ISSN 2074-9414 (Print)
ISSN 2313-1748 (Online)

https://doi.org/10.21603/2074-9414-2021-1-98-112
УДК 663.1:633.192

Обзорная статья
http://fptt.ru

Крахмал зерна квиноа (C*henopodium quinoa* Willd.): состав, морфология и физико-химические свойства

Т. В. Орлова[1,*], М. Айдер[2]

[1] Кубанский государственный аграрный университет имени И. Т. Трубилина, Краснодар, Россия

[2] Университет Лаваля, Квебек, Канада

Дата поступления в редакцию: 07.12.2020

Дата принятия в печать: 29.01.2021

**e-mail: schekoldina_tv@mail.ru*
© Т. В. Орлова, М. Айдер, 2021

Аннотация.
Введение. Основным компонентом зерна квиноа является крахмал, от свойств которого зависит качество пищевых продуктов на ее основе. В российской научной литературе отсутствуют сведения о крахмале квиноа. Поэтому в обзоре обобщены и представлены зарубежные знания о выделении, химическом составе, структуре и физико-химических свойствах крахмала квиноа.
Объекты и методы исследования. Научные статьи ученых, опубликованные в открытой печати за последние 10 лет, а также отдельные части научных книг, посвященные строению и химическому составу квиноа. В работе применяли эмпирические и теоретические методы научных исследований.
Результаты и их обсуждение. Большинство исследований указывает на содержание амилозы в крахмале квиноа до 10 %. Амилопектин крахмала квиноа отличается высоким количеством коротких единичных цепей и очень низким количеством длинных единичных цепей, причем соотношение между ними у квиноа выше, чем у других крахмалов. Размер гранул крахмала квиноа находится в диапазоне 0,4–2,0 мкм, что меньше, чем у большинства известных крахмалов. Крахмал квиноа относится к полиморфному типу А. Температура желатинизации и энтальпия крахмала квиноа ниже, чем у крахмала амаранта, кукурузы, сорго, просо и пшеницы, что обусловлено тонкой структурой амилопектина. Установлено, что с повышением температуры на каждые 10 °С сила набухания и растворимость крахмала квиноа увеличивается на 21,5–27,0 %. Индекс растворимости крахмала квиноа при увеличении от 55 до 65 °С резко возрастет в 5–10 раз. Вязкость крахмала квиноа значительно выше, чем у большинства известных крахмалов. Отмечено, что крахмал квиноа обладает более высокой чувствительностью к ферментам, чем большинство известных крахмалов.
Выводы. В работе представлены результаты научных исследований о способах выделения крахмала из квиноа, его химическом составе и методах определения амилозы; о структуре крахмальных зерен, их форме, типе и степени кристаллизации; о физико-химических свойствах крахмала, которые будут определять выбор технологических параметров при разработке рецептур и технологий продуктов питания, в том числе специализированного назначения для людей с непереносимостью глютена (целиакией). Дальнейшие исследования химического состава квиноа позволят удовлетворить возрастающий спрос на данную продукцию и расширить ассортимент отечественного рынка безглютеновых продуктов питания.

Ключевые слова. Квиноа, крахмал, амилоза, амилопектин, полиморфизм, желатинизация, набухание, ретроградация, реологические свойства

Для цитирования: Орлова, Т. В. Крахмал зерна квиноа (C*henopodium quinoa* Willd.): состав, морфология и физико-химические свойства / Т. В. Орлова, М. Айдер // Техника и технология пищевых производств. – 2021. – Т. 51, № 1. – С. 98–112. https://doi.org/10.21603/2074-9414-2021-1-98-112.

Review article

Available online at http://fptt.ru/eng

Starch Grain Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.): Composition, Morphology and Physico-Chemical Properties

Tatiana V. Orlova[1,*], Mohammed Aider[2]

[1] I.T. Trubilin Kuban State Agrarian University, Krasnodar, Russia

[2] Laval University, Quebec, Canada

Received: December 07, 2020 Accepted: January 29, 2021

*e-mail: schekoldina_tv@mail.ru
© T.V. Orlova, M. Aider, 2021

Abstract.
Introduction. The main component of quinoa grain is starch, the properties of which affect the quality of quinoa-based food products. There is no information about quinoa starch in the Russian scientific literature. Therefore, the review summarizes and presents foreign knowledge about the isolation, chemical composition, structure, and physicochemical properties of quinoa starch
Study objects and methods. The research featured scientific articles and chapters of scientific books on the structure and chemical composition of quinoa published over the past 10 years. The work used empirical and theoretical methods of scientific research.
Results and its discussion. Currently, starch from quinoa grain is produced only under laboratory conditions by various methods of grinding and soaking. Most studies point to up to 10% of amylose in quinoa starch. Amylopectin in quinoa starch has a high number of short single chains and a very low number of long single chains, and their ratio is higher than that in other starches. The granule size of quinoa starch is 0.4–2.0 microns, which is significantly smaller than that of most starches. Quinoa starch belongs to polymorphic type A. The gelatinization temperature and enthalpy of quinoa starch are lower than those of amaranth, corn, sorghum, millet, and wheat starch, which is probably due to the fine structure of amylopectin. With an increase in temperature for every 10°C, the swelling force and solubility of quinoa starch increase on average by 21.5–27%. As the temperature rises from 55 to 65°C, the solubility index of quinoa starch increases sharply by 5–10 times. The viscosity of quinoa starch is significantly higher than that of most known starches. It also is more sensitive to enzymes.
Conclusion. The work presents the results of scientific research on various matters: methods of starch isolation from quinoa, its chemical composition, and methods of amylose determination; structure of starch grains, their shape, type, and degree of crystallization; physicochemical properties of starch, including gelatinization, swelling, solubility, rheological properties, retrogradation, changes in the transparency of starch gel, and susceptibility to enzymes. The latter determines the choice of technological parameters in the development of formulations and food technologies, including functional foods for people with gluten intolerance (celiac disease). Further studies of the chemical composition of quinoa can help to meet the growing demand for these products and expand the range of the domestic market for gluten-free foods.

Keywords. Quinoa, starch, amylose, amylopectin, polymorphism, gelatinization, swelling, retrogradation, rheological properties

For citation: Orlova TV, Aider M. Starch Grain Quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.): Composition, Morphology and Physico-Chemical Properties. Food Processing: Techniques and Technology. 2021;51(1):98–112. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2021-1-98-112.

Введение

Квиноа (C*henopodium quinoa* Willd.) произрастает в Андах и культивируется в Андском регионе уже несколько тысяч лет. До испанской колонизации Южной Америки квиноа, наравне с кукурузой, широко выращивалась как одна из основных зерновых культур [1]. Квиноа играет значительную роль в обеспечении продовольственной безопасности благодаря своему генетическому разнообразию и уникальной приспособленности к изменяющимся агроэкологическим условиям. В настоящее время выращивание квиноа находится в процессе быстрого расширения за пределами его традиционных посевных площадей [2, 3]. В нашей стране впервые возделывать квиноа начал НПО «Квиноа центр» (Краснодарский край, Новокубанский район), проводя с 2009 года кропотливую селекционную работу. За 8 лет предприятие вывело 3 сорта собственной селекции: «Кади», «Сева» и «Баруша», внесенные в 2017 году в Государственный реестр семян. Промышленное производство зерна квиноа компания планирует наладить после строительства завода по переработке семян квиноа, проектной мощностью не менее 12 тонн в год, инвестируя в него около 72 млн. рублей.

Повышенный интерес многих отечественных и зарубежных ученых к квиноа обусловлен ее химическим составом и отсутствием глютена [4–6]. Автор начал изучать квиноа более 7 лет назад, когда ООН провозгласила 2013 год годом квиноа как высокобелковой культуры в решение проблем голода и мирового белкового дефицита. Интерес к культуре также был обусловлен сведениями об отсутствии глютена, что делало ее перспективным сырьем для производства безглютеновых продуктов питания. Отсутствие глютелиновой белковой фракции, формирующий клейковинный остов теста, в квиноа, как и в другом безглютеновом мучном сырье (мука рисовая, мука кукурузная), теоретически предполагало получение слабого по консистенции теста, плохо удерживающего форму после отсадки. Однако первые экспериментальные исследования возможности использования муки квиноа в рецептурах печенья с полным исключением пшеничной муки показали неожиданный результат. Установлено, что тесто безглютенового сахарного печенья на основе кукурузной муки при частичной замене на муку квиноа отличалось упругой консистенцией и сохраняло форму после отсадки.

Однако такое положительное влияние муки квиноа на реологические характеристики теста были отмечены при внесении ее до 60–75 % к общей массе кукурузной муки. В дальнейшем при увеличении дозировки муки квиноа тесто печенья приобретало крепкую консистенцию, очень быстро поглощало воду в начале замеса, с трудом подвергалось перемешиванию и отсадке, а при выпечке на поверхности печенья появлялись трещины [7].

Получив такие результаты, перед автором возникла новая задача: объяснить укрепляющее действие муки квиноа при отсутствии клейковинных белков. Теоретически ее поведение при замесе теста должно быть схожим с кукурузной или рисовой мукой. Вероятно, уникальность квиноа заключается не только в белковом комплексе, но и в углеводном составе, а именно в строении и свойствах крахмала. Крахмал является основным компонентом квиноа, содержание которого колеблется от 50 до 70 % сухого вещества [3, 8]. Поэтому знание состава и свойств крахмала для дальнейшего применения квиноа в технологии производства пищевых продуктов, в том числе и безглютеновых, является актуальным и определяет новизну настоящей работы.

По сравнению с другими крахмалами из кукурузы, картофеля и пшеницы в российской научной литературе отсутствуют сведения о крахмале квиноа. Поэтому в настоящем обзоре обобщены и представлены зарубежные знания о химическом составе, структуре и свойствах крахмала зерна квиноа.

Цель работы – обобщение, систематизация и сравнительный анализ научных исследований разных лет о выделении, химическом составе, морфологической структуре и физико-химических свойствах крахмала квиноа для проведения дальнейших исследований в области расширения ассортимента и разработки новых пищевых продуктов, в том числе специализированного назначения для питания людей с непереносимостью глютена.

Задачи исследований: обобщить и провести анализ известных зарубежных исследований о способах выделения крахмала из квиноа; о химическом составе крахмала квиноа и методах определения амилозы; о структуре крахмальных зерен, их форме, типе и степени кристаллизации; о физико-химических свойствах крахмала, включая изучение желатинизационных свойств, набухания, растворимости, реологических свойств, ретроградации, изменения прозрачности крахмального геля, восприимчивости к ферментам, которые будут определять выбор технологических параметров новых рецептур и технологий продуктов питания, обогащенных квиноа и продуктами ее переработки.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись научные статьи ученых, опубликованные в открытой печати за последние 10 лет, а также отдельные части научных книг, посвященные строению и химическому составу квиноа. В работе применяли эмпирические и теоретические методы, включающие описание, сравнение, анализ, систематизацию, объяснение и аналогию. Использовали поисковые системы Google Scholar и базы данных Scopus, Web of Science, eLibrary.Ru, PubMed, ScienceDirect, научные порталы Science.gov, SciGuide и научно-исследовательскую социальную сеть и средство сотрудничества ученых всех научных дисциплин ResearchGate.

Результаты и их обсуждение

Получение крахмала квиноа. Для выделения крахмала и удаление некрахмальных компонентов квиноа в зарубежных исследованиях используют различные методы измельчения и замачивания. P. C. Araujo-Farro и др. семена квиноа промывали и замачивали в воде или щелочных растворах перед гомогенизацией [9]. При этом семена перед замачиванием измельчали в муку. W. A. Atwell с соавторами и S. Srichuwong с соавторами для замачивания семян или муки с целью удаления некрахмальных компонентов использовали деионизированную воду, раствор гидроксида натрия, бисульфит натрия, додецилсульфат натрия и ацетат натрия [10, 11]. Весьма эффективна ферментативная обработка при очистке крахмала, но ее стоимость высока и поэтому нецелесообразна при подготовке больших проб. Время замачивания в различных исследованиях варьировалось от 5 мин до 1 недели. По мнению S. Lim и др., длительное замачивание может привести к микробиологической порче, в то время как измененный pH может способствовать повреждению гранул крахмала. После замачивания суспензию фильтровали, а для увеличения степени извлечения мелких гранул крахмала фильтрат центрифугировали при высокой скорости центрифугирования (n > 2000 об/мин) [12]. По данным K. N. Jan с соавторами и K. H. Wright с соавторами, выход крахмала составлял 30–54 % при чистоте от 93 до 99 % [13, 14].

Выделенный крахмал содержит второстепенные компоненты, такие как белок, липиды, золу и клетчатку, в большинстве исследований значения которых были < 0,5 % (табл. 1). Их высокое содержание предполагает недостаточную очистку крахмала. Следует иметь в виду, что эти второстепенные компоненты, хоть и в небольших количествах, могут влиять на функциональные свойства крахмала [11].

О выделении крахмала квиноа известно только в лабораторных условиях и нет достоверных сведений о промышленном извлечении крахмала.

Таблица 1. Химический состав крахмала квиноа

Table 1. Chemical composition of quinoa starch

№ п/п	Метод исследований	Содержание, %					Литература
		амилоза	белок	минеральные вещества	липиды	клетчатка	
1	Iodine SP	14,33–27,66					[16]
2	Iodine SP	11,00	0,11	0,04			[10]
3	Iodine SP	20,00					[17]
4	Iodine SP	19,80–20,60 20,60–21,00					[14]
5	Iodine SP	25,40[A] 7,10[B]					[18]
6	Iodine SP	11,10–23,90					[9, 16, 19]
7	Iodine SP	0,30–12,10					[20]
8	Iodine SP	7,70–25,70					[21]
9	Iodine SP	9,46–12,1	0,89–0,95	0,18–0,22	0,32–0,40	0,10–0,13	[13]
10	Iodine PT	9,28	0,91		0,11		[22]
11	Con A	8,25–12,20					[11, 23, 24]
12	Con A	8,22–9,30	1,09–4,13	1,46–1,64	1,94–2,56	0,19–0,24	[25]
13	Con A	19,70					[26]
14	Con A	6,06–8,44					[27]
15	SEC, debranch	24,70– 27,00					[28]
16	SEC, debranch	3,50–19,60	0,14–1,23				[20]
17	SEC, debranch	12,60–23,70					[27]
18	SEC, debranch	7,49–10,88					[27]

Iodine SP – колориметрический метод на основе йода;
Iodine PT – метод потенциометрического титрования на основе йода;
SEC debranch – метод эксклюзионной хроматографии;
Con A – метод, основанный на осаждении белком конканавалином А;
A – содержание амилозы, рассчитанное по формуле: 100 % × m (нативный крахмал) / m (амилоза);
B – содержание амилозы, рассчитанное по формуле: 100 % × [m (нативный крахмал) – m (амилопектин)] / [m (амилоза) – m (амилопектин)].

Iodine SP – iodine-based colorimetric method;
Iodine PT – iodine-based potentiometric titration method;
SEC debranch – size exclusion chromatography method;
Con A – method based on protein precipitation with concanavalin A;
A – amylose content, calculated by the following formula: 100% × m (native starch) / m (amylose);
B – amylose content, calculated by the following formula: 100% × [m (native starch) – m (amylopectin)] / [m (amylose) – m (amylopectin)].

Химический состав крахмала квиноа. Крахмал квиноа состоит их двух биополимеров: линейной амилозы и разветвленного амилопектина. Содержание амилозы в крахмале квиноа измеряли различными методами: йодоспектрофотометрией/потенциометрией (Iodine SP/PT), осаждением конканавалином А (Con A) и хроматографией (SEC, debranch) [15]. Химический состав крахмала квиноа и методы его определения зарубежными исследователями в различные годы представлен в таблице 1.

В результате анализа таблицы 1 установлено, что содержание амилозы, определенное методами связывания йода (Iodine SP/PT), колеблется от 0,30 до 27,70 %. Отмечено, что количество амилозы, рассчитанное путем вычитания амилопектина из всего количества крахмала, было ниже (7,10 %), чем рассчитанное из всего крахмала (25,40 %) (5 строка в таблице 1). По мнению H. Tang и др., такое различие может быть связано с тем, что длинноцепочечная фракция амилопектина квиноа также образует комплекс с йодом, вызывая завышение содержания амилозы. На содержание амилозы, измеренной методом связывания йода, могут влиять липиды квиноа за счет образования амилозо-липидных включений [18]. Таким образом, метод связывания йода (Iodine SP/PT) не является единственным и достоверным для определения содержания амилозы в крахмале квиноа. Широкий диапазон содержания амилозы от 3,50 до 27,00 %, определенный хроматографическим методом (SEC, debranch), подтверждает влияние длинных единичных цепей амилопектина (строки 15–18 в таблице 1).

Метод на основе связывания конканавалина А (Con A) показал, что только разветвленные полисахариды могут образовывать осадки с Con A,

Таблица 2. Полиморфизм и кристаллизация крахмала квиноа

Table 2. Polymorphism and crystallization of quinoa starch

Кол-во иссл. образцов	Метод расчета	Степень кристаллизации, %	Полиморфный тип	Литература
2	Отношение площадей	36,70–38,00	A	[14]
1	Отношение площадей	35,00	A	[18]
5	Отношение площадей	39,00–43,00	A	[29]
9	Отношение площадей	25,30–33,60	A	[30]
2	Отношение площадей	21,46–22,19	A	[13]
1	Подбор пиков	35,40	A	[23]
3	Подбор пиков	36,30–39,60	A	[25]
9	Подбор пиков	30,20–35,70	A	[27]

Метод подбора пиков − степень кристаллизации, рассчитанная на основе результатов подбора пиков кристаллических и аморфных пиков;
Метод отношения площадей − степень кристаллизации, рассчитанная на основе относительного соотношения в области пиковой области (кристаллическая область) и фоновой области (аморфная область), разделенных по спектру XRD.

Peak Fitting – degree of crystallizaion calculated based on the peak fitting results for crystalline and amorphous peaks;
Area Ratio Method – degree of crystallization calculated based on the relative ratio of the peak region (crystal region) and background region (amorphous region) separated by XRD.

а это может быть, помимо амилопектина, и разветвленная амилоза. Хотя содержание амилозы, определенное этим методом, составляло 19,70 % (13 строка в таблице 1), в большинстве исследований содержание амилозы было ниже 10 %. Низкое содержание амилозы, определенное методом Con A, может быть связано с завышением значений, полученных методами Iodine SP/PT и SEC debranch или недооценкой метода Con A, вызванного осаждением амилозы.

Таким образом, в настоящее время единого и достоверного метода определения амилозы в крахмале квиноа не существует.

Следует обратить внимание на данные по содержанию белка в квиноа [10, 13, 20, 22, 25]. Широкую известность эта культура приобрела благодаря белковому комплексу, отличающемуся отсутствием глютена. Это позволило использовать ее в диетотерапии для больных целиакией (глютеновая энтеропатия или непереносимость глютена). Белки квиноа представлены двумя основными группа запасных белков: 2S-альбумины и 11S-Chenopodin, имеющие типичную структуру 11-S глобулина.

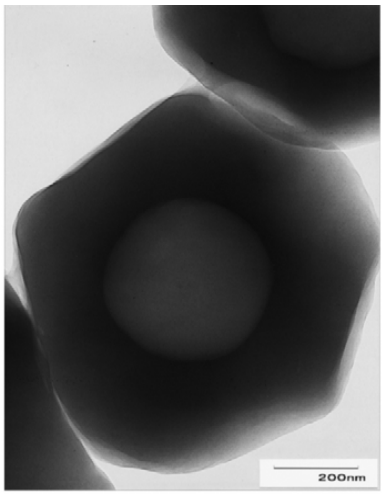

Рисунок 1. Гранула крахмала квиноа

Figure 1. Quinoa starch granule

Структура крахмала квиноа. По данным N. Lindeboom и др., размер гранул крахмала квиноа находится в диапазоне 0,4–2,0 мкм, что значительно меньше, чем у большинства известных крахмалов. Форма крахмальных зерен различная: многоугольная, округлая и неправильная. С помощью просвечивающей электронной микроскопии установлено, что гранула крахмала квиноа имеет однородный наружный слой с высокой плотностью и холмик с низкой плотностью [28]. Гранула крахмала квиноа, полученная с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в световом поле гелия, представлена на рисунке 1.

Крахмал квиноа может образовывать сферические или продолговатые агрегаты размером от 10 до 30 мкм и содержать 14000–20000 единиц крахмальных гранул. По данным W. A. Atwell и др., образование таких агрегатов может быть обусловлено присутствием белка, т. к. добавление пепсина способствует их дезагрегации [10].

Полиморфизм и кристаллизация крахмала квиноа, определенные различными методами, представлены в таблице 2.

В результате анализа таблицы 2 установлено, что крахмал квиноа относится к полиморфному типу A и имеет степень кристаллизации 21,50–43,00 %. Это на уровне степени кристаллизации пшеничного крахмала (36,4 %), ржи (27,5 %), тритикале (28,6 %), но выше, чем у ячменя (18,9 %).

Таблица 3. Химическая структура крахмала, амилозы и амилопектина квиноа

Table 3. Chemical structure of quinoa starch, amylose, and amylopectin

Количество исследованных образцов	Образцы	λmax	BV	DP	CL	NC	Молекулярная масса	Литература
1	Нативный крахмал	595–604						[31]
2	Нативный крахмал	587–596	0,320–0,410					[28]
1	Нативный крахмал			4600–161000			$1,13\times10^7$	[17]
1	Нативный крахмал	602–609	0,287–0,305					[18]
5	Амилопектин	595		6675	21	317	$1,10\times10^6$	[18]
2	Амилопектин	589–590	0,190–0,210	3403–4752	18–20	172–227	$5,50\times10^5$–$7,70\times10^5$	[29]
5	Амилоза	663	1,014	921	73	11,6	$1,50\times10^5$	[18]
1	Амилоза	648–650	0,998–1,101	822–1054	98–119	6–9	$1,30\times10^5$–$1,70\times10^5$	[29]

λmax – длина волны с максимальной абсорбцией;
BV – величина абсорбции света с длиной волны 680 Нм при прохождении через ячейку водной смеси крахмала;
DP – степень полимеризации;
CL – средняя длина цепи;
NC − количество единичных цепей на одну молекулу.

λmax – wavelength with maximum absorption;
BV – light absorption value (wavelength = 680 Nm) when passing through the cell of an aquatic solution of starch;
DP – degree of polymerization;
CL – average chain length;
NC – number of single chains per molecule.

Йодосвязывающее поведение крахмала квиноа изучалось многими учеными на протяжении нескольких лет и представлено в таблице 3.

В результате анализа таблицы 3 отмечено, что спектр поглощения йода (BV) и длина волны с максимальной абсорбцией (λmax) крахмала квиноа увеличивается с ростом степени полимеризации (DP). Они находятся в диапазоне 0,287–0,41 и 578–609 Нм соответственно (1–4 строки в таблице 3).

По данным K. Vatanabe и соавторов, спектр поглощения йода (BV) и длина волны с максимальной абсорбцией (λmax) амилозы квиноа находится в пределах 0,998–1,101 и 648–663 Нм соответственно. Это ниже, чем у амилозы ячменя или адзуки (угловатая красная фасоль) [29]. Также, по сравнению с ними, амилоза квиноа имеет более низкую степень полимеризации (DP) и среднюю длину цепи (CL), но больше количество единичных цепей на одну молекулу (NC). Исследования H. Tang и др. и K. Watanabe и др. показали низкое отношение длинной единичной цепи к короткой единичной цепи амилозы квиноа по сравнению с кукурузным крахмалом [18, 29].

Установлено, что спектр поглощения йода (BV) и длина волны с максимальной абсорбцией (λmax) амилопектина квиноа находится в пределах 0,190–0,210 и 589–595 Нм соответственно. Это выше, чем у амилопектинов ячменя и адзуки. Остальные показатели (DP, CL, NC) амилопектина квиноа практически не отличаются от амилопектина ячменя и адзуки [29].

Согласно исследованиям G. Li и его соавтора, а также E. Bertoft амилопектин квиноа отличается высоким количеством коротких единичных цепей с DP < 12 и очень маленьким количеством цепей с DP 13–35 по сравнению с воскообразным кукурузным крахмалом. Отмечено, что соотношение между короткими и длинными цепями амилопектина квиноа выше, чем у амилопектина других крахмалов. Средняя длина цепи амилопектина составляла от 16 до 17 глюкозидных остатков. Внешняя и внутренняя длина цепи амилопектинов квиноа короче, чем у амилопектинов других крахмалов типа A (например, воскообразный кукурузный крахмал) и большинства крахмалов типа B и C (например, картофельный крахмал) [30, 32].

E. Bertoft совместно с другими исследователями классифицировал амилопектин на 4 группы на основе профилей цепей блоков. Амилопектины 1-й группы имели наибольшее количество коротких внутренних единичных цепей и наименьшее количество длинных внутренних единичных цепей. Амилопектины 4-й группы имели прямо противоположную композиционную структуру. Амилопектины 2 и 3 групп были промежуточными между 1 и 4 группами. Амилопектин квиноа имел много общего как с амилопектинами группы 1, так и с амилопектинами группы 2, хотя строго не вписывался ни в одну группу [33].

Таблица 4. Свойства желатинизации крахмала квиноа по DSC

Table 4. DSC gelatinization properties of quinoa starch

Кол-во иссл. образцов	Методы	Содержание крахмала	Скорость сканирования, °С/мин	Диапазон сканирования, °С	T_{or}, °С	T_{pr}, °С	T_{cr}, °С	ΔH_r, Дж/г	Литература
2	DSC	32–40	5		50,60–54,50	60,60–62,60	66,00–71,30	10,30–16,70	[10, 18]
1	DSC	21	10	30−120	59,90	64,50	71,00	11,66	[23]
4	DSC	33	10	30−120	52,20–57,40	54,20– 61,90	67,60– 68,50	7,30–10,50	[28]
2	DSC	21			51,40−51,80	55,70−56,10	64,30−64,50	12,60	[14]
1	DSC	20			54,00	62,20	71,00	11,00	[19]
8	DSC	50	10	40−140	44,60−53,70	50,50−61,70		12,80−15,00	[20]
3	DSC	25	10	25−120	54,25−55,72	61,66−63,01		8,45−9,00	[25]
26	DSC	25	10	25−90	50,10−58,30	56,20−65,00	65,80−74,90	10,80−14,40	[21]
2	DSC	30	10	10−120	64,32−66,61	69,36−71,56	75,78−76,98	4,34−5,10	[13]

DSC − дифференциальная сканирующая калориметрия;
T_{or} − начальная температура;
T_{pr} − пиковая температура;
T_{cr} − конечная температура;
ΔH_r − изменение энтальпии.

DSC – differential scanning calorimetry;
T_{or} – initial temperature;
T_{pr} – peak temperature;
T_{cr} – final temperature;
ΔH_r – change in enthalpy.

Молярное количество А-цепей (DP 6–8) в амилопектине квиноа колеблется в пределах 46,4–5,01 %. Это выше, чем у большинства других амилопектинов. По мнению E. Bertoft, единичный цепной профиль амилопектина квиноа является уникальным среди известных видов крахмала [33].

Физико-химические свойства крахмала. Желатинизация. Для изучения желатинизационных свойств крахмала квиноа зарубежные исследователи использовали дифференциальную сканирующую калориметрию, микроскопическое наблюдение, микроскопию поляризованного света и реометр.

Различия в методах оценки и экспериментальных условиях, представленные в таблице 4, затрудняют сравнения результатов исследований. Вариации свойств желатинизации крахмала квиноа наблюдались даже в рамках одного и того же исследования (строки 4, 6, 8 в таблице 4).

В результате анализа таблицы 4 установлено, что начальная, пиковая и конечная температуры желатинизации крахмала квиноа находятся в интервалах 44,60–66,61, 50,50–71,56 и 64,30–71,30 °С соответственно. Отмечено, что при одинаковом содержании крахмала в квиноа (например, 21 % в строках 2 и 4, 25 % в строках 7 и 8) зарубежными учеными с помощью одного и того же метода получены различные температуры желатинизации крахмала и изменения энтальпии. Это обусловлено либо генетическим разнообразием культуры, либо недооценкой метода.

Сравнительные зарубежные исследования показали, что температура желатинизации крахмала квиноа была ниже, чем у крахмалов амаранта, кукурузы, адзуки, сорго, проса и пшеницы, и была аналогична температуре желатинизации крахмала ячменя [11, 28]. Энтальпия квиноа крахмала ниже, чем у амаранта, кукурузы, крахмала и адзуки, приблизительно одинаковая с сорго и выше, чем у ячменя и пшеничного крахмала [18, 25]. Такие различия в желатинизационных свойствах различных крахмалов можно объяснить различиями в составе и структуре крахмала квиноа [32, 34].

Корреляционный анализ показывает, что температура желатинизации и изменения энтальпии крахмала квиноа были тесно коррелированы с тонкой структурой амилопектина [11, 30]. Высокое количество коротких единичных цепей и низкое количество длинных единичных цепей в амилопектине квиноа могут служить объяснением низких температур желатинизации самого крахмала киноа [30]. Наличие комплексов амилозо-липидных включений, определенных методом дифференциальной сканирующей калориметрии при эндотермическом процессе, протекающем около 100 °С, показало, что изменение энтальпии для амилозо-липидных комплексов крахмала квиноа было ниже, чем в крахмалах ячменя и адзуки.

Набухание и растворимость. C. Li с соавторами и N. Lindeboom с соавторами регистрировали с помощью тестов степень набухания гранул

Таблица 5. Показатели набухания и растворимости крахмала квиноа

Table 5. Indicators of swelling and solubility of quinoa starch

Кол-во иссл. образцов	Показатели	Температура, °С					Литература
		55	65	75	85	95	
8	SP		10,30–20,70	12,60–27,80	15,00–53,80	16,40–52,60	[35]
26	SP	3,33–12,66	12,54–20,31	15,22–22,62	19,04–33,17	16,55–39,89	[21]
2	SP	1,72–2,10	4,95–5,42	7,30–8,54	9,54–10,55	12,53–13,89	[13]
8	S		1,40–3,20	1,80–2,40	2,30–4,40	0,10–4,70	[28]
2	S	1,32–2,72	1,47–2,8	3,14–4,87	4,69–6,28	6,46–7,11	[13]
26	WSI	0,35–6,41	3,24–36,6	6,86–66,65	21,67–75,78	41,39–86,91	[21]
26	AML	0,16–1,59	0,59–3,73	1,42–5,62	2,95–7,38	3,65–8,67	[21]

S − растворимость, %;
WSI − индекс растворимости в воде, %;
SP − сила набухания, г/г;
AML − выщелачивание амилозы, %.

S – solubility, %;
WSI – water solubility index, %;
SP – swelling force, g/g;
AML – amylose leaching, %.

и высвобождение растворимого крахмала во время процесса желатинизации [20, 21, 28]. Крахмалы нагревали при различных температурах. Солюбилизированные и нерастворенные материалы отделяли и взвешивали. Затем рассчитывали силу набухания, индекс растворимости в воде и коэффициент набухания. Показатели набухания и растворимости крахмала квиноа при различных температурах представлены в таблице 5.

В результате анализа таблицы 5 установлено, что с увеличением температуры на каждые 10 °С сила набухания и растворимость крахмала квиноа увеличиваются на 21,5 и 27,0 % соответственно. Индекс растворимости крахмала квиноа при увеличении температуры от 55 до 65 °С резко возрастает в 5–10 раз. При дальнейшем увеличении температуры до 95 °С индекс растворимости возрастает уже в 1,5–2 раза. Отмечено, что выщелачивание амилозы крахмала квиноа в начале нагревания до 75 °С резко возрастает в 1,9–2,7 раз. При нагревании до 95 °С наблюдается медленное увеличение процесса в 1,2–1,6 раз.

Увеличение силы набухания в сторону высокой температуры позволило предположить, что гранулы крахмала квиноа могут лучше сохранять свою целостность при нагревании, чем некоторые другие крахмалы. Например, картофельный. Индекс растворимости в воде и коэффициент набухания крахмала квиноа были отрицательно коррелированы с содержанием амилозы. Это позволяет сделать вывод о том, что амилоза может ограничивать набухание гранул крахмала [20, 21].

Сила набухания крахмала квиноа при низких температурах (например, 55 °С) коррелировала со структурными параметрами амилопектина, такими как соотношение коротких и длинных цепей. Сила набухания, индекс растворимости в воде и коэффициент набухания при более высоких температурах (например, 95 °С) были связаны с внутренней структурой амилопектинов квиноа, такой как молярные количества β-цепей [30]. Полученные результаты позволили предположить роль различных категорий цепей в набухающих свойствах крахмала квиноа, рассмотренных в более ранних исследованиях [32, 34].

Реологические свойства. S. Shrichuvong и др., K. H. Wright и др., W. N. Praznik и др. в своих работах оценивали реологические свойства крахмалов квиноа с помощью вискоанализатора (RVA), вискографа Брабендера (BV) и реометра, оснащенного крахмальной ячейкой [11, 14, 17].

Установлено, что вязкость (PV) крахмала квиноа значительно выше, чем у большинства таких крахмалов, как восковая кукуруза, пшеница, просо, гречиха, белое и красное сорго, амарант [11, 14, 17]. Высокая вязкость крахмала квиноа хорошо коррелирует с высокой силой набухания, описанной выше. Отмечено, что вязкость положительно коррелирует с количеством амилозы и длинноцепочечной фракцией амилопектина. Это может быть связано с тем, что длинные цепи глюканов ограничивают набухание и улучшают способность гранул сохранять свою структуру [21, 36]. Другие исследования выявили параболическую связь между вязкостью и содержанием амилозы [11]. Такие противоречивые результаты показали, что связь между вязкостью и содержанием амилозы является сложной. Другие факторы, такие как размер гранул и сверхдлинные цепи в амилопектине, также могут способствовать высокой вязкости крахмала квиноа [11, 37].

Таблица 6. Свойства ретроградации крахмала квиноа

Table 6. Retrogradation properties of quinoa starch

Кол-во иссл. образцов	Форма образца	Условия хранения	Содержание крахмала, %	T_{or}, °C	T_{pr}, °C	T_{cr}, °C	ΔH_r, Дж/г	R, %	Литература
8	крахмал	4 °C, 4 дня	50					40,80	[20]
3	крахмал	4 °C, 14 дней	25	44,31–45,97	50,81–52,16		0,19–0,40	2,09–5,63	[25]
1	крахмал	4 °C, 6 дней	33	36,20	47,90	61,70	4,20	40,70	[11]

T_{or} – начальная температура;
T_{pr} – пиковая температура;
T_{cr} – конечная температура;
ΔH_r – изменение энтальпии;
R – степень ретроградации, рассчитывается как соотношение между изменением энтальпии ретроградации и желатинизацией крахмала.

T_{or} – initial temperature;
T_{pr} – peak temperature;
T_{cr} – final temperature;
ΔH_r – change in enthalpy;
R – degree of retrogradation, calculated as the ratio between the change in enthalpy of retrogradation and starch gelatinization.

K. N. Jan и др., W. N. Praznik и др., N. Lindeboom и др. проводили исследования крахмала квиноа на колебательную и сдвиговую устойчивость при малых деформациях [13, 17, 20]. Установлено, что устойчивость к сдвигу крахмала квиноа была выше, чем у крахмалов амаранта, восковой кукурузы, проса и гречихи, и была аналогична устойчивости пшеничного крахмала [17]. Высокая устойчивость к сдвигу геля из крахмала квиноа согласуется с предыдущими обсуждениями силы набухания и вязкости. Устойчивость крахмала квиноа к сдвигу положительно коррелировала с содержанием амилозы [20, 38]. Но взаимосвязь между реологическими свойствами и структурой амилозы и амилопектина крахмала квиноа (особенно внутренней структурой) еще предстоит дополнительно изучить.

Ретроградация. Ретроградацию крахмала квиноа изучали несколькими подходами (дифференциальная сканирующая калориметрия, анализ текстуры, синерезис, стабильность замораживания-оттаивания и мутность) [39]. Свойства ретроградации крахмала квиноа, определенные с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, представлены в таблице 6.

Данные таблицы 6 не позволяют в полной мере провести сравнительный анализ ретроградационных свойств крахмала квиноа.

Так N. Lindeboom с соавторами приводит данные только по степени ретроградации (40,8 %), исследуя при этом самое большое количество опытных образцов с содержанием крахмала 50 % в течение 4 дней при 4 °C [20].

S. Srichuwong и др. на одном опытном образце, содержащим 33 % крахмала, в течение 6 дней при той же температуре получил результат степени ретроградации 40,7 % [11]. Однако исследования M. E. Steffolani и др. трех образцов крахмала квиноа с содержанием крахмала 25 % в течение 2-х недель показали очень низкую степень ретроградации (2,09–5,63) по сравнению с предыдущими исследованиями [25]. Температурные режимы ретроградации крахмала квиноа, определенные учеными, не имеют существенных различий между собой в сравнении с показателем изменения энтальпии (ΔH_r), значения которого отличаются в 10 раз.

Рекристаллизацию амилопектина определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрией. На ретроградацию крахмала квиноа существенное влияние оказывает содержание воды и условия хранения. Установлено, что степень ретроградации крахмала квиноа меньше, чем у крахмалов сорго, проса, кукурузы и пшеницы, и выше, чем у крахмала амаранта [11, 25]. Возможная причина низкой степени ретроградации в крахмале квиноа может быть связана с коротким цепями амилопектина, замедляющим образование двойной спиральной структуры [40].

Было обнаружено, что температуры ретроградации отрицательно коррелируют с количеством коротких амилопектиновых цепей DP 6−12 и положительно коррелируют с количеством длинных единичных цепей DP 13−24 [11].

Мутность. Изменение мутности или прозрачности крахмального геля может быть использовано для изучения процесса ретроградации. Крахмальный гель квиноа с меньшим количеством амилозы показал низкую мутность [13]. Как и другие аспекты ретроградации, мутность может зависеть от целого ряда факторов, таких как набухание и остатки гранул, выщелачивание амилозы и амилопектина, распределение длины цепи амилозы и амилопектина

Таблица 7. Восприимчивость крахмала квиноа к ферментам

Table 7. Susceptibility of quinoa starch to enzymes

Кол-во иссл. образ.	Формы образца	Тип фермента	Температура и pH	Инкуба-ционный период, ч	Результаты гидролиза	Литера-тура
1	Сырой крахмал	Грибковая α-амилаза (fungal α-amylase)	30 °C, pH 4,7	24	При ферментативном гидролизе через 24 ч растворяется 3,76 % крахмала	[22]
4	Сырой крахмал	Глюкоамилаза *Aspergillus* sp. K27 (Glucoamylase of *Aspergillus* sp. K27)	40 °C, pH 5,5	3	Степень гидролиза достигла 54–66 % после первого часа; крахмал практически полностью гидролизовался через 3 ч	[39]
1	Сырой крахмал	β-амилаза и изоамилаза (β-amylase и isoamylase)	37 °C, pH 4,8	30	Первоначально наблюдалась высокая скорость гидролиза (0–2 ч), затем медленная до 30 ч. Через первые 2 часа более 70 % крахмала гидролизовалось, и крахмал полностью гидролизовался через 30 ч	[18]
26	Сырой крахмал	α-амилаза поджелудочной железы свиньи (porcine pancreatic α-amylase)	37 °C, pH 6,9	24	Степень гидролиза составила 47,5–80,7 и 82,0–104,4 % через 1 и 24 ч соответственно	[36]
1	Сырой крахмал	α-амилаза и амилоглюкозидаза поджелудочной железы свиньи (porcine pancreas α-amylase and amyloglucosidase)	37 °C, pH 6,0	4	Степень гидролиза крахмала через 4 ч инкубации составила 90 %	[11]

и незначительные компоненты, которые могут маскировать присущую крахмалу мутность [41].

Устойчивость к синерезису и замораживанию-оттаиванию. По мере того как ретроградация прогрессирует, вода вытесняется из крахмального геля за счет рекристаллизации и повторного объединения молекул крахмала. Синерезис оценивается по количеству воды, отделенной от хранения геля, при низкой температуре (например, 4 °C) или от процесса замораживания-оттаивания. Концентрация геля, термическая история и параметры центрифугирования могут существенно повлиять на синерезис крахмального геля.

N. Lindeboom с соавторами обнаружил различия в стабильности замораживания-оттаивания крахмалов 8 видов квиноа с синерезисом после первого цикла в диапазоне от 0 до 35 %. Таким образом, хорошая морозостойкость крахмального геля квиноа может быть достигнута путем выбора подходящего сорта квиноа [19, 39]. Не было обнаружено корреляций между стабильностью замораживания-оттаивания и содержанием амилозы в крахмале квиноа, в то время как корреляции между синерезисом или свободнозернистой стабильностью оттаивания и структурой амилопектина еще не изучены [20, 42].

Восприимчивость к ферментам. Установлено, что крахмал квиноа обладает более высокой чувствительностью к ферментам, чем большинство других крахмалов, таких как ячмень, адзуки, кукуруза, просо, пшеница и сорго [11, 18, 28]. В таблице 7 представлены результаты восприимчивости крахмала квиноа при обработке его различными ферментами.

В качестве основной причины высокой восприимчивости к ферментам была предложена высокая удельная поверхность крахмала киноа [18, 21, 28]. K. Lorenz предположил, что ферментативная восприимчивость крахмала квиноа отрицательно коррелирует с содержанием амилозы. Таким образом, амилоза может снижать восприимчивость фермента на ранней стадии гидролиза [22].

Степень гидролиза фермента после 1 ч инкубации положительно коррелировала с молярным количеством A_{fp}-цепей и количеством коротких единичных цепей амилопектина (DP 6–12) и в то же время отрицательно коррелировала со средней длиной цепи амилопектина [30]. Это происходит потому, что короткие единичные цепи амилопектина, такие как A_{fp}-цепи, слишком коротки, чтобы образовывать двойные спирали, вызывая дефекты в кристаллической структуре. Это делает крахмал более восприимчивым к атаке ферментов [39].

Отмечено, что степень гидролиза крахмала квиноа через 24 ч положительно коррелирована с молярным количеством кристаллических α-цепей, которые образуют кристаллические ламели (Acrystal) [30]. Это может свидетельствовать о том, что скорость ферментативного гидролиза зависит от количества

коротких цепей, в то время как перевариваемый крахмал в большей степени связан с количеством цепей, образующих кристаллическую область.

Выводы

В настоящем обзоре обобщены многолетние зарубежные исследования крахмала квиноа из более чем 30 литературных источников, где представлены следующие результаты:

− получение крахмала из зерна квиноа возможно только в лабораторных условиях различными методами измельчения и замачивания;

− большинство исследований указывает на содержание амилозы в крахмале квиноа до 10 %;

− амилопектин крахмала квиноа отличается высоким количеством коротких единичных цепей со степенью полимеризации меньше 12 и очень низким количеством длинных единичных цепей со степенью полимеризации от 13 до 35;

− соотношение между короткими и длинными цепями амилопектина крахмала квиноа выше, чем у других крахмалов;

− размер гранул крахмала квиноа находится в диапазоне 0,4–2,0 мкм, что значительно меньше, чем у большинства известных крахмалов;

− крахмал квиноа относится к полиморфному типу А и имеет степень кристаллизации 21,50–43,00 %, что примерно на уровне степени кристаллизации пшеничного крахмала (36,4 %), ржи (27,5 %), тритикале (28,6 %), но выше, чем у ячменя (18,9 %);

− температура желатинизации и энтальпия крахмала квиноа ниже, чем у крахмала амаранта, кукурузы, сорго, просо и пшеницы, что обусловлено тонкой структурой амилопектина;

− установлено, что с увеличением температуры на каждые 10 °C сила набухания и растворимость крахмала квиноа увеличивается на 21,5–27,0 %. Индекс растворимости крахмала квиноа при увеличении от 55 до 65 °C резко возрастет в 5–10 раз;

− вязкость крахмала квиноа выше, чем у большинства известных крахмалов, что коррелирует с высокой силой набухания;

− различные зарубежные данные не позволяют в полной мере провести сравнительный анализ ретроградационных свойств крахмала квиноа;

− крахмал квиноа обладает более высокой чувствительностью к ферментам, чем большинство известных крахмалов, что обусловлено высокой удельной поверхностью крахмала.

Однако в направлении изучения процесса выделения, морфологической структуры и физико-химических свойств крахмала зерна квиноа осталось еще много вопросов, ответы на которые будут получены и от российских ученых.

Таким образом, в работе представлены результаты научных исследований о способах выделения крахмала из квиноа, его химическом составе и методах определения амилозы; о структуре крахмальных зерен, их форме, типе и степени кристаллизации; о физико-химических свойствах крахмала, включающих желатинизацию, набухание, растворимость, реологические свойства, ретроградацию, изменения прозрачности крахмального геля и восприимчивость к ферментам, которые будут определять выбор технологических параметров при разработке рецептур и технологий продуктов питания, в том числе специализированного назначения для людей с непереносимостью глютена (целиакией). Дальнейшие исследования химического состава квиноа позволят удовлетворить возрастающий спрос на данную продукцию и расширить ассортимент отечественного рынка безглютеновых продуктов питания.

Критерии авторства

М. Айдер предоставил доступ к зарубежным статьям. Т. В. Орлова изучала, переводила зарубежную литературу. Авторы совместно проанализировали теоретические и экспериментальные данные и представили обобщенные результаты химического состава, морфологической структуры и физико-химических свойств крахмала зерна квиноа.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution

M. Aider provided access to foreign articles. T.V. Orlova studied and translated foreign literature. The authors analyzed the theoretical and experimental data together, as well as presented and summarized results of the chemical composition, morphology, and structure of physical and chemical properties of the starch grain quinoa.

Conflict of interest

The authors declare that there is no conflict of interest regarding the publication of this article.

Список литературы

1. Крупнов, В. А. Производство киноа в Перу / В. А. Крупнов // Успехи современной науки. – 2017. – Т. 2, № 5. – С. 147–150.

2. Breeding perspectives of quinoa (*Chenopodium quinoa*) in the Moscow region / P. Kezimana, E. V. Romanova, M. S. Gins [et al.] // Теоретические и прикладные проблемы агропромышленного комплекса. – 2020. – Т. 45, № 3. – С. 19–22. https://doi.org/10.32935/2221-7312-2020-45-2-19-22.

3. Наливайко, Д. С. Исследование химического состава зерна киноа, реализуемого в уральском регионе / Д. С. Наливайко, Н. Ю. Меркулова // Технология и товароведение инновационных пищевых продуктов. – 2015. – Т. 31, № 2. – С. 63–65.

4. Бец, Ю. А. Разработка сдобного изделия с применением цельнозерновой муки киноа белой / Ю. А. Бец, Н. Л. Наумова // Вестник Камчатского государственного технического университета. – 2020. – № 51. – С. 35–39. https://doi.org/10.17217/2079-0333-2020-51-35-39.

5. Рязанцева, А. О. К вопросу об использовании семян киноа в технологии мясных продуктов комбинированного состава / А. О. Рязанцева, Е. Е. Курчаева, Н. А. Каширина // Технологии и товароведение сельскохозяйственной продукции. – 2017. – Т. 9, № 2. – С. 80–87.

6. Елисеева, Л. Г. Формирование показателей качества и пищевой ценности пшеничного хлеба с применением муки киноа / Л. Г. Елисеева, Е. В. Жиркова, Д. С. Кокорина // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2019. – Т. 368–369, № 2–3. – С. 35–38.

7. Щеколдина, Т. В. Инновации в технологии производства безглютеновых продуктов питания / Т. В. Щеколдина. – Уфа : Аэтерна, 2019. – 98 с.

8. Щеколдина, Т. В. Изучение биологической ценности семян квиноа (*Chenopodium quinoa* Willd.) для создания специализированных продуктов питания / Т. В. Щеколдина, Е. А. Черниховец, А. Г. Христенко // Техника и технология пищевых производств. – 2016. – Т. 42, № 3. – С. 90–97.

9. Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*: Willdenow) starch / P. C. Araujo-Farro, G. Podadera, P. J. A. Sobral [et al.] // Carbohydrate Polymers. – 2010. – Vol. 81, № 4. – P. 839–848. https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2010.03.051.

10. Characterization of quinoa starch / W. A. Atwell, B. M. Patrick, L. A. Johnson [et al.] // Cereal Chemistry. – 1983. – Vol. 60, № 1. – P. 9–11.

11. Physicochemical properties and starch digestibility of whole grain sorghums, millet, quinoa and amaranth flours, as affected by starch and non-starch constituents / S. Srichuwong, D. Curti, S. Austin [et al.] // Food Chemistry. – 2017. – Vol. 233. – P. 1–10. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.04.019.

12. Comparison of protein extraction solutions for rice starch isolation and effects of residual protein content on starch pasting properties / S. T. Lim, J. Lee, D. Shin [et al.] // Starch/Stärke. – 1999. – Vol. 51, № 4. – P. 120–125. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-379X(199904)51:4<120::AID-STAR120>3.0.CO;2-A.

13. Structural, thermal and rheological properties of starches isolated from Indian quinoa varieties / K. N. Jan, P. S. Panesar, J. C. Rana [et al.] // International Journal of Biological Macromolecules. – 2017. – Vol. 102. – P. 315–322. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.04.027.

14. Isolation and characterization of *Atriplex hortensis* and sweet *Chenopodium quinoa* starches / K. H. Wright, K. C. Huber, D. J. Fairbanks [et al.] // Cereal Chemistry. – 2002. – Vol. 79, № 5. – P. 715–719. https://doi.org/10.1094/CCHEM.2002.79.5.715.

15. Li, G. Quinoa starch: structure, properties, and applications / G. Li, F. Zhu // Carbohydrate Polymers. – 2018. – Vol. 181. – P. 851–861. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.067.

16. Starch-based spherical aggregates: Screening of small granule sized starches for entrapment of a model flavouring compound vanillin / T. A. Tari, U. S. Annapure, R. S. Singhal [et al.] // Carbohydrate Polymers. – 2013. – Vol. 53, № 1. – P. 45–51. https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00293-X.

17. Molecular background of technological properties of selected starches / W. Praznik, N. Mundigler, A. Kogler // Starch/Stärke. – 1999. – Vol. 51, № 6. – P. 197–211. https://doi.org/10.1002/(sici)1521-379x(199906)51:6<197::aid-star197>3.3.co;2-b.

18. Tang, H. Characterization of storage starches from quinoa, barley and adzuki seeds / H. Tang, K. Watanabe, T. Mitsunaga // Carbohydrate Polymers. – 2002. – Vol. 49, № 1. – P. 13–22. https://doi.org/10.1016/S0144-8617(01)00292-2.

19. Food components in fractions of quinoa seed / H. Ando, Y. Chen, H. Tang [et al.] // Food Science and Technology Research. – 2002. – Vol. 8, № 1. – P. 80–84. https://doi.org/10.3136/fstr.8.80.

20. Characteristics of starch from eight quinoa lines / N. Lindeboom, P. R. Chang, K. C. Falk [et al.] // Cereal Chemistry. – 2005. – Vol. 82, № 2. – P. 216–222. https://doi.org/10.1094/CC-82-0216.

21. Li, G. Physicochemical properties of quinoa starch / G. Li, S. Wang, F. Zhu // Carbohydrate Polymers. – 2016. – Vol. 137. – P. 328–338. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.064.

22. Lorenz, K. Quinoa (*Chenopodium quinoa*) starch − physicochemical properties and functional characteristics / K. Lorenz // Starch/Stärke. – 1990. – Vol. 42, № 3. – P. 81–86. https://doi.org/10.1002/star.19900420302.

23. Qian, J. Characterization of *Amaranthus cruentus* and *Chenopodium quinoa* starch / J. Qian, M. Kuhn // Starch/Stärke. – 1999. – Vol. 51, № 4. – P. 116–120. https://doi.org/10.1002/(sici)1521-379x(199904)51:4<116::aid-star116>3.3.co;2-i.

24. Linsberger-Martin, G. Effects E. Effects of high hydrostatic pressure on the RS content of amaranth, quinoa and wheat starch / G. Linsberger-Martin, B. Lukasch, E. Berghofer // Starch/Stärke. – 2012. – Vol. 64, № 2. – P. 157–165. https://doi.org/10.1002/star.201100065.

25. Steffolani, M. E. Study of the physicochemical and functional characterization of quinoa and kañiwa starches / M. E. Steffolani, A. E. León, G. T. Pérez // Starch/Stärke. – 2013. – Vol. 65, № 11–12. – P. 976–983. https://doi.org/10.1002/star.201200286.

26. Characterisation of nutrient profile of quinoa (*Chenopodium quinoa*), amaranth (*Amaranthus caudatus*), and purple corn (*Zea mays* L.) consumed in the North of Argentina: Proximates, minerals and trace elements / A. C. Nascimento, C. Mota, I. Coelho [et al.] // Food Chemistry. – 2014. – Vol. 148. – P. 420–426. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.09.155.

27. Li, G. Molecular structure of quinoa starch / G. Li, F. Zhu // Carbohydrate Polymers. – 2017. – Vol. 158. – P. 124–132. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.12.001.

28. Lindeboom, N. Analytical, biochemical and physicochemical aspects of starch granule size, with emphasis on small granule starches: A review / N. Lindeboom, P. R. Chang, R. T. Tyler // Starch/Stärke. – 2004. – Vol. 56, № 3–4. – P. 89–99. https://doi.org/10.1002/star.200300218.

29. Molecular structural characteristics of quinoa starch / K. Watanabe, N. L. Peng, H. Tang [et al.] // Food Science and Technology Research. – 2007. – Vol. 13, № 1. – P. 73–76. https://doi.org/10.3136/fstr.13.73.

30. Li, G. Amylopectin molecular structure in relation to physicochemical properties of quinoa starch / G. Li, F. Zhu // Carbohydrate Polymers. – 2017. – Vol. 164. – P. 396–402. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.014.

31. Ruales, J. Properties of starch and dietary fibre in raw and processed quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willd) seeds / J. Ruales, B. M. Nair // Plant Foods for Human Nutrition. – 1994. – Vol. 45, № 3. – P. 223–246. https://doi.org/10.1007/BF01094092.

32. Internal unit chain composition in amylopectins / E. Bertoft, K. Piyachomkwan, P. Chatakanonda [et al.] // Carbohydrate Polymers. – 2008. – Vol. 74, № 3. – P. 527–543. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.04.011.

33. Bertoft, E. On the nature of categories of chains in amylopectin and their connection to the super helix model / E. Bertoft // Carbohydrate Polymers. – 2004. – Vol. 57, № 2. – P. 211–224. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.04.015.

34. Srichuwong, S. Physicochemical properties of starch affected by molecular composition and structures: a review / S. Srichuwong, J. L. Jane // Food Science and Biotechnology. – 2007. – Vol. 16, № 5. – P. 663–674. https://doi.org/10.1007/s13197-018-3530-2.

35. Granule-bound starch synthase I (GBSSI) in quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) and its relationship to amylose content / N. Lindeboom, P. R. Chang, R. T. Tyler [et al.] // Cereal Chemistry. – 2005. – Vol. 82, № 3. – P. 246–250. https://doi.org/10.1094/CC-82-0246.

36. Li, G. Physicochemical properties of quinoa flour as affected by starch interactions / G. Li, F. Zhu // Food Chemistry. – 2017. – Vol. 221. – P. 1560–1568. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.137.

37. Debet, M. R. Why do gelatinized starch granules not dissolve completely? Roles for amylose, protein, and lipid in granule "ghost" integrity / M. R. Debet, M. J. Gidley // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2007. – Vol. 55, № 12. – P. 4752–4760. https://doi.org/10.1021/jf070004o.

38. Li, G. Effect of high pressure on rheological and thermal properties of quinoa and maize starches / G. Li, F. Zhu // Food Chemistry. – 2018. – Vol. 241. – P. 380–386. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.08.088.

39. Vamadevan, V. Structure-function relationships of starch components / V. Vamadevan, E. Bertoft // Starch/Stärke. – 2015. – Vol. 67, № 1–2. – P. 55–68. https://doi.org/10.1002/star.201400188.

40. Zhu, F. Isolation, composition, structure, properties, modifications, and uses of yam starch / F. Zhu // Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. – 2015. – Vol. 14, № 4. – P. 357–386. https://doi.org/10.1111/1541-4337.12134.

41. Starch retrogradation: A comprehensive review / S. Wang, C. Li, L. Copeland [et al.] // Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. – 2015. – Vol. 14, № 5. – P. 568–585. https://doi.org/10.1111/1541-4337.12143.

42. Studies on *Chenopodium quinoa* and *Amaranthus paniculatas* starch as biodegradable fillers in LDPE films / N. T. Ahamed, R. S. Singhal, P. R. Kulkarni [et al.] // Carbohydrate Polymers. – 1996. – Vol. 31, № 3. – P. 157–160. https://doi.org/10.1016/S0144-8617(96)00019-7.

References

1. Krupnov VA. Production of quinoa in Peru. Modern science success. 2017;2(5):147–150. (In Russ.).

2. Kezimana P, Romanova EV, Gins MS, Marakhova AI, Vanyurikhina AF. Breeding perspectives of quinoa (*Chenopodium quinoa*) in the Moscow region. Theoretical and Applied Problems of Agro-industry. 2020;45(3):19–22. https://doi.org/10.32935/2221-7312-2020-45-2-19-22.

3. Nalivayko DS, Merkulova NYu. The study of the chemical composition of grain quinoa sold in the Ural region. Technology and Merchandising of the Innovative Foodstuff. 2015;31(2):63–65. (In Russ.).

4. Betz YuA, Naumova NL. Pastry product development with application of wholegrain quinoa white flour. Bulletin of Kamchatka State Technical University. 2020;(51):35–39. (In Russ.). https://doi.org/10.17217/2079-0333-2020-51-35-39.

5. Ryazantseva AO, Kurchaeva EE, Kashirina NA. To a question of use of seeds of a kino in technology of meat products of the combined structure. Tekhnologii i tovarovedenie sel′skokhozyaystvennoy produktsii [Technology and commodity science of agricultural products]. 2017;9(2):80–87. (In Russ.).

6. Eliseeva LG, Zhirkova EV, Kokorina DS. Formation of the quality indicators and nutritional value of wheat bread with application of flour quinoa. News of institutes of higher education. Food technology. 2019;368–369(2–3):35–38. (In Russ.).

7. Shchekoldina TV. Innovatsii v tekhnologii proizvodstva bezglyutenovykh produktov pitaniya [Innovations in gluten-free food technology]. Ufa: Aehterna; 2019. 98 p. (In Russ.).

8. Shchekoldina TV, Chernihovets EA, Hristenko AG. The study of biological value of quinoa seeds (*Chenopodium quinoa*) to create specialized food products. Food Processing: Techniques and Technology. 2016;42(3):90–97. (In Russ.).

9. Araujo-Farro PC, Podadera G, Sobral PJA, Menegalli FC. Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*: Willdenow) starch. Carbohydrate Polymers. 2010;81(4):839–848. https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2010.03.051.

10. Atwell WA, Patrick BM, Johnson LA, Glass RW. Characterization of quinoa starch. Cereal Chemistry. 1983;60(1):9–11.

11. Srichuwong S, Curti D, Austin S, King R, Lamothe L, Gloria-Hernandez H. Physicochemical properties and starch digestibility of whole grain sorghums, millet, quinoa and amaranth flours, as affected by starch and non-starch constituents. Food Chemistry. 2017;233:1–10. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.04.019.

12. Lim ST, Lee J, Shin D, Lim HS. Comparison of protein extraction solutions for rice starch isolation and effects of residual protein content on starch pasting properties. Starch/Stärke. 1999;51(4):120–125. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-379X(199904)51:4<120::AID-STAR120>3.0.CO;2-A.

13. Jan KN, Panesar PS, Rana JC, Singh S. Structural, thermal and rheological properties of starches isolated from Indian quinoa varieties. International Journal of Biological Macromolecules. 2017;102:315–322. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.04.027.

14. Wright KH, Huber KC, Fairbanks DJ, Huber CS. Isolation and characterization of *Atriplex hortensis* and sweet *Chenopodium quinoa* starches. Cereal Chemistry. 2002;79(5):715–719. https://doi.org/10.1094/CCHEM.2002.79.5.715.

15. Li G, Zhu F. Quinoa starch: structure, properties, and applications. Carbohydrate Polymers. 2018;181:851–861. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.067.

16. Tari TA, Annapure US, Singhal RS, Kulkarni PR. Starch-based spherical aggregates: Screening of small granule sized starches for entrapment of a model flavouring compound vanillin. Carbohydrate Polymers. 2013;53(1):45–51. https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00293-X.

17. Praznik W, Mundigler N, Kogler A, Pelzl B, Huber A, Wollendorfer M. Molecular background of technological properties of selected starches. Starch/Stärke. 1999;51(6):197–211. https://doi.org/10.1002/(sici)1521-379x(199906)51:6<197::aid-star197>3.3.co;2-b.

18. Tang H, Watanabe K, Mitsunaga T. Characterization of storage starches from quinoa, barley and adzuki seeds. Carbohydrate Polymers. 2002;49(1):13–22. https://doi.org/10.1016/S0144-8617(01)00292-2.

19. Ando H, Chen Y, Tang H, Shimizu M, Watanabe K, Mitsunaga T. Food components in fractions of quinoa seed. Food Science and Technology Research. 2002;8(1):80–84. https://doi.org/10.3136/fstr.8.80.

20. Lindeboom N, Chang PR, Falk KC, Tyler RT. Characteristics of starch from eight quinoa lines. Cereal Chemistry. 2005;82(2):216–222. https://doi.org/10.1094/CC-82-0216.

21. Li G, Wang S, Zhu F. Physicochemical properties of quinoa starch. Carbohydrate Polymers. 2016;137:328–338. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.064.

22. Lorenz K. Quinoa (*Chenopodium quinoa*) starch − physicochemical properties and functional characteristics. Starch/Stärke. 1990;42(3):81–86. https://doi.org/10.1002/star.19900420302.

23. Qian J, Kuhn M. Characterization of *Amaranthus cruentus* and *Chenopodium quinoa* starch. Starch/Stärke. 1999;51(4):116–120. https://doi.org/10.1002/(sici)1521-379x(199904)51:4<116::aid-star116>3.3.co;2-i.

24. Linsberger-Martin G, Lukasch B, Berghofer E. Effects of high hydrostatic pressure on the RS content of amaranth, quinoa and wheat starch. Starch/Stärke. 2012;64(2):157–165. https://doi.org/10.1002/star.201100065.

25. Steffolani ME, León AE, Pérez GT. Study of the physicochemical and functional characterization of quinoa and kañiwa starches. Starch/Stärke. 2013;65(11–12):976–983. https://doi.org/10.1002/star.201200286.

26. Nascimento AC, Mota C, Coelho I, Gueirao S, Santos M, Matos AS, et al. Characterisation of nutrient profile of quinoa (*Chenopodium quinoa*), amaranth (*Amaranthus caudatus*), and purple corn (*Zea mays* L.) consumed in the North of Argentina: Proximates, minerals and trace elements. Food Chemistry. 2014;148:420–426. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.09.155.

27. Li G, Zhu F. Molecular structure of quinoa starch. Carbohydrate Polymers. 2017;158:124–132. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.12.001.

28. Lindeboom N, Chang PR, Tyler RT. Analytical, biochemical and physicochemical aspects of starch granule size, with emphasis on small granule starches: A review. Starch/Stärke. 2004;56(3–4):89–99. https://doi.org/10.1002/star.200300218.

29. Watanabe K, Peng NL, Tang H, Mitsunaga T. Molecular structural characteristics of quinoa starch. Food Science and Technology Research. 2007;13(1):73–76. https://doi.org/10.3136/fstr.13.73.

30. Li G, Zhu F. Amylopectin molecular structure in relation to physicochemical properties of quinoa starch. Carbohydrate Polymers. 2017;164:396–402. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.014.

31. Ruales J, Nair BM. Properties of starch and dietary fibre in raw and processed quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willd) seeds. Plant Foods for Human Nutrition. 1994;45(3):223–246. https://doi.org/10.1007/BF01094092.

32. Bertoft E, Piyachomkwan K, Chatakanonda P, Sriroth K. Internal unit chain composition in amylopectins. Carbohydrate Polymers. 2008;74(3):527–543. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.04.011.

33. Bertoft E. On the nature of categories of chains in amylopectin and their connection to the super helix model. Carbohydrate Polymers. 2004;57(2):211–224. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.04.015.

34. Srichuwong S, Jane JL. Physicochemical properties of starch affrcted by molecular composition and structures: a review. Food Science and Biotechnology. 2007;16(5):663–674. https://doi.org/10.1007/s13197-018-3530-2.

35. Lindeboom N, Chang PR, Tyler RT, Chibbar RN. Granule-bound starch synthase I (GBSSI) in quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) and its relationship to amylose content. Cereal Chemistry. 2005;82(3):246–250. https://doi.org/10.1094/CC-82-0246.

36. Li G, Zhu F. Physicochemical properties of quinoa flour as affected by starch interactions. Food Chemistry. 2017;221:1560–1568. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.137.

37. Debet MR, Gidley MJ. Why do gelatinized starch granules not dissolve completely? Roles for amylose, protein, and lipid in granule “ghost” integrity. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2007;55(12):4752–4760. https://doi.org/10.1021/jf070004o.

38. Li G, Zhu F. Effect of high pressure on rheological and thermal properties of quinoa and maize starches. Food Chemistry. 2018;241:380–386. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.08.088.

39. Vamadevan V, Bertoft E. Structure-function relationships of starch components. Starch/Stärke. 2015;67(1–2):55–68. https://doi.org/10.1002/star.201400188.

40. Zhu F. Isolation, composition, structure, properties, modifications, and uses of yam starch. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. 2015;14(4):357–386. https://doi.org/10.1111/1541-4337.12134.

41. Wang S, Li C, Copeland L, Niu Q, Wang S. Starch retrogradation: A comprehensive review. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. 2015;14(5):568–585. https://doi.org/10.1111/1541-4337.12143.

42. Ahamed NT, Singhal RS, Kulkarni PR, Kale DD, Pal M. Studies on *Chenopodium quinoa* and *Amaranthus paniculatas* starch as biodegradable fillers in LDPE films. Carbohydrate Polymers. 1996;31(3):157–160. https://doi.org/10.1016/S0144-8617(96)00019-7.