

**L**a fermentation et le séchage jouent un rôle déterminant dans l'expression du potentiel aromatique du cacao.

Mieux connaître ces opérations est une étape indispensable pour définir les traitements les plus adaptés à un cacao donné.

# Qualité du cacao

## influence de la fermentation et du séchage

**Cros E., Jeanjean N.**

CIRAD-CP, BP 5035, 34032 Montpellier Cedex 1, France

**L**e terme «qualité» du cacao recouvre plusieurs critères, dont par exemple :

- la taille des fèves, l'homogénéité du grainage, la teneur et la qualité des beurres, la teneur en métaux lourds, qui sont liés au génotype, au terroir, aux pratiques culturales ;
- la couleur et l'arôme, liés en plus aux traitements post-récoltes (fermentation et séchage) et à la transformation du produit (torréfaction principalement).

Nous examinerons ici les principales modifications biochimiques de la fève induites par les opérations de fermentation et de séchage en relation avec la qualité aromatique du cacao.

### Traitement post-récolte

Le cacaoyer est une plante tropicale stricte. Cet arbre, de 6 à 8 m de haut, porte une quarantaine de fruits (cabosses) contenant une quarantaine de graines (ou fèves).

Ces graines se présentent sous la forme de deux cotylédons étroitement imbriqués, entourés d'un tégument séminal (ou coque), lui-même recouvert d'une abon-

dante pulpe mucilagineuse, sucrée et acidulée.

Après ouverture manuelle des fruits (écabossage), les fèves sont soumises aux opérations de fermentation et séchage qui conduisent au cacao marchand, matière première de l'industrie chocolatière.

### La fermentation

Cette opération qui dure en général de quatre à sept jours, comporte deux phases bien distinctes : une fermentation microbologique de la pulpe, puis un ensemble de réactions biochimiques internes au cotylédon.

La pulpe, riche en sucres et en acide citrique, est abondante et collante. L'installation d'une flore de levures pectinolytiques (Ramarinjanahary-Ravelomanana, 1984) déclenche, dans ces conditions anaérobies, une fermentation alcoolique.

Après un à deux jours de fermentation, la désagrégation de la pulpe permet une circulation de l'air dans la masse. La présence d'oxygène, favorisée par un brassage des fèves, ainsi que l'augmentation du pH de la pulpe (dû à la consommation de l'acide citrique par les levures) favorisent

*Exposé présenté au cours de la journée scientifique organisée par la mission technologie du Cirad, le 31 janvier 1995 : post-récolte du cacao et séchage du caoutchouc.*

l'installation d'une flore de bactéries acétiques, conduisant à la formation abondante d'acide acétique par consommation de l'éthanol. Cette étape fermentaire est fortement exothermique.

Les réactions biochimiques internes au cotylédon sont induites par l'élévation de la température de la masse de cacao en fermentation, et la migration d'acide acétique de la pulpe vers la fève. En effet, l'action combinée de la température et de l'augmentation d'acidité conduit non seulement à la mort de l'embryon, mais également à une lyse partielle des parois cellulaires qui permet, par exemple, la mise en contact des divers enzymes et de leurs substrats respectifs.

### Le séchage

L'abaissement de la teneur en eau des cotylédons (de 60 à 7 %) assure une conservation des fèves dans de bonnes conditions.

Ce traitement est également le siège de réactions chimiques et biochimiques complémentaires.

### Bilan de la fermentation et du séchage

L'ensemble des réactions se déroulant au cours du traitement post-récolte conduit à une profonde modification de la composition biochimique des fèves.

La comparaison de chocolats élaborés à partir du même lot de fèves, non fermenté ou fermenté, montre que la fermentation conduit à des chocolats moins amers, beaucoup moins astringents et plus acides (tableau 1). Ces caractéristiques organoleptiques sont respectivement liées (Pickenhagen *et al.*, 1975) aux teneurs en méthylxanthines (caféine et théobromine), composés phénoliques (flavan-3-ols) (Villeneuve *et al.*, 1989) et acide acétique. De plus, seuls

les cacaos fermentés présentent un arôme typique. Celui-ci est lié à :

- la nature et la teneur en précurseurs de la réaction de Maillard (sucres réducteurs et acides aminés libres), lesquels sont consommés au cours de la torréfaction pour conduire à la formation d'un arôme thermique (Mermet, 1989) ;
- la formation d'une fraction aromatique après fermentation et séchage (Ziegler, 1991 ; Jeanjean *et al.*, 1994).

L'analyse du cacao étant jusqu'à présent, pour des raisons techniques, effectuée sur des fèves séchées, il est difficile de déterminer la part respective de la fermentation et du séchage dans la formation des composés impliqués directement, ou indirectement, dans l'arôme final.

## Evolution des composés impliqués dans l'arôme cacao

Les résultats indiqués portent sur des échantillons, prélevés journalièrement, d'un lot de cacao «Sanchez» (République dominicaine) fermenté en caisse pendant huit

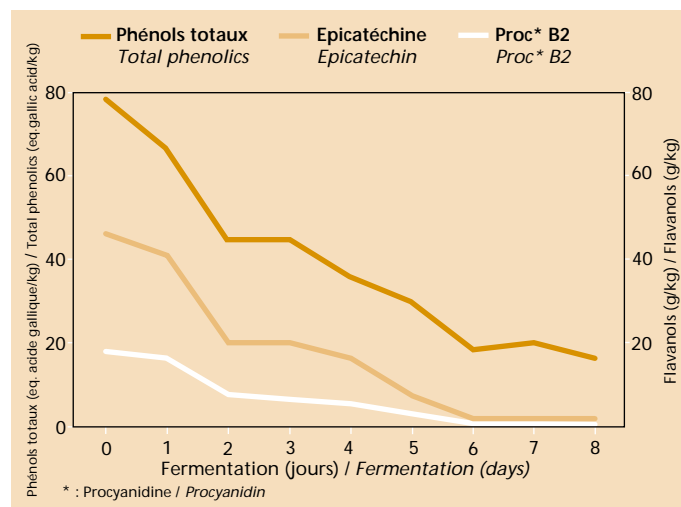


Figure 1. Evolution des teneurs en composés phénoliques du cacao Sanchez au cours de la fermentation. / Changes in phenolic compound contents in Sanchez cocoa during fermentation.

jours. Ces échantillons sont séchés au soleil.

### Composés polyphénoliques

Ces composés peuvent représenter jusqu'à 10, voire 15 %, du poids de la fève non fermentée séchée. Outre leur contribution à l'astringence des cacaos, ils jouent un rôle inhibiteur dans le développement de l'arôme à la torréfaction (Cros *et al.*, 1994).

Au cours de la fermentation, la teneur en polyphénols solubles diminue globalement de 70 à 80 % (figure 1). Cette diminution, due à des phénomènes de diffusion, de tannage et de polymérisation oxydative (Villeneuve *et al.*, 1989), entraîne donc une forte réduction de l'astringence du cacao et un développement supérieur de l'arôme thermique.

### Purines

Les teneurs en théobromine et caféine diminuent régulièrement d'environ 30 % tout au long de la fermentation, vraisemblablement par diffusion.

L'abaissement de l'amertume finale du cacao est lié à cette diffusion.

### Sucres réducteurs

La fève fraîche ne contient pas, ou très peu, de sucres réducteurs, mais généralement 1,5 à 2 % de saccharose. Au cours de la fermentation, la teneur en saccharose décroît rapidement au bénéfice de la formation de fructose et de glucose dont les teneurs sont maximales vers le 4<sup>e</sup> jour, puis diminuent légèrement les jours suivants (figure 2).

D'une façon générale, la teneur en fructose (0,3-0,5 %) des cacaos marchands est bien supérieure à celle en glucose (0,05-0,2 %).

Tableau 1. Effet de la fermentation et du séchage sur la flaveur du cacao. / Effect of fermentation and drying on cocoa flavour.

Flaveur / Flavour	Effet / Effect	Composés impliqués / Compounds involved
Amertume / Bitterness	▲	méthylxanthines (caféine, théobromine) / methylxanthines (caffeine, theobromine)
Astringence / Astringency	▲▲	composés phénoliques (procyanidines) / phenolic compounds (procyanidins)
Acidité / Acidity	▲▲	acides volatils (acétique principalement) / volatile acids (primarily acetic)
Arôme / Aroma	▲▲▲	- arôme d'origine «fermentaire» / «fermentation» volatiles - précurseurs (sucres réducteurs, acides aminés) / precursors (reducing sugars, amino acids) - composés phénoliques / phenolic compounds

Les mécanismes responsables de cette situation sont encore indéterminés.

Ces sucres sont des précurseurs des réactions de caramélisation et de la réaction de Maillard.

### Peptides, acides aminés libres (AAL)

La fève non fermentée séchée contient environ 0,2 % d'AAL. Cette teneur est globalement multipliée par trois au cours de la fermentation (figure 2) alors que les teneurs respectives en acides aminés hydrophobes (valine, leucine, phénylalanine...) voient leurs valeurs augmenter 5 à 10 fois. La teneur globale est maximum vers le 5<sup>e</sup> ou 6<sup>e</sup> jour, puis diminue ultérieurement.

Ces acides aminés sont également des précurseurs de la réaction de Maillard.

### Composés volatils

La fermentation et le séchage du cacao conduisent à la formation d'un arôme «fermentaire», important tant sur le plan quantitatif que qualitatif (figure 3). Cet arôme est constitué de trois fractions :

- des composés de constitution en faible concentration (initialement présents dans la fève fraîche) ;
- des composés d'origines microbiologique et/ou biochimique (principalement des alcools, esters et composés carbonyles) qui ne peuvent provenir que du traitement post-récolte ;

- des composés d'origine thermique, c'est-à-dire correspondant à des «produits de Maillard». C'est le cas, par exemple, des aldéhydes de Strecker classiques du cacao (isobutyraldéhyde, isovaléraldéhyde, phénylacétaldéhyde), mais également des aldéhydes provenant des réactions d'aldolisation (2-phényl-2-buténal, 5-méthyl-2-phényl-2-héxénal). Ces composés s'accumulent régulièrement en fonction de la durée de fermentation.

### Arômes indésirables (off flavour)

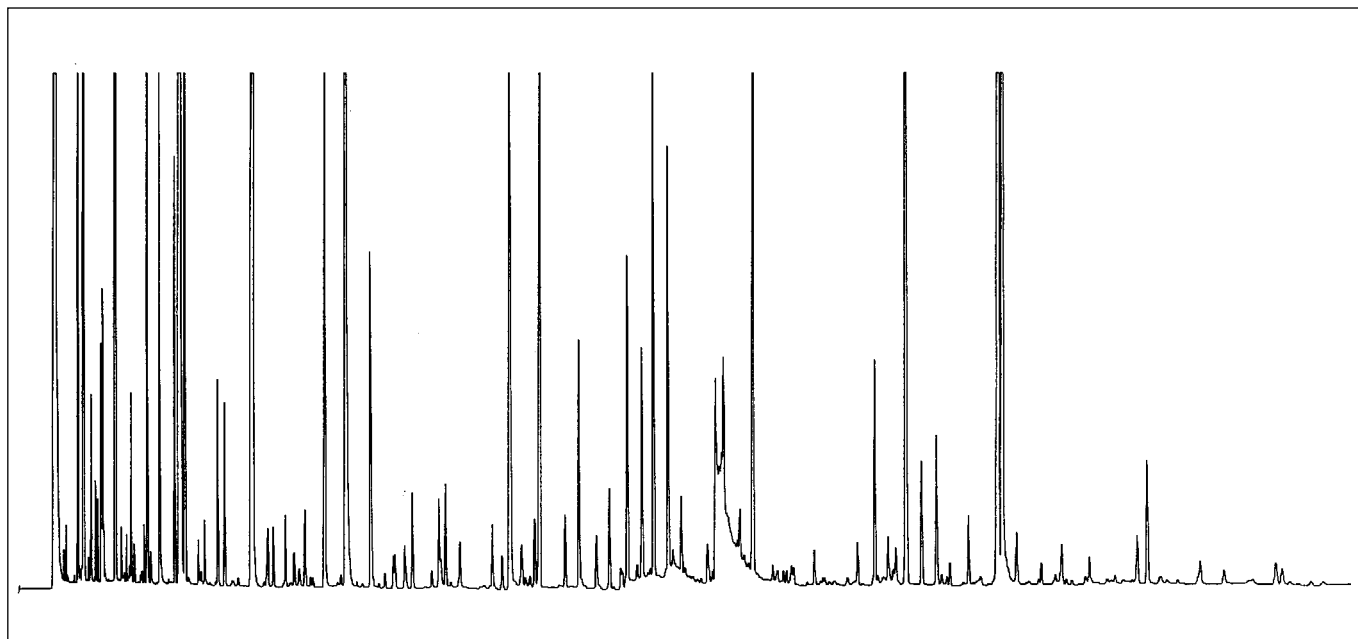
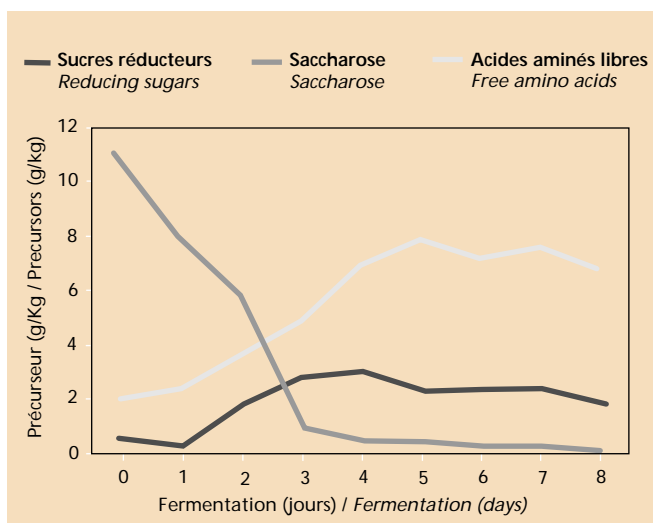
Une fermentation prolongée entraîne la formation d'acides carboxyliques (principale-

ment en C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub>) et d'amines biogènes (putrescine, cadavérine, spermine et spermidine). La formation de ces derniers n'est pas encore totalement élucidée, il est cependant admis (Maga, 1978) que ces amines sont formées par décarboxylation enzymatique des acides aminés correspondants (par exemple ornithine -> putrescine, lysine -> cadavérine).

## Discussion

Les réactions responsables des modifications de composition biochimique de la fève sont aujourd'hui loin d'être complètement

**Figure 2.** Evolution des teneurs en précurseurs d'arôme du cacao Sanchez au cours de la fermentation. *Changes in aroma precursor contents in Sanchez cocoa during fermentation.*



**Figure 3.** Profil chromatographique de la fraction volatile du cacao Sanchez fermenté 5 jours et séché. (Entraînement à la vapeur de 20 g de cacao ; colonne : JW DBWax 50 x 0,32 mm ; température injecteur et détecteur (FID) : 250 °C, four : 35 °C à 180 °C, 2 °C .min<sup>-1</sup> ; gaz vecteur : He 2,4 ml .min<sup>-1</sup>, rapport de division : 1/30). / *Chromatographic profile of the volatile fraction of Sanchez cocoa fermented for 5 days and then dried. (Steam distillation of 20 g of cocoa ; column: JW DBWax 50 m x 0,32 mm; injector and detector temperature (FID): 250 °C, oven: 35 °C to 180 °C, 2 °C .min<sup>-1</sup>; carrier gas: He 2.4 ml .min<sup>-1</sup>, splitting ratio: 1:30).*

expliquées. Il apparaît néanmoins que le pH de la fève joue un rôle essentiel dans ces mécanismes.

## Fermentation

### Composés non volatils

L'acide acétique formé lors de la fermentation migre dans le cotylédon. La teneur, dans la fève sèche, est maximale vers le 3<sup>e</sup> jour, puis diminue en fonction du temps de fermentation. Le pH de la fève varie bien évidemment en sens inverse.

Les composés impliqués dans le développement de l'arôme sont répartis dans deux types de cellules : les cellules de réserve (contenant la matière grasse, les sucres, les protéines de réserve et protéines enzymatiques), et les cellules à pigments (contenant les composés phénoliques et les xanthines).

Selon Biehl (communication personnelle, 1994), les possibilités d'interaction entre les composés contenus dans les cellules de réserve, ainsi qu'entre les composés des deux types de cellule, sont facilitées quand l'acidité du milieu est élevée, alors qu'elles sont très restreintes en milieu faiblement acide (figure 4).

Cette phase acide de la fermentation est donc indispensable pour obtenir un cacao potentiellement aromatique. Par exemple, Biehl *et al.* (1994) ont démontré que les protéines de réserve sont hydrolysées et conduisent à la formation de plus de 80 oligopeptides et d'AAL. La nature de ces composés dépend du pH de la fermentation :

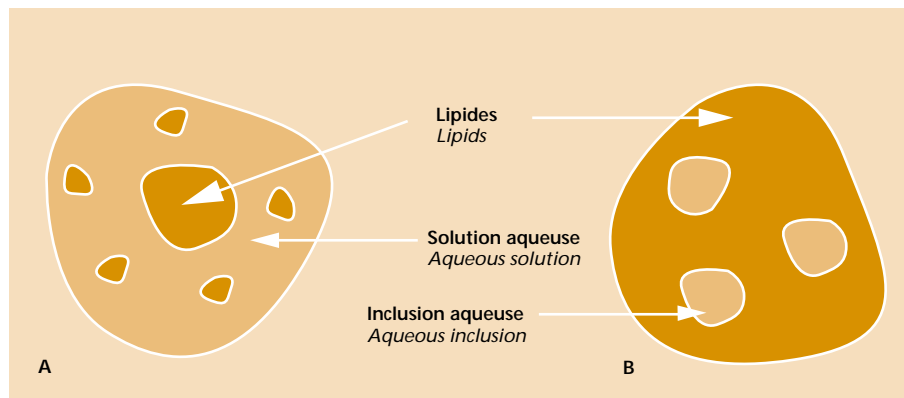
- les protéines sont d'abord hydrolysées par une endopeptidase aspartique (pH optimal 3,5) et conduisent à la formation d'oligopeptides hydrophobes (et très peu d'AAL), non précurseurs d'arôme ;
- ces derniers, sous l'action d'une carboxypeptidase (pH optimal 5,4 - 5,8), conduisent à la formation d'oligopeptides hydrophiles et d'AAL hydrophobes (ala, val, leu, ileu, phe ...), précurseurs d'arôme.

### Composés volatils

L'accumulation d'acétate d'alcools simples correspond à la période où la teneur en acide acétique est maximale dans la fève (Jeanjean, 1995).

## Séchage

Les réactions chimiques ou biochimiques se poursuivent au cours du séchage. Ceci est particulièrement évident pour les composés phénoliques, qui ne conduisent à des pigments bruns qu'au cours de cette opéra-



**Figure 4.** Représentation schématique de la cellule de réserve du cacao en milieu fortement (A) ou faiblement (B) acide. A : phase aqueuse continue, interaction facile avec les cellules à pigments. B : seul l'acide acétique migre dans la phase lipidique, interaction très restreinte avec les cellules à pigments.

*Diagram of a cocoa storage cell in highly (A) or a slightly acidic (B) medium. A: continuous aqueous phase, easy interaction with pigment cells. B: only acetic acid diffuses into lipid phase, very limited interaction with pigment cells.*

tion. Le pH est un facteur clé pour toutes ces réactions.

Il est de plus très vraisemblable que la fraction aromatique d'origine thermique de l'arôme «fermentaire» se développe au cours du séchage, *via* la réaction de Maillard. Si, d'une façon générale, cette réaction est favorisée par une température élevée, il est néanmoins connu qu'elle se déroule également à basse température et qu'elle est favorisée par un abaissement de la teneur en eau.

Quand le séchage (température comprise entre 30 °C et 50 °C) est lent, la période pendant laquelle l'Aw (activité de l'eau) est optimale est longue. C'est durant cette période que les conditions de la réaction de Maillard seront optimales, le pH étant également un facteur clé pour cette réaction.

## Conclusion

Le traitement post-récolte joue un rôle essentiel dans la qualité aromatique du cacao. Il permet l'expression du potentiel aromatique de la fève, lequel reste déterminé par l'origine génétique de l'échantillon.

A l'exception de la formation des peptides et acides aminés libres, les effets respectifs de la fermentation et du séchage restent jusqu'à présent dans le domaine des hypothèses, et seul l'effet global est connu.

Le type d'étude que nous menons doit nous permettre, sans doute à long terme, d'évaluer le potentiel aromatique de la fève de cacao. Pour cela nous avons entrepris l'étude systématique de la relation entre la composition chimique depuis la fève

fraîche jusqu'à celle de la fève torréfiée, dont nous avons présenté ici l'aspect post-récolte. Notre objectif étant de caractériser des marqueurs de qualité.

Connaitre l'influence du génotype, du traitement post-récolte et de la torréfaction permettra en revanche, beaucoup plus rapidement, de définir des protocoles de traitement adaptés à un cacao donné. ■

**L**e cacao se situe au 3<sup>e</sup> rang des exportations agricoles après le café et le sucre. La production mondiale de fèves a doublé ces 30 dernières années mais demeure assez stable depuis six ans (environ 2,4 millions de t). Cette production se répartit de la façon suivante : environ 95 % de cacao de grande production, couvrant une large gamme de qualités et 5 % de cacaos fins, ou aromatiques, dénommés ainsi à cause de leurs particularités organoleptiques (fruité, floral, épicé...) ou de couleur.

Avec 830 000 t (campagne 1993-1994) la Côte d'Ivoire est le premier producteur mondial de fèves (Anonyme, 1995) devant le Brésil (272 000 t), le Ghana (255 000 t), l'Indonésie (240 000 t) et la Malaisie (203 000 t). Dû à la chute importante des cours (2 500 £/t en 1986, 700 £/t en 1993), le marché du cacao qui représentait une masse monétaire de 25 milliards de francs en 1986 est tombé à 12 milliards de francs en 1993.

La France, pour sa part, importe environ 170 000 t de cacao et produits dérivés (beurre, tourteau, poudre, liqueur). L'industrie chocolatière française réalise un chiffre d'affaire d'environ 11 milliards de francs.



## Bibliographie / References

- ANONYME, 1995. World production of raw cocoa. *Cocoa Market Report* (351) : 12.
- BIEHL B., VOIGT J., HEINRICH H., SENJUK V., BYTOF G., 1994. pH-dependent enzymatic formation of oligopeptides and amino acids, the aroma precursors in raw cocoa beans. *In* : 11<sup>e</sup> conférence internationale sur la recherche cacaoyère, Yamoussoukro, Côte d'Ivoire, 18-24 juillet 1993. Lagos, Nigeria, Cocoa Producers' Alliance, p. 717-722.
- CROS E., MERMET G., JEANJEAN N., GEORGES G., 1994. Relation précurseurs - développement de l'arôme cacao. *In* : 11<sup>e</sup> conférence internationale sur la recherche cacaoyère, Yamoussoukro, Côte d'Ivoire, 18-24 juillet 1993. Lagos, Nigeria, Cocoa Producers' Alliance, p. 723-726.
- JEANJEAN N., CROS E., FLORI A., 1994. Cocoa flavour : correlation between non-volatile and volatile compounds. *In* : Malaysian International Cocoa Conference, Kuala Lumpur, Malaisie, 20-21 octobre 1994, sous presse.
- JEANJEAN N., 1995. Influence du génotype de la fermentation et de la torréfaction sur le développement de l'arôme cacao - Rôle des précurseurs d'arôme. Thèse de doctorat, sciences des aliments, université Montpellier II, France. Soutenance juin 1995.
- MAGA J.A., 1978. Amines in food. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 10 (4) : 373-403.
- MERMET G., 1989. Cacao : influence des paramètres de torréfaction sur la consommation des précurseurs d'arôme et la formation de quelques composés volatils. Thèse de doctorat. université de Montpellier II, France, 145 p.
- PICKENHAGEN W., DIETRICH P., KEIL B., POLONSKY J., NOUAILLE F., LEDERER E., 1975. Identification of the bitter principle of cocoa. *Helv. Chem. Acta* 58 : 1078-1086.
- RAMARINJANAHARY-RAVELOMANANA H., 1984. Contribution à l'étude de la flore de levures intervenant dans la fermentation du cacao. Thèse de docteur-ingénieur, Ecole nationale supérieure agronomique de Montpellier, France, 155 p.
- VILLENEUVE F., CROS E., VINCENT J.C., MACHEIX J.J., 1989. Recherche d'un indice de fermentation du cacao. III. Evolution des flavan-3-ols de la fève. *Café Cacao Thé* 33 : 165-170.
- ZIEGLER G., 1991. Composition of flavor extracts of raw and roasted cocoas. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 192 (6) : 521-525.

## Cocoa quality: effect of fermentation and drying

Cros E., Jeanjean N.

CIRAD-CP, BP 5035, 34032 Montpellier Cedex 1, France

Fermentation and drying play a decisive role in the expression of cocoa flavour potential. It is essential to have a better understanding of these operations before defining the most appropriate methods for each type of cocoa.

The term «quality» applied to cocoa covers several criteria, e.g.:

- bean size, uniformity, butter content and hardness, heavy metal content, which are linked to the genotype, soils and crop techniques;
- colour and flavour, which are also affected by post-harvest processing (fermentation and drying) and product processing (mainly roasting).

We shall go on to look at the main biochemical modifications induced in the bean during fermentation and drying that affect cocoa flavour quality.

### Post-harvest processing

Cocoa is a strictly tropical plant that grows to a height of 6 to 8 m and bears around forty fruits (pods) containing roughly forty seeds (or beans).

The seeds take the form of two close-fitting cotyledons surrounded by a testa (or shell), itself covered in an abundant sweet, sharp-tasting mucilaginous pulp. (illustration ou photo demandé par CN à DG)

The pods are opened by hand before fermenting and drying the beans to produce merchantable cocoa, the raw material for the chocolate industry.

### Fermentation

This operation generally lasts four to seven days, and includes two clearly distinct phases: microbiological fermentation of the pulp, followed by a series of biochemical reactions inside the cotyledon.

The pulp, which is rich in sugars and citric acid, is abundant and sticky. The formation of a range of pectinolytic yeasts (Ramarinjanahary-Ravelomanana, 1984) triggers alcoholic fermentation under these anaerobic conditions.

After one or two days' fermentation, the pulp breaks down, allowing air to circulate around

Paper presented at the scientific workshop organized by the Cirad technology unit on 31st January 1995: cocoa post-harvest processing and rubber drying.

the beans. The presence of oxygen, which can be increased by stirring the beans, and the increased pH of the pulp (due to citric acid consumption by the yeasts) encourage the formation of a range of acetic bacteria which in turn lead to abundant acetic acid formation due to ethanol consumption. This fermentation stage gives off a substantial amount of heat.

Biochemical reactions inside the cotyledon are induced by an increase in the temperature of the fermenting beans and acetic acid migration from the pulp to the beans. The combination of heat and increased acidity results not only in the death of the embryo, but also in partial lysis of the cell walls, bringing the different enzymes into contact with their respective substrates, amongst other things.

### Drying

Reducing the moisture content of the beans (from 60 to 7%) makes them easier to store.

Drying also causes other chemical and biochemical reactions.

### Results of fermentation and drying

The different reactions that take place during post-harvest processing result in fundamental changes in the biochemical composition of the beans.

A comparison of chocolates produced from the same batch of beans, some fermented and others not, shows that fermentation produces less bitter, much less astringent and more acid chocolates (table 1). These organoleptic characteristics are linked (Pickenhagen *et al.*, 1975) to methylxanthine (caffeine and theobromine), phenolic compounds (flavan-3-ols) (Villeneuve *et al.*, 1989) and acetic acid contents respectively. Moreover, only fermented cocoas have a characteristic flavour, linked to:

- the type and amount of Maillard reaction precursors (reducing sugars and free amino acids) which are consumed during roasting, leading to the formation of heat-related volatile compounds (Mermet, 1989);



M. Barel

Disposition des fèves dans la cabosse. / View of beans after pod breaking

- the formation of a volatile fraction after fermentation and drying (Ziegleder, 1991 ; Jeanjean *et al.*, 1994).

For technical reasons, cocoa analyses have always been carried out on dried beans, and it is therefore difficult to determine the respective roles of fermentation and drying in the formation of compounds either directly or indirectly involved in the final flavour.

### Changes in compounds involved in cocoa flavour

The results given are for samples taken daily from a batch of «Sanchez» cocoa (Dominican Republic), fermented in boxes for eight days and then sun-dried.

### Polyphenolic compounds

These compounds can account for up to 10 or even 15% of the weight of an unfermented dried bean. Besides their contribution to cocoa astringency, they inhibit heat-related volatile compound development during roasting (Cros *et al.*, 1994).

During fermentation, the soluble polyphenol content falls by some 70 to 80% (figure 1). This reduction, caused by diffusion, tanning and oxidative polymerization (Villeneuve *et al.*, 1989), in turn causes a substantial reduction in cocoa astringency and increases heat-related volatile development.

### Purines

Theobromine and caffeine contents fall steadily by around 30% during fermentation, probably by diffusion.

The eventual reduction in cocoa bitterness is linked to this diffusion.

### Reducing sugars

Fresh beans contain few, if any reducing sugars, but usually some 1.5 to 2% sucrose. During fermentation, the sucrose content falls rapidly in favour of fructose and glucose formation, which reaches a maximum on or around the fourth day and subsequently falls slightly (figure 2).

Generally speaking, the fructose content (0.3-0.5%) of merchantable cocoas is much higher than their glucose content (0.05-0.2%).

The mechanisms responsible for these phenomena have yet to be identified.

These sugars are the precursors of the caramelization and Maillard reactions.

### Peptides, free amino acids (FAA)

Unfermented dried beans contain around 0.2% FAA. This figure trebles during fermentation (figure 2), whereas there is a five to tenfold increase in hydrophobic amino acid contents (valine, leucine, phenylalanine, etc.). The overall content reaches a maximum on day 5 or 6 before falling back again.

These amino acids are also Maillard reaction precursors.

### Volatile compounds

Cocoa fermentation and drying lead to the formation of «fermentation» volatiles, which affect both quantity and quality (figure 3). They comprise three fractions:

- a low concentration of intrinsic compounds (initially found in the fresh bean);
- compounds of microbiological and/or biochemical origin (primarily alcohols, esters and carbonyl compounds) which can only originate from post-harvest processing;
- heat-related compounds, i.e. corresponding to the Maillard reaction, for example Strecker

aldehydes typical of cocoa (isobutyraldehyde, isovaleraldehyde, phenylacetaldehyde), but also aldehydes produced by aldolization reactions (2-phenyl-2-butenal, 5-methyl-2-phenyl-2-hexenal). These compounds accumulate steadily in line with fermentation time.

### Off-flavours

Extended fermentation leads to the formation of carboxylic acids (mainly C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> and C<sub>5</sub>) and biogenic amines (putrescine, cadaverine, spermine and spermidine). Although biogenic amine formation is not yet fully understood, it is widely accepted (Maga, 1978) that they are formed by enzymatic decarboxylation of the corresponding amino acids (e.g. ornithine -> putrescine, lysine -> cadaverine).

### Discussion

The reactions responsible for modifications in the biochemical composition of cocoa beans are far from fully understood, but the pH of the beans seems to play an essential role in these mechanisms.

### Fermentation

#### Non-volatile compounds

The acetic acid formed during fermentation diffuses into the cotyledon. The content in dry beans reaches a maximum around day 3 and then falls, in line with fermentation time. The pH of the bean is obviously inversely proportional.

The compounds involved in flavour development are split between two types of cells: storage cells (containing fat, sugars, storage proteins and enzymatic proteins) and pigment cells (containing phenolic compounds and xanthines).

According to Biehl (personal communication, 1994), the possibilities for interactions between the compounds contained in storage cells and between the compounds in the two types of cell are greater the higher the acidity of the beans, whereas they are severely limited in a slightly acidic medium (figure 4).

This acid fermentation phase is therefore essential for obtaining cocoa with flavour potential. For example, Biehl *et al.* (1994) showed that storage proteins are hydrolyzed to form more than 80 oligopeptides and FAA. The type of compound depends on the pH of the fermentation stage:

- the proteins are initially hydrolyzed by an aspartic endopeptidase (opt. pH 3.5), leading to the formation of hydrophobic oligopeptides (and very little FAA), which are not aroma precursors;
- these oligopeptides then react with a carboxypeptidase (opt. pH 5.4 - 5.8) to form

hydrophilic oligopeptides and hydrophobic FAA (ala, val, leu, ileu, phe ...), which are aroma precursors.

#### *Volatile compounds*

The accumulation of simple alcohol acetate corresponds to the period when the acetic acid content in the bean is maximum (Jeanjean, 1995).

#### **Drying**

Chemical and biochemical reactions continue during drying. This is particularly true for phenolic compounds, which do not lead to brown pigments until this stage. The pH is a key factor in all these reactions.

Moreover, it is also extremely likely that the volatile fraction that originates from thermal reactions is formed during drying, *via* the Maillard reaction. Although this reaction is generally encouraged by high temperatures, it has also been known to occur at low temperatures and is promoted by a drop in moisture content.

When drying (temperature of between 30 and 50 °C) is slow, the period of optimum Aw (water activity) is long. It is during this period that

conditions for the Maillard reaction are optimum. The pH is also a key factor for this type of reaction.

#### **Conclusion**

Post-harvest processing plays an essential role in the flavour quality of cocoa. It enables the expression of the flavour potential of the bean, although this is still determined by the genetic origin of the sample.

With the exception of peptide and free amino acid formation, the respective effects of fermentation and drying are still somewhat hypothetical, and only the overall effect is clear.

Our study should eventually enable us to evaluate the flavour potential of cocoa beans. To this end, we have embarked upon a systematic study of the changes in chemical composition from the fresh bean to the roasted bean, and we have discussed the post-harvest aspects in this article. Our aim is to characterize quality markers.

Knowledge of the effect of genotype, post-harvest processing and roasting will speed up the definition of protocols adapted to a given type of cocoa. ■

**C**ocoa is the 3rd largest agricultural export, after coffee and sugar. World bean production has doubled in the last 30 years, but has been fairly stable for some six years now (around 2.4 million tonnes). This figure breaks down as follows: around 95% bulk cocoa, covering a wide quality range, and 5% fine or flavour cocoas, so called because of their organoleptic (fruity, perfumed, spicy, etc.) or colour peculiarities. With 830,000 t (1993-1994 season), Côte d'Ivoire is the world's leading bean producer (Anonyme, 1995), followed by Brazil (272,000 t), Ghana (255,000 t), Indonesia (240,000 t) and Malaysia (203,000 t). Following a price slump (£ 2,500/t in 1986, £ 700/t in 1993), the cocoa market, which represented a monetary stock of 25 thousand million francs in 1986, had shrunk to 12 thousand million francs by 1993.

For its part, France imports some 170,000 t of cocoa and cocoa products (butter, cake, powder, liquor). The French chocolate industry has a turnover of around 11 thousand million francs.

#### **Résumé**

Les caractéristiques organoleptiques du chocolat sont liées aux profondes modifications de la composition biochimique de la fève, induites par la fermentation et le séchage. Au cours de ces opérations, la forte diminution de la teneur en composés phénoliques et l'augmentation de la teneur en précurseurs d'arôme (Maillard) sont accompagnés de la formation d'une fraction aromatique importante. Celle-ci est constituée de composés d'origines microbiologique et/ou biochimique ainsi que de composés d'origine thermique, vraisemblablement formés au cours du séchage. Le pH joue un rôle essentiel dans les mécanismes réactionnels mis en jeu.

#### **Abstract**

The organoleptic characteristics of chocolate are linked to fundamental modifications in the biochemical composition of the bean, induced by fermentation and drying. During these operations, a marked reduction in phenolic compound levels and an increase in aroma precursor content (Maillard) are observed, as well as the formation of a substantial volatile fraction, containing compounds of microbiological and/or biochemical origin and also compounds that originate from thermal reactions, probably during drying. The pH plays an essential role in the reaction mechanisms involved.

#### **Resumen**

Las características organolépticas del chocolate están relacionadas con las profundas modificaciones de la composición bioquímica de la almendra, inducidas por la fermentación y el secado. Durante estas operaciones, la fuerte disminución del contenido de los compuestos fenólicos y el aumento del contenido de precursores de aroma (Maillard) se acompañan con la formación de una fracción aromática importante. La cual está constituida por compuestos de orígenes microbiológico y/o bioquímico así como compuestos de origen térmico, al parecer formados durante el secado. El pH desempeña un papel esencial en los mecanismos reaccionales puestos en juego.