CNAM
Centre National des Arts et Métiers
Centre Régional Associé du Languedoc - Roussillon

MONTPELLIER

PRINCIPAUX MECANISMES IMPLIQUES DANS LE DEVELOPPEMENT DE L'AROME TOUT AU LONG DE LA CHAÎNE DE FABRICATION DU CACAO. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Michel BAREL

Mémoire CNAM

Montpellier, le 27 mars 1980

SOMMAIRE

INTRODUCTION ..... page 1

METHODES ANALYTIQUES ..... page 3

MECANISMES DE FORMATION DES AROMES ..... page 5

LA FERMENTATION ..... page 7

LE SECHAGE ..... page 12

LA TORREFACTION ..... page 14

LE CONCHAGE ..... page 20

CONCLUSION ..... page 21

BIBLIOGRAPHIE ..... pages I à VI

INTRODUCTION

Le fruit du cacaoyer (Théobroma Cacao), appelé cabosse est un ovoïde de douze à quinze centimètres de long, contenant 30 à 40 graines plus ou moins dodues, en forme d'amande, entourées d'une pulpe mucilagineuse.

Après la récolte, les cabosses sont brisées, leur contenu est extrait, rassemblé et mis en fermentation. Les graines fermentées puis séchées reçoivent l'appellation de "fèves", désignant le cacao marchand. BRAUDEAU (4).

La fève est formée de deux cotylédons et d'une mince enveloppe : la coque. La séparation coque-cotylédons sera grandement facilitée par la torréfaction. BRAUDEAU (4) - INGLETON (10) - KLEINERT (11).

Après la torréfaction, les fèves sont épluchées, les cotylédons sont fondus et la pâte de cacao ainsi formée est mélangée au sucre, beurre de cacao et autres additifs pour donner la "pâte de chocolat". Cette pâte est alors raffinée, conchée dans un malaxeur spécial, refroidie et enfin mise en moule, ultime étape de la fabrication du chocolat. BRAUDEAU (4) - KLEINERT (11).

L'arôme du chocolat provient des deux grandes étapes du traitement des fèves de cacao : la fermentation, au cours de laquelle se forment les précurseurs non volatils de l'arôme, et la torréfaction qui permet à la flaveur de se développer, à partir de ces précurseurs.

Si l'une ou l'autre de ces étapes est supprimée, l'arôme ne se développera pas. KNAPP (12) - ROHAN (32) - VAN DER WAL et coll. (38) LOPEZ (15) QUESNEL (25).

Les autres étapes, beaucoup moins importantes pour l'arôme principal interviennent surtout au niveau du "bouquet" et de l'affinage de la flaveur. Citons : le séchage, le raffinage et le conchage.BRAUDEAU (4) - QUESNEL (25) ZAK (41) TIMBIE (37).

Les mécanismes impliqués dans le développement de l'arôme sont de plusieurs

types, suivant l'étape dans laquelle ils interviennent. On peut distinguer des réactions enzymatiques directes et des réactions enzymatiques indirectes telles celles décrites par CROUZET (5), et des phénomènes de pyrolyse comme les réactions de Maillard détaillées par ADRIAN (2).

Deux grandes voies ont été suivies pour déterminer la nature des composés entrant en jeu dans l'élaboration de la flaveur :

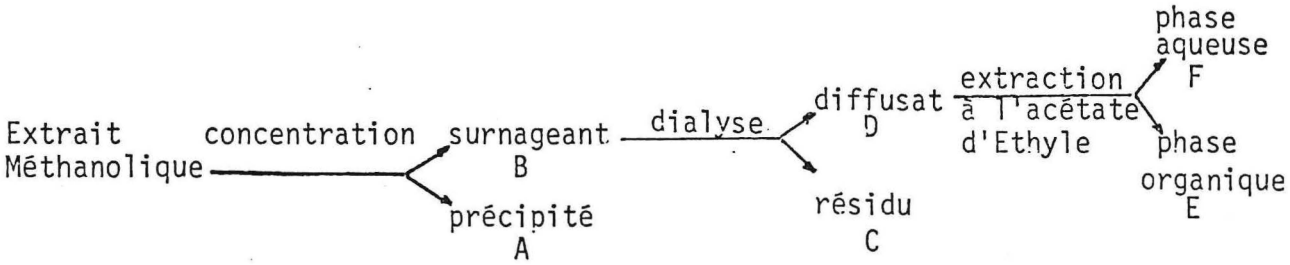
- D'une part l'analyse des constituants de l'arôme et à partir d'eux la recherche des précurseurs dont ils proviennent.

- D'autre part l'étude de la composition des fèves fermentées qui permet de trouver les précurseurs qui donneront la flaveur après la torréfaction. LOPEZ (15) ROHAN et coll. (36).

METHODES ANALYTIQUES

Avant 1960, seules les méthodes chimiques classiques permettaient l'analyse. Extraction, précipitations, réactions caractéristiques, chromatographie sur papier s'adaptaient bien à la recherche des composés précurseurs de l'arôme, leur concentration dans la fève étant suffisante pour qu'ils puissent être mis en évidence. LOPEZ (15).

Ainsi ROHAN (30) réalise à partir d'un extrait Méthanolique de fèves de cacao fermenté une série d'extractions et de séparations qui le conduit à mettre en évidence des précurseurs tels que de l'amidon, des purines, des proteïdes, certains flavonoïdes et du Saccharose, du Glucose et du Fructose.



le chauffage des fractions B, D et F produit un bon arôme chocolat.

La connaissance des composés de l'arôme est plus délicate du fait de leur diversité et de leur faible concentration.
Cependant dès 1912 BAINBRIDGE and DAVIES cités par VAN DER WAL. et coll. (38) réussissent à identifier par les méthodes classiques 7 composés de l'arôme du chocolat : 6 esters et le linalol KNAPP (12), MARION et coll. (21), VAN DER WAAL et coll. (38), LOPEZ (15). Ils sont suivis en cela par SCHMALFUSS and BARTHMEYER (1932) qui rapportent la présence de diacetyl et d'Acetyl. Méthyl Carbinol et STEINMAN (1935) qui montre la présence d'Acetaldehyde. LOPEZ (15).

L'entraînement à la vapeur suivi d'une reprise par solvant (MARION et coll.(21) VAN PRAAG et coll. (39) , la codistillation (FLAMENT. 1967), l'entraînement

par le vide (VAN ELZAKKER and VAN ZUTPHEN .1961) sont les méthodes d'extraction les plus fréquemment utilisées. LOPEZ (15).

Les progrès les plus remarquables ont été toutefois obtenus avec l'apparition de techniques telles que la chromatographie en phase gazeuse, la spectroscopie Infra-Rouge et la spectrométrie de masse MOHR (22), MARION et coll. (21) VAN PRAAG et coll. (39) VAN DER WAL et coll. (38), LOPEZ (15), QUESNEL (24) ROHAN (32).

Ces techniques ont permis d'isoler, de caractériser et d'identifier les traces que sont souvent les composés volatils.

Toutefois il convient de rester prudent quand à l'interprétation des résultats. Les traitements analytiques peuvent entraîner des pertes ou des modifications sur les composés légers ou fragiles : hydrolyses, oxydations, pyrolyses, transestérifications sont souvent cause d'artéfacts VAN DER WAAL et coll (38).

La chromatographie en phase gazeuse permet à MOHR (22) de déceler 25 substances aromatiques après conchage. En 1961 et 1962 WEURMAN et coll. identifient plusieurs aminés par spectrométrie de masse. MARION et coll (21).

En 1967 MARION et coll. (21) confirment 22 substances sur les 91 déjà décrites à cette date et en identifient 35 nouvelles.

Enfin en 1971 VAN DER WAL et coll. (38) utilisant la chromatographie en phase gazeuse, et les spectrométries de masse et d'Infra Rouge portent à 181 le nombre des composés répertoriés.

MECANISMES DE FORMATION DES AROMES

Les mécanismes de formation des composés aboutissant à l'arôme ne sont bien sûr pas tous connus. Ils peuvent toutefois se répartir en deux grandes catégories : ceux qui produisent les précurseurs au cours de la fermentation et ceux qui conduisent à l'élaboration de l'arôme à travers la torréfaction.

Les mécanismes donnant les précurseurs sont des réactions enzymatiques résultant de la mise en contact enzyme - substrat par traitement technologique CROUZET (6). Ce sont essentiellement des hydrolyses (glycosidases, protéases, invertases) des oxydations (polyphenoloxydases) des transaminations (amino-transférases) dont les fonctionnements ont été démontrés par utilisation de précurseurs marqués au ^{14}C. CROUZET (5), ZAK (41).

CROUZET (non publié) et ZAK (41) décrivent également des réactions enzymatiques indirectes : un substrat polyphénolique est oxydé par une polyphénol oxydase ce qui conduit à la formation d'une quinone. Cette quinone oxyde à son tour un précurseur par exemple un acide aminé pour donner un aldehyde pouvant intervenir dans l'arome. CROUZET (non publié) signale l'existence de telles réactions au cours de la fermentation du thé.

Les mécanismes conduisant à la formation de l'arôme interviennent surtout au cours de la torréfaction. Il s'agit notamment des phénomènes de pyrolyses comme les réactions de Maillard.

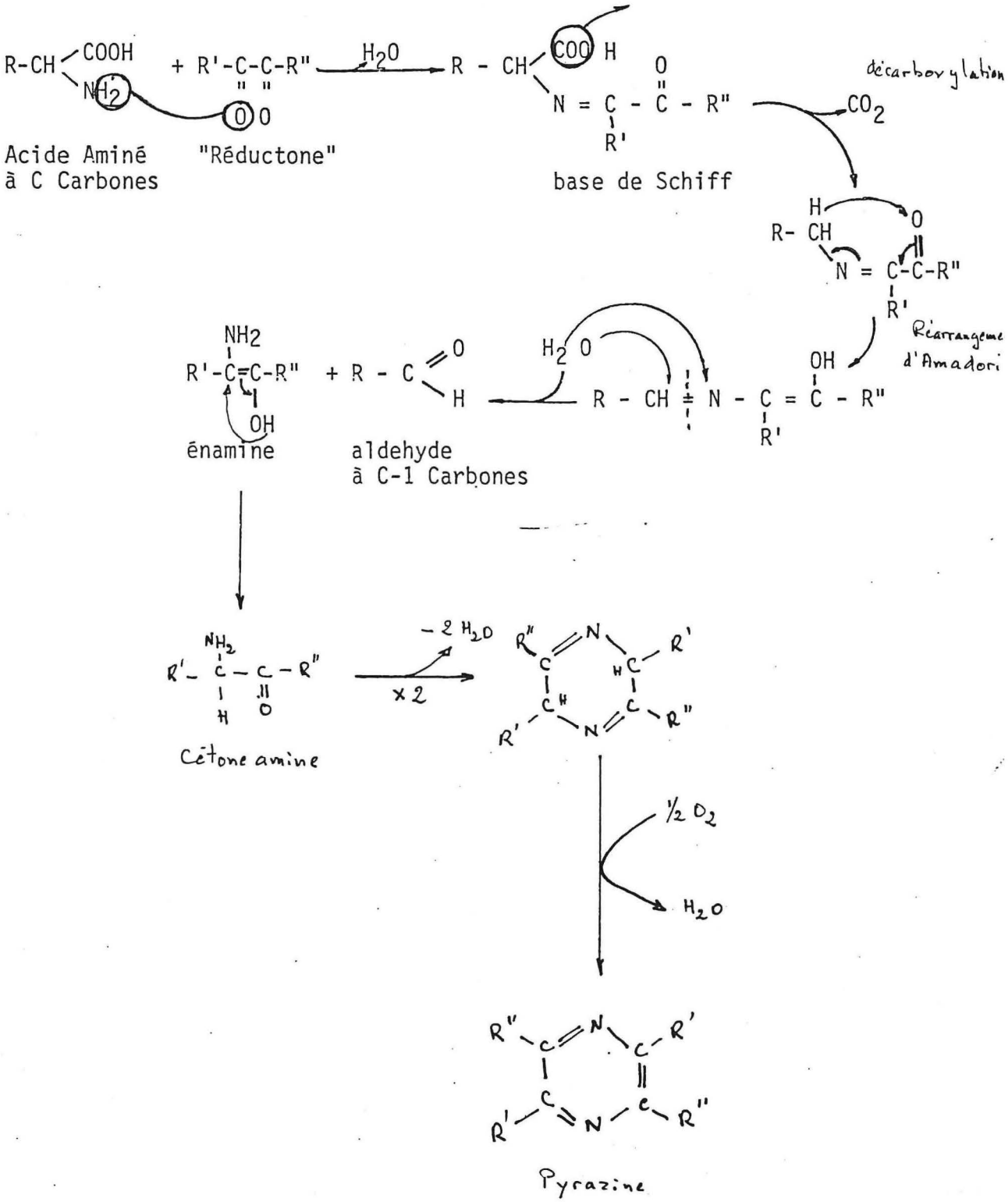
Ces réactions impliquent

- les sucres — la pyrolyse du glucose produit plus de 100 substances différentes (FAGERSON. 1969) dont des Aldehydes, des Cétones, des Alcools, des Acides et surtout des Furanes et des Réductones ADRIAN (2).

- les acides aminés — par décarboxylation, les acides aminés donnent des aldehydes. Avec les acides aminés soufrés tels que la Méthionine il se produit des Méthyl - Ethyl, et

Propionyl Mercaptans qui sont à l'origine des Sulfures de Méthyle. ADRIAN (2).

- les dégradations de Strecker font réagir les réductones issues des sucres avec les acides aminés. Il se forme une base de Schiff qui donne après décarboxylation un aldehyde et une énamine qui est à l'origine de la formation des pyrazines. ADRIAN (2).



LA FERMENTATION

Buts de la Fermentation

Avant d'être séchées, les graines de cacao telles qu'elles sont extraites des cabosses doivent subir un ensemble de transformations ayant pour but :

- d'éliminer la pulpe mucilagineuse
- de provoquer la mort de l'embryon et d'empêcher la germination
- d'entraîner d'importantes modifications biochimiques à l'intérieur du cotylédon, qui permettront notamment le développement des précurseurs de l'arôme.

L'ensemble de ces transformations est communément appelé FERMENTATION - BRAUDEAU (4).

Aspect Technologique

La fermentation peut être conduite sur les graines mises en tas (petites exploitations - Ghana), réunies dans des paniers en osier, ou plus souvent déposées dans des caisses en bois au fond troué pour permettre l'écoulement des jus.

Les graines sont remuées par transfert d'une caisse, d'un panier ou d'un tas à l'autre.

En Côte d'Ivoire les caisses sont parfois remplacées par des tonneaux tournant sur un axe. En Equateur le cacao est mis en tas la nuit et étalé le jour, ROHAN (29), BRAUDEAU (4).

DEWITT et coll. (8) décrivaient en 1957 la fermentation dite cassée : les cabosses ne sont vidées que 48 heures après la récolte puis les graines sont mises en caisse pendant une vingtaine d'heures et enfin elles sont étendues sur des claies 24 heures. Ceci permet de prolonger la vie des graines

et de développer une prégermination dont les phénomènes enzymatiques sont intéressants pour la qualité de l'arôme. En dernier lieu, les graines sont replacées en caisse pendant 3 à 4 jours.

Enfin ROHAN (28) remarquant que les fèves de surface ont une flaveur plus agréable suggère une fermentation en plateaux (couches d'une dizaine de centimètres) qui permet un meilleur développement des qualités de l'arôme.

Ces deux dernières méthodes ont l'énorme inconvénient de nécessiter une main-d'oeuvre très importante.

La durée de la fermentation varie de 4 à 7 jours suivant la variété, les conditions climatiques et la masse mise en fermentation (seule la variété Criollo peut ne fermenter que 2 à 3 jours) ROELOFSEN (27), BRAUDEAU (4).

Mécanismes de la Fermentation

Nous avons signalé que le terme de fermentation désignait l'ensemble des transformations concernant le contenu de la cabosse. Toutefois la fermentation vraie ne concerne que la pulpe mucilagineuse qui entoure les graines.

L'inoculation se fait par l'air ambiant, les insectes, les mains des travailleu et le matériel ROHAN (29), BRAUDEAU (4).

La fermentation comporte trois stades principaux :

- 1er stade : fermentation de levures en anaérobiose (ROELOFSEN en dénombre 24 espèces en 1958) (27).

C'est dans la pulpe, dont le pH bas et l'importante teneur en sucres fermentescibles fait un bon milieu pour les levures qu'a lieu la fermentation alcoolique. Cette réaction s'accompagne d'une élévation de la température et d'une augmentation du pH par assimilation de l'acide citrique KNAPP (12), ROHAN (29), BRAUDEAU (4), QUESNEL (25), LOPEZ et coll.(18), TIMBIE (37).

- 2ème stade : l'augmentation du pH et de la température favorise le

développement de bactéries lactiques. Les cellules de la pulpe se rompent, et le drainage des jus qui en résulte favorise l'aération ROHAN (29), BRAUDEAU (4), ZAK (41).

- 3ème stade : la phase précédente est très brève ; dès que l'aération est suffisante, des bactéries acétiques se développent. L'Ethanol est oxydé en acide acétique, qui pénètre dans la graine. La température et l'acidité augmentent. Ces trois facteurs : acide acétique, chaleur et pH bas provoquent la mort de la graine et le début des réactions enzymatiques. ROHAN (29) - QUESNEL (24) - BRAUDEAU (4), QUESNEL (25).

Réactions dans les Cotylédons

Les tissus des cotylédons sont formés de deux types de cellules : des cellules à pigments qui contiennent des polyphénols et des purines, et des cellules de réserve dans lesquelles se trouvent l'amidon, le saccharose, les protéines, les enzymes (glycosidases, protéases, oxydases) et la fraction lipidique, BRAUDEAU (4).

A la mort de la fève, les membranes des cellules perdent leur perméabilité sélective et les substances hydrosolubles diffusent. Il se produit des mises en contact qui vont transformer la nature du contenu des cotylédons. BRAUDEAU (4), QUESNEL (25).

Comme les fèves non fermentées ne donnent pas d'arôme, il faut chercher les précurseurs parmi les constituants de la graine qui subissent une transformation au cours de la fermentation ROHAN (30), VAN DER WAL et coll(38).

- le Saccharose est hydrolysé en sucres réducteurs, KNAPP (12), DEWITT et coll. (8), BRAUDEAU (4), TIMBIE (37), ROHAN (31), ROHAN (32), QUESNEL (25).

Les autres polyholosides et les glycosides d'anthocyanes, sont également des sources de sucres réducteurs, BIEHL (3), LOPEZ et coll. (17).

Ainsi ROHAN (30) note que le Glucose et le Fructose, pratiquement absents avant la fermentation, doivent faire partie des précurseurs de l'arôme.

- les Protéines sont hydrolysées par les protéases, et libèrent des acides aminés libres.

Ceci est vérifié par la diminution de l'azote protéique et l'augmentation de la teneur en acides aminés libres. On note toutefois quelques pertes en acides aminés par exudation, mais elles sont compensées par des acides aminés provenant des micro organismes de la fermentation KNAPP (12), DEWITT et coll. (8), ROHAN (31).

Les Protéolyses sont favorisées par un pH de 2,00 à 3,00 et par une température de 46°C. QUESNEL (25), DARSLEY et coll. (7), TIMBIE (37).

- les Polyphénols sont hydrolysés par les glycosidases en aglycones et sucres. QUESNEL (25) étudiant les polyphénols de la fève fraîche identifie l'arabinoside et le galactoside en 3 du cyanidol. Pendant la fermentation, leur hydrolyse fournit les aglycones et les sucres correspondants : arabinose et galactose.
  Ces glycolyses s'effectuent à un pH de 4,00 ; 4,50 et à une température de 45°C.

D'autre part, les Polyphénols sont oxydés en quinones par les polyphénoloxydases, et ils interviennent dans le tannage des protéines. Ce tannage par les polyphénols peu aromatiques et astringents permet une bonne diminution de cette astringence. QUESNEL (25).

En 1969, ROHAN (32) signale les différences suivantes sur des extraits méthanoliques de fèves :

avant fermentation	17 Acides aminés, Saccharose, Polyphénols Simples
après fermentation	22 Acides aminés, Glucose, Fructose, Saccharose et Polyphénols Complexes

- les Purines (Théobromine et Caféine) diffusent vers l'extérieur des fèves, et se perdent dans les jus de fermentation, ce qui amène l'amertume à un niveau agréable. BRAUDEAU (4), QUESNEL (25).

- la formation d'Acides Gras Volatils est signaléepar LOPEZ et coll. (18)

après désamination oxydative et décarboxylation d'acides aminés de la pulpe : la Thréonine produisant l'acide propionique, la valine, l'acide isobutyrique et la Leucine, l'acide isovalérique.

Ces réactions sont le fait de bactéries aérobies strictes.

Le mucilage est aussi le siège de réactions produisant des esters qui diffusent dans le cotylédon.
Leur production dépend de l'aération de la masse : à faible concentration ils participent à la finesse de l'arôme alors que leur excès provoque l'apparition de mauvais goûts.

Comme dans d'autres produits tels que les olives, le café ou le vin, l'apparition d'acides gras volatils est une indication du début de la putréfaction LOPEZ et coll. (18), QUESNEL (25).

- des Esters ou des Glycosides libérent au cours de la fermentation des acides phénylacétique, vanillique, phénylpropionique et cinnamiques donnant au cacao fermenté une odeur de miel. QUESNEL (24).

- en fin de fermentation, l'acide acétique devient gênant pour la qualité du produit final, il est en partie oxydé en CO_2 et H_2O par des enzymes. L'aération est donc déterminante. QUESNEL (24).

Mais l'excès d'aération et un pH trop élevé entraînent le développement de bactéries qui peuvent déclencher un début de putréfaction et l'apparition de goûts étrangers QUESNEL (25) LIAU (13).

LE SECHAGE

Buts du Séchage

Le séchage permet d'abaisser l'humidité de 60 % à 6 ou 8 %. Si les fèves ont un pourcentage d'humidité supérieure à 8 % des moisissures se développent.

Il permet également la poursuite de certaines réactions d'oxydation, en particulier sur les polyphénols et l'élimination d'une grande partie de l'acide acétique. BRAUDEAU (4).

Aspect Technologique

Il existe deux méthodes de séchage :

- le séchage solaire, sur bâti, sur claie ou sur treillis, obtenu en plaçant les fèves de cacao au soleil pendant 8 à 15 jours. Dans certains cas, ces séchoirs peuvent être abrités sous un toit en cas de pluie (séchoir autobus) BRAUDEAU (4), VINCENT (40).
- le séchage artificiel, réalisé en chauffant au bois ou au fuel soit par des tuyaux placés au-dessous du bâti soit par de l'air pulsé. BRAUDEAU (4).

Développement de la Flaveur

Au cours du séchage, les polyphénols s'oxydent et se polymérisent ZAK (41), VINCENT (40), QUESNEL (25).

Les Polyphénols polymérisés se combinent aux protéines, ce qui est favorable à la flaveur, puisque les polyphénols seuls sont responsables de l'astringence et les protéines seules donnent des mauvais goûts au cours de la torréfaction. TIMBIE (37).

Le séchage permet aussi l'élimination d'une grande partie de l'acide acétique. VINCENT (40). Le séchage solaire produit un cacao moins acide que le séchage artificiel. Donc l'élimination de l'acide acétique est plus importante au cours du séchage solaire lent, qu'au cours du séchage artificiel plus rapide. QUESNEL (25), LIAU (13).

LA TORREFACTION

Buts de la Torréfaction

Comme pour de nombreux autres produits (café, thé, tabac, etc...), l'arôme du cacao ne se développe à partir de précurseurs, qu'après un grillage nommé torréfaction.

Ce n'est pas le seul résultat de ce grillage, puisqu'il permet aussi :

- la séparation amande - coque
- l'élimination d'une partie des acides volatils (en particulier l'acide acétique et l'acide propionique)
- la solubilisation de l'amidon
- et la diminution de l'humidité

ROHAN (30), INGLETON (10), BRAUDEAU (4), VAN DER WAL et coll. (38), TIMBIE (37).

Aspect Technologique

Autrefois les fèves étaient brassées dans une boule ou un tambour chauffé directement. Par cette méthode des fèves pouvaient se trouver sur ou sous torréfiées, ce qui conduisait à l'apparition de mauvais goûts. De plus ces méthodes ne permettaient pas le développement des nuances subtiles de l'arôme. RIEDEL (26).

Actuellement, les lots de fèves de 500 à 800 kg sont torréfiés dans un tambour parcouru par de l'air chaud pulsé, ce qui permet à toutes les fèves de recevoir la même quantité de chaleur.

La température et le temps de torréfaction sont contrôlés précisément et fixés en fonction de la qualité du cacao à traiter. L'automatisation permet d'utiliser un minimum d'énergie et ne demande la présence que d'un seul employé RIEDEL (26).

En général la torréfaction dure de 20 à 40 minutes à une température comprise entre 120 et 190°C. Le pH est voisin de 5 et l'humidité de 1 à 6 %. BRAUDEAU (4).

Développement de la flaveur

Après avoir noté que l'arôme est lié aux composés carbonylés et volatils, aux tanins, aux acides aminés libres et aux sucres réducteurs, NIIMOTO et coll. (23) essaient de tirer une corrélation entre le degré de torréfaction et l'arôme optimum. Mais leurs résultats ne sont pas très concluants.

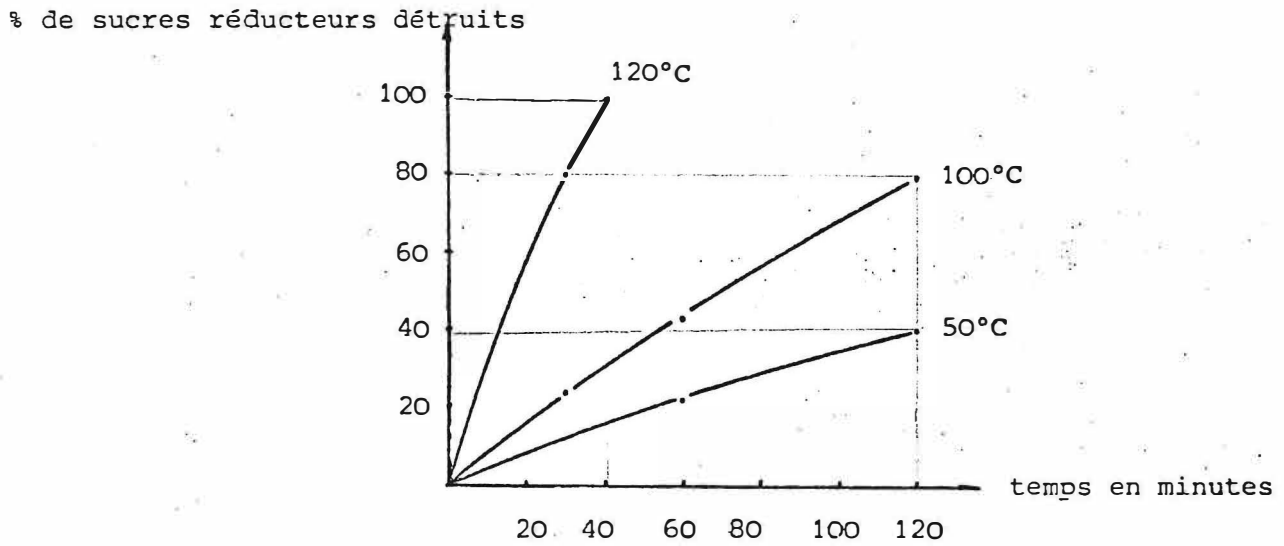
Ceci tend à prouver que la formation de la flaveur du chocolat n'est pas un phénomène simple, mais au contraire un phénomène complexe faisant intervenir plusieurs types de réactions biochimiques :

- Réactions de Maillard

Dès 1959 DIEMAIR et coll. (9) suggèrent l'intervention des réactions de Maillard, les quantités de sucres réducteurs et d'acides aminés libres diminuant de un à deux tiers environ. KLEINERT (11).

Le facteur limitant cette diminution serait la concentration en sucres.

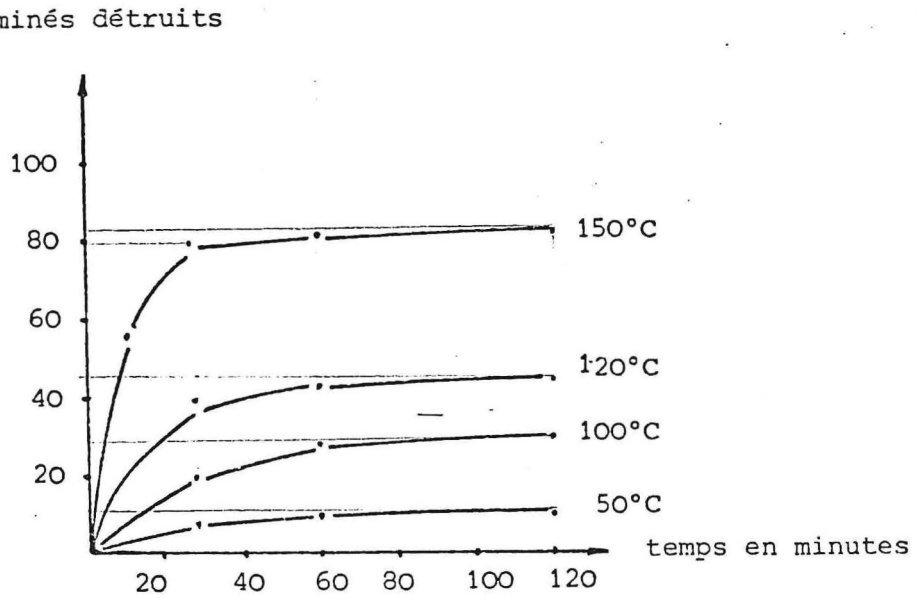
En fin de torréfaction ROHAN et coll. (34), (35), notent la destruction complète des sucres réducteurs et celle presque totale des sucres non réducteurs. Ils pensent que la fraction non réductrice est hydrolysée en sucres réducteurs pendant le chauffage.



Destruction des Sucres Réducteurs en présence d'Acides Aminés pendant la torréfaction ROHAN et coll. (36).

Les réactions entre monosaccharides et acides aminés, décrites en 1945 par BATE SMITH, en 1950 par FRIEDMAN, en 1953 par HODGE (ROHAN et coll (36) et en 1973 par ADRIAN sont parmi les réactions les plus importantes intervenant pendant le grillage.

Ces réactions se déroulent en deux étapes : d'abord des condensations équimoléculaires réversibles entre acides aminés et sucres réducteurs, puis le réarrangement d'Amadori, favorisé par un pH élevé. Les sucres réducteurs peuvent être remplacés par leurs produits de dégradation en milieu acide : les réductones de structure $- \underset{\underset{O}{\|}}{C} - (CH = CH)_n - \underset{\underset{O}{\|}}{C} -$ (n pouvant être égal à zéro). ROHAN et coll. (36).
Les conditions optimales de ces réactions sont situées ainsi : 140°C pendant 80 mn avec un taux d'humidité de 5 à 6 %.



Destruction des Acides Aminés en présence de Sucres Réducteurs pendant la torréfaction.

N.B. pris individuellement, les différents acides aminés ne suivent pas les mêmes courbes de dégradation ROHAN et coll. (36).

Les Acides Aminés, en mélange avec les sucres réducteurs produisent au cours du chauffage des aldéhydes à un atome de carbone de moins que l'acide aminé dont ils proviennent. Ce phénomène correspond aux dégradations de Strecker. ROHAN et coll. (35), ROHAN (32), DARSLEY et coll. (7), QUESNEL (25).

Par exemple la L LEUCINE et la L PHENYLALANINE donnent respectivement l'Isovaléraldehyde et la Phényladehyde. La dégradation de la Thréonine se produit dès le début de la torréfaction et conduit à la formation de nombreux produits plutôt que d'un produit dominant. L'acétaldehyde a été identifié, il dériverait de la thréonine via l'aldehyde de Strecker et l'acroléine.

ADRIAN (2) observe qu'en chauffant un sucre et certains acides aminés tels que la phenylalanine, la valine et surtout l'acide glutamique, il se forme un arôme chocolat. Il vérifie sur le cacao la diminution de ces acides aminés au cours de la torréfaction, et remarque l'apparition d'Acétaldéhyde, d'Isobutyraldehyde et de Propionaldehyde.

D'après LOPEZ et coll. (16) plus d'un aldehyde peut provenir du même acide aminé, et d'autre part, les aldehydes peuvent polymériser, donnant un grand nombre de produits constituants de l'arôme final.

Cet arôme final ou "bouquet" est directement lié à la répartition des acides aminés libres, et il est caractéristique de la variété et du pays d'origine du cacao. ROHAN et coll. (34), (35), MARAVALHAS (20).

Travaillant sur des systèmes modèles, ROHAN (32) chauffe en présence de sucres un extrait de cacao fermenté contenant une quinzaine d'acides aminés, des bases libres et des flavonoïdes. L'arôme du produit final présente toutes les caractéristiques de celui du chocolat.

- Formation des Pyrazines

Au cours de la torréfaction, des réactions secondaires apparaissent, donnant lieu à la formation de pyrazines. A partir de systèmes modèles, il a été observé que les acides aminés fournissent l'azote aux pyrazines, et que les sucres constituent leur principale source d'atome de carbone. DARSLEY et coll. (7).

Combinaison Aldehydes Sulfures

Les combinaisons aldehydes - sulfures jouent également un rôle non négligeable dans la formation de l'arôme. LOPEZ et coll. (19).

Les Aldehydes les plus cités comme responsables d'une flaveur chocolat après combinaison à des sulfures sont l'Isovaléraldehyde, l'Isobutyraldehyde et le 5 Méthyl 2 Phényl 2 Hexenal qui, additionné à une liqueur de chocolat rehausse l'arôme. VAN PRAAG (39) LOPEZ et coll. (16).

Les Sulfures à chaîne carbonée courte produisent des notes légères alors que

des notes plus lourdes sont obtenues avec les Sulfures à chaîne longue. LOPEZ et coll (17).

LOPEZ (14) a recherché la provenance des Sulfures de Méthyl dans les acides aminés soufrés, les protéines, la théamine, la biotine, le glutation et les coenzymes A. Il note que la méthionine donne des sulfures de méthyl. Le Méthyl méthionine Sulfonium, isolé de la tomate donne après chauffage de l'homoserine et des Sulfures de Methyl.

Orienté dans ce sens, il découvre le Méthyl méthionine Sulfonium dans le cacao et le suppose précurseur des Sulfures de Methyl.

Une note chocolat est obtenue en combinant l'isovaléraldehyde au dimethyldisulfide. Ce même résultat s'observe avec l'Isobutyraldehyde de VAN PRAAG et coll. (39).

- Combinaisons polyphenols - purines

ROELOFSEN (27) observe que les leucoanthocyanes chauffées avec de la théobromine entraînent l'apparition d'un arôme voisin de celui du chocolat. L'intervention de la théobromine est également mentionnée par TIMBIE (37).

- Tannage des protéines

En 1964 ROHAN et coll. (33) montrent que les anthocyanes, les leucoanthocyanes et les acides phenols tels que les acides coumarique, caféique et chlorogénique interviennent dans la formation de l'arôme. D'autre part, ROELOFSEN (27) note que la pyrolyse des protéines conduit à la formation de mauvaises odeurs.

En revanche, LOPEZ et coll. (17) et ZAK (41) observent que, au cours de la torréfaction, la teneur en polyphénols et en protéines diminue, en raison de la formation de complexes protéines - polyphénols. Ce tannage conduit à une diminution des odeurs et des flaveurs désagréables. LOPEZ et coll. (19) signalent que QUESNEL en 1968, travaillant à chaud sur un mélange d'isoleucine et de leucoanthocyanes observe une odeur de chocolat.

- Mauvais goûts et aspect nutritionnel

Outre le goût des protéines brûlées qui a été mentionné, les défauts les plus couramment observés dans le chocolat : brûlé, vieux, âcre, fumé.. peuvent avoir pour origine des réactions mettant en jeu des acides aminés tels que la Cystèine, la Cystine, l'Acide Glutamique et la Méthionine ADRIAN (2).

Enfin il faut tenir compte du fait que les prémélanoïdines (premiers produits des réactions de Maillard) peuvent exercer des actions anti-nutritionnelles telles qu'une réduction de la digestibilité et une diminution du métabolisme des protéines. ADRIAN (1).

LE CONCHAGE

Buts du conchage

Le conchage est une des opérations les plus importantes de la fabrication du chocolat. C'est de lui que dépend en grande partie la qualité du produit tant au point de vue de l'arôme qu'au point de vue de sa texture. BRAUDEAU (4).

Aspect Technologique

La conche est un grand bassin en fonte, à parois épaisses, dans lequel un rouleau ou un galet va et vient en brassant et agitant la pâte de chocolat. Ceci produit une inversion de phase : les produits non gras sont pris dans un film lipidique. La durée du conchage varie selon la qualité du chocolat de 24 à 72 heures pour une température comprise entre 60 à 80 °C. BRAUDEAU (4), KLEINERT (11). Ces paramètres doivent être choisis en fonction de la variété et des qualités du cacao à traiter MOHR (22).

Développement de la flaveur

Ce brassage continuel rend la pâte onctueuse et fine en réduisant la taille des particules et en abaissant le taux d'humidité. Il favorise le développement de l'arôme en permettant une ultime transformation des tanins et en éliminant certains acides volatils. BRAUDEAU (4), KLEINERT (11).

MOHR (22) analyse des pâtes de chocolat avant et après conchage. Il note une diminution de 25 % des composés volatils et une transformation de la teneur en tanins causée par l'oxydation des polyphénols. ZAK (41) observe également une diminution de la teneur en polyphénols au cours du conchage, et pense plutôt que cela est dû au tannage des protéines.

CONCLUSION

La fermentation, première grande étape de la production de l'arôme du cacao voit une série de réactions enzymatiques transformer les constituants des cellules du cotylédon. Les polyphénols sont hydrolysés en aglycone et sucres, oxydés en quinones et interviennent dans le tannage des protéines. Le Saccharose est transformé en sucres réducteurs et les protéines sont hydro-lysées en acides aminés libres.

Des produits de la fermentation de la pulpe pénétrent dans la fève et interviennent dans son arôme. L'acide acétique en particulier, favorable à l'induction des premiers mécanismes, devient gênant pour le produit final. Son élimination à la fin de la fermentation est favorisée par les phénomènes d'oxydation. Une fermentation sous air chaud pulsé a été essayée dans ce but par QUESNEL (25).

Certaines réactions de la fermentation se poursuivent au cours du séchage. Ce sont surtout des réactions d'oxydation intervenant sur les polyphénols et sur l'acide acétique. Elles permettent l'élimination de goûts indésirables. Par ailleurs le séchage réduit le taux d'humidité des fèves et permet leur bonne conservation.

La deuxième grande étape du développement de la flaveur est la Torréfaction, au cours de laquelle les précurseurs formés précédemment vont produire l'arôme. ROHAN (32) les a divisés en trois groupes :

1) les constituants du cacao fermenté intervenant par leur goût propre flavonoïdes, acides aminés, acides organiques, acides phénols, sucres et bases puriques.

2) les constituants du cacao fermenté qui réagissent au cours de la torré-faction pour produire des composés volatils : acides aminés, sucres, flavonoïdes, protéines, sulfures et aldehydes.

3) les constituants non volatils provenant des dégradations thermiques

ayant lieu pendant la torréfaction. Ce sont essentiellement des produits de la dégradation des sucres.

Les constituants de l'arôme ont été répertoriés. VAN DER WAL et coll. (38) en note 181 : 24 hydrocarbures, 15 alcools, 12 aldehydes, 17 cétones, 16 acides, 34 esters, 3 phenols, 11 éthers, 8 sulfures, 9 furanes, 7 pyroles, 22 pyrazines et 3 nitriles.

Après la torréfaction intervient le conchage qui assouplit la pâte, abaisse la teneur en eau et surtout diminue l'acidité et l'astringence par élimination d'acides volatils et transformation des tannins.

Le conchage est une opération longue. Afin de réduire sa durée différentes méthodes ont été envisagées : BRAUDEAU (4) signale la mise en oeuvre d'un malaxage sous vide à 70°C au moment de la fabrication de la pâte de chocolat. Cette opération permet une meilleure élimination de l'eau et des acides volatils. Les techniques de raffinage sont également améliorées dans ce but. KLEINERT (11).

Dès 1939 KNAPP (12) entrevoyait la complexité de l'arôme du chocolat. Les étapes franchies vers la connaissance de cet arôme ont largement confirmé son hypothèse.

A l'heure actuelle, plusieurs voies de recherche s'ouvrent encore aux chercheurs. Elles concernent en particulier :

- l'identification, l'importance relative et le rôle de nouveaux composés de l'arôme.
- la recherche de nouveaux précurseurs et des mécanismes entrant en jeu dans l'élaboration de ces précurseurs au cours de la fermentation.
- l'identification et le rôle des microorganismes de la fermentation.
- la maîtrise plus poussée du mécanisme de la torréfaction afin d'obtenir un produit fini caractérisé de façon précise et originale.

BIBLIOGRAPHIE

1 - ADRIAN J.
La réaction de MAILLARD vue sous l'angle nutritionnel
III Substances préjudiciables engendrées par la réaction de MAILLARD
Ind. Alim. Agric (1973), 90 449-455.

2 - ADRIAN J.
La réaction de MAILLARD vue sous l'angle nutritionnel
IV Arômes engendrés par la réaction de MAILLARD
Ind. Alim. Agric (1973), 90 559-564.

3 - BIEHL B. II
UNTERSUCHUNGEN UBER DIE VERANDERUNGEN DER PROTEINE UND AMINOSAUGEN IN DEN KAOKERNEN WAHREND DER FERMENTATION. GORDIAN, 1961, fin janvier, 11 p. 14-20.

4 - BRAUDEAU J.
Le cacaoyer
Techniques agricoles et productions tropicales.
MAISONNEUVE et LAROSE - PARIS - (1969).

5 - CROUZET J.
Principales voies de formation des composés volatils de l'arôme par action d'enzymes sur des précurseurs.
Rivista Italiana Essenze, Profumi, Piante officinali, Arome, Saponi, Cosmetici, Aerosol (mai 1977).

6 - CROUZET J.
La régénération enzymatiques des arômes
Bios, (mai 1977), 5, 29-35.

7 - DARSLEY R.R. and QUESNEL V.C.
THE PRODUCTION OF ALDEHYDES FROM AMINO ACIDS IN ROASTED COCOA.
J. Sci. Fd Agric. (1972), 23, 215-225.

8 - DEWITT K., and COPE F.W.
London Cocoa Conference Report (1957) 64-68.

9 - DIEMAIR W.L. ACKER L., and LANGE H.
MODIFICATION OF COCOA BEAN CONSTITUENTS DURING ROASTING. 2 SOLUBLE CARBOHYDRATES SUSSWAREN (1959) 3, 488.

10 - INGLETON J.F.
CHANGES OCCURRING DURING COCOA BEAN ROASTING
Confect. Product. (1966), 32, 685-686 et 698.

11 - KLEINERT J.
La technologie du chocolat dans le passé, le présent et l'avenir.
Rev. Int. Choc. (1972), 7-6, 183-199.

12 - KNAPP A.W.
CACAO FERMENTATION
Bâle, SONS AND CURNOW, LONDRES (1937).

13 - LIAU H.T.L.
RAW COCOA PROCESSING : ACIDITY AND FLAVOUR
EAST MALAYSIA PLANTERS ASSOCIATION. COCOA/COCONUT SEMINAR (1976) TAWAU.

14 - LOPEZ A.
METHYLMETHIONINE SULPHONIUM SALT IN COCOA
ANNUAL REPORT ON COCOA RESEARCH. TRINIDAD (1969).

15 - LOPEZ A.
THE DEVELOPMENT OF CHOCOLATE AROMA FROM NON VOLATILE PRECURSORS.
IV Conférence Internationale sur les recherches cacaoyères, Sainte Augustine, Trinidad, 8-18 janvier 1972, 640-646.

16 - LOPEZ A. and QUESNEL V.C.
COMPOUNDS IMPORTANT IN CHOCOLATE FLAVOUR
ANNUAL REPORT ON COCOA RESEARCH. TRINIDAD (1969).

17 - LOPEZ A. and QUESNEL V.C.
AN ASSESSMENT OF SOME CLAIMS RELATING TO THE PRODUCTION AND COMPOSITION OF CHOCOLATE AROMA.
Int. Choc. Rev. (1971), 26, 19-24.

18 - LOPEZ A. and QUESNEL V.C.
PRODUCTION OF ETHANOL AND ACETIC ACID IN THE PULP DURING FERMENTATION.
Annual Report on Cocoa Research, Trinidad (1972) 52-59.

19 - LOPEZ A. and QUESNEL V.C.
THE CONTRIBUTION OF SULPHUR COMPOUNDS TO CHOCOLATE AROMA
INTERNATIONALER KONGREß UBER KAKAO UND SCHOKOLADEFORSCHUNG (1974).

20 - MARAVALHAS N.
FERMENTAÇAO E CURA DE CACAU
Revista Theobroma (1972) 2, 7-14.

21 - MARION J.P., MUGGLER-CHAVAN F., VIANI R., BRICOUT J., REYMOND et EGLI R.H.
Sur la composition de l'arôme de cacao
Helv. Chim. Acta (1967), 50, 1509-1516.

22 - MOHR W.
UNTERSUCHUNGEN UBER DAS KAKAO-AROMA UNTER BESONDERER BERUCKSICHTIGUNG DES CONCHIERENS VON SCHOKOLADENMASSEN I
Fette. Seifen. Anstrichmittel (1958), 8 661-669.

23- NIIMOTO H. and UENO K.
PROPER ROASTING OF COCOA BEANS
INTERNATIONALER KONGRESS UBER KAKAO UND SCHOKOLADEFORSCHUNG (1974).

24- QUESNEL V.C.
AGENTS INDUCING THE DEATH OF CACAO SEEDS DURING GERMINATION.
J. Sci. Fd. Agr. (1965), 16, 441-449.

25- QUESNEL V.C.
CACAO CURING IN RETROSPECT AND PROSPECT
4 th International cocoa conference, Trinidad and Tobago (1972).

26- RIEDEL H.R.
ROASTING OF COCOA BEANS. DEVELOPMENT OF THE LATENT CHOCOLATE FLAVOUR IS ESSENTIAL.
Confectionery production (1977), 43, 240-241 and 257.

27- ROELOFSEN P.A.
FERMENTATION, DRYING AND STORAGE OF COCOA BEANS
ADVANCIES IN FOOD REASEARCH (1958) 8, 225-296.

28- ROHAN T.A.
PROCESSING OF RAW CACAO.
J. Sci. Fd. Agr. (1958), 9, 104-108.

29- ROHAN T.A.
NEW METHODS FOR THE LARGE SCALE FERMENTATION OF COCOA
Scientific and technical surveys (1961), 38, 13-17.

30- ROHAN T.A.
PRECURSORS OF CHOCOLATE AROMA
J. Sci. Fd. Agric. (1963), 14, 799-805.

31 - ROHAN T.A.
THE PRECURSORS OF CHOCOLATE AROMA : A COMPARATIVE STUDY OF FERMENTED AND UNFERMENTED COCOA BEANS.
J. Food Sci. (1964), 29, 456-459.

32 - ROHAN T.A.
THE FLAVOUR OF CHOCOLATE, ITS PRECURSORS AND A STUDY OF THEIR REACTION
Gordian (1969), 9, 443-447.

33 - ROHAN T.A. and CONNELL M.
THE PRECURSORS OF CHOCOLATE AROMA : A STUDY OF THE FLAVONOIDS AND PHENOLIC ACIDS.
J. Food Sci. (1964), 29, 460-463.

34 - ROHAN T.A. and STEWART T.
THE PRECURSORS OF CHOCOLATE AROMA : THE DISTRIBUTION OF FREE AMINO ACIDS IN DIFFERENT COMMERCIAL VARIETIES OF COCOA BEANS.
J. Food Sci. (1965), 30, 416-419.

35 - ROHAN T.A. and STEWART T.
THE PRECURSORS OF CHOCOLATE AROMA : CHANGES IN THE FREE AMINO ACIDS DURING THE ROASTING OF COCOA BEANS
J. Food Sci (1966), 31, 202-205.

36 - ROHAN T.A. and STEWART T.
PRECURSORS OF CHOCOLATE AROMA : STUDIES IN THE DEGRADATION OF AMINO ACIDS DURING THE ROASTING OF ACCRA COCOA BEANS.
J. Food Sci. (1967), 32, 625-629.

37 - TIMBIE D.J.
STUDIES ON THE PROTEINES AND PURINE ALKALOIDS OF COCOA BEANS.
THE PENNSYLVANIA STATE UNIVERSITY, Ph. D. (1977).

38 - VAN DER WAL B., KETTENES D.K. STOFFELSMA J., SIPMA G. and SEMPER A.T.J.
NEW VOLATILE COMPONENTS OF ROASTED COCOA
J. Agr. Food Chem. (1971), 19, 276-280.

39 - VAN PRAAG M., STEIN H.S., and TIBBETTS M.S.
J. Agr. Food Chem (1968) 16, 1005-1008.

40 - VINCENT J.C.
Influence du type de séchage solaire sur les qualités physiques et chimiques du cacao.
Café Cacao Thé, (1968), 12, 343-347.

41 - ZAK D.L.
STUDIES ON THE PROTEINS OF COCOA BEANS.
THE PENNSYLVANIA STATE UNIVERSITY, Ph. D. (1973).