

## Influence des tanins sur la valeur nutritive des aliments des ruminants

Depuis des millénaires, l'homme exploite les propriétés des tanins de certaines plantes dans des domaines d'application très divers : pharmacologie, œnologie, et industrie du cuir.

Nos ancêtres s'étaient effectivement aperçus que l'écorce de chêne permettait de transformer les peaux d'animaux en un matériau imputrescible, souple, imperméable et résistant : le cuir. Pendant longtemps ce phénomène a été attribué à un mécanisme physique, puis les molécules chimiques responsables de ce phénomène ont été isolées et identifiées. Elles ont été regroupées sous la dénomination « tanins » (ou tannins), terme utilisé pour la première fois par Seguin en 1796 (Griffiths 1991). Actuellement, les tanins naturels sont encore utilisés en tannerie mais ont aussi d'autres débouchés : protection des filets de pêche, contrôle de la viscosité de boues utilisées dans le forage des puits de pétrole, protection des métaux enfouis dans le sol contre certaines bactéries ou utilisation comme matière première pour la préparation de résines synthétiques du type phénol-formaldéhyde (Ribéreau-Gayon 1968).

Les tanins sont des métabolites secondaires présents dans de nombreuses plantes ligneuses et herbacées. Ils sont localisés dans les différents organes : tige, feuilles, fruits ou graines (tableau 1), dans des vacuoles cytoplasmiques de cellules dites périphériques, c'est-à-dire situées essentiellement au niveau des épidermes (Leinmüller *et al* 1991), et sont donc facilement libérés.

L'importance de ces molécules dans une même espèce végétale dépend de nombreux facteurs dont certains liés à la plante elle-même : génétiques (cultivars de féverole, Brun 1991), stade phénologique ou organe de la plante (tableau 1). Ces facteurs interviennent sur la quantité mais aussi sur la variété chimique des tanins représentés. Les conditions environnementales influent sur la teneur en tanins des plantes : un ensoleillement important (Koukoura 1988) et un sol peu fertile (Barry et Manley 1984, Dudt et Shure 1994) favorisent la synthèse des tanins par les plantes. La pression de pâturage des herbivores a également été mise en évidence comme facteur agissant positivement sur leur synthèse (Bernays *et al* 1989, Stock *et al* 1993) et sur leur concentration dans les parties du végétal lésées dans les 2 à 10 minutes suivant leur attaque par un herbivore (Furstenburg et Van Hoven 1994). Cette observation a amené de nombreux auteurs à considérer les tanins comme des molécules s'intégrant dans la défense des végétaux vis-à-vis des herbivores ou des invasions par des micro-organismes (Scalbert et Haslam 1987). Cette réflexion est étayée par la connaissance de leurs mécanismes d'action.

Cet article passe en revue une partie importante des connaissances sur les tanins et leurs mécanismes d'action au niveau de molécules et d'un organisme entier. L'objectif n'est pas d'apporter une réponse définitive sur le rôle des tanins en alimentation ou de prodiguer des recommandations aux professionnels de l'élevage, mais plutôt de présenter des éléments de réflexion et d'attirer l'attention sur ces composés dont les divers effets restent encore contradictoires et inexplicables, suivant les conditions d'utilisation ou l'espèce animale testée.

### Résumé

Les tanins sont des métabolites secondaires importants dans le règne végétal. Ils s'intègrent dans la défense des végétaux contre les herbivores, en particulier pour les plantes se développant dans les zones difficiles.

La structure chimique de ces polyphénols leur confère une capacité très développée à se fixer sur toutes sortes de molécules, essentiellement les protéines. Ces interactions faisant intervenir les différents types de liaison possibles sont dépendantes de nombreux facteurs liés au milieu et à la structure des molécules réactantes (importance de la présence de proline chez les protéines).

Ces aspects biochimiques permettent de se rendre compte de l'incidence et de la complexité des actions des tanins dans l'alimentation. La principale conséquence chez les ruminants est une diminution de la dégradation des protéines alimentaires dans le rumen, mais aussi une perturbation des activités microbiennes (rumen, caecum), une diminution de l'ingestion et même une toxicité.

Les herbivores adaptés à une alimentation riche en tanins ont su développer des mécanismes de protection, en particulier la synthèse de protéines salivaires riches en proline « neutralisant » les tanins ingérés.

Le tannage des protéines alimentaires par les tanins naturels est un débouché potentiel en alimentation des ruminants.

Tableau 1. Teneur en tanins (en % de la matière sèche du végétal) de certaines espèces végétales.

Plante	Organe	Tanins	Méthode <sup>(1)</sup>	Référence
<i>Acacia nilotica</i>	feuilles	49,1	Yb	Reed et al 1985
<i>Acacia brevispica</i>	feuilles	12,0	Yb	Reed et al 1985
<i>Rhus natalensis</i>	feuilles	33,1	Yb	Reed et al 1985
<i>Terminalia arjuna</i>	feuilles	7,6	VHCl	Lohan et al 1983
<i>Desmodium intortum</i>	feuilles	20,2	VHCl	Leinmüller et al 1991
<i>Desmodium intortum</i>	tiges	8,8	VHCl	Leinmüller et al 1991
<i>Lotus pedunculatus</i>	plante entière fertilisée	4,6	VHCl	Barry et Manley 1984
<i>Lotus pedunculatus</i>	plante entière non fertilisée	10,6	VHCl	Barry et Manley 1984
<i>Quercus incana</i>	feuilles âgées	6,9	FC	Makkar et al 1991
<i>Quercus glauca</i>	feuilles âgées	10,0	FC	Makkar et al 1991
<i>Quercus serrata</i>	feuilles âgées	1,5	FC	Makkar et al 1991
<i>Quercus ilex</i>	feuilles âgées	0,8	FC	Makkar et al 1991
<i>Quercus coccifera</i>	feuilles avril ombre	21,3	FC	Koukoura 1988
<i>Quercus coccifera</i>	feuilles avril soleil	17,2	FC	Koukoura 1988

(1) Méthodes de dosage des tanins : Yb : dosage de la précipitation de l'ytterbium, VHCl : dosage par la vanilline en milieu acidifié, FC : dosage par le réactif de FolinCiocalteu (Leinmüller et al 1991).

## 1 / Tanins : aspects structuraux

A l'origine, les tanins sont définis comme les molécules biochimiques permettant l'obtention de cuir à partir de peau (White 1957). Une définition plus précise a été proposée par Bate-Smith et Swain en 1962 : « les tanins sont des polyphénols hydrosolubles de masse molaire comprise entre 500 et 3 000 g/mol qui présentent, à côté des réactions classiques des phénols, la propriété de précipiter les alcaloïdes, la gélatine et d'autres protéines ». Dans la littérature, cette appellation est souvent employée de façon imprécise et concerne généralement toute molécule polyphénolique précipitant des protéines. Cet abus est le plus souvent lié au fait qu'il n'existe pas de méthode universelle de dosage des tanins (Deshpande et al 1986).

### 1.1 / Classification

Les tanins, comme tous les polyphénols, sont des composés non azotés présentant des cycles aromatiques greffés d'une ou plusieurs fonctions hydroxyles libres ou non (Bruneton 1987).

En 1920, Freudenberg (cité par Griffiths 1991) répartit les tanins, selon un critère de structure, en deux classes : les tanins condensés et les tanins hydrolysables.

#### a / Tanins condensés

Les tanins condensés (ou proanthocyanidines) sont des polymères d'unités flavaniques, le plus souvent liées entre elles par des liaisons C4-C8 (figure 1). Les précurseurs sont des flavan-3ols (catéchine et épicatechine) et flavan-3,4 diols. Cette classe de tanins est la plus représentée dans le monde végétal, aussi bien chez les Angiospermes que les Gymnospermes (Mc Leod 1974) et les Ptéridophytes (Laurent 1975). Les tanins condensés avec lesquels la plupart des études nutritionnelles sont réalisées sont ceux de

quebracho (*Schinopsis lorentzii* ou *balansae*), d'acacia (*Acacia smollissima*), de sorgho ou de raisin.

#### b / Tanins hydrolysables

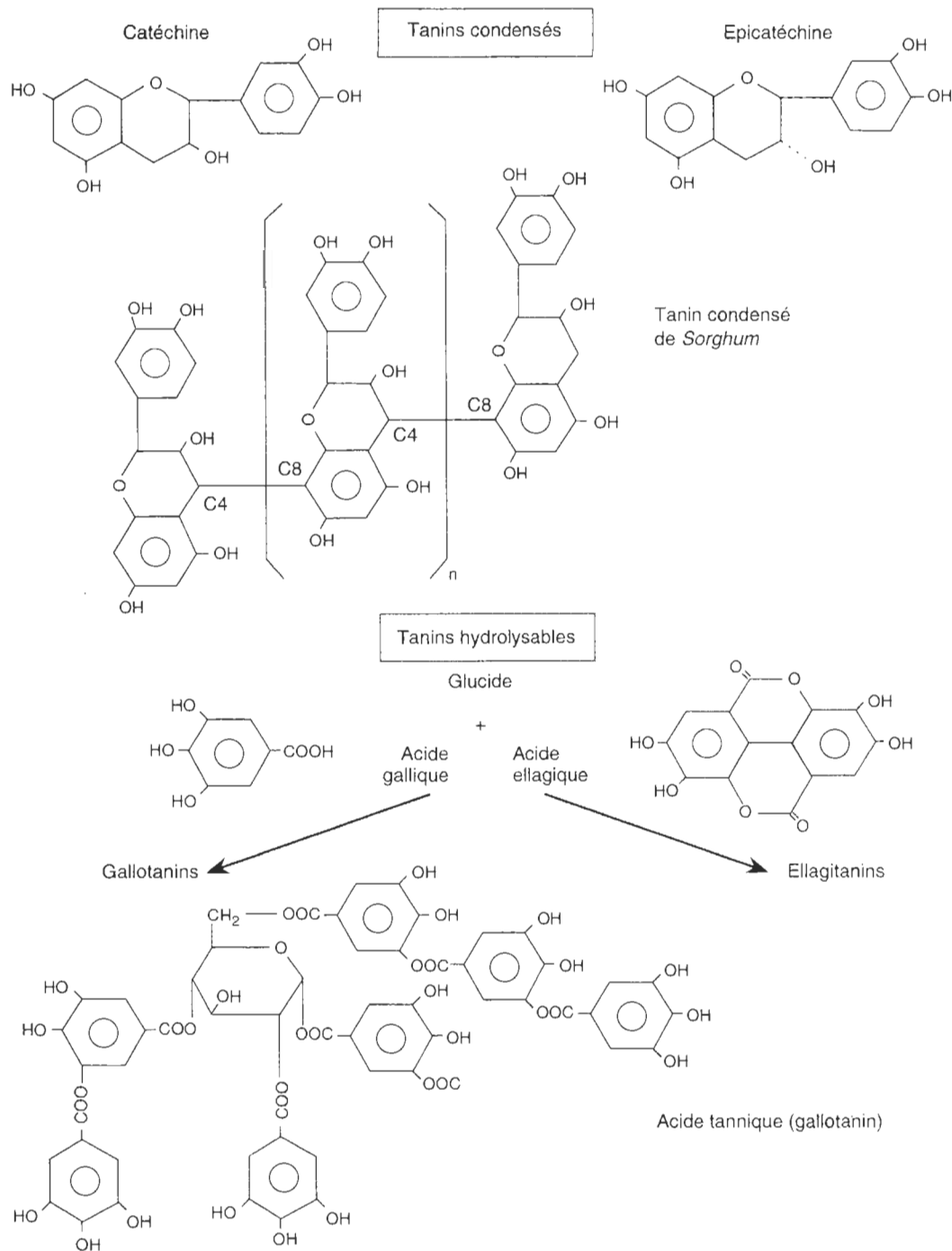
Les tanins hydrolysables sont des esters de sucre simple (glucose ou xylose principalement) et d'acides phénoliques (figure 1). Par hydrolyse (acide, alcaline ou enzymatique), les acides phénoliques libérés sont l'acide gallique ou l'acide ellagique ce qui divise ces tanins hydrolysables en deux sous-classes : les tanins galliques (gallotanins) et les tanins ellagiques (ellagitanins). Contrairement aux tanins condensés, ils ne sont présents que chez les Dicotylédones. Le plus connu est l'acide tannique (figure 1), extrait de la galle de chêne (*Quercus infectoria*) (Mitjavila 1971). D'autres tanins hydrolysables sont extraits industriellement tels ceux de diverses galles ou cœur du bois de variétés de chêne et de châtaignier (*Castanea sativa* et *dentata*) et fruits secs de myrobolan (*Terminalia chebula*) (Bruneton 1987).

La différence de structure chimique entre les deux classes de tanins est responsable de réactions chimiques spécifiques à chaque classe. En milieu acide, alors que les tanins hydrolysables sont hydrolysés, les tanins condensés donnent des composés colorés, les anthocyanidines ; les produits d'hydrolyse tendant à se polymériser, il y a également apparition d'un précipité de polymères insolubles : les phlobaphènes (Bruneton 1987).

### 1.2 / Principales propriétés des tanins liées à leur structure chimique

Les tanins, en tant que composés phénoliques, présentent deux propriétés majeures (Bruneton 1987) :

Figure 1. Structure des précurseurs des deux classes de tanins et exemples de structure de tanins végétaux (Porter 1989, Leinmüller et al 1991).



**Les tanins sont des polyphénols, répartis en 2 classes selon leur structure.**

- l'acidité des molécules. Le pKa des tanins hydrolysables varie de 3 à 5 et celui des tanins condensés de 5 à 6 ;

- l'oxydation de l'ion phénolate. Cette propriété est largement utilisée pour le dosage des tanins, lors des réactions colorées des tanins avec le fer, les tanins précipitant les ions métalliques (Leinmüller et al 1991).

Les tanins présentent plusieurs autres sites réactifs à partir desquels différents types de liaison peuvent être engendrés. A titre d'exemple, des liaisons hydrogène peuvent se

former entre les fonctions hydroxyles des groupements phénol des tanins et les groupements amines libres des protéines, les groupements carboxyliques ou le groupement aminé des liaisons peptidiques (Leinmüller et al 1991). Toutes ces liaisons sont réversibles. Seule l'oxydation des groupements phénol ou la présence de groupements aldéhyde sur le corps du tanin (comme le sucre des tanins hydrolysables) peuvent engendrer des liaisons covalentes, c'est-à-dire une situation irréversible (Ribéreau-Gayon 1968).

## 2 / Modes d'action des tanins au niveau moléculaire

### 2.1 / Formation des complexes tanins-protéines

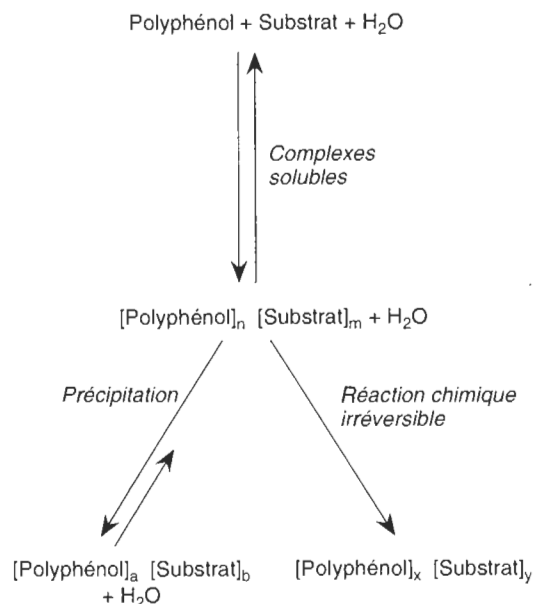
Les tanins se fixent préférentiellement aux protéines (Hagerman 1989) mais aussi à des polyosides telles les celluloses, hémicelluloses ou pectines (Mangan 1988) ou encore à des polymères de synthèse (Jones et Mangan 1977). Les tanins peuvent également complexer, souvent de façon quasi-irréversible, des ions comme les métaux (Leinmüller *et al* 1991).

Les études les plus complètes concernent les protéines hydrosolubles car la présence de tanins fixés sur ces molécules peut modifier leur rôle (inhibition de l'activité des enzymes par exemple) et générer leur précipitation. Dans le cas de protéines alimentaires, cette insolubilisation les rend inaccessibles à l'hydrolyse enzymatique.

L'association tanins-protéines est principalement un phénomène de surface (Mc Manus *et al* 1985). Dans les conditions engendrant la précipitation des protéines, deux situations sont envisageables : si la concentration des protéines est faible, les tanins se fixent en formant une monocouche autour de chaque molécule, si elle est élevée, les tanins peuvent se fixer sur plusieurs protéines à la fois en formant un réseau.

Les liaisons formées sont, dans un premier temps, réversibles mais peuvent évoluer vers des liaisons irréversibles (Haslam 1994) (figure 2). La réversibilité est obtenue même s'il y a eu précipitation ; elle est réalisable en présence de compétiteurs (détergents, solvants organiques ou excès d'acide caféique,

Figure 2. Réaction de formation de complexes polyphénols-protéines réversibles et irréversibles (d'après Haslam 1994).



Hagerman 1989). De ce fait, la formation de complexes tanins-protéines et la réaction inverse dépendent de nombreux facteurs : ceux liés aux tanins et à la molécule cible et ceux liés aux conditions de réaction.

Les caractéristiques de la protéine et celles des tanins sont déterminantes sur les interactions tanins-protéines. Ainsi, les tanins ont une grande affinité pour les prolamines, le collagène et la gélatine (Hagerman et Butler 1981). Ces protéines contiennent toutes une forte proportion d'un acide aminé : la proline, dont la présence en quantité suffisante est responsable de la structure tridimensionnelle ouverte et flexible de la protéine, favorisant la fixation des tanins sur divers groupements. De plus, le résidu proline se lie fortement avec les tanins (Haslam 1994).

Le poids moléculaire de la protéine aussi bien que celui du tanin conditionne les possibilités de liaison et d'insolubilisation de la protéine. D'une manière générale, plus le poids moléculaire des protéines est élevé, plus l'affinité des tanins est élevée (Hagerman et Butler 1981). Au-delà d'un certain poids moléculaire pour les tanins comme pour les protéines, les molécules sont trop volumineuses pour interagir efficacement (Leinmüller *et al* 1991).

En résumé, les protéines à structure déliée et ouverte (telle l'albumine sérique bovine), de poids moléculaire supérieur à 20 kDa, riches en acides aminés hydrophobes (en particulier la proline) présentent une affinité plus élevée pour les tanins que les autres protéines (Leinmüller *et al* 1991).

### 2.2 / Facteurs de variation liés au milieu

La plupart des paramètres du milieu jouent sur la nature et le nombre de liaisons tanins-protéines, le plus important et significatif étant le pH.

#### a / Le pH

En général, la précipitation des protéines par les tanins est plus élevée lorsque le pH du milieu correspond au pH isoélectrique de la protéine en question (Oh et Hoff 1987). Par ailleurs, le nombre de liaisons hydrogène potentielles dépendent du pH du milieu : il est plus élevé à pH faible. De ce fait, la plage de pH pour laquelle les tanins peuvent insolubiliser des protéines est vaste et couvre les pH biologiques compris en majorité entre 3 et 8. Ainsi, en présence de tanins condensés, le maximum de précipitation de l'albumine sérique bovine est obtenu à des pH encadrant son pHi (4,9) et la formation de complexes insolubles décroît de façon importante seulement pour des pH supérieurs à 7 (Hagerman et Butler 1978).

#### b / Le temps d'incubation

La réaction de complexation est très rapide en présence de tanins et de protéines purifi-

**Les tanins réagissent avec les protéines pour former des complexes, solubles ou non.**

fiés : moins de 15 minutes quelles que soient les protéines pures et quelle que soit la classe de tanins purifiés (Hagerman 1989), alors que 15 heures de contact sont, par exemple, nécessaires pour obtenir le poids maximal de complexes précipités de caséines purifiées en présence de tanins non purifiés extraits de feuilles de chêne (Feeny 1969).

### c / Autres facteurs du milieu

D'autres facteurs interviennent privilégiant l'un ou l'autre type de liaisons. La chaleur et une faible force ionique favorisent les liaisons hydrophobes qui peuvent se dissocier en présence de détergents (Oh *et al* 1980).

En conditions non oxydantes, toutes les liaisons engagées par les tanins sont théoriquement réversibles. Actuellement, le mécanisme des interactions polyphénols-protéines en général, et tanins-protéines en particulier, proposé par Haslam (1994) paraît le plus complet (figure 2) : la réaction de formation de complexes polyphénols-protéines est séquentielle avec, dans un premier temps, formation de liaisons réversibles, puis formation partielle ou non de liaisons irréversibles. En présence d'oxygène moléculaire, la transformation des groupements phénol en quinones est favorisée, permettant la formation de liaisons covalentes. Les conséquences de cette irréversibilité sur l'activité de la protéine peuvent se limiter à de simples encombrements stériques : la simple agitation du milieu permet ainsi de retrouver jusqu'à 71 % des activités d'enzymes insolubilisées (Goldstein et Swain 1965).

### d / Présence de polymères compétiteurs

Lorsque les tanins sont en contact avec un mélange de molécules présentant avec eux diverses affinités, les interactions deviennent complexes.

Hagerman et Butler (1981), utilisant l'albumine sérique bovine marquée à l'iode radioactif afin de mesurer l'affinité relative de polymères ou de protéines pour les tanins condensés de sorgho, aboutissent au classement suivant des polymères :

- ceux à affinité forte pour les tanins, tels la gélatine et le polyvinylpyrrolidone (quantité molaire en compétiteurs au moins 20 fois plus faible que celle en albumine sérique bovine pour obtenir une diminution de 50 % du précipité d'albumine sérique bovine) ;
- ceux à affinité moyenne (quantité molaire en compétiteurs équivalente à celle en albumine sérique bovine pour obtenir une diminution de 50 % du précipité d'albumine sérique bovine) ;
- ceux à affinité faible comme l'ovalbumine de l'œuf (quantité molaire en compétiteurs au moins 10 fois plus élevée que celle en albumine sérique bovine pour obtenir une diminution de 50 % du précipité d'albumine sérique bovine).

En général, l'addition de polyéthylène glycol ou de polyvinylpyrrolidone dans un milieu

contenant des tanins et une protéine provoque la rupture des liaisons non covalentes tanins-protéines au profit de l'élaboration de liaisons tanins-polymère synthétique (Hagerman 1989). L'utilisation de ces molécules à forte affinité pour les tanins en tant que compétiteurs ont permis de mettre en évidence plusieurs des résultats énoncés dans les paragraphes précédents.

### 2.3 / Effet sur la protéolyse

Une conséquence directe de la formation de complexes tanins-protéines solubles ou insolubles est la perte partielle ou totale d'activité des enzymes digestives (Goldstein et Swain 1965, Daiber 1975). Les études portant sur le degré d'inhibition d'activités enzymatiques par les tanins sont nombreuses et, pour la plupart, réalisées *in vitro*.

Dans le cas particulier de la protéolyse enzymatique, l'enzyme comme le substrat peuvent participer à des liaisons avec les tanins :

- les tanins liés aux protéines substrats les rendent moins accessibles aux enzymes en les insolubilisant ou en masquant les sites de reconnaissance enzyme-substrat : les complexes irréversibles caséines-tanins de chêne sont protégés à plus de 90 % de la digestion par la trypsine, cette inhibition étant essentiellement due à la fraction des tanins condensés des feuilles (Feeny 1969) ;
- les tanins liés aux enzymes inhibent leur activité, directement, en se fixant sur les sites actifs (de reconnaissance du substrat et de catalyse), et indirectement, par encombrement stérique autour des molécules d'enzyme, les empêchant de se fixer sur les molécules substrats.

L'effet direct des tanins sur l'intégrité des enzymes dépend de l'enzyme et du pH auquel elle agit. La pepsine, en présence de tanins condensés du raisin, conserve son activité intégralement à pH 2,1 alors que l'activité de la trypsine, pour des pH compris entre 5 et 8, est inhibée à plus de 50 % (Oh et Hoff 1988). Cette inhibition s'annule lorsqu'un substrat protéique est présent dans le milieu.

Bien que Leinmüller *et al* (1991) rapportent quelques exemples d'activation d'enzymes par les tanins, le plus souvent une corrélation négative est obtenue entre la présence de tanins dans une plante et la dégradation enzymatique de celle-ci. Ceci est vrai pour sa fraction protéique mais aussi pour les autres fractions telle que la fraction glucidique (McLeod 1974).

Les effets des tanins au niveau moléculaire et l'exemple de la protéolyse montrent que ces molécules ont une capacité importante à se fixer sur diverses molécules, générant un encombrement spatial, voire une insolubilisation de certains polymères hydrosolubles. Chez les herbivores ingérant des végétaux riches en tanins, ceci se traduirait, en particulier, par une moindre utilisation digestive et métabolique de ces nutriments.

**La protéolyse peut ainsi être inhibée par la fixation de tanins à la fois sur les protéines-substrat et sur les enzymes.**

### 3 / Influence des tanins sur la digestion et le métabolisme des ruminants

Lors de l'ingestion d'aliments riches en tanins, certains processus physiologiques et métaboliques sont perturbés, en particulier ceux concernant la digestion. Au cours du transit digestif, les tanins peuvent interagir avec de nombreuses molécules et plusieurs facteurs liés au tractus digestif influencent ces interactions. Le pH joue un rôle important car il varie au cours du transit des aliments entre 2 et 8 avec des alternances acide et alcaline. La présence d'autres molécules que les aliments dans les compartiments digestifs intervient également : les ions et les protéines endogènes, telles les mucines ou les enzymes digestives.

Par ailleurs, les tanins sont responsables de perturbations du taux de croissance de la flore du rumen et du fonctionnement de certains organes de l'animal. Ceci se traduit, respectivement pour la flore ou l'animal, soit par des effets antimicrobiens ou des lésions d'organes, soit par des adaptations de la flore du rumen ou des intensifications des processus de détoxication chez l'animal.

Les conditions *in vivo* sont donc plus complexes que celles utilisées *in vitro*. Malgré cela, les résultats *in vivo* corroborent le plus souvent ceux obtenus *in vitro*. L'étude de certains aspects est réalisée uniquement chez les monogastriques et, dans la mesure où les mêmes résultats sont attendus chez les ruminants, les résultats obtenus sont présentés dans la suite de cette revue.

#### 3.1 / Ingestion

##### a / Diminution de l'ingestion

Trois phénomènes sont responsables d'une diminution de l'ingestion en présence de tanins (Kumar et Vaithyanathan 1990). Premièrement, les plantes (fourrages, fruits, etc.) contenant des tanins sont astringentes et peu appétibles. Les tanins se lient aux protéines salivaires qui, en temps normal, lubrifient la bouche. Il en résulte une impression d'assèchement (Kumar et Vaithyanathan 1990). Le seuil de détection des tanins au niveau buccal dépend de divers facteurs tels que leur nature, leur teneur dans l'aliment absorbé ou l'espèce animale (Kumar et Singh 1984), l'accoutumance, l'appétit : chez l'homme, 20 mg de tanins pour 100 ml d'eau sont détectables (Mitjavila 1971). A partir d'un certain seuil (autour de 5 % de tanins par rapport à la matière sèche de l'aliment), l'ingestion est diminuée (Mc Naughton 1987). Deuxièmement, les tanins ralentissent la digestion de la matière sèche dans le rumen (Waghorn *et al* 1994a). Par un mécanisme de rétrocontrôle, l'ingestion serait diminuée. Troisièmement, les tanins augmentent les niveaux de certaines hormones peptidiques connues pour diminuer l'ingestion, en particulier la cholé-

cystokinine et la bombésine (Kumar et Vaithyanathan 1990).

##### b / Adaptation : production de protéines salivaires riches en proline

Chez les ruminants alimentés avec des végétaux riches en tanins, les glandes parotides sont hypertrophiées (Butler et Mole 1988). Cette hypertrophie s'accompagne d'une production élevée d'une catégorie particulière de protéines salivaires (Mehansho *et al* 1983, Jansman *et al* 1994a). Ces protéines particulières se fixent sur les tanins dès leur ingestion, lors de la mastication et de l'insalivation, et les neutralisent. Elles sont riches en proline et présentent une structure spécifique des tanins habituellement ingérés de façon à avoir une affinité suffisamment élevée pour que les tanins restent liés à ces protéines de la mastication jusqu'à l'excrétion dans les fèces (Hagerman *et al* 1992) : l'original produit des protéines qui présentent une forte affinité uniquement vis-à-vis des tanins linéaires qui abondent dans sa nourriture préférée (saule, bouleau) et le cerf muet synthétise des protéines qui se lient aux formes linéaires et ramifiées des tanins condensés et gallotanins mais non aux ellagitannins (Hagerman et Robbins 1993).

Chez le rat alimenté avec du sorgho riche en tanins, les protéines salivaires présentent une affinité 10 fois plus élevée pour les tanins que l'albumine sérique bovine (Mehansho *et al* 1983). Lorsque la ration contient au minimum 2 % de tanins et au maximum 10 % de protéines, ces protéines peuvent contenir jusqu'à 45 % de proline, 24 % de glutamate et 24 % de glycine (Butler et Mole 1988). Elles sont exemptes d'acides aminés soufrés ou aromatiques, contiennent peu d'acides aminés indispensables et constituent donc une perte minime pour l'animal. Elles ne sont pas digérées : les acides aminés retrouvés dans les fèces sont constitués à 90 % de proline, glutamate et glycine (Butler et Mole 1988).

#### 3.2 / Influence des tanins au niveau du rumen

##### a / Fermentation des aliments au niveau du rumen

Au niveau du rumen, la protéolyse est partiellement inhibée par la présence de tanins (Barry et Manley 1984). Parallèlement, la teneur en ammoniac du jus de rumen diminue (Waghorn *et al* 1994b), ainsi que la teneur en acides gras volatils, sans que soient modifiées leurs proportions molaires (Waghorn *et al* 1994a). En outre, *in vitro*, la production de gaz par la flore du rumen est négativement corrélée à la teneur en tanins de l'aliment (Khazaal *et al* 1993). Ces résultats sont en partie liés à des baisses des activités enzymatiques directement dues aux tanins (Makkar

**Une alimentation riche en tanins provoque la sécrétion de protéines salivaires riches en proline qui se fixent aux tanins dès l'ingestion.**

et al 1988, Mc Allister et al 1994) ou résultent de l'inaccessibilité des substrats protéiques ou glucidiques.

### b / Effets antimicrobiens

Les tanins, et les polyphénols en général, contribuent à la protection du végétal contre les infections d'origine microbienne ou virale.

Les micro-organismes présentent des réactions diverses en présence d'un milieu contenant des tanins. Ces comportements dépendent également des types de tanins, les tanins condensés ayant un effet inhibiteur plus marqué sur l'activité microbienne que les tanins hydrolysables (Mc Leod 1974).

White (1957) indique que les tanins ne sont pas toxiques dans le sens usuel du terme car ils n'affectent pas le catabolisme des substrats simples comme les sucres ou les acides aminés. En revanche, ils diminuent l'accessibilité aux nutriments et aux ions métalliques, inhibent les activités enzymatiques et peuvent agir au niveau de la membrane cellulaire (Scalbert 1991). Les tanins induiraient un pléomorphisme dans le cas des micro-organismes du rumen qui augmenteraient de taille sans se diviser. De plus, la perméabilité membranaire serait perturbée (tableau 2).

A l'opposé de ces résultats, des chercheurs ont mis en évidence un effet positif des tanins sur le taux de croissance microbienne pour des rations pauvres ou à faible teneur (moins de 1 %) en azote (Reed 1995).

Les effets des tanins sur le taux de croissance microbienne des flores digestives, en particulier au niveau du rumen, ne sont donc pas encore clairement définis.

### c / Détoxification et dégradation des composés phénoliques par la flore microbienne

Si l'effet des tanins sur les micro-organismes n'est pas clairement défini, c'est aussi lié au fait que ces micro-organismes peuvent présenter des mécanismes de défense inactivant les tanins, voire les dégrader et les utiliser.

Il a été ainsi mis en évidence des modifications du glyco-calix des bactéries en présence de tanins : des glycoprotéines particulières sont synthétisées bloquant les tanins, à l'image des protéines salivaires riches en proline (Reed 1995).

Plusieurs souches de champignons ou de bactéries présentent des capacités à se développer *in vitro* sur des milieux contenant des tanins, même condensés, comme source carbonée unique. Ainsi, la culture de *Sporotrichum pulverulentum*, souche dégradant la lignine, en présence de feuilles de chêne (*Quercus incana*), diminue les teneurs en phénols totaux et en tanins condensés de ces feuilles, respectivement, de 58 et 66 % en 10 jours (Makkar et al 1994). Ces micro-organismes, découverts parmi les souches qui constituent le ferment de la litière des sous-bois, sont maintenant recherchés dans la flore du rumen.

Des souches et des activités enzymatiques particulières ont été mises en évidence dans le rumen des caprins, lorsque l'alimentation contient des tanins. Une souche de *Streptococcus*, nouvellement découverte et dénommée *Streptococcus caprinus*, est capable de dégrader les complexes acide tannique - ou tanins condensés-protéines (Brooker et al 1994). D'autres souches du même genre et possédant les mêmes capacités sont répertoriées chez les

**Les tanins inhibent partiellement la protéolyse et modifient l'activité microbienne dans le rumen.**

Tableau 2. Effets *in vitro* et *in vivo* de divers types de tanins sur des flores du rumen.

Micro-organismes	Tanins ou phénols	Effets	Références
Flore du rumen de moutons nourris de feuilles de <i>Quercus incana</i>	Tanins <i>in situ</i> des feuilles ingérées	<i>In vivo</i> : diminution de la quantité des protéines et de la synthèse des ADN et ARN des micro-organismes	Makkar et al 1988
Protozoaires du rumen de moutons ingérant du foin de luzerne	Tanin <i>in situ</i> de lotier	<i>In vitro</i> : population inchangée en quantité mais modification de la composition des souches présentes	Chiquette et al 1989
Bactéries du rumen de moutons ingérant du foin de luzerne	Tanins <i>in situ</i> de lotier	<i>In vitro</i> : modification du comportement des bactéries : agrégation en micro-colonies sur les tiges et les feuilles riches en tanins et pénétration microbienne moins efficace	Chiquette et al 1989
Flore du rumen - non adaptée	Acide trans-p coumarique	Inhibition de la dégradation et de la colonisation des feuilles de <i>Cynodon dactylon</i>	Akin et al 1988
- pré-cultivée 48 h dans un milieu contenant de l'acide trans-p coumarique	Acide trans-p coumarique + phénols de tige de maïs	Diminution de la proportion de <i>Bactéroïdes succinogenes</i> (souche dégradant les parois végétales) et dégradation plus faible des tiges de maïs	

bovins ou dans la flore du caecum de divers herbivores se nourrissant habituellement de végétaux riches en tanins (Osawa et Walsh 1993).

Les mécanismes mis en jeu pour la dégradation des tanins sont encore mal connus. Murdiati *et al* (1992) constatent que les tanins hydrolysables, en particulier l'acide tannique, sont détoxiqués et excrétés dans les urines. La dégradation semble se produire essentiellement au niveau du rumen lorsque les doses ne dépassent pas 0,4 g de tanins hydrolysables par kg de poids vif par jour. Cette détoxification se traduit par une décarboxylation et une déshydroxylation réductrice des composés phénoliques. Une souche de *Penicillium* dégrade les tanins condensés, extraits depuis des variétés de sorgho et partiellement purifiés, par dépolymérisation au cours de processus fermentaires (Nguz *et al* 1994).

L'impact de ces micro-organismes sur la valorisation des végétaux riches en tanins n'a pas encore été évalué. Cependant, le fait que ces souches se développent dans le rumen ou le caecum uniquement chez les herbivores ingérant naturellement une quantité importante de tanins est révélateur de leur importance.

#### d / Météorisation

L'action des tanins sur les protéines diminue les risques de météorisation (Mangan 1988). La météorisation résulte d'une accumulation de gaz séquestrés dans une mousse stable ; les agents de formation de cette mousse sont les protéines cytoplasmiques solubles des feuilles. Les tanins, notamment condensés, précipitent ces protéines dès la mastication.

### 3.3 / Influence des tanins en aval du rumen

#### a / Digestion

La diminution de la dégradation dans le rumen des fourrages contenant des tanins se traduit par une augmentation des quantités d'azote non ammoniacal arrivant au duodénum (en proportion de la quantité d'azote ingérée). Waghorn *et al* (1994b), comparant des lotiers (contenant 55 g de tanins condensés par kg de matière sèche) distribués à des moutons et additionnés ou non de polyéthylène glycol, trouvent que l'effet bénéfique des tanins dans la réduction de la dégradation des protéines alimentaires dans le rumen est annulé en partie par la diminution de l'absorption des acides aminés dans l'intestin grêle. Ceci est confirmé par les études réalisées chez les monogastriques : chez le porc nourri avec un aliment à base de féverole riche en tanins condensés, les activités des trypsine et chymotrypsine de l'intestin grêle sont réduites, ce qui a pour conséquence une plus faible digestion des protéines (Jansman *et al* 1994b) ; de plus, Meissner *et al* (1993)

observent une diminution de la digestibilité des acides aminés dans l'intestin grêle.

Ceci n'est pas vérifié pour tous les acides aminés, notamment les acides aminés soufrés participant à la production de laine (Mc Nabb *et al* 1993).

#### b / Perturbation de la perméabilité membranaire de la paroi digestive

Les effets des tanins au niveau de la membrane microbienne se retrouvent au niveau de la membrane cellulaire de la paroi digestive des herbivores avec les mêmes conséquences.

A faible teneur, les tanins interagissent avec les molécules protéiques de la membrane de l'intestin et diminuent la perméabilité de la paroi intestinale (McLeod 1974). L'absorption de certaines molécules peut être perturbée, comme celle du calcium chez le rat (Chang *et al* 1994). La présence d'une forte teneur en tanins peut provoquer la desquamation du tube digestif par blocage des mucoprotéines. Ce phénomène peut prendre des proportions gênantes (ulcères ou irritations de la muqueuse) et altérer l'absorption des digesta par la paroi intestinale (Mitjavila 1971). De plus, l'affaiblissement de la paroi digestive limite et réduit son rôle de barrière s'opposant à l'entrée dans l'organisme de nombreuses substances toxiques.

Des phénomènes de protection et de détoxification à long terme sont certainement développés par les herbivores, mais ils sont encore peu étudiés. A l'exemple des Insectes, il est envisageable que les Vertébrés puissent développer des systèmes de protection de la paroi digestive pour éviter la desquamation et la perturbation de l'absorption des nutriments (Bernays *et al* 1989).

### 3.4 / Influence des tanins au niveau de l'animal entier

#### a / Digestion

Suite à la plus faible dégradation de l'aliment au niveau des différents compartiments digestifs, la digestibilité apparente de la matière sèche de l'aliment est diminuée, en relation avec une diminution de la digestibilité apparente des constituants des parois végétales (Nastis et Malechek 1981) et à celle de l'azote (Barry et Manley 1984, Waghorn 1990). Les tanins sont donc considérés comme des facteurs antinutritionnels, qui dévalorisent les fourrages (Kumar et Singh 1984).

Corrélativement à la diminution de la digestibilité des protéines de l'aliment, la quantité d'azote excrétée dans les fèces augmente. L'utilisation d'aliments marqués (<sup>15</sup>N, <sup>14</sup>C) permet de définir l'origine de cet azote : chez le rat alimenté avec des caséines marquées et en présence de différentes sources de tanins, cet azote excédentaire provient d'une hypersécrétion des muqueuses du tube digestif et est donc d'origine endogène (Butler 1992).

**Les tanins diminuent le risque de météorisation en complexant les protéines responsables de la formation de mousse.**



Malgré ces faibles utilisations digestives apparentes, Barry *et al* (1986) observent une rétention azotée plus élevée lorsque des moutons sont nourris avec une variété de lotier pédonculé riche en tanins (95 g/kg MS) au lieu de la même variété appauvrie en tanins réactifs par l'addition de polyéthylène glycol (45 et 14 g de tanins condensés par kg de matière sèche). Ils proposent d'utiliser préférentiellement les souches de lotier pédonculé contenant 30 à 40 g de tanins condensés par kg de matière sèche : cette teneur permet d'équilibrer les effets positifs des tanins sur l'amélioration de l'efficacité de la digestion de l'azote et leurs effets négatifs sur la diminution de la digestion des glucides de l'aliment dans le rumen.

### **b / Croissance des animaux et production de lait et de laine**

D'une manière générale, l'ingestion des végétaux riches en tanins affecte les niveaux de production : gain de poids (Reed 1995) et production de lait (Mc Leod 1974), suite à la diminution de l'ingestion et de la digestibilité des protéines. Concernant la production de laine, les résultats sont contradictoires : chez des moutons de race Romney alimentés avec une variété riche en tanins condensés (50 à 55 g/kg MS) en comparaison avec la même ration pour laquelle les tanins sont inactivés avec du polyéthylène glycol, l'absorption de méthionine dans l'intestin grêle et sa transformation en cystéine sont améliorées, ce qui tend à prouver une augmentation de la synthèse de protéines de la laine (Mc Nabb *et al* 1993). Pourtant, Lee *et al* (1992), comparant des variétés de lotiers à teneurs élevées ou faibles en tanins, n'observent aucun gain de production de laine avec les variétés riches en tanins.

### **c / Toxicité**

Les tanins hydrolysables peuvent être hydrolysés dans le rumen et partiellement absorbés à travers la paroi intestinale sous forme de phénols de faible masse molaire (Mitjavila 1971). Effectivement, chez les ovins et les cerfs muets, Hagerman *et al* (1992) ont détecté dans l'urine de l'acide gallique provenant des tanins hydrolysables ingérés.

Cependant, les méthodes directes de mise en évidence des tanins dans le sang sont, soit peu spécifiques (Mitjavila 1971), soit réalisées en conditions dénaturantes. Il est difficile de savoir sous quelle forme les tanins sont absorbés : sont-ils partiellement hydrolysés (dans le cas des tanins hydrolysables) ou complexés avec des digesta ? Les tanins condensés peuvent-ils traverser la paroi du tube digestif ? Les monomères dosés proviennent-ils des tanins ingérés ?

L'absorption des tanins peut être évaluée indirectement : la présence de tanins dans le métabolisme général de l'animal entraîne l'apparition de lésions au niveau de divers organes, essentiellement le foie (Mitjavila 1971) et les reins (Osuntogun *et al* 1987). Les

heures qui suivent une injection sous-cutanée d'une dose létale à 50 % (DL 50) d'acide tannique se traduisent par la chute du glycogène au niveau du foie. Après 5 h, des nécroses sont observées, qui diffusent rapidement dans tout le foie. Cette situation est réversible jusqu'à un certain stade de cytolyse des zones nécrotiques (Mitjavila 1971). En présence de tanins condensés, Nanjo *et al* (1993) observent une peroxydation des lipides et une déformation des érythrocytes, mais les mécanismes d'action des tanins après absorption restent encore mal connus.

Dans certains cas, des doses létales de tanins ont été définies. Le plus souvent, les tanins sont mortels lorsqu'ils sont injectés directement de façon sous-cutanée ou en intraveineuse. La voie orale d'absorption ne serait mortelle que chez les très jeunes animaux (Lohan *et al* 1983). Ainsi, les jeunes veaux meurent 22 h après l'absorption de 500 ml d'une solution à 10 % d'acide tannique. En revanche, les lapins résistent à un apport par voie buccale d'acide tannique de 1 g par kg de poids vif, mais présentent de sérieux dommages du foie si cette dose est apportée en injection sous-cutanée. Mitjavila (1971), sur des rats, observe une toxicité hépatique par l'injection intraveineuse de 20 mg par kg de poids vif d'acide tannique ou par l'administration au niveau gastrique de 2 g par kg de poids vif. En revanche, la présence d'acide tannique dans les aliments n'entraîne pas de toxicité hépatique jusqu'à une dose de 64 g par kg de poids vif.

### **d / Processus de détoxication**

Des processus de détoxication des cycles aromatiques existent naturellement. Ces cycles aromatiques proviennent d'acides aminés (phénylalanine ou tyrosine), de précurseurs de la lignine et d'autres polyphénols, de la lignine, de l'acide quinique (Martin 1982). Les processus de détoxication se déroulent dans le foie et les reins, conduisant à l'excrétion urinaire de produits de dégradation comme l'acide benzoïque et l'acide hippurique (Martin 1982). Ces processus seraient intensifiés en cas d'ingestion massive de tanins (Martin 1982).

Il est difficile de quantifier les coûts énergétiques et métaboliques de la mise en place de ces processus ; certains phénomènes qui y sont associés peuvent être évalués, comme l'accroissement de la taille du foie (Brattsen 1979).

### **e / Recyclage de l'urée**

Les tanins peuvent augmenter l'efficacité du recyclage de l'urée au niveau du rumen (Reed 1995). Chez les ovins et les caprins, lorsque des tanins sont ajoutés à la ration sous forme soluble (afin de favoriser les interactions tanins-aliment), la dégradation des protéines est ralentie et la concentration d'ammoniac dans le rumen est plus faible, ce qui induit une diminution de la teneur plasmatique en urée et de la quantité d'azote

**Les mécanismes d'action des tanins après absorption intestinale restent mal connus.**

excrété par les urines (Zimmer 1995). Dans d'autres cas, sont observées une élévation de l'excrétion de glycoprotéines salivaires (Hagerman et Robbins 1987), ainsi qu'une augmentation du taux de recyclage de l'urée plasmatique (Waghorn *et al* 1994b), ce qui accroît le recyclage de l'azote au niveau du rumen.

### 3.5 / Incidence des tanins sur la valorisation des végétaux

#### a / Valorisation des espaces à végétation riche en tanins

Diverses espèces animales vivent dans des écosystèmes présentant des végétations où les ligneux riches en tanins sont prédominants. Il s'agit des Cervidés, en particulier dans les forêts d'Amérique du Nord (Hagerman et Robbins 1993), de certains herbivores des savanes (Owen-Smith 1993), de Marsupiaux (Mc Arthur et Sanson 1993) ou de caprins pâturant dans des zones à chêne kermès de la région méditerranéenne (Nastis et Malechek 1981).

Plusieurs herbivores ont su s'adapter à une teneur élevée en tanins, de telle façon que, en garrigue méditerranéenne, les caprins montrent même une préférence nette pour les ligneux riches en tanins par rapport aux herbacées voisines que vont choisir les ovins (Prud'hon 1991). Cette végétation ligneuse riche en tanins représente une masse lignocellulosique qui serait susceptible d'être consommée comme aliment de lest faiblement énergétique et azoté, pouvant couvrir l'essentiel des besoins en période hivernale. Effectivement, après une période d'adaptation, des ovins mâles castrés, pâturant les garrigues riches en chêne kermès et complétés avec de l'orge, ont gagné du poids, les parcours apportant plus de 30 % des besoins d'entretien (Prud'hon 1991).

#### b / Meilleure valorisation des acides aminés d'origine alimentaire chez les ruminants

L'interaction des tanins avec les protéines peut être utilisée dans l'alimentation des ruminants comme la protection des protéines alimentaires de la désamination microbienne au niveau du rumen. En effet, dans le cas général, les protéines sont profondément remaniées dans le rumen notamment leur composition en acides aminés. Il est possible de court-circuiter l'hydrolyse des protéines

par les micro-organismes du rumen. Les objectifs sont les suivants : lors du traitement, les tanins se fixent aux protéines des aliments concentrés de la ration des animaux. La protéolyse de ces protéines est partiellement ou totalement inhibée au niveau du rumen. Lors du transit des digesta à travers la caillette, le pH faible qui y règne rompt les liaisons tanins-protéines. Ces protéines libérées sont alors hydrolysées par les enzymes sécrétées par l'animal (pepsine dans la caillette, trypsine dans l'intestin grêle). Le fait de protéger dans le rumen des protéines alimentaires de bonne qualité permet d'améliorer la valeur azotée de la ration.

En 1970, les essais réalisés par Zelter *et al* montrent que le tannage des protéines par le formol ou les tanins extraits de châtaignier induit une diminution de la protéolyse au niveau du rumen sans affecter l'hydrolyse *in vitro* par les protéases (pepsine + trypsine). Des études récentes (Zimmer 1995) remettent au goût du jour le traitement d'aliments riches en protéines par les tanins naturels qui constituerait une alternative, avec les traitements thermiques, à l'utilisation d'aldéhydes pour améliorer l'utilisation digestive des protéines par les ruminants : une dose de 5 % de tanins extraits de châtaignier, par rapport à la matière sèche du concentré de la ration, permet, chez des ovins à l'entretien, d'améliorer la dégradation quantitative des protéines du concentré dans les intestins, sans affecter la dégradabilité totale (sur l'ensemble du tractus digestif).

## Conclusion

Les tanins sont des molécules complexes et variées pouvant se lier très facilement à de nombreuses molécules, en particulier les protéines, et perturber ainsi les mécanismes biologiques. Pourtant, ingérés en faibles quantités, ils présentent des intérêts tel la diminution du risque de météorisation chez les ruminants.

Les zones à végétation riche en tanins constituent des surfaces importantes qu'il convient d'entretenir (objectif de prévention contre l'incendie en garrigue méditerranéenne). La gestion de ces espaces peut être réalisée en utilisant des animaux adaptés (chèvres) ou en recherchant des procédés pour éliminer les tanins : procédés physiques ou chimiques (Makkar et Singh 1992), traitement à l'urée (Makkar et Singh 1993) ou ajout de complexants pour les neutraliser (Barry et Manley 1984).

## Références bibliographiques

- Akin D.E., Rigsby L.L., Theodorou M.K., Hartley R.D., 1988. Population changes of fibrolytic rumen bacteria in the presence of phenolic acids and plant extracts. *Anim. Feed Sci. Technol.*, 19, 261-275.
- Barry T.N., Manley T.R., 1984. The role of condensed tannins in the nutritional value of *Lotus pedunculatus* for sheep 2 - Quantitative digestion of carbohydrates and proteins. *Br. J. Nutr.*, 51, 493-504.
- Barry T.N., Manley T.R., Duncan S.J., 1986. The role of condensed tannins in the nutritional value of *Lotus pedunculatus* for sheep 4 - Sites of carbohydrate and protein digestion as influenced by dietary reactive tannin concentration. *Br. J. Nutr.*, 55, 123-137.
- Bate-Smith E.C., Swain T., 1962. Flavonoid compounds. In : H.S. Mason, A.M. Florkin (eds), *Comparative biochemistry*, 755-809. Academic Press, New York.
- Bernays E.A., Cooper Driver G., Bilgener M., 1989. Herbivores and plant tannins. *Adv. Ecol. Res.*, 19, 263-302.
- Brattsen L.B., 1979. Biochemical defense mechanisms in herbivores against plant allelochemicals. In : G.A. Rosenthal, D.H. Janzen (eds), *Herbivores : their interactions with plant secondary metabolites*, 199-270. Academic Press, New York.
- Brooker J.D., O'Donovan L.A., Skene I., Clarke K., Blackall L., Muslera P., 1994. *Streptococcus caprinus* sp. nov., a tannin-resistant ruminal bacterium from feral goats. *Lett. Appl. Microbiol.*, 18, 313-318.
- Brun N., 1991. Les tanins de la féverole (*Vicia faba* L., *Leguminosae*) : diversité chimique et variétale. Thèse Doctorat, Université de Lyon I, Lyon, 167 p.
- Bruneton J. (ed.), 1987. Composés polyphénoliques, acétates et shikimates. In : *Eléments de phytochimie et de pharmacognosie*, 123-214. Technique et Documentation Lavoisier, Paris.
- Butler L.G., 1992. Antinutritional effects of condensed and hydrolysable tannins. In : R.W. Hemingway, P.E. Laks (eds), *Plant polyphenols*, 693-698. Plenum Press, New York.
- Butler L.G., Mole S., 1988. Salivary proline-rich tannin-binding proteins as a defense against dietary tannins. Bulletin de liaison n° 14 du Groupe Polyphénols, Narbonne, France. Compte rendu des Journées Internationales d'Etude et de l'Assemblée Générale, Ontario, 16-19 Août, 111-114.
- Chang M.-C. J., Bailey J.W., Collins J.L., 1994. Dietary tannins from cowpeas and tea transiently alter apparent calcium absorption but not absorption and utilization of proteins in rats. *J. Nutr.*, 124, 283-288.
- Chiquette J., Cheng K.J., Rode L.M., Milligan L.P., 1989. Effect of tannin content in two isosynthetic strains of birdsfoot trefoil (*Lotus corniculatus* L.) on feed digestibility and rumen fluid composition in sheep. *Can. J. Anim. Sci.*, 69, 1031-1039.
- Daiber K.H., 1975. Enzyme inhibition by polyphenols of sorghum grain and malt. *J. Sci. Food Agric.*, 26, 1399-1411.
- Deshpande S.S., Cheryan M., Salunkhe D.K., 1986. Tannin analysis of food products. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 24, 401-449.
- Dudt J.F., Shure D.J., 1994. The influence of light and nutrients on foliar phenolics and insect herbivory. *Ecology*, 75, 86-98.
- Feeny P.P., 1969. Inhibitory effect of oak leaf tannins on the hydrolysis of proteins by trypsin. *Phytochemistry*, 8, 2119-2126.
- Furstenburg D., Van Hoven W., 1994. Condensed tannins as anti-defoliate agent against browsing by giraffe (*Giraffa camelopardalis*) in the Kruger National Park. *Comp. Biochem. Physiol.*, 107, 425-431.
- Goldstein J.L., Swain T., 1965. The inhibition of enzymes by tannins. *Phytochemistry*, 4, 185-192.
- Griffiths W.D., 1991. Condensed tannins. In : J.P.F. D'Mello, C.M. Duffus, J.H. Duffus (eds), *Toxic substances in crop plants*, 180-201. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Hagerman A.E., 1989. Chemistry of tannin-protein complexation. In : R.W. Hemingway, J.J. Karchesy, S.J. Branham (eds), *Chemistry and significance of condensed tannins*, 323-333. Plenum Press, New York.
- Hagerman A.E., Butler L.G., 1978. Protein precipitation method for the quantitative determination of tannins. *J. Agric. Food Chem.*, 26, 809-812.
- Hagerman A.E., Butler L.G., 1981. Specificity of proanthocyanidin-protein interactions. *J. Biol. Chem.*, 256, 494-497.
- Hagerman A.E., Robbins C.T., 1987. Implications of soluble tannin-protein complexes for tannin analysis and plant defense mechanism. *J. Chem. Ecol.*, 13, 1243-1259.
- Hagerman A.E., Robbins C.T., 1993. Specificity of tannin-binding salivary proteins relative to diet selection by mammals. *Can. J. Zool.*, 71, 628-633.
- Hagerman A.E., Robbins C.T., Weerasuriya Y., Wilson T.C., Mc Arthur C., 1992. Tannin chemistry in relation to digestion. *J. Range Manage.*, 45, 57-62.
- Haslam E., 1994. Complexation and oxidative transformation of polyphenols. In : R. Brouillard, M. Jay, A. Scalbert (eds), *Polyphénols 94*, 17<sup>th</sup> International Conferences, Palma de Mallorca, 23-27 Mai 1994, 45-55. INRA Editions, Versailles.
- Jansman A.J.M., Henting H., Verstegen M.W.A., Huisman J., 1994a. Effect of condensed tannins in hulls of faba beans (*Vicia faba* L.) on the activities of trypsin (EC 2.4.21.4) and chymotrypsin (EC 2.4.21.1) in digesta collected from the small intestine of pigs. *Br. J. Nutr.*, 71, 627-641.
- Jansman A.J.M., Frohlich A.A., Marquardt R.R., 1994b. Production of proline-rich proteins by the parotid glands of rats is enhanced by feeding diets containing tannins from faba beans (*Vicia faba* L.). *J. Nutr.*, 124, 249-258.
- Jones W.T., Mangan J.L., 1977. Complexes of condensed tannins of sainfoin (*Onobrychis viciifolia* Scop.) with fraction-1 leaf protein and with submaxillary mucoprotein, and their reversal by polyethylene glycol and pH. *J. Sci. Food Agric.*, 28, 126-136.

- Khazaal K., Markantonatos X., Nastis A., Ørskov E.R., 1993. Changes with maturity in fibre composition and levels of extractable polyphenols in Greek browse: effects on *in vitro* gas production and *in sacco* dry matter degradation. *J. Sci. Food Agric.*, 00, 1-8.
- Koukoura Z., 1988. Composition of kermes oak browse as affected by shade and stage of maturity. *Anim. Feed Sci. Technol.*, 21, 1-9.
- Kumar R., Singh M., 1984. Tannins: their adverse role in the ruminant nutrition. *J. Agric. Food Chem.*, 32, 447-453.
- Kumar A., Vaithyanathan S., 1990. Occurrence, nutritional significance and effect on animal productivity of tannins in tree leaves. *Anim. Feed Sci. Technol.*, 30, 21-38.
- Laurent S., 1975. Etude comparative de différentes méthodes d'extraction et de dosage des tanins chez quelques Ptéridophytes. *Arch. Int. Physiol. Biochim.*, 83, 735-752.
- Lee J., Harris P.M., Sinclair B.R., Treloar B.P., 1992. The effect of condensed tannin containing diets on whole body amino acid utilisation in Romney sheep: consequences for whole growth. *Proc. N.Z. Soc. Anim. Prod.*, 52, 243-245.
- Leinmüller E., Steingass H., Menke K.H., 1991. Tannins in ruminant feedstuffs. In: Institute for scientific co-operation (ed.), *Animal Research and Development*, 9-62. Hauser G., Metzingen.
- Lohan O.P., Lall D., Vaid J., Negi S.S., 1983. Utilization of oak tree (*Quercus incana*) fodder in cattle rations and fate of oak-leaf tannins in the ruminant system. *Indian J. Anim. Sci.*, 53, 1057-1063.
- Makkar H.P.S., Singh B., 1992. Effect of steaming and autoclaving oak (*Quercus incana*) leaves on levels of tannins, fibre and lignin and *in sacco* dry matter digestibility. *J. Sci. Food Agric.*, 59, 469-472.
- Makkar H.P.S., Singh B., 1993. Effect of storage and urea addition on detannification and *in sacco* dry matter digestibility of mature oak (*Quercus incana*). *Anim. Feed Sci. Technol.*, 41, 247-259.
- Makkar H.P.S., Singh B., Dawra R.K., 1988. Effect of tannin-rich leaves of oak (*Quercus incana*) on various microbial enzyme activities of the bovine rumen. *Br. J. Nutr.*, 60, 287-296.
- Makkar H.P.S., Dawra R.K., Singh B., 1991. Tannin levels in leaves of some oak species at different stages of maturity. *J. Sci. Food Agric.*, 54, 513-519.
- Makkar H.P.S., Singh B., Kamra D.N., 1994. Biodegradation of tannins in oak (*Quercus incana*) leaves by *Sporotrichum pulverulentum*. *Lett. Appl. Microbiol.*, 18, 39-41.
- Mangan J.L., 1988. Nutritional effects of tannins in animal feeds. *Nutr. Res. Rev.*, 1, 209-231.
- Martin A.K., 1982. The origin of urinary aromatic compounds excreted by ruminants. 3. The metabolism of phenolic compounds to simple phenols. *Br. J. Nutr.*, 48, 497-507.
- Mc Allister T.A., Bae H.D., Yanke L.J., Cheng K.-J., Muir A., 1994. Effect of condensed tannins from birdsfoot trefoil on endoglucanase activity and the digestion of cellulose filter paper by ruminal fungi. *Can. J. Microbiol.*, 40, 298-305.
- Mc Arthur C., Sanson G.D., 1993. Nutritional effects and cost of a tannin in grazing and a browsing macropodid marsupial herbivore. *Funct. Ecol.*, 7, 690-696.
- Mc Leod M.N., 1974. Plant tannins. Their role in forage quality. *Nutr. Abstr. Rev.*, 44, 803-815.
- Mc Manus J.P., Davis K.G., Beart J.E., Gaffney S.H., Lilley T.H., 1985. Polyphenol interactions. Part 1. Introduction, some observations on the reversible complexation of polyphenols with proteins and polysaccharides. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2, 1429-1438.
- Mc Nabb W.C., Waghorn G.C., Barry T.N., Shelton I.D., 1993. The effect of condensed tannins in *Lotus pedunculatus* on the digestion and metabolism of methionine, cystine and inorganic sulphur in sheep. *Br. J. Nutr.*, 70, 647-661.
- Mc Naughton S.J., 1987. Adaptation of herbivores to season changes in nutrient supply. In: J.B. Hacker, J.H. Ternouth (eds), *Nutrition of herbivores*, 391-408. Academic press, Sydney.
- Mehansho H., Hagerman A., Clemants S., Butler L., Rogler J., Carlson D.M., 1983. Modulation of proline-rich protein biosynthesis in rat parotid glands by sorghums with high tannin levels. *Proc. Natl Acad. Sci. USA.*, 80, 3948-3952.
- Meissner H.H., Smuts M., Van Niekerk W.A., Acheampong-Boateng O., 1993. Rumen ammonia concentrations, and non-ammonia nitrogen passage to and apparent absorption from the small intestine of sheep ingesting subtropical, temperate, and tannin-containing forages. *S. Afr. Tydskr. Veek.*, 23, 92-97.
- Mitjavila S., 1971. Effets physiopathologiques de l'acide tannique, chez le rat. Thèse Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 217 pp.
- Murdiati T.B., Mc Sweeney C.S., Lowry J.B., 1992. Metabolism in sheep of gallic acid, tannic acid and hydrolysable tannin from *Terminalia oblongata*. *Aust. J. Agric. Res.*, 43, 1307-1319.
- Nanjo F., Honda M., Okushio K., Matsumoto N., Ishigaki F., Ishigami T., Hara Y., 1993. Effects of dietary tea catechins on  $\alpha$ -tocopherol levels, lipid peroxidation and erythrocyte deformability in rats fed on high palm oil and perilla oil diets. *Biol. Pharm. Bull.*, 16, 1156-1159.
- Nastis A.S., Malechek J.C., 1981. Digestion and utilization of nutrients in oak browse by goats. *J. Anim. Sci.*, 53, 283-289.
- Nguz K., De Mey L., Huyghebaert A., 1994. Evaluation de la biodégradation des tanins condensés du sorgho par un *Penicillium sp.* par dosage des proanthocyanidines et des flavan-3-ols. *Sci. Aliments*, 14, 51-59.
- Oh H.I., Hoff J.E., 1987. pH dependance of complex formation between condensed tannins and proteins. *J. Food Sci.*, 52, 1267-1269.
- Oh H.I., Hoff J.E., 1988. Interaction of condensed grape tannins with pepsin and trypsin in simulated human digestive system. *Nutr. Reprod. Int.*, 38, 445-453.
- Oh H.I., Hoff J.E., Armstrong G.S., Haff L.A., 1980. Hydrophobic interaction in tannin-protein complexes. *J. Agric. Food Chem.*, 28, 394-398.

- Osawa R., Walsh T.P., 1993. Visual reading method for detection of bacterial tannase. *Appl. Environ. Microbiol.*, 59, 1251-1252.
- Osuntogun B.A., Oke O.L., Ngaha E.O., 1987. Urinary enzyme changes in tannic acid related renal damage in the rat. *Nutr. Reprod. Int.*, 35, 601-606.
- Owen-Smith N., 1993. Woody plants, browsers and tannins in southern African savannas. *S. Afr. J. Anim. Sci.*, 89, 505-510.
- Porter L.J., 1989. Tannins. In : J.B. Harborne (ed.), *Methods in plant biochemistry*, 389-419. Academic press, New York.
- Prud'hon M. (ed.), 1991. Elevage ovin méditerranéen, Programme de recherche Agrimed, Série Agriculture, EUR 12851, CEE, 75 pp.
- Reed J.D., 1995. Nutritional toxicology of tannins and related polyphenols in forage legumes. *J. Anim. Sci.*, 73, 1516-1528.
- Reed J.D., Horwath P.J., Allen M.S., Van Soest P.J., 1985. Gravimetric determination of soluble phenolics including tannins from leaves by precipitation with trivalent ytterbium. *J. Sci. Food Agric.*, 36, 255-261.
- Ribéreau-Gayon P. (ed.), 1968. Les tanins. In : Les composés phénoliques des végétaux, 173-201. Dunod, Paris.
- Scalbert A., 1991. Antimicrobial properties of tannins. *Phytochemistry*, 30, 3875.
- Scalbert A., Haslam E., 1987. Polyphenols and chemical defence of the leaves of *Quercus robur*. *Phytochemistry*, 26, 3191-3195.
- Stock W.D., Le Roux D., Van Der Heyden F., 1993. Regrowth and tannin production in woody and succulent karoo shrubs in response to simulated browsing. *Oecologia*, 96, 562-568.
- Waghorn G.C., 1990. Effect of condensed tannins on protein digestion and nutritive value of fresh herbage. *Proc. Aust. Soc. Anim. Prod.*, 18, 412-415.
- Waghorn G.C., Shelton I.D., Mc Nabb W.C., 1994a. Effects of condensed tannins in *Lotus pedunculatus* on its nutritive value for sheep. 1. Non-nitrogenous aspects. *J. Agric. Sci.*, 123, 99-107.
- Waghorn G.C., Shelton I.D., Mc Nabb W.C., 1994b. Effects of condensed tannins in *Lotus pedunculatus* on its nutritive value for sheep. 2. Nitrogenous aspects. *J. Agric. Sci.*, 123, 109-119.
- White T., 1957. Tannins - Their occurrence and significance. *J. Sci. Food Agric.*, 8, 377-385.
- Zelter S.Z., Leroy F., Tissier J.P., 1970. Protection des protéines alimentaires contre la désamination bactérienne dans le rumen. *Ann. Biol. Anim. Biochim. Biophys.*, 10, 111-122.
- Zimmer N., 1995. Influence des tanins et de leurs interactions avec les protéines sur la valeur nutritive des aliments chez le ruminant. Thèse Doctorat, Ecole Nationale Supérieure Agronomique, Montpellier, 182 pp.

## Abstract

### *Influence of tannins on the nutritive value of ruminant feed.*

Tannins are very important secondary metabolites in the plant world. They form an integral part of plant defenses against herbivores, particularly in plants from difficult growing areas. The chemical structure of these polyphenols enables them to bond to many different molecules, mostly proteins. The different types of bonds involved depends on factors relating to the nature of the medium and the structure of the reacting molecules (the presence of proline in the protein enables these linkages). These biochemical characteristics underline the variety and the complexity of the effects of tannins on nutrition. The

consequences of tannin ingestion for ruminants include a decrease in their protein degrading ability in the rumen, a perturbation of the microbial activity in both the rumen and caecum, a diminution of intake level and even toxic effects. Herbivores that are adapted to a diet rich in tannins have developed protective mechanisms, including, in particular, the synthesis of salivary proteins that are rich in proline, which are capable of neutralizing the ingested tannins. The tanning of dietary proteins by natural tannins is a possible technique in ruminant nutrition.

ZIMMER N., CORDESSE R., 1996. Influence des tanins sur la valeur nutritive des aliments des ruminants. *INRA Prod. Anim.*, 9 (3), 167-179