritional interactions of copper, molybdenum, and sulfur: fact or fantasy?  
Annals of the New York Academy of Sciences. 355, 195-207.

- Suttle, N. F. (1991):  
The interactions between copper, molybdenum, and sulphur in ruminant nutrition.  
Annual Review of Nutrition. 11, 121-140.
- Suttle, N. F. (2010):  
Sulfur.  
In: Mineral Nutrition of Livestock. / Hrsg. Suttle, N. F. - Wallingford: CABI Publishing. 206-222.
- Sykes, A. R.; Russel, A. J. F. (2000):  
Deficiency of mineral macro-elements.  
In: Diseases of sheep. / Hrsg. Martin, W. B. und Aitken, I. D. - Oxford: Blackwell Science. 318-331.
- Thomas, W. E.; Loosli, J. K.; Williams, H. H.; Maynard, L. A. (1951):  
The utilization of inorganic sulfates and urea nitrogen by lambs.  
Journal of Nutrition. 43(4), 515-23.
- Thomsen, J. (2014):  
Milchmarkt - Druck von allen Seiten.  
Bauernblatt, 55-56.
- TLL (2003):  
Silage-Monitoring (Abschlussbericht) - Silagen aus der Ernte der Jahre 2000 bis 2002 Thüringer  
Landesanstalt für Landwirtschaft.
- TLL (2008):  
Merkblatt: Schwefeldüngung in Thüringen.  
Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft.
- Toennies, G. (1940):  
The chemistry and metabolism of the compounds of sulfur.  
Annual Review of Biochemistry. 9(1), 199-230.
- Ulbrich, M.; Hoffmann, M.; Drochner, W. (2004):  
Fütterung und Tiergesundheit.  
Stuttgart (Hohenheim), Eugen Ulmer GmbH & Co.
- Umweltbundesamt (2013):  
Luftschadstoff-Emissionen in Deutschland.  
Umweltbundesamt.
- Uwituze, S.; Parsons, G. L.; Karges, K. K.; Gibson, M. L.; Hollis, L. C.; Higgins, J. J.; Drouillard, J. S.  
(2011):  
Effects of distillers grains with high sulfur concentration on ruminal fermentation and digestibility of  
finishing diets.  
Journal of Animal Science. 89(9), 2817-2828.
- Van Soest, P. J. (1987):  
Nutritional ecology of the ruminant: ruminant metabolism, nutritional strategies, the cellulolytic  
fermentation and the chemistry of forages and plant fibers  
Ithaca: Cornell University Press. 247-248.
- Vestreng, V.; Myhre, G.; Fagerli, H.; Reis, S.; Tarrasón, L. (2007):  
Twenty-five years of continuous sulphur dioxide emission reduction in Europe.  
Atmospheric Chemistry and Physics. 7(13), 3663-3681.

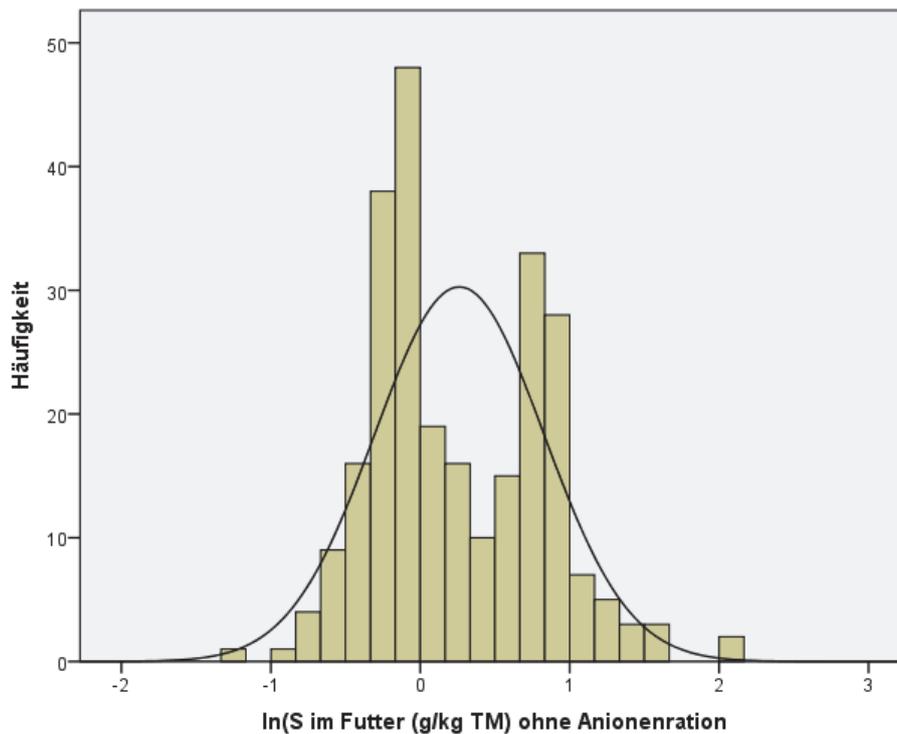
- Volmer, K.; Döll, G.; Herzog, A. (1985):  
Bestimmung verschiedener Elemente im Klauenhorn von Mufflons (*Ovis ammon musimon*; Schreber, 1782) mit gesunden und ausgewachsenen Klauen.  
Zeitschrift für Jagdwissenschaft. 31(3), 140-146.
- Wagner, S.; König, V.; Zorn, W. (2013):  
Aktueller Rat zur Nmin- und Smin-Situation Thüringer Böden im Frühjahr 2013.  
Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft.
- Wagner, S.; König, V.; Zorn, W. (2014):  
Aktueller Rat zur Nmin- und Smin-Situation Thüringer Böden im Frühjahr 2014.  
Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft.
- Walling, C. A.; Nussey, D. H.; Morris, A.; Clutton-Brock, T. H.; Kruuk, L. E.; Pemberton, J. M. (2011):  
Inbreeding depression in red deer calves.  
BMC Evolutionary Biology. 11, 318.
- Ward, G. M. (1978):  
Molybdenum toxicity and hypocuprosis in ruminants.  
Journal of Animal Science. 46, 1078-1085.
- Weeth, H. J.; Capps, D. L. (1972):  
Tolerance of growing cattle for sulfate-water.  
Journal of Animal Science. 34(2), 256-60.
- Whanger, P. D.; Matrone, G. (1966):  
Effect of dietary sulfur upon the production and absorption of lactate in sheep.  
Biochimica et Biophysica Acta. 124(2), 273-279.
- Whanger, P. D.; Muth, O. H.; Oldfield, J. E.; Weswig, P. H. (1969):  
Influence of sulfur on incidence of white muscle disease in lambs.  
Journal of Nutrition. 97(4), 553-562.
- White, C. L.; Kumagai, H.; Barnes, M. J. (1997):  
The sulfur and selenium status of pregnant ewes grazing mediterranean pastures.  
Australian Journal of Agricultural Research. 48(7), 1081-1088.
- Williams, P. H.; Haynes, R. J. (1993):  
Forms of sulphur in sheep excreta and their fate after application on to pasture soil.  
Journal of the Science of Food and Agriculture. 62(4), 323-329.
- Wilsdorf, G.; Heinze, W.; Krengel, B. (1984):  
Effect of sulfamerazine, sulphur, selenium and/or vitamin E on rumen infusoria of cattle.  
Monatshefte für Veterinärmedizin. 39(20), 700-703.
- Wilson, R. H.; Lewis, H. B. (1927):  
The cystine content of hair and other epidermal tissues.  
Journal of Biological Chemistry. 73(2), 543-553.
- Wiltbank, M. C.; Gumen, A.; Sartori, R. (2002):  
Physiological classification of anovulatory conditions in cattle.  
Theriogenology. 57(1), 21-52.

- Wittek, T.; Kricziokat, J.; Furl, M. (2012):  
Subclinical rumen acidosis in cattle - diagnostic value of biochemical parameters measured in venous blood.  
Wiener Tierärztliche Monatsschrift. 99(9/10), 251-258.
- Wright, C. L. (2007):  
Management of water quality for beef cattle.  
Veterinary Clinics of North America - Food Animal Practice. 23(1), 91-103.
- Wright, C. L.; Patterson, H. H. (2005):  
Effect of high-sulfate water on trace mineral status of beef steers.  
Beef Report.  
South Dakota State University. 17.
- Youde, H. (2001):  
Preliminary epidemiological and clinical observations on shimao zheng (fleece-eating) in goats and sheep.  
Veterinary Research Communications. 25(7), 585-590.
- Youde, H. (2002):  
An experimental study on the treatment and prevention of shimao zheng (fleece-eating) in sheep and goats in the Haizi area of Akesai county in China.  
Veterinary Research Communications. 26(1), 39-48.
- Youde, H.; Huaitao, C. (2001):  
Studies on the pathogenesis of shimao zheng (fleece-eating) in sheep and goats.  
Veterinary Research Communications. 25(8), 631-640.

## 10 Abbildungsanhang



**Abbildung 31** Histogramm mit Normalverteilungskurve der logarithmierten Schwefelkonzentration in der TMR (N = 258; MW = 0,26; s = 0,567)



**Abbildung 32** Histogramm mit Normalverteilungskurve der logarithmierten Schwefelkonzentration in der TMR ohne Anionenration (N = 258; MW = 0,26; s = 0,567)

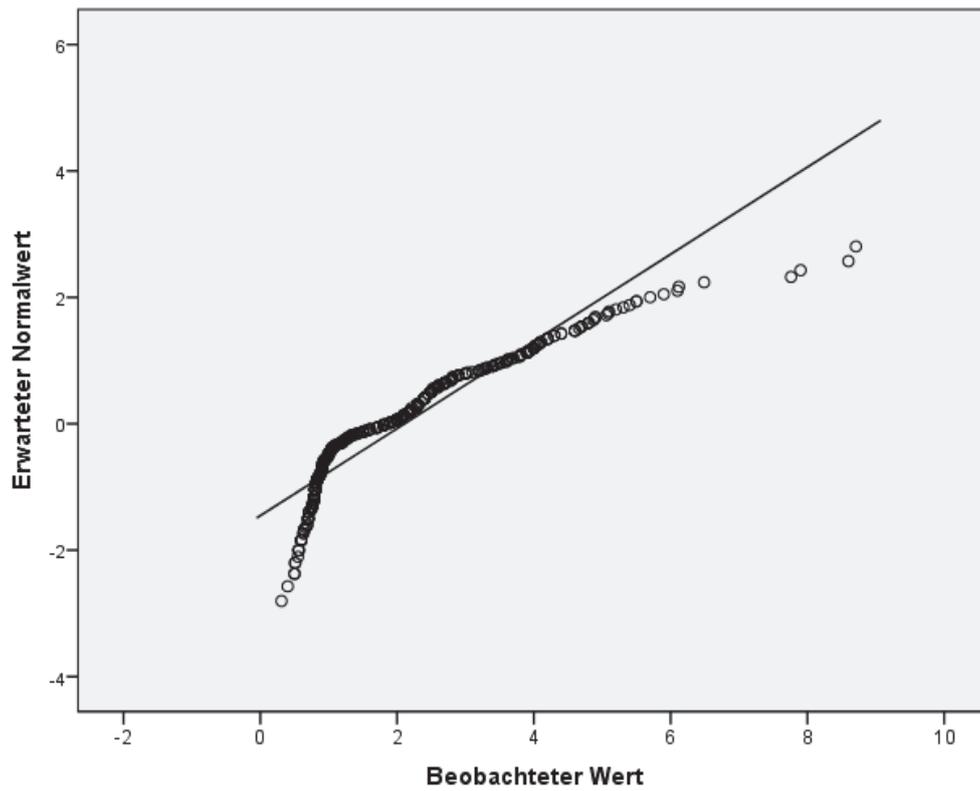


Abbildung 33 Q-Q-Diagramm der Schwefelkonzentration in der TMR

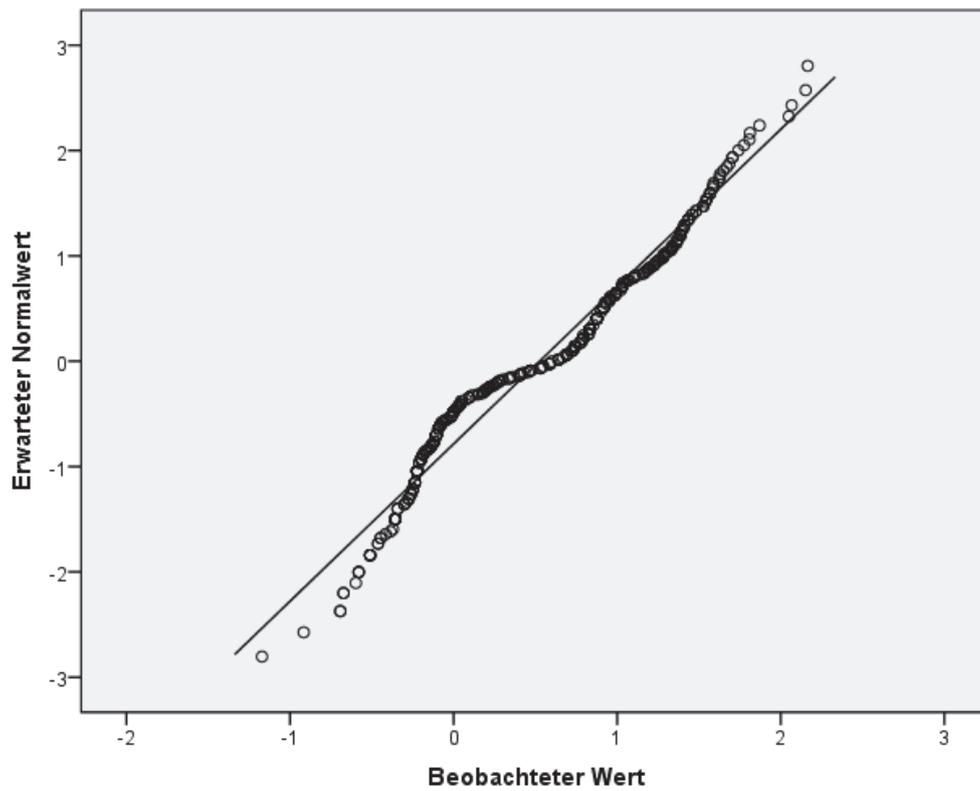


Abbildung 34 Q-Q-Diagramm der logarithmierten Schwefelkonzentration in der TMR

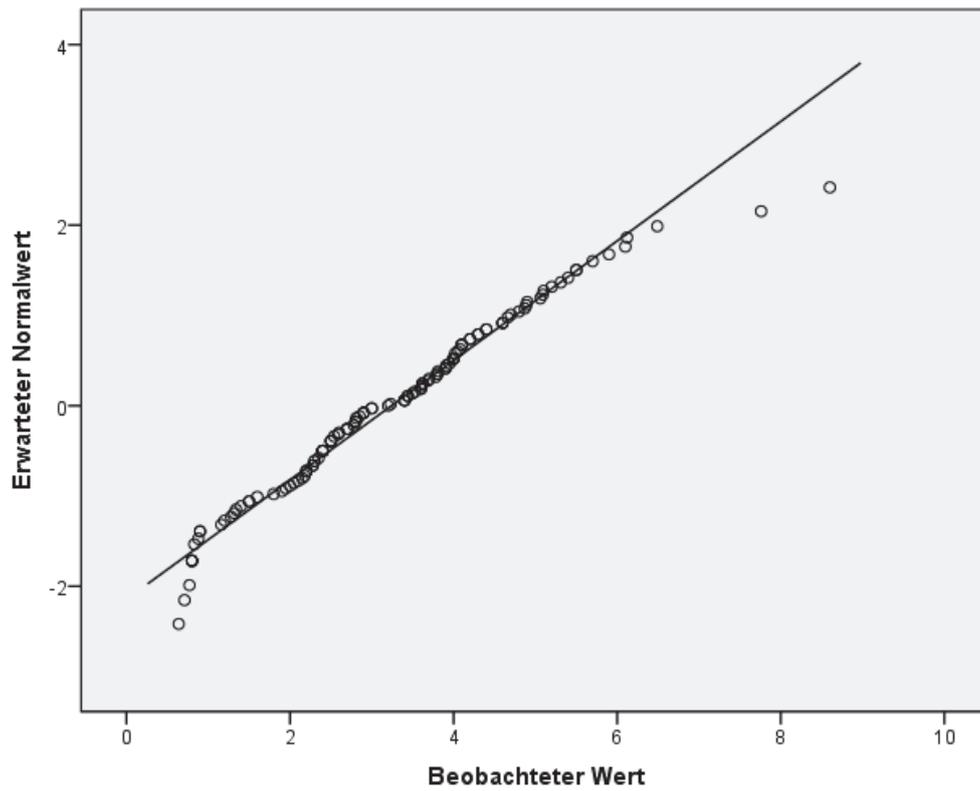


Abbildung 35 Q-Q-Diagramm der Schwefelkonzentration in der TMR mit Anionenration

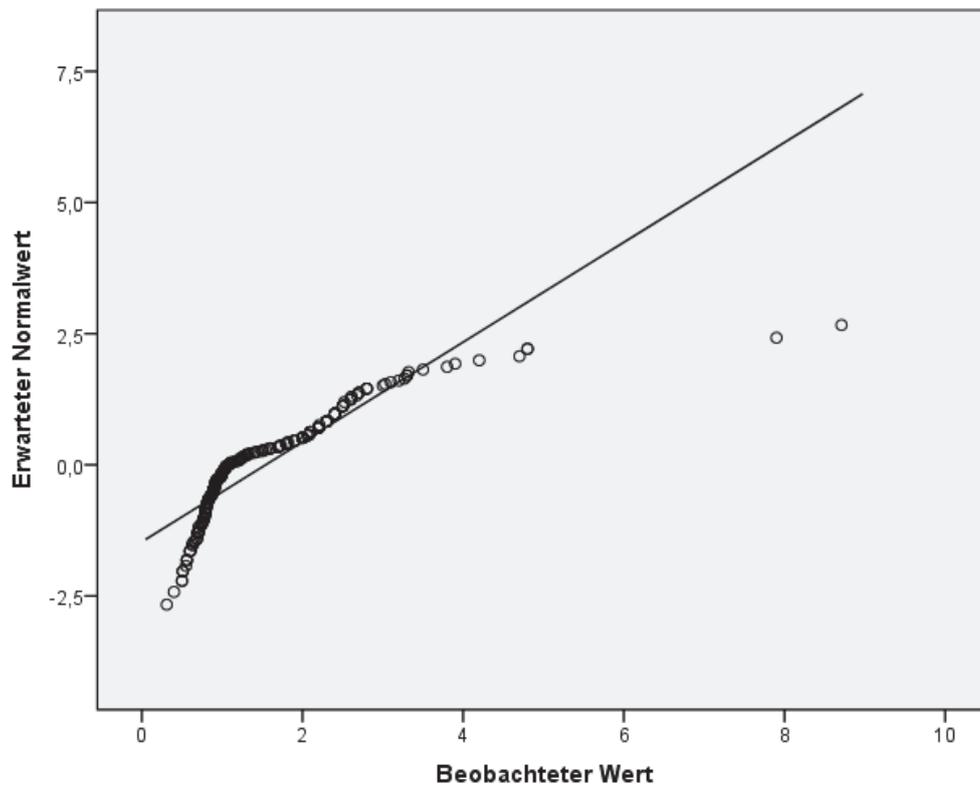
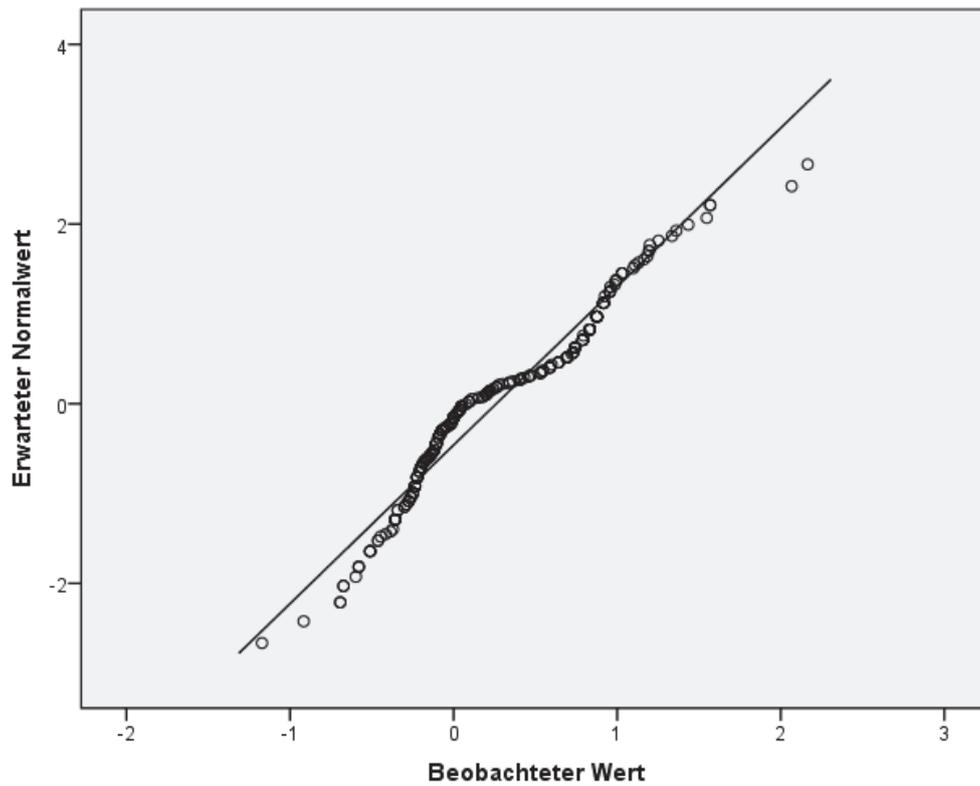
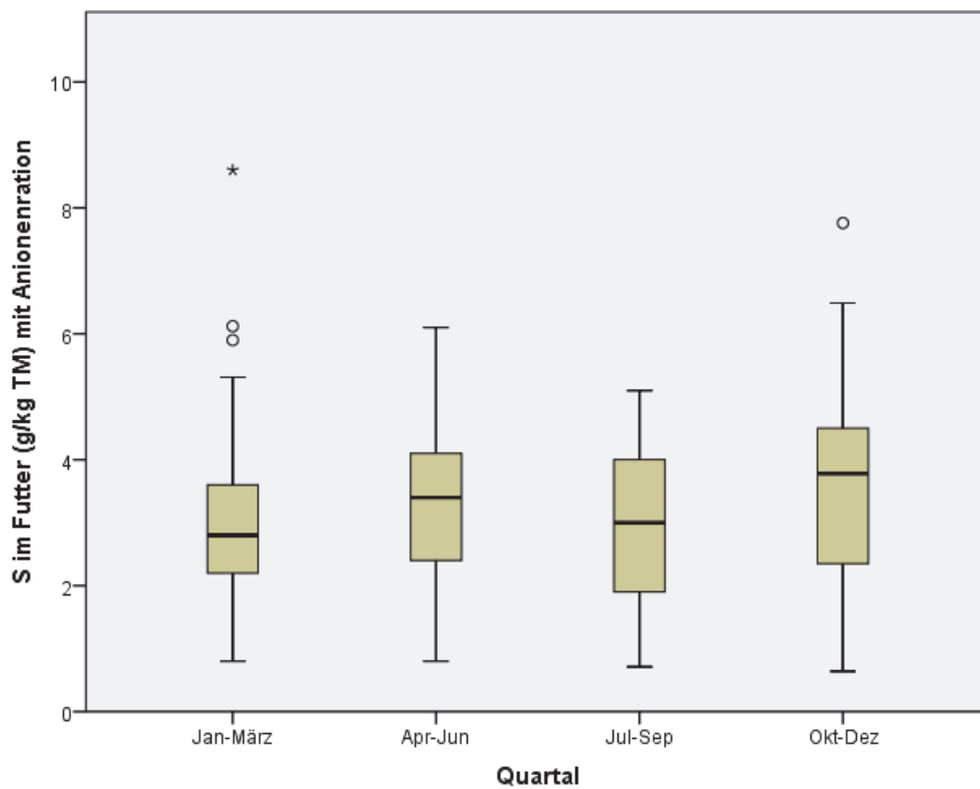


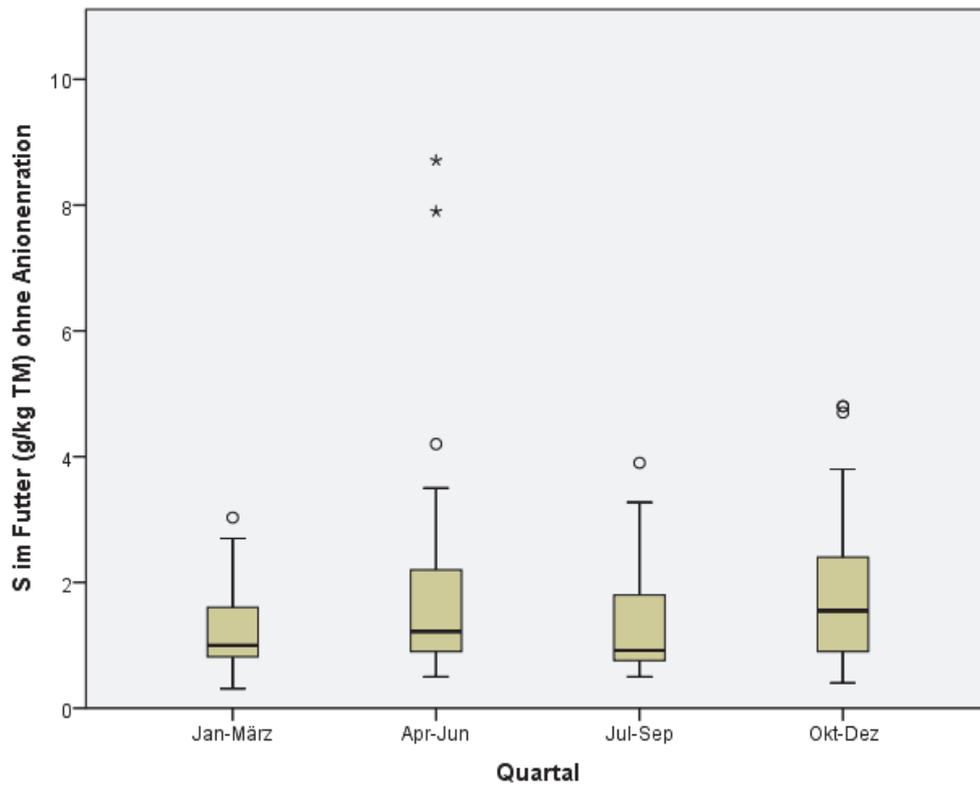
Abbildung 36 Q-Q-Diagramm der Schwefelkonzentration in der TMR ohne Anionenration



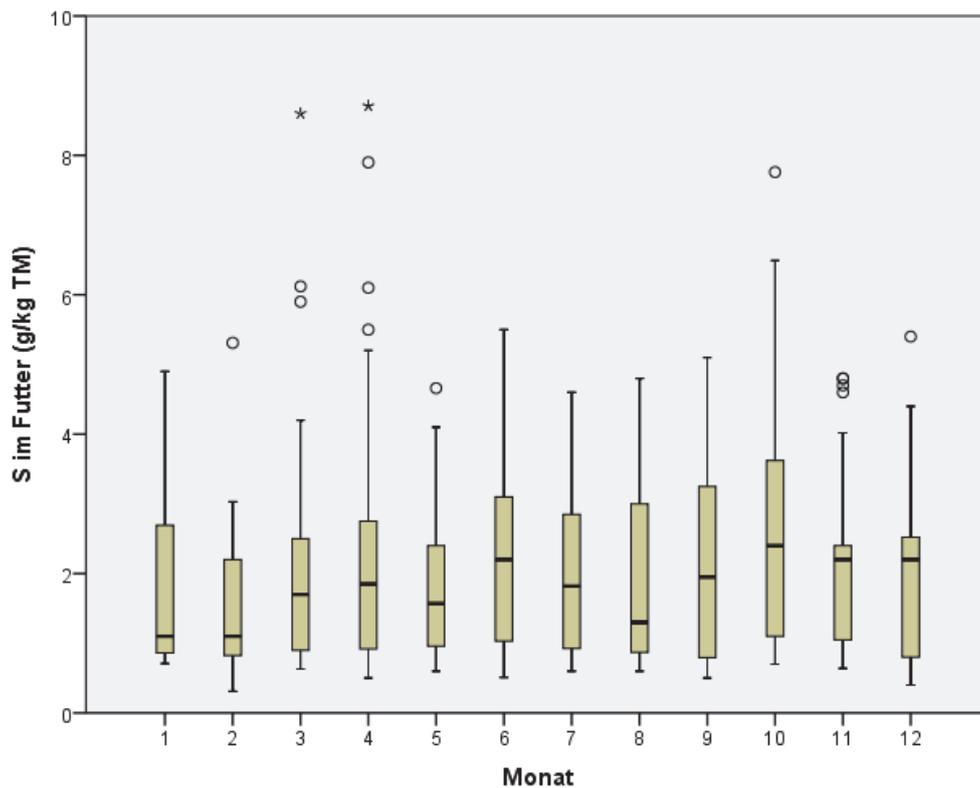
**Abbildung 37** Q-Q-Diagramm der logarithmierten Schwefelkonzentration in der TMR ohne Anionenration



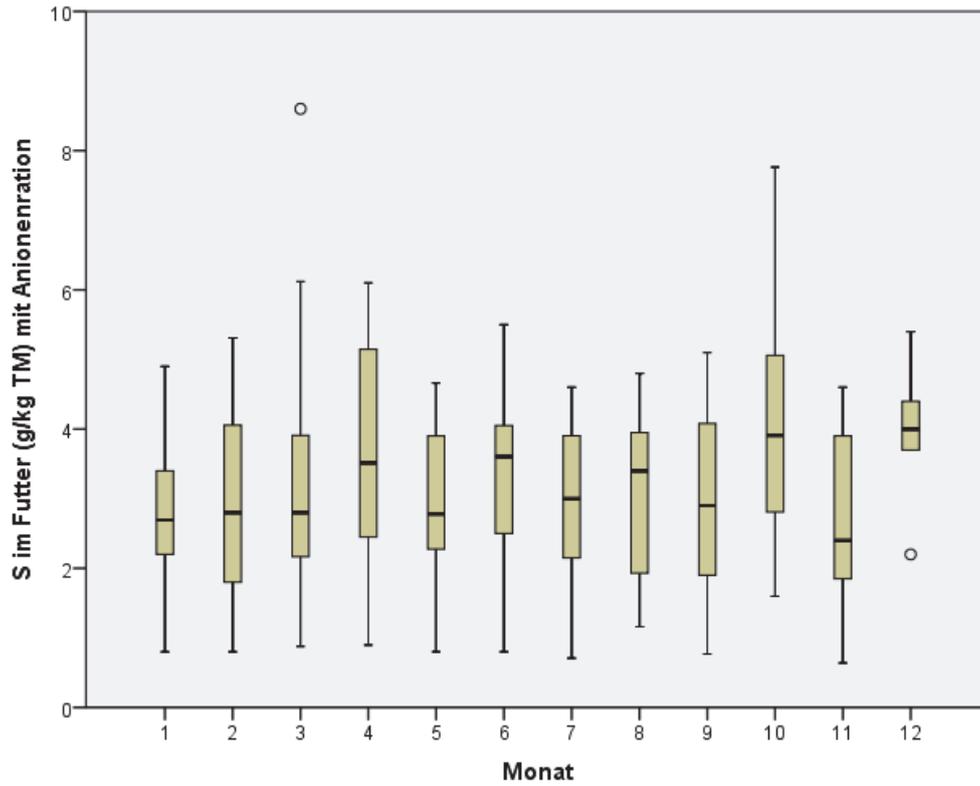
**Abbildung 38** Jahreszeitliche Dynamik der Schwefelkonzentration in der TMR mit Anionenration pro Quartal (N = 127; F = 1,3; p = 0,282)



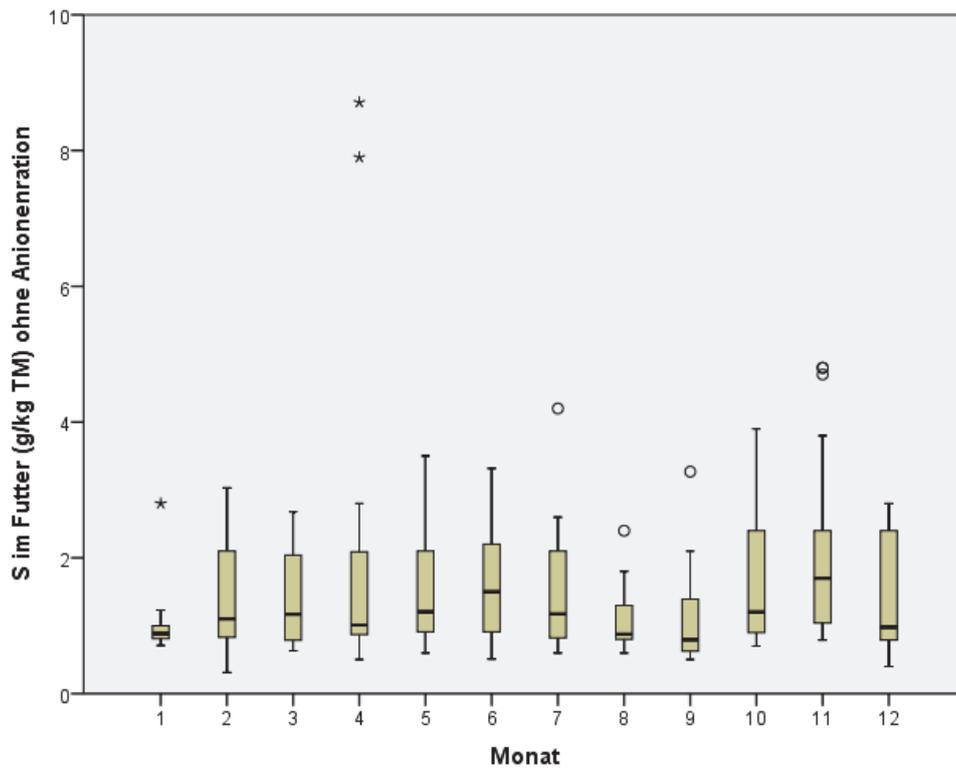
**Abbildung 39** Jahreszeitliche Dynamik der Schwefelkonzentration in der TMR ohne Anionenration pro Quartal (N = 258; F = 4,0; p = 0,008)



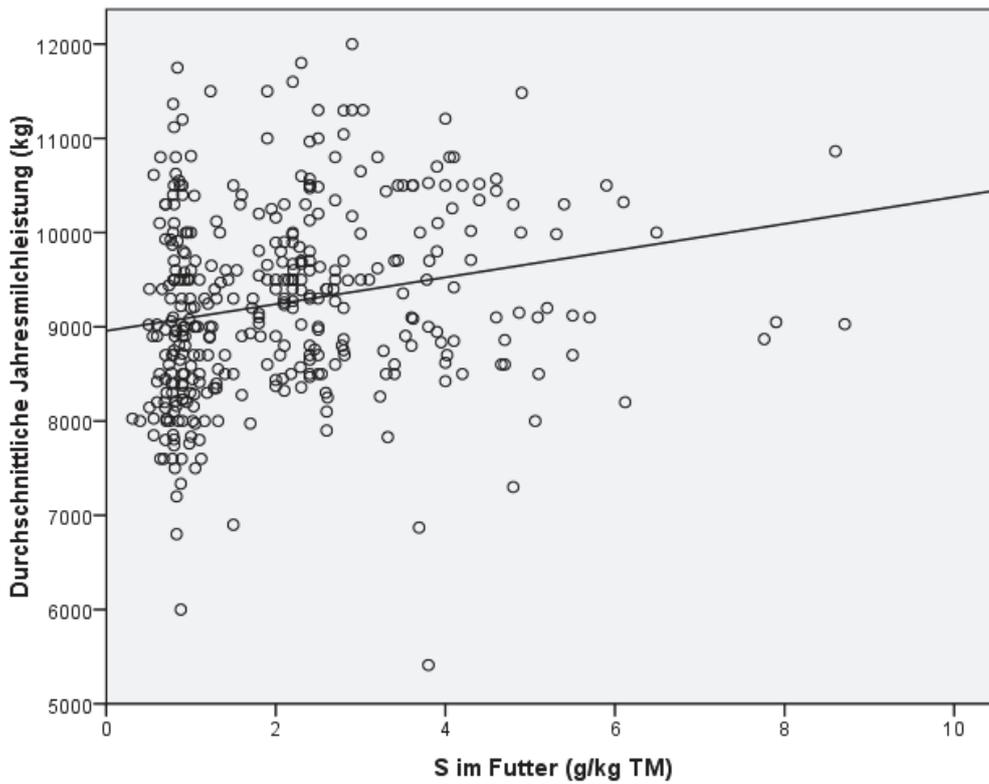
**Abbildung 40** Jahreszeitliche Dynamik der Schwefelkonzentration in der TMR in Abhängigkeit vom Monat (N = 392; F = 1,5; p = 0,146)



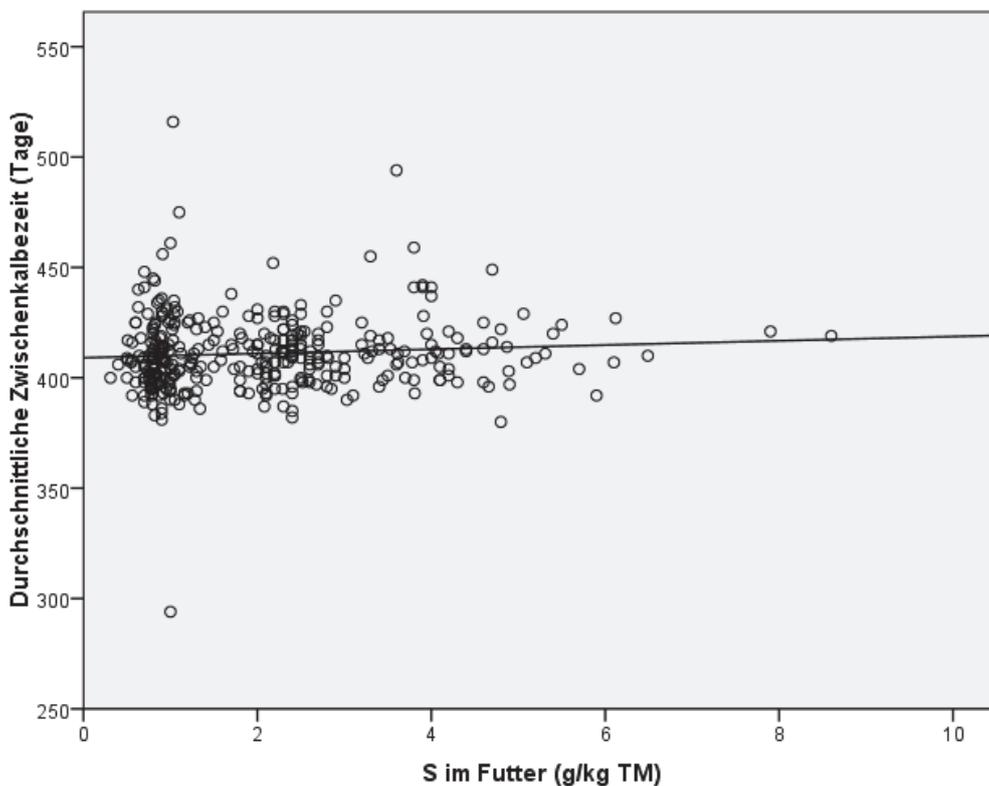
**Abbildung 41** Jahreszeitliche Dynamik der Schwefelkonzentration in der TMR mit Anionenration in Abhängigkeit vom Monat (N = 127; F = 0,97 ; p = 0,480)



**Abbildung 42** Jahreszeitliche Dynamik der Schwefelkonzentration in der TMR ohne Anionenration in Abhängigkeit vom Monat (N = 258; F = 1,8; p = 0,055)



**Abbildung 43** Streudiagramm der Schwefelkonzentration in der TMR und der durchschnittlichen Jahresmilchleistung (kg) der Betriebe (N = 371;  $r_{\text{Pearson}} = 0,043$ ;  $p = 0,000$ )



**Abbildung 44** Streudiagramm der Schwefelkonzentration in der TMR und der durchschnittlichen Zwischenkalbezeit der Betriebe (N = 353;  $r_{\text{Pearson}} = 0,078$ ;  $p = 0,145$ )

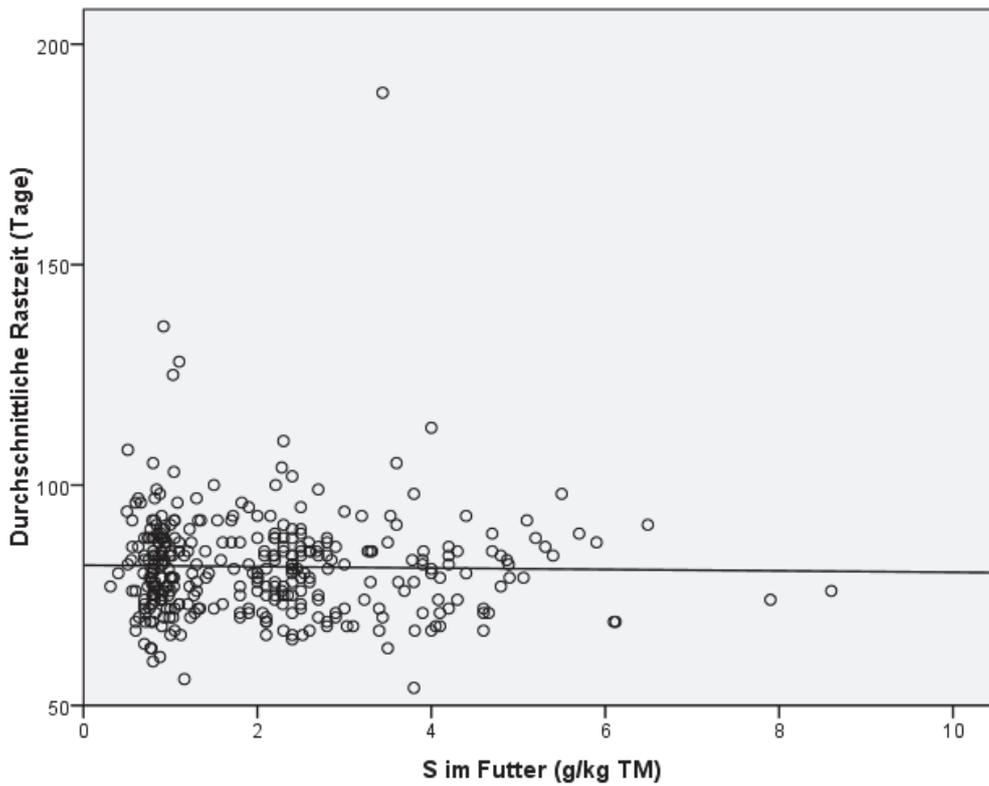


Abbildung 45 Streudiagramm der Schwefelkonzentration in der TMR und der durchschnittlichen Rastzeit der Betriebe (N = 341;  $r_{\text{Pearson}} = 0,019$ ;  $p = 0,729$ )

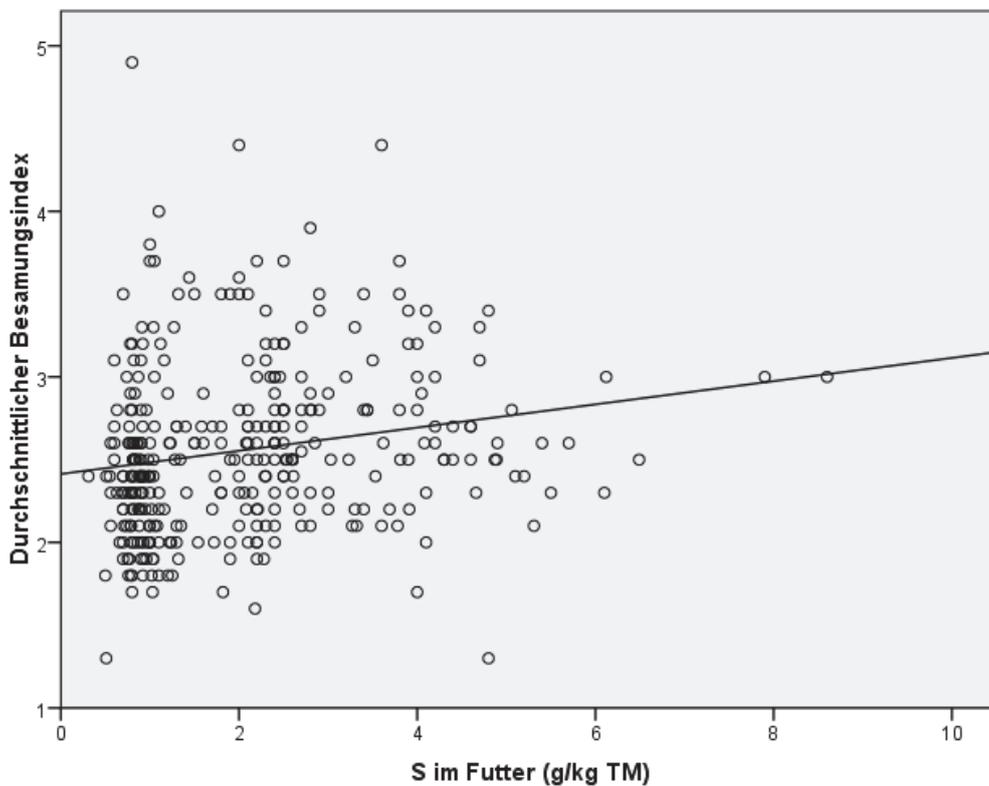
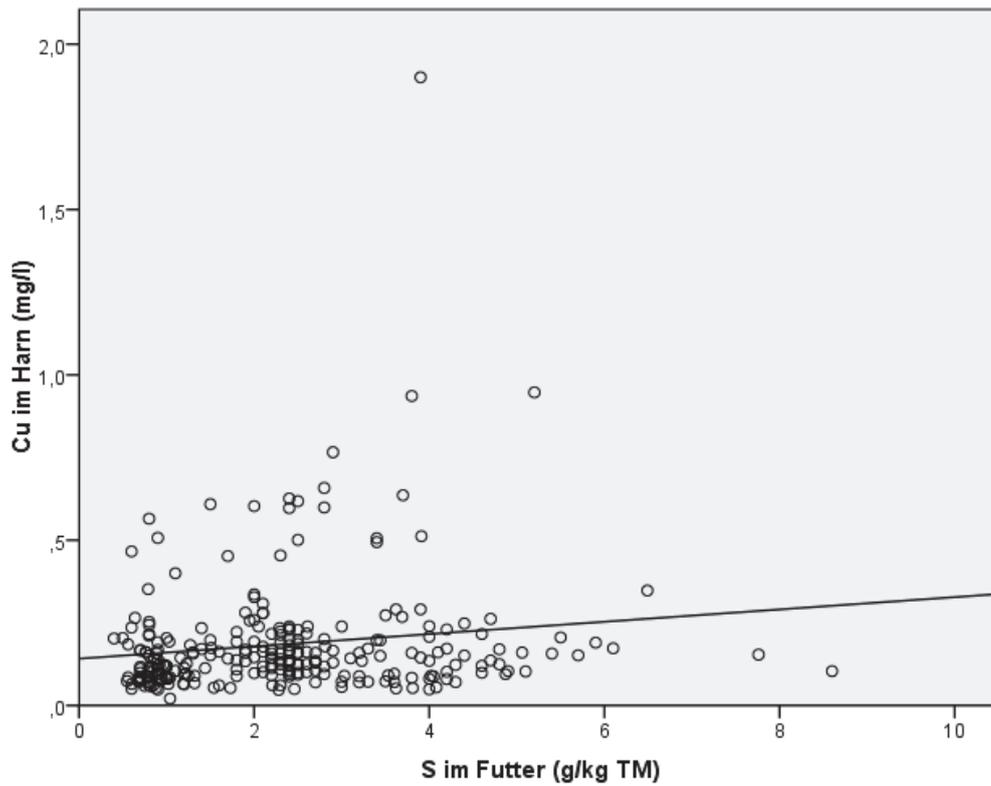
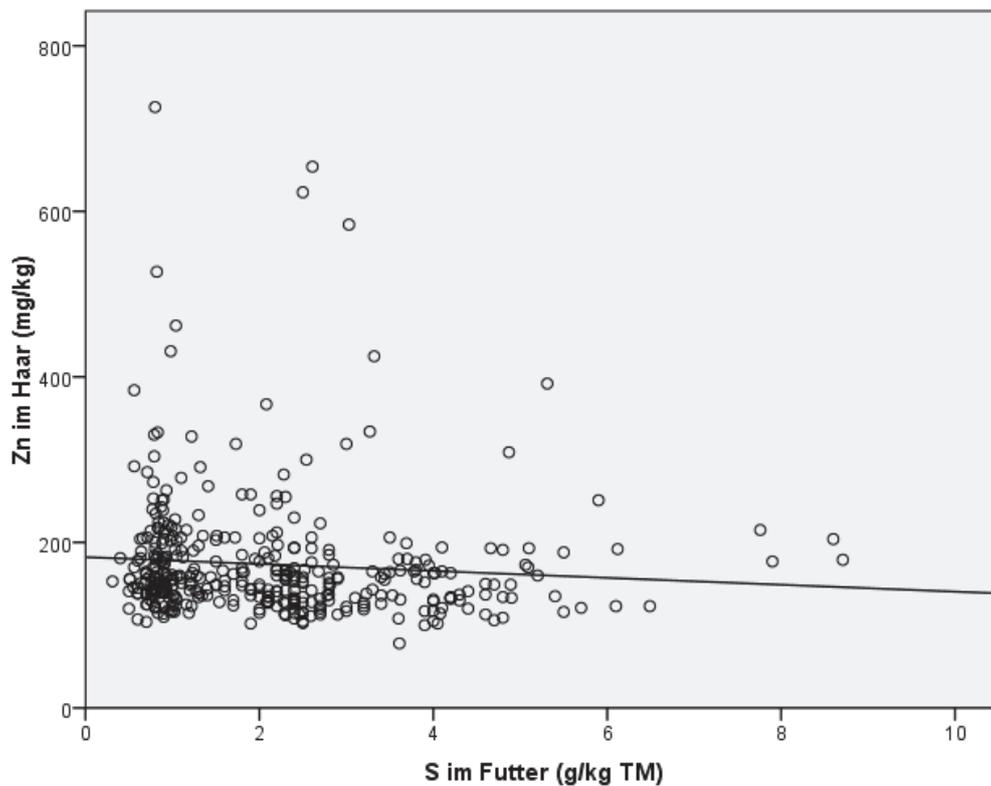


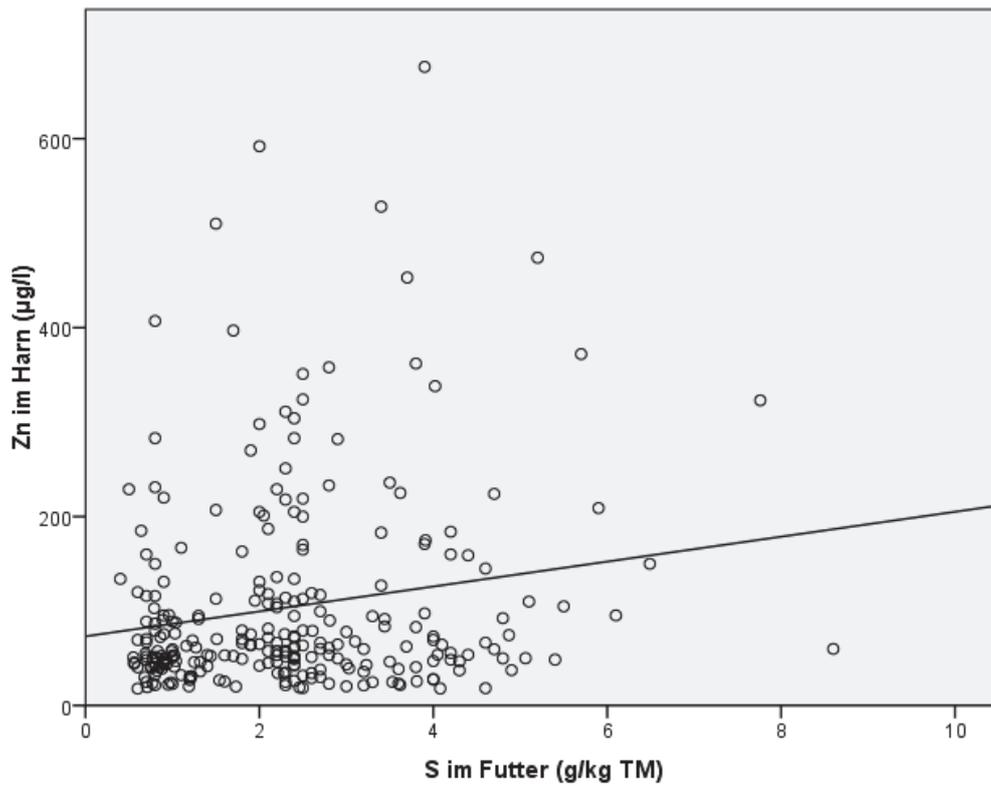
Abbildung 46 Streudiagramm der Schwefelkonzentration in der TMR und des durchschnittlichen Besamungsindex (N = 341;  $r_{\text{Pearson}} = 0,190$ ;  $p = 0,000$ )



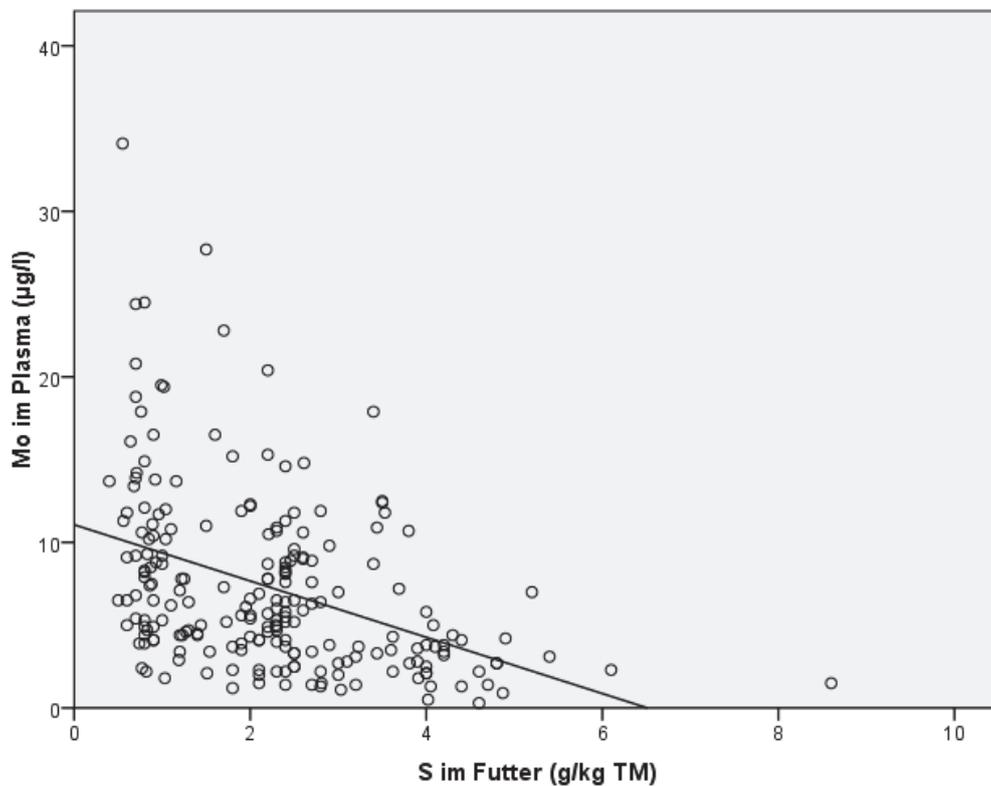
**Abbildung 47** Streudiagramm der Schwefelkonzentration in der TMR und der Kupferkonzentration im Harn (N = 263;  $r_{\text{Pearson}} = 0,164^{**}$ ;  $p = 0,017$ )



**Abbildung 48** Streudiagramm der Schwefelkonzentration in der TMR und der Zinkkonzentration im Haar (N = 389;  $r_{\text{Pearson}} = -0,166^{**}$ ;  $p = 0,112$ )



**Abbildung 49** Streudiagramm der Schwefelkonzentration in der TMR und der Zinkkonzentration im Harn (N = 263;  $r_{\text{Pearson}} = 0,133^{**}$ ;  $p = 0,004$ )



**Abbildung 50** Streudiagramm der Schwefelkonzentration in der TMR und der Molybdänkonzentration im Plasma (N = 214;  $r_{\text{Pearson}} = -0,456^{**}$ ;  $p = 0,000$ )

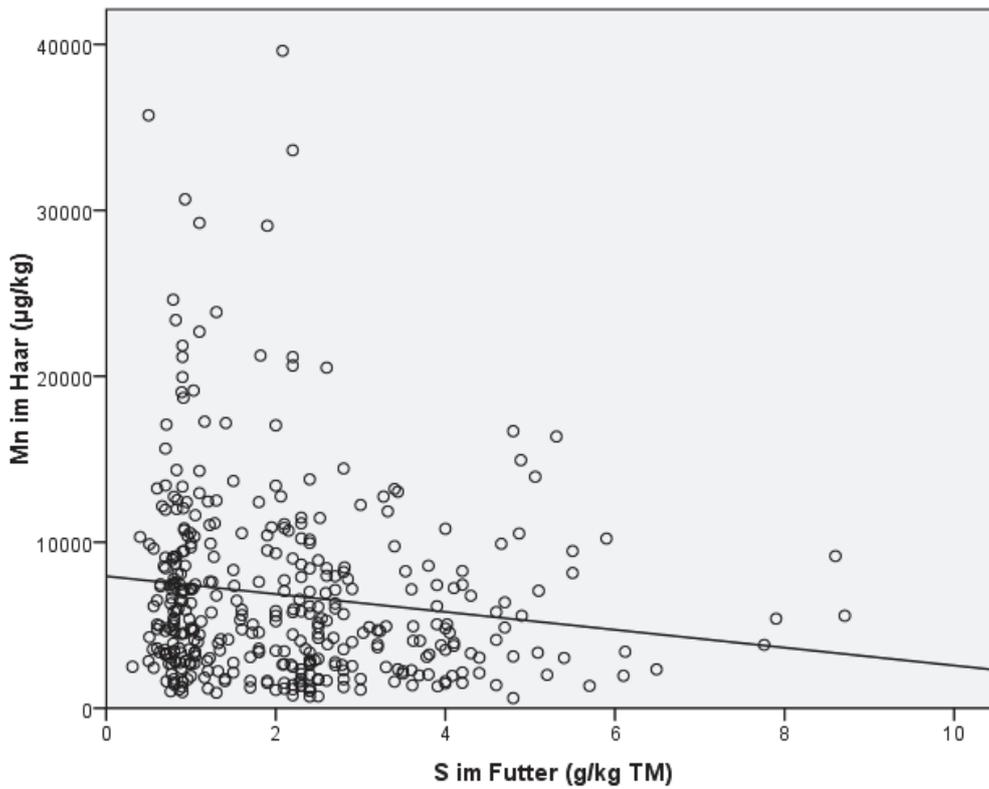


Abbildung 51 Streudiagramm der Schwefelkonzentration in der TMR und der Mangankonzentration im Haar (N = 389;  $r_{\text{Pearson}} = -0,136^{**}$ ;  $p = 0,007$ )

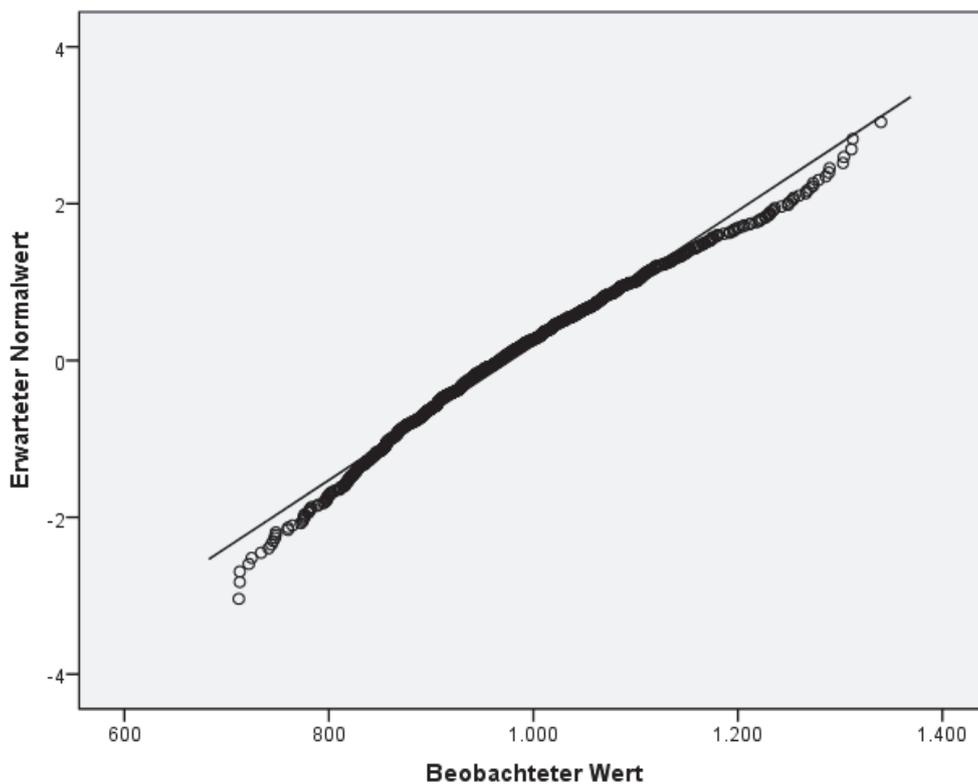


Abbildung 52 Q-Q-Diagramm des Schwefelgehalts im Serum

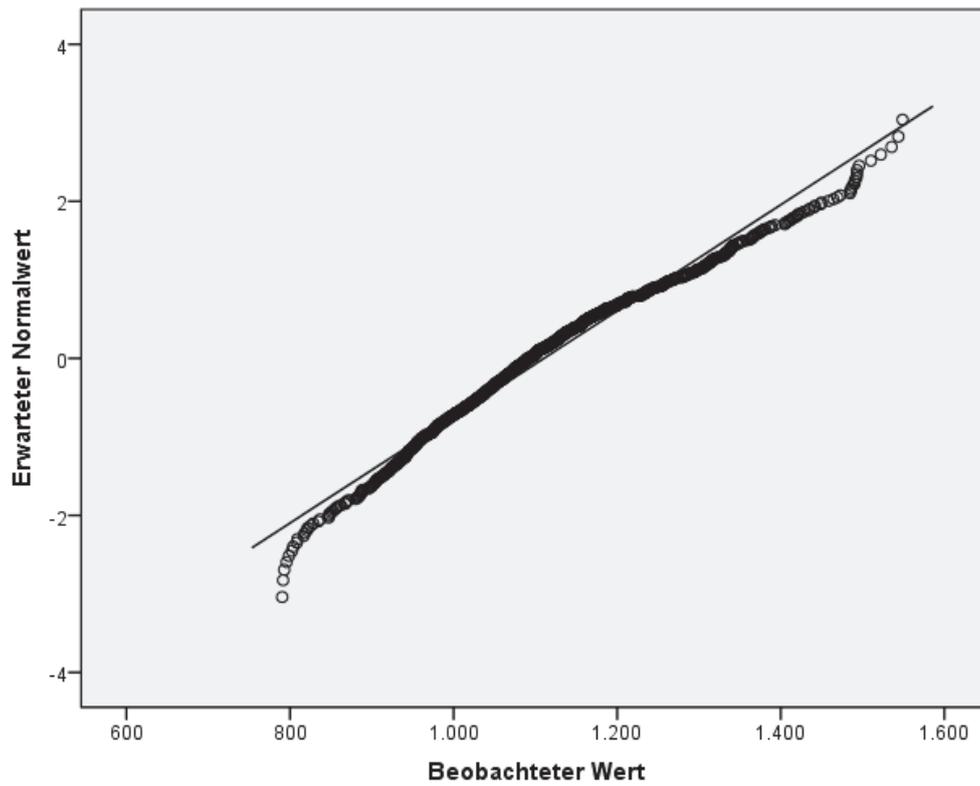


Abbildung 53 Q-Q-Diagramm des Schwefelgehalts im Plasma

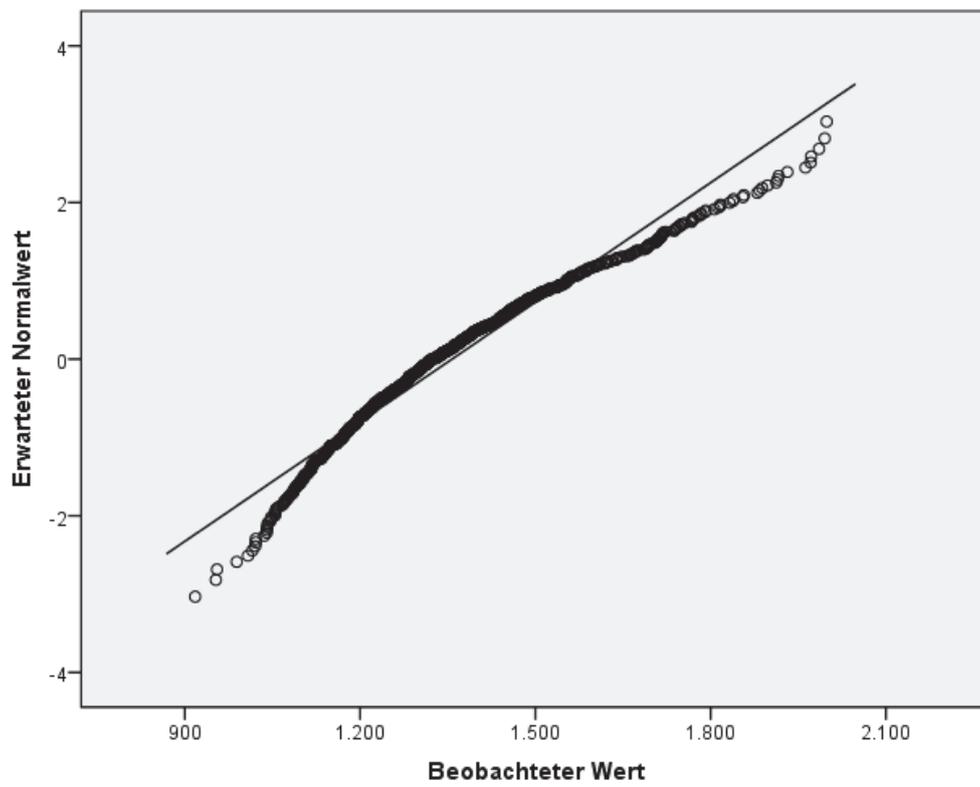


Abbildung 54 Q-Q-Diagramm des Schwefelgehalts im Vollblut

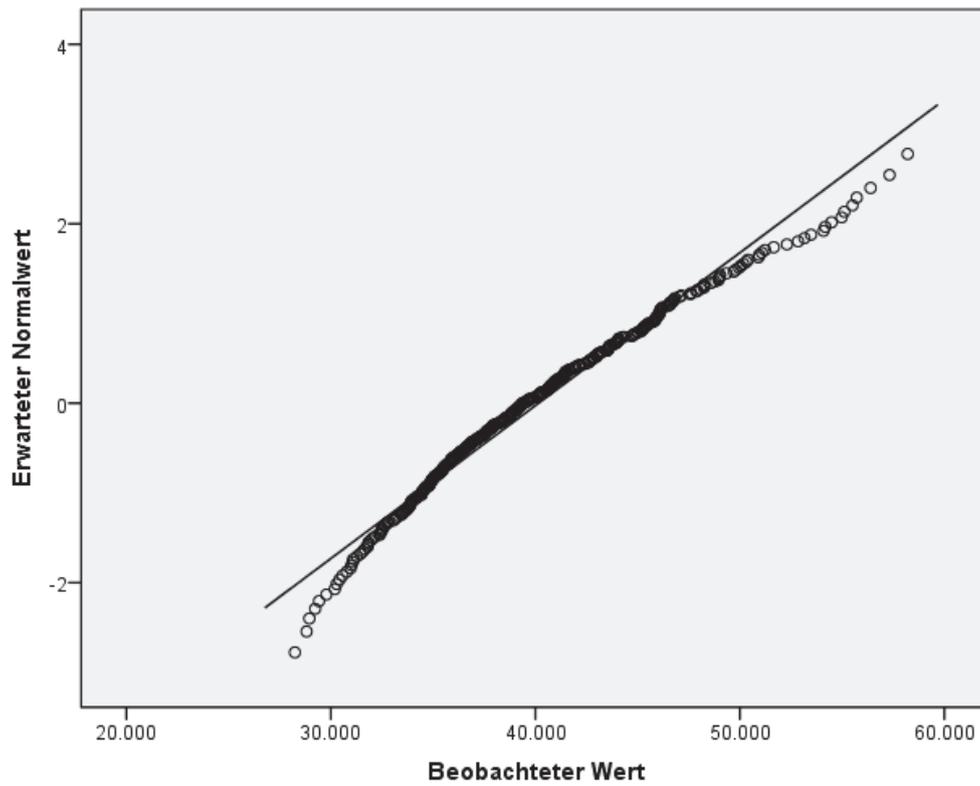


Abbildung 55 Q-Q-Diagramm des bereinigten Schwefelgehalts im Haar

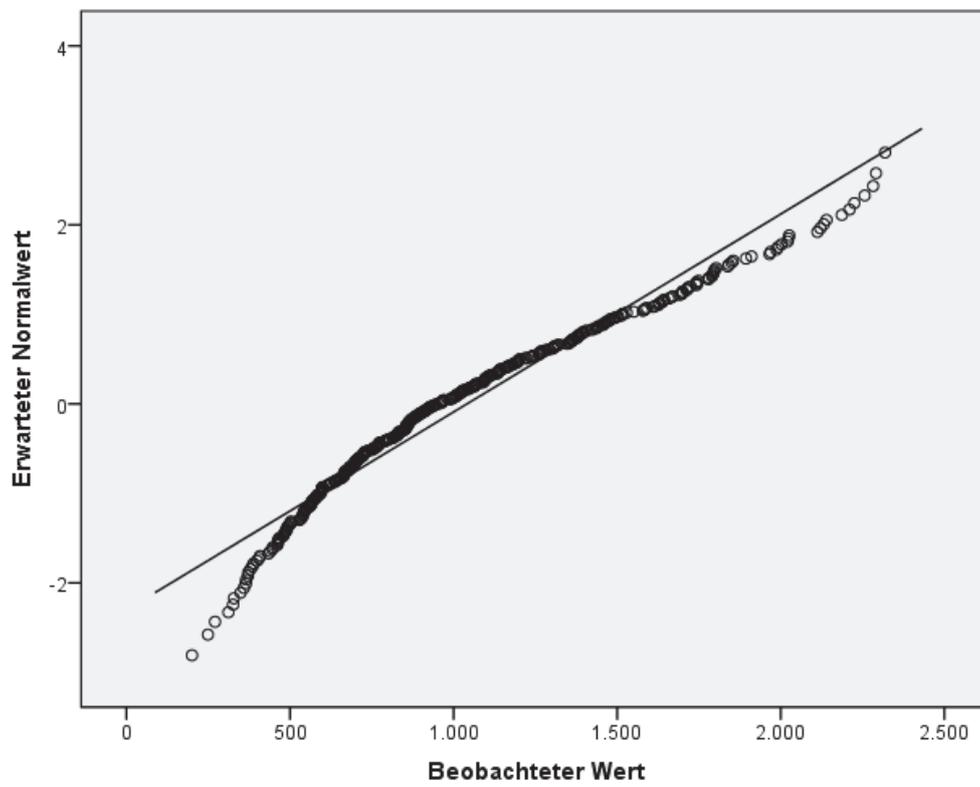
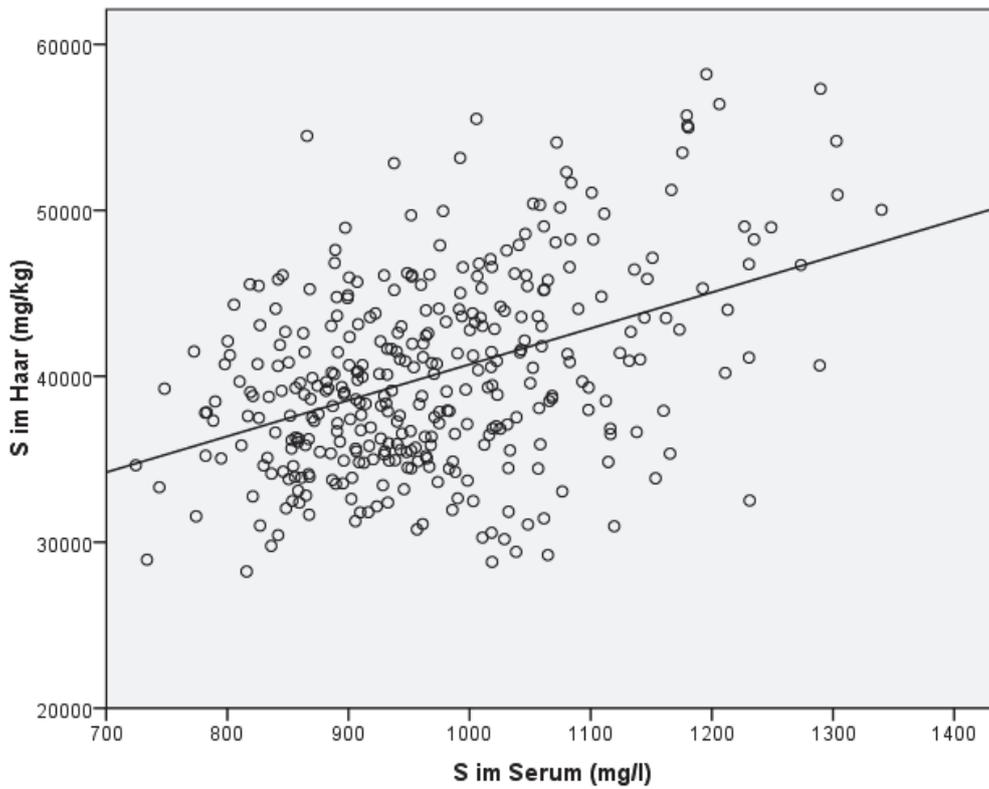
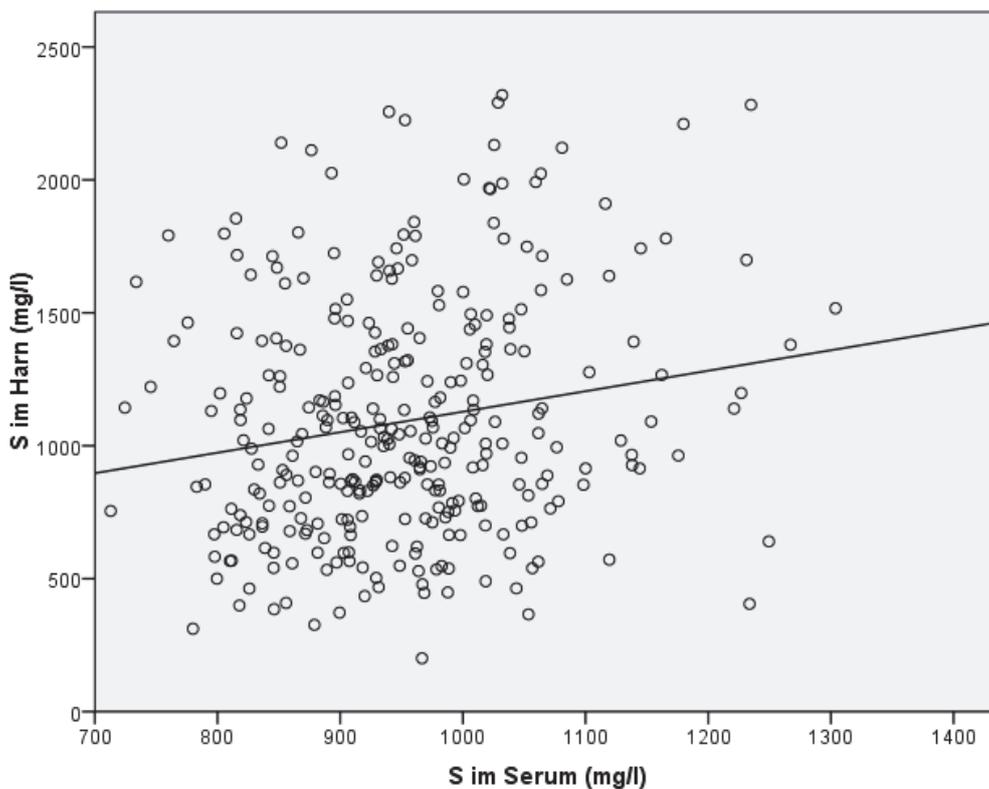


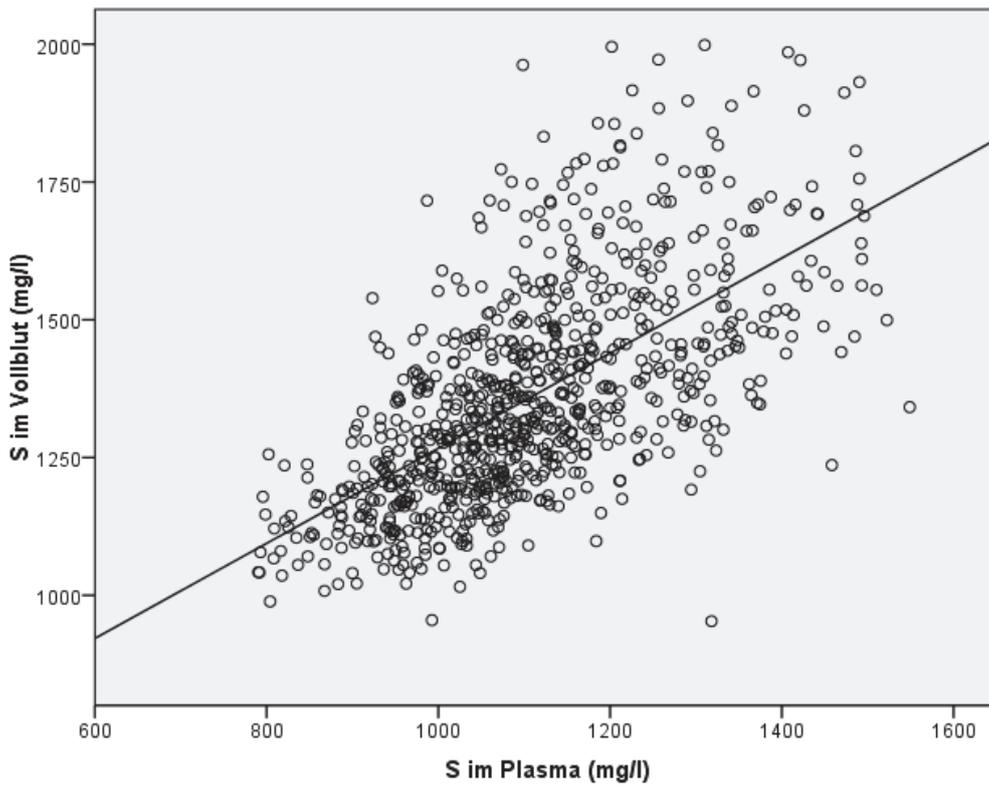
Abbildung 56 Q-Q-Diagramm des Schwefelgehalts im Harn



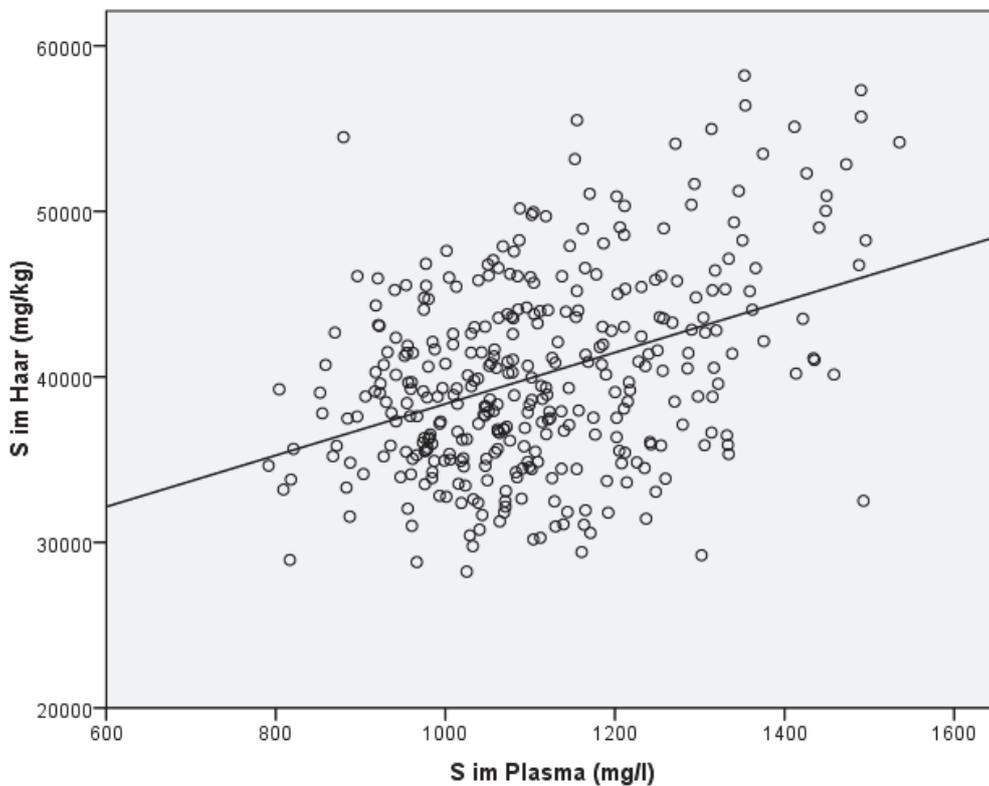
**Abbildung 57 Streudiagramm der Schwefelkonzentration im Serum und im Haar (N = 354;  $r_{\text{Pearson}} = 0,421^{**}$ ;  $p = 0,000$ )**



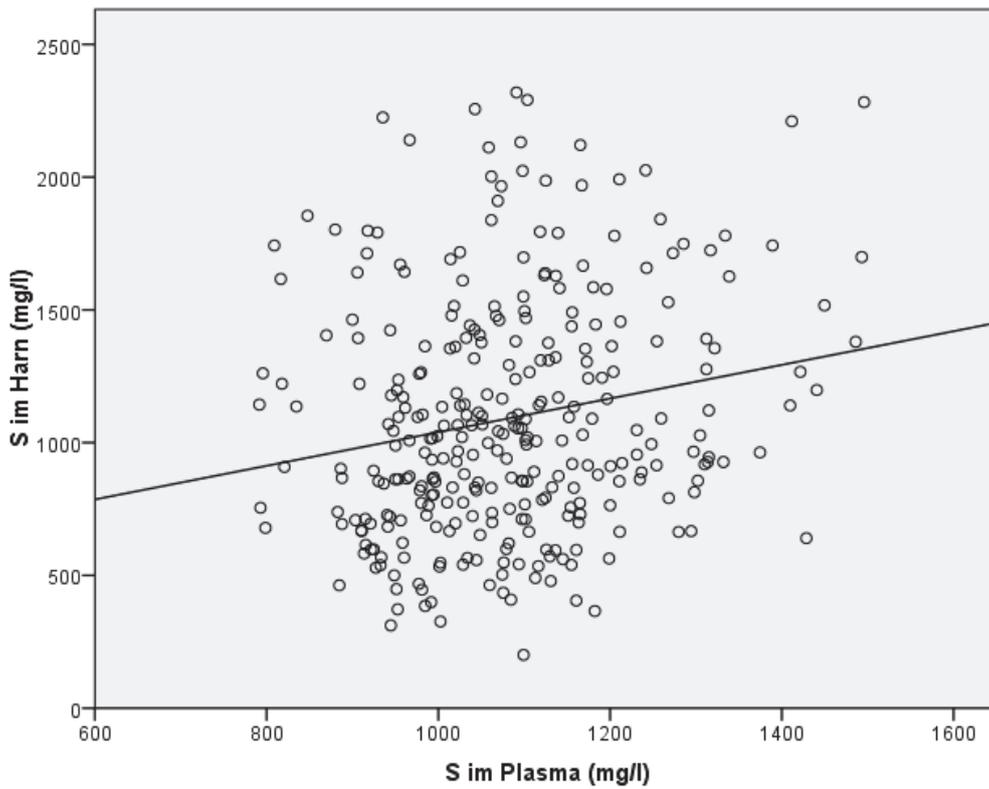
**Abbildung 58 Streudiagramm der Schwefelkonzentration im Serum und im Harn (N = 309;  $r_{\text{Pearson}} = 0,177^{**}$ ;  $p = 0,002$ )**



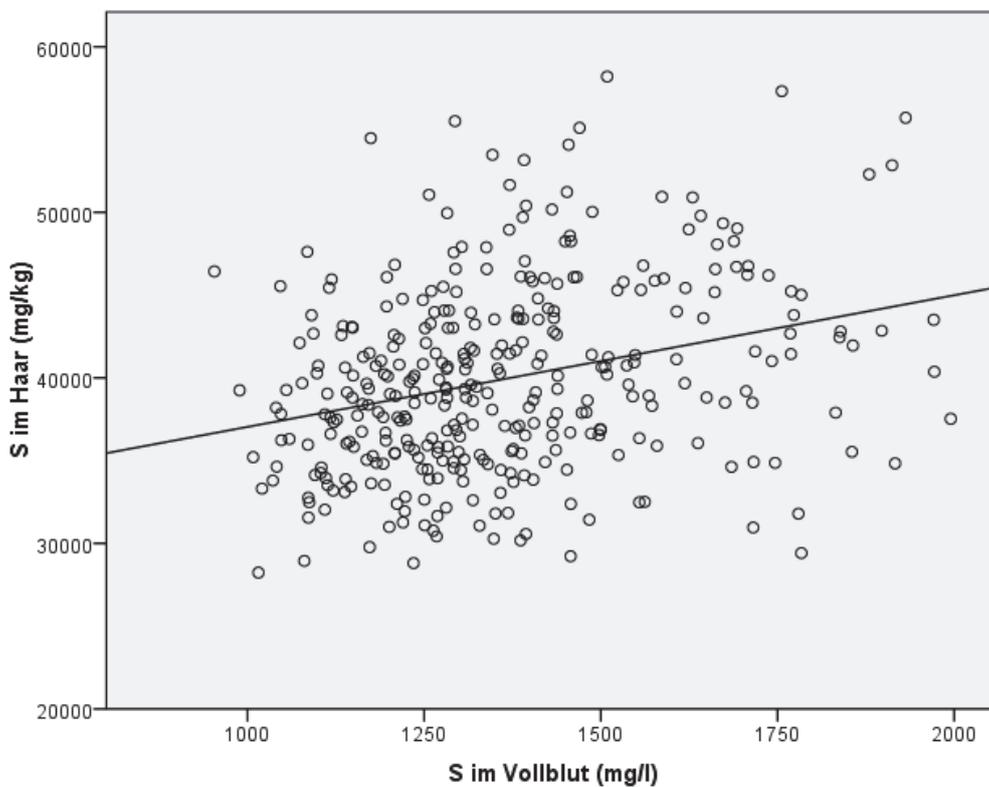
**Abbildung 59** Streudiagramm der Schwefelkonzentration im Plasma und Vollblut  
(N = 823;  $r_{\text{Pearson}} = 0,638^{**}$ ;  $p = 0,000$ )



**Abbildung 60** Streudiagramm der Schwefelkonzentration im Plasma und Haar  
(N = 353;  $r_{\text{Pearson}} = 0,392^{**}$ ;  $p = 0,000$ )



**Abbildung 61 Streudiagramm der Schwefelkonzentration im Plasma und Harn (N = 309;  $r_{\text{Pearson}} = 0,193^{**}$ ;  $p = 0,001$ )**



**Abbildung 62 Streudiagramm der Schwefelkonzentration im Vollblut und Haar (N = 347;  $r_{\text{Pearson}} = 0,291^{**}$ ;  $p = 0,000$ )**

## 11 Tabellenanhang

**Tabelle 64 Standardabweichungen des Schwefelgehalts (g/kg TM) der TMR von 2006 bis 2012**

| <b>Jahr</b> | <b>s</b> | <b>S<sub>mit</sub></b> | <b>S<sub>ohne</sub></b> |
|-------------|----------|------------------------|-------------------------|
| 2006        | 1,390    | 1,427                  | 1,120                   |
| 2007        | 1,445    | 1,508                  | 1,187                   |
| 2008        | 1,658    | 1,988                  | 0,640                   |
| 2009        | 1,486    | 1,419                  | 0,960                   |
| 2010        | 1,227    | 1,244                  | 1,073                   |
| 2011        | 1,226    | 0,992                  | 0,901                   |
| 2012        | 1,062    | 1,098                  | 0,619                   |
| Gesamt      | 1,451    | 1,511                  | 1,051                   |

**Tabelle 65 Standardabweichungen der Schwefelkonzentration (g/kg TM) der TMR innerhalb Deutschlands**

| <b>Bundesländer</b>    | <b>s</b> | <b>S<sub>mit</sub></b> | <b>S<sub>ohne</sub></b> |
|------------------------|----------|------------------------|-------------------------|
| Sachsen                | 1,620    | 1,588                  | 1,387                   |
| Mecklenburg-Vorpommern | 1,757    | 1,369                  | 1,792                   |
| Brandenburg            | 1,388    | 1,298                  | 1,023                   |
| Thüringen              | 1,188    | 1,501                  | 0,750                   |
| Sachsen-Anhalt         | 1,266    | 1,587                  | 0,704                   |
| Gesamt                 | 1,452    | 1,507                  | 1,054                   |

**Tabelle 66 Standardabweichungen der Schwefelkonzentration (g/kg TM) der TMR im jahreszeitlichen Verlauf**

| <b>Quartal</b>   | <b>s</b> | <b>S<sub>mit</sub></b> | <b>S<sub>ohne</sub></b> |
|------------------|----------|------------------------|-------------------------|
| Januar-März      | 1,392    | 1,755                  | 0,654                   |
| April-Juni       | 1,486    | 1,344                  | 1,291                   |
| Juli-September   | 1,362    | 1,317                  | 0,791                   |
| Oktober-Dezember | 1,529    | 1,699                  | 1,075                   |
| Gesamt           | 1,451    | 1,511                  | 1,051                   |

**Tabelle 67 Korrelationskoeffizienten zwischen Schwefelkonzentration in der TMR und Blutparametern der klinischen Chemie**

| Parameter        | Maßeinheit     | N   | r <sub>(Pearson)</sub> | r <sub>(Spearman)</sub> |
|------------------|----------------|-----|------------------------|-------------------------|
| ASAT             | U/l            | 395 | -0,114*                | -0,122*                 |
| CK               | U/l            | 395 | 0,010                  | -0,006                  |
| AP               | U/l            | 395 | -0,035                 | -0,024                  |
| Proteine         | g/l            | 395 | -0,056                 | -0,098                  |
| GLDH             | U/l            | 395 | -0,094                 | -0,048                  |
| GGT              | U/l            | 395 | -0,052                 | -0,003                  |
| CHE              | U/l            | 395 | 0,089                  | 0,102*                  |
| Gallensäure      | µmol/l         | 395 | -0,071                 | -0,032                  |
| Glukose          | mmol/l         | 395 | -0,009                 | -0,026                  |
| β-Hydroxybutyrat | µmol/l         | 396 | -0,111*                | -0,112*                 |
| Laktat           | mmol/l         | 395 | -0,050                 | -0,052                  |
| Cholesterol      | mmol/l         | 395 | 0,084                  | 0,102*                  |
| Bilirubin        | µmol/l         | 395 | -0,113*                | -0,097                  |
| Freie Fettsäuren | µmol/l         | 391 | 0,001                  | 0,033                   |
| Kreatinin        | Serum (µmol/l) | 395 | -0,086                 | -0,098                  |
| Harnstoff        | mmol/l         | 395 | -0,008                 | -0,011                  |
| Vitamin B12      | Serum (ng/l)   | 394 | 0,053                  | 0,007                   |
| Vitamin B1       | µg/l           | 395 | -0,049                 | 0,076                   |
| Folsäure         | µg/l           | 394 | -0,044                 | 0,167**                 |
| Hämoglobin       | g/l            | 396 | -0,043                 | -0,104*                 |
| Hämatokrit       | %              | 396 | 0,055                  | 0,091                   |
| Erythrozyten     | T/l            | 394 | -0,102*                | -0,140**                |
| Leukozyten       | G/l            | 388 | -0,107*                | -0,104*                 |
| Thrombozyten     | G/L            | 388 | -0,030                 | -0,027                  |

\* Die Korrelation ist auf dem p = 0,05 Niveau signifikant, zweiseitiger Test.

\*\* Die Korrelation ist auf dem p = 0,01 Niveau signifikant, zweiseitiger Test.

**Tabelle 68 Signifikante Korrelationen nach Spearman zwischen Schwefel und verschiedenen Spurenelementen in den Probenmedien**

| Spuren-<br>elemente            |   | S im<br>Serum<br>(mg/l) | S im<br>Plasma<br>(mg/l) | S im<br>Vollblut<br>(mg/l) | S im Haar<br>(mg/kg) | S im Harn<br>(mg/l) |
|--------------------------------|---|-------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------|---------------------|
| Eisen Serum<br>(µg/l)          | r | 0,108**                 |                          | 0,111**                    |                      |                     |
|                                | p | 0,002                   |                          | 0,001                      |                      |                     |
|                                | N | 845                     |                          | 827                        |                      |                     |
| Eisen<br>Plasma<br>(µg/l)      | r |                         | 0,200**                  | 0,118**                    |                      |                     |
|                                | p |                         | 0,000                    | 0,001                      |                      |                     |
|                                | N |                         | 842                      | 824                        |                      |                     |
| Eisen<br>Vollblut<br>(µg/l)    | r |                         | 0,195**                  | 0,444**                    |                      |                     |
|                                | p |                         | 0,000                    | 0,000                      |                      |                     |
|                                | N |                         | 724                      | 715                        |                      |                     |
| Eisen Haar<br>(µg/kg)          | r |                         |                          |                            | 0,363**              |                     |
|                                | p |                         |                          |                            | 0,000                |                     |
|                                | N |                         |                          |                            | 361                  |                     |
| Mangan<br>Serum<br>(µg/l)      | r | 0,258**                 | 0,163**                  | 0,084*                     |                      |                     |
|                                | p | 0,000                   | 0,000                    | 0,016                      |                      |                     |
|                                | N | 844                     | 844                      | 826                        |                      |                     |
| Mangan<br>Plasma<br>(µg/l)     | r | 0,125**                 | 0,158**                  | 0,081*                     |                      |                     |
|                                | p | 0,000                   | 0,000                    | 0,021                      |                      |                     |
|                                | N | 843                     | 845                      | 827                        |                      |                     |
| Mangan<br>Vollblut<br>(µg/l)   | r | 0,229**                 | 0,227**                  | 0,413**                    | 0,136*               |                     |
|                                | p | 0,000                   | 0,000                    | 0,000                      | 0,011                |                     |
|                                | N | 833                     | 836                      | 827                        | 351                  |                     |
| Molybdän<br>Serum<br>(µg/l)    | r | 0,083*                  |                          |                            |                      | -0,363**            |
|                                | p | 0,027                   |                          |                            |                      | 0,000               |
|                                | N | 702                     |                          |                            |                      | 235                 |
| Molybdän<br>Plasma<br>(µg/l)   | r | 0,077*                  | 0,101**                  |                            | -0,118*              | -0,347**            |
|                                | p | 0,039                   | 0,007                    |                            | 0,044                | 0,000               |
|                                | N | 713                     | 713                      |                            | 293                  | 241                 |
| Molybdän<br>Vollblut<br>(µg/l) | r | 0,112*                  | 0,097*                   |                            |                      | -0,299**            |
|                                | p | 0,024                   | 0,050                    |                            |                      | 0,001               |
|                                | N | 407                     | 407                      |                            |                      | 114                 |
| Molybdän<br>Haar<br>(µg/kg)    | r |                         |                          |                            |                      | -0,200**            |
|                                | p |                         |                          |                            |                      | 0,010               |
|                                | N |                         |                          |                            |                      | 167                 |

11 Tabellenanhang

|                              |   |          |         |          |         |          |
|------------------------------|---|----------|---------|----------|---------|----------|
| Molybdän<br>Harn<br>(µg/l)   | r |          |         |          |         | 0,154**  |
|                              | p |          |         |          |         | 0,002    |
|                              | N |          |         |          |         | 401      |
| Selen<br>Serum<br>(µg/l)     | r | 0,353**  | 0,247** | 0,222**  | 0,147*  |          |
|                              | p | 0,000    | 0,000   | 0,000    | 0,014   |          |
|                              | N | 700      | 700     | 682      | 280     |          |
| Selen<br>Plasma<br>(µg/l)    | r | 0,287**  | 0,397** | 0,216**  | 0,175** |          |
|                              | p | 0,000    | 0,000   | 0,000    | 0,003   |          |
|                              | N | 697      | 699     | 681      | 278     |          |
| Selen<br>Vollblut<br>(µg/l)  | r | 0,192**  | 0,254** | 0,440**  | 0,209** |          |
|                              | p | 0,000    | 0,000   | 0,000    | 0,000   |          |
|                              | N | 832      | 835     | 826      | 351     |          |
| Selen Haar<br>(µg/kg)        | r | 0,110*   |         | 0,110*   | 0,433** |          |
|                              | p | 0,024    |         | 0,024    | 0,000   |          |
|                              | N | 424      |         | 418      | 364     |          |
| Selen Harn<br>(µg/l)         | r | 0,098**  | 0,073*  | 0,092**  |         | 0,163**  |
|                              | p | 0,005    | 0,036   | 0,009    |         | 0,001    |
|                              | N | 829      | 829     | 810      |         | 396      |
| Kupfer<br>Serum<br>(µg/l)    | r | 0,173**  | 0,148** | 0,107**  | 0,130*  | -0,183** |
|                              | p | 0,000    | 0,000   | 0,002    | 0,014   | 0,001    |
|                              | N | 845      | 845     | 827      | 356     | 309      |
| Kupfer<br>Plasma<br>(µg/l)   | r | 0,095**  | 0,350** | 0,156**  |         |          |
|                              | p | 0,006    | 0,000   | 0,000    |         |          |
|                              | N | 843      | 845     | 827      |         |          |
| Kupfer<br>Vollblut<br>(µg/l) | r | 0,118**  | 0,215** | 0,395**  |         |          |
|                              | p | 0,001    | 0,000   | 0,000    |         |          |
|                              | N | 833      | 836     | 827      |         |          |
| Kupfer Haar<br>(mg/kg)       | r | 0,103*   |         |          | 0,378** |          |
|                              | p | 0,034    |         |          | 0,000   |          |
|                              | N | 424      |         |          | 364     |          |
| Kupfer Harn<br>(mg/l)        | r | -0,096** |         | -0,090** |         |          |
|                              | p | 0,005    |         | 0,010    |         |          |
|                              | N | 837      |         | 818      |         |          |
| Zink Serum<br>(µg/l)         | r | 0,252**  | 0,127** | 0,123**  |         | 0,172**  |
|                              | p | 0,000    | 0,000   | 0,000    |         | 0,002    |
|                              | N | 845      | 845     | 827      |         | 318      |
| Zink Plasma<br>(µg/l)        | r | 0,160**  | 0,396** | 0,191**  |         | 0,181**  |
|                              | p | 0,000    | 0,000   | 0,000    |         | 0,001    |

|                         |   |          |          |          |          |         |
|-------------------------|---|----------|----------|----------|----------|---------|
|                         | N | 843      | 845      | 827      |          | 309     |
| Zink Vollblut<br>(µg/l) | r | 0,085*   | 0,199**  | 0,501**  |          |         |
|                         | p | 0,014    | 0,000    | 0,000    |          |         |
|                         | N | 833      | 836      | 827      |          |         |
| Zink Haar<br>(mg/kg)    | r |          |          |          | 0,284**  |         |
|                         | p |          |          |          | 0,000    |         |
|                         | N |          |          |          | 364      |         |
| Zink Harn<br>(µg/l)     | r | -0,211** | -0,141** | -0,220** | -0,193** | 0,154** |
|                         | p | 0,000    | 0,000    | 0,000    | 0,000    | 0,002   |
|                         | N | 837      | 837      | 818      | 361      | 401     |

\*\*Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant.

\*Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

**Tabelle 69 Signifikante Korrelationen nach Spearman zwischen Schwefel und verschiedenen Werten der klinischen Chemie in den Probenmedien**

| Parameter                |   | S im Serum<br>(mg/l) | S im Plasma<br>(mg/l) | S im<br>Vollblut<br>(mg/l) | S im Haar<br>(mg/kg) | S im Harn<br>(mg/l) |
|--------------------------|---|----------------------|-----------------------|----------------------------|----------------------|---------------------|
| ASAT U/l<br>(früher GOT) | r |                      |                       |                            |                      | -0,209**            |
|                          | p |                      |                       |                            |                      | 0,000               |
|                          | N |                      |                       |                            |                      | 318                 |
| AP U/l                   | r | -0,148**             | -0,140**              |                            |                      |                     |
|                          | p | 0,000                | 0,000                 |                            |                      |                     |
|                          | N | 845                  | 845                   |                            |                      |                     |
| Proteine g/l             | r | 0,299**              | 0,235**               | 0,119**                    |                      |                     |
|                          | p | 0,000                | 0,000                 | 0,001                      |                      |                     |
|                          | N | 845                  | 845                   | 827                        |                      |                     |
| GLDH U/l                 | r | 0,153**              | 0,088*                |                            |                      |                     |
|                          | p | 0,000                | 0,010                 |                            |                      |                     |
|                          | N | 845                  | 845                   |                            |                      |                     |
| GGT U/l                  | r | 0,249**              | 0,189**               | 0,077*                     |                      |                     |
|                          | p | 0,000                | 0,000                 | 0,026                      |                      |                     |
|                          | N | 845                  | 845                   | 827                        |                      |                     |
| Gallensäure<br>µmol/l    | r | 0,190**              | 0,160**               |                            |                      | -0,152**            |
|                          | p | 0,000                | 0,000                 |                            |                      | 0,007               |
|                          | N | 845                  | 845                   |                            |                      | 318                 |

11 Tabellenanhang

|                                 |   |          |          |         |        |          |
|---------------------------------|---|----------|----------|---------|--------|----------|
| Glukose<br>mmol/l               | r |          |          | 0,096** |        |          |
|                                 | p |          |          | 0,006   |        |          |
|                                 | N |          |          | 827     |        |          |
| Cholesterol<br>mmol/l           | r | 0,277**  | 0,193**  | 0,080*  |        |          |
|                                 | p | 0,000    | 0,000    | 0,022   |        |          |
|                                 | N | 845      | 845      | 827     |        |          |
| Bilirubin<br>µmol/l             | r |          |          |         |        | -0,227** |
|                                 | p |          |          |         |        | 0,000    |
|                                 | N |          |          |         |        | 316      |
| Freie<br>Fettsäuren<br>(µmol/l) | r | -0,075*  |          |         |        | -0,297** |
|                                 | p | 0,030    |          |         |        | 0,000    |
|                                 | N | 843      |          |         |        | 316      |
| Kreatinin<br>µmol/l (s)         | r | -0,125** | -0,122** |         |        |          |
|                                 | p | 0,000    | 0,000    |         |        |          |
|                                 | N | 845      | 845      |         |        |          |
| Harnstoff<br>mmol/l             | r | 0,145**  | 0,086*   |         |        | 0,125*   |
|                                 | p | 0,000    | 0,012    |         |        | 0,026    |
|                                 | N | 845      | 845      |         |        | 318      |
| Folsäure<br>µg/l                | r | 0,275**  | 0,251**  | 0,149** |        |          |
|                                 | p | 0,000    | 0,000    | 0,001   |        |          |
|                                 | N | 464      | 465      | 455     |        |          |
| Hämoglobin<br>(Hb)g/l           | r | -0,214** | -0,199** |         |        |          |
|                                 | p | 0,000    | 0,000    |         |        |          |
|                                 | N | 843      | 843      |         |        |          |
| Hämatokrit<br>(Ht)%             | r | -0,164** | -0,120** |         |        |          |
|                                 | p | 0,000    | 0,000    |         |        |          |
|                                 | N | 843      | 843      |         |        |          |
| Erythrozyten<br>T/l             | r | -0,093** | -0,121** |         |        |          |
|                                 | p | 0,007    | 0,000    |         |        |          |
|                                 | N | 837      | 837      |         |        |          |
| Leukozyten<br>G/l               | r |          |          |         |        | 0,133*   |
|                                 | p |          |          |         |        | 0,018    |
|                                 | N |          |          |         |        | 315      |
| Thrombozyten<br>G/l             | r | 0,147**  | 0,139**  | -0,007  | 0,118* |          |
|                                 | p | 0,000    | 0,000    | 0,842   | 0,024  |          |
|                                 | N | 811      | 811      | 792     | 364    |          |

\*\*Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant.

\*Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

## Veröffentlichungen

Wall, K.; Müller, A. E.; Roder, A.; Staufenbiel, R. (19.-20.06.2015):

Beurteilung der Schwefelversorgung von Milchkühen

Internationale Tagung „Zukunft gestalten – 40 Jahre Präventivmedizin“, Leipzig,

Tagungsband „Zukunft gestalten – 40 Jahre Metabolic Monitoring – 40 Jahre Präventivmedizin“ (2015),

Merkur Druck und Kopier-Zentrum, Leipzig, S. 88-89.

Wall, K.; Pieper, L.; Müller, A. E.; Roder, A.; Staufenbiel, R. (Eingereicht Okt. 2015):

Untersuchungen zur Schwefelversorgung bei Milchkühen in Deutschland

Tierärztliche Praxis (Großtiere).

## Danksagung

Am Ende dieser Arbeit möchte ich mich bei allen bedanken, die direkt oder indirekt zum Gelingen beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Univ.-Prof. Dr. R. Staufenbiel für die Überlassung des interessanten Themas und die anregenden Diskussionen, die Geduld und die ausgezeichnete fachliche Unterstützung.

Für die Analyse der Proben und für die stets freundliche Hilfe danke ich Frau Dr. Anja Müller vom IDEXX Vet Med Labor.

Ein dicker Dank an Franziska und Niki, die den Leidensweg gemeinsam mit mir bestritten haben und mir jederzeit mit einem offenen Ohr zur Seite standen.

Aus tiefstem Herzen möchte ich meiner Familie danken, meinem Bruder, der mich immer wieder in mathematischen und statistischen Fragen unterstützt hat sowie meinen Eltern, die mich mit unendlicher Geduld motiviert haben.

## **Selbstständigkeitserklärung**

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe. Ich versichere, dass ich ausschließlich die angegebenen Quellen und Hilfen in Anspruch genommen habe.

Eckernförde, den 30.03.2015

Kirstin Wall