



PROPIEDADES FUNCIONALES Y QUÍMICAS DE HARINAS DE DISTINTAS VARIEDADES DE TRIGO SARRACENO Y TEF

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Curso: 2016/17

Alumno: Noemí Fernández Salvador
Tutor: Joanna Harasym; Felicidad Ronda
Pedro A. Caballero

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

ÍNDICE

RESUMEN Y ABSTRACT.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	2
1.1. Trigo sarraceno.....	2
1.2. Tef.....	4
2. OBJETIVOS.....	6
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	6
3.1. Materiales.....	6
3.2. Métodos.....	7
3.2.1. Propiedades funcionales.....	7
3.2.2. Propiedades de empastado.....	10
3.2.3. Contenido de minerales.....	11
3.2.4. Capacidad antioxidante.....	11
3.2.5. Polifenoles.....	12
3.2.6. Análisis estadístico.....	12
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	13
4.1. Propiedades funcionales.....	13
4.2. Propiedades de empastado.....	18
4.3. Contenido de minerales.....	22
4.4. Capacidad antioxidante.....	24
4.5. Polifenoles.....	25
5. CONCLUSIONES.....	27
AGRADECIMIENTOS.....	27
6. BIBLIOGRAFÍA.....	27

RESUMEN

En los últimos años han aumentado las investigaciones sobre el desarrollo de nuevos productos sin gluten introduciendo harinas de cereales sin gluten o de pseudocereales. En este estudio se han caracterizado harinas de trigo sarraceno y tef de diferentes orígenes, poco comunes en España y de elevado interés nutricional. La harina de trigo sarraceno español presentó mejores propiedades funcionales como la capacidad de retención de agua, poder de hinchamiento e índice de solubilidad entre otras, con respecto a harinas de trigo sarraceno polaco. También las harinas de tef etíope mostraron diferencias en ciertas propiedades funcionales con respecto a las de origen español. Las propiedades de empastado se realizaron en un ensayo de calentamiento-enfriamiento observándose diferencias en los parámetros estudiados según el origen y la variedad de la harina. En cuanto a propiedades químicas, se pudo observar un alto contenido de minerales K, Mg y P en las harinas de trigo sarraceno. Las harinas de tef etíopes fueron más ricas en la mayoría de los minerales estudiados que las de origen español. Tanto las harinas de origen polaco como etíope, presentaron una mayor concentración de polifenoles y mejor capacidad antioxidante, pudiendo utilizar estos beneficios en el desarrollo de nuevos productos.

ABSTRACT

Along the past years there has been increasing research into gluten free products introducing gluten free cereal or pseudocereal flours. This study has characterized buckwheat and tef flours, uncommon in Spain and with high nutritional interest. The Spanish buckwheat flour had better functional properties such as water retention capacity, swelling power and solubility index among others, compared to Polish buckwheat flours. Also, the Ethiopian tef flour showed differences in functional properties respect to Spanish tef flour. The pasting properties were carried out in a heating-cooling test, noting differences in the parameters studied according to the origin and the variety of the flour. Regarding chemical properties, buckwheat flours had a high content of K, Mg and P minerals. Ethiopian teff flour was richer in most of the studied minerals than Spanish tef flour. Flours of Poland and Ethiopia, presented a higher concentration of polyphenols and better antioxidant capacity, being able to use these benefits in the development of new products.

1. INTRODUCCIÓN

El notable aumento en los últimos años de personas intolerantes al gluten, o de aquellos que creen que una dieta libre de gluten es más sana, ha hecho que haya un incremento en el consumo de productos libres de gluten. Además se busca que los productos libres de gluten posean la misma apariencia que los productos con gluten, sin olvidar los aspectos nutricionales de los mismos (Molina, 2013). La reacción a la ingestión de gluten, entre los pacientes que sufren enfermedad celíaca, es la inflamación del intestino delgado, que conduce a una mala absorción de varios nutrientes importantes. Hasta el momento, el único tratamiento efectivo para la enfermedad celíaca es mantener una dieta sin gluten estricta durante toda la vida. (Malgorzata y col., 2008). Los productores de alimentos a base de cereales se enfrentan a un gran reto tecnológico para sacar al mercado productos sin gluten con unas buenas características organolépticas, ya que éste tiene un papel funcional esencial en muchas de las elaboraciones. Normalmente muchos de estos productos presentan deficiencias organolépticas, una baja vida útil y un precio muy elevado (Arendt y col., 2002; Gujral y col., 2003). La mayoría de las investigaciones en el desarrollo de nuevos productos sin gluten se han centrado en la sustitución de las harinas de trigo por distintas harinas de cereales sin gluten, almidones, ingredientes proteicos e hidrocloides (Schober, 2009). Además en los últimos años también se han incrementado las investigaciones sobre el uso de harinas de pseudocereales (Alvarez-Jubete y col., 2010).

1.1 Trigo sarraceno

El trigo sarraceno es una dicotiledónea que pertenece a la familia *Polygonaceae*. Es nativo de la zona de Asia Oriental, más concretamente de la parte oriental del Himalaya y suroeste de China (Gondola y Papp, 2010). La forma exacta, el tamaño y el color de la semilla pueden variar dependiendo de la especie y variedad, pero por lo general sus semillas suelen ser de color marrón, con una forma irregular y tienen cuatro superficies triangulares. En cuanto al tamaño son hasta un 10% en peso más pequeñas que las semillas de soja. Las semillas germinan de forma rápida cuando se encuentran en un suelo caliente, normalmente en 3 - 4 días (Ahmed y col., 2013). El trigo sarraceno tiene una adaptabilidad ecológica de gran alcance, que permite a la planta crecer en casi todo tipo de ambientes extremos (Li y Zhang, 2001). Son muchas las especies de trigo sarraceno que se cultivan en todo el mundo; sin embargo, sólo nueve tienen valor agrícola y nutricional, y entre ellas sólo la especie común (*F.*

esculentum) y *Tartaria* (*F. tartaricum*) son cultivadas para consumo humano (Krkoskova y Mrázová, 2005; Ikeda, 2002). Presenta diferentes comportamientos de crecimiento según la especie, por ejemplo, la *Tartaria* es un cultivo tolerante a las heladas y generalmente se cultiva en altitudes más altas, mientras que la variedad común se cultiva en altitudes más bajas (Campbell, 1997).

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 y Meinke, 1994).

La variedad y condiciones de cultivo afectan al contenido de macronutrientes y otros componentes del trigo sarraceno. Las harinas procedentes del trigo sarraceno son más ricas en proteínas y minerales que las de otros pseudocereales, por ello se han propuesto para el desarrollo de productos alternativos nutritivamente más enriquecidos (Molina, 2013). El trigo sarraceno es uno de los cultivos menos cultivados en los países desarrollados y en desarrollo. Se clasifica como un pseudocereal debido a la similitud con los cereales convencionales en su uso y composición química (Campbell, 1997). Cuando las opiniones sobre los componentes de los alimentos cambiaron al considerarlos no sólo como una fuente de nutrientes básicos, sino también como una fuente de compuestos de interés para la salud, el trigo sarraceno fue reconocido como un ingrediente alimentario que destaca por numerosos factores nutricionales y de salud (Przybylski y Gruczynska, 2009). Actualmente está cobrando importancia a nivel mundial como cultivo con fines alimentarios debido a su alto valor nutricional, su excelente calidad proteica en base a su composición en aminoácidos esenciales, y a que es un cultivo con diversos usos (Naseem y col., 2010).

Bonafaccia y col., (2003) observaron en sus estudios que las harinas producidas a partir de diferentes variedades de trigo sarraceno canadiense demostraron tener un alto contenido en proteínas y un elevado aporte de fibra y cenizas, con respecto a la harina del trigo sarraceno común.

El trigo sarraceno también se considera una fuente importante de rutina en la dieta, aumentando el interés por los posibles efectos beneficiosos para la salud. Oomah y Mazza (1996) realizaron un estudio para investigar la variación del contenido de flavonoides y rutina según la localización de los cultivos en diferentes zonas del oeste de Canadá y examinaron el efecto antioxidante de varios cultivares de trigo sarraceno para evaluar las perspectivas de mejorar la producción según la agronomía o la genética.

Debido a sus interesantes propiedades nutricionales, Bonafaccia y col., (2003) realizaron un estudio comparativo de la composición química de las diferentes

fracciones utilizables en la molienda de dos variedades diferentes de trigo sarraceno, observando que el salvado del trigo sarraceno Tártaro tenía mejores propiedades antioxidantes que el común. Otros autores estudiaron la aplicación de las harinas de trigo sarraceno en panes para mejorar el valor nutricional y los parámetros tecnológicos, de forma que estas harinas afectaban positivamente al volumen y tamaño del pan. Basándose en los resultados obtenidos, recomendaron altamente la utilización de harinas de trigo sarraceno en fórmulas libres de gluten (Krupa-Kozak y col., 2011).

Los cultivares de trigo sarraceno no son cultivados de forma habitual en España sino que su cultivo se reduce a pequeñas áreas del norte del país. Sin embargo en países del este de Europa como Polonia es un cultivo que está muy extendido. El estudio de la diferencia entre las propiedades tecnológicas y nutricionales entre distintos cultivares de trigo sarraceno ha sido objeto de investigaciones previas (Dziadek y col., 2015). Sin embargo, dicho estudio no se ha llevado a cabo considerando cultivares de distintos orígenes por lo que la caracterización de cultivares procedentes de zonas de cultivo de España y Polonia así como la comparación de sus propiedades, resulta especialmente interesante.

1.2 Tef

El tef (*Eragrostis tef* (Zucc.) Trotter) es una planta herbácea anual originaria de África donde se consume desde hace cinco mil años. Pertenece a la familia *Poaceae*, subfamilia *Eragrostoidae* (o *Chloridoideae*), tribu *Eragrosteae* y género *Eragrostis*. El tef es una planta alotetraploide y de semilla comestible (Stallknecht y col., 1993; Yu y col., 2006). El grano de tef es el más pequeño de los cereales (aproximadamente 0,6-1mm de diámetro y 1-1,6 mm de longitud) y aproximadamente 150 granos equivalen a un grano de trigo (Ketema, 1997). Los granos de tef poseen una gama de colores que van desde el blanco lechoso al marrón oscuro, siendo los colores más comunes el blanco, el blanco cremoso, el marrón claro y el marrón oscuro. En términos agronómicos, el tef es una planta que soporta el estrés hídrico, se adapta a diferentes altitudes y métodos de cultivo y resiste plagas y enfermedades. Es un cereal que se adapta muy bien a climas propensos a la sequía y a terrenos áridos, cultivándose a una temperatura media de 10 °C y nunca inferior a -5°C. La siembra suele realizarse en primavera, recolectándose a los 50-55 días después de la misma (Stallknecht y col., 1993).

Los países en los que se cultiva principalmente son Etiopía, Eritrea, India, Australia y, en menor medida, en algunos países de Europa (Demeke y col., 2013). En España, es un cultivo en fase experimental que está dando buenos resultados, tanto de adaptación del cultivo como de rentabilidad al agricultor.

De su grano se obtiene la harina integral con la que se elabora la “injera” un tipo de pan, poroso y con un sabor ácido. El sabor de este pan se considera aceptable, varía desde un sabor leve parecido a la nuez y ligeramente dulce hasta un sabor más intenso de avellana.

Uno de los aspectos más interesantes del tef es que contiene una gran cantidad de nutrientes. Contiene gran cantidad de fibra alimentaria y hierro, además de proteínas de buena calidad y de fácil digestión (Collar, 2014). A nivel nutricional es excelente (Gebremariam y col., 2014). El tef al ser consumido en forma de grano entero, es rico en hidratos de carbono complejos con almidón de digestión lenta, su contenido en proteínas es similar al trigo, pero más rico en otros aminoácidos esenciales que otros cereales, como es la lisina. Además contiene ácidos grasos insaturados omega-3, fitoquímicos como polifenoles y minerales como el calcio, zinc, cobre, pero destacando por su contenido en hierro. Diversos autores como Abede y col., (2007) han realizado estudios donde observaron una cantidad elevada de hierro en los alimentos elaborados con este cereal, así como en la injera, donde al fermentar la masa se mejora la biodisponibilidad de algunos minerales.

El tef no posee gluten por lo que es un cereal muy interesante para celíacos (Mengesha, 1965). La harina de tef tiene una alta capacidad de absorción de agua, referido a un mayor grado de hinchamiento en la fase de gelatinización de los gránulos de almidón (Bultosa, 2007; Bultosa y col., 2002, Abebe y Ronda, 2014), y tiene tendencia lenta a la retrogradación (Bultosa y col., 2002), por lo que además, podría ser beneficioso para alargar la vida útil de los productos horneados.

Hasta ahora se vienen realizando estudios sobre los beneficios y las ventajas que tienen las harinas de estos cereales y pseudocereales sin gluten frente a los que poseen gluten, pero no se ha tratado en profundidad el hecho de que las variedades distintas para un mismo tipo de harina, o incluso orígenes diferentes, donde varíen las condiciones de cultivo, los procesos de molienda etc, puedan tener efectos en las propiedades funcionales y nutricionales de dichas harinas.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo ha sido la caracterización de harinas procedentes de cereales y pseudocereales poco comunes en España hasta ahora pero de elevado interés nutricional, como el tef y el trigo sarraceno. Se pretende evaluar el efecto de la zona de cultivo sobre las propiedades funcionales y factores nutricionales de estas harinas.

Para desarrollar este objetivo se ha llevado a cabo el estudio de diversas propiedades de absorción de agua, de las propiedades de empastado, de la capacidad antioxidante, del contenido de polifenoles y de minerales de tres harinas de trigo sarraceno, dos producidas en Polonia y otra en España y de cinco harinas de tef, tres procedentes de Etiopía, de distintas y controladas variedades, y dos procedentes de cultivos españoles de variedades no establecidas.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales

Las harinas de trigo sarraceno y tef utilizadas en este estudio son de variedades y orígenes diferentes. La harina de trigo sarraceno comercial (TSPC) (13,4% humedad, 14,9% proteína, 1,7% fibra) pertenece a la marca comercial polaca Melvit y fue adquirida en el mercado nacional de Polonia. La harina de trigo sarraceno polaco (TSP) (12,5% humedad, 12,6% proteína, 4,4% fibra) se obtuvo por molienda del grano con un molino Perten utilizando un tamiz de 1 mm. El grano fue suministrado por la empresa Grupa Producentów Ekologicznych “Dolina Gryki” Sp. z o. o., Międzyzlesie, Polonia. La harina de trigo sarraceno español (TSE) (12,1% humedad, 14,9% proteína, 1,09% fibra) se obtuvo a partir de los granos del trigo sarraceno procedentes de un cultivar tradicional de Gerona, suministrado por agricultores de Cantabria que ayudan a su cultivo en colaboración con investigadores del Centro de Investigación y Formación Agraria (CIFA). Se separaron en fracciones con diferentes tamices para conseguir un tamaño óptimo del grano con cascarrilla. El descascarillado se realizó con un molino de piedras (Modelo single, Waldner Biotech, Liez). La molienda del grano descascarillado se realizó con un molino de laboratorio (Modelo LM 3100, Perten Instrument, Hägersten, Suecia). La harina de tef blanco español también se obtuvo por molienda del grano con el mismo molino Perten, sustituyendo el tamiz habitual y utilizado para el trigo sarraceno, de 1 mm, por el de 0.5 mm. El grano de tef español fue facilitado por la empresa CYLTEF: Tef blanco (TB) (Ref 249-B) (10,9% humedad, 10,2% proteína, 6,7% fibra) procedente de Toro (Zamora) y tef marrón (TM) (Ref 240-

M) (8,9% humedad, 9,0% proteína, 7,0% fibra) procedente de Villanazar (Zamora). La harina de tef etíope, procedente del Centro Debre Zeit del Instituto Etíope de Investigación Agraria, de la campaña 2016, fue de tres variedades diferentes: DZ-01-99 (marrón) (TM99) (9,2% humedad, 11,2% proteína, 7,9% fibra), Dz-Cr-37 (blanco) (TB37) (9,7% humedad, 10,7% proteína, 8,9% fibra) y Dz-Cr-387 (blanco) (TB387) (9,0% humedad, 11,4% proteína, 7,4% fibra).

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) adquirida en el mercado local. Para los ensayos de propiedades químicas se utilizaron reactivos de calidad mínima “para análisis”: metanol (CH_3OH), acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), ácido clorhídrico concentrado al 37% (HCl conc.), carbonato sódico anhidro (Na_2CO_3), ácido nítrico al 65% (HNO_3) y ácido sulfúrico al 96% (H_2SO_4) de Panreac (Barcelona, España); 2,2-Difenil-1-picrilhidrazilo ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{O}_6$) o DPPH, Ácido-6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxílico ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$) o Trolox y ácido gálico ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$) de Sigma-Aldrich (Madrid, España); y reactivo de Follin-Ciocalteu ($\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NaO}_5\text{S}$) de Merck (Madrid, España).

3.2. Métodos

3.2.1. Propiedades funcionales.

Índice de absorción de agua, índice de solubilidad de agua y poder de hinchamiento (WAI – WSI – SP)

Para la determinación del índice de absorción de agua, el índice de solubilidad de agua y el poder de hinchamiento, se pesaron unos 2 gramos de cada muestra de harina (m_0), por triplicado, en tubos de centrifuga de 50 ml y se añadieron 40 ml de agua destilada. La mezcla se agitó cuidadosamente con varilla de vidrio y se calentó en un baño a 90°C durante 10 minutos. Posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente, y se centrifugó durante 10 minutos a 3000g. Pasado este tiempo se separó y pesó el sobrenadante vertiéndolo en cápsulas previamente taradas. Las cápsulas con el sobrenadante se dejaron en la estufa a 110°C durante 24 horas para finalmente volver a pesarlas con el residuo seco del sobrenadante (m_{sd}). También se pesó la fracción que quedaba en el fondo de los tubos (harina hidratada) tras quitar el sobrenadante (m_{ss}).

El índice de absorción de agua, índice de solubilidad de agua y poder de hinchamiento se calcularon mediante las siguientes expresiones:

$$WAI = \frac{m_{ss}}{m_o} \text{ (g / g)}$$

$$WSI = \left(\frac{m_{sd}}{m_o}\right) \times 100 \text{ (g / 100g)}$$

$$SP = \frac{m_{ss}}{m_o - m_{sd}} \text{ (g / g)}$$

Capacidad de retención de agua (WHC)

Para la determinación de la capacidad de retención de agua, en probetas de 25/50 ml taradas se añadieron 20/40 ml respectivamente de agua destilada y se vertieron cuidadosamente alrededor de 2 g de harina (m_o), realizando 4 réplicas. Una vez añadida la harina sobre el agua, se esperó a que toda la muestra cayese al fondo, sin mezclar. Se dejó que la harina absorbiese el agua durante 24 horas. Pasado este tiempo, se desechó cuidadosamente el sobrenadante y se pesó la harina hidratada sedimentada (m_s).

El índice de retención de agua se calculó como:

$$WHC = \frac{m_s}{m_o} \text{ (g } H_2O / \text{g muestra)}$$

Capacidad de absorción de agua (WAC)

Para la determinación de la capacidad de absorción de agua, en tubos de centrifuga de 50 ml tarados (m_t), se pesaron alrededor de 2 g de harina (m_o), por triplicado. A continuación se añadieron cuidadosamente 40 ml de agua destilada y se mezclaron. Después se dejó reposar 10 minutos y volviéndose a mezclar durante 20 segundos. Se repitió este procedimiento 7 veces y se centrifugó durante 25 minutos a 3000g. El sobrenadante obtenido tras la centrifugación se desechó y los tubos con el residuo se metieron en el horno, inclinados con un ángulo entre 15-20° durante 25 minutos a 50°C permitiendo que los tubos drenasen, y el sobrenadante que haya podido quedar se pierda por completo. Por último se pesó la harina hidratada sedimentada (m_s).

La capacidad de absorción de agua se calculó como:

$$WAC = \left[\left(\frac{m_s - m_t}{m_o} \right) \right] - 1 \text{ (g / g)}$$

Actividad emulsionante y estabilidad de la emulsión (EA-ES)

Para la determinación de la actividad emulsionante y de la estabilidad de la emulsión, se pesaron alrededor de 5 g de harina y se añadieron a 100 ml de agua destilada. A la solución resultante se le añadieron 100 ml de aceite de girasol, y toda la mezcla se

emulsificó con el emulsificador Ultra-Turrax® (Modelo T25D digital, IKA®, Staufen, Alemania) durante 1 minuto a 10000 rpm. Posteriormente se dividió uniformemente la mezcla en tubos de centrífuga de 50 ml, y se centrifugó durante 5 minutos a 1300g. Se realizaron 4 réplicas.

La actividad emulsionante se calculó como:

$$EA = \left(\frac{\text{volumen capa emulsión}}{\text{volumen total}} \right) \times 100 \quad (\%)$$

Para determinar la estabilidad de la emulsión se siguió el mismo procedimiento que anteriormente. Una vez obtenida la emulsión sin centrifugar, se calentó durante 30 minutos a 80°C. Después se dividió uniformemente en tubos de centrífuga, y se centrifugó durante 1 minutos a 1300g. Se realizaron 4 réplicas.

La estabilidad de emulsión se calculó como:

$$ES = \left(\frac{\text{volumen capa emulsión}}{\text{volumen total}} \right) \times 100 \quad (\%)$$

Capacidad de formar espuma y estabilidad de la formación de espuma (FC-FS)

Para determinar la capacidad de formar espuma y la estabilidad de la formación de espuma, primero se preparó agua destilada a 30 °C. A continuación se pesaron alrededor de 2 g de harina, por triplicado, y se añadieron a 40 ml del agua destilada preparada previamente. Se esperó hasta que la muestra se hinchase por completo y se agitó la probeta vigorosamente con la mano, tapada con Parafilm durante 5 minutos. Pasado este tiempo, se midió el volumen inicial de la espuma (V_i) y se dejó reposar durante una hora. Finalmente se volvió a medir el volumen final de la espuma (V_f).

La capacidad de formar espuma y la estabilidad de formación de espuma se calcularon como:

$$FC = V_i (ml)$$
$$FS = \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \times 100 \quad (\%)$$

Concentración mínima de gelificación (LGC)

Para determinar la concentración mínima de gelificación se prepararon dispersiones de harina de concentraciones 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22 y 30 g/100ml en 5 ml

de agua destilada. Para ello se pesó la cantidad correspondiente de harina para cada porcentaje de concentración en tubos de centrífuga de 1 ml y se añadieron 5 ml de agua destilada. A continuación, se calentaron los tubos en un baño de agua durante 1 hora a 90°C. Pasado este tiempo, se dejaron enfriar unos minutos con agua del grifo para acelerar su enfriamiento y después se mantuvieron en un baño de agua fría durante 3 horas a 10°C.

Para la determinación de la concentración mínima de gelificación, al sacar los tubos del baño de frío, se visualizó el estado del gel formado en cada uno de ellos. Se eligió como concentración mínima de gelificación, aquel tubo que al invertirlo no se deslizaba el gel, es decir, que había un gel totalmente formado y firme.

3.2.2. Propiedades de empastado

Las propiedades de empastado se han establecido utilizando el reómetro Kinexu Pro+ (Malvern, Reino Unido) con el accesorio para medida de almidón (35mm diameter 2 blade paddle (M4)) siguiendo el método Standard 2. Los perfiles de viscosidad para cada muestra fueron registrados sobre suspensiones de 3.0 g de harina de humedad de 14% en 28 g totales. El equipo registra la viscosidad de la mezcla. Todas las medidas se realizaron por duplicado.

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.

En la figura 1 se muestran los parámetros proporcionados por el equipo durante el experimento. Se identifican con sus siglas inglesas por ser la forma habitual de expresarlos en este tipo de trabajos. La viscosidad máxima (PV, peak viscosity) indica la máxima viscosidad alcanzada por la muestra en todo el ciclo antes de la retrogradación. La estabilidad (BR, breakdown) es la diferencia entre la viscosidad máxima (PV) y la viscosidad de caída (TR, trough). La viscosidad de caída (TR) es el menor valor de la viscosidad antes de que comience la retrogradación. La retrogradación (ST, setback) es la diferencia entre la viscosidad final (FV, final viscosity) y la viscosidad de caída (TR). La viscosidad final (FV) es el valor de la viscosidad de la muestra al final del ciclo. La temperatura de empastado (PT, pasting temperature), indica la temperatura mínima necesaria para la cocción, y el tiempo de pico (Pt, Peak time) es el tiempo al que se registra la viscosidad máxima (PV).

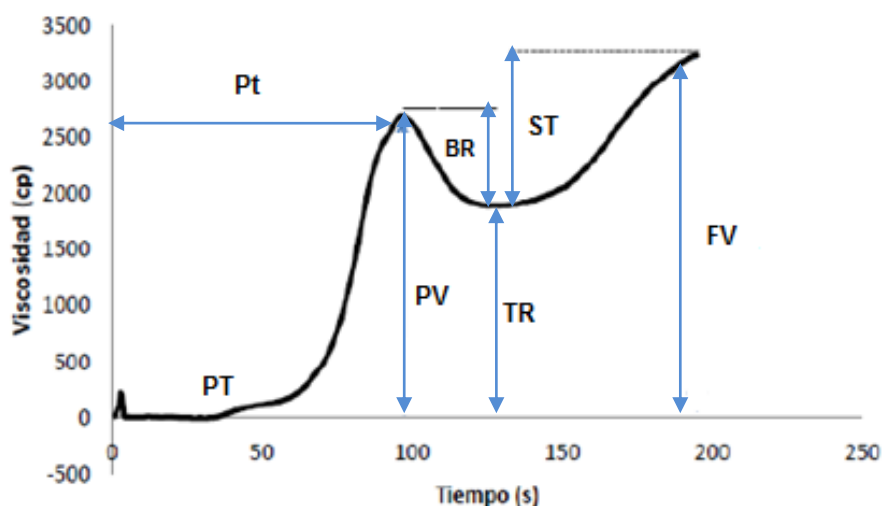


Figura 1. Parámetros del equipo RVA en un ensayo de calentamiento-enfriamiento. Viscosidad máxima (PV), Estabilidad (BR), Viscosidad de caída (TR), Retrogradación (ST), Viscosidad final (FV), Temperatura de empastado (PT) y Tiempo de pico (Pt).

3.2.3. Contenido de minerales

El contenido de minerales (Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, Zn) de las harinas se determinó usando un plasma de acoplamiento inductivo junto con un espectrofotómetro de emisión óptica Varian 725-ES (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EE.UU) que constituyen la técnica ICP-OES. Para el análisis previamente se mineralizaron las muestras de harina. Se utilizaron alícuotas de las diferentes muestras (0,8 g) y se colocaron en tubos de ensayo de vidrio. Se diluyeron con 4 ml de una solución al 65% de HNO₃ y se calentaron durante 15 min hasta 200°C manteniéndose durante 10 minutos a esta temperatura para su total mineralización en un digestor de microondas (UltraWave, Milestone, Shelton, NC, EE.UU.). Finalmente se diluyó hasta 20 ml y se evaluó el contenido de los diferentes minerales, empleando patrones de cada elemento para el calibrado previo del equipo. Cada medida se realizó por duplicado.

3.2.4. Capacidad antioxidante

Para la determinación de la capacidad antioxidante, se preparó una solución (A) metanol / H₂O (50% v/v) y una solución (B) acetona / H₂O (50% v/v). En tubos de centrifuga de 50 ml se pesaron alrededor de 2 g de muestra y 20 ml de solución A, agitándolos en un baño a T^a ambiente durante 1 hora. Después se centrifugaron a 2500 g durante 10 minutos y se separó el sobrenadante. Al residuo se le añadieron 20 ml de disolución B y se volvió a agitar durante 1 hora. De nuevo se centrifugó en las

mismas condiciones y se mezclaron los sobrenadantes, ajustando el volumen a 50 ml con metanol. La absorbancia se midió a 517 nm, añadiendo en las cubetas 2 ml de solución DPPH/metanol (Absorbancia 0,9) y 100 µl de muestra (también se realizó un blanco con solución A/B al 50%). Se registraron las medidas transcurridos 30 minutos de haber añadido la muestra. Las mediciones se compararon con una curva estándar preparada con soluciones de Trolox.

3.2.5. Contenido de polifenoles

Para la determinación del contenido de polifenoles, se preparó una solución (A) HCl concentrado / metanol / H₂O (1:80:10 v/v/v) y una solución (B) metanol / ácido sulfúrico (10:1 v/v). En tubos de centrífuga de 15 ml se pesaron alrededor de 0,5 g de harina y se añadieron 4 ml de solución A, poniéndolos en un baño con agitación a temperatura ambiente durante 2 horas. Después se centrifugaron a 3500 g durante 10 minutos, y se guardó el sobrenadante, repitiendo el proceso. Así se extrajeron los polifenoles solubles. Tras la segunda centrifugación, al residuo se le añadieron 5 ml de la solución B y se dejaron en el baño durante 24 horas a 25°C. Después se centrifugaron siguiendo el procedimiento indicado anteriormente y se guardó el sobrenadante. Así se extrajeron los polifenoles insolubles. La absorbancia se midió a 765 nm, añadiendo en las cubetas 20 µl de muestra, 1,58 ml de agua destilada y 100 µl de reactivo de Follin-Ciocalteu. Se mezclaron cuidadosamente y se dejaron reposar entre 1 y 8 minutos. En ese tiempo, se añadieron 300 µl de una disolución saturada de Na₂CO₃ poniéndolos en un baño a 40 °C durante 30 minutos. El contenido de polifenoles se midió en comparación con un estándar realizando un calibrado con ácido gálico.

3.2.6. Análisis estadístico

Para evaluar el efecto del origen y variedad de las harinas sobre las propiedades funcionales y químicas estudiadas se utilizó el programa Statgraphics Centurion XVI (StatPoint Technologies Inc, Warrenton, USA). Todos los datos son presentados como valores medios y analizados mediante el análisis de la varianza paramétrico unidireccional (ANOVA) utilizando el test LSD de Fisher ($p < 0,05$).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Propiedades funcionales.

Los valores obtenidos para todas las propiedades funcionales estudiadas se representan en la Tabla 1. Los parámetros cuyo P-valor es inferior a 0,05 se caracterizan porque los factores estudiados son significativos con un nivel de confianza del 95%.

Tabla 1. Valores medios obtenidos para las propiedades funcionales estudiadas de las harinas de trigo sarraceno y tef.

Harina de Cereal/ Pseudocereal	TSPC	TSP	TSE	TB	TM	TB387	TB37	TM99
WAI	5,32 ^b	4,24 ^a	5,89 ^c	6,53 ^c	5,98 ^b	5,67 ^{ab}	5,63 ^{ab}	5,40 ^a
WSI	1,91 ^a	4,55 ^b	8,02 ^c	7,70 ^c	6,52 ^{bc}	5,81 ^{ab}	4,87 ^a	5,72 ^{ab}
SP	5,42 ^b	4,45 ^a	6,40 ^c	7,07 ^c	6,40 ^b	6,022 ^{ab}	5,92 ^{ab}	5,73 ^a
WAC	1,01 ^c	0,82 ^a	0,87 ^b	1,07 ^c	0,92 ^a	0,97 ^b	0,96 ^{ab}	0,92 ^a
WHC	2,82 ^a	3,07 ^a	3,32 ^b	2,82 ^a	3,05 ^{ab}	3,43 ^c	3,02 ^{ab}	3,27 ^{bc}
EA	37,50 ^a	50,00 ^b	47,37 ^b	44,75 ^b	46,50 ^b	42,11 ^b	12,50 ^a	40,00 ^b
ES	44,50 ^a	69,45 ^c	57,37 ^b	58,75 ^b	53,75 ^b	33,16 ^a	30,00 ^a	55,00 ^a
FC	44,67 ^a	45,33 ^a	47,00 ^b	46,00 ^b	45,33 ^{ab}	48,00 ^c	51,00 ^d	44,33 ^a
FS	93,28 ^a	94,14 ^a	92,92 ^a	91,3 ^b	92,65 ^b	90,32 ^b	85,00 ^a	118,05 ^c
LGC	20 ^a	20 ^a	22 ^b	18 ^b	18 ^b	20 ^c	24 ^d	16 ^a

Los valores con letra diferente en el mismo parámetro son significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Los datos mostrados son las medias obtenidas a partir de tres repeticiones para cada tipo de muestra. TSPC: Trigo sarraceno polaco comercial; TSP: Trigo sarraceno polaco; TSE: Trigo sarraceno español; TB: Tef blanco español; TM: Tef marrón español; TB387; Tef blanco 387 etíope; TB37: Tef blanco 37 etíope; TM99: Tef marrón etíope; WAI (g/g): índice de absorción de agua; WSI (g/100g): índice de solubilidad de agua; SP (g/g): poder de hinchamiento; WAC (g/g): capacidad de absorción de agua; WHC (g H₂O/g muestra): capacidad de retención de agua; EA (%): actividad de emulsión; ES (%): estabilidad de emulsión; FC (ml): capacidad de formación de espuma; FS (%): estabilidad de formación de espuma; LGC (g/100ml): concentración mínima de gelatinización.

Índice de absorción de agua (WAI)

El índice de absorción de agua es un parámetro que da idea de la absorción de agua de una harina y es un indicador de rendimiento de masa fresca. Las harinas de trigo sarraceno mostraron diferencias significativas, con valores entre 4,24 y 5,89 g/g. El mayor índice de absorción de agua fue el de la harina de trigo sarraceno español (TSE), seguido de la harina de trigo sarraceno polaco comercial (TSPC) y por último la de trigo sarraceno polaco (TSP).

Con respecto a las harinas de tef, las procedentes de Etiopía no mostraron diferencias significativas, pero si las hubo con las de origen español. Además, la harina de tef blanco español (TB) tuvo un mayor índice de absorción de agua que la harina de tef

marrón español (TM) (5,98 g/g). La harina española de la variedad marrón no mostró diferencias estadísticamente significativas con las harinas de tef blanco etíope Dz-Cr-387 (TB387) y Dz-Cr-37 (TB37), pero sí con la harina marrón etíope DZ-01-99 (TM99). Las diferencias y similitudes observadas varían según el origen y la variedad estudiada. Soria-Hernández y col. (2015) observaron que a pesar de la relación directa entre el índice de absorción de agua y la concentración de proteínas, en sus estudios con hidrolizados de proteínas, el WAI no mejoró en relación con otras muestras de vegetales y cereales, por lo que justificó este hecho con que esta propiedad se puede ver influenciada por la estructura y composición de la proteínas presentes en las harina.

En vista de los resultados obtenidos y del contenido en proteínas, las harinas de origen español, tanto de trigo sarraceno como de tef, tuvieron mayores índices de absorción de agua.

Índice de solubilidad de agua (WSI)

El índice de solubilidad de agua de las harinas, está relacionado con la cantidad de sólidos disueltos. Las harinas de trigo sarraceno mostraron diferencias en cuanto a esta propiedad, con valores muy diferentes, en un rango de 1,91 a 8,02 (g/100 g). La harina de TSE mostró el máximo valor para el índice de solubilidad de agua, casi 8 veces más que para la harina de TSPC.

Para el WSI el origen si fue un factor influyente en las harinas de tef etíope, ya que no presentaron diferencias significativas entre sus variedades, pero tuvieron valores menores con respecto a las harinas de tef español. Sin embargo las diferentes variedades para harinas del mismo origen no fue un factor que las diferencie. En el caso de las harinas de tef etíope, aunque tuvieron un índice de solubilidad de agua ligeramente menor que las harinas de tef español, las variedades TB387 y TM99, no mostraron diferencias significativas con la harina de TM. Las harinas de tef español, no presentaron diferencias en el WSI.

Poder de hinchamiento (SP)

El poder de hinchamiento representa el grado de interacción entre las cadenas de almidón, dentro de los dominios amorfo y cristalino del gránulo de almidón (Ratnayake y col., 2002) Además, está influenciado por las características de la amilosa y amilopectina (Chandra y col., 2015). Para las harinas de trigo sarraceno, existieron diferencias entre todas ellas, siendo la harina TSE la que mayor poder de hinchamiento mostró. El bajo poder de hinchamiento de la harina TSP sugiere la presencia de fuerzas de unión más fuertes dentro del interior de los gránulos de

almidón y una mayor importancia del complejo amilosa-lípidos (Tester y Morrison, 1990).

Las harinas de variedades de tef etíope no mostraron diferencias entre sí, sin embargo ocurrió lo contrario con las variedades de origen español. Es importante destacar que entre las harinas etíopes y las españolas existieron ciertas diferencias significativas, especialmente entre la harina TB (7,07 g/g) y la harina TM99 (5,7 g/g), pero también similitud entre la harina de tef española de la variedad marrón (TM) y las harinas etíopes de variedades blancas (TB387 y TB37). Un estudio similar realizado por Chandra y col. (2015) observó que el poder de hinchamiento de las harinas, en su caso de trigo, patata, arroz y granos verdes, dependía del tamaño de las partículas, del tipo o variedad y del tipo o método de procesado, por lo que en las harinas estudiadas en este trabajo se pueden ver influenciadas por estos factores en función de su variedad y origen.

Capacidad de retención de agua (WHC)

La capacidad de retención de agua está relacionada con la fracción proteica de la harina, y depende del tamaño de la partícula y de las cargas en las moléculas proteicas. Las harinas de trigo sarraceno polaco no mostraron diferencias significativas entre sí, pero si las hubo con la harina de TSE, siendo ésta la que presentó el mayor valor. Un valor alto de WHC se relaciona con una naturaleza hidrofílica y por tener fuertes enlaces de hidrógeno entre las moléculas proteicas (Altschul y Wilcke, 1985). Entre las harinas de tef ni el origen ni la variedad fueron determinantes en la capacidad de retención de agua ya que no hubo una tendencia clara en las diferencias significativas ($p < 0.05$) encontradas.

Capacidad de absorción de agua (WAC)

El WAC representa la cantidad máxima de agua por gramo de harina que es capaz de absorber a una temperatura definida. El origen y tipo de procesado de la harina fueron determinantes en las harinas de trigo sarraceno, ya que se vieron diferencias significativas entre ellas. Éstas presentaron valores de WAC entre 0,87 y 1,01 g/g. En este caso, la harina de TSPC es la que presentó un mayor valor para la capacidad de absorción de agua, y la harina de TSP la que menor. La harina de TSE tuvo un valor intermedio entre dichos valores. Estos resultados están relacionados con el contenido de proteínas de la harina. De hecho, algunos investigadores han indicado que un elevado nivel de proteína también se traduce en una notable interacción con el agua (Cornejo y Rosell, 2015). Un incremento de WAC está asociado con el aumento de la

lixiviación y la solubilidad de la amilosa, y la pérdida de la estructura cristalina del almidón. La harina con alta absorción de agua, puede tener componentes más hidrófilos tales como polisacáridos (Chandra y col., 2015). Es por esto que la harina de TSPC puede resultar útil en productos en los que se requiere una buena viscosidad, como sopas, salsas, etc. La variación observada en las diferentes harinas puede ser debido a la diferente concentración de proteínas, su grado de interacción con el agua y las características conformacionales que han adquirido según su origen (Butt y Batool, 2010).

Las harinas de tef español, mostraron los valores máximo (TB) y mínimo (TM) de todas las harinas de tef estudiadas para el WAC, con un 14 % de diferencia. Las harinas de tef etíope mostraron valores similares entre ellas. Según la bibliografía el contenido de proteínas no se puede relacionar con la capacidad de absorción de agua para las harinas de tef, probablemente otros factores intrínsecos debidos a las diferentes variedades y orígenes, como la conformación de proteínas, el complejo lípido-proteínas afecten a esta capacidad de absorción de agua en el almidón (Cornejo y Rosell, 2015). Para la capacidad de absorción de agua, el origen no fue el único factor determinante, sino que para el caso de las harinas de tef españolas también lo fue la variedad.

Actividad emulsionante y estabilidad de la emulsión (EA-ES)

La actividad emulsionante es la máxima cantidad de aceite emulsionado por la proteína en una determinada cantidad de harina (Akubor y col., 2000). Las harinas de trigo sarraceno no mostraron diferencias según su origen para el caso de las harinas de TSP y TSE. Sin embargo entre las harinas polacas, la harina de TSPC presentó una EA significativamente menor que la harina de TSP. Un mayor valor de EA hace que la harina sea mejor para ser utilizada en formulaciones de alimentos como bocadillos, pasteles, postres congelados, etc. (Aslam Shad y col., 2013).

Las harinas de tef etíope no mostraron diferencias en el parámetro EA según el origen ni la variedad, salvo para la harina de TB37, que presentó diferencia significativas ($p < 0.05$) con un menor valor de EA que el resto de harinas de tef.

La estabilidad de la emulsión (ES) formada en las harinas de trigo sarraceno fue diferente entre ellas, siendo la harina de TSP la que presentó una mayor estabilidad de emulsión, en contraposición de la harina de TSPC. La ES se vio influenciada por el origen en las harinas de tef ya que las harinas procedentes de España tuvieron una mayor estabilidad frente a las etíopes.

Capacidad de formar espuma y estabilidad de la formación de espuma (FC-FS)

La capacidad de las harinas para formar espuma depende de la presencia de las moléculas de proteínas flexibles que pueden disminuir la tensión superficial del agua (Ghribi y col., 2015).

En cuanto al trigo sarraceno, no existieron diferencias significativas entre las harinas polacas de TSPC y TSP, pero si las hubo con la harina de TSE, que presentó una mayor capacidad espumante. Como observó Sathe y col., (1982), cuanto mayor sea la capacidad de formar espuma, mejor se mantienen las estructuras formadas en matrices alimentarias.

Entre las harinas de tef etíopes aparecieron diferencias significativas, siendo la variedad marrón la que menor capacidad de formar espuma presentó, sin mostrar diferencias significativas con la variedad marrón del tef español. Entre las harinas de tef españolas no se vieron diferencias.

La estabilidad de formación de espuma se refiere a la capacidad de las proteínas presentes en la harina para estabilizarse frente a tensiones gravitacionales y mecánicas (Fennema, 1996). La FS no varió significativamente entre las harinas de trigo sarraceno, sucediendo lo mismo con las harinas de tef español. Sin embargo las harinas de tef etíope si mostraron diferencias significativas, siendo la harinas de TM99 la que mostró un valor notablemente mayor que el resto. Hubo una relación inversa en las harinas de tef entre la capacidad de formar espuma y la estabilidad de la espuma. La harina de TM99 mostró el mayor valor para la FS y el menor valor para la FC. Chandra y col., (2015) observó que esta relación inversa también tuvo lugar en su estudio de propiedades funcionales de harinas compuestas. Cabe destacar en cuanto a la actividad y estabilidad emulsionante, que con todas las harinas se observó una capa de espuma tras dejar reposar la muestra durante 1 hora, excepto con las harinas de tef de origen español que desapareció por completo la capa de espuma formada inicialmente tras la agitación. Aun así, éstas no fueron las que menor capacidad y actividad espumante presentaron.

Concentración mínima de gelificación (LGC)

Para la concentración mínima de gelificación, entre las harinas de trigo sarraceno, la harina TSE es la que forma el gel a una concentración mayor, mostrando diferencias significativas con respecto a las harinas de origen polaco. Las harinas de TSPC y TSP no mostraron diferencias significativas entre sí ($p > 0,05$). La concentración mínima de gelificación está relacionada con la capacidad de formar un gel que proporcione una

matriz estructural para retener agua y otros materiales solubles en agua como el azúcar o la sal (Sathe y col., 1982).

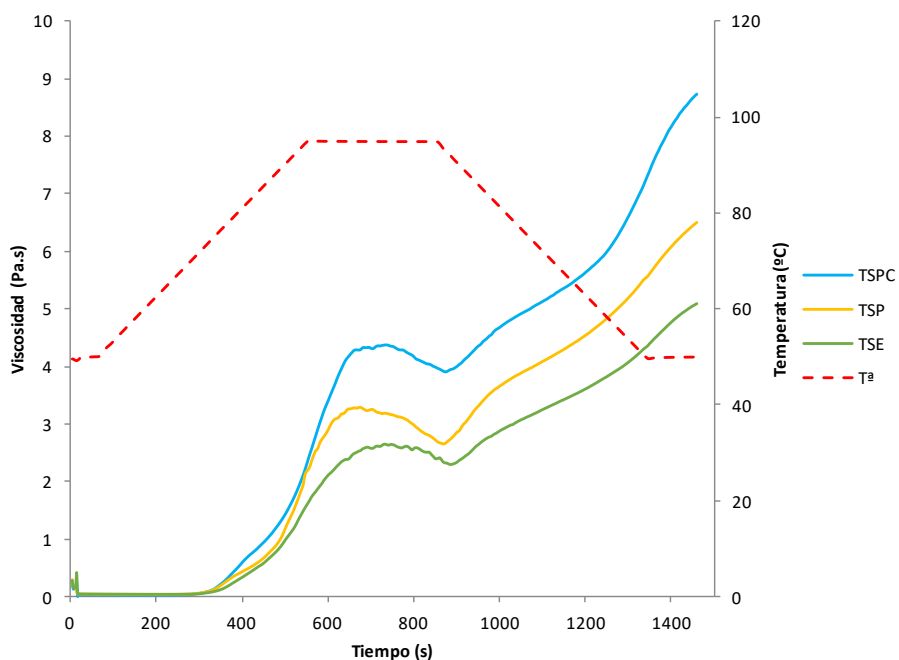
Entre las harinas de tef sí se encontraron diferencias significativas según el origen y la variedad. Las harinas de tef español no presentaron diferencias entre las variedades, pero entre las harinas etíopes las diferencias fueron considerables. La harina de tef de la variedad TB37 presentó la mayor concentración requerida para la gelatinización, seguida de la variedad TB387. La harina de TM99 es la que forma el gel a una menor concentración.

La variable LGC puede variar de una harina a otra dependiendo de la cantidad de componentes estructurales como proteínas, carbohidratos y lípidos (Sathe y col., 1982). Se observó que las diferencias encontradas en la LGC estaban relacionadas con la concentración de proteínas en cada una de las harinas estudiadas. Este hecho se ve apoyado por Lawal y col., (2004) quienes afirmaron que una concentración creciente de proteínas aumenta la interacción entre las fuerzas de unión que a su vez aumenta la capacidad gelificante de la harina. Cuanto menor sea el valor de la concentración mínima de gelificación, mejor será la capacidad gelificante de la harina.

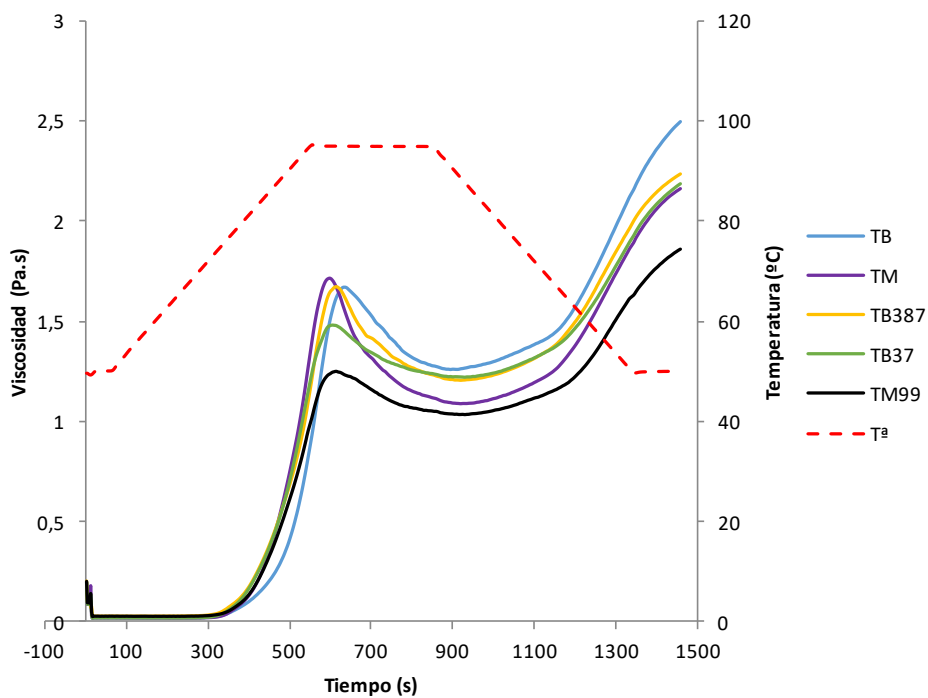
4.2. Propiedades de empastado

Las características de empastado desempeñan un papel muy importante en la elección de una variedad de harina para usar en la industria como espesante, aglutinante o cualquier otro uso de interés (Kaushal y col., 2012). En este ensayo los gránulos de almidón, absorben agua al comienzo del ciclo de calentamiento, para comenzar la gelatinización a una determinada temperatura con el incremento de la viscosidad de la pasta. Al mantenerse la temperatura, los gránulos comienzan a romperse, y el pico de máxima de viscosidad tiende a disminuir. Cuando la pasta vuelve a enfriarse el almidón se reorganiza y como consecuencia de este fenómeno, llamado retrogradación, la viscosidad vuelve a incrementarse (Ronda y col., 2014).

Las curvas de *pasting* obtenidas (Gráficas 1 y 2), mostraron la evolución típica de la viscosidad durante un ciclo de calentamiento programado por el equipo RVA para harinas de trigo sarraceno y tef respectivamente, pero con algunas diferencias. Para el caso de las harinas de trigo sarraceno, en la gráfica 1 se aprecia que la curva de empastado al llegar a la viscosidad máxima se ensancha mucho y sufre pequeñas variaciones en esa zona sin llegar a determinarse de forma clara el parámetro PV, algo característico de este pseudocereal ya que ocurre para todas las harinas estudiadas. Sin embargo, las curvas de empastado de las harinas de tef mostradas en la gráfica 2, se observa una zona de aumento y disminución de la viscosidad más estrecha.



Gráfica 1. Perfil de viscosidad de las harinas de trigo sarraceno en un ensayo de calentamiento-enfriamiento realizado en el equipo RVA.



Gráfica 2. Perfil de viscosidad de las harinas de tef en un ensayo de calentamiento-enfriamiento realizado en el equipo RVA.

En la tabla 3 aparecen los valores medios obtenidos para los parámetros de empastado de las harinas estudiadas.

Tabla 3. Propiedades de empastado de diferentes harinas de trigo sarraceno y tef, obtenidas tras un ciclo de calentamiento-enfriamiento realizado en el equipo RVA.

Harina de Cereal/ Pseudocereal	PV (Pa·s)	TR (Pa·s)	BR (Pa·s)	FV (Pa·s)	ST (Pa·s)	PT (°C)	Pt (s)
TSPC	4,39 ^c	3,91 ^b	0,48 ^{ab}	8,73 ^c	4,82 ^c	74,705 ^a	734,35 ^a
TSP	3,30 ^b	2,65 ^a	0,65 ^b	6,50 ^b	3,84 ^b	76,605 ^b	672,30 ^a
TSE	2,68 ^a	2,29 ^a	0,39 ^a	5,10 ^a	2,81 ^a	77,565 ^b	717,30 ^a
TB	1,68 ^c	1,26 ^d	0,41 ^b	2,50 ^c	1,24 ^d	79,15 ^a	634,80 ^c
TM	1,72 ^c	1,02 ^b	0,63 ^c	2,17 ^b	1,08 ^c	78,505 ^a	597,30 ^a
TB387	1,68 ^c	1,21 ^c	0,47 ^b	2,24 ^b	1,03 ^{bc}	77,325 ^a	614,80 ^b
TB37	1,49 ^b	1,22 ^{cd}	0,27 ^a	2,19 ^b	0,97 ^b	77,645 ^a	622,30 ^{bc}
TM99	1,25 ^a	1,03 ^a	0,22 ^a	1,87 ^a	0,83 ^a	78,13 ^a	617,30 ^b

Los valores con letra diferente en el mismo parámetro son significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Los datos mostrados son las medias obtenidas a partir de dos repeticiones para cada tipo de muestra.

PV: Peak viscosity; TR: Through; BR: Breakdown; FV: Final viscosity; ST: Seetback; PT: Pasting Temperature; Pt: Peak time; TSPC: Trigo sarraceno polaco comercial; TSP: Trigo sarraceno polaco; TSE: Trigo sarraceno español; TB: Tef blanco español; TM: Tef marrón español; TB387; Tef blanco 387 etíope; TB37: Tef blanco 37 etíope; TM99: Tef marrón etíope.

Las harinas de trigo sarraceno mostraron diferencias significativas ($p < 0,05$) entre todas ellas en cuanto a la viscosidad máxima. Yoshimoto y col. (2004) observaron que el PV del almidón de trigo sarraceno de diversos genotipos diferentes varió significativamente, pudiéndose atribuir este efecto a la genética del cultivo y a las condiciones de cultivo. Además el pico de viscosidad máxima también se relaciona con la capacidad de retención de agua de la harina o del almidón (Brites y col., 2010). Entre las harinas de tef, la viscosidad máxima (PV) de TM99 fue significativamente menor que para el resto de harinas de origen etíope, y llegando a ser hasta un 30% menor que las harinas de tef españolas TB y TM.

La viscosidad de caída (TR) es mayor para la harina de TSPC y fue similar para las harinas TSP y TSE, con un valor medio de 2,5. Esto se puede atribuir a las características del grano de trigo sarraceno en la molienda, ya que la harina de TSPC se obtiene a partir del grano con cascarilla, mientras que en las harinas de TSP y TSE los granos se muelen descascarillados. Las harinas de tef mostraron todas ellas diferencias significativas para el parámetro TR. El parámetro BR presentó la termoestabilidad de la harina ante la desintegración de los gránulos formados por hinchamiento en el proceso. La harina de TSPC no mostró diferencias significativas

con las harinas de TSP y TSE; sin embargo, el factor origen fue significativo ya que la harina de TSE mostró una estabilidad de casi la mitad con respecto a las de TSP. Respecto al tef, la harina de TM obtuvo el valor más alto en cuanto a la estabilidad de la viscosidad (BR), seguido de las harinas de variedades TB y TB387. Las harinas de TB37 y TM99 fueron casi un 60% menos estables en viscosidad que las de TM. En este caso el origen y la variedad no siguió una relación acorde con lo observado. La viscosidad final (FV) muestra la capacidad de la suspensión para formar una pasta viscosa, y se determina principalmente por la retrogradación de amilosa en el proceso de enfriamiento. El origen del grano de trigo sarraceno si influyó en este parametro ya que la harina de TSPC mostró una FV significativamente mayor al resto ($p < 0,05$). Por otro lado, el origen y la variedad fueron determinantes con las harinas de tef. La FV mayor la obtuvo la harina de TB y la menor la harina de TB99. Entre medias, las harinas de TM, TB387 y T37 no mostraron diferencias significativas. La retrogradación (ST) muestra como varía la viscosidad de la pasta formada por suspensión de harina en agua durante el período de enfriamiento (Abebe y col., 2014).

Como para el resto de parámetros de empastado, el origen de las harinas de trigo sarraceno fue determinante ya que mostraron diferencias significativas, siendo de nuevo la harina de TSPC la que presentó el mayor valor. Todo lo contrario ocurrió con la harina de TSE. Cabe esperar a la vista de los resultados comentados, que el hecho de que la harina de TSPC posea parte de la cascarilla del grano de trigo sarraceno, influya en las propiedades de empastado, ya que la cascarilla posee un elevado contenido en fibra y, por consiguiente, tiene una mayor capacidad de absorción de agua. Para el caso de las harinas de tef, el origen también va a influir en la viscosidad final, ya que las harinas de tef español mostraron valores ligeramente superiores a los que tienen las harinas de tef etíope. Abebe y col. (2014) observaron en sus estudios que las harinas de tef mostraban valores de SV más bajos con respecto a las harinas de trigo o arroz, relacionándose con la retrogradación de la amilosa que confirma que las harinas de tef retrogradan en menor medida que otros cereales. Este valor inferior de la retrogradación, podría hacer que estas harinas pudieran ser más apropiadas para la formulación de diferentes productos alimenticios. El tiempo de pico (Pt) y la temperatura de empastado (PT) no evidenciaron una relación de dependencia con respecto al origen y/o la variedad de la harina. En el caso del trigo sarraceno, los tiempos de pico no mostraron diferencias significativas, mientras que en la temperatura de empastado, la harina de TSPC fue significativamente menor que el resto. Lo contrario ocurrió con las harinas de tef; ya que para la temperatura de empastado no hubo diferencias, pero para el tiempo de pico sí las hubo. Las harinas

de tef español mostraron los valores más altos (TB) y más bajos (TM) de este parámetro. Entre las harinas de tef etíope no hubo diferencias significativas, aunque la harina de TB37 obtuvo un Pt parecido al de la harina de TB.

Un estudio realizado por Hurusawa y Miyashita (1964) demostró que las propiedades de empastado se vieron afectadas por el entorno de cultivo. El grano de trigo sarraceno cosechado en verano tuvo una temperatura de empastado 3 °C más elevada y una viscosidad máxima (PV) más alta que la del mismo genotipo cosechado en otoño.

Abebe y col. (2014) observaron que las harinas de tef con una mayor WAI, WSI y SP se caracterizan por tener valores de PV y BR más altos e inferiores FV, ST, PT y Pt, algo que no ocurre con las harinas de tef de diferentes orígenes como el etíope y el español.

4.3. Contenido de minerales

Una vez digeridas las muestras de las tres harinas de trigo sarraceno, y de las cinco harinas de tef, se analizó por espectroscopia de emisión óptica (ICP) su composición en minerales, cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Valores medios obtenidos para el contenido en minerales en mg/100g de las harinas de trigo sarraceno y tef.

Harina de Cereal/ Pseudocereal	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	P	Zn
TSPC	15,45 ^a	<0,29	0,40 ^a	1,68 ^a	387,32 ^a	168,65 ^a	0,88 ^a	336,27 ^a	1,60 ^a
TSP	21,47 ^b	<0,29	0,65 ^b	3,05 ^b	518,11 ^b	236,83 ^c	1,45 ^b	454,58 ^c	3,22 ^b
TSE	24,81 ^c	<0,29	0,71 ^b	3,82 ^c	543,09 ^c	220,53 ^b	0,92 ^a	417,26 ^b	4,00 ^c
TB	200,90 ^c	<0,28	0,32 ^a	8,91 ^a	328,88 ^a	166,65 ^a	4,65 ^b	373,72 ^a	2,19 ^a
TM	205,27 ^d	<0,29	0,65 ^b	5,43 ^a	496,01 ^b	202,55 ^b	7,88 ^e	515,75 ^b	3,61 ^c
TB387	157,06 ^a	<0,29	0,88 ^d	29,35 ^b	575,58 ^c	217,55 ^b	3,59 ^a	476,32 ^b	3,62 ^c
TB37	170,55 ^b	<0,29	0,69 ^b	79,87 ^d	590,34 ^c	212,61 ^b	5,97 ^d	503,79 ^b	3,68 ^c
TM99	166,49 ^{ab}	<0,29	0,81 ^c	45,89 ^c	589,84 ^c	218,13 ^b	5,15 ^c	480,46 ^b	3,01 ^b

Los valores con letra diferente en el mismo parámetro son significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Los datos mostrados son las medias obtenidas a partir de dos repeticiones para cada tipo de muestra.

Ca (mg/100g): calcio; Cr (mg/100g): cromo; Cu (mg/100g): cobre; Fe (mg/100g): Hierro; K (mg/100g): potasio; Mg (mg/100g): magnesio; Mn (mg/100g): manganeso; P (mg/100g): fósforo; Zn (mg/100g): zinc; TSPC: Trigo sarraceno polaco comercial; TSP: Trigo sarraceno polaco; TSE: Trigo sarraceno español; TB: Tef blanco español; TM: Tef marrón español; TB387; Tef blanco 387 etíope; TB37: Tef blanco 37 etíope; TM99: Tef marrón etíope

Se observó que el K, Mg y P fueron los minerales más abundantes en las harinas de trigo sarraceno, siendo significativamente diferentes ($p < 0,05$) para las tres muestras

estudiadas. Sin embargo, en cuanto al contenido de Cu y Mn, no existieron diferencias entre el TSP-TSE, y el TSPC-TSE respectivamente. Los granos de trigo sarraceno son una buena fuente de muchos minerales gracias a su buena biodisponibilidad, aunque la cantidad sea similar a la de otros cereales (Przybylski y Gruczynska, 2009).

La harina del trigo sarraceno español mostró un contenido más elevado en todos los minerales analizados que las harinas polacas, excepto en el caso del Mg, Mn y P, en el que presentó valores ligeramente inferiores a la harina TSP. Los valores más bajos los mostró la harina comercial (TSPC) a pesar de ser la única que incluía pequeñas cantidades de granos enteros con cascarilla, granos descascarillados y cascarilla suelta. Estudios realizados por Li y Zhang, (2001) demostraron que el contenido en minerales de las fracciones morfológicas de las semillas de trigo sarraceno alcanzan los valores de 2-2.5% en los granos enteros, 1.8-2% en el núcleo de la semillas, 2.2-3-5% en los granos descascarillados, 0.8-0.9% en la harina y 3.4-4.2% en la cascarilla. Según esto la harina TSPC debería tener los mayores contenidos en minerales, al contrario de lo observado. Sin duda, otros factores genéticos y ambientales (Baye, 2014) deben ser los que han predominado y determinado las diferencias observadas. El K, P, Mg y Ca son los minerales más abundantes en la harina de trigo común (De Brier y col., 2015) al igual que en este caso en la harina de tef. Sin embargo, las harinas procedentes de tef tienen un mayor contenido de Fe, Ca, Zn y Cu que otros cereales como el trigo común (Hager y col., 2012).

Para las diferentes variedades de tef de origen español los contenidos en minerales fueron significativamente diferentes ($p < 0.05$), salvo para el caso del Cr y Fe. En general, el tef marrón tuvo un mayor contenido en minerales que el tef blanco. Para las harinas de tef etíope prácticamente todos los minerales mostraron contenidos diferentes salvo para el Cr, K, Mg y P. El contenido en Cr no varió para las distintas variedades y orígenes de las harinas de tef. Sin embargo, el Ca tuvo un contenido muy parecido en las tres variedades de tef etíope, posiblemente debido a que pese a ser variedades diferentes su origen es el mismo. Teniendo en cuenta los diferentes orígenes y ambientes de cultivo de las harinas de tef, es destacable que el tef español de la variedad marrón, presentó el mismo contenido en Mg, P y Zn que todas las harinas de tef etíope, y casi un 50% más que la otra variedad de tef español, TB. Hay que destacar que el Fe, un mineral muy valorado nutricionalmente, presentó una concentración entre tres y diez veces menor en la harina de tef español que en la etíope. Ketema (1997), que analizó 12 genotipos de tef cultivados en diferentes entornos agroecológicos y 5 variedades cultivadas en un invernadero, observó que los

factores genéticos y ambientales afectaban en el contenido de algunos minerales del tef de manera determinante.

4.4. Capacidad antioxidante

Los resultados tras la extracción y medida de la capacidad antioxidante de las harinas de trigo sarraceno y tef aparecen recogidos en la Tabla 5. En este método utilizado, la intensidad del color violáceo de la solución de DPPH disminuye en presencia de antioxidantes, midiendo el cambio de absorbancia espectrofotométricamente.

Tabla 5. Valores medios obtenidos para el porcentaje de cambio con DPPH de las harinas de trigo sarraceno y tef.

Harina de Cereal /Pseudocereal	% Cambio de abs con DPPH
TSPC	75,8 ^a
TSP	89,89 ^c
TSE	86,61 ^b
TB	8,63 ^a
TM	37,07 ^e
TB387	13,42 ^b
TB37	17,62 ^c
TM99	20,71 ^d

Los valores con letra diferente en el mismo parámetro son significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Los datos mostrados son las medias obtenidas a partir de dos repeticiones para cada tipo de muestra. TSPC: Trigo sarraceno polaco comercial; TSP: Trigo sarraceno polaco; TSE: Trigo sarraceno español; TB: Tef blanco español; TM: Tef marrón español; TB387; Tef blanco 387 etíope; TB37: Tef blanco 37 etíope; TM99: Tef marrón etíope

El porcentaje de cambio de absorbancia con DPPH fue distinto en las diferentes harinas de trigo sarraceno. Todas mostraron diferencias significativas ($p < 0,05$), siendo la harina de TSP la que presentó el máximo valor para esta propiedad, seguido de la harina de TSE y por último la harina de TSPC con el mínimo valor. En su estudio, Quettier-Deleu y col. (2000) observaron que la actividad antioxidante era superior en la harina que en la cascarilla de trigo sarraceno. Esto tiene relación con lo explicado anteriormente, ya que la harina de TSPC es la que tiene una mayor proporción de cascarilla, y en consecuencia una menor capacidad antioxidante en relación a las otras dos harinas de trigo sarraceno. La harina de origen polaco (TSP) tiene mayor porcentaje de cambio, es decir, mayor capacidad antioxidante, quizás porque su harina es exclusivamente del grano descascarillado, con menor contenido en cascarilla que la harina de TSE. También el origen y las condiciones de cultivo parecieron influir en esta propiedad.

Las harinas de tef, también presentaron diferencias significativas todas ellas, con valores muy dispares entre unas y otras. Las harinas de tef de origen español, mostraron el máximo y el mínimo valor, para la harina de TM y TB respectivamente, con casi un 30% de diferencia. Es muy notable la baja actividad antioxidante de la harina de tef español de la variedad blanca con respecto al resto de harinas de tef. Las tres variedades de harina de tef etíope mostraron valores comprendidos entre los valores máximo y mínimo de las harinas de tef español.

4.5. Polifenoles

Los resultados obtenidos tras extraer los polifenoles solubles e insolubles, y realizar las medidas de absorbancia están recogidos en la tabla 6.

Tabla 6. Valores medios obtenidos para el contenido de polifenoles de las harinas de trigo sarraceno y tef.

Harina de Cereal /Pseudocereal	Polifenoles solubles	Polifenoles insolubles
	mg ác. gálico/100 g muestra	mg ác. gálico/100 g muestra
TSPC	93,68 ^a	9,74 ^a
TSP	145,38 ^b	22,05 ^c
TSE	141,06 ^b	17,84 ^b
TB	19,99 ^a	19,11 ^b
TM	30,59 ^b	23,58 ^d
TB387	49,58 ^d	13,60 ^a
TB37	27,55 ^b	18,25 ^b
TM99	41,56 ^c	21,56 ^c

Los valores con letra diferente en el mismo parámetro son significativamente diferentes ($p < 0,05$).

Los datos mostrados son las medias obtenidas tras 24 horas de incubación de cada muestra.

TSPC: Trigo sarraceno polaco comercial; TSP: Trigo sarraceno polaco; TSE: Trigo sarraceno español; TB: Tef blanco español; TM: Tef marrón español; TB387; Tef blanco 387 etíope; TB37: Tef blanco 37 etíope; TM99: Tef marrón etíope

Las harinas de trigo sarraceno mostraron diferencias significativas entre sí en cuanto al contenido de polifenoles insolubles. Hay que destacar que en cambio, para el contenido de polifenoles solubles, las harinas de TSP y TSE no mostraron diferencias significativas ($p < 0,05$), pero sí las hubo con la harina de TSPC. Quettier-Deleu y col. (2000) observaron en su estudio sobre compuestos fenólicos de cascarilla y harina de trigo sarraceno, que en la cascarilla se encontraba mayor cantidad de compuesto fenólicos y flavonoides, siendo menores en la harina obtenida del grano descascarillado. Según esto, la harina de TSPC, que tiene mayor contenido de cascarilla, debería tener un valor de polifenoles totales superior al resto de harinas de

trigo sarraceno, al contrario de lo observado. Por otro lado, Thang y col. (2009) valoraron las propiedades físico-químicas y antioxidantes de harinas e hidrolizados de proteínas de trigo sarraceno, con valores de polifenoles totales ligeramente superiores a los recogidos en la Tabla 6 para las harinas. Justificó que las variaciones encontradas entre harinas se podían atribuir a las diferencias en la variedad y/o condición de cultivo, así como la elección del compuesto estándar, en este caso ácido gálico, para la determinación del contenido de polifenoles.

Tanto las harinas de tef español como etíope mostraron diferencias significativas ($p < 0.05$) en cuanto a sus variedades para los polifenoles solubles e insolubles. Sin embargo esas diferencias no tuvieron la misma tendencia para los dos parámetros analizados, ya que para los polifenoles solubles las harinas de tef españolas mostraron los valores más bajos, mientras que para los polifenoles insolubles fueron de los valores más elevados. No se observaron diferencias significativas entre ambos orígenes de dos variedades blancas, la harina de TB y la harina de TB37 en cuanto al contenido de polifenoles solubles e insolubles. Ronda y col. (2015) realizaron un estudio con diferentes variedades tef etíope y obtuvieron valores entre 2400-2900 mg/100 g, muy superiores a los obtenidos en este trabajo. Estas diferencias apreciables parecen sugerir que el origen no es el factor que origina las diferencias observadas en este parámetro entre harinas del mismo tipo, sino que las variedades o las condiciones de cultivo según las zonas puedan determinar el contenido en polifenoles de las harinas.

Hay que destacar que en todos los casos el contenido de polifenoles solubles es superior al de polifenoles insolubles. En particular se observó que para el caso de las harinas de trigo sarraceno, este valor es muy superior, incluso hasta 100 mg de ácido gálico/100g de muestra de diferencia, mientras que en las harinas de trigo sarraceno, apenas varía unas unidades.

5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos para las propiedades funcionales y químicas analizadas, fueron diferentes según el origen y/o la variedad de la harina. La harina de trigo sarraceno español se caracterizó por presentar una alta capacidad de retención de agua, mayor poder de hinchamiento, elevado índice de absorción y solubilidad de agua y mejores propiedades espumantes y emulsionantes con respecto a las harinas de trigo sarraceno polaco, que destacaron en el resto de propiedades. Las harinas de tef etíope tuvieron mejor capacidad de retención de agua, capacidad de formación y estabilidad de espuma, además de la variedad de harina de tef con menor concentración de gelatinización. Las propiedades de empastado variaron de diferente forma para los parámetros estudiados según el origen y las variedades de las harinas. Las harinas de trigo sarraceno fueron ricas en minerales como K, Mg y P, y una buena fuente de otros minerales según su origen gracias a su buena biodisponibilidad. A las harinas de tef etíope se las puede considerar más ricas en minerales que las de origen español, siendo de gran interés para la elaboración de productos sin gluten. Fueron las harinas de origen polaco y etíope las que presentaron por lo general mayores concentraciones de polifenoles y mejor capacidad antioxidante, por lo que estas harinas pueden mejorar la calidad de los productos sin gluten, aportando grandes beneficios para la salud.

Se puede concluir que las condiciones de cultivo del trigo sarraceno y tef debido al origen y la variedad, afectaron a sus propiedades funcionales y químicas. Los resultados obtenidos podrán ser utilizados en el desarrollo de nuevos productos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado en el marco del proyecto (AGL2015-63849-C2-2-R) financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad y los Fondos Europeos para el Desarrollo Regional (MINECO /FEDER) y del proyecto de la Comisión Europea, Marie Skłodowska-Curie H2020-MSCA-IF-2015-EF (Ref: 706102). La autora de este trabajo agradece el apoyo y la ayuda de sus tutores y cotutores, además del de todas las personas del grupo PROCEREALtech.

6. BIBLIOGRAFÍA

Abede, Y., Bogale, A., Hambidge, K. M., Stoecker, B. J., Balley, K., & Gibson, R. S. (2007) Phytate, zinc, iron and calcium content of selected raw and prepared foods consumed in rural Sidama, Southern Ethiopia, and implications for bioavailability. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20 (3-4), 161-168.

- Abebe, W. & Ronda, F. (2014). Rheological and textural properties of tef (*Eragrostis tef* (Zucc.) Trotter) grain flour gels. *Journal of Cereal Science*, 60 (1), 122-130.
- Abebe, W., Collar, C. & Ronda, F. (2014). Impact of variety type and particle size distribution on starch enzymatic hydrolysis and functional properties of tef flours. *Carbohydrate Polymers*, 260-268.
- Ahmed, A., Khalid, N., Ahmad, A., Abbasi, N. A., Latif, M. S. Z. & Randhawa M. A. (2013). Phytochemicals and biofunctional properties of buckwheat: a review. *Journal of Agricultural Science*, 152, 349-369.
- Akubor, P.I., Osolokwu, P.C., Ugbae, O. & Onimawo, I.A. (2000). Proximate composition and functional properties of African breadfruit kernel and flour blends. *Food Research International*, 33, 707-712
- Altschul, M. & Wilcke, A.L. (1985). New protein food. *Journal of Food Science Technology*, Orlando F.L. Academic Press.
- Alvarez-Jubete, L., Arendt, E., & Gallagher, E. (2010). Nutritive value of pseudocereals and their increasing use as functional gluten-free ingredients. *Trends in Food Science and Technology*, 21, 106-113.
- Arendt, E., O'Brien, C., Schober, T., Gallagher, E., & Gormley, T. (2002). Development of gluten free cereal products. *Farm and Food*, 12, 21-27.
- Aslam Shad, M., Nawaz, H., Noor, M., Badaruddin Ahmad, H., Hussain, M. & Akram Choudhry, M. (2013). Functional properties of maize flour and its blends with wheat flour: Optimization of preparation conditions by response surface methodology. *Pakistan Journal of Botany*, 45(6), 2027-2035.
- Baye, K., (2014). Teff: Nutrient Composition and Health Benefits. Working Paper 67 Ethiopian Strategy Support Program. Addis Ababa Ethiopia. Consultado en:
<http://www.ifpri.org/sites/default/files/publications/essppw67.pdf> (Fecha de consulta: 17.05.17)
- Bonafaccia, G. & Fabjan, N. (2003). Nutritional comparison of tartary buckwheat with common buckwheat and minor cereals, *Acta agriculturae Slovenica*, 81, 349-355
- Brites, C., Trigo, M.J., Santos, C., Collar, C. & Rosell, C.M. (2010). Maize-based gluten-free bread: influence of processing parameters on sensory and instrumental quality. *Journal Food and Bioprocess Technology*, 3, 707-715
- Bultosa, G. (2007). Physico-chemical characterization of grain and flour in 13 Tef (*eragrostis tef* (Zucc.) Trotter) grains varieties. *Wiley internet Journal of Applied Sciences Research*, 3, 2042-2051.
- Bultosa, G., Hall, A.N. & Taylor, J.R.N. (2002). Physico-chemical characterization of grain Tef (*Eragrostistef* (Zucc.) Trotter) Starch. *Starch / Stärke*, 54, 461-468.
- Butt M.S. & Batool R. (2010). Nutritional and functional properties of some promising legumes proteins isolates. *Pakistan Journal of Nutrition* 9(4), 373-379
- Campbell, C.G. (1997). Buckwheat *Fagopyrum esculentum* Moench. Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops 19. Rome, Italy: Institute of Plant Genetics and Crop Plant Research; Gatersleben/International Plant Genetic Resources Institute.
- Chandra, S., Singh, S. & Kumari, D. (2015). Evaluation of functional properties of composites flours and sensorial attributes of composite folur biscuits. *Journal of Food Science Technology*, 52, 3681-3688
- Collar, C. & Angioloni, A. (2014). Pseudocereals and teff in complex breadmaking matrices: Impact on lipid dynamics. *Journal of Cereal Science*, 59, 145-154.
- Cornejo, F. & Rosell, M.C. (2015). Physicochemical properties of long rice grain varieties in relation to gluten free bread quality. *LWT - Food Science and Technology*, 62, 1203 - 1210.
- De Brier, N., Gomand, S.V., Donner, E., Paterson, D., Delcour, J.A., Lombi, E. & Smolders, E. (2015). Distribution of minerals in wheat grains (*Triticum aestivum* L.) and in roller milling fractions affected by pearling. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63 (4), 1276-1285

- Demeke, M. & Di Marcantonio, F. (2013). Analysis of incentives and disincentives for teff in Ethiopia. Technical notes series, MAFAP, FAO, Rome.
- Dziadek, K., Kope, A., Pastucha, E., Piatkowska, E., Leszczynska, T., Pisulewska, E., Witkowicz, R. & Francik, R. (2015). Basic chemical composition and bioactive compounds content in selected cultivars of buckwheat whole seeds, dehulled seeds and hulls. *Journal of Cereal Science*, 69, 1-8
- Fennema, R.O. (1996). Food Chemistry (3rd eds). Marcel Dekker Inc. New York, Basel, Hong Kong, pp 36–39
- Gebremariam, M., Zarnkow, M. & Becker, T. (2014). Teff (*Eragrostis tef*) as a raw material for malting, brewing and manufacturing of gluten-free foods and beverages: a review. *Journal of Food Science and Technology*, 51, 1-15.
- Ghribi, A.M., Gafsi, I.M., Blecker, C., Danthine, S., Attia, H. & Besbes, S. (2015). Effect of drying methods on physico-chemical and functional properties of chickpea protein concentrates. *Journal of Food Engineering*, 165, 179-188
- Gondola, I. & Papp, P.P. (2010). Origin, Geographical Distribution and Phylogenetic Relationships of Common Buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench). *The European journal of Plant Science and Biotechnology*, 17-32.
- Gujral, H., Guardiola, I., Carbonell, J., & Rosell, C. (2003). Effect of cyclodextrinase on dough rheology and bread quality from rice flour. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 3814-3818
- Hager, A.S., Wolter, A., Jacob, F., Zannini, E. & Arendt, E.K. (2012). Nutritional properties and ultrastructure of commercial gluten free flours from different botanical sources compared to wheat flours. *Journal of Cereal Science*, 56 (2), 239-247
- Hurusawa, Y., & Miyashita, S. (1964). Studies on the components of buckwheat. Part 3. Properties of the starch of buckwheat (3). *Japanese Society of Nutrition and Food Science*, 16 (6), 542-546
- Ikeda, K. (2002). Buckwheat; composition, chemistry and processing. *Advances in Food and Nutrition Research* 44, 395-434
- 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, pigeon pea (*Cajanus cajan*) flour and their blends. *Food Science and Technology*, 48, 59-68.
- Ketema, S. (1997). *Tef, Eragrostis Tef (Zucc.) Trotter*. Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops series no. 12. Gatersleben: Institute of Plant Genetics and Crop Plant Research & Rome: International Plant Genetic Resources Institute.
- Kraskova, B. & Mrázová, Z. (2005). Prophylactic components of buckwheat. *Food Research International* 38, 561-568
- Krupa-Kozak, U., Wronkowska, M. & Soral-Smietana, M. (2011). Effect of buckwheat flour on microelements and proteins contents in gluten-free bread. *Czech Journal Food Science*, 29(2), 103-108
- Lawal, O.S., Adebawale, K.O. & Oderinde, R.A. (2004). Functional properties of amylopectin and amylase fractions isolated from bambarra Groundnut (*Voandzeia Subterranean*) starch. *African Journal of Biotechnology*, 31(8), 399-404.
- Li, S. & Zhang, Q.H. (2001) Advances in the development of functional foods from buckwheat. *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 41, 451-46
- Malgorzata, W., Troszyńska, A., Soral-Śmietana, M. & Wolejszo, A. (2008). Effects of buckwheat flour (*Fagopyrum esculentum* moench) on the quality of gluten-free bread. *Polish journal of food and nutrition sciences*, 58, 211-216

- Mengesha, M.H. (1996) Chemical composition of teff (*Eragrostis tef*) compared with that of wheat, barley and grain sorghum. *Economic Botany*, 20, 268-273
- Molina-Rosell C. (2013) Alimentos sin gluten derivados de cereales. Enfermedad celíaca y sensibilidad al gluten no celíaca. Barcelona, España. *OmniaScience*, 447-461.
- Myers, R. L., & Meinke, L. J. (1994). Buckwheat: a multi-purpose, short-season alternative. *Extension publications (MU)*.
- Naseem, M., Dutta M., Shah S. & Kumar P. (2010). Assessment of agro-morphological, physiological and genetic diversity among buckwheat cultivars. Proceedings of the 11th international symposium on buckwheat, 19-23 of July, Orel, Rusia. 94-101
- Oomah, B.D. & Mazza, G. (1996). Flavonoids and antioxidative activities in buckwheat. *Journal of Agricultural Food Chemistry*. 44, 1746-1750.
- Przybylski R. & Gruczynska E. (2009). A review of nutritional and nutraceutical components of buckwheat. *The European Journal of Plant Science and Biotechnology*, 3, 10-2
- Quettier-Deleu C., Gressier, B., Vasseur, J., Dine, T., Brunet, C., Luyckx, M., Cazin, M., Cazin, J.C., Bailleul, F. & Trotin, F. (2000). Phenolic compounds and antioxidant activities of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) hulls and flour. *Journal of Ethnopharmacology*, 72, 35–42
- Ratnayake, W. S., Hoover, R. & Tom, W. (2002). Pea starch: Composition, structure and properties. *Starch/Starke*. 54, 217-234.
- Ronda, F., Villanueva, M. & Concha, C. (2014). Influence of acidification on dough viscoelasticity of gluten-free rice starch-based dough matrices enriched with exogenous protein. *LWT - Food Science and Technology*, 59, 12 - 20.
- Ronda, F., Abebe, W., Pérez-Quirce, S. & Collar, C. (2015). Suitability of tef varieties in mixed wheat flour bread matrices: a physico-chemical and nutritional approach. *LWT- Food Science and Technology*, 64, 139-146.
- Sathe, S.K., Desphande, S.S & Salunkhe, D.K. (1982) Functional properties of lupin seed (*Lupinus mutabilis*) protein and protein concentrater. *Journal of Food Science*, 47, 491-497.
- Schober, T. (2009). Manufacture of gluten-free specialty breads and confectionery products. En E. Gallagher (Ed.), *Gluten-Free Food Science and Technology*, 130-180
- Soria-Hernández, C., Serna-Saldívar, S. & Chuck-Hernández, C. (2015). Physicochemical and functional properties of vegetable and cereal proteins as potential sources of novel food ingredients, *Food Technology and Biotechnology*, 53 (3), 269–277
- Stallknecht, G. F., Gilbertson, K.M., & Eckoff, J.L. (1993). Teff: Food Crop for Humans and Animals. K Jamick and J.E. Simon (eds.), *New Crops*. Wiley, New York. USA, 231-234
- Thang, C.H., Peng, J., Zhen, D.W & Chen, Z. (2009). Physicochemical and antioxidant properties of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) protein hydrolusates. *Food Chemistry* 115, 672-678
- Tester, R.F & Morrison, W.R. (1990). Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of Amylopectin, Amylose, and Lipids. *Cereal Chemistry*, 67(6), 551-557
- Yoshimoto, Y., Egashira, T., Hanashiro, I., Ohinata, H., Takase, Y., & Takeda, Y. (2004). Molecular structure and some physicochemical properties of buckwheat starches. *Cereal Chemistry*, 81, 515-520.
- Yu, J.K., Sun Q., La Rota, M., Edwards, H., Tefera, H & Sorrells, M.E. (2006). Expressed sequence tag analysis in tef (*Eragrostis tef* (Zucc) Trotter). *Genome*, 49(4), 365–372