

Studien über Zitronensäure in Kuhmilch

I. Jahreszeitliche Schwankungen des Gehaltes an Zitronensäure der Kuhmilch

Yûzô ANAGAMA und Takayasu KAMI

*Institut für Tierzuchtlehre der Fakultät für Fischerei- und Tierzuchtlehre
an der Universität Hiroshima, Fukuyama, Japan*

(Tabellen 1~3)

(I) EINLEITUNG

Es ist erkannt worden, dass Zitronensäure in Kuhmilch bei Bildung des Butteraromas^{(1)~(12)}, bei Besserung der Käsequalität^{(13)~(17)}, bei Hitzestabilisierung der Kuhmilch^{(18)~(24)}, bei Stabilisierung tiefgefrorener Milch⁽²⁵⁾ und bei der Utrecht-Abnormalität der Milch^{(26)~(27)}, bei all diesen Vorgängen eine Rolle spielt und als Antioxydantien in Milch und Milchprodukten^{(28)~(30)} wirksam ist. Aber die Faktoren, welche den Zitronensäuregehalt der Kuhmilch beeinflussen, sind noch nicht genau erklärt worden.

Über den jahreszeitlichen Einfluss auf die Höhe des Gehaltes an Zitronensäure gehen die Meinungen der verschiedenen Autoren bis in die jüngste Zeit auseinander. HESS *et al.*⁽³¹⁾ sowie SUPPLEE & BELLIS⁽³²⁾ in USA fanden, dass der Zitronensäuregehalt der Kuhmilch kleiner in Stallfütterungsperiode als in Weidefütterungsperiode war. Dagegen berichteten CATALANO⁽³³⁾ in Italien sowie REINART & NESBITT⁽³⁴⁾ in Manitoba in Kanada, dass der Zitronensäuregehalt der Kuhmilch grösser in Winter als in Sommer war.

Nach SHERWOOD & HAMMER⁽³⁵⁾ sowie ARUP⁽³⁶⁾ in USA waren die jahreszeitlichen Schwankungen des Zitronensäuregehaltes der Kuhmilch nicht signifikant.

HOLWERDA⁽³⁷⁾ untersuchte den Einfluss der Jahreszeit auf den Zitronensäuregehalt der Anlieferungsmilch in Friesland in Holland und fand niedrige Werte in den Monaten November, Dezember und Januar (Minimum in Januar). Im Februar und März lagen sie etwas höher. Es wurde jedoch vermutet, dass die Laktationszeit einen Einfluss hat, da in diesem Distrikt in den Monaten November bis Januar viele Kühe am Ende der Laktation stehen, während im Februar und März neue Laktationen beginnen.

Neuerlich bestimmte NICKERSON⁽³⁸⁾ in 258 Sammelmilchproben aus verschiedenen Gebieten der USA 23 Milchbestandteile und fand, dass die jahreszeitlichen Schwankungen bei Zitronensäure signifikant waren.

Die vorliegende Arbeit berichtet über die Ergebnisse der Untersuchung dieses Problems unter dem Klima in Westjapan.

(II) MATERIAL UND METHODE

Die Untersuchung wurde ausgeführt an gemischten Milchproben (von Holsteinrasse), welche aus den 3 Molkereien der Stadt Fukuyama in Hiroshima-ken in je 5 Tagen von jeder Molkerei monatlich während eines Jahres gewonnen wurden.

Die Untersuchung wurde in der Zeit von Mitte Mai 1960 bis Ende April 1961 durchgeführt.

Der Zitronensäuregehalt der Kuhmilch wurde nach **MARIER & BOULET**⁽³⁹⁾⁻⁽⁴²⁾ bestimmt.

(III) ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Tabelle 1. Zitronensäuregehalt der Kuhmilch im Verlaufe des Jahres (mg/100 ml)

Probe Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Monat								
Mai '60	219	214	214	211	165	190	210	202
Juni	227	224	225	210	211	212	227	220
Juli	156	135	158	144	161	159	158	145
Aug.	140	159	150	127	136	144	112	116
Sep.	159	192	176	159	175	144	156	154
Okt.	188	193	196	185	192	192	193	187
Nov.	216	192	201	199	217	197	218	220
Dez.	221	223	221	219	214	239	215	201
Jan. '61	220	212	215	211	214	225	221	234
Feb.	218	211	215	211	212	211	215	219
März	218	218	215	220	214	216	224	219
Apr.	212	205	206	208	214	199	181	184

Probe Nr.	9	10	11	12	13	14	15	Mittel
Monat								
Mai '60	208	197	207	197	197	203	210	203
Juni	221	196	219	161	192	197	165	207
Juli	118	122	125	122	129	113	103	137
Aug.	158	125	141	123	147	117	119	134
Sep.	131	175	119	170	156	174	172	161
Okt.	172	180	168	175	201	172	158	183
Nov.	225	223	202	214	223	221	216	212
Dez.	201	208	215	202	220	214	223	216
Jan. '61	215	223	211	208	210	215	215	217
Feb.	230	185	219	218	216	214	215	214
März	230	241	220	215	215	229	224	221
Apr.	185	203	207	206	210	212	210	203

Tabelle 1 zeigt, dass der Zitronensäuregehalt der Kuhmilch im März mit 221 mg/100 ml am höchsten und im August mit 134 mg/100 ml am niedrigsten ist. Der Zitronensäuregehalt der Kuhmilch im März ist im Durchschnitt beinahe gleich dem durchschnittlichen Gehalt im Dezember oder Januar, aber er ist signifikant höher

als die durchschnittlichen Gehalte anderer Kalendermonate. Und der Zitronensäuregehalt der Kuhmilch im August ist im Durchschnitt beinahe gleich dem durchschnittlichen Gehalt im Juli, aber er ist signifikant niedriger als die durchschnittlichen Gehalte anderer Kalendermonate. Dieses Untersuchungsergebnis, dass der Zitronensäuregehalt der Kuhmilch grösser im Winter als im Sommer ist, stimmt denjenigen von CATALANO⁽³³⁾ in Italien und von REINART & NESBITT⁽³⁴⁾ in Kanada überein.

Worauf ist es nun zurückzuführen, dass der Zitronensäuregehalt der Kuhmilch im Sommer sich vermindert? Wir^{(43)~(45)} fanden, dass die Erniedrigung des Gehaltes an fettfreier Trockenmasse der Kuhmilch im Sommer im Fukuyama-Distrikt hauptsächlich durch Verminderung des Kaseingehaltes verursacht wurde, wobei auch die Senkung des Milchzucker- und Molkeneiweissgehaltes eine Kleine Rolle spielte, und dass es vielleicht hauptsächlich auf die hohe Lufttemperatur mit hoher Luftfeuchtigkeit des Sommers in diesem Distrikt zurückzuführen sein wird. In neuerer Zeit berichteten KAMAL *et al.*⁽⁴⁶⁾, dass die hohe Lufttemperatur über 80°F (ca. 27°C) die Zitronensäure in der Kuhmilch verringerte.

Es wird vielleicht hauptsächlich auf die hohe Lufttemperatur mit hoher Luftfeuchtigkeit des Sommers in diesem Distrikt zurückzuführen sein, dass in diesem Falle der Zitronensäuregehalt der Kuhmilch im Sommer sich verminderte (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2. Lufttemperatur und Luftfeuchtigkeit im Fukuyama-Distrikt

Monat	Mai 1960	Juni	Juli	Aug.	Sep.	Okt.	Nov.	Dez.	Jan. 1961	Feb.	März	Apr.
Lufttemperatur (°C)												
Min.	5.2	11.3	20.9	18.3	11.7	4.9	0	-4.4	-5.1	-5.3	-4.5	-1.6
Max.	30.2	32.3	35.2	36.4	31.2	26.5	22.1	16.6	11.3	12.9	19.0	22.9
Mittel	17.6	21.5	27.0	27.8	23.3	16.6	12.1	5.4	2.5	3.5	8.1	13.4
Luftfeuchtigkeit (%)												
Mittel	75	78	81	76	85	75	76	71	70	66	70	69

(Nach den Messungen der Wetterwarte Matsunaga)

Aus Tabelle 1 ist es auch ersichtlich, dass der Zitronensäuregehalt der 180 Sammelmilchproben (von Holsteinrasse) 103 mg als Minimum, 241 mg als Maximum und 192 mg im Durchschnitt in 100 ml betrug (= ca. 0.103~0.241%, im Mittel 0.192%). Die bisher von anderen Autoren berichteten Untersuchungsergebnisse über den Zitronensäuregehalt der Kuhmilch sind zum Vergleich in Tabelle 3 zusammengestellt.

Danach schwankt der Zitronensäuregehalt der Kuhmilch zwischen 0.07% (SHERWOOD & HAMMER⁽³⁵⁾) und 0.40% (KIEFERLE *et al.*⁽⁴⁸⁾). Fasst man alle bisherigen Untersuchungsergebnisse zusammen, so ergibt sich ein mittlerer Gehalt von ca. 0.18%. In den neueren Handbüchern ist der Zitronensäuregehalt der Kuhmilch folgenderweise angegeben: von ROEDER⁽⁶⁴⁾ 0.2~0.25%, von DAVIS⁽⁶⁵⁾ 0.2%, von LING⁽⁶⁶⁾ 0.18%, von FRANDSEN⁽⁶⁷⁾ 0.15~0.30%, von BRUNCKE⁽⁶⁸⁾ 0.24~0.26%

und von JENNESS & PATTON⁽⁶⁹⁾ 0.2%.

Tabelle 3. Zitronensäuregehalt der Kuhmilch

Autoren	Jahr	% oder g/100 ml
SOMMER & HART ⁽⁴⁷⁾	1918	0.191~0.248% (Im Mittel 0.231%)
HESS <i>et al.</i> ⁽³¹⁾	1920	0.08% (Stallfütterung) 0.13% (Weidefütterung)
SUPPLEE & BELLIS ⁽³²⁾	1921	0.142% (Stallfütterung) 0.148% (Weidefütterung)
KIEFERLE <i>et al.</i> ⁽⁴⁸⁾	1925	0.2~0.4%
SHERWOOD & HAMMER ⁽³⁵⁾	1926	0.07~0.33% (Im Mittel 0.18%)
HOLM <i>et al.</i> ⁽²³⁾	1932	0.19~0.29%
SATO & MURATA ⁽⁴⁹⁾	"	0.096%
HARTMAN & HILLIG ⁽⁵⁰⁾	1933	0.14~0.19% (Im Mittel 0.16%)
ARUP ⁽³⁸⁾	1938	0.150~0.206%
HEINEMANN ⁽⁵¹⁾	1944	0.170~0.201% (Im Mittel 0.185%)
OVERBY ⁽⁵²⁾	1945	0.17% (Gewöhnliche Milch) 0.21% (Jerseymilch)
STORGÅRDS ⁽⁵³⁾	1948	0.122~0.258% (Im Mittel 0.18%)
FABRIS ⁽⁵⁴⁾	1951	0.215~0.290% (Im Mittel 0.254%)
BABAD & SHTRIKMAN ⁽⁵⁵⁾	"	0.180~0.245% (Im Mittel 0.193%)
EL-NEGOUMY ⁽⁵⁶⁾	1954	0.148~0.200%
HOLWERDA ⁽³⁷⁾	"	0.131g/100ml (Januar) 0.173g/100ml (April)
ZIEGLER ⁽⁵⁷⁾	1956	0.090~0.270%
CATALANO ⁽³³⁾	"	0.217% (Wintermilch) 0.200% (Sommermilch)
GOBIS & TAGLIABURE ⁽⁵⁸⁾	1957	0.200g/100ml
VERMA & SOMMER ⁽⁵⁹⁾	"	0.157g/100ml
BALBA <i>et al.</i> ⁽⁶⁰⁾	1958	0.183g/100ml
BUDARINA ⁽⁶¹⁾	"	0.17~0.20%
WHITE & DAVIES ⁽⁶²⁾	"	0.166~0.192% (Im Mittel 0.176%)
REINART & NESBITT ⁽³⁴⁾	1959	0.159~0.186% (Im Mittel 0.172%, Sammelmilch) 0.142~0.186% (Im Mittel 0.168%, Herdenmilch)
PIJANOWSKI & DLUZEWski ⁽⁶³⁾	"	0.141% (Kühe mit niedrigerer Milchleistung) 0.124% (Kühe mit höherer Milchleistung)
NAKANISHI & TOKITA ⁽¹⁷⁾	"	0.083~0.196% (Januar) 0.152~0.264% (Juni)
NICKERSON ⁽³⁸⁾	1960	0.154% (Februar~April) 0.157% (Mai~Juli) 0.146% (August~Oktober) 0.142% (November~Januar)

(IV) ZUSAMMENFASSUNG

(1) Der Zitronensäuregehalt der Kuhmilch im Fukuyama-Distrikt (Westjapan) wurde während eines Jahres bestimmt.

(2) Der Zitronensäuregehalt der Kuhmilch war im März mit 221 mg/100 ml am höchsten und im August mit 134 mg/100 ml am niedrigsten. Es ist zu vermuten, dass die Erniedrigung des Gehaltes an Zitronensäure der Kuhmilch im Sommer

vielleicht auf die hohe Lufttemperatur mit hoher Luftfeuchtigkeit des Sommers in diesem Distrikt zurückzuführen sein wird.

(3) Der Zitronensäuregehalt der 180 Sammelmilchproben (von Holsteinrasse) betrug 103 mg als Minimum, 241 mg als Maximum und 192 mg im Durchschnitt in 100 ml.

Wir danken herzlich Herrn H. HECKER für seine sehr freundliche und sorgfältige Berichtigung des Manuskriptes.

(V) LITERATURVERZEICHNIS

- (1) BEYNUM, J. VAN & PETTE, J. W. 1938. Verslag. Landb. Onderzoek. C. Nr. 44, 207.
- (2) HAMMER, B. W. & BABEL, F. J. 1943. J. Dairy Sci., **26**: 83.
- (3) OVERBY, A. J. 1946. K. VetHøjsk. Aarskr., 1946, S. 33.
- (4) KRENN, J. & VALIK, D. 1949. Proc. 12th Int. Dairy Congr., **2**: 516.
- (5) PETTE, J. W. 1949. ebenda, **2**: 572.
- (6) SWARTLING, P. & LINDGREN, B. 1951. Medd. Mejeriförs. Malmö, Nr. 34.
- (7) TÄUFEL, K. & KRUSEN, F. 1952. Biochem. Z., **322**: 371.
- (8) EVENHUIS, N. 1952. Neth. Milk Dairy J., **6**: 195.
- (9) —————. 1954. ebenda, **8**: 19.
- (10) FEDEROV, M. V. & KRUGLOVA, L. A. 1955. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **103** (1): 161.
- (11) CAMUS, A., LANIESSE, P. & BURDIN, J. 1956. Proc. 14th Int. Dairy Congr., **2** (1): 39.
- (12) MAN, J. C. DE & PETTE, J. W. 1956. ebenda, **2** (1): 89.
- (13) NELSON, J. A. & BRENCE, J. L. 1953. Mont. Agr. Expt. Sta. Res. Bull. 488.
- (14) SWARTLING, P. & MATTSSON, S. 1953. Proc. 13th Int. Dairy Congr., **2**: 615.
- (15) HIETARANTA, M. & ANTILA, M. 1954. Svenska Mejeritidn., **46** (7): 85.
- (16) ————— & —————. 1954. Mejeritidskr. Finl. svensk., **16** (4): 91.
- (17) NAKANISHI, T. & TOKITA, F. 1959. Proc. 15th Int. Dairy Congr., **2**: 907.
- (18) SOMMER, H. H. & HART, E. B. 1919. J. biol. Chem., **40**: 137.
- (19) ————— & —————. 1922. J. Dairy Sci., **5**: 525.
- (20) ————— & —————. 1926. Wis. Agr. Expt. Sta. Res. Bull. 67.
- (21) BENTON, A. G. & ALBERY, H. G. 1926. J. biol. Chem., **68**: 251.
- (22) WEBB, B. H. 1928. J. Dairy Sci., **11**: 471.
- (23) HOLM, G. E., WEBB, B. H. & DEYSHER, E. F. 1932. ebenda, **15**: 331.
- (24) PYNE, G. T. 1959. Proc. 15th Int. Dairy Congr., **3**: 1673.
- (25) BABCOCK, C. J., STABILE, J. N., WINDHAM, E. S. & RANDALL, R. 1949. J. Dairy Sci., **32**: 175.
- (26) SEEKLES, L. & SMEETS, W. T. G. M. 1947. Neth. Milk Dairy J., **1**: 7.
- (27) ————— & —————. 1954. Lait, **34**: 610.
- (28) OLSON, F. C. & BROWN, W. C. 1944. J. Dairy Sci., **27**: 197.
- (29) ————— & —————. 1944. ebenda, **27**: 205.
- (30) TRACY, P. H. & HOSKISSON, W. A. 1944, ebenda, **27**: 311.
- (31) HESS, A. F., UNGER, L. J. & SUPPLEE, G. C. 1920. J. biol. Chem., **45**: 229.
- (32) SUPPLEE, G. C. & BELLIS, B. 1921. ebenda, **48**: 453.
- (33) CATALANO, M. 1956. Ann. Fac. Agr. Univ. Bari, **10**: 155.
- (34) REINART, A. & NESBITT, J. M. 1959. J. Dairy Res., **26**: 128.
- (35) SHERWOOD, F. F. & HAMMER, B. W. 1926. Ia Agr. Expt. Sta. Res. Bull. 90.
- (36) ARUP, P. S. 1938. Analyst, **63**: 635.
- (37) HOLWERDA, K. 1954. Neth. Milk Dairy J., **8**: 115.
- (38) NICKERSON, T. A. 1960. J. Dairy Sci., **43**: 598.
- (39) MARIER, J. R. & BOULET, M. 1958. ebenda, **41**: 1683.
- (40) ————— & —————. 1959. ebenda, **42**: 1885.
- (41) ————— & —————. 1960. ebenda, **43**: 1414.
- (42) —————, ————— & Rose, D. 1961. ebenda, **44**: 359.

- (43) ANAGAMA, Y. & KAMI, T. 1957. J. Fac. Fish. Anim. Husb. Hiroshima Univ., 1: 373.
- (44) ————— & ————— . 1958. ebenda, 2: 79.
- (45) ————— & ————— . 1960. ebenda, 3: 191.
- (46) KAMAL, T. H., RAGSDALE, A. C. & JOHNSTON, H. D. 1960. J. Dairy Sci., 43: 870.
- (47) SOMMER, H. H. & HART, E. B. 1918. J. biol. Chem., 35: 313.
- (48) KIEFERLE, F., SCHWAIBOLD, J. & HACKMANN, C. 1925. Hoppe-Seyl. Z., 145: 18.
- (49) SATO, M. & MURATA, K. 1932. J. Sapporo Soc. Agr. Forestry, Nr. 110, 283.
- (50) HARTMAN, B. G. & HILLIG, F. 1933. J. Ass. off. agric. Chem., Wash., 16: 427.
- (51) HEINEMANN, B. 1944. J. Dairy Sci., 27: 773.
- (52) OVERBY, A. J. 1945. Kgl. Vet. Landbohøjsk. Mejerilabt., Kopenhagen, Kem. Industri Nr. 8, 129.
- (53) STORGÅRDS, T. 1948. Meijeritiet. Aikakausk., 10: 168.
- (54) FABRIS, A. 1951. Mondo d. Latte, 5: 598.
- (55) BABAD, J. & SHTRIKMAN, H. 1951. J. Dairy Res., 18: 72.
- (56) EL-NEGOMY, A. M. 1954. Alexandria J. agric. Res., 11 (1): 70.
- (57) ZIEGLER, E. 1956. Helv. paed. acta, 11: 584.
- (58) GOBIS, L. & TAGLIABURE, L. 1957. Ann. Fac. Agr. Univ. Milano, 6: 165.
- (59) VERMA, I. S. & SOMMER, H. H. 1957. J. Dairy Sci., 40: 331.
- (60) BALBA, M. K., EL-NEGOMY, A. M. & SAFWAT MOHAMMED, M. 1958. Indian J. Dairy Sci., 11: 125.
- (61) BUDARINA, M. N. 1958. Dokl. vses. Konf. moloch. Delu 1958, S. 418.
- (62) WHITE, J. C. D. & DAVIES, D. T. 1958. J. Dairy Res., 25: 236.
- (63) PIJANOWSKI, E. & DLUZEWSKI, M. 1959. Proc. 15th. Int. Dairy Congr., 1: 164.
- (64) ROEDER, G. 1954. Grundzüge der Milchwirtschaft und des Molkereiwesens. S. 198. Hamburg: Paul Parey.
- (65) DAVIS, J. G. 1955. A Dictionary of Dairying. S. 229. New York: Interscience Publishers, Inc.
- (66) LING, E. R. 1956. A Textbook of Dairy Chemistry. Vol. 1. S. 50. London: Chapman & Hall Ltd.
- (67) FRANDSEN, J. H. 1958. Dairy Handbook and Dictionary. S. 451. Amherst: Frandsen.
- (68) BRUNCKE, R. 1958. Milchwirtschaft und Dauermilchindustrie. S. 135. Leipzig: Fachbuchverlag.
- (69) JENNESS, R. & PATTON, S. 1959. Principles of Dairy Chemistry. S. 207. New York: John Wiley & Sons, Inc.