

李委奇, 褚楚, 温佩佩, 等. 水牛奶和奶牛奶中的氨基酸差异分析及营养评价[J]. 华中农业大学学报, 2025, 44(5): 107-117.
DOI: 10.13300/j.cnki.hnlkxb.2025.05.011

水牛奶和奶牛奶中的氨基酸差异分析及营养评价

李委奇¹, 褚楚², 温佩佩², 王东薇², 曾稳兵³, 杨利国², 李建明⁴, 张淑君²

1. 宁夏回族自治区畜牧工作站, 银川 750000; 2. 华中农业大学动物科学技术学院、动物医学院, 武汉 430070;
3. 湖北劲牛牧业有限公司, 武汉 430070; 4. 河北省畜牧良种工作总站, 石家庄 050000

摘要 为探究水牛奶和奶牛奶中水解氨基酸和游离氨基酸的含量和组成, 以30份水牛奶和70份奶牛奶为研究对象, 使用氨基酸自动分析仪检测游离氨基酸和水解氨基酸含量。从组成、营养学评价、风味评价和药用评价4个方面对比水牛奶和奶牛奶的氨基酸差异。再以游离氨基酸和水解氨基酸的百分含量为输入变量, 利用偏最小二乘判别分析(PLSDA)建立水牛奶和奶牛奶分类模型。研究结果显示, 水牛奶和奶牛奶样品中游离氨基酸总量分别为120.93、98.19 $\mu\text{g/g}$, 水解氨基酸总量分别为4.21、2.95 $\text{g}/100\text{g}$; 水牛奶中16种水解氨基酸的绝对含量显著高于奶牛奶($P<0.05$), 百分含量与奶牛奶相似; 除Asp、Thr和Glu外, 水牛奶中其他14种游离氨基酸绝对含量显著高于奶牛奶($P<0.05$), 百分含量特征存在较大差异; 水牛奶中鲜味和甜味氨基酸含量丰富, 必需氨基酸、支链氨基酸和药用氨基酸等含量均显著高于奶牛奶($P<0.05$); 必需氨基酸/总氨基酸为40%, 必需氨基酸/非必需氨基酸为76%, 高于理想蛋白标准, 表明水牛奶和奶牛奶蛋白均属于优质蛋白; 水牛奶蛋白营养价值高于奶牛奶, 在除婴儿外的人群氨基酸评分模式下, 水牛奶蛋白质的氨基酸评分均高于100; 物种判别模型准确率为100%。结果表明, 水牛奶蛋白质价值高, 富含调节奶风味的鲜味和甜味氨基酸, 以及改善人类身体机能的必需氨基酸、支链氨基酸和药用氨基酸, 综合开发利用的市场潜力巨大。此外, 水牛奶和奶牛奶氨基酸组成各有特点, 利用氨基酸特征可进行乳源真实性鉴别。

关键词 水牛奶; 奶牛奶; 水解氨基酸; 游离氨基酸; 主成分分析; 偏最小二乘判别分析

中图分类号 S823; TS252.7 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2025)05-0107-11

随着人们生活水平的提高, 消费者愈加意识到膳食氨基酸(amino acids, AA)和脂肪酸等食品成分可能对维持人类健康和预防疾病产生影响, 在选择食品时更加关注这些营养成分的含量与质量。

牛奶中富含必需氨基酸(essential amino acids, EAA)及支链氨基酸(branched-chain amino acids, BCAA), 是较为优质的乳蛋白资源^[1]。氨基酸在牛奶中以2种形式存在: 以蛋白质状态存在的结合态水解氨基酸(hydrolytic amino acids, HAA)和游离态氨基酸(free amino acids, FAA)。HAA的含量和组成可反映蛋白质的营养价值, 不同动物奶中HAA的含量和比例有所区别, 因此HAA可作为特征指标进行奶品种鉴别及掺假鉴别。FAA能直接影响牛奶的口感和风味, 而且它还是人体可直接吸收的营养成分^[2]。某些FAA在免疫系统和肠道发育中还起着关

键作用, 尤其是婴儿时期^[3]。在无法进行母乳喂养的情况下, 富含FAA的产品可能很有价值^[4]。并且此类产品能以非过敏形式提供蛋白质, 也非常适合于对乳蛋白过敏的人群^[5]。配方奶粉和AA产品通常由奶牛奶制成, 事实上, 水牛奶、驼奶、驴奶等奶源可能具有更高的开发潜力。考虑到这些因素, 很有必要研究不同畜种奶的HAA和FAA特征, 以寻找到乳蛋白价值更高、与人乳FAA特征更相似的奶。

我国在发展奶牛养殖的同时, 水牛养殖也得到区域性开发^[6]。水牛奶因其浓厚的风味和高营养价值而受欢迎, 同时也成为商贩的掺假目标(最常见的掺假是加入奶牛奶)。关于水牛奶HAA和蛋白质的研究已被广泛报道, 不仅对其HAA的含量和组成进行了分析^[1,6], 也有研究者尝试利用HAA对不同品种奶进行鉴别区分^[6-7]。然而, 关于水牛奶FAA的研

收稿日期: 2024-09-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(2023YFD1300401); 中央高校基本科研业务费专项(2662023DKPY001)

李委奇, E-mail: nyncnspb@163.com

通信作者: 张淑君, E-mail: sjxiaozhang@mail.hzau.edu.cn; 李建明, E-mail: li13785153452@163.com

究仍较少,目前国内仅有1篇文献分析了水牛奶FAA组成^[8]。迄今为止,关于水牛奶和奶牛奶HAA的对比研究仅局限于分析AA的含量和组成,并未对其蛋白质价值、风味和药用氨基酸(medicinal amino acids,MAA)进行评价。此外,中国水牛奶和奶牛奶的FAA特征尚未得到充分研究和对比,关于利用FAA对水牛奶和奶牛奶进行鉴别的研究在国内也仍是空白。因此,本研究分析和对比新鲜水牛奶和奶牛奶中HAA和FAA的含量和组成,并从营养学、风味和药用3个方面进行评价对比,研究对水牛奶和奶牛奶进行分类的可行性,以期从更广泛的维度去阐释水牛奶的食用价值,为开发水牛奶制品及功能性食品提供更广泛的科学依据,并为水牛奶的掺假及溯源奠定基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料与试剂

2023年7月从湖北地区采集新鲜水牛奶样品30份,2023年3月至7月期间,分6个批次从湖北地区采集新鲜奶牛奶样品70份。所有奶牛和水牛的健康状况良好。奶样采集利用自动挤奶装置完成,每份奶样采集约250 mL。

将采集完成的样品放入灭菌瓶中,依次编号,并向每个灭菌瓶里立即加入溴硝丙二醇防腐剂,缓慢摇晃使其充分溶解。样品采集后立即运送到实验室,运回途中在奶样周围放置冰袋(2~4℃)防止变质。

1.2 仪器、设备和试剂

自动氨基酸分析仪L-8900日本日立公司,针管过滤器,0.45 μm尼龙滤膜,电热鼓风干燥箱,氮吹仪,电子分析天平,涡旋振荡器,离心机,进样瓶。

17种AA混合标准溶液,茚三酮溶液,缓冲液A,缓冲液B,缓冲液C,再生液D,LiOH×H₂O,柠檬酸×H₂O,HCl(质量分数37%),辛酸,磺基水杨酸,盐酸,硫酸,硼酸,氢氧化钠,苯酚,氮气,柠檬酸钠。

1.3 样品中氨基酸含量的检测方法

样品分析前使用涡旋振荡器将样品振荡摇匀。每个样品做2次平行,结果取平均值。色氨酸(tryp- tophan, Trp)由于在盐酸水解过程中被破坏,未能测出。

1)牛奶中HAA绝对含量的检测。参照GB 5009.124—2016《食品安全国家标准食品中氨基酸的测定》中的方法,采用全自动氨基酸分析仪测定AA

含量与成分。AA的绝对含量单位为g/100 g。

2)牛奶中FAA绝对含量的检测。参考潘斌^[8]的前处理方法。前处理后使用全自动氨基酸分析仪进行检测。AA的绝对含量单位为μg/g。

1.4 数据处理及统计分析

1)AA的分类。将牛奶中的AA分为必需氨基酸(essential amino acids,EAA)、条件必需氨基酸(儿童必需氨基酸,child essential amino acids,CEAA)、非必需氨基酸(non-essential amino acids,NEAA)、支链氨基酸(branched chain amino acid,BCAA)、MAA和风味氨基酸。参考曹贤等^[9]、侯娜等^[10]和林媚等^[11]的分类,将风味氨基酸分为4类:甜味氨基酸(sweet amino acids,SAA)、苦味氨基酸(bitter amino acids,BAA)、鲜味氨基酸(flavor amino acid,FlAA)和芳香族氨基酸(aromatic amino acids,AAA)。AA的详细分类结果见表1。

表1 水牛奶和奶牛奶中氨基酸的分类

Table 1 Classification of amino acids in milk from buffalo and cow

| 类别 Classification | 细分 Segmentation | 包含的氨基酸 Amino acids included |
|----------------------|--------------------|---|
| EAA | | Met, Val, Lys, Ile, Leu, Phe, Thr |
| CEAA | | His, Arg |
| NEAA | | Asp, Ser, Glu, Gly, Ala, Cys, Tyr, Pro |
| BCAA | | Val, Ile, Leu |
| MAA | | Glu, Asp, Arg, Gly, Phe, Tyr, Met, Leu, Lys |
| TAA | SAA | Gly, Ala, Ser, Thr, Pro, His |
| | BAA | Val, Leu, Ile, Met, Trp, Arg |
| | FlAA | Lys, Glu, Asp |
| | AAA | Phe, Tyr, Cys |

2)氨基酸百分含量的计算和基于氨基酸评分的蛋白质营养价值评价。AA百分含量(percentage of AA, P_{AA})的计算公式:

$$P_{AA} = \frac{C_{AA}}{C_{TAA}} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中: C_{AA} 为被测牛奶样品中各种AA的绝对含量(g/100 g或μg/g); C_{TAA} 为被测样品中总氨基酸含量(g/100 g或μg/g)。

氨基酸评分(amino acid score, S_{AA})是目前应用最广泛的蛋白质质量评价方法。本研究参考了1973年联合国粮农组织/世界卫生组织(Food and Agriculture Organization of the United Nations/World Health Organization, FAO/WHO)标准下的评分模

式^[12]和2011年FAO标准下的评分模式^[12-15]。

氨基酸评分(S_{AA})的计算公式如下:

$$S_{AA} = \frac{C_{aa}}{C_{AA}} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中: C_{aa} 为被测样品乳蛋白中EAA含量(g/100 g蛋白); C_{AA} 为评分模式中相应EAA含量(g/100 g蛋白)。

3)偏最小二乘判别分析分类模型的建立。最小二乘判别分析(partial least squares discriminant analysis, PLSDA)是1种常用的机器学习建模算法,用于解决分类问题。建立PLSDA模型通常分为三步。

①将100条数据随机划分为训练集(80%)和测试集(20%)两部分,训练集用于建立模型,测试集用于验证模型的性能。

②使用训练集建立预测模型。PLSDA模型的参数为潜在变量数 n ,选择交叉验证过程中准确性最高的模型对应的 n 。

③将建立的模型应用于测试集,以评估模型的性能。模型性能评估基于分类准确性。

4)统计分析。利用R语言(版本4.3.1; <https://www.r-project.org/>)进行描述性统计、差异检验(t 检验)及PLSDA建模。所有检验的统计学显著性标准均为 $\alpha=0.05$ 。

2 结果与分析

2.1 水牛奶和奶牛奶中AA的组成特征分析

水牛奶和奶牛奶中各种AA的绝对含量和百分含量结果见表2和表3。除Asp、Thr和Glu外,水牛奶中其余FAA含量均显著高于奶牛奶($P<0.05$)。水牛奶和奶牛奶FAA的百分含量特征有较大差异(表3),主要体现在数值上,但是二者按百分含量高低排序大致相同:①Glu含量最高,占TFAA的57.33%(奶牛奶)和33.63%(水牛奶);②EAA中Lys的含量最高;NEAA中Glu含量最高;③在2种CEAA中,Arg含量高于His;④奶牛奶和水牛奶中BCAA总含量分别为5.02和11.42 $\mu\text{g/g}$,分别占TFAA的5%和9%,含量最高的BCAA为Val,最低的为Ile。

水牛奶中各种HAA、TAA、BCAA、EAA和CEAA含量均显著高于奶牛奶($P<0.05$)。根据人类营养需求^[16]发现,成年人的每日AA需求量可以通过500 mL水牛奶中的HAA来满足。而500 mL奶牛奶中的HAA仅能满足50%~60%(表4)。

虽然水牛奶和奶牛奶HAA绝对含量不同,各种

HAA的百分含量相似(表3)。①Glu含量最高,占THAA的21%,其他HAA的含量均在2%~10%的范围内;②EAA中Leu含量最高;③NEAA中Glu含量最高;④2种CEAA含量相似,两者合并占THAA的6%;⑤BCAA占THAA的20%,Leu含量最高,Ile和Val含量相似;⑥水牛奶和奶牛奶的EAA/TAA值和EAA/NEAA值无显著差异($P>0.05$),EAA/TAA均大于或等于40%,EAA/NEAA均等于76%,都符合并高于FAO/WHO规定的理想蛋白指标标准(40%和60%)。

2.2 水牛奶和奶牛奶的营养价值、药用价值和风味评价

WHO/FAO(1973)和FAO(2011)建议的AA评分模式和牛奶蛋白中EAA含量见表5,水牛奶和奶牛奶的AAS见表6。水牛奶中的EAA组分占总蛋白的比例均高于WHO/FAO(1973)推荐值($S_{AA}>100$),而且均高于WHO/FAO(2011)对0.5岁以上人群规定的推荐值。在婴儿(0~0.5岁)模式下,水牛奶中Ile的评分较低(90分),Met+Cys、Phe+Tyr、Lys和His的评分均大于100分,Thr、Val、Ile、Leu的评分均小于100分。

除Val和Lys外,奶牛奶中其他EAA的AAS相对水牛奶更低。对于0.5岁以下的人群,奶牛奶缺乏的EAA与水牛奶略有不同:奶牛奶中的Thr、Ile、Leu和Phe+Tyr不能满足($S_{AA}<100$),并且与推荐值相差较大。因此,水牛奶更适合婴幼儿饮用。但需要注意的是,婴儿(0~0.5岁)模式下,水牛奶和奶牛奶中Thr、Leu和Ile的 S_{AA} 值均不高。

HAA在食用的过程中不能立即水解,对食物的滋味影响不大,而FAA是一类重要的味道活性成分,因此,探究AA对奶滋味的贡献时,以FAA为研究对象。

由表7可知,水牛奶和奶牛奶中含有4类风味AA,按其占TAA的比例从高到低依次是FIAA、SAA、BAA和AAA,这些AA对奶的口感起到一定作用。水牛奶与奶牛奶风味氨基酸的组成相似:FIAA在TAA中占比均达到了50%;SAA占比皆高于15%。与奶牛奶相比,水牛奶中SAA、BAA和AAA分别升高了7.87%、6.00%和3.64%,FIAA降低了17.49%。综上所述,水牛奶比奶牛奶品尝起来味道更甜,且芳香味更强。

表8展示了水牛奶和奶牛奶中MAA的含量。水牛奶和奶牛奶样品中MAA的含量达到了其

表 2 水牛奶和奶牛奶中各种游离氨基酸和水解氨基酸的绝对含量

Table 2 Absolute contents of various free and hydrolyzed amino acids in milk from buffalo and dairy cow

| 指标 Traits | 游离氨基酸/(μg/g) Free amino acids | | | | 水解氨基酸/(g/100 g) Hydrolyzed amino acids | | | |
|--------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------|--------------------------------|--|-----------------|-------------|--------------------------------|
| | 水牛奶 Buffalo milk | 奶牛奶 Cow milk | 比值 Ratio | 人乳 ¹⁾ Human milk | 水牛奶 Buffalo milk | 奶牛奶 Cow milk | 比值 Ratio | 人乳 ²⁾ Human milk |
| 蛋白质含量 Protein content | — | — | — | — | 4.44±0.55 | 3.08±0.22 | 1.44 | 1.20 |
| Asp | 2.42±1.38 | 3.54±1.87 | 0.68 | 5.50 | 0.30±0.04 | 0.22±0.02 | 1.39 | 0.09 |
| Thr* | 1.09±0.75 | 1.67±0.70 | 0.65 | 7.80 | 0.18±0.02 | 0.12±0.01 | 1.45 | 0.04 |
| Ser | 1.52±0.60 | 1.08±0.45 | 1.41 | 11.10 | 0.20±0.02 | 0.15±0.01 | 1.37 | 0.05 |
| Glu | 41.79±22.75 | 57.32±20.25 | 0.73 | 202.20 | 0.89±0.10 | 0.63±0.05 | 1.41 | 0.18 |
| Gly | 14.36±7.66 | 5.95±3.60 | 2.41 | 6.40 | 0.08±0.01 | 0.05±0.01 | 1.41 | 0.02 |
| Ala | 4.93±1.88 | 3.86±1.54 | 1.28 | 19.30 | 0.13±0.02 | 0.09±0.01 | 1.37 | 0.04 |
| Cys | 6.84±1.62 | 4.50±0.56 | 1.52 | 4.90 | — | — | — | 0.02 |
| Val* [#] | 6.73±2.21 | 3.16±0.67 | 2.13 | 5.90 | 0.24±0.03 | 0.17±0.01 | 1.41 | 0.06 |
| Met* | 2.98±1.19 | 0.75±0.48 | 3.97 | 0.70 | 0.11±0.01 | 0.08±0.01 | 1.49 | 0.02 |
| Ile* [#] | 1.59±1.29 | 0.64±0.22 | 2.50 | 1.30 | 0.22±0.02 | 0.14±0.01 | 1.54 | 0.06 |
| Leu* [#] | 3.11±2.77 | 1.22±0.52 | 2.55 | 3.30 | 0.41±0.05 | 0.28±0.02 | 1.43 | 0.10 |
| Tyr | 1.28±1.39 | 0.43±0.55 | 2.97 | 2.50 | 0.22±0.03 | 0.13±0.01 | 1.64 | 0.05 |
| Phe* | 5.77±6.25 | 2.78±1.32 | 2.07 | 3.30 | 0.20±0.02 | 0.15±0.01 | 1.34 | 0.04 |
| Lys* | 16.09±6.82 | 5.27±3.88 | 3.05 | 4.20 | 0.36±0.04 | 0.25±0.02 | 1.42 | 0.07 |
| His** | 1.96±1.48 | 0.93±0.27 | 2.10 | 3.30 | 0.13±0.02 | 0.08±0.01 | 1.55 | 0.02 |
| Arg** | 4.45±1.80 | 3.66±1.19 | 1.22 | 2.50 | 0.13±0.02 | 0.10±0.01 | 1.26 | 0.02 |
| Pro | 4.02±4.53 | 1.42±0.72 | 2.83 | 4.00 | 0.43±0.05 | 0.30±0.02 | 1.47 | 0.08 |
| TAA | 120.93±35.98 | 98.19±26.46 | 1.23 | 288.20a | 4.21±0.48 | 2.95±0.23 | 1.43 | 0.97 |
| BCAA | 11.42±6.14 | 5.02±1.28 | 2.25 | 10.50a | 0.86±0.10 | 0.59±0.05 | 1.46 | 0.22a |
| EAA | 37.35±18.57 | 15.50±5.43 | 2.41 | 26.50a | 1.71±0.19 | 1.19±0.10 | 1.43 | 0.42 |
| CEAA | 6.41±3.19 | 4.60±1.32 | 1.39 | 5.80a | 0.26±0.04 | 0.18±0.01 | 1.44 | 0.04a |
| NEAA | 77.17±29.12ns | 78.10±25.04ns | 1.01 | 255.90a | 2.25±0.26 | 1.57±0.12 | 1.42 | 0.55 |
| BCAA/TAA | 0.09±0.03 | 0.05±0.01 | 1.80 | 0.04a | 0.20±0.00ns | 0.20±0.01ns | 1.00 | 0.23a |
| EAA/TAA | 0.31±0.11 | 0.16±0.05 | 1.91 | 0.09 ^a | 0.41±0.00ns | 0.40±0.00ns | 1.00 | 0.43 |
| CEAA/TAA | 0.05±0.02ns | 0.05±0.01ns | 1.00 | 0.02a | 0.06±0.00ns | 0.06±0.00ns | 1.00 | 0.04a |
| EAA/NEAA | 0.56±0.33 | 0.22±0.09 | 2.45 | 0.10a | 0.76±0.01ns | 0.76±0.01ns | 1.00 | 0.75 |

注:数值为“平均值±标准差”;ns指水牛奶和奶牛奶之间差异不显著($P>0.05$),未标注ns表明差异显著($P<0.05$);标注a的数值表示原文献中未出现,为本文作者根据其他数据的运算计算得出;BCAA的含量等于Val、Ile和Leu的总和;CEAA的含量等于His和Arg的总和;BCAA/TAA值等于BCAA的含量占总氨基酸含量的比例;CEAA/TAA值等于CEAA的含量占总氨基酸含量的比例;*表示必需氨基酸,**表示半必需氨基酸,#表示支链氨基酸;1)参考 Garcia-Rodenas 等^[15]对人乳(中国)中FAA的测定结果;2)参考FAO/WHO公布的混合人乳数据^[6];比值代表水牛奶与奶牛奶之间氨基酸含量的比值。“—”表示未检测。下同。Note: Values are presented as mean ± standard deviation; ‘ns’ indicates no significant difference between buffalo milk and cow milk ($P>0.05$), while the absence of “ns” indicates a significant difference ($P<0.05$); values marked with ‘a’ were not reported in the original literature and were calculated by the authors of this study based on other data; BCAA content equals the sum of Val, Ile, and Leu; CEAA content equals the sum of His and Arg; The BCAA/TAA ratio is the proportion of BCAA content to total amino acid content; the CEAA/TAA ratio is the proportion of CEAA content to total amino acid content; * denotes essential amino acids, ** denotes semi-essential amino acids, and # denotes branched-chain amino acids; 1) refers to the results of FAA measurements in human milk (China) by Garcia-Rodenas et al^[15]; 2) refer to the mixed human milk data published by FAO/WHO^[6]; The ratio represents the ratio of amino acid content between buffalo milk and cow milk. “—” indicates that it was not detected. The same as below.

表 3 水牛奶和奶牛奶中游离氨基酸和水解氨基酸的百分含量

Table 3 Percentage content of free and hydrolyzed amino acids in milk from buffalo and cow

%

| 指标 Traits | 游离氨基酸 Free amino acids | | | | 水解氨基酸 Hydrolyzed amino acids | | | |
|-------------------|---------------------------|-----------------|-------------|-------------------------------|---------------------------------|-----------------|-------------|-------------------------------|
| | 水牛奶 Buffalo milk | 奶牛奶 Cow milk | 比值 Ratio | 人乳 ¹ Human milk | 水牛奶 Buffalo milk | 奶牛奶 Cow milk | 比值 Ratio | 人乳 ² Human milk |
| Asp | 1.94±0.79 | 3.50±1.28 | 0.55 | 1.91 | 7.14±0.33 | 7.33±0.14 | 0.97 | 9.32 |
| Thr [*] | 0.89±0.44 | 1.78±0.83 | 0.50 | 2.71 | 4.22±0.19ns | 4.15±0.16ns | 1.02 | 4.55 |
| Ser | 1.28±0.39ns | 1.17±0.57ns | 1.09 | 3.85 | 4.76±0.15 | 4.98±0.21 | 0.96 | 5.18 |
| Glu | 33.63±12.40 | 57.33±6.99 | 0.59 | 70.16 | 21.11±0.31 | 21.46±0.23 | 0.98 | 18.43 |
| Gly | 11.89±4.84 | 6.04±2.62 | 1.97 | 2.22 | 1.80±0.13ns | 1.83±0.12ns | 0.98 | 2.38 |
| Ala | 4.05±0.85ns | 3.89±0.85ns | 1.04 | 6.70 | 3.05±0.19 | 3.20±0.15 | 0.96 | 3.93 |
| Cys | 6.29±2.76 | 4.88±1.29 | 1.29 | 1.70 | — | — | — | 1.76 |
| Val ^{*#} | 5.73±1.35 | 3.38±0.88 | 1.70 | 2.05 | 5.63±0.24ns | 5.71±0.24ns | 0.99 | 5.69 |
| Met [*] | 2.68±1.31 | 0.81±0.56 | 3.30 | 0.24 | 2.72±0.10 | 2.60±0.15 | 1.05 | 1.66 |
| Ile ^{*#} | 1.27±0.75 | 0.66±0.20 | 1.92 | 0.45 | 5.19±0.13 | 4.82±0.16 | 1.08 | 5.69 |
| Leu ^{*#} | 2.46±1.57 | 1.27±0.51 | 1.93 | 1.15 | 9.61±0.23ns | 9.57±0.24ns | 1.00 | 9.94 |
| Tyr | 1.02±0.87 | 0.46±0.61 | 2.24 | 0.87 | 5.17±0.19 | 4.50±0.18 | 1.15 | 5.38 |
| Phe [*] | 4.39±3.69 | 2.95±1.39 | 1.49 | 1.15 | 4.77±0.26 | 5.08±0.13 | 0.94 | 4.35 |
| Lys [*] | 13.87±5.45 | 5.57±3.75 | 2.49 | 1.46 | 8.48±0.22ns | 8.54±0.16ns | 0.99 | 7.14 |
| His ^{**} | 1.62±0.96 | 0.98±0.26 | 1.64 | 1.15 | 3.04±0.36 | 2.80±0.12 | 1.09 | 2.17 |
| Arg ^{**} | 3.80±1.21ns | 3.86±1.2ns | 0.98 | 0.87 | 3.01±0.19 | 3.44±0.12 | 0.88 | 2.38 |
| Pro | 3.18±2.91 | 1.47±0.66 | 2.16 | 1.39 | 10.28±0.41 | 10.01±0.29 | 1.03 | 8.28 |

表 4 500 mL 奶牛奶和水牛奶对必需氨基酸(除色氨酸外)的供应量和成人需求量

Table 4 Supply and adult requirement of essential amino acids (except tryptophan)

for 500 mL milk from buffalo and cow

| 氨基酸 AA | 水牛奶/(mg/100 g) Buffalo milk | 奶牛奶/(mg/100 g) Cow milk | 成年人(70 kg) Adults | | 500 g 奶满足的每日需求/% Daily requirement from 500 g of milk | |
|-----------|--------------------------------|----------------------------|------------------------------|---------------------------|--|-----------------|
| | | | 需要量/(mg/kg•d) Requirement | 需要量/(mg/d) Requirement | 水牛奶 Buffalo milk | 奶牛奶 Cow milk |
| Thr | 180 | 120 | 15 | 1 050 | 85.71 | 57.14 |
| Val | 240 | 170 | 26 | 1 820 | 65.93 | 46.70 |
| Met | 110 | 80 | 10 | 700 | 78.57 | 57.14 |
| Ile | 220 | 140 | 20 | 1 400 | 78.57 | 50.00 |
| Leu | 410 | 280 | 39 | 2 730 | 75.09 | 51.28 |
| Phe+Tyr | 420 | 280 | 25 | 1 750 | 120.00 | 80.00 |
| Lys | 360 | 250 | 30 | 2 100 | 85.71 | 59.52 |
| His | 130 | 80 | 10 | 700 | 92.86 | 57.14 |

注:根据2002年FAO/WHO/UNU公布的人类营养需求^[16]。Note: According to the 2002 FAO/WHO/UNU published human nutritional needs^[16].

TFAA 的 76.28%~82.14% 和 THAA 的 64.13%~64.07%,MAA/TAA 值均高于 60%,表明水牛奶和奶牛奶中的 MAA 含量十分丰富。虽然水牛奶中 MAA/TAA 略低于奶牛奶,但总含量高于奶牛奶。

表 5 FAO(1973) and FAO(2011) 氨基酸评分模式和乳蛋白中 EAA 含量
Table 5 FAO(1973) and FAO(2011) amino acid scoring patterns and EAA content in milk proteins g/100 g

| 氨基酸 AA | 氨基酸评分模式(WHO/FAO 推荐值) Amino acid scoring pattern (WHO/FAO recommended values) | | | | 牛奶乳蛋白中 EAA 含量 EAA content in milk protein | |
|-----------|---|--------------|---------------|------------|--|-----------------|
| | FAO(1973) | FAO(2011) | | | 水牛奶 Buffalo milk | 奶牛奶 Cow milk |
| | | <0.5 岁 Years | 0.5~3 岁 Years | >3 岁 Years | | |
| Thr | 4.00 | 4.40 | 3.10 | 2.50 | 4.05 | 3.90 |
| Val | 5.00 | 5.50 | 4.30 | 4.00 | 5.41 | 5.52 |
| Met+Cys | 3.50 | 3.30 | 2.70 | 2.30 | 3.83 | 3.57 |
| Ile | 4.00 | 5.50 | 3.20 | 3.00 | 4.95 | 4.55 |
| Leu | 7.00 | 9.60 | 6.60 | 6.10 | 9.23 | 9.09 |
| Phe+Tyr | 6.00 | 9.40 | 5.20 | 4.10 | 9.46 | 9.09 |
| Lys | 5.50 | 6.90 | 5.70 | 4.80 | 8.11 | 8.12 |
| His | — | 2.10 | 2.00 | 1.60 | 2.93 | 2.60 |

表 6 在 FAO(1973)和 FAO(2011)氨基酸评分模式下的水牛奶和奶牛奶的氨基酸评分
Table 6 Amino acid score of milk from buffalo and cow under FAO(1973) and FAO(2011)
amino acid scoring models

| 氨基酸 AA | FAO(1973) | | FAO(2011) | | | | | |
|----------------------|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|---------------------|-----------------|
| | | | <0.5 岁 Years | | 0.5~3 岁 Years | | >3 岁 Years | |
| | 水牛奶 Buffalo milk | 奶牛奶 Cow milk | 水牛奶 Buffalo milk | 奶牛奶 Cow milk | 水牛奶 Buffalo milk | 奶牛奶 Cow milk | 水牛奶 Buffalo milk | 奶牛奶 Cow milk |
| Thr | 101.25 | 97.50 | 92.05 | 88.64 | 130.65 | 125.81 | 162.00 | 156.00 |
| Val | 108.20 | 110.40 | 98.36 | 100.36 | 125.81 | 128.37 | 135.25 | 138.00 |
| Met+Cys ¹ | 109.40 | 102.04 | 116.03 | 108.23 | 141.81 | 132.28 | 166.47 | 155.28 |
| Ile | 123.75 | 113.75 | 90.00 | 82.73 | 154.69 | 142.19 | 165.00 | 151.67 |
| Leu | 131.86 | 129.86 | 96.15 | 94.69 | 139.85 | 137.73 | 151.31 | 149.02 |
| Phe+Tyr | 157.67 | 151.50 | 100.64 | 96.70 | 181.92 | 174.81 | 230.73 | 221.71 |
| Lys | 147.45 | 147.64 | 117.54 | 117.68 | 142.28 | 142.46 | 168.96 | 169.17 |
| His | — | — | 139.52 | 123.81 | 146.50 | 130.00 | 183.13 | 162.50 |

注:未测定 Cys,仅测定 Met,参考潘斌^[8]的试验结果:Cys 平均值为 0.06 g/100 g 水牛奶和 0.03 g/100 g 奶牛奶。Note: Cys was not measured, only Met was measured. Reference to Pan Bin^[8]: the average value of Cys was 0.06 g/100 g buffalo milk and 0.03 g/100 g cow milk.

表 7 水牛奶和奶牛奶中风味氨基酸含量及其占总氨基酸的比例

Table 7 Content of flavoring amino acids and proportion of total amino acids in milk from buffalo and cow %

| 牛奶种类 Milk type | SAA | SAA/ TAA | BAA | BAA/ TAA | FIAA | FIAA/ TAA | AAA | AAA/ TAA |
|---------------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|--------------|-------|-------------|
| 水牛奶 Buffalo milk | 27.88 | 23.05 | 18.86 | 15.60 | 60.30 | 49.86 | 13.89 | 11.49 |
| 奶牛奶 Cow milk | 14.91 | 15.18 | 9.43 | 9.60 | 66.13 | 67.35 | 7.71 | 7.85 |

2.3 基于氨基酸的水牛奶和奶牛奶判别分析模型(PLSDA)的建立

水牛奶和奶牛奶的 AA 组成和含量证明不同家畜奶的 AA 构成存在显著差异。利用水牛奶和奶牛奶 AA 百分含量数据建立了 PLSDA 判别模型(表 9)。当以 FAA 为预测因子建立模型时, n 为 4, 分类准确性为 100%; 当以 HAA 为预测因子建立模型时, n 为 2, 分类准确性为 100%。上述结果进一步证明了不同家畜奶的 AA 构成存在显著差异, 基于奶 AA 特征可以进行水牛奶和奶牛奶的鉴别, 以实现乳源真实性鉴别。

表 8 水牛奶和奶牛奶中药用氨基酸的含量及占总氨基酸的比例

| 指标 Traits | 游离氨基酸 Free amino acid | | 水解氨基酸 Hydrolyzed amino acids | |
|--------------|-----------------------|--------------|------------------------------|-------------------|
| | 水牛奶 Buffalo milk | 奶牛奶 Cow milk | 水牛奶 Buffalo milk | 奶牛奶 Cow milk |
| MAA/(μg/g) | 92.25 | 80.92 | 2.70×10^4 | 1.89×10^4 |
| (MAA/TAA)/% | 76.28 | 82.41 | 64.13 | 64.07 |

表 9 以 16 种 HAA 或 17 种 FAA 为预测因子建立的 PLSDA 判别模型的训练集和验证集结果

| 样本 Sample | 训练集 Train set | | 测试集 Test set | |
|--|---------------|---|---------------|---|
| | 样本量 Number | 判断正确数量 Number of correct classifications | 样本量 Number | 判断正确数量 Number of correct classifications |
| 16 种 HAA 为预测因子 16 kinds of HAA were predictors | | | | |
| 水牛奶 Cow milk | 23 | 23 | 7 | 23 |
| 奶牛奶 Buffalo milk | 57 | 57 | 13 | 57 |
| 分类准确率/% Accuracy | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 17 种 FAA 为预测因子 17 kinds of FAA were used as predictors | | | | |
| 水牛奶 Cow milk | 23 | 23 | 7 | 23 |
| 奶牛奶 Buffalo milk | 57 | 57 | 13 | 57 |
| 分类准确率/% Accuracy | 100 | 100 | 100 | 100 |

3 讨 论

3.1 游离氨基酸

FAA 是食物中可直接吸收的养分^[2,17]。通过对水牛奶风味 AA 组成的分析,发现水牛奶中的鲜味和甜味 AA 含量占 TAA 的 73%,与奶牛奶相比,水牛奶的 SAA 高出了 7.88%,这可能是造成水牛奶良好风味的重要原因之一。

关于 EAA 和 CEAA:除了 Thr 外,水牛奶中其余 6 种 EAA 含量绝对含量及占比均显著高于奶牛奶 ($P<0.05$)。Lys 是水牛奶 FAA 中含量最高的 EAA,是奶牛奶的 3.05 倍,可提高机体免疫力^[2]。Leu、Ile 和 Val 是 3 种 BCAA,通过葡萄糖稳态和脂质代谢在体质量控制中起重要作用^[18]。水牛奶 BCAA 总量是奶牛奶的 2.25 倍。水牛奶中 2 种 CEAA 含量显著高于奶牛奶 ($P<0.05$),His 具有抗炎、抗氧化^[19]及参与外周神经的感觉与信号传递^[20]等作用,Arg 具有增强机体免疫作用^[21]。

除了 Asp 和 Glu 外,水牛奶中其余 6 种 NEAA 含量均显著高于奶牛奶。Gly 是水牛奶和奶牛奶中占比第二的 NEAA,表现出与代谢、生长、免疫和生存相关的多种功能^[22]。最近的一项研究表明,中国母

乳中 Cys 的含量远低于欧洲儿科胃肠病学肝病学和营养学会推荐的含量^[23],水牛奶中 Cys 含量高于奶牛奶,水牛奶可能是中国婴儿的辅助食品。此外,Cys 是唯一能够促进铁吸收的 AA^[24],因此,水牛奶对于婴儿缺铁可能有一定的预防作用。Tyr 是水牛奶和奶牛奶含量差异最大的 NEAA,增加酪氨酸摄取可能会对心理健康有积极影响^[25-26]。

3.2 水解氨基酸

水牛奶蛋白质含量和各种 HAA 高于奶牛奶和人乳,与文献[1]的报道基本一致。我国华中地区水牛奶 AA 种类齐全,含量高于印度水牛^[8],但低于潘斌^[8]对湖北杂交水牛奶的研究结果,可能是杂交水牛奶的乳蛋白含量较高引起的。水牛奶中 MAA 和 BCAA 高于奶牛奶。MAA 通常具有改善智力发育、消除疲劳、保护肝脏等作用^[21],因此,水牛奶更具有药用潜力。BCAA 可加快乳糖代谢和血糖恢复,常被用于运动补充剂^[27]。因此,水牛奶更适合赛前控制饮食和赛中补充体力阶段的运动员食用,也更适合于运动员食用的相关 AA 类功能食品。

水牛奶中 6 种 EAA 和 2 种 CEAA 显著高于奶牛奶 ($P<0.05$)。Leu 是水牛奶中含量最高的 EAA,与

Abdel-Hamid等^[28]结果一致。Leu参与调节肌肉蛋白质代谢^[29-30]、葡萄糖代谢和肠道发育^[31]。谷物的第一限制性AA是Lys^[32],水牛奶是良好的Lys来源,AAS在147左右,500 mL水牛奶能满足一个70 kg成年人85%的Lys日需要量。因此,谷物主食搭配水牛奶可以达到互补作用。婴儿His需要量为每天16.6~35 mg/kg^[33],每天约43~90 mL的水牛奶可满足一个体质量3.3 kg婴儿对His的需要。有研究证明,水牛奶对糖尿病具有辅助治疗效果^[34-35]。通过对比分析发现,水牛奶富含具有调节血糖浓度作用的Val和Leu^[2,36]。虽然水牛奶与奶牛奶HAA的绝对含量差异显著,但每种AA以及EAA、BCAA、MAA等各种功能AA在TAA中的占比差异较小,与杨惠茹等^[6]和赖玉婷等^[37]研究一致。乳蛋白质的营养价值不仅与蛋白质含量和AA总量有关,同时还与EAA所占比例、AAS等“质”有关^[6]。本次测定计算水牛奶和奶牛奶的EAA/TAA为40%,EAA/NEAA为76%,均高于FAO/WHO提出的理想蛋白标准(EAA/TAA=40%,且EAA/NEAA=60%^[38]),因此水牛奶和奶牛奶蛋白质均为高品质、高营养价值蛋白。通过与FAO/WHO推荐的AA模式比较,同样也证明了水牛奶的蛋白质品质更高,且高于奶牛奶。

综合本研究分析的AAS、蛋白质总量、EAA/TAA值和EAA/NEAA结果,表明水牛奶中的蛋白质为高质量蛋白,且优于奶牛奶,但更准确的评价应进一步分析蛋白质的消化率、利用率和功能性活性蛋白种类等。

水牛奶和奶牛奶中均含有7种NEAA,Glu是含量最高的AA,这与之前的研究^[1,36,39]一致。Glu也是母乳中含量最高的AA^[1,15],是生命关键时期必需的AA,是肠道中的主要能量物质,也是细胞快速分裂的能量来源^[33,40]。Pro是除Glu以外水牛奶中含量最高的NEAA。Pro是细胞中含量最丰富的AA之一^[41]。

3.3 基于氨基酸的水牛奶和奶牛奶鉴别分析

有些生产商可能通过在价格昂贵的水牛奶中掺入奶牛奶以增加利润率。研究表明,AA是蛋白质的组成部分,可作为特征指标进行食品品种鉴别及掺假鉴别^[7]。近年来,判别分析逐渐应用于食物的真实性判别^[6]。

本研究以17种FAA和16种HAA的百分含量

特征为输入变量,建立了用于区分水牛奶和奶牛奶的PLSDA模型,训练集和测试集准确率均为100%,表明水牛奶和奶牛奶之间的AA组成特征存在差异,利用AA检测家畜乳物种真实性是可行的,并有可能进行掺假情况的检测。但本研究建立的预测模型仅针对湖北地区的水牛奶和奶牛奶,具有一定的局限性,未来应进一步扩大样本量,以建立应用更为广泛、更为稳健的水牛奶和奶牛奶鉴别模型。

本研究在国内外率先地从AA组成、基于AAS的蛋白质营养学评价、风味评价和药用评价4个方面,比较分析了中国水牛奶和奶牛奶AA的差异。

从营养学来看,水牛奶的EAA/TAA和EAA/NEAA均高于理想蛋白标准,且非常接近FAO/WHO公布的人乳比例,且其蛋白质含量和营养价值更高,因此,水牛奶更适合用于生产AA均衡、全面的乳制品。从各种功能性AA来看,水牛奶BCAA、MAA和各种EAA含量更高,因此更具有开发潜力,更适合加工运动员所需的功能食品。从风味AA来看,水牛奶中FLAA占比50%,SAA和AAA更高,因此具有良好的风味。总之,水牛奶是人类健康和营养的理想膳食选择之一。

此外,本研究首次同时利用FAA和HAA百分含量特征建立水牛奶和奶牛奶分类模型,训练集和测试集分类准确率均为100%。目前的研究可为我国或其他亚洲国家研究和开发水牛奶制品及功能性食品提供一定参考,并为检测水牛奶中掺假奶牛奶提供了新思路。

参考文献 References

- [1] 欧玉玲,赵永锋,罗兆飞,等.广西水牛奶和荷斯坦牛奶中蛋白质和氨基酸的含量及组成分析[J].食品安全质量检测学报,2019,10(5):1201-1208.OU Y L,ZHAO Y F,LUO Z F, et al. Analysis of protein and amino acid content and composition in Guangxi buffalo milk and Holstein milk[J]. Journal of food safety and quality testing, 2019, 10(5): 1201-1208 (in Chinese with English abstract).
- [2] 吴尚仪,吴尚,韩宏娇,等.不同泌乳期人乳与牛乳中游离氨基酸的对比[J].食品科学,2018,39(8):129-134.WU S Y, WU S, HAN H J, et al. Comparison of free amino acids in human milk and cow's milk at different lactation stages[J]. Food science, 2018, 39(8): 129-134 (in Chinese with English abstract).
- [3] VAN SADELHOFF J H J, WIERTSEMA S P, GARSSSEN

- J, et al. Free amino acids in human milk: a potential role for glutamine and glutamate in the protection against neonatal allergies and infections[J/OL]. *Frontiers in immunology*, 2020, 11: 1007[2024-09-27]. <https://doi.org/10.3389/fimmu.2020.01007>.
- [4] VISENTIN G, BERRY D P, COSTA A, et al. Breeding for improved protein fractions and free amino acids concentration in bovine milk[J]. *Journal of animal breeding and genetics*, 2022, 139(5): 517-529.
- [5] VERDUCI E, DELIOS S, CERRATO L, et al. Cow's milk substitutes for children: nutritional aspects of milk from different mammalian species, special formula and plant-based beverages[J/OL]. *Nutrients*, 2019, 11(8): 1739[2024-09-27]. <https://doi.org/10.3390/nu11081739>.
- [6] 杨惠茹, 郭军, 古斯楞图, 等. 六种家畜乳氨基酸特征聚类分析[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(6): 233-240. YANG H R, GUO J, GU S L T, et al. Cluster analysis of amino acid profiles in milk of six livestock species[J]. *Food and fermentation industry*, 2022, 48(6): 233-240 (in Chinese with English abstract).
- [7] 谢立娜, 锁然, 赵燕. 基于氨基酸分析的乳品掺假鉴别研究[J]. *农产品质量与安全*, 2021(1): 67-72. XIE L N, LUO R, ZHAO Y. Identification of dairy adulteration based on amino acid analysis[J]. *Quality and safety of agricultural products*, 2021(1): 67-72 (in Chinese with English abstract).
- [8] 潘斌. 湖北杂交水牛乳中脂肪酸和氨基酸成分分析及其营养价值评价[D]. 武汉: 华中农业大学, 2014. PAN B. Analysis of fatty acid and amino acid composition in the milk of Hubei crossbred buffaloes and its nutritional value evaluation[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2014 (in Chinese with English abstract).
- [9] 曹贤, 邹明, 高俊峰, 等. 基于氨基酸含量分析14类香菇的品质特性[J]. *中国瓜菜*, 2023, 36(8): 48-55. CAO X, ZOU M, GAO J F, et al. Quality characteristics of 14 types of shiitake mushrooms based on amino acid content[J]. *Chinese melon and vegetable*, 2023, 36(8): 48-55 (in Chinese with English abstract).
- [10] 侯娜, 赵莉莉, 魏安智, 等. 不同种质花椒氨基酸组成及营养价值评价[J]. *食品科学*, 2017, 38(18): 113-118. HOU N, ZHAO L L, WEI A Z, et al. Evaluation of amino acid composition and nutritional value of different germplasm peppers[J]. *Food science*, 2017, 38(18): 113-118 (in Chinese with English abstract).
- [11] 林媚, 张伟清, 王天玉, 等. 15个杂交柑橘品种的果实游离氨基酸组成及其对风味品质的影响[J]. *果树学报*, 2022, 39(3): 352-365. LIN M, ZHANG W Q, WANG T Y, et al. Fruit free amino acid compositions of 15 hybrid citrus varieties and their effects on flavor quality[J]. *Journal of fruit tree*, 2022, 39(3): 352-365 (in Chinese with English abstract).
- [12] 陆东林. 乳蛋白质的氨基酸组成和氨基酸评分[J]. *新疆畜牧业*, 2014(10): 4-8. LU D L. Amino acid composition and amino acid scoring of milk proteins[J]. *Xinjiang animal husbandry*, 2014(10): 4-8 (in Chinese with English abstract).
- [13] FAO/WHO/UNU. Protein and amino acid requirements in human nutrition: report of a Joint FAO/WHO/UNU expert consultation[M]. Geneva: WHO technical report series, 2007, 935: 180.
- [14] 高珂玲, 木其尔, 刘莉敏, 等. 内蒙古4种家畜乳蛋白质和氨基酸检测与比较[J]. *食品科技*, 2017, 42(2): 267-272. GAO D L, MU Q E, LIU L M, et al. Detection and comparison of milk proteins and amino acids of four livestock species in Inner Mongolia[J]. *Food science and technology*, 2017, 42(2): 267-272 (in Chinese with English abstract).
- [15] GARCIA-RODENAS C L, AFFOLTER M, VINYES-PARES G, et al. Amino acid composition of breast milk from urban Chinese mothers[J/OL]. *Nutrients*, 2016, 8(10): 606[2024-09-27]. <https://doi.org/10.3390/nu8100606>.
- [16] FAO/WHO/UNU. Expert consultation on protein and amino acid requirements in human nutrition[M]. Geneva: WHO, 2002: 935.
- [17] 郭建军. 鲜人乳和鲜牛乳中主要游离氨基酸成分的分析比较[J]. *福建轻纺*, 2000(6): 7-9. GUO J J. Comparison of the analysis of major free amino acids in fresh human milk and fresh cow's milk[J]. *Fujian light textile*, 2000(6): 7-9 (in Chinese with English abstract).
- [18] RAFIQ S, HUMA N, PASHA I, et al. Chemical composition, nitrogen fractions and amino acids profile of milk from different animal species[J]. *Asian-Australasian journal of animal sciences*, 2016, 29(7): 1022-1028.
- [19] GHELLER M E, VERMEYLEN F, HANDZLIK M K, et al. Tolerance to graded dosages of histidine supplementation in healthy human adults[J]. *American journal of clinical nutrition*, 2020, 112(5): 1358-1367.
- [20] 原荣荣, 夏远. 大肠杆菌信号转导系统研究进展[J]. *绿色科技*, 2013(6): 310-314. YUAN R R, XIA Y. Progress of signal transduction system in *Escherichia coli*[J]. *Green technology*, 2013(6): 310-314 (in Chinese with English abstract).
- [21] 张琦, 高娅, 潘鑫, 等. 成都平原两季收获的藜麦中氨基酸的组成及其营养评价[J]. *食品与发酵工业*, 2023, 49(24): 290-301. ZHANG Q, GAO Y, PAN X, et al. Amino acid composition in quinoa harvested in two seasons in Chengdu Plain and its nutritional evaluation[J]. *Food and fermentation industry*, 2023, 49(24): 290-301 (in Chinese with English abstract).
- [22] LIN C, HAN G, NING H, et al. Glycine enhances satellite cell proliferation, cell transplantation, and oligonucleotide efficacy in dystrophic muscle[J]. *Molecular therapy*, 2020, 28(5): 1339-1358.

- [23] WEI M, DENG Z, LIU B, et al. Investigation of amino acids and minerals in Chinese breast milk[J]. *Journal of the science of food and agriculture*, 2020, 100(10): 3920-3931.
- [24] GONZÁLEZ H F, CAROSELLA M, FERNÁNDEZ A. Nutritional risks among not exclusively breastfed infants in the first 6 months of life [J]. *Archivos argentinos de pediatría*, 2021, 119(6): 582-588.
- [25] HASE A, JUNG S E, AAN HET ROT M. Behavioral and cognitive effects of tyrosine intake in healthy human adults[J]. *Pharmacology biochemistry and behavior*, 2015, 133: 1-6.
- [26] BLOEMENDAAL M, FROBÖSE M I, WEGMAN J, et al. Neuro-cognitive effects of acute tyrosine administration on reactive and proactive response inhibition in healthy older adults [J/OL]. *eNeuro*, 2018, 5(2): 172018 [2024-09-27]. <https://doi.org/10.1523/ENEURO.0035-17.2018>.
- [27] MASTER P B Z, MACEDO R C O. Effects of dietary supplementation in sport and exercise: a review of evidence on milk proteins and amino acids [J]. *Critical reviews in food science and nutrition*, 2021, 61(7): 1225-1239.
- [28] ABDEL-HAMID M, HUANG L, HUANG Z, et al. Effect of buffalo breed on the detailed milk composition in Guangxi, China [J/OL]. *Foods*, 2023, 12(8): 1603 [2024-09-27]. <https://doi.org/10.3390/foods12081603>.
- [29] 关博元, 张正翰, 石佳鑫, 等. 人常乳与牛常乳中全谱游离氨基酸和水解氨基酸的对比[J]. *食品科学*, 2019, 40(10): 193-198. GUAN B Y, ZHANG Z H, SHI J X, et al. Comparison of full-spectrum free amino acids and hydrolyzed amino acids in human standing milk and bovine standing milk [J]. *Food science*, 2019, 40(10): 193-198 (in Chinese with English abstract).
- [30] BEAUDRY A G, LAW M L. Leucine supplementation in cancer cachexia: mechanisms and a review of the pre-clinical literature [J/OL]. *Nutrients*, 2022, 14(14): 2824 [2024-09-27]. <https://doi.org/10.3390/nu14142824>.
- [31] SHIVAKUMAR N, MINOCHA S, KURPAD A V. Protein quality & amino acid requirements in relation to needs in India [J]. *Indian journal of medical research*, 2018, 148(5): 557-568.
- [32] MATTHEWS D E. Review of lysine metabolism with a focus on humans[J]. *The journal of nutrition*, 2020, 150(S): 2548-2555.
- [33] WEI M, DENG Z, LIU B, et al. Investigation of amino acids and minerals in Chinese breast milk[J]. *Journal of the science of food and agriculture*, 2020, 100(10): 3920-3931.
- [34] DEEBA F, QURESHI A S, KAMRAN M, et al. Short term therapeutic efficacy of camel milk Vis-À-Vis buffalo milk in Alloxan® induced diabetic rabbit [J]. *Journal of diabetes & metabolic disorders*, 2020, 19(2): 915-923.
- [35] MEENA S, RAJPUT Y S, PANDEY A K, et al. Camel milk ameliorates hyperglycaemia and oxidative damage in type-1 diabetic experimental rats[J]. *Journal of dairy research*, 2016, 83(3): 412-419.
- [36] 明亮, 那琴, 吴晓云, 等. 热处理对驼乳、牛乳和山羊乳中氨基酸组成与含量的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(21): 97-103. MING L, NA Q, WU X Y, et al. Effect of heat treatment on amino acid composition and content in camel, cow and goat milk[J]. *Food and fermentation industry*, 2022, 48(21): 97-103 (in Chinese with English abstract).
- [37] 赖玉婷, 董芷呈, 陈挺强, 等. 基于氨基酸模式的牛奶蛋白掺假分析[J]. *食品工业科技*, 2013, 34(6): 82-84. LAI Y T, DONG Z C, CHEN T Q, et al. Analysis of milk protein adulteration based on amino acid patterns [J]. *Food industry science and technology*, 2013, 34(6): 82-84 (in Chinese with English abstract).
- [38] 叶乐, 王越男, 刘雨佳, 等. 蒙古马乳营养成分检测与特征分析[J]. *中国乳品工业*, 2022, 50(10): 23-29. YE L, WANG Y N, LIU Y J, et al. Detection and characterization of nutrient composition of Mongolian horse milk [J]. *China dairy industry*, 2022, 50(10): 23-29 (in Chinese with English abstract).
- [39] NIE P, PAN B, AHMAD M J, et al. Summer buffalo milk produced in China: a desirable diet enriched in polyunsaturated fatty acids and amino acids [J/OL]. *Foods*, 2022, 11(21): 3475 [2024-09-27]. <https://doi.org/10.3390/foods11213475>.
- [40] MCDERMOTT A, VISENTIN G, DE MARCHI M, et al. Prediction of individual milk proteins including free amino acids in bovine milk using mid-infrared spectroscopy and their correlations with milk processing characteristics [J]. *Journal of dairy science*, 2016, 99(4): 3171-3182.
- [41] 闫路程, 吴瑞刚, 李爱学. 基于电化学传感器检测脯氨酸的研究进展[J]. *湖北农业科学*, 2022, 61(S1): 29-34. YAN L C, WU R G, LI A X. Research progress of proline detection based on electrochemical sensor [J]. *Hubei agricultural science*, 2022, 61(S1): 29-34 (in Chinese with English abstract).

Differences in amino acids and nutritional value in milk from buffalo and dairy cow

LI Weiqi¹, CHU Chu², WEN Peipei², WANG Dongwei², ZENG Wenbing³,
YANG Ligu², LI Jianming⁴, ZHANG Shujun²

1. Ningxia Hui Autonomous Region Animal Husbandry Workstation, Yinchuan 750000, China;

2. College of Animal Science and Technology/College of Animal Medicine,
Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;

3. Hubei Jinmiu Animal Husbandry Co., Ltd, Wuhan 430070, China;

4. Hebei Provincial Animal Husbandry Breeding General Station, Shijiazhuang 050000, China

Abstract The content of free amino acids (FAA) and hydrolytic amino acids (HAA) in 30 samples of buffalo milk and 70 samples of dairy cow milk were detected with an amino acid automatic analyzer to study the content and composition of FAA and HAA in buffalo milk and dairy cow milk. The differences in amino acid between buffalo milk and dairy cow milk were compared in terms of four aspects including the composition, nutritional evaluation, characteristics of flavor, and medicinal evaluation. A partial least squares discriminant analysis (PLSDA) was used to establish a classification model for buffalo milk and dairy cow milk with the percentage of FAA and HAA as input variables. The results showed that the total amount of FAA and HAA in buffalo milk and dairy cow milk was 120.93 $\mu\text{g/g}$ and 98.19 $\mu\text{g/g}$, and 4.21 g/100 g and 2.95 g/100 g, respectively. The absolute content of 16 HAA in buffalo milk was significantly higher than that in dairy cow milk ($P < 0.05$), and the percentage content was similar to that in dairy cow milk. The absolute content of other 14 FAA except for Asp, Thr and Glu in buffalo milk was significantly higher than that of dairy cow milk ($P < 0.05$), with a big difference in the characteristics of the percentage content. Buffalo milk was rich in umami and sweet amino acids, with significantly higher content of essential amino acids (EAA), branched chain amino acids (BCAA), and medicinal amino acids (MAA) compared to that in dairy cow milk ($P < 0.05$). The ratio of EAA total amino acids (TAA) and the ratio of EAA to non-essential amino acids (NEAA) was 40% and 76%, higher than the standard of ideal protein, indicating that proteins in both buffalo milk and dairy cow milk are high-quality proteins. The nutritional value of protein in buffalo milk was higher than that in dairy cow milk. The amino acid score of protein in buffalo milk was higher than 100 under the amino acid score model of the population except infants, with the accuracy of the species discrimination model of 100%. It is indicated that buffalo milk has high value of protein, rich in umami and sweet amino acids that regulate milk flavor, EAA, BCAA, and MAA that improve functions of human body, with great market potential for comprehensive development and utilization. In addition, the composition of amino acids in buffalo milk and dairy cow milk each has its own characteristics, and the characteristics of amino acids can be used to identify the authenticity of milk sources.

Keywords buffalo milk; dairy cow milk; hydrolytic amino acids (HAA); free amino acids (FAA); principal component analysis (PCA); partial least squares discriminant analysis (PLSDA)

(责任编辑:赵琳琳)