



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FUNCIONALES DE HARINAS DE TRIGO SARRACENO OBTENIDAS A PARTIR DE GRANOS TRATADOS CON ALTAS PRESIONES HIDROSTÁTICAS

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Curso: 2018/19

**Alumno: Cristina Gallego Gallego
Tutor: Pedro Antonio Caballero Calvo
Tutor externo: Ángel Gutiérrez de la Fuente**

Máster en Calidad, Desarrollo e Innovación de Alimentos
E.T.S. Ingenierías Agrarias, Campus de la Yutera (Palencia)
Universidad de Valladolid

Índice

| | |
|--|----|
| RESUMEN | 1 |
| ABSTRACT | 1 |
| 1. INTRODUCCIÓN | 2 |
| 1.1. La tecnología de altas presiones hidrostáticas | 2 |
| 1.2. El empleo de APH para modificación física de materias primas provenientes de cereales | 3 |
| 1.3. Aplicación de altas presiones hidrostáticas sobre otras matrices: pseudocereales | 5 |
| 1.4. La importancia del trigo sarraceno como ingrediente alimentario | 5 |
| 2. OBJETIVO | 7 |
| 3. MATERIALES Y MÉTODOS | 7 |
| 3.1. Materiales | 7 |
| 3.2. Métodos | 8 |
| 3.2.1. <i>Remojo previo del grano de trigo sarraceno</i> | 8 |
| 3.2.2. <i>Preparación de las muestras para el tratamiento APH</i> | 8 |
| 3.2.3. <i>Tratamiento APH de las muestras</i> | 8 |
| 3.2.4. <i>Obtención de las harinas a partir de las muestras de grano tratadas</i> | 8 |
| 3.2.5. <i>Propiedades funcionales</i> | 9 |
| 3.2.5.1. <i>Propiedades de hidratación</i> | 9 |
| 3.2.5.2. <i>Propiedades emulsionantes y de formación de espuma</i> | 10 |
| 3.2.6. <i>Propiedades de empastado de las harinas</i> | 11 |
| 3.2.7. <i>Comportamiento reológico de los geles</i> | 12 |
| 3.2.8. <i>Análisis de color de las harinas</i> | 13 |
| 3.2.9. <i>Determinación del contenido de fenoles totales de las harinas</i> | 13 |
| 3.2.10. <i>Análisis estadístico</i> | 14 |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 14 |
| 4.1. <i>Propiedades funcionales</i> | 14 |
| 4.1.1. <i>Propiedades de hidratación</i> | 14 |
| 4.1.2. <i>Propiedades emulsionantes y de formación de espuma</i> | 16 |
| 4.2. <i>Propiedades de empastado de las harinas</i> | 18 |
| 4.3. <i>Comportamiento reológico de los geles</i> | 21 |
| 4.4. <i>Análisis de color de las harinas</i> | 23 |
| 4.5. <i>Determinación del contenido de fenoles totales de las harinas</i> | 24 |
| 5. CONCLUSIONES | 25 |
| AGRADECIMIENTOS | 26 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 26 |

RESUMEN

El tratamiento con altas presiones hidrostáticas (APH) es una de las diferentes técnicas innovadoras utilizadas para la modificación física de harinas. Sin embargo, el efecto de este tratamiento sobre granos enteros ha sido escasamente estudiado. En este trabajo se ha evaluado el efecto de cuatro tratamientos con APH realizados a 600 MPa de presión: APH en 1 ciclo de 30 minutos con y sin remojo previo a 40°C, y APH en 2 ciclos de 15 minutos cada uno, con y sin remojo previo a 40°C. El tratamiento APH fue aplicado sobre granos enteros de trigo sarraceno, de los que posteriormente se obtuvo harina que fue caracterizada desde el punto de vista de sus propiedades funcionales y nutricionales. Los resultados obtenidos mostraron un aumento significativo de los valores de todas las propiedades de hidratación con los tratamientos APH con remojo previo a 40°C, mientras que los valores de las propiedades emulsionantes y espumantes se vieron reducidos con las altas presiones hidrostáticas. Respecto a las propiedades de empastado, se observó que el tratamiento APH con remojo previo reduce significativamente la viscosidad de pico y la retrogradación, mientras que aumenta la viscosidad de caída, la viscosidad final y la estabilidad. La viscosidad de pico también se vio afectada por el número de ciclos, aumentando en mayor medida con APH en 2 ciclos. Las propiedades de viscoelásticas de geles no se modificaron significativamente en función de ninguno de los factores de estudio. En cuanto a los parámetros de color, el tono no se vio afectado por el número de ciclos ni por la presencia de remojo previo. La luminosidad disminuyó significativamente con el tratamiento APH con remojo previo, pero no se vio afectada por el número de ciclos. Finalmente, la saturación aumentó de forma significativa con el tratamiento APH con remojo previo, siendo aún mayor con un tratamiento de dos ciclos. Respecto a las propiedades nutricionales, se evaluó también el contenido de polifenoles, ya que este pseudocereal se caracteriza por una alta concentración de dichos compuestos. Los tratamientos APH realizados no afectaron negativamente a este parámetro, por lo que previsiblemente se mantuvo el potencial antioxidante asociado a la harina de trigo sarraceno.

Palabras clave: altas presiones hidrostáticas, trigo sarraceno, grano entero, propiedades funcionales

ABSTRACT

High hydrostatic pressure (HHP) is one of the different innovative techniques used for physical modification of flours. However, the application of this treatment on whole

grains has been scarcely studied. In this work, the effect of four treatments with HHP at 600 MPa have been evaluated: HHP in 1 cycle during 30 minutes with and without presoaking at 40°C, and HHP in 2 cycles of 15 minutes each cycle with and without presoaking at 40°C. HHP treatment was applied on whole grains of buckwheat, and then flour was obtained. This flour was characterized by its functional and nutritional properties. The obtained results showed a significant increase in all hydration properties values after HHP treatment with pre-soaking at 40°C, while the emulsifying and foaming properties were reduced with high hydrostatic pressure. In relation to the pasting properties, it has been observed that the presence of pre-soaking in HHP treatment significantly reduced peak viscosity and setback, as well as increased trough viscosity, final viscosity and breakdown. Peak viscosity was also affected by the number of cycles, with higher values after HHP in 2 cycles. Gel viscoelastic properties were not significantly influenced by any studied factor. Considering the color parameters, hue was not affected by number of cycles and pre-soaking. Lightness significantly decreased in pre-soaked samples, but it was not influenced by the number of cycles. Finally, chroma also increased in pre-soaked samples, with higher values after the HHP treatment in 2 cycles. Regarding nutritional properties, the content of polyphenols has also been evaluated, since this pseudocereal is characterized by a high concentration of these compounds. HHP treatments did not affect negatively this parameter, so the antioxidant characteristics associated with buckwheat flour is expected to be maintained.

Keywords: high hydrostatic pressure, buckwheat, whole grain, functional properties

1. INTRODUCCIÓN

1.1. La tecnología de altas presiones hidrostáticas

Las altas presiones hidrostáticas (APH) es una tecnología emergente no térmica de procesamiento de alimentos, adecuada para la producción de alimentos mínimamente procesados. El tratamiento se lleva a cabo entre 100 y 1000 MPa (Daoudi, 2004), a temperaturas bajas, por debajo de 45°C (Muntean *et al.*, 2016) y sobre alimentos previamente envasados. Como medio principal de transmisión de la presión se utiliza generalmente el agua. Cabe destacar que las APH ofrecen un tratamiento homogéneo en todos los puntos del alimento a procesar, ya que la presión aplicada se distribuye de forma uniforme e instantánea independientemente del volumen y geometría del alimento (Estrada *et al.*, 2005). Actúa en la mayor parte de los componentes de los alimentos como agua, proteínas y almidón. Afecta únicamente a los enlaces no

covalentes causando daños estructurales en los biopolímeros, incluyendo la desnaturalización de las proteínas y la gelatinización del almidón (Hu *et al.*, 2011).

La aplicación de las altas presiones es conocida desde el siglo pasado en el campo de la ciencia de los materiales inorgánicos, donde se combinan presiones de más de 100 MPa con temperaturas de 1000°C para la producción de cerámicas o aleaciones de metales (Hoover *et al.*, 1989). En el sector de la alimentación, su aplicación ha adquirido importancia en las tres últimas décadas, aunque su utilidad se dio a conocer con Bert Hite, en 1899, cuando éste diseñó un equipo de alta presión con el que demostró que la aplicación de altas presiones en leche, carne y zumos de frutas reducía la carga microbiana (Daoudi, 2004). Sin embargo, no fue hasta 1992 cuando salieron al mercado los primeros productos tratados por esta tecnología (Daoudi, 2004). A partir de entonces, de forma general, las APH han sido utilizadas en el sector alimentario en el ámbito de la seguridad alimentaria, como una tecnología emergente de conservación gracias a la inactivación de microorganismos, la cual viene acompañada por una retención de compuestos funcionales o nutricionales presentes en los productos.

1.2. El empleo de APH para modificación física de materias primas provenientes de cereales

Uno de los sectores más amplios en alimentación es el de los cereales. Estos son el contribuyente más importante a la dieta humana en todo el mundo. Las harinas y los almidones, generalmente procedentes de éstos, son utilizadas para la producción de un gran número de alimentos. Hoy en día, existe un interés creciente en la modificación física de estas materias primas mediante tecnologías de transformación innovadoras, con el objetivo mejorar su funcionalidad tecnológica y su composición nutricional (De Pablos, 2018). De forma general, se pretenden modificar la estructura molecular y propiedades del almidón y, por tanto, el proceso de gelatinización y retrogradación de este biopolímero (Padalino *et al.*, 2016). Una de las tecnologías empleada para llevar a cabo los objetivos mencionados son las altas presiones hidrostáticas (APH), aunque también se han estudiado otras como los tratamientos hidrotérmicos (HMT), el microondas, los ultrasonidos y los pulsos eléctricos de alto voltaje.

En la bibliografía científica existen varios estudios sobre el efecto de las altas presiones hidrostáticas con el fin de producir modificaciones físicas sobre la harina de sorgo (Vallons & Arendt, 2009b), harina de avena y mijo (Angioloni & Collar, 2012), almidón de maíz (Cappa *et al.*, 2016; Li & Zhu, 2018), harina de arroz tipo waxy

(Cappa *et al.*, 2016) y granos de arroz (Huang *et al.*, 2009; Ravichandran *et al.*, 2018; Yu *et al.*, 2017), entre otros. En la mayoría de los casos se ha estudiado cómo afecta el tratamiento APH a diferentes presiones, pero autores como Deng *et al.* (2014) investigaron los efectos de realizar estos tratamientos de forma continua durante 30 minutos o en dos ciclos de 15 minutos. Estos observaron que la realización del tratamiento en dos ciclos podría mejorar la funcionalidad del almidón de arroz. Sin embargo, a día de hoy no se dispone de mucha información sobre el impacto que la aplicación de las APH en continuo o en ciclos pudiera tener sobre las modificaciones estructurales del almidón.

En la mayor parte de los estudios realizados, el tratamiento APH se realiza sobre harinas o almidón extraído a partir de estas. Estos son mezclados con agua para obtener un contenido de humedad final determinado. Las suspensiones almidón/harina-agua se envasan al vacío en bolsas de polietileno y son selladas para prevenir el contacto entre el fluido de presurización y la suspensión. En la bibliografía científica también existen trabajos realizados sobre granos enteros, sin embargo, estos son muy limitados. La mayoría de éstos se centran en arroz, con el objetivo principal de estudiar los efectos de las APH en las propiedades y cinética de gelatinización y en las propiedades de hidratación de dichos granos (Huang *et al.*, 2009; Ravichandran *et al.*, 2018; Yu *et al.*, 2017). Autores, como los dos últimos citados, han investigado la influencia de realizar un remojo previo a diferentes temperaturas antes de realizar el tratamiento APH, ya que varían los resultados de absorción de agua, color y grado de gelatinización de los granos de arroz. Balbinoti *et al.* (2018) observaron que la mayor absorción de agua se vio durante las primeras 4 horas en granos de arroz. Además, en el caso de otros tratamientos hidrotérmicos de los granos, como es el caso del “parbolong”, se ha estudiado la migración de compuestos de la cascarilla hacia el endospermo (Bhattacharya, 2004).

En los estudios realizados sobre materias primas provenientes de cereales tratadas con APH, se ha podido observar que las propiedades funcionales de granos, harinas o almidones son modificadas con la aplicación de un tratamiento de altas presiones hidrostáticas. Varios autores han constatado un aumento de diferentes propiedades de hidratación con el aumento de la presión en diferentes matrices como los granos de arroz (Ravichandran *et al.*, 2018; Yu *et al.*, 2017), el almidón de lentejas (Ahmed *et al.*, 2016) o el almidón de quinoa (Ahmed *et al.*, 2018), entre otros. Sin embargo, el efecto de las APH sobre las propiedades de empastado y/o reológicas de harinas y almidones no presentan una tendencia tan clara, sino que dependen del origen botánico de éstas. Estas propiedades también se ven afectadas por las condiciones de

tratamiento (Yang *et al.*, 2017). Así, algunos autores han demostrado la existencia de una relación directa de la presión de trabajo y la viscosidad de pico cuando los almidones de arroz y quinoa se sometieron a tratamientos APH (Ahmed *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2012). Por el contrario, la relación de estas variables fue inversa cuando se trató de almidón de lenteja (Ahmed *et al.*, 2016). Del mismo modo, estudios han constatado también un aumento del módulo viscoso, así como una reducción del módulo elástico con un aumento de la presión de trabajo en almidón de quinoa. Sin embargo, el efecto sobre esta variable fue opuesto en el caso de almidón de maíz (Li & Zhu, 2018).

1.3. Aplicación de altas presiones hidrostáticas sobre otras matrices: pseudocereales

Los pseudocereales constituyen una materia prima alternativa a los cereales que está acaparando un interés creciente por parte de la industria alimentaria. Se encuentran compuestos mayoritariamente por almidón y, generalmente, se caracterizan por un valor nutricional intrínseco superior al que presentan los cereales, debido a un contenido superior de proteínas, ácidos grasos poliinsaturados y otros componentes bioactivos con función antioxidante. La tecnología APH se ha aplicado también sobre diversas matrices que pertenecen a esta categoría. Este es el caso del amaranto (Condés *et al.*, 2012), la quinoa (Ahmed *et al.*, 2018; Li & Zhu, 2018) y el trigo sarraceno. Sobre este último, Liu *et al.* (2016b) observaron en almidón de trigo sarraceno de la especie *F. tartaricum*, que cuanto más alta era la presión de tratamiento, hasta un máximo de 600 MPa, aumentaba el contenido en amilosa y la temperatura de empastado, mientras que el poder de hinchamiento del gránulo, la dureza y la viscosidad disminuían. Cambios similares fueron observados por Liu *et al.*, (2016a) en trigo sarraceno común. Cabe destacar que estos estudios fueron realizados sobre almidón. Las investigaciones centradas en la aplicación de APH en granos enteros de TS son prácticamente inexistentes. El único estudio científico existente en granos de trigo sarraceno, realizado por Deng *et al.* (2015), se llevó a cabo para analizar el efecto de este tratamiento sobre su contenido de compuestos fitoquímicos y digestibilidad de proteínas. Sin embargo, la modificación de las propiedades funcionales de la harina de este pseudocereal no ha sido estudiada con anterioridad.

1.4. La importancia del trigo sarraceno como ingrediente alimentario

El trigo sarraceno (TS) es una dicotiledónea que pertenece a la familia Polygonaceae, por lo que está categorizado como un pseudocereal. Es originario del continente asiático, donde fue cultivado durante los siglos V y VI. Posteriormente, en los siglos XIV y XV se introdujo en Europa y 200 años más tarde se extendió a América. En

relación a la morfología, puede variar dependiendo de la especie, pero generalmente la semilla presenta una forma irregular, con 4 superficies triangulares y una longitud comprendida entre 4 y 9 mm (Alvarez *et al.*, 2010). El grano de TS está compuesto por diferentes elementos como cáscara, salvado, endospermo y el embrión. Las reservas de almidón se almacenan en el endospermo, como en los cereales comunes, y el embrión, con sus dos cotiledones, se extiende a través del endospermo almidonado (Alvarez *et al.*, 2010).

Existen muchas especies de trigo sarraceno cultivadas en todo el mundo, sin embargo, solo las especies *Fagopyrum sculentum Moench* (TS común) y *F. tartaricum Gaertner* son cultivadas para consumo humano (Ikeda, 2002). Los principales países productores y consumidores de este cultivo son China, que produce el 55 % del total mundial, seguido por Rusia (20%), Ucrania (15%) y Polonia (3%) (Myers & J, 1994).

Actualmente, el trigo sarraceno está cobrando importancia a nivel mundial como cultivo con fines alimentarios debido a que presenta un alto valor nutricional. Esto se refleja en su alto contenido de minerales, vitaminas B₁ y B₂, proteínas, flavonoides y fitoesteroles (Zielinski *et al.*, 2009). Además, se caracteriza por poseer una actividad antioxidante mayor que otros granos (Zielinski & Kozłowska, 2000). Ésta está ligada a su alto contenido en compuestos fenólicos, que se encuentran en valores significativamente más altos en la cascarilla que en el resto del grano (Sedej *et al.*, 2012). Sin embargo, las tecnologías de procesado pueden modificar esta característica, como es el caso de los tratamientos térmicos que inducen la degradación de compuestos fenólicos y, por tanto, una pérdida de actividad antioxidante (Cilla *et al.*, 2018). En cuanto al efecto de las APH sobre estos compuestos se han constatado resultados contradictorios en los estudios realizados sobre trigo sarraceno. Zhou *et al.*, 2015 vieron que este tratamiento mejora o mantiene la actividad antioxidante de las harinas, mientras que Blaszczyk *et al.* (2013) observaron una reducción de dicha actividad.

Este pseudocereal también está cobrando importancia por su carencia de gluten, de forma que ha adquirido especial protagonismo en la formulación de productos para celíacos. Sin embargo, a pesar de los beneficios nutricionales que tiene el trigo sarraceno para este sector de la población, su harina presenta una funcionalidad tecnológica limitada para la elaboración de productos de panadería. A pesar de ello, el TS se ha propuesto como ingrediente para el desarrollo de productos horneados sin gluten como pan, galletas y crackers (Dapčević *et al.*, 2013). En todo caso, la sustitución del gluten en este tipo de productos representa un gran desafío

tecnológico. La ausencia de este conjunto de proteínas impide el adecuado desarrollo de la masa durante el amasado y horneado, resultando, de forma general, en una masa líquida que origina productos con un color deficiente y otros defectos de calidad tras el horneado (Gallagher *et al.*, 2004).

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, el TS es una matriz interesante a la hora de elaborar productos sin gluten. Sin embargo, existe la necesidad de mejorar la funcionalidad de su harina con el objetivo de posibilitar su empleo en el desarrollo de productos de panificación sin gluten de una elevada calidad organoléptica.

2. OBJETIVO

El objetivo principal de este trabajo fue estudiar el efecto del tratamiento APH de granos de trigo sarraceno, sobre las propiedades funcionales y nutricionales de la harina resultante.

Para lograr la consecución de este objetivo los granos se sometieron a un tratamiento APH aplicado a 600 MPa, estudiándose el efecto de remojo de los granos, y el número de ciclos de tratamiento sobre las propiedades físico-químicas, de empastado y reológicas de harinas para comprobar si existe una mejora de la funcionalidad de la harina con dicho tratamiento. En este trabajo también se pretendió analizar el color de las harinas y el contenido de fenoles totales de éstas para constatar la posible mejora de las propiedades nutricionales tras el tratamiento APH.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales

Para la realización de este estudio se empleó una partida de grano de TS perteneciente a la variedad Panda, suministrado por Siro Agro (Palencia, España).

Para los ensayos de propiedades funcionales se utilizó agua destilada con el equipo Milli RO de Millipore (Madrid, España) y aceite de maíz Koipe Assua (Deoleo, Córdoba, España). Para los análisis del contenido de fenoles totales se utilizaron los siguientes reactivos: ácido clorhídrico (HCl) concentrado al 37%, metanol (CH₃OH), carbonato de sodio saturado (Na₂CO₃) y ácido sulfúrico (H₂SO₄), todos ellos de la marca Panreac (Barcelona, España); también se empleó reactivo de Folin-Ciocalteu de Merck (Madrid, España) y ácido gálico de Sigma-Aldrich (Madrid, España).

3.2. Métodos

3.2.1. Remojo previo del grano de trigo sarraceno

Para estudiar el efecto del remojo se prepararon dos muestras de granos de trigo sarraceno y se sometieron a remojo en agua destilada, en proporción 1:4 (p/v) durante 4 horas a una temperatura de 40°C. Posteriormente, dichos granos fueron escurridos.

3.2.2. Preparación de las muestras para el tratamiento APH

Se prepararon cuatro muestras para la realización de los tratamientos con altas presiones hidrostáticas. Dos de ellas fueron sometidas a remojo en las condiciones indicadas en el punto anterior y otras dos se emplearon sin remojo. Para cada tratamiento se mezclaron 50 gramos de grano de trigo sarraceno con 200 gramos de agua destilada y se empaquetaron a vacío en bolsas flexibles de poliamida/polietileno co-extruido (30/130 µm de espesor) suministradas por Pargón (Salamanca, España).

3.2.3. Tratamiento APH de las muestras

Los tratamientos de altas presiones hidrostáticas se realizaron en el Instituto Tecnológico Agrario de Castilla y León (Zamadueñas, España). Las muestras fueron tratadas en un equipo de altas presiones hidrostáticas Wave 6000/135 (NC Hyperbaric, Burgos, España) con un recipiente de 135 litros y 200 mm de diámetro. El agua de la red pública se utilizó como líquido de transmisión de presión. Las cuatro muestras antes mencionadas (dos con remojo y dos sin remojo) fueron sometidas a un tratamiento APH a 600 MPa de presión de trabajo, llevándose a cabo los tratamientos en un único ciclo de 30 minutos y dos ciclos de 15 minutos. El tiempo de aumento de presión fue de 3 minutos y la tasa de descompresión de 33,3 MPa/s. La Tabla 1 muestra el diseño experimental desarrollado en el presente trabajo.

Tabla 1. Diseño de experiencias e identificación de las variables de estudio

| Codificación de la muestra | Presión de trabajo en el tratamiento APH | Remojo previo al tratamiento APH | Nº de ciclos APH |
|----------------------------|--|----------------------------------|------------------|
| Control | Sin tratamiento APH | Sin remojo | 0 |
| APH 1c/30min | 600 MPa | Sin remojo | 1 |
| APH 2c/15min | 600 MPa | Sin remojo | 2 |
| APH 1c-R40°C | 600 MPa | 40°C, 4 horas | 1 |
| APH 2c - R40°C | 600 MPa | 40°C, 4 horas | 2 |

3.2.4. Obtención de las harinas a partir de las muestras de grano tratadas

Tras el tratamiento APH, los granos de trigo sarraceno fueron escurridos y se estabilizaron mediante un secado, realizado a baja temperatura (40°C), hasta una humedad de 7 al 9%. A continuación, tanto las muestras tratadas como la control, se acondicionaron al 22% de humedad previamente a su molienda, con el objeto de que

la cascarilla adquiriera mayor flexibilidad durante el contacto de las muelas del molino y evitar su fracturación. Posteriormente, se molieron con un molino Faribon (F6003 PH, Omas, Padova, Italia), separándose la cascarilla de la harina, recuperándose una fracción adicional de salvado con una granulometría gruesa que fue sometida a una molienda adicional, realizada con un molino Fidibus Medium (Komo Grain Mills, Penninberg, Austria). Por último, la harina y salvado obtenidos se sometieron a un tamizado con un tamiz de 250 μm , con el objeto de comprobar su adecuada granulometría y se estabilizaron mediante secado a baja temperatura (40°C) hasta conseguir una humedad inferior al 14%.

3.2.5. Propiedades funcionales

3.2.5.1. Propiedades de hidratación

Respecto a estas propiedades se determinó, por triplicado para cada muestra, el índice de absorción de agua (WAI), el índice de solubilidad en agua (WSI), el poder de hinchamiento (SP), la capacidad de absorción de agua (WAC) y la capacidad de retención de agua (WHC).

La capacidad de retención de agua (WHC) es decir, la capacidad que tiene la harina para retener el agua añadida sin ser sometida a ninguna fuerza externa, expresada en g de agua/g de materia seca, fue determinada siguiendo el método descrito por Nelson (2001) con modificaciones. Se introdujeron 2g \pm 0,01 g de materia seca de cada muestra (PM) en tubos de falcón previamente pesados (PR), se añadieron 20 mL de agua destilada y se mantuvieron en reposo durante 24 horas. Posteriormente, se desechó el sobrenadante cuidadosamente y se pesó el tubo con el sedimento (PT).

La capacidad de retención de agua se calculó como:

$$WHC = (PT - PR)/PM \quad (1)$$

La capacidad de absorción de agua (WAC), después de ser centrifugada, expresada en g de agua/g de muestra seca, fue determinada por el método de centrifugación descrito por Beuchat (1977). Se introdujeron 2 g \pm 0,01 g de materia seca de cada muestra (PM) en tubos de falcón previamente pesados (PR), se añadieron 20 mL de agua destilada y se agitó en vórtex durante 30 segundos. Se dejó reposar 10 minutos y se volvió a agitar durante 30 segundos. A continuación, se centrifugó durante 25 minutos a 3000 g. Posteriormente se desechó el sobrenadante, se colocaron los tubos girados sin tapón en un ángulo de 15 a 20° respecto a la horizontal y se introdujeron en una estufa a 50°C durante 25 minutos. Por último se pesaron los tubos (PT).

La capacidad de absorción de agua se calculó como:

$$WAC = (PT - PR)/PM \quad (2)$$

Los índices de absorción y solubilidad en agua (WAI y WSI, respectivamente), expresados en g de agua/ g de muestra seca y g agua/ 100 g muestra seca, respectivamente y el poder de hinchamiento (SP), expresado en g agua/ g muestra seca, se determinaron por el método descrito por Kaushal *et al.* (2012). Se introdujeron 2 g \pm 0,01 g de materia seca de cada muestra (PM) en tubos de falcón previamente pesados (PR), se añadieron 20 mL de agua destilada y se agitaron con vórtex. A continuación, los tubos se calentaron 15 minutos en un baño a temperatura de ebullición. Se enfriaron durante 1 hora a temperatura ambiente y se centrifugaron a 3000 g durante 10 minutos. Posteriormente, se trasvasó el sobrenadante de cada tubo a cápsulas previamente pesadas (PC) y se introdujeron en la estufa durante 24 horas a 110°C. Los tubos sin sobrenadante fueron pesados (PS) y las cápsulas tras el tiempo establecido se atemperaron durante 40 minutos y se pesaron (PSL).

Los índices de absorción y solubilidad de agua (WAI y WSI, respectivamente) y el poder de hinchamiento (SP) se calcularon como:

$$WAI = \frac{(PS-PR)}{PM} \quad (3)$$

$$WSI = \frac{(PSL-PC)}{PM} \cdot 100 \quad (4)$$

$$SP = \frac{(PS-PR)}{PM-(PSL-PC)} \quad (5)$$

3.2.5.2. Propiedades emulsionantes y de formación de espuma

Dentro de las propiedades emulsionantes se determinaron de acuerdo al método descrito por Naczk *et al.* (1985) la actividad emulsionante (EA) y la estabilidad de la emulsión formada (ES), expresadas en porcentaje. Para ello se introdujeron 7g \pm 0,01 g de materia seca de cada muestra (PM) en vasos de precipitados de 250 mL y se añadieron 100 mL de agua destilada mezclándolo manualmente hasta su dispersión total. A continuación se añadieron 100 mL de aceite de maíz y se batió la mezcla durante 1 minuto a 1000 rpm con un homogeneizador Ultra-Turrax, modelo T25 digital de la marca IKA (Staufen, Alemania). Inmediatamente se transfirió la mezcla a 4 tubos, añadiendo 45 mL (VT) en cada uno y se centrifugó durante 5 minutos a 1300g. Se hizo lectura del volumen de la capa de emulsión formada (VE_1).

La actividad emulsionante (EA) se calculó como:

$$EA = \frac{VE_1}{VT} \cdot 100 \quad (6)$$

A continuación, se llevaron los tubos a 80°C durante 30 minutos en un baño de agua, se dejaron atemperar otra media hora y se volvieron a centrifugar a 1300 g durante 5 minutos. Por último se apuntó el volumen de la capa de emulsión que se mantiene (VE_{80}).

La estabilidad de la emulsión (ES) se calculó como:

$$ES = \frac{VE_{80}}{VT} \cdot 100 \quad (7)$$

Dentro de las propiedades de formación de espuma, se determinaron, por triplicado, la capacidad que tiene la muestra de harina de formar espuma (FC), expresada en ml de espuma/ g de muestra, y la estabilidad de esa espuma formada (FS), expresada en porcentaje.

La capacidad de formar espuma y la estabilidad de esta, expresadas en ml/g de muestra y porcentaje, respectivamente, se determinaron siguiendo el método descrito por Collar & Angioloni (2014a, 2014b). Se vertieron 30 mL de agua destilada a 30°C en probetas, se añadió cuidadosamente en cada una de ellas 1,5 g \pm 0,01 g de materia seca de muestra (PM), se dejó caer al fondo y se apuntó el volumen inicial total (VT_1). A continuación se introdujo un espumador en la probeta y durante 30 segundos se subió y bajó el espumador. Se apuntó el volumen final (VF_0) y el volumen de espuma (VE_0). Se dejó en reposo 60 min y se apuntó el volumen final (VF_{60}) y el volumen final de espuma (VE_{60}).

FC y FS se calcularon como:

$$FC = VE_0/PM \quad (8)$$

$$FS = (VE_{60}/VE_0) \cdot 100 \quad (9)$$

3.2.6. Propiedades de empastado de las harinas

Las propiedades de empastado se han determinado mediante el reómetro Kinexus Pro+ (Malvern, Reino Unido) con el accesorio para medida de almidón (35 mm diameter 2 blade paddle (M4)) siguiendo el método Standard 2 (AACC International, 2010). Los perfiles de viscosidad para cada muestra fueron determinados sobre suspensiones formadas por 3,5 gramos de harina con 14% de humedad en 25 gramos de agua. El equipo registra la viscosidad de la mezcla cuando se somete a un proceso de calentamiento y enfriamiento posterior.

Las muestras se calentaron de 50 a 95 °C a un ritmo de 12,16 °C/min después de permanecer durante 1 minuto en equilibrio a 50 °C. Se mantuvieron durante 5 minutos a 95 °C y, posteriormente, se enfriaron desde 95 °C a 50 °C a un ritmo de 8,3 °C/min.

Una vez alcanzados los 50°C tras el enfriamiento, las muestras se mantuvieron durante 2 minutos a esta temperatura.

Los parámetros proporcionados por el equipo al finalizar el análisis son la viscosidad máxima o de pico (PV, *peak viscosity*) que indica la máxima viscosidad alcanzada por la muestra durante la fase de calentamiento; la estabilidad (BR, *breakdown*), que es la diferencia entre la viscosidad máxima y la viscosidad de caída (TR, *trough*); la viscosidad de caída (TR), que es la viscosidad mínima durante la aplicación de temperatura constante a 95 °C; la retrogradación (ST, *setback*), que es la diferencia entre la viscosidad final (FV, *final viscosity*) y la viscosidad de caída (TR); la viscosidad final (FV), que es el valor de la viscosidad de la muestra al final del ciclo; la temperatura de empastado (PT, *pasting temperature*), o temperatura a la que los gránulos de almidón comienzan a hincharse y gelatinizar debido a la absorción de agua; y el tiempo de pico (Pt, *peak time*), que es el tiempo al que se registra la viscosidad máxima (PV). Cada una de las muestras se analizó por duplicado.

3.2.7. Comportamiento reológico de los geles

Se estudiaron las propiedades reológicas de los geles elaborados procedentes de la medida de las propiedades de empastado. Para evaluar reológicamente dichos geles se realizaron ensayos dinámicos oscilatorios de barrido de esfuerzos y barrido de frecuencias con un reómetro Kinexus Pro+ (Malvern Instruments Ltd, Malven, Reino Unido), provisto de una geometría de placas paralelas y superficie serrada de 40 mm de diámetro, con una separación de 1 mm entre las placas. Ambos ensayos se realizaron conjuntamente y por duplicado.

Los ensayos de barrido de esfuerzos se realizaron en el rango de 0,1 a 1000 Pa y a una frecuencia de 1 Hz, manteniendo una temperatura constante de 25°C controlada por un módulo Peltier KNX2002 C25P, apoyado por un baño de recirculación KNX2002 de la misma casa comercial que el reómetro. El resultado de estos ensayos nos permitió localizar el esfuerzo máximo (τ_{max}) que era capaz de soportar la estructura del gel antes de romperse (al producirse un descenso del módulo elástico G' y el aumento de $\tan \delta$), estableciéndose la región viscoelástica lineal (LVR).

Los ensayos de barridos de frecuencias se realizaron en el intervalo de 10 a 1 Hz a una deformación constante del 1%. Los módulos elástico (G') y viscoso (G'') y la tangente del ángulo de desfase ($\tan \delta$), obtenidos en los barridos de frecuencias, se ajustaron a ecuaciones potenciales del tipo:

$$G'(\omega) = G'_{\omega 1} \cdot \omega^a \quad (10)$$

$$G''(\omega) = G''_{\omega 1} \cdot \omega^b \quad (11)$$

$$\tan \delta(\omega) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} = \left(\frac{G''}{G'}\right)_{\omega 1} \cdot \omega^{(b-a)} = (\tan \delta)_{\omega 1} \cdot \omega^c \quad (12)$$

Los coeficientes $G'_{\omega 1}$ y $G''_{\omega 1}$ y $(\tan \delta)_{\omega 1}$, representan los módulos elástico y viscoso y la tangente de pérdida a un rango de frecuencia constante de 1 Hz. Los parámetros “a”, “b” y “c” representan constantes experimentales que cuantifican el grado de dependencia de estos módulos y de la tangente de pérdida con la variación de frecuencia. ω es la frecuencia angular (rad^{-1}) (Ronda *et al.*, 2011; Ronda *et al.*, 2013).

3.2.8. Análisis de color de las harinas

Para medir el color de las harinas se utilizó el colorímetro PCE-CSM5 (Tobarra, Albacete) y el software CQCS3. La medición se llevó a cabo en el espacio de color L^*C^*h , definido por la Comisión Internacional de la Iluminación (CIE) con el iluminante patrón D65 y el Observador 10°. Para ello, se tomaron muestras de cada harina y se realizaron 5 mediciones de cada una.

3.2.9. Determinación del contenido de fenoles totales de las harinas

Para la determinación del contenido de fenoles totales se preparó una solución A de HCl (2N), metanol y agua en proporción 1:80:10 (v/v/v) y una solución B formada por metanol y ácido sulfúrico (98%, v/v) en proporción 10:1 (v/v). Por otro lado, se pesaron 0,5 gramos de cada muestra de harina, por duplicado, en tubos de centrifuga de 15 mL; se añadieron 4 mL de solución A, se agitaron en vórtex y se colocaron en un baño con agitación a temperatura ambiente durante 2 horas. A continuación, se centrifugaron a 3500 g durante 10 minutos, se guardó el sobrenadante y se repitió nuevamente el proceso desde la adición de la solución A en los tubos. De este modo se extrajeron los extractos fenólicos solubles. Sobre el sedimento dejado tras la segunda centrifugación se añadieron 5 mL de solución B, se agitaron en vórtex y se dejaron en el baño en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. Después se centrifugaron en las mismas condiciones que los extractos solubles y se guardó el sobrenadante, obteniéndose los extractos insolubles.

Una vez obtenidos los extractos se prepararon para la medida de sus absorbancias. Para ello se vertieron 1,58 mL de agua destilada, 100 μL de reactivo de Folin-Ciocalteu y 20 μL de extracto a tubos de ensayo en este orden. A continuación se añadieron 300 μL de una disolución saturada de Na_2CO_3 y se llevaron a un baño a 40°C durante 30 minutos. Siguiendo el mismo procedimiento, se prepararon blancos por duplicado para el análisis de los extractos solubles y de los insolubles. Por último, se midieron las absorbancias en espectrofotómetro Lambda 25 UV/VIS (Perkin Elmer,

Massachusetts, United States) a 750 y 765 nm. El contenido de fenoles totales se midió en comparación con una curva de calibración realizada con ácido gálico en concentraciones de 0,1 a 0,7 mg/mL.

3.2.10. Análisis estadístico

Los resultados obtenidos de las muestras a estudio fueron analizados con el programa Statgraphics Centurion XVI (StatPoint Technologies Inc, Warrenton, USA). Todos los datos fueron presentados como valores medios y analizados mediante un análisis de la varianza simple (ANOVA) utilizando el test LSD de Fisher ($p < 0,05$) para detectar diferencias significativas entre las medias con un nivel de confianza del 95% ($p < 0,05$). Asimismo, se realizó un análisis de varianza multifactorial para evaluar el efecto de los tratamientos.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Propiedades funcionales

4.1.1. Propiedades de hidratación

Los valores obtenidos para las propiedades de hidratación estudiadas se representan en la Tabla 2.

En cuanto a la capacidad de retención de agua (WHC) se observó que la presencia de un remojo a 40°C previo al tratamiento APH tiene un efecto significativo ($p < 0,01$) sobre esta propiedad. Las muestras tratadas con APH durante un ciclo de 30 minutos mostraron una capacidad de retención de agua significativamente ($p < 0,05$) más elevada que la mostrada por la muestra control. Asimismo, la operación de remojo a 40°C dio lugar a un incremento significativo ($p < 0,05$) de la variable WHC tras el tratamiento APH, con respecto a las muestras que no fueron sometidas a remojo. Un efecto similar fue observado por Yu *et al.* (2017), quienes obtuvieron un aumento de la capacidad de retención de agua en granos de arroz integral tratado con APH a 500 MPa, independientemente del número de ciclos, con un remojo previo a 40°C. El aumento de esta propiedad ha sido atribuido con anterioridad al remojo a elevada temperatura, que causa la ruptura de enlaces moleculares en el endospermo, como aquellos existentes en los glucanos que integran los gránulos de almidón (amilosa y amilopectina), favoreciendo la formación de enlaces entre los grupos hidroxilo de dichos glucanos y las moléculas de agua (Balbinoti *et al.*, 2018). La mayor capacidad de retención de agua en las muestras tratadas con APH en un ciclo podría relacionarse con el tiempo de mantenimiento de alta presión, durante este periodo pueden penetrar a través de la capa periférica de salvado mayor cantidad de moléculas de agua (Yu *et al.*, 2017).

Tabla 2. Propiedades de hidratación de las muestras de harina obtenidas a partir de granos de trigo sarraceno tratados con altas presiones hidrostáticas (APH)

| | WHC (g H ₂ O/g ms) | WAC (g/g) | WAI (g/g) | WSI (g/100g) | SP (g/g) |
|---------------------------|-------------------------------|-----------|-----------|--------------|----------|
| Control | 3,26a | 1,88a | 4,92a | 4,4a | 5,15a |
| APH 1c/30min | 3,45b | 1,93b | 4,80a | 4,4a | 5,02a |
| APH 2c/15min | 3,34ab | 1,89a | 4,82a | 4,3a | 5,04a |
| APH 1c-R40°C | 3,97c | 1,94b | 5,18b | 4,6ab | 5,42b |
| APH 2c - R40°C | 3,88c | 2,01c | 5,37c | 5,3b | 5,67c |
| SE | 0,04 | 0,01 | 0,04 | 0,3 | 0,05 |
| Nº ciclos | ns | ns | ns | ns | * |
| Remojo | ** | ** | ** | ns | ** |
| Nº ciclos · remojo | ns | ** | ns | ns | ns |

Los valores con letra diferente en la misma columna son significativamente diferentes ($p < 0,05$). * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$ y ns= no significativo ($p > 0,05$). WHC: capacidad de retención de agua; WAC: capacidad de absorción de agua; WAI: índice de absorción de agua; WSI: índice de solubilidad de agua; PS: poder de hinchamiento. ms: muestra seca

Respecto a la capacidad de absorción de agua (WAC), se observó que tanto la presencia de un remojo previo a APH como la interacción de este con el número de ciclos de tratamiento tuvieron un efecto significativo ($p < 0,01$) sobre esta propiedad. Tal y como se muestra en la Tabla 2, las muestras tratadas con APH durante un ciclo de 30 minutos mostraron un valor de WAC significativamente ($p < 0,05$) mayor que el mostrado por la muestra control. Del mismo modo, el tratamiento APH con remojo previo a 40°C produjo un incremento significativo ($p < 0,05$) de esta variable respecto a las muestras no sometidas a remojo, siendo éste más destacable con tratamiento APH en dos ciclos. La variable WAC depende del grado de asociación de las cadenas de almidón, que controlan la disponibilidad de lugares de unión con las moléculas de agua (Gani *et al.*, 2017). El aumento de los valores de WAC en las muestras sometidas a un remojo previo es similar al descrito por Meng *et al.* (2018), quienes detectaron un aumento de 11 g/100 g a 46,5 g/100 g en arroz con un tratamiento de 400 MPa y un remojo de 5 horas.

En relación al índice de absorción de agua (WAI), como se observa en la Tabla 2, se vio afectado de forma significativa por la realización de un remojo a 40°C previo al tratamiento APH. Las muestras tratadas con APH en 1 y 2 ciclos, sometidas previamente a un remojo a una temperatura de 40°C, presentaron un incremento significativo ($p < 0,05$) de la variable WAI de 5,28% y 9,15%, respectivamente, en relación a la muestra control. Dichas muestras también reflejaron un aumento del índice de absorción de agua con respecto a las muestras que no fueron sometidas a remojo. Mandge *et al.* (2011) también observaron un aumento de los valores de WAI

en una mezcla de granos de cereales sometidos a un remojo a 50°C durante 5 horas y un cocinado a presión.

En cuanto al índice de solubilidad (WSI) no se vio modificado de forma significativa por ninguno de los tres factores de estudio. Sin embargo, las muestras sometidas a una operación de remojo a 40°C previo al tratamiento APH mostraron un índice de solubilidad significativamente ($p < 0,05$) más elevado que los mostrados por la muestra control y por las muestras que no fueron sometidas a remojo. Por último, el poder de hinchamiento (SP) se vio afectado significativamente por el número de ciclos ($p < 0,05$) y por la presencia de un remojo a 40°C previo al tratamiento APH ($p < 0,01$). Las muestras de harina tratadas con APH y sometidas a un remojo previo mostraron un incremento significativo ($p < 0,05$) del poder de hinchamiento respecto a la muestra control y a las muestras que no fueron sometidas a remojo. Del mismo modo, respecto a las muestras sometidas a remojo previo, el incremento fue más elevado con un tratamiento APH en dos ciclos de 15 minutos cada uno que en un solo ciclo de 30 minutos. Unnikrishnan & Bhattacharya (1981) observaron la misma tendencia en granos de arroz sancochados (sometidos a remojo, cocinado a presión con vapor y secado), aumentando el SP con respecto a los granos de arroz crudos. Las variables descritas en este párrafo, WSI y SP, representan medidas de la magnitud de la interacción entre las cadenas de almidón dentro de los dominios amorfo y cristalino (Singh & Kaur, 2004). Las modificaciones observadas en ambas variables posiblemente estén determinadas por un cambio en la interacción entre las cadenas de almidón como consecuencia del tratamiento APH.

4.1.2. Propiedades emulsionantes y de formación de espuma

Los valores obtenidos para las propiedades de emulsión y espumantes analizadas están recogidos en la Tabla 3.

La actividad emulsionante (EA) es la máxima cantidad de aceite emulsionado por la proteína en una determinada cantidad de harina (Akubor *et al.*, 2000). Se observó que, tanto la realización de un remojo a 40°C previo al tratamiento APH, como la interacción entre dicho factor y el número de ciclos de APH tuvieron un efecto significativo ($p < 0,01$) sobre esta variable. En cuanto a la estabilidad de la emulsión (ES), se vio que tanto los dos factores mencionados anteriormente, como el número de ciclos de tratamiento APH mostraron un efecto significativo ($p < 0,01$) sobre ella. Las muestras de harina tratadas con APH, en cualquiera de las condiciones, mostraron una actividad y estabilidad de la emulsión significativamente ($p < 0,05$) más bajas que las mostradas por la muestra control. Del mismo modo, la práctica de un remojo a 40°C previamente

al tratamiento APH produjo una reducción significativa ($p < 0,05$) de las variables EA y ES con respecto a las muestras que fueron sometidas a remojo. Asimismo, la harina tratada con APH durante dos ciclos de 15 minutos cada uno, sin operación de remojo a 40°C , mostraron unos valores de las variables EA y ES más bajos que los mostrados por la harina sometida a tratamiento APH en un ciclo de 30 minutos. Se ha observado en otros estudios científicos cómo el efecto de la presión induce la desnaturalización de las proteínas, las cuales están implicadas en la actividad y estabilidad de emulsiones. Esta desnaturalización puede conducir a la agregación de dichas proteínas debido a la formación de puentes disulfuro intermoleculares (Galazka *et al.*, 2000). En relación con la variable ES, Kato & Nakai (1980) informaron de que la pérdida de la estabilidad está relacionada con la pérdida de flexibilidad molecular de las proteínas, derivada de la agregación mencionada anteriormente.

Tabla 3. Propiedades emulsionantes y espumantes de las muestras de harina obtenidas a partir de granos de trigo sarraceno tratados con altas presiones hidrostáticas (APH)

| | EA (%) | ES (%) | FC (ml/g de muestra) | FS (%) |
|---------------------------|--------|--------|----------------------|--------------------|
| Control | 55,6e | 20,8d | 0,71c | 44,44 ^a |
| APH 1c/30min | 44,4d | 11,1c | 0,26a | n.d. |
| APH 2c/15min | 33,3c | 5,6b | 0,39b | n.d. |
| APH 1c-R40°C | 5,6a | 3,8a | n.d. | n.d. |
| APH 2c - R40°C | 18,1b | 3,1a | 0,19a | n.d. |
| SE | 0,6 | 0,4 | 0,04 | 2,5 |
| Nº ciclos | ns | ** | ** | |
| Remojo | ** | ** | ** | |
| Nº ciclos · remojo | ** | ** | ns | |

Los valores con letra diferente en la misma columna son significativamente diferentes ($p < 0,05$). * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$ y ns= no significativo ($p > 0,05$). EA: actividad emulsionante; ES: estabilidad de la emulsión; FC: capacidad de formación de espuma; FS: estabilidad de formación de espuma. n.d. presencia de espuma no detectada

La capacidad de formación de espuma (FC) y la estabilidad (FS) de ésta también depende de las proteínas de la harina, generalmente de la película interfacial formada por estas, que mantiene las burbujas de aire en suspensión y disminuyen la velocidad de coalescencia (Du *et al.*, 2014). Como se observa en la Tabla 3, tanto el número de ciclos de tratamiento APH, como la presencia de un remojo previo a dicho tratamiento afectaron significativamente ($p < 0,01$) a la variable FC. Todas las muestras de harinas vieron significativamente ($p < 0,05$) reducida esta propiedad respecto al control, pero en mayor medida las muestras sometidas a remojo previo al tratamiento APH, llegando incluso a no formar ninguna espuma en el caso de la muestra sometida a remojo y a un tratamiento APH en un solo ciclo (APH 1c-R40°C). En el caso de la estabilidad de

la espuma, en ninguna muestra de harina, excepto la control, se detectó espuma pasados los 60 minutos. En relación a esta reducción, se sabe que la agregación de proteínas producida por las APH puede favorecer la interacción entre las proteínas presentes en las muestras de harina tratadas, haciendo que pasen a formar precipitados o gel. La formación de éstos disminuye la capacidad de formación de espuma y su estabilidad (Yang *et al.*, 2009).

4.2. Propiedades de empastado de las harinas

Los valores de los parámetros de empastado y los perfiles viscosimétricos de las muestras se encuentran reflejados en la Tabla 4 y la Figura 1, respectivamente.

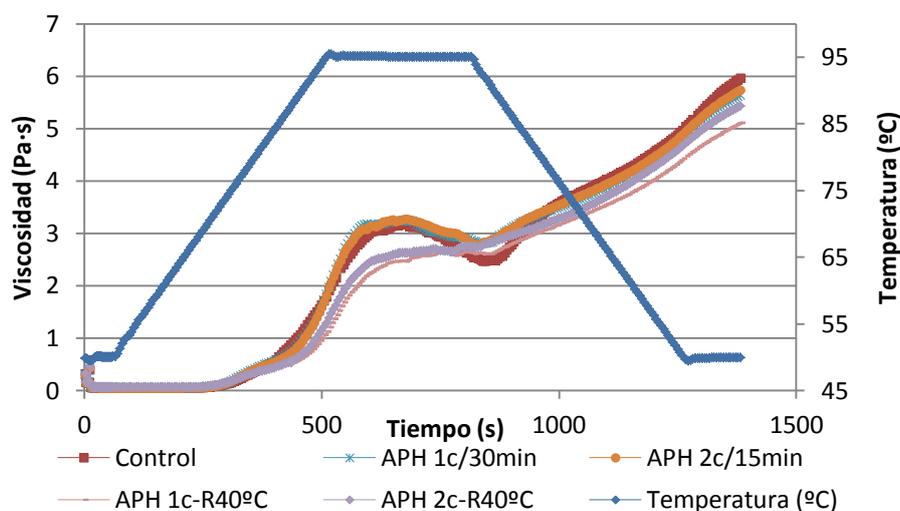


Figura 1. Evolución de las curvas de empastado de las muestras de harina de trigo sarraceno obtenidas a partir de granos tratados con altas presiones sin remojo previo a uno (APH 1c/30min) y dos ciclos (APH 2c/15 min) y con remojo realizado a 40°C previo a uno (APH 1c-R40°C) y dos ciclos de tratamiento (APH 2c-R40°C) respecto a la harina control.

La temperatura (PT) y el tiempo (Pt) de empastado de las harinas de trigo sarraceno, como se puede observar en la Tabla 4, no se vieron afectadas significativamente por el número de ciclos de tratamiento APH ni por la práctica de un remojo a 40°C previo a dicho tratamiento. Respecto a la harina control, tampoco se observó ninguna diferencia significativa respecto al número de ciclos de tratamiento. Resultados opuestos a los obtenidos para PT se han observado en la mayoría de estudios que someten pseudocereales a tratamiento APH a 600 MPa. Entre éstos, Li & Zhu (2018) observaron una disminución de estos parámetros en quinoa tratada, mientras que en trigo sarraceno se ha demostrado un aumento de PT tras el tratamiento APH (Liu *et al.*, 2016a, 2016b). La diferencia de comportamientos constatada en harina de trigo sarraceno podría deberse a las diferencias existentes entre la magnitud de la presión recibida por los gránulos de almidón de este pseudocereal. En el tratamiento APH de

granos enteros de TS éste podría afectar de forma predominante a los gránulos existentes en las capas externas del grano, limitando su efecto.

Tabla 4. Propiedades de empastado de las muestras de harina obtenidas a partir de granos de trigo sarraceno tratados con altas presiones hidrostáticas (APH)

| | PT (°C) | Pt (s) | PV (Pa-s) | TR (Pa-s) | BD (Pa-s) | FV (Pa-s) | ST (Pa-s) |
|---------------------------|---------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Control | 64,4a | 205,6a | 3,2b | 2,4a | 0,79d | 6,03d | 3,63c |
| APH 1c/30min | 65,9a | 220,7a | 3,25b | 2,8c | 0,44b | 5,64bc | 2,83b |
| APH 2c/15min | 65,5a | 215,7a | 3,28b | 2,77c | 0,51c | 5,73c | 2,96b |
| APH 1c-R40°C | 65,7a | 218,2a | 2,63a | 2,54ab | 0,09a | 5,11a | 2,57a |
| APH 2c - R40°C | 65,7a | 218,1a | 2,69a | 2,63bc | 0,06a | 5,43b | 2,79b |
| SE | 0,7 | 7,2 | 0,06 | 0,06 | 0,01 | 0,07 | 0,06 |
| Nº ciclos | ns | ns | ns | ns | ns | * | ns |
| Remojo | ns | ns | ** | * | ** | ** | * |
| Nº ciclos - remojo | ns | ns | ns | ns | * | ns | ns |

Los valores con letra diferente en la misma columna son significativamente diferentes ($p < 0,05$). * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$ y ns= no significativo ($p > 0,05$). PT: temperatura de empastado; Pt: tiempo en el que se alcanza la temperatura de empastado; PV: viscosidad pico; TR: viscosidad de caída; BD: estabilidad; FV: viscosidad final; ST: retrogradación.

A diferencia de las variables anteriores, las harinas tratadas presentaron modificaciones de los demás parámetros viscosimétricos como consecuencia del tratamiento APH. La viscosidad de pico (PV) proporciona una medida del poder espesante del almidón (Li *et al.*, 2015). PV se vio afectada significativamente ($p < 0,01$) por la realización de un remojo a 40°C previo al tratamiento APH de los granos de trigo sarraceno. Como se puede observar en la Tabla 4, este remojo produjo una reducción significativa ($p < 0,05$) de la viscosidad de pico en las muestras APH 1c/R40°C y APH 2c/R40°C de un 17% aproximadamente. La disminución de la viscosidad de pico ha sido también reportada en harinas procedentes de variedades de granos de arroz, sometidos a remojo y, posteriormente, a un tratamiento “parboiling” desarrollado a elevada presión (Dutta & Mahanta, 2012). La menor PV se relaciona con la resistencia de los gránulos de almidón a hincharse durante el proceso de gelatinización debido a la modificación de su estructura y composición tras el tratamiento APH y el remojo previo (Li *et al.*, 2015).

La viscosidad final (FV) también se vio modificó significativamente respecto a la harina control en función del remojo previo ($p < 0,01$) y del número de ciclos de tratamiento APH ($p < 0,05$). Las harinas APH 1c/R40°C y APH 2c/R40°C mostraron una disminución de la magnitud de este parámetro con respecto a las no sometidas a remojo previo. De la misma forma las harinas tratadas con APH en un solo ciclo también mostraron una

mayor reducción de FV respecto a las tratadas en dos ciclos. La disminución de FV del trigo sarraceno sometido a un tratamiento APH a 600 MPa ha sido demostrada en otros trabajos llevados a cabo sobre almidón de TS (Liu *et al.*, 2016a, 2016b).

Por otro lado, la viscosidad de caída (TR) se vio afectada significativamente ($p < 0,05$) por la realización de un remojo a 40°C previo al tratamiento APH. TR aumentó en las muestras tratadas con APH con respecto al control, salvo en aquella que fue sometida a un tratamiento de 1 ciclo, precedido por remojo a 40°C (APH 1c-R40°C). Boluda *et al.* (2013) observaron la misma tendencia en harina obtenida a partir de granos de arroz tratados. Estos autores también observaron una atenuación de la modificación de esta variable como consecuencia de la práctica de un remojo previo, tal y como sucede en este estudio.

De manera complementaria, la realización de un remojo previo durante el tratamiento APH, así como su interacción con el número de ciclos, produjeron un efecto significativo ($p < 0,01$ y $p < 0,05$, respectivamente) sobre el “breakdown” (BD). Éste es un parámetro indicativo de la estabilidad del gránulo de almidón. Como se puede observar en la Tabla 4, todos los tratamientos dieron lugar a una disminución de este parámetro y, por consiguiente a un incremento de la estabilidad de los gránulos de almidón de las harinas, con respecto a la harina control. Las harinas APH 1c/30min y APH 2c/15min vieron incrementada su estabilidad entre un 44,03% y un 35,45%, respectivamente, mientras que las sometidas a un remojo a 40°C previo a los tratamientos APH (APH 1c-R40°C y APH 2c-R40°C) mostraron una estabilidad mayor, aumentando un 88,61% y 92,41%, respecto a la harina control. El aumento de estabilidad observado en la harina con el tratamiento APH es comparable al reflejado en los resultados obtenidos por Vallons & Arendt (2009a), quienes observaron un aumento de estabilidad del 31,09% en una suspensión de almidón de TS tratada a 600 MPa. Este aumento también fue observado por Liu *et al.* (2016a, 2016b) en almidón de trigo sarraceno de las especies *Fagopyrum sculentum Moench* (TS común) y *F. tartaricum Gaertner*, respectivamente.

El setback o retrogradación (ST) de las harinas de trigo sarraceno únicamente se vio afectado significativamente ($p < 0,05$) por la presencia de remojo previo al tratamiento APH. Todas las muestras del estudio se caracterizaron por valores de ST inferiores al control, destacando la muestra que combinó el remojo a 40°C con un ciclo de APH, que obtuvo un valor significativamente ($p < 0,05$) menor que el resto de muestras tratadas. Tian *et al.* (2014) obtuvieron resultados similares en harinas extraídas a partir de granos de arroz tratados con APH en presencia de remojo, atribuyendo este

comportamiento a la posible inhibición del proceso de retrogradación del almidón como consecuencia del tratamiento de remojo previo. La retrogradación se relaciona con la lixiviación de la amilosa. Hu *et al.* (2011) afirmaron que el tratamiento APH a 600 MPa podría mantener los gránulos de almidón intactos y prevenir dicha lixiviación.

4.3. Comportamiento reológico de los geles

Las propiedades viscoelásticas, estudiadas mediante pruebas oscilatorias dinámicas, de los geles obtenidos a partir de las harinas de trigo sarraceno se recogen en la Tabla 5. Ninguno de los factores de estudio número ni la interacción entre ellos afectaron significativamente a los parámetros reológicos de los geles.

Los barridos de esfuerzos permitieron establecer la región viscoelástica lineal (LVR), mediante la localización de los valores de esfuerzos máximos, $\tau_{m\acute{a}x}$, que se muestran en la Tabla 5. Los esfuerzos máximos a partir de los cuales los geles sufrieron una destrucción de su estructura oscilaron entre 473 y 795 Pa, aumentando en los geles elaborados a partir de las harinas sometidas a tratamiento APH respecto al control. Sin embargo, únicamente el gel obtenido a partir de la harina APH 2c/15min experimentó un aumento significativo ($p < 0,05$) de la variable $\tau_{m\acute{a}x}$ tras el tratamiento respecto al obtenido de la harina control, demostrando una mayor estabilidad del gel.

Tabla 5. Comportamiento reológico de los geles obtenidos de las muestras de harina producidas a partir de granos de trigo sarraceno tratados con altas presiones hidrostáticas

| | G'_{w1} (10^3) (Pa) | a (10^{-3}) | G_{w1}'' (Pa) | b (10^{-3}) | Tan (δ) _{w1} | c (10^{-3}) | G* (Pa) | Crosspoint (G'=G'') (Pa) | $\tau_{m\acute{a}x}$ (Pa) |
|---------------------------|---------------------------------|-----------------|--------------------|-----------------|-----------------------------------|-----------------|---------|--------------------------------|------------------------------|
| Control | 2a | 79,5b | 337,7b | 169,8a | 0,168b | 90,2a | 337,7b | 494,1a | 473,2a |
| APH 1c/30min | 1,8a | 50,9a | 246,4a | 170,9a | 0,137a | 120ab | 246,4a | 631,2ab | 617,9ab |
| APH 2c/15min | 1,8a | 40,8a | 238a | 185,7a | 0,129a | 144,9b | 238a | 793,6b | 795,6b |
| APH 1c-R40°C | 2,1a | 45a | 277ab | 187,4a | 0,136a | 142,3b | 277ab | 753,9ab | 614,3ab |
| APH 2c - R40°C | 1,5a | 54,1a | 218,2a | 199,1a | 0,146a | 145b | 218,2a | 518,6ab | 530,8a |
| SE | 0,3 | 4,2 | 24,3 | 9,5 | 0,006 | 12,5 | 24,3 | 78,5 | 51,8 |
| Nº ciclos | ns | ns | Ns | ns | ns | ns | ns | ns | ns |
| Remojo | ns | ns | Ns | ns | ns | ns | ns | ns | ns |
| Nº ciclos · remojo | ns | ns | Ns | ns | ns | ns | ns | ns | ns |

Los valores con letra diferente en la misma columna son significativamente diferentes ($p < 0,05$). * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$ y ns= no significativo ($p > 0,05$).

Además de $\tau_{m\acute{a}x}$, los barridos de esfuerzos se utilizaron para establecer los puntos de corte de los módulos viscoelásticos $G'=G''$, también denominado “crosspoint”. Como se puede observar en la Tabla 5, los valores de este parámetro se encuentran entre 494 y 793 Pa, siendo el menor valor correspondiente al gel obtenido a partir de la

harina control. En el gel obtenido de la muestra sometida a tratamiento APH en dos ciclos (APH 2c/15min) se produjo el punto de cruce entre G' y G'' significativamente ($p < 0,05$) más tarde con respecto al gel obtenido de la muestra control. Este efecto se traduce en que dicho gel tarda más en pasar de un comportamiento predominantemente elástico a uno viscoso.

Respecto al barrido de frecuencias, en la Tabla 5, se pueden observar los valores de los parámetros G'_{w1} , G''_{w1} , $(\tan\delta)_{w1}$, G^* y de los exponentes a , b y c calculados mediante el ajuste potencial de las gráficas obtenidas de los ensayos de barrido de frecuencias para una frecuencia de 1 a 10 Hz. En todos los geles analizados se observó que los valores del módulo elástico, G'_{w1} , fueron superiores a los del módulo viscoso, G''_{w1} , mientras que los valores de la $\tan(\delta)_{w1}$ se mantuvieron inferiores a 1, lo que muestra un comportamiento predominantemente elástico de los mismos (Gujral & Rosell, 2004).

La aplicación de APH al TS en todas las condiciones estudiadas mantuvo estables los valores del módulo elástico G'_{w1} , mientras que disminuyeron los correspondientes al módulo viscoso G''_{w1} . Esta reducción fue menos acentuada en el caso del gel obtenido de la harina procedente de trigo sarraceno tratado con APH en 1 ciclo y con remojo previo (APH1c/R40°C). La disminución de la variable G''_{w1} supuso también una caída en los valores de $(\tan\delta)_{w1}$ de los geles obtenidos a partir de TS sometido a cualquiera de los cuatro tratamientos realizados, que oscilaron entre 0,129 y 0,168. Varios autores han encontrado resultados opuestos a los anteriores en masas y suspensiones de almidón de quinoa y maíz, respectivamente, tratados con APH a 600 MPa. En dichos trabajos se observó un incremento de G'_{w1} , así como un aumento de G''_{w1} en quinoa y una reducción de dicho parámetro en maíz (Ahmed *et al.*, 2018; G. Li & Zhu, 2018). Sin embargo, Vallons *et al.* (2011) también observaron una disminución en $(\tan\delta)_{w1}$ en suspensiones de harinas de trigo sarraceno y teff como consecuencia de los tratamientos APH.

En cuanto a los exponentes mostrados en la Tabla 5, "a" oscila entre los valores $40,8 \cdot 10^{-3}$ y $79,5 \cdot 10^{-3}$. Las muestras sometidas a tratamiento APH mostraron una reducción significativa ($p < 0,05$) de este exponente con respecto a la muestra control, lo que muestra una menor sensibilidad de estos geles a la hora de variar su módulo elástico con la frecuencia. El exponente "b" se encuentra entre los valores $169,8 \cdot 10^{-3}$ y $199,1 \cdot 10^{-3}$, se observó que éste no sufrió una variación significativa en las muestras tratadas con APH respecto a la muestra control. Por lo tanto, la sensibilidad de los geles, obtenidos de las muestras sometidas a APH, de variar su módulo viscoso se

mantiene estable. El exponente “c” oscila entre los valores $90,2 \cdot 10^{-3}$ y $145 \cdot 10^{-3}$. Los geles obtenidos de las muestra tratada con APH en dos ciclos y de las muestras sometidas a remojo previo a dicho tratamiento mostraron unos valores de dicho exponente significativamente ($p < 0,05$) elevado con respecto a la muestra control.

Por último, también se obtuvieron los valores del módulo complejo G^* . Este es una medida de la resistencia que opone el gel a la deformación. Sus valores se encuentran entre 218,2 y 337,7 Pa. Las geles obtenidos de las muestras tratadas con APH, excepto la sometida a remojo previo a un tratamiento APH en un ciclo (APH 1c-R40°C) mostraron una reducción significativa ($p < 0,05$) de la variable G^* con respecto a la muestra control.

4.4. Análisis de color de las harinas

Los parámetros de color de las harinas de trigo sarraceno obtenidas después de los tratamientos APH con diferente número de ciclos y/o presencia de remojo se recogen en la Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros de color de las muestras de harina obtenidas a partir de granos de trigo sarraceno tratados con altas presiones hidrostáticas (APH)

| | L* | C* | h |
|---------------------------|-------|-------|--------|
| Control | 79c | 8,4a | 73,7b |
| APH 1c/30min | 77,1b | 9,3b | 72,8a |
| APH 2c/15min | 75,5a | 9,7c | 73,2ab |
| APH 1c-R40°C | 74,9a | 10,1d | 73,2a |
| APH 2c - R40°C | 75,5a | 10,4d | 73,3ab |
| SE | 0,4 | 0,1 | 0,2 |
| Nº ciclos | ns | ** | ns |
| Remojo | ** | ** | ns |
| Nº ciclos · remojo | ** | ns | ns |

Los valores con letra diferente en la misma columna son significativamente diferentes ($p < 0,05$). * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$ y ns= no significativo ($p > 0,05$). L*: luminosidad; C*: saturación; h: tono.

La luminosidad (L^*) se vio afectada de forma significativa ($p < 0,01$) por la presencia de remojo a 40°C previo al tratamiento APH y por la interacción de este con el número de ciclos de tratamiento. Las muestras que presentan dicho remojo (APH 1c-R40°C y APH 1c-R40°C), junto con APH 2c/15min mostraron una reducción significativa ($p < 0,05$) de la luminosidad con respecto a la harina control. La saturación (C^*) también se modificó significativamente ($p < 0,01$) por la presencia de un remojo previo al tratamiento APH y, además, por el número de ciclos de tratamiento, produciéndose un aumento de la saturación en todas las muestras tratadas, pero en mayor medida en las sometidas a remojo y las tratadas con APH en dos ciclos. En general, los

tratamientos realizados a los granos de trigo sarraceno dan lugar a harinas más oscuras, del mismo color que la control, pero con mayor intensidad. La menor luminosidad y mayor saturación de las harinas que presentan remojo se han atribuido en trabajos previos a la migración al endospermo de los pigmentos coloreados presentes en la cascarilla durante dicho remojo (Lamberts *et al.*, 2006). La presencia de cascarilla durante el tratamiento podría, también, acentuar las mencionadas migraciones de compuestos coloreados. Los valores mayores de C* en el tratamiento APH en dos ciclos en comparación con un solo ciclo podrían estar relacionados con la doble despresurización ejercida durante el tratamiento que produce roturas en la cascarilla y la capa de salvado facilitando la migración de los compuestos responsables del color (Yu *et al.*, 2017).

El tono (h) de las harinas no mostró una variación significativa en función de los factores estudiados. Sin embargo, las muestras tratadas con APH en un ciclo de 30 minutos mostraron unos valores de h significativamente menores ($p < 0,05$) más bajos que los mostrados por la muestra control y las muestras tratadas con APH en dos ciclos.

4.5. Determinación del contenido de fenoles totales de las harinas

Los compuestos fenólicos de las harinas de trigo sarraceno obtenidas en este estudio se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Contenido de fenoles totales de las muestras de harina obtenidas a partir de granos de trigo sarraceno tratados con altas presiones hidrostáticas

| | TPC solubles (mg Eq ácido gálico/100g muestra seca) | TPC insolubles (mg Eq ácido gálico/100g muestra seca) |
|--------------------------|---|---|
| Control | 468,7a | 48,4a |
| APH 1c/30min | 547,6cd | 67,5b |
| APH 2c/15min | 510,1b | 67,9b |
| APH 1c-R40°C | 520,9bc | 70,7b |
| APH 2c - R40°C | 562,8d | 90,5c |
| SE | 7,6 | 1,3 |
| Nº ciclos | ns | ** |
| Remojo a 40°C | ns | ** |
| Nº ciclos · remojo 40 °C | ** | ** |

Los valores con letra diferente en la misma columna son significativamente diferentes ($p < 0,05$). * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$ y ns= no significativo ($p > 0,05$). TPC solubles: compuestos fenólicos totales solubles; TPC insolubles: compuestos fenólicos totales insolubles

Los compuestos fenólicos (TPC) solubles, tal y como se muestra en los resultados recogidos en la Tabla 7, se vieron afectados de forma significativa ($p < 0,01$) por la interacción entre los dos factores de estudio, es decir, el número de ciclos de

tratamiento APH y la realización de un remojo a 40°C previo a este tratamiento. Todas las harinas tratadas mostraron un aumento de TPC solubles significativo ($p < 0,05$) respecto a la harina control, aunque este se vio más acentuado en el caso de las muestras APH 1c/30min y APH 2c-R40°C, que incrementaron dichos compuestos fenólicos en un 17 y 20%, respectivamente. Los valores más altos de TPC solubles obtenidos tras el tratamiento APH se relacionan con una mayor capacidad de extracción de estos compuestos a presiones altas (Meng *et al.*, 2019). Esto podría acentuar la migración de estos compuestos desde las capas externas del grano al endospermo como consecuencia del tratamiento APH.

En cuanto a los TPC insolubles, se han visto afectados de forma significativa ($p < 0,01$) por el número de ciclos de tratamiento APH, por la presencia de un remojo previo y la interacción de ellos. De igual manera que en los TPC solubles, se observó un aumento significativo ($p < 0,05$) de estos compuestos en todas las harinas tratadas respecto al control, destacando que el mayor aumento se produjo en las muestras sometidas a remojo y en mayor medida en la harina APH 2c/40°C. Sedej *et al.* (2012) observaron que el contenido de compuestos fenólicos se encontraba en mayor medida en la cascarilla del grano de TS que en las partes internas. Por otro lado, Arns *et al.* (2014) afirmaron que el remojo produce una migración de compuestos de la cascarilla al endospermo. Teniendo en cuenta estos aspectos, al someter el grano de TS a un remojo previo, parte de los compuestos fenólicos presentes en la cascarilla podrían pasar a formar parte del endospermo, haciendo que la cantidad de TPC insolubles en la harina resultante se incremente con respecto a la harina control y las harinas tratadas únicamente con APH. Asimismo, la elevada migración de los compuestos responsables del color indicada con anterioridad, y acentuada por la aplicación de dos ciclos de presión consecutivos, podría justificar el valor más elevado de compuestos fenólicos solubles e insolubles observados en la harina obtenida a partir de la muestra APH 2c-R40°C.

5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo han permitido constatar que los tratamientos APH modifican las propiedades funcionales de las harinas de trigo sarraceno. La aplicación de los tratamientos APH sobre granos enteros de TS provocó modificaciones en estas variables que se pueden calificar de una magnitud pequeña o moderada. Sin embargo, la realización de estos tratamientos sobre granos enteros podría estar justificada si se quiere modular las modificaciones que experimentan las propiedades funcionales de las harinas obtenidas.

La aplicación del tratamiento APH en dos ciclos, de forma general, no presentó ventajas significativas. Sin embargo, la realización de una operación de remojo del grano a 40°C durante cuatro horas, previamente al tratamiento APH, modificó significativamente las propiedades de hidratación de las harinas (WAC, WAI y PS). Esta operación también limitó la pérdida de las propiedades espumantes de las harinas y redujo la estabilidad de las emulsiones formadas. Por otro lado, además de acentuar las modificaciones de las propiedades tecno-funcionales de las harinas, el remojo también incrementó el porcentaje de compuestos fenólicos totales de las harinas, lo que lo convierte en una práctica recomendable en este tipo de tratamientos.

La mejora de las propiedades de hidratación con los tratamientos APH sobre granos enteros de TS, junto con el aumento de la estabilidad de los geles de almidón tras el proceso de gelatinización, confieren a la harina resultante una capacidad tecnológica adecuada para abordar procesos de elaboración de productos horneados. Por otro lado, la harina de trigo sarraceno presenta capacidad para formar soluciones viscosas que resultan estables frente a la temperatura y la cizalla. Esta característica posibilita su posible su utilización como ingrediente en la elaboración de diferentes productos alimentarios como salsas, cremas u otro tipo de matrices gelificadas.

Por último, la realización de los tratamientos APH sobre granos enteros provistos de cascarilla resulta útil para mejorar la migración de compuestos de interés nutricional hacia el endospermo, tal y como parece suceder en el caso de los compuestos fenólicos totales. De esta manera se logra incrementar el valor nutricional de las harinas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado en el marco del proyecto AGL 2015-63849-C2-2-R financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad y los Fondos Europeos para el Desarrollo Regional (MINECO/FEDER), de los proyectos de la Junta de Castilla y León/FEDER (Ref: VA072P17 y VA165G18), y del convenio Uva/FUNGUVa-ITACyL 2018 (sector harinero).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AACC International. (2010). Method 76-21.02 General Pasting Method for Wheat or Rye Flour of Starch Using the Rapid Visco Analyser. En *Approved Methods of Analysis* (11.^a ed.). St Paul, MN.

Ahmed, J., Thomas, L., Arfat, Y. & Joseph, A. (2018). Rheological , structural and functional properties of high-pressure treated quinoa starch in dispersions. *Carbohydrate Polymers*, 197, 649-657.

- Ahmed, J., Thomas, L., Taher, A. & Joseph, A. (2016). Impact of high pressure treatment on functional , rheological , pasting , and structural properties of lentil starch dispersions. *Carbohydrate Polymers*, 152, 639-647.
- Akubor, P. I., Isolokwu, P. C., Ugbane, O. & Onimawo, I. A. (2000). Proximate composition and functional properties of African breadfruit kernel and flour blends. *Food Research International*, 33(8), 707-712.
- Alvarez, L., Arendt, E. K. & Gallagher, E. (2010). Nutritive value of pseudocereals and their increasing use as functional gluten- free ingredients. *Trends in Food Science & Technology*, 21, 106-113.
- Angioloni, A. & Collar, C. (2012). Effects of pressure treatment of hydrated oat, finger millet and sorghum flours on the quality and nutritional properties of composite wheat breads. *Journal of Cereal Science*, 56, 713-719.
- Arns, B., Paraginski, R. T., Bartz, J., De-Almeida, R., Elias, M. C., Da-Rosa, E. & Guerra, A. R. (2014). The effects of heat-moisture treatment of rice grains before parboiling on viscosity profile and physicochemical properties. *International Journal of Food Science and Technology*, 49, 1939-1945.
- Balbinoti, T. C. V., De-Matos, L. M. & Matos, R. M. (2018). Modeling the hydration step of the rice (*Oryza sativa*) parboiling process. *Journal of Food Engineering*, 216, 81-89.
- Beuchat, L. R. (1977). Functional and electrophoretic characteristics of succinylated peanut flour protein. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 25(2), 258-261.
- Bhattacharya, K. R. (2004). Parboiling of rice. En *Rice: Chemistry and Technology* (3.^a ed., p. 366). St Paul: American Association of Cereal Chemists.
- Błaszczak, W., Zielinska, D., Zielinski, H. & Szawara, D. (2013). Antioxidant Properties and Rutin Content of High Pressure-Treated Raw and Roasted Buckwheat Groats. *Food Bioprocess Technology*, 6, 92-100.
- Boluda, M., Taboada, A., López, A., Marín, F. & Barbosa, G. V. (2013). Quick cooking rice by high hydrostatic pressure processing. *LWT - Food Science and Technology*, 51, 196-204.
- Cappa, C., Lucisano, M., Barbosa, G. & Mariotti, M. (2016). Physical and structural changes induced by high pressure on corn starch , rice flour and waxy rice flour. *Food Research International*, 85, 95-103.
- Cilla, A., Bosch, L., Barberá, R. & Alegría, A. (2018). Effect of processing on the bioaccessibility of bioactive compounds – A review focusing on carotenoids , minerals , ascorbic acid , tocopherols and polyphenols. *Journal of Food Composition and Analysis*, 68, 3-15.
- Collar, C. & Angioloni, A. (2014a). Nutritional and functional performance of high β -glucan barley flours in breadmaking: Mixed breads vs wheat breads. *European Food Research and Technology*, 238, 459-469.
- Collar, C. & Angioloni, A. (2014b). Pseudocereals and teff in complex breadmaking matrices: Impact of lipid dynamics on the bread functional and nutritional profiles. *Journal of Cereal Science*, 59, 145-154.
- Condés, M. C., Speroni, F., Mauri, A. & Añón, M. C. (2012). Physicochemical and structural properties of amaranth protein isolates treated with high pressure. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 14, 11-17.
- Daoudi, L. (2004). *Efecto de las altas presiones hidrostáticas sobre el gazpacho y zumo de uva* (Tesis doctoral). Universitat Autònoma de Barcelona.
- Dapčević, T. R., Torbica, A. M. & Hadna, M. S. (2013). Influence of Buckwheat Flour and Carboxymethyl Cellulose on Rheological Behaviour and Baking Performance of Gluten-Free

Cookie Dough. *Food Bioprocess Technology*, 6, 1770-1781.

De-Pablos, S. (2018). *Estudio de la mejora de la funcionalidad de harinas y almidones sin gluten mediante tratamiento físicos innovadores* (Trabajo Fin de Máster). Universidad de Valladolid.

Deng, Y., Jin, Y., Luo, Y., Zhong, Y., Yue, J. & Song, X. (2014). Impact of continuous or cycle high hydrostatic pressure on the ultrastructure and digestibility of rice starch granules. *Journal of Cereal Science*, 60, 302-310.

Deng, Y., Padilla-zakour, O., Zhao, Y. & Tao, S. (2015). Influences of High Hydrostatic Pressure, Microwave Heating, and Boiling on Chemical Compositions, Antinutritional Factors, Fatty Acids, In Vitro Protein Digestibility and Microstructure of Buckwheat. *Food Bioprocess Technology*, 8, 2235-2245.

Du, S., Jiang, H., Yu, X. & Jane, J. (2014). LWT - Food Science and Technology Physicochemical and functional properties of whole legume flour. *LWT - Food Science and Technology*, 55, 308-313.

Dutta, H. & Mahanta, C. L. (2012). Effect of hydrothermal treatment varying in time and pressure on the properties of parboiled rices with different amylose content. *Food Research International*, 49, 655-663.

Estrada, Y., Swanson, B. G. & Barbosa, G. V. (2005). Advances in the use of high hydrostatic pressure for processing cereal grains and legumes. *Trends in Food Science & Technology*, 16, 194-203.

Galazka, V. B., Dickinson, E. & Ledward, D. A. (2000). Influence of high pressure processing on protein solutions and emulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 5, 182-187.

Gallagher, E., Gormley, T. R. & Arendt, E. K. (2004). Recent advances in the formulation of products. *Trends in Food Science & Technology*, 15, 143-152.

Gani, A., Ashwar, B., Akhter, G., Shah, A., Wani, I. A. & Masoodi, F. A. (2017). Physico-chemical, structural, pasting and thermal properties of starches of fourteen Himalayan rice cultivars. *International Journal of Biological Macromolecules*, 95, 1101-1107.

Gujral, H. S. & Rosell, C. M. (2004). Improvement of the breadmaking quality of rice flour by glucose oxidase. *Food Research International*, 37(1), 75-81.

Hoover, D., Metrick, C., Papineau, A., Farkas, D. & Knorr, D. (1989). Biological effects of high hydrostatic pressure on food microorganisms. *Food Technology*, 43, 99-107.

Hu, X., Xu, X., Jin, Z., Tian, Y., Bai, Y. & Xie, Z. (2011). Retrogradation properties of rice starch gelatinized by heat and high hydrostatic pressure (HHP). *Journal of Food Engineering*, 106, 262-266.

Huang, S.L., Jao, C.L. & Hsu, K.C. (2009). Effects of Hydrostatic Pressure / Heat Combinations on Water Uptake and Gelatinization Characteristics of Japonica Rice Grains: A Kinetic Study. *Food Engineering and Physical Properties*, 74(8).

Ikeda, K. (2002). Buckwheat: composition, chemistry and processing. *Advances in Food and Nutrition Research*, 395-434.

Kato, A. & Nakai, S. (1980). Hydrophobicity determined by a fluorescence probe method and its correlation with surface properties of proteins. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Protein Structure*, 624(1), 13-20.

Kaushal, P., Kumar, V. & Sharma, H. K. (2012). Comparative study of physicochemical, functional, antinutritional and pasting properties of taro (*Colocasia esculenta*), rice (*Oryza sativa*) flour, pigeonpea (*Cajanus cajan*) flour and their blends. *LWT - Food Science and Technology*, 48(1).

- Lamberts, L., Brijs, K., Mohamed, R., Verhelst, N. & Delcour, J. A. (2006). Impact of Browning Reactions and Bran Pigments on Color of Parboiled Rice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 9924-9929.
- Li, G. & Zhu, F. (2018). Effect of high pressure on rheological and thermal properties of quinoa and maize starches. *Food Chemistry*, 241, 380-386.
- Li, W., Bai, Y., Mousaa, S. A. S., Zhang, Q. & Shen, Q. (2012). Effect of High Hydrostatic Pressure on Physicochemical and Structural Properties of Rice Starch. *Food Bioprocess Technology*, 5, 2233-2241.
- Li, W., Tian, X., Liu, L., Wang, P., Wu, G., Zheng, J., Ouyang, S., Luo, Q. & Zhang, G. (2015). High pressure induced gelatinization of red adzuki bean starch and its effects on starch physicochemical and structural properties. *Food hydrocolloids*, 45, 132-139.
- Liu, H., Guo, X., Li, Y., Li, H., Fan, H. & Wang, M. (2016a). In vitro digestibility and changes in physicochemical and textural properties of tartary buckwheat starch under high hydrostatic pressure. *Journal of Food Engineering*, 189, 64-71.
- Liu, H., Wang, L., Cao, R., Fan, H. & Wang, M. (2016b). In vitro digestibility and changes in physicochemical and structural properties of common buckwheat starch affected by high hydrostatic pressure. *Carbohydrate Polymers*, 144, 1-8.
- Mandge, H. M., Sharma, S. & Dar, B. N. (2011). Instant multigrain porridge: effect of cooking treatment on physicochemical and functional properties. *Journal of Food Science and Technology*, 51(1), 97-103.
- Meng, L., Zhang, W., Wu, Z., Hui, A., Gao, H. & Chen, P. (2018). Effect of pressure-soaking treatments on texture and retrogradation properties of black rice. *LWT - Food Science and Technology*, 93, 485-490.
- Meng, L., Zhang, W., Zhou, X., Wu, Z., Hui, A., He, Y., Gao, H. & Chen, P. (2019). Effect of high hydrostatic pressure on the bioactive compounds, antioxidant activity and in vitro digestibility of cooked black rice during refrigerated storage. *Journal of Cereal Science*, 86, 54-59.
- Muntean, M. V., Marian, O., Barbieru, V., Cătunescu, G. M., Ranta, O., Drocas, I. & Terhes, S. (2016). High pressure processing in food industry. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, 10, 377-383.
- Myers, R. L. & Meinke, J.L. (1994). Buckwheat: a multi-purpose, short-season alternative. *Extension publications University of Missouri*.
- Naczki, M., Diosady, L. L. & Rubin, L. J. (1985). Functional properties of canola meals produced by a two-phase solvent extraction system. *Journal of Food Science*, 50(6), 1685-1688.
- Nelson, A. L. (2001). Properties of high-fiber ingredients. *Cereal Foods World*, 46(3), 93-97.
- Padalino, L., Conte, A., Alessandro, M. & Del-Nobile, A. (2016). Overview on the General Approaches to Improve Gluten-Free Pasta and Bread. *Foods*, 5, 87.
- Ravichandran, C., Purohit, S. & Rao, P. (2018). High pressure induced water absorption and gelatinization kinetics of paddy. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 47, 146-152.
- Ronda, F., Oliete, B., Gómez, M., Caballero, P. A. & Pando, V. (2011). Rheological study of layer cake batters made with soybean protein isolate and different starch sources. *Journal of Food Engineering*, 102(3), 272-277.
- Ronda, F., Pérez-Quirce, S., Angioloni, A. & Collar, C. (2013). Impact of viscous dietary fibres on the viscoelastic behaviour of gluten-free formulated rice doughs: A fundamental and empirical rheological approach. *Food Hydrocolloids*, 32(2), 252-262.

- Sedej, I., Sakac, M., Mandic, A., Misan, A., Tumbas, V. & Canadanovic, J. (2012). Buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) Grain and Fractions: Antioxidant Compounds and Activities. *Food*, 77(9), 954-959.
- Singh, N. & Kaur, L. (2004). Morphological, thermal, rheological and retrogradation properties of starch fractions varying in granule size. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84(10), 1241-1252.
- Tian, Y., Zhao, J., Xie, Z., Wang, J., Xu, X. & Jin, Z. (2014). Effect of different pressure-soaking treatments on color, texture, morphology and retrogradation properties of cooked rice. *LWT - Food Science and Technology*, 55, 368-373.
- Unnikrishnan, K. R. & Bhattacharya, K. R. (1981). Swelling and solubility behaviour of parboiled rice flour. *International Journal of Food Sciences and Technology*, 16(4), 403-408.
- Vallons, K. J. R. & Arendt, E. K. (2009a). Effects of high pressure and temperature on buckwheat starch characteristics. *European Food Research and Technology*, 230, 343-351.
- Vallons, K. J. R. & Arendt, E. K. (2009b). Effects of high pressure and temperature on the structural and rheological properties of sorghum starch. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 10, 449-456.
- Vallons, K. J. R., Ryan, L. A. M. & Arendt, E. K. (2011). Promoting structure formation by high pressure in gluten-free flours. *LWT - Food Science and Technology*, 44, 1672-1680.
- Yang, R., Li, W., Zhu, C. & Zhang, Q. (2009). Effects of ultra-high hydrostatic pressure on foaming and physical-chemistry properties of egg white. *Journal of Biomedical Science and Engineering*, 2, 617-620.
- Yang, Z., Chaib, S., Gu, Q. & Hemar, Y. (2017). Food Hydrocolloids Impact of pressure on physicochemical properties of starch dispersions. *Food hydrocolloids*, 68, 164-177.
- Yu, Y., Pan, F., Ramaswamy, H., Zhu, S., Yu, L. & Zhang, Q. (2017). Effect of soaking and single / two cycle high pressure treatment on water absorption, color, morphology and cooked texture of brown rice. *Journal of Food Science and Technology*, 54(6), 1655-1664.
- Zhou, Z., Ren, X., Wang, F., Li, J., Si, X., Cao, R., Yang, R., Strappe & Blanchard, C. (2015). High pressure processing manipulated buckwheat antioxidant activity, anti-adipogenic properties and starch digestibility High pressure processing manipulated buckwheat antioxidant activity, anti-adipogenic properties and starch digestibility. *Journal of Cereal Science*, 66, 31-36.
- Zielinski, H. & Kozłowska, H. (2000). Antioxidant Activity and Total Phenolics in Selected Cereal Grains and Their Different Morphological Fractions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 2008-2016.
- Zielinski, H., Michalska, A., Amigo, M., del-Castillo, M. D. & Piskula, M. K. (2009). Changes in Protein Quality and Antioxidant Properties of Buckwheat Seeds and Groats Induced by Roasting. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 4771-4776.