

## Les tannins :

Les tannins (ou tanins, du français tan, écorce, mot issu du gaulois) sont des **composés phénoliques** d'origine végétale, qui partagent la capacité de tanner les protéines. Après la cellulose, la lignine et les hémicelluloses, ils forment avec leurs dérivés la **quatrième** famille de composés par ordre d'abondance dans les plantes - et, de là, dans les écosystèmes terrestres où domine la biomasse végétale morte ou vive. Disposés dans **les vacuoles et les parois**, ils représentent de 15 à 25% du poids sec de la plante (jusqu'à 40% dans l'écorce et 50% dans certaines galles). Souvent **difficiles à dégrader**, ils constituent 1 à 4% de l'humus et sont surtout recyclés par des champignons.

Dans l'énorme diversité des tannins végétaux, on distingue essentiellement **deux familles** chimiques :

1 - les **tannins condensés** sont des polymères (d'où leur nom) de dérivés de résidus flavonols (fig. a) liés par des liens C-C (un exemple en fig. b, mais de nombreuses autres combinaisons existent) ; ils sont produits par la plupart des végétaux terrestres.

2 - les **tannins hydrolysables** sont des phénols liés à un résidu sucré par un lien ester (donc hydrolysable). Si le phénol est l'acide gallique, ce sont les gallitannins (fig. c) ; s'il s'agit de l'acide hexa-hydroxy-diphénique, ce sont les ellagitannins (fig. d). Oxydations et autres polymérisations engendrent des structures variées. On trouve les tannins hydrolysables chez les dicotylédones et ils sont plus facilement hydrolysables par les microorganismes que les précédents.

Enfin, des tannins particuliers, ou phlorotannins, existent chez les algues hétérocontes (Phéophytes ou Diatomées, dont le pigment bleu des *Navicula* colorant les branchies d'huîtres).

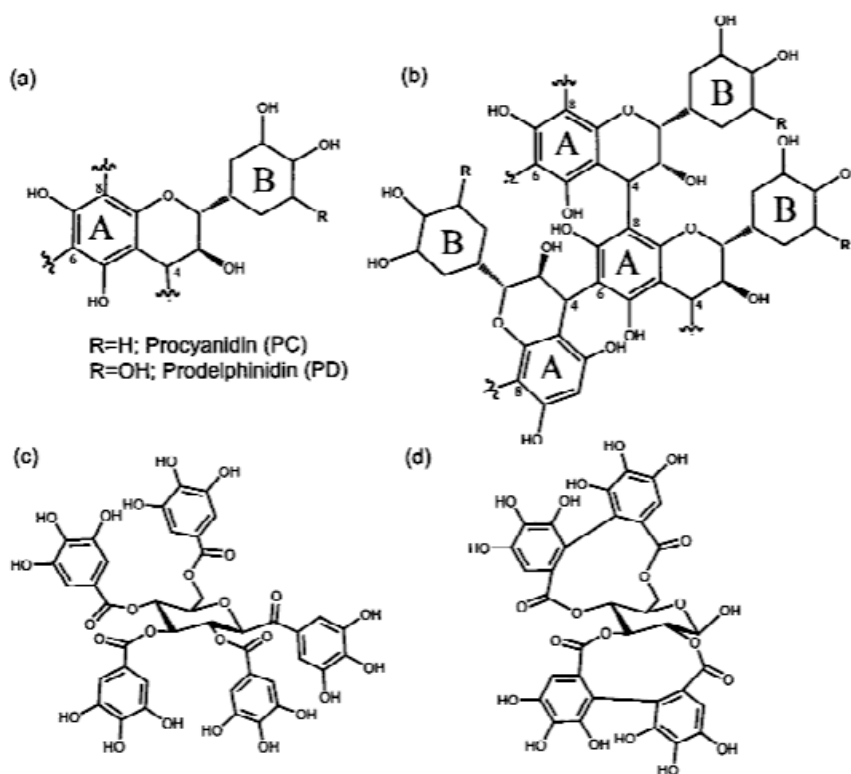


Figure issue de Krauss *et al.*, 2003,  
Plant & Soil. 256. 41-66.

Dans tous les cas, les tannins ont des rôles de protection contre les prédateurs (voir ci-dessous) et les forts éclaircissements.

Ils partagent la caractéristique fonctionnelle de **tanner les protéines**, c'est-à-dire de former des complexes avec celles-ci (cf. leur usage pour tanner les cuirs). Cette interaction s'effectue de trois façons :

1 - une **interaction réversible, non-covalente**, a lieu *via* des **interactions hydrophobes** (par exemple entre électrons  $\pi$  des cycles des tannins et des radicaux hydrophobes des acides aminés - réunion de groupes hydrophobes entre eux qui minimise leur surface d'interaction avec le solvant aqueux) ou par des **ponts hydrogènes** impliquant les groupements hydroxyles des phénols (et l'oxygène du lien peptide ou d'amides tertiaires, comme dans la proline). L'interaction hydrophobe a un rôle majeur, car des tannins de formes voisines semblent d'autant plus tannants qu'ils sont hydrophobes ; la richesse en proline des protéines les rend plus sensibles au tannage.

2 - une **interaction irréversible et covalente** a lieu entre molécules qui se côtoient. Elle entraîne un lien **plus stable**, et se produit surtout à bas pH où les procyanidines s'isomérisent en un carbocation très électrophile qui réagit avec des groupes nucléophiles comme -NH<sub>2</sub> ou -SH (lien C-N ou C-S). L'oxydation des groupements hydroxyles des phénols peut contribuer à créer de tels liens.

3 - Plus rarement, les sels ou les ions métalliques peuvent jouer un rôle de **pontage**.

Ces processus contribuent à **précipiter les protéines**, surtout lorsque les tannins sont abondants (des complexes plus solubles sont formés quand les protéines dominent).

Ceci explique le brunissement des fruits (réaction tannins vacuolaires / protéines cytosoliques), l'**astringence** en bouche des végétaux verts et des vins trop jeunes (réaction tannins vacuolaires / protéines lubrifiantes salivaires) et le tannage des cuirs et des cuticules d'insectes (réaction tannins / protéines du cuir ou scléroprotéines de la cuticule). Après les gelées, les fruits amers deviennent doux car leurs tannins, normalement vacuolaires, ont attaqué les protéines cytosoliques à la rupture du tonoplaste ; de même un thé au lait est moins amer et astringent car ses tannins ont attaqué les protéines du lait.

Enfin, en précipitant les protéines alimentaires et en dénaturant les enzymes digestives, les tannins ont un **rôle protecteur** (toxique et de là, anti-appétant) pour les végétaux. Les herbivores ont souvent des **mécanismes de protection**, tels que la synthèse de protéines salivaires riches en proline qui neutralisent les tannins ou des bactéries dégradant les complexes tannins - protéines (*Lonepinella koalarum* des Koalas).