

Phytomicronutriments des grains de céréales : un aperçu de la génétique au consommateur en passant par la transformation.

Lullien-Pellerin V.¹

¹ INRA, UMR1208 Ingénierie des Agropolymères et Technologies Emergentes, INRA-CIRAD-SupAgro Montpellier-Université Montpellier 2, F-34060 Montpellier Cedex 02

Correspondance : lullien@supagro.inra.fr

Résumé

Les grains de céréales sont riches en amidon et protéines, qui constituent une ressource énergétique, et contiennent des fibres, des minéraux et des vitamines du groupe B, mais aussi de nombreux phyto-micronutriments de type composés phénoliques (acides phénoliques, alkylrésorcinols, flavonoïdes, lignanes et tannins), stérols complexés ou non aux acides phénoliques, caroténoïdes, bétaine et choline. La plupart de ces composés sont retrouvés en plus grande abondance dans les tissus périphériques du grain (enveloppes, couche à aleurone et germe) et leurs quantités diminuent donc suite aux procédés de séparation de l'albumen amylicé (cœur du grain) qui précèdent la fabrication des aliments céréaliers et qui visent à l'obtention de produits de qualité sanitaire et technologique maîtrisée, élevée et stable. Depuis ces dernières années, la caractérisation de la localisation fine de ces phyto-micronutriments dans les différents tissus des grains, ainsi que leurs quantités et variabilités sont étudiés. De nouvelles méthodologies sont développées pour limiter la perte ou isoler les tissus les plus riches en composés d'intérêt et les rendre bio-disponibles. Cependant, le stockage des grains en amont, et les procédés de fabrication des aliments en aval peuvent avoir des effets négatifs sur la quantité et disponibilité des phyto-micronutriments. Enfin, ces nouveaux itinéraires ne doivent pas être réalisés au détriment de la qualité sanitaire, technologique et organoleptique des aliments.

Mots-clés : aliment, bétaine, caroténoïdes, composés phénoliques, choline, distribution, procédés, tissu, stérols.

Abstract: Phytochemicals in cereal grains: a quick survey from genetic to the consumer through grain transformation

Cereal grains are rich in starch and proteins which constitute an energetic resource and contain fibers, minerals and B vitamins and also a number of phytochemicals as phenolic compounds (phenolic acids, alkylresorcinols, flavonoids, lignans and tanins), sterols associated or not with phenolic acids, carotenoids, betaine and choline. Most of these compounds are found in higher amount in the peripheral grain tissues (i.e. the envelopes, aleurone layer and germ) and their quantities decrease concomitantly to the separation processes used to isolate the starchy endosperm (grain heart) leading to cereal food products with a controlled stable and high sanitary and technological quality. In these last years, characterization of the phytochemicals fine location, amount and variability are studied in the different grain tissues. New methods are developed to limit the loss or to isolate the tissues containing the highest amount of phytochemicals and to increase their accessibility. However, grain storage before fractionation, as well as food processing, could have negative effects on the quantity and availability of phytochemicals. Finally, these new routes should not be achieved at the expense of the sanitary, technological and organoleptic food quality.

Keywords: food, betaine, carotenoids, choline, distribution, phenolic compounds, process, tissue, sterols.

Introduction

Par leur richesse en amidon, les grains de céréales constituent la principale ressource énergétique alimentaire et leur consommation comme base de la pyramide des aliments est recommandée par les nutritionnistes. Les principales céréales utilisées dans le Monde pour l'alimentation sont le blé, le riz et le maïs avec des répartitions géographiques préférentielles respectivement en Europe, Asie et Amérique du Sud et Centrale et plus minoritairement le sorgho et le millet en Afrique, l'orge (hors usage pour la bière), le seigle et l'avoine étant les moins consommés dans les aliments céréaliers (Données FAOSTAT). En fonction du type de céréales et des technologies et coutumes locales, la transformation des grains en aliments sera différente mais procède, en général, en une étape de première transformation, généralement par voie sèche, qui vise à récupérer le cœur des grains (ou albumen amylicé constitué d'amidon et de protéines, composés majoritaires des grains respectivement autour de 50-80 % et 9-15 % de la masse sèche du grain, ainsi que des polysaccharides des parois cellulaires), puis une étape de formulation de l'aliment en voie humide. Une étape de germination des grains ou de fermentation lors de la formulation des aliments peut être incluse dans les opérations unitaires du procédé. Lors des procédés de première transformation, les tissus périphériques (germe et enveloppes) sont ainsi éliminés car ils peuvent contenir des constituants (résidus de pesticides, métaux lourds ou mycotoxines produites par des champignons infectant les grains, fibres insolubles...) et des activités enzymatiques (amylases, lipoxygénases, polyphénol-oxydases...) indésirables pour la valeur sanitaire, nutritionnelle, organoleptique ou technologique des produits consommés. De ce fait, un certain nombre de micronutriments (minéraux, vitamines du groupe B) et de phyto-micronutriments sont écartés des produits céréaliers fabriqués à partir de farines blanches (autour de 70 % d'extraction de la masse du grain) en comparaison des produits issus de farines complètes (>70 % d'extraction). Cet article donnera un aperçu sur le type de phytomicronutriments rencontrés et leur localisation dans les grains en fonction des types de céréales et en particulier du blé, sur le rôle des procédés sur leur quantité et biodisponibilité, ainsi que leurs conséquences pour le consommateur (qualité du produit, absorption-modification du métabolisme,...).

1. Les phyto-micronutriments des céréales : quels sont-ils, où sont-ils, quelle variabilité ?

1.1 Les différents phyto-micronutriments identifiés, une répartition en fonction du tissu considéré

Les grains de céréales contiennent de nombreux composés phénoliques différents tels que les acides phénoliques, les alkylrésorcinols, les flavonoïdes et les lignanes qui contribuent pour une part importante des phyto-micronutriments présents.

Les acides phénoliques des grains de céréales sont des dérivés de l'acide cinnamique ou hydroxycinnamates, tels que l'acide férulique (AF) le plus abondant, ou l'acide *p*-coumarique, caféique ou sinapique, ainsi que des dérivés de l'acide benzoïque, tels que l'acide *p*-hydroxybenzoïque, l'acide vanillique, protocatéchique ou syringique. Ils sont majoritairement retrouvés sous forme liés aux polysaccharides des parois cellulaires bien qu'ils existent également sous forme libre ou conjuguée à des sucres (Andersson et al., 2014). Ils sont localisés principalement dans les enveloppes et la couche à aleurone du grain, mais l'abondance de chaque type d'acide phénolique et sa forme sera différente en fonction du tissu considéré. Par exemple, dans le grain de blé, on trouvera l'acide *p*-coumarique et l'AF plus abondants et sous forme d'esters avec les arabinoxylanes dans les parois de la couche à aleurone (Figure 1), alors que l'AF sera également trouvé dans le péricarpe le plus externe mais sous forme de trimère (Hemery et al., 2009 ; Barron et al., 2011).

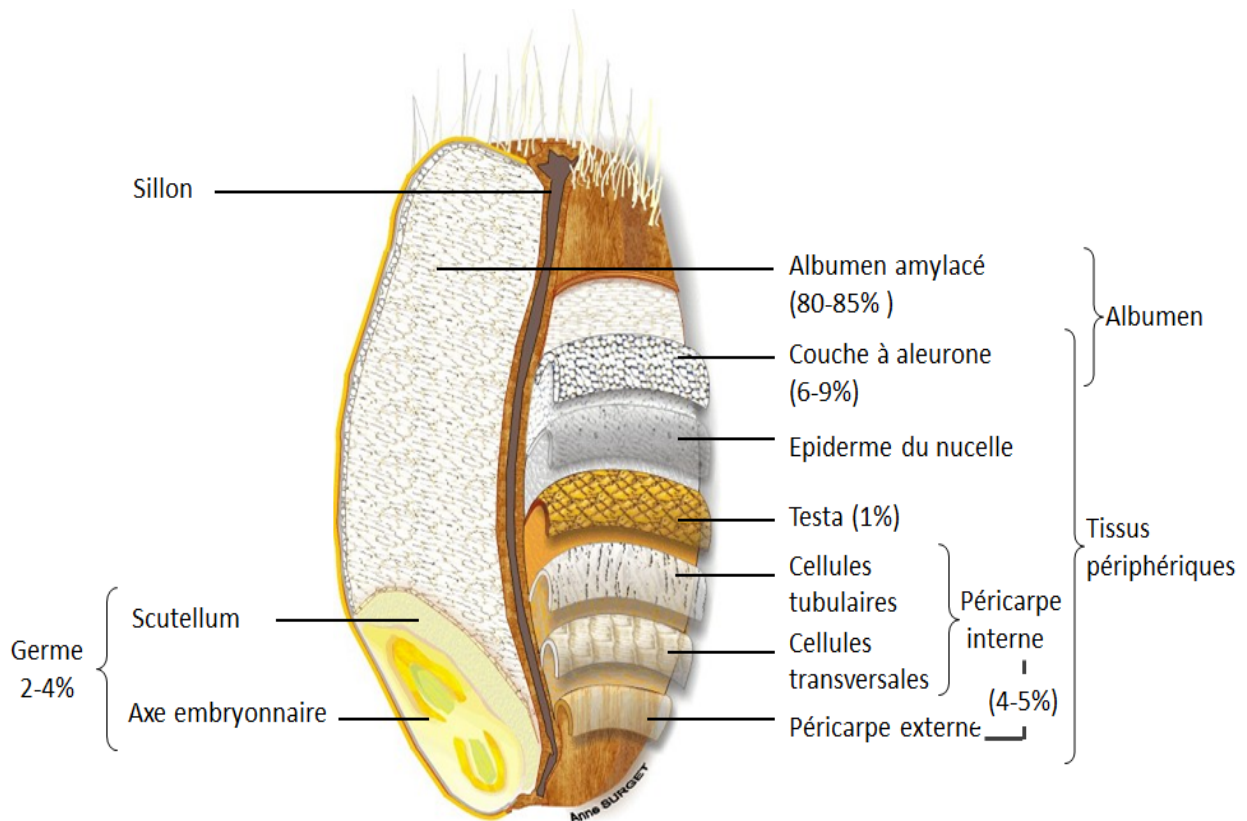


Figure 1 : Schéma du grain de blé et de ses tissus constitutifs, pourcentage moyen de chaque tissu en masse par rapport au grain entre parenthèses (Barron et al., 2012).

Les alkylrésorcinoles (ou résorcinol lipides, ou AR) sont des lipides phénoliques qui ont été localisés dans les enveloppes des grains et plus particulièrement dans les tissus correspondant aux cuticules interne du péricarpe et externe du testa (Landberg et al., 2014). Leur formule chimique correspond au 1,3-dihydroxy-5n-alkylbenzenes, avec des longueurs de chaînes aliphatiques contenant un nombre impair de carbones compris entre 15 et 25.

Les composés de type flavonoïdes, incluant les anthocyanes et les tanins sont généralement plus abondants dans les grains présentant des colorations notamment chez les riz, maïs, millets et sorghos, mais aussi les blés et orges (Abdel-Aal et al., 2006 ; Siwela et al., 2007 ; Zilic et al., 2012 ; Sedghi et al., 2012 ; Shao et al. 2014).

Les lignanes de type di-phénolique couplés en C3-C6, tels que les molécules secoisolariciresinol et le matairesinol ont été localisés dans les parties périphériques des grains (Liu, 2007 ; Hosseinian et Mazza, 2009).

La glycine bêtaïne ou N,N,N, triméthylglycine est un acide aminé tri-méthylé extrait pour la première fois de la betterave sucrière et qui a été localisé dans la couche à aleurone du blé, ainsi que la choline, son précurseur alcoolique (Graham et al., 2009).

Les caroténoïdes formés à partir de la polymérisation d'unités isoprènes de structure aliphatique ou cyclisée sont présents dans les grains de céréales avec, comme composés les plus abondants, la lutéine et la zéaxanthine. Une étude récente (Ndolo et Beta, 2013) étudie la répartition de ces composés dans l'albumen, le germe et la couche à aleurone de grains de blé, orge, avoine et maïs. Les auteurs concluent que la lutéine est présente dans ces trois tissus mais avec des concentrations différentes en fonction des céréales considérées, la zéaxanthine étant plus difficilement détectée dans l'albumen et la couche à aleurone.

Les stérols et stanols ont une structure similaire au cholestérol mais différent par la chaîne latérale, la forme stérol diffère des stanols par une double liaison sur le cycle stérol. Une fraction d'entre eux de l'ordre de 10-15 %, apparaît estérifiée avec un acide phénolique, le plus souvent l'AF, sous forme de steryl-ferulate. Nurmi et al. (2012) ont étudié des fractions issues du décorticage du grain de blé ou des fractions de mouture de type sons rebroyées et séparées par tri électrostatique ou enrichies en couche à aleurone et dont la proportion de tissus du grain a été évaluée à l'aide de marqueurs spécifiques. Ils ont montré une accumulation de composés de type steryl-ferulates dans les tissus situés entre la couche à aleurone et le péricarpe externe, alors que les composés de type stérols sont distribués entre le contenu cellulaire de la couche à aleurone et les tissus adjacents de type enveloppes du grain. Les auteurs ont identifié le sitosterol et le campestanol comme stérols les plus abondants chez le blé et le sitosteryl-féruolate comme steryl-féruolate principal. Par ailleurs, Nyström et al. (2007a) identifient un contenu plus élevé en stérols dans la fraction germe issue d'une mouture commerciale du blé en comparaison de la fraction de type sons contenant les autres tissus périphériques, bien qu'aucun autre marqueur biochimique n'ait été utilisé pour confirmer la distribution des tissus du grain dans les fractions analysées.

D'autres molécules appartenant au groupe des benzoxazinoïdes, moins classiquement étudiées mais dont les possibles effets santé ont été soulignés, ont été récemment montrés comme plus fortement concentrés dans le germe des grains de blé (Tanwir et al., 2013).

1.2 Des différences de quantité entre céréales et une variabilité génétique et environnementale potentielle

En fonction de la céréale considérée, des différences de teneurs totales entre les différents micronutriments ont été soulignées. Cependant, les concentrations relevées sont difficilement comparables car les méthodes d'extraction et d'analyses utilisées ne sont pas toujours identiques et les valeurs fluctuent entre les auteurs du fait de la variabilité des teneurs en fonction des variétés utilisées et des différences dues aux conditions environnementales.

Par exemple, Adom et Liu (2002) ont mis en évidence des différences de quantités totales de composés phénoliques ou d'AF (dont plus de 90 % est sous forme liée), ainsi que de la quantité totale de flavonoïdes entre maïs, blé, avoine et riz dans l'ordre décroissant, la proportion de composés liés décroissant dans le même ordre de classement entre céréales.

Pour les teneurs en AR, Ross et al. (2003) comparent des grains de différentes céréales et identifient le seigle et le blé comme les plus riches. Ils montrent également des différences de longueur des chaînes aliphatiques en fonction de la céréale analysée. Les chaînes de longueur 19 et 21 carbones sont prédominantes dans le blé, alors que les chaînes de 25 carbones sont majoritaires chez l'orge, par exemple. Landberg et al. (2014) notent que le rapport C17/C21 est respectivement de l'ordre de 0,01 chez le blé dur, 0,1 pour le blé tendre et 1 pour le seigle. Les auteurs notent que la teneur en AR des grains est un caractère hautement héritable mais des variations sont observées en fonction des conditions de culture. Bellato et al. (2013) identifient des cultivars de blé dur plus riches en AR et/ou moins sensibles aux conditions environnementales.

Shewry et al. (2011) ont étudié la part de la génétique et des conditions environnementales sur la variabilité des teneurs en acides phénoliques, alkylrésorcinols et stérols sur une trentaine de cultivars distincts de blé et montré que si une part importante de cette variabilité peut être reliée à des facteurs génétiques et donc susceptible d'être améliorée par la sélection pour la quantité de stérols et d'alkylrésorcinols des grains, il n'en est pas de même pour la quantité d'acides phénoliques. Shewry et al. (2013) recensent les taux de variation des concentrations de plusieurs micronutriments d'intérêt sur un total de 150 cultivars de blés européens. Ils montrent que les taux de variation de la concentration en acides phénoliques totaux sont les plus élevés (facteur 3 à 4) avec les alkylrésorcinols et la bétaine.

Des différences de composition existent également pour une même céréale notamment en lien avec la pigmentation des grains. Pereira-Caro et al. (2013) par exemple montrent que la concentration en phytomicronnutriments est respectivement 130 fois et 9 fois plus importante pour le riz noir et le riz rouge par comparaison au riz brun et notent que ceux du riz noir sont principalement (80 %) des composés de type anthocyanes qui sont faiblement présents chez le riz rouge (1%) et absents chez le riz brun ou blanc (décortiqué). Ces auteurs notent également que le riz rouge est par contre riche en composés de type flavanols. Shao et al. (2014) confirment la richesse du riz noir en anthocyanes et notent également une augmentation des composés phénoliques totaux (facteur multiplicateur de l'ordre de 4) en comparaison au riz rouge ou blanc.

Certains composés n'ont été détectés que dans certaines céréales comme les avénanthramides, des composés de type alcaloïde couplé à un acide phénolique qui n'ont été trouvés que dans les grains d'avoine (concentration de l'ordre de 0,04-0,09 mg/g, Shewry et al., 2008).

La comparaison des teneurs des principaux micronutriments des grains entre différentes céréales et leur variabilité sont répertoriées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Fourchettes de concentration observées en mg/g de matière sèche dans les grains entiers des phytomicronnutriments les plus abondants en fonction de la céréale considérée. Données compilées de Belobrajdic et Bird (2013), Corol et al. (2012), Shewry et al. (2013) et Ward et al. (2008). Les valeurs limites et étendue des concentrations varient selon les auteurs et ne sont qu'indicatives.

Composé/Céréale	Blé	Orge	Avoine	Seigle
A. phénoliques Totaux	0,20-1,10	0,10-0,60	0,35-0,90	0,20-1,10
Alkylresorcinols	0,20-0,75	0,03-0,10	< 0,003	0,30-3,25
Bétaïne	0,75-2,90	0,70-1,40	0,30-0,55	1,75-3,00
Choline	0,08-0,30	0,30-0,40	0,15-0,20	0,20-0,30
Stérols	0,60-1,10	0,90-1,20	0,60-0,70	1,10-1,45

2. Quel rôle de la transformation sur la quantité et disponibilité des phytomicronnutriments ?

Du fait de la répartition de la majeure partie des phytomicronnutriments dans les tissus périphériques et des objectifs de la première transformation d'isoler l'albumen amylicé des autres tissus du grain, même si les procédés de transformation diffèrent entre céréales, ils ont pour conséquences majeures l'appauvrissement des aliments en micronutriments. Nous nous intéresserons dans cette partie uniquement aux procédés utilisant la voie sèche en première transformation pour l'obtention de farines ou semoules qui concernent majoritairement les grains de blé.

2.1 Première transformation

Les procédés classiques de mouture procèdent par une succession d'étapes de broyage des grains et de tamisage (séparation selon la taille) et/ou sassage (séparation selon la densité) des particules produites (Feillet, 2000). Ils ne permettent pas d'isoler de façon stricte chacun des tissus mais permettent d'exploiter les différentiels existants, ou amplifiés par l'ajustement des teneurs en eau, de propriétés mécaniques et de densité des tissus des grains. En fonction du nombre d'étapes dans le procédé et des propriétés mécaniques des tissus des grains, qui dépendent de facteurs génétiques et environnementaux, la séparation entre l'albumen amylicé et les enveloppes sera d'une efficacité différente et les farines et semoules produites contiendront une quantité variable de couche à aleurone, située à l'interface, et d'autres tissus plus externes. Inversement, les sons et remoulages contiendront

une part variable d'albumen amylicé. Du fait de sa densité supérieure et de sa position excentrée, une partie du germe peut également être séparée au cours du procédé. Telle fraction technologique ne sera donc jamais équivalente en terme de composition histologique à telle autre en fonction des étapes du procédé, et de la nature du lot (cultivar et conditions environnementales), et il est ainsi difficile de comparer les résultats de différents auteurs sans caractérisation précise de la distribution des différents tissus du grain dans les fractions.

Récemment, des marqueurs biochimiques qui permettent le suivi de la distribution histologique des différents tissus du grain de blé ont été identifiés (Hemery et al., 2009) dont certains sont des phytomicronutriments spécifiques, tels que les AR et le trimère d'AF respectivement identifiés dans le testa et le péricarpe externe, ainsi que l'acide *p*-coumarique plus abondant dans les parois de la couche à aleurone. La seule caractérisation valide repose donc sur la quantification des molécules d'intérêt dans les fractions qui permettent de suivre leur devenir au cours des procédés de deuxième transformation. L'utilisation des grains entiers broyés pourrait être une solution minimaliste avancée pour conserver tout le potentiel en nutriments des grains. Cependant, elle ne peut être retenue pour des raisons de sécurité sanitaire (possible présence dans les tissus externes de métaux lourds, pesticides de traitement au stockage ou mycotoxines de champignons contaminant les grains), et de qualité technologique et nutritionnelle des produits (activités enzymatiques des parties périphériques dégradant des composés d'intérêt nutritionnel et fonctionnel tels que protéines, amidon, caroténoïdes ; richesse en lipides susceptibles d'oxydation et de rancissement au stockage des produits). Une autre stratégie vise à éliminer progressivement de l'extérieur vers l'intérieur les tissus les plus externes notamment le péricarpe par décorticage (Delcour et al., 2012 ; Hemery et al., 2007), procédure plus délicate pour le blé du fait de la présence d'un sillon dans lesquels 25 % des tissus périphériques sont invaginés et donc peu accessibles. Ici également il n'est pas possible d'obtenir une progression homogène stricte du décorticage du fait notamment de la forme allongée du grain. Par abrasion tangentielle du grain de blé, Chen et al. (2013) ont également montré l'isolement possible de fractions qui présentent des taux d'acides phénoliques, de caroténoïdes, ainsi que d'activité anti-oxydante significativement plus élevée par rapport aux sons de mouture. Le Tableau 2 synthétise les différences de distribution en AR, AF et acide *p*. coumarique et stérols en comparaison à la teneur en amidon et acide phytique (qui marquent respectivement l'albumen amylicé et le contenu de la couche à aleurone, Hemery et al., 2009) dans les grains et tissus du blé, et dans les fractions de mouture de type farine blanche classique (T550) et gros sons. Il apparaît ainsi clairement dans les farines un appauvrissement en phyto-micronutriments compte tenu de leur concentration dans les tissus périphériques. Ces dernières années, les chercheurs se sont donc focalisés à retravailler les fractions technologiques existantes et à développer de nouveaux procédés de broyage tels que le broyage ultrafin à température ambiante ou cryogénique et de séparation, notamment en utilisant le tri électrostatique pour obtenir des fractions plus pures et/ou plus bio-accessibles (Delcour et al., 2012; Hemery et al., 2007). La combinaison de ces méthodes a permis d'isoler des fractions enrichies en tissu de type couche à aleurone (contenu cytoplasmique ou parois) ou péricarpe à partir de sons dont la concentration en phyto-micronutriments a été étudiée (Nurmi et al., 2012 ; Hemery et al., 2011). Des procédés similaires ont été également développés plus récemment par Chen et al. (2014a et b). Par ailleurs, la société Bühler (Uzwil, Suisse) a développé un procédé complexe à partir de sons tamisés et séparés par tri électrostatique, décrit dans le brevet de Laux et al., en 2006, qui permet de récupérer une fraction très enrichie en couche à aleurone (de l'ordre de 90-95 % de pureté) formée de fragments de plusieurs cellules du tissu associés à des résidus d'enveloppes. Le Tableau 2 récapitule également les valeurs d'une fraction enrichie en contenu de la couche à aleurone obtenue après broyage ultrafin (<50-100 µm) des gros sons et séparation par tri électrostatique (trois passages) des particules (Nurmi et al., 2012 ; Hemery et al., 2011) et celles de grains broyés après deux étapes de décorticage, «peeling» et «pearling», qui enlèvent respectivement 3,5 et 3 % de masse du grain soit au final environ 65 % de péricarpe externe, et 20-35 % de tissus intermédiaires et de couche à aleurone par rapport au grain.

Tableau 2 : Concentrations en AR, AF (m, monomère ; d, dimère et t, trimère), stérols (majoritairement sitosterol), amidon et acide phytique totaux observées en mg/g de matière sèche dans les grains entiers de blé tendre (variété Tiger), tissus isolés par dissection manuelle et fractions de mouture de type farine blanche et gros sons, ainsi que dans la farine issue de grains décortiqués par friction grain à grain et abrasion contre une pierre abrasive et dans une fraction enrichie en contenu de l'aleurone (Nurmi et al., 2012 ; Hemery et al., 2011). n.d. non déterminé.

Echantillon	AR	AF			A. p-coumarique	Stérols	Amidon	Acide phytique
		m	d	t				
Grains	0,55	0,95	0,20	0,04	0,03	0,70	54,70	12,30
Péricarpe externe	0,10	3,50	3,40	1,35	0,04	n.d.	0,00	0,00
Tissu intermédiaire (péricarpe interne, testa, hyaline)	16,40	4,75	0,75	0,06	0,36	n.d.	0,00	0,00
Couche à aleurone	0,03	7,70	0,95	0,10	2,03	n.d.	0,00	152,30
Farine type T550	0,02	0,10	0,02	0,00	0,00	0,30	78,20	2,20
Gros Sons	3,80	4,50	0,95	0,25	0,16	1,85	9,20	68,70
Farine issue de grains décortiqués (peeling+pearling)	0,40	0,72	0,10	0,01	0,02	0,55	66,60	9,50
Fraction enrichie en contenu de l'aleurone	3,90	4,23	0,74	0,18	0,11	2,05	8,30	95,70

Bruce et al. (2010) soulignent également une perte de bétaine (de l'ordre de 70-75 %) et choline dans les farines blanches au profit du son.

Si l'introduction de fractions de type sons dans les farines permet d'augmenter le contenu en phytomicronutriments d'intérêt, il est important de vérifier que ceux-ci sont disponibles. Plusieurs auteurs ont souligné l'importance de la taille des particules de sons sur la biodisponibilité des phytomicronutriments. Rosa et al. (2013a) démontrent qu'un broyage ultrafin des sons de blé tendre augmente leur capacité anti-oxydante globale *in vitro* (sans extraction des molécules anti-oxydantes responsables, principalement les acides phénoliques), et relie cette augmentation à l'augmentation de surface spécifique des particules, ainsi qu'à la proportion de particules inférieures à 50 µm, c'est à dire inférieures à la taille des cellules de la couche à aleurone. Brewer et al. (2014) observent une augmentation significative de l'accessibilité des acides phénoliques, flavonoïdes, anthocyanes et caroténoïdes par extraction à partir de sons broyés finement par rapport aux gros sons.

Wang et al. (2014) recensent les différents traitements physiques (broyage, micro-fluidisation, thermique couplé ou non à l'extrusion) ou biologiques (germination ou fermentation) appliqués sur grains ou sons sur la bio-accessibilité des acides phénoliques. Ils concluent que seuls les traitements mécaniques ou biologiques sont toujours avantageux, mais dépendant des différences de composition et structure des différents grains de céréales. Les traitements thermiques sont plus controversés du fait de la thermolabilité de certains acides phénoliques et de leur possible polymérisation sous l'effet de la pression élevée lors de l'extrusion. Ragaei et al. (2014) soulignent également que le stockage des grains peut impacter négativement les concentrations d'acides phénoliques, si les grains ne sont pas conservés dans des conditions d'humidité relative et de température suffisamment basses. Nyström et al. (2007b) ont également montré des effets positifs de la diminution en taille des particules de sons de blé et seigle, ainsi que de traitements enzymatiques permettant d'agir sur les polymères pariétaux

(activités xylanase et/ou β -glucanase), sur l'accessibilité des stérols. Rosa et al. (2013b) montrent que le traitement d'une fraction purifiée d'aleurone par des enzymes de type xylanase et feruloyl-estérase, qui permet de libérer de l'ordre de 70 % de l'AF total de la fraction sous forme libre, est plus efficace que la réduction en taille des particules (54 % des particules inférieures à la taille cellulaire de 50 μ m) pour augmenter la capacité anti-oxydante de la fraction (Tableau 3).

Tableau 3 : Une fraction enrichie en aleurone a été broyée ou traitée par une enzyme de type xylanase seule (16 h, 20 °C), ou suivie par un traitement avec une feruloyl-estérase (8h, 20°C). Le pourcentage de forme libre et conjuguée par rapport à la concentration totale d'AF est donné pour chaque fraction. L'augmentation de la capacité antioxydante ou de la capacité d'inhibition des lipides dans un système modélisant la digestion gastrique ont été estimées par rapport à la fraction de départ. (Données de Rosa et al., 2013b).

Fraction Aleurone	AF libre et conjugué (% AF total)	% Augmentation Capacité Antioxydante	% Inhibition de l'oxydation des lipides
Initiale (FA Total 6,6 mg/g)	1,5	–	–
Broyée (54 % particules < 50 μ m)	3,0	63	26
+ Xylanase 7 U/g	17,0	133	55
+ Xylanase 70 U/g	64,1	222	62
+ Xylanase 70 U/g et Feruloyl-Esterase 1,1 U/g	86,6	270	79

Ainsi, si on souhaite conserver au mieux le potentiel en phytomicronutriments du grain dans les produits, il est possible de décortiquer une partie des tissus les plus périphériques comme le péricarpe externe pour ne conserver que les tissus les plus riches en composés d'intérêt ou de réintroduire une partie des fractions de type sons (Barron et al., 2012), retravaillées ou non, de la mouture dans les farines. Une autre approche peut également viser la complémentation avec la ou les molécules d'intérêt.

2.2 Deuxième transformation

Ragae et al. (2014) ont recensé les effets des traitements thermiques des produits céréaliers sur la concentration en composés phénoliques et montrent que les résultats obtenus dépendent du type de céréale, du taux d'extraction, et des conditions opératoires (fermentation et cuisson). Ainsi, le temps et la température de cuisson sont des facteurs à prendre en compte notamment pour la formation des réactions de Maillard. Si les effets thermiques peuvent dégrader certains composés sensibles à la température ou les transformer en d'autres molécules (ex : l'AF peut être transformé en acide vanillique, les tanins peuvent libérer des acides phénoliques), ils permettent également de modifier leur solubilité.

Hemery et al. (2010) ont montré en utilisant un système mimant le tractus digestif (estomac + intestin grêle), une augmentation modérée de l'activité anti-oxydante contenue dans des pains enrichis en fractions de sons broyées ultrafin, probablement en lien avec l'augmentation de la biodisponibilité des acides phénoliques de la fraction. Cependant, Noort et al. (2010) soulignent les effets négatifs concomitants possibles de l'ajout de fractions de sons broyées finement sur la qualité technologique des pains. Les auteurs mettent en évidence des interactions entre les fibres dont la teneur est élevée dans ces fractions et le réseau de gluten qui impactent négativement le volume des pains. Mateo Anson et al. (2009) confirment, grâce à un modèle qui mime la digestion gastro-intestinale haute, que l'accessibilité de l'AF augmente d'un facteur 5 si le son de blé ajouté au pain est préalablement

fermenté avec de la levure de boulangerie et traité par un cocktail enzymatique capable de dégrader les parois cellulaires. Cette augmentation est reliée à l'augmentation d'AF libre dont moins de 1 % est disponible sans traitement préalable. Les auteurs ont également étudié la formation de métabolites dérivés grâce à un modèle *in vitro* du gros intestin inoculé avec une flore microbienne de côlon humain. Ils identifient l'acide 3-phenylpropionic (3PPA) comme un des principaux métabolites et montrent qu'il est accumulé suite aux traitements des sons. Une étude similaire conduite sur une fraction enrichie en couche à aleurone confirme que le traitement par des enzymes dégradant les parois, en augmentant la quantité d'AF libre et conjuguée, augmente l'accumulation des métabolites correspondant, notamment le 3PPA (Rosa et al., 2013c).

Une diminution importante des AR a été mise en évidence par Winata et Lorentz (1997) à la fois lors de la fermentation en présence de levain, mais aussi de la cuisson du pain à partir de farines complètes de blé et de seigle. Cependant, si Andersson et al. (2014) soulignent le fait que les AR peuvent former des complexes avec l'amidon et les lipides de la matrice au sein du produit, ils rapportent au contraire une bonne corrélation entre les quantités d'AR des ingrédients et celles du produit fini. L'efficacité des méthodes d'extraction est donc primordiale pour l'étude des procédés. En ce qui concerne la bêtaïne et la choline, des pertes respectivement de plus de 50 % et de 40 % ont été relevées sur des pâtes cuites dans l'eau du fait de la solubilité de ces composés (Ross et al., 2014).

Lors de la formation de la pâte à pain au cours du pétrissage, Leenhardt et al. (2006) ont montré une réduction significative de la teneur en caroténoïdes du fait de l'action des enzymes de type lipoxygénases (LOX), cette réduction pouvant être diminuée par la sélection de variétés de blé ayant des niveaux d'activité LOX plus faibles. Fu et al. (2013) ont récemment montré chez le blé dur que ces variétés ne possèdent pas de duplication du gène LOX au site Lpx-B1. Abdel-Aal et al. (2010) démontrent que, même si lors de la fabrication du pain ou de biscuits et de leur stockage, la concentration en lutéine diminue, celle-ci peut être maintenue à un niveau élevée dans les produits par fortification du mélange farine et eau avec de la lutéine ajoutée.

3. Quelles répercussions pour le consommateur ?

Les études des effets de la consommation de farines issues de grains entiers sur la prévention de maladies chroniques tels que le diabète de type 2, les maladies cardio-vasculaires et certaines types de cancer se sont multipliées ces dernières années, notamment en lien avec la présence de phytomicronutriments dans le grain et d'activité anti-oxydante qui sont portées principalement, mais pas exclusivement, par les acides phénoliques (Gani et al., 2012 ; Fardet et al., 2010). Cependant, les grains contiennent d'autres composés, tels des minéraux bivalents (Fe, Zn, Se), des composés à activité vitaminique E (tocols, tocotriénols), ou l'acide phytique, qui jouent un rôle sur la santé parce qu'ils possèdent également un rôle antioxydant, ou tels que les polymères pariétaux pour leur action sur la viscosité du bol alimentaire ou le transit et en tant que « véhicule » d'autres composés actifs. L'ensemble de ces composés agit conjointement aux phytomicronutriments pour expliquer les effets santé des produits préparés à partir de grains entiers broyés (Fardet et al., 2014). Une meilleure caractérisation de leurs quantités à toutes les étapes de la transformation des grains en produits et de leur absorption et métabolisation est nécessaire pour mieux comprendre l'impact de leur augmentation potentielle dans les produits. Ces dernières années, un certain nombre d'études, notamment au travers du projet Européen HealthGrain (2005-2010, https://www.healthgrain.org/about_the_project) ont cherché à mettre en évidence et à comprendre par des analyses *in vitro*, chez l'animal ou l'homme, les liens entre composition et structure de grains et fractions céréalières et effet santé avec des résultats souvent contradictoires, probablement du fait de l'absence de marqueurs réellement identifiés de l'effet santé et de la variabilité de réponse entre les sujets étudiés (Björck et al., 2012).

Les alkylrésorcinols étant absorbés par l'homme en proportion de leur ingestion, leur dosage dans le plasma est utilisé pour évaluer sur une population la consommation de produits complets (Landberg et

al., 2014). Par ailleurs, quelques études ont commencé à étudier les effets sur l'homme de la consommation de produits élaborés tels que des pains à base de farine complète additionnée ou non de sons fermentés (+16 %). Mateo Anson et al. (2011) montrent par exemple une augmentation significative (facteur 2 à 3) de l'absorption des acides phénoliques, notamment de l'AF, dans le plasma de 8 hommes (de corpulence normale ou surpoids) après consommation (maxima atteint 1-2h après) de pains enrichis en sons fermentés en comparaison de pains contrôles, ainsi qu'une augmentation significative du potentiel anti-inflammatoire après activation *in vitro*, par incubation avec le lipopolysaccharide (ou LPS), composant la paroi de la bactérie *E. coli*, d'échantillons de sang des mêmes personnes. Price et al. (2010, 2012) montrent une augmentation significative de bêtaïne dans le plasma de sujets sains (40 personnes entre 45-65 ans, en surpoids, dans chaque groupe étudié) après ingestion pendant quatre semaines de pains et produits petit-déjeuner enrichis en couche à aleurone (addition de 27 g d'aleurone total soit de l'ordre de 300 mg de bêtaïne/j) par rapport aux produits contrôles contenant un niveau comparable d'énergie, de macronutriments et de fibres, ainsi qu'une diminution d'un marqueur important de l'inflammation, la protéine C réactive ou CRP.

Par ailleurs, l'acceptabilité ainsi que la sécurité des produits doit être maintenue. Les questions de la réduction du volume du pain, de la couleur sombre et de l'amertume des produits apparaissent en particulier comme des paramètres critiques. Challacombe et al. (2012) ont étudié, grâce à un panel de consommateurs entraînés, l'acceptabilité sensorielle du pain et des crackers en relation avec la concentration en acides phénoliques des produits. Le goût des produits, notamment l'amertume, est en effet généralement relié à cette composition bien qu'elle ne semble pas tout expliquer. Des travaux récents ont étudié les effets combinés de la taille des sons, de l'hydrolyse enzymatique des parois tissulaires et de l'addition de levain sur la qualité des pains y compris le goût et la conservation (Coda et al., 2014). Ils concluent que la réduction en taille des sons améliore la texture en bouche mais assombrit la couleur des pains, que le traitement enzymatique améliore la conservation et que la fermentation améliore la stabilité de la pâte et le volume des pains. Blandino et al. (2013) montrent que seulement 10 % de farine raffinée peut être substituée par une fraction de décorticage, entre 8 et 16 % en masse du grain, pour ne pas affecter trop drastiquement les propriétés technologiques du pain et en limitant la contamination par le déoxynivalenol, une mycotoxine de champignon qui infecte potentiellement les grains et dont la teneur dans les produits est réglementée par la législation européenne (EC N°1881, 2006). L'ajout de cette fraction permet d'augmenter significativement les teneurs en acides phénoliques totaux (x 2), alkylrésorcinols (x13), et activités anti-oxydantes (x1,5), ainsi que les teneurs en fibres par rapport au pain contrôle.

Conclusion et perspectives

Les grains de céréales contiennent un grand nombre de phytomicronutriments qui peuvent avoir des effets positifs sur la santé comme l'ont attesté de nombreuses études évaluant les farines issues de grains complets par rapport aux farines blanches du cœur du grain. Ces phyto-micronutriments sont généralement majoritairement perdus au cours de la première transformation des grains puisqu'ils sont plus concentrés dans les parties périphériques (essentiellement couche à aleurone et germe du grain). Sur la base de connaissances plus fines de leur localisation dans les tissus du grain et du développement de marqueurs qui permettent de suivre leur devenir dans les fractions, de nouvelles stratégies se sont développées pour isoler des tissus riches en composés d'intérêt et pour augmenter leur accessibilité, notamment par le broyage ultrafin. Une meilleure connaissance des effets des conditions de deuxième transformation en aliments est également nécessaire pour limiter les pertes du grain au produit fini. Des résultats contradictoires entre auteurs sur les quantités de phytomicronutriments et suite aux différentes opérations unitaires peuvent provenir de la variabilité entre céréales, entre cultivars, mais aussi des différentes méthodes d'analyses et de conditions opératoires des procédés et des structures différentes des produits. Dans tous les cas, l'introduction dans les aliments de tissus provenant des parties périphériques du grain ne doit pas se faire au

détriment des critères de sécurité et de qualité organoleptique des produits. Enfin, les effets santé des phytomicronutriments ne peuvent être évalués sans tenir compte d'autres composés actifs tels que les fibres ou les activités vitaminiques.

Références bibliographiques

- Abdel-Aal E.-S. M., Young C., Akhtar H., Rabalski I., 2010. Stability of lutein in wholegrain bakery products naturally high in lutein or fortified with free lutein. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 58, 10109-10117.
- Abdel-Aal A.-E.M., Young C., Rabalski I., 2006 Anthocyanin composition in black, blue, pink, purple and red cereal grains. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 54, 4696-4704.
- Adom K. K. Liu R. H., 2002. Antioxidant activity of grains. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 50, 6182-6187.
- Andersson A.A.M., Dimberg L., Aman P., Landberg R., 2014. Recent findings on certain bioactive components in whole grain wheat. *Journal of Cereal Science* 59, 294-311.
- Barron C., Abecassis J., Chaurand M., Lullien-Pellerin V., Mabille F., Rouau X., Sadoudi A., Samson M.-F., 2012. Accès à des molécules d'intérêt par fractionnement par voie sèche. *Innovations Agronomiques* 19, 51-62.
- Barron C., Samson M.-F., Lullien-Pellerin V., Rouau X., 2011. Wheat grain tissue proportions in milling fractions using biochemical marker measurements: Application to different wheat cultivars. *Journal of Cereal Science* 53, 306-311.
- Belatto S., Ciccoritti R., Del Frate V., Sgrulletta D., Carbone K., 2013. Influence of genotype and environment on the content of 5-n alkylresorcinols, total phenols and on the antiradical activity of whole durum wheat grains. *Journal of Cereal Science* 57, 162-169.
- Belobrajdic D. P., Bird A. R., 2013. The potential role of phytochemicals in wholegrain cereals for the prevention of type-2 diabetes. *Nutrition J.* 12, Article number 62. DOI: 10.1186/1475-2891-12-62
- Björck I., Östman E., Kristensen M., Mateo Anson N., Price R.K., Haenen G. R. M.M., Havenaar R., Knudsen K.E. B., Frid A., Mykkänen H., Welch R.W., Riccardi G., 2012. Cereal grains for nutrition and health benefits: overview of results from in vitro, animal and human studies in the HealthGrain project. *Trends in Food Science and Technology* 25, 87-100.
- Blandino M., Sovrani V., Marinaccio F., Reyneri A., Rolle L., Giacosa S., Locatelli M., Bordiga M., Travaglia F., Coïsson J.D., Arlorio M., 2013. Nutritional and technological quality of bread enriched with an intermediate pearled wheat fraction. *Food Chemistry* 141, 2549-2557.
- Brewer L. R., Kubola J., Siriamornpun S., Herald T. J., Shi Y.-C., 2014. Wheat bran particle size influence on phytochemical extractability and antioxidant properties. *Food Chemistry* 152, 483-490.
- Bruce S. J., Guy P. A., Rezzi S., Ross A. B., 2010. Quantitative measurement of betaine and free choline in plasma, cereals and cereal products by isotope dilution LC-MS/MS. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 58, 2055-2061.
- Challacombe C. A., Abdel-Aal A.-S.M., Seetharaman K., Duizer L. M., 2012. Influence of phenolic acid content on sensory perception of bread and crackers made from red or white wheat. *Journal of Cereal Science* 56, 181-188.
- Chen Y., Dunford N. T., Goad C., 2013. Phytochemical composition of extracts from wheat grain fractions obtained by tangential abrasive dehulling. *Food Science and Technology* 54, 353-359.
- Chen Z., Liu F., Wang L., Li Y., Wang R., Chen Z., 2014a. Tribocharging properties of wheat bran fragments in air-solid pipe flow. *Food Research International* 62, 262-271.
- Chen Z., Wang L., Wang R., Li Y., Chen Z., 2014b. Triboelectric separation of aleurone cell-cluster from wheat bran fragments in non uniform electric field. *Food Research International* 62, 111-120.

- Coda R., Kärki I., Nordlund E., Heiniö R.-L., Poutanen K., Katina K., 2014. Influence of particle size on bioprocess induced changes on technological functionality of wheat bran. *Food Microbiology* 37, 69-77.
- Corol D.I., Ravel C., Raksegi M., Charmet G., Beale M.H., Shewry P., Ward J.L., 2012. Effects of genotype and environment on the contents of betaine, choline and trigonelline in cereal grains. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 60, 5471-5481.
- Delcour J.A., Rouau X., Courtin C.M., Poutanen K., Ranieri R., 2012. Technologies for enhanced exploitation of the health promoting potential of cereals. *Trends in Food Science and Technology* 25, 78-86.
- Fardet A., 2010. New hypotheses for the health-protective mechanisms of whole-grain cereals: what is beyond fibre? *Nutrition Research Reviews* 23, 65-134.
- Fardet A., 2014. New approaches to studying the potential health benefits of cereals: from reductionism to holism. *Cereal Food World* 59, 224-229.
- Feillet P., 2000. *Le grain de blé, composition et utilisation*. Mieux Comprendre, INRA ed. Paris.
- Fu B.X., Schlichting L., Pozniak C. J., Singh A.K., 2013. Pigment loss from semolina to dough: rapid measurement and relationship with pasta colour. *Journal of Cereal Science* 57, 560-566.
- Gani A., Masoodi W.S.M., Hameed G., 2012. Whole grain cereal bioactive compounds and their health benefits: a review. *Journal of Food Processing and Technology* 3, 146.
- Graham S.F., Hollis, J.H., Migaud M., Browne R.A., 2009. Analysis of betaine and choline contents of aleurone, bran and flour fractions of wheat (*Triticum aestivum* L.) using ¹H nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 57, 1948-1951.
- Hemery Y., Holopainen U., Lampi A.-M., Lehtinen P., Nurmi T., Piironen V., Edelmann M., Rouau X., 2011. Potential of dry fractionation of wheat bran for the development of food ingredients, part II: Electrostatic separation of particles. *Journal of Cereal Science* 53, 9-18.
- Hemery Y., Lullien-Pellerin V., Rouau X., Abecassis J., Samson M.-F., Aman P., Spoerndli C., Barron C., 2009. Biochemical markers: efficient tools for the assessment of wheat grain tissue proportions in milling fractions. *Journal of Cereal Science* 49, 55-64.
- Hemery Y., Mateo Anson N., Havenaar R., Haenen G.R.M.M., Noort M.W.J., Rouau X., 2010. Dry-fractionation of wheat bran increases the bioaccessibility of phenolic acid in breads made from processed bran fractions. *Food Research International* 43, 1429-1438.
- Hemery Y., Rouau X., Lullien-Pellerin V., Barron C., Abecassis J., 2007. Dry processes to develop wheat fractions and products with enhanced nutritional quality. *Journal of Cereal Science* 46, 327-347.
- Hosseini F.S., Mazza G., 2009. Triticale bran and straw: potential new sources of phenolic acids, proanthocyanidins and lignans. *Journal of Functional Foods* 1, 57-64.
- Landberg R., Maklund M., Kamal-Eldin A., Aman P., 2014. An update on alkylresorcinols-occurrence, bioavailability, bioactivity and utility as biomarkers. *Journal of Functional Foods* 7, 77-89.
- Laux J., Von Reding W., Widmer G., 2006. Aleurone product and corresponding production method. US Patent Application Publication US 2006/0177529 A1. Applicant Bühler AG.
- Leenhardt F., Lyan B., Rock E., Boussard A., Potus J., Chanliaud E., Remesy C., 2006. Wheat lipoxygenase activity induces greater loss of carotenoid than vitamin E during breadmaking. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 54, 1710-1715.
- Liu R.H., 2007. Whole grain phytochemicals and health. *Journal of Cereal Science* 46, 207-219.
- Mateo Anson N., Aura A.-M., Selinheimo E., Mattila I., Poutanen K., van den Berg R., Havenaar R., Bast A., Haenen G.R.M.M., 2011. Bioprocessing of wheat bran in whole wheat bread increases the bioavailability of phenolic acids in men and exerts antiinflammatory effects ex vivo. *The Journal of Nutrition* 141, 137-143.
- Mateo Anson N., Selinheimo E., Havenaar R., Aura A.-M., Mattila I., Lehtinen P., Bast A., Poutanen K., Haenen G.R.M.M., 2009. Bioprocessing of wheat bran improves in vitro bioaccessibility and colonic metabolism of phenolic compounds. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 57, 6148-6155.

- Ndolo V.U., Beta T., 2013. Distribution of carotenoids in endosperm, germ, and aleurone fractions of cereal grain kernels. *Food Chemistry* 139, 663-671.
- Noort M.W., van Haaster D., Hemery Y., Schols H. A., Hamer R. J., 2010. The effect of particle size of wheat bran fractions on bread quality-evidence for fibre-protein interactions. *Journal of Cereal Science* 52, 59-64.
- Nurmi T., Lampi A.-M., Nyström L., Hemery Y., Rouau X., Piironen V., 2012. Distribution and composition of phytosterols and steryl ferulates in wheat grain and bran fractions. *Journal of Cereal Science* 56, 379-388.
- Nyström L., Lampi A.-M., Rita H., Aura A.-M., Oksman-Caldentey K.-M., Piironen V., 2007b. Effects of processing on availability of total plant sterols, steryl ferulates and steryl glycosides from wheat and rye bran. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 55, 9059-9065.
- Nyström L., Paasonen A., Lampi A.-M., Piironen V., 2007a. Total plant sterols, steryl ferulates and steryl glycosides in milling fractions of wheat and rye. *Journal of Cereal Science* 45, 106-115.
- Pereira-Caro G., Cros G., Yokota T., Crozier A., 2013. Phytochemical profiles of black, red, brown and white rice from the Camargue region of France. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 61, 7976-7986.
- Price R.K., Keaveney E.M., Hamill L.L., Wallace J.M.W., Ward M., Ueland P.M., McNulty H., Strain J. J., Parker M.J., Welch R. W., 2010. Consumption of wheat aleurone-rich foods increases fasting plasma betaine and modestly fasting homocysteine and LDL-cholesterol in adults. *The Journal of Nutrition* 140, 2153-2157.
- Price R.K., Wallace J.M.W., Hamill L.L., Keaveney E.M., Strain J.J., Parker M.J., Welch R.W., 2012. Evaluation of the effect of wheat aleurone-rich foods on markers of antioxidant status, inflammation and endothelial function in apparently healthy men and women. *British Journal of Nutrition* 108, 1644-1651.
- Ragaei S., Seetharaman K., Abdel-Aal El-S.M., 2014. The impact of milling and thermal processing on phenolic compounds in cereal grains. *Critical reviews in Food Science and Nutrition* 54, 837-849.
- Rosa N., Aura A.-M., Saulnier L., Holopainen-Mantila U., Poutanen K., Micard V., 2013c. Effects of disintegration on in vitro fermentation and conversion patterns of wheat aleurone in a metabolic colon model. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 61, 5805-5816.
- Rosa N., Barron C., Gaiani C., Dufour C. Micard V., 2013a. Ultra-fine grinding increases the antioxidant capacity of wheat bran. *Journal of Cereal Science* 57, 84-90.
- Rosa N., Dufour C., Lullien-Pellerin V., Micard V., 2013b. Exposure or release of ferulic acid from wheat aleurone: impact on its antioxidant capacity. *Food Chemistry* 141, 2355-2362.
- Ross A.B., Shepherd M.J., Schüpphaus M., Sinclair V., Alfaro B., Kamal-Eldin A., Aman P., 2003. Alkylresorcinols in cereals and cereal products. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 51, 4111-4118.
- Ross A.B., Zangger A., Guiraud S.P., 2014. Cereal foods are the major source of betaine in the western diet - analysis of betaine and free choline in cereal foods and updated assessments of betaine intake. *Food Chemistry* 145, 859-865.
- Sedghi M., Golian A., Soleimani-Roodi P., Ahmadi A., Aami-Azghadi M., 2012. Relationship between color and tannin content in sorghum grain : application of image analysis and artificial neural network. *Brazilian Journal of Poultry Science* 14, 57-62.
- Shao Y., Xu F., Sun X., Bao J., Beta T., 2014. Identification and quantification of phenolic acids and anthocyanes as antioxidants in bran, embryo and endosperm of white, red and black rice kernels. *Journal of Cereal Science* 59, 211-218.
- Shewry P., Hawkesford M. J., Piironen V., Lampi A.-M., Gebruers K., Boros D., Andersson A.A.M., Aman P., Rakszegi M., Bedo Z., Ward J.L., 2013. Natural variation in grain composition of wheat and related cereals. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 61, 8295-8303.
- Shewry P., Piironen V., Lampi A.-M., Edelmann M., Kariluoto S., Nurmi T., Fernandez-Orozco R., Ravel C., Charmet G., Andersson A.A., Aman P., Boros D., Gebruers K., Dornez E., Courtin C., Delcour J.A., Rakszegi M., Bedo Z., Ward J.L., 2011. The HEALTHGRAIN wheat diversity screen: Effects of genotype and environment on phytochemicals and dietary fiber components. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 58, 9291-9298.

Shewry P., Piironen V., Lampi A.-M., Nyström L., Li L., Rakzegi M., Fras A., Boros D., Gebruers K., Courtin C.M., Delcour J.A., Andersson A.A., Dimberg L., Bedo Z., Ward J.L., 2008. Phytochemicals and fiber components in oat varieties in the HEALTHGRAIN diversity screen. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 56, 9777-9784.

Siwela M., Taylor J.R.N., de Miliano W.A.J., Duodu K.G., 2007. Occurrence and location of tannins in finger miller grain and antioxidant activity of different grain types. *Cereal Chemistry* 84, 169-174.

Tanwir F., Fredholm M., Gregersen P.L., Fomsgaard I.S., 2013. Comparison of the levels of bioactive benzoxazinoids in different wheat and rye fractions and the transformation of these compounds in homemade foods. *Food Chemistry* 141, 444-450.

Wang T., He F., Chen G., 2014. Improving bioaccessibility and bioavailability of phenolic compounds in cereal grains through processing technologies: a concise review. *Journal of Functional Foods* 7, 101-111.

Ward J. L., Poutanen K., Gebruers K., Piironen V., Lampi, A.-M., Nyström L., Andersson A. A., Aman P., Boros D., Rakszegi M., Bedo Z., Shewry P., 2008. The HEALTHGRAIN cereal diversity screen: concept, results and Prospects. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 56, 9699-9709.

Winata A., Lorenz K., 1997. Effects of fermentation and baking of whole wheat and whole rye sourdough breads on cereal alkylresorcinols. *Cereal Chemistry* 74, 284-287.

Zilic S., Serpen A., Akillioglu G., Gökmen V., Vancetovic J., 2012. Phenolic compounds, carotenoids, anthocyanins and antioxidant capacity of colored maize (*Zea mays* L.) kernels. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 60, 1224-1231.