



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

**Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ, ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Επισκόπηση των φυσικών και βιοχημικών διαδικασιών μετασχηματισμού των σπερμάτων κακάο σε σοκολάτα: Διαμόρφωση του flavour – «Χαρακτήρας» του κακάο.

MSc Thesis

Overview of the physical and biochemical transformation processes of cocoa beans into chocolate: Flavour formation - "Character" of cocoa.

Διευθυντής

Καθ. Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων (Π.Δ.Α) Ιωάννης Τσάκνης



**ΟΝΟΜΑ ΦΟΙΤΗΤΗ/NAME OF STUDENT
ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ Γ. ΝΙΚΟΛΑΡΑΚΟΥ**

EVANGELIA G. NIKOLARAKOU

**ΟΝΟΜΑ ΕΙΣΗΓΗΤΗ/NAME OF SUPERVISOR
ΛΟΥΓΚΟΒΟΗΣ ΒΛΑΔΗΜΗΡΟΣ
ΛΟΥΓΟΝΟΙΣ VLADIMIROΣ**

ΑΙΓΑΛΕΩ/AIGALEO 2021



University of West Attica
Faculty of Food Sciences
Department of Food Science and Technology

Master of Science
FOOD INNOVATION, QUALITY AND SAFETY

MSc THESIS

**Overview of the physical and biochemical transformation processes of cocoa beans
into chocolate: Flavour formation - "Character" of cocoa.**

STUDENT

Nikolarakou Evangelia

19019

euaggelianik@yahoo.gr

SUPERVISOR

LOUGOVOIS VLADIMIRO

AIGALEO 2021

Έγινε δεκτή

Ο Διευθυντής του ΠΜΣ: Ιωάννης Τσάκης

Οι υπογράφοντες δηλώνουμε ότι έχουμε εξετάσει τη μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία με τίτλο **«Επισκόπηση των φυσικών και βιοχημικών διαδικασιών μετασχηματισμού των σπερμάτων κακάο σε σοκολάτα: Διαμόρφωση του flavour – «Χαρακτήρας» του κακάο»** που παρουσιάστηκε από την **ΝΙΚΟΛΑΡΑΚΟΥ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ** του **ΓΕΩΡΓΙΟΥ**, υποψηφίας για τον μεταπτυχιακό τίτλο σπουδών στην **ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ, ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ** και βεβαιώνουμε ότι γίνεται δεκτή.

Ημερομηνία: 29-07-2021

Όνομα επιβλέποντος
ΛΟΥΓΚΟΒΟΗΣ Β.

Ημερομηνία: 29-07-2021

Όνομα μέλους επιτροπής
ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΡΟΥ Μ.

Ημερομηνία: 29-07-2021

Όνομα μέλους επιτροπής
ΜΠΑΤΡΙΝΟΥ Α.

Δήλωση συγγραφέα μεταπτυχιακής εργασίας

Η κάτωθι υπογεγραμμένη Νικολαράκου Ευαγγελία του Γεωργίου, με αριθμό μητρώου 19019, φοιτήτρια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών Καινοτομία Ποιότητα και Ασφάλεια Τροφίμων του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων της Σχολής Επιστημών Τροφίμων του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, δηλώνω ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια, την οποία είχα για την προετοιμασία της, είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας, τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Η Δηλούσα

ΝΙΚΟΛΑΡΑΚΟΥ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ

Δήλωση περί λογοκλοπής/Copyright

Έχοντας πλήρη επίγνωση των συνεπειών του νόμου περί πνευματικής ιδιοκτησίας, δηλώνω ότι είμαι αποκλειστική συγγραφέας της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Δηλώνω, επίσης, ότι αναλαμβάνω όλες τις συνέπειες, όπως αυτές νομίμως ορίζονται, στην περίπτωση που διαπιστωθεί διαχρονικά ότι η εργασία μου αυτή ή τμήμα αυτής αποτελεί προϊόν λογοκλοπής.

ΝΙΚΟΛΑΡΑΚΟΥ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ

Περιεχόμενα

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	I
Δήλωση περί λογοκλοπής/Copyright.....	III
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	VII
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	VIII
ABSTRACT	IX
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1 Η ιστορία του κακάο	1
1.2 Το κακάο και οι Ιθαγενείς	1
1.3 Το κακάο στην Ευρώπη	3
1.4 Η βοτανική ταξινόμηση του κακαόδεντρου.....	4
1.5 Μορφολογικά χαρακτηριστικά του κακαόδεντρου	4
1.6 Καλλιεργητικές τεχνικές και κλίμα.....	7
1.7 Οι εχθροί του κακάο.....	8
1.8 Οι ποικιλίες του κακάο.....	9
1.8.2 Ποικιλία Forastero.....	11
1.8.3 Ποικιλία <i>Trinitario</i>	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΣΠΟΡΩΝ ΚΑΚΑΟ.....	13
2.1 Συγκομιδή των καρπών	13
2.2 Ζύμωση των σπόρων κακάο.....	13
2.2.1 Αντιδράσεις κατά την Ζύμωση των κόκκων κακάου.....	15
2.3 Αποξήρανση των κόκκων κακάο	16
2.4 Αποθήκευση και Μεταφορά.....	17
2.5 Καθαρισμός των κόκκων	19
2.6 Καβούρδισμα των κόκκων	20
2.7 Άλεσμα των κόκκων	22
2.8 Παραγωγή του Λικέρ Κακάο	22
2.9 Παραγωγή Σκόνης Κακάο με Πίεση της Κακαόμαζας	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΚΑΚΑΟ ΣΕ ΣΟΚΟΛΑΤΑ	25
3.1 Ανάμιξη συστατικών.....	25
3.2 Ραφινάρισμα σοκολάτας.....	25
3.3. Κονσάρισμα (conching) της σοκολάτας	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ ΑΞΙΑ ΚΑΚΑΟ	28
4.1 Διατροφική αξία του κακάο	28

4.1.1	Αλκαλοειδή-μεθυλοξανθίνες	29
4.1.2	Φλαβονοειδή-ανθοκυανιδίνες.....	29
4.1.3	Β-Φαινυλαιθυλαμίνη	29
4.2	Οι επιδράσεις του κακάο στην υγεία του ανθρώπου	29
4.3	Χημική σύσταση των κόκκων του κακάο.	30
4.3.1	Πρωτεΐνες και Αμινοξέα	30
4.3.2	Θεοβρωμίνη και Καφεΐνη.....	30
4.3.3	Λιπίδια	31
4.3.4	Υδατάνθρακες	32
4.3.5	Φαινολικές Ενώσεις	32
4.3.6	Οργανικά οξέα.....	33
4.3.7	Πτητικές Ενώσεις και Αρωματικές Ουσίες	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΕΝΩΣΕΙΣ ΠΟΥ ΔΙΑΜΟΡΦΩΝΟΥΝ ΤΟ FLAVOUR		35
5.1	Επίδραση γονότυπου και προέλευσης κακάο στην ποιότητα της γεύσης	38
5.2	Επίδραση μετασυλλεκτικών χειρισμών στη διαμόρφωση του flavour	40
5.2.1	Προετοιμασία του πολτού (Pulp pre-conditioning)	40
5.2.2	Ζύμωση.....	41
5.2.3	Ξήρανση.....	44
5.3.	Επίδραση της βιομηχανικής επεξεργασίας στο flavour του κακάο	45
5.3.1.	Καβούρδισμα.....	45
5.3.2.	Αλκαλοποίηση	47
5.3.3.	Conching	48
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ		49
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		50

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

- Εικόνα 1.1.* Παρασκευή ροφήματος κακάο σε θρησκευτική τελετή των Αζτέκων
<https://www.ionchocopedia.gr/pote-kai-aro-roious-anakalyfthike/>
- Εικόνα 1.2:* Ανθοί κακαόδεντρου, πάνω σε κλαδιά και στον κορμό.
<https://melissokomianet.gr/meiosi-plithismou-epikoniasion/>
- Εικόνα 1.3.* Ώριμοι καρποί που εκφύονται στον κορμό του δέντρου
http://naturahellas.blogspot.com/2016/02/blog-post_5.html.
- Εικόνα 1.4.* Κακαόδεντρο με ώριμους καρπούς κατά μήκος του κορμού και των κλαδιών http://naturahellas.blogspot.com/2016/02/blog-post_5.html.
- Εικόνα 1.5.* Μορφολογία του εσωτερικού διαφορετικών ποικιλιών κακάο
<https://www.redalyc.org/journal/610/61059020003/html/o>
- Εικόνα1.6.* Σχηματικός διαχωρισμός των καρπών κακαόδεντρου ανά ποικιλία.
<https://www.slideshare.net/AussieCalibo/cacao-varieties-and-its-climatic-requirements>
- Εικόνα 2.1.* Χώρος ξήρανσης των σπερμάτων κακάο μετά την συγκομιδή
<https://www.ionchocopedia.gr/aro-pou-proerchetai-i-sokolata/>
- Εικόνα 2.2.* Διαδικασία ξήρανσης στον ήλιο στις χώρες παραγωγής του κακάο
(<https://www.confectioneryproduction.com/news/31200/barry-callebaut-extends-cocoa-sustainability-work-with-farm-mapping-in-ghana-ivory-coast-and-cameroon/>)
- Εικόνα 2.3.* Εργοστάσιο ημι-παρασκευασμένων προϊόντων σε χώρα παραγωγής κακάο. <https://www.naturepl.com/stock-photo-harvested-pods-of-cocoa-theobroma-cacao-in-factory-being-passed-on-nature-image01656533.html>
- Εικόνα 2.4.* Χώρος αποθήκευσης του κακάο μετά τη συγκομιδή
<https://greeksunday.com/dimiourgies>
- Εικόνα 2.5.* Διαδικασία ξήρανσης των κόκκων του κακάο
<https://www.ionchocopedia.gr>.
- Εικόνα 5.1.* Τροχός flavour κακάο και σοκολάτας (CABISCO/ECA/FCC, 2015, Engeseth & AcPangan, 2018)

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

- Πίνακας 4.1.* Αρωματικές ουσίες της κακαόμαζας (Belitz et al., 2018)
- Πίνακας 5.1.* Σύνοψη των παραγόντων που επηρεάζουν τη γεύση του κακάο (Kongor et al., 2016)

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή μελέτη πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της ολοκλήρωσης του κύκλου σπουδών μου στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, στο Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων, υπό την επίβλεψη του καθηγητή Βλαδίμηρου Λουγκοβόη.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω προσωπικά τον επιβλέποντα μου, για την αμέριστη βοήθεια που μου προσέφερε με τις συμβουλές και τις υποδείξεις του. Η συμβολή του ήταν καθοριστική στην σωστή διεξαγωγή της μελέτης μου.

Ευχαριστώ επίσης, την καθηγήτρια κ. Μ. Γιαννακούρου και την καθηγήτρια κ. Α. Μπατρίνου που δέχτηκαν να είναι μέλη της εξεταστικής επιτροπής, καθώς τις εκτιμώ βαθύτατα για τις γνώσεις τους και την εμπειρία τους στον τομέα της Επιστήμης και Τεχνολογίας των τροφίμων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους δικούς μου ανθρώπους που είναι πάντα δίπλα μου και με στηρίζουν σε όλες τις αποφάσεις μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έχει ως αντικείμενο μελέτης τις φυσικές και βιοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά το μετασχηματισμό κόκκων κακάο σε σοκολάτα και την επίδρασή τους στη διαμόρφωση του ιδιαίζοντος flavour του προϊόντος. Η γνωστή σοκολάτα υγείας παρασκευάζεται με ανάμιξη βουτύρου κακάο και σκόνης κακάο σε διαφορετικές αναλογίες, ενώ η σοκολάτα γάλακτος περιέχει επίσης συμπυκνωμένο γάλα ή γάλα σε σκόνη. Το κακάο αποτελεί πλούσια πηγή φυτικών ινών (40-26%), λιπιδίων (24-10%), πρωτεϊνών (20-15%), υδατανθράκων (15%), ιχνοστοιχείων, βιταμινών (A, B, E) και ανόργανων αλάτων (P, Ca, K, Na, Mg, Zn, Cu). Το άρωμα κακάο οφείλεται σε ένα κλάσμα 600 και πλέον πτητικών ενώσεων που περιλαμβάνουν αλδεΐδες, κετόνες, φουράνια, φαινόλες, αλκοόλες, οξέα, πυραζίνες, θειαζόλες, εστέρες, αιθέρες, κλπ. Οι ενώσεις αυτές σχηματίζονται κατά τη φρύξη από πρόδρομες ενώσεις που παράγονται στη διάρκεια της ζύμωσης των σπερμάτων, ευθυνόμενες για τις αρωματικές-γευστικές νότες του κακάο και των προϊόντων του (φρουτώδης, πικάντικη, ανθέων, στυπτική, όξινη, πικρή, κλπ.). Οι εμπλεκόμενοι μικροοργανισμοί (ζύμες, βακτήρια γαλακτικού και οξικού οξέος, *Bacillus spp.*, νηματοειδείς μύκητες) αποικοδομούν σάκχαρα και αζωτούχες ενώσεις και παράγουν ελεύθερα αμινοξέα, ολιγοπεπτίδια και ανάγοντα σάκχαρα, τα οποία συμμετέχουν σε αντιδράσεις μη-ενζυμικής αμαύρωσης (Maillard) και ως εκ τούτου η συγκέντρωση και αναλογία τους είναι ζωτικής σημασίας για την ανάπτυξη του αρώματος κατά τη φρύξη των σπερμάτων. Η διαδικασία της φρύξης μειώνει την υγρασία των κόκκων, ευνοεί την οξείδωση φαινολών και την απομάκρυνση οξικού οξέος, εστέρων και άλλων ανεπιθύμητων πτητικών συστατικών, συμβάλλοντας στη ενίσχυση του αρώματος και της χαρακτηριστικής χροιάς των κόκκων. Η σύνθετη φύση και σπουδαιότητα αυτών των διαδικασιών, όσον αφορά τον αρωματικό και γευστικό χαρακτήρα των προϊόντων κακάο, δικαιολογεί το αυξημένο επιστημονικό ενδιαφέρον για την κατανόηση των υποκείμενων μηχανισμών.

ABSTRACT

The objective of this thesis was to investigate the physical and biochemical processes that take place during the transformation of cocoa beans into chocolate and their impact on the formation of the characteristic flavour of the product. The well-known health chocolate is made by mixing cocoa butter and cocoa powder in different proportions, while milk chocolate contains condensed milk or milk powder, as well. Cocoa is a rich source of fibre (40-26%), lipids (24-10%), protein (20-15%), carbohydrates (15%), trace elements, vitamins (A, B, E) and minerals (P, Ca, K, Na, Mg, Zn, Cu). The aroma of cocoa is due to a fraction of more than 600 volatile compounds including aldehydes, ketones, furans, phenols, alcohols, acids, pyrazines, thiazoles, esters, ethers, etc.). These compounds are formed during roasting, from precursors produced during the fermentation of seeds, and are responsible for the aromatic flavour notes of cocoa and its products (fruity, spicy, floral, astringent, acidic, bitter, etc.). The microorganisms involved in this process (yeasts, lactic and acetic acid bacteria, *Bacillus* spp., filamentous fungi) degrade sugars and nitrogen compounds and produce free amino acids, oligopeptides and reducing sugars, which are involved in non-enzymatic browning reactions (Maillard), and their concentration and proportion are vital for the development of the aroma during the roasting of the seeds. The process of roasting reduces the moisture of the grains, promotes the oxidation of phenols and the removal of acetic acid, esters and other unwanted volatile components, thereby contributing to the enhancement of the aroma and the characteristic hue of the grains. The complex nature and importance of these processes, in terms of the aromatic and tasteful character of cocoa products, justifies the increased scientific interest in understanding the underlying mechanisms.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Η ιστορία του κακάο

Η ιστορία του κακάο ξεκινάει από τους αρχαίους πολιτισμούς της λατινικής Αμερικής. Αν και η καλλιέργεια του κακαόδεντρου χρονολογείται από τον 3^ο αιώνα B.C., από τον πολιτισμό των Μάγια, η γεωγραφική προέλευση του κακαόδεντρου δεν έχει ακόμα διευκρινιστεί. Ούτε οι επιστημονικές κοινότητες των βοτανολόγων και των αρχαιολόγων μπορούν, επί του παρόντος, να προσφέρουν τεκμηριωμένη και αδιαμφισβήτητη απάντηση για τη γεωγραφική προέλευση του κακαόδεντρου. Πρόσφατες αρχαιολογικές ανασκαφές εντόπισαν ίχνη του κακάο στο βόρειο τμήμα του σημερινού Μπελίζ, στην κεντρική Αμερική, τα οποία χρονολογούνται από το 600 B.C. Υπάρχουν πολλές απόψεις για την προέλευση του κακαόδεντρου, μία εκ των οποίων αναφέρει ότι το είδος *Theobroma cacao* προέρχεται από την μεσοαμερικανική γεωγραφική περιοχή, η οποία περιλαμβάνει το σημερινό Μεξικό, το Μπελίζ, τη Γουατεμάλα, το Ελ Σαλβαδόρ, καθώς και ένα μέρος της Ονδούρας, της Νικαράγουα και της Κόστα Ρίκα. Οι έρευνες του Μεξικανού βοτανολόγου Αρτούρο Γκομέζ-Πόμπα (1940), επιβεβαιώνουν τη θεωρία της προέλευσης του κακαόδεντρου από τα τροπικά δάση της περιοχής Λάραντον στη σημερινή Τσιαπάτα, νότια του Μεξικού, στα σύνορα με τη Γουατεμάλα. Από εκεί, οι καρποί των κακαόδεντρων μεταφέρθηκαν με τη βοήθεια των ζώων που τρέφονται από αυτό, παπαγάλων και πίθηκων, τόσο προς τον νότο, ως τις ακτές του Ισημερινού, όσο και προς τον βορά, μέχρι τις ακτές της Κόστα Ρίκα και της Νικαράγουα. Μια άλλη θεωρία εξάπλωσης της καλλιέργειας του κακάο είναι ότι αυτή επεκτάθηκε ως τις ακτές του Ειρηνικού της Κόστα Ρίκα, ακολουθώντας τους εμπορικούς δρόμους των Μάγια.

1.2 Το κακάο και οι Ιθαγενείς

Αρχαιολογικές έρευνες έχουν δείξει ότι το κακαόδεντρο έπαιξε σπουδαίο ρόλο στον πολιτισμό των ιθαγενών της Λατινικής Αμερικής, κυρίως των Μάγια και των Αζτέκων. Οι Μάγια του έδωσαν την ονομασία Kawkaw. Σε ιστορικές επιγραφές αναφέρουν ότι το είχαν ως βάση της οικονομίας τους, καθώς το χρησιμοποιούσαν ως νόμισμα στις εμπορικές συναλλαγές τους, αλλά και για τη δημιουργία ενός

ποτού από τα σπέρματα του κακάο που χρησιμοποιούσαν σε εορτασμούς. Η γη της Γουακάταν δεν ήταν εύφορη για την καλλιέργεια του κακαόδεντρου, καθώς το κακάο χρειάζεται αρκετό νερό για να ευδοκιμήσει, έτσι γίνονταν εισαγωγές από την Ονδούρα που, για τον λόγο αυτό, είχε ονομαστεί ως «γη του χρυσού, των φτερών του κακάο».



Εικόνα 1.1. Παρασκευή ροφήματος κακάο σε θρησκευτική τελετή των Αζτέκων

Την εποχή των Αζτέκων, το 1300, το κακάο ήταν πιο σπάνιο και άξιζε όσο και το χρυσάφι. Τα σπέρματα του κακάο προσφέρονταν συνήθως στους Θεούς και τους βασιλιάδες και χρησίμευαν ακόμα ως μέσο εμπορικών συναλλαγών, ως χρήμα. Η σοκολάτα όμως δεν ήταν τότε γνωστή με τη σημερινή στερεά μορφή της. Οι Αζτέκοι χρησιμοποιούσαν τα σπέρματα του κακάο, αφού πρώτα τα έτριβαν μεταξύ τους και τα έκαναν σκόνη, για την παρασκευή ενός ροφήματος στο οποίο πρόσθεταν και άλλα μπαχαρικά, το έπιναν ζεστό και θεωρούσαν ότι ήταν χωνευτικό, δυναμωτικό και το καλύτερο φάρμακο της εποχής εκείνης που μπορούσε να γιατρέψει κάθε ασθένεια. Το ρόφημα αυτό είχε κόκκινο χρώμα που συμβόλιζε το ανθρώπινο αίμα, κι έτσι συνδεόταν με διάφορες θρησκευτικές τελετουργίες, καθώς και ως προσφορά σε κηδείες υψηλών αξιωματούχων. Σύμφωνα με αρχαιολογικές ανακαλύψεις, οι Αζτέκοι λάτρευαν το θεό Κατζάλκο, κοινώς «φίδι με φτερά», τον οποίο θεωρούσαν κηπουρό του παραδείσου και φύλακα των κακαόδεντρων.

1.3 Το κακάο στην Ευρώπη

Σύμφωνα με το ημερολόγιο του Φερνάντο Κολόμβου, γιού του Χριστόφορου Κολόμβου, ο Κολόμβος ήταν αυτός που βρήκε πρώτος τους καρπούς του κακάο, στις 30 Ιουλίου του 1502 στη νήσο Γκουανάχο, όταν είδε εμπόρους ιθαγενείς της φυλής των Μάγια να μεταφέρουν τους καρπούς. Εντούτοις, ο Χερνάντο Κορτές ήταν αυτός που έφερε το κακάο στην Ευρώπη, όταν το 1519 αποβιβάστηκε στην ακτή του Ταμπάσκο, προκειμένου να κατακτήσει την περιοχή του σημερινού Μεξικού, όπου άκμαζε ο πολιτισμός των Αζτέκων. Εκεί τον υποδέχτηκε ο βασιλιάς των Αζτέκων, Μοντεζούμα που του πρόσφερε χρυσάφι, πολύτιμους λίθους και ένα καλάθι γεμάτο με καρπούς κακάο. Αμέσως αντιλήφθηκε τη σημαντικότητα του κακάο. Οι Ισπανοί υιοθέτησαν τον τρόπο παρασκευής του ροφήματος από τους ιθαγενείς και τον προσαρμοσαν στα γούστα τους, με την προσθήκη ζάχαρης. Τα πρώτα φορτία με τους καρπούς/κόκκους κακάο έφτασαν στην Ισπανία το 1580, μαζί με την συνταγή παρασκευής του ροφήματος από τους ιθαγενείς. Το νέο αυτό ρόφημα κατέκτησε αμέσως τη Βασιλική Αυλή της Ισπανίας και απέκτησε σύντομα πιστούς φίλους μεταξύ της Ισπανικής αριστοκρατίας. Πολύ σύντομα οι εμπορικές συναλλαγές, αλλά και οι βασιλικές συμμαχίες μεταξύ των χωρών της Ευρώπης, μετέφεραν τους κόκκους του κακάο σε όλη την ήπειρο. Στα επόμενα χρόνια, το ρόφημα έγινε μόδα της εποχής που σιγά-σιγά απλώθηκε σε όλο τον κόσμο και αποτέλεσε το νέο αριστοκρατικό ρόφημα με τις ευεργετικές ιδιότητες.

Η Αγγλία, το 1830, ήταν η πρώτη χώρα που παρασκεύασε στερεή σοκολάτα με τη μορφή της πλάκας, όπως τη γνωρίζουμε σήμερα. Οι Γάλλοι θα εξελίξουν, αργότερα, τον τρόπο παραγωγής της σοκολάτας με τη βοήθεια της βιομηχανίας. Στην Ολλανδία, το 1825, επινόησαν την απομάκρυνση του λίπους από το κακάο και, το 1828, παρασκεύασαν κακάο σε σκόνη. Στην Ελβετία, η σοκολάτα θα εξελιχθεί με τη βοήθεια νέων τεχνικών. Έτσι θα εμφανιστεί η σοκολάτα με φουντούκι, η σοκολάτα γάλακτος, η σοκολάτα φοντάν και η σοκολάτα κουβερτούρα. Για πολλά χρόνια η σοκολάτα ήταν προνόμιο μόνο της αριστοκρατικής τάξης.

Από τις αρχές του 19^{ου} αιώνα και στην περίοδο της βιομηχανικής επανάστασης, ο «καφέ χρυσός» εξελίχθηκε γρήγορα σε ένα από τα πιο σημαντικά

βιομηχανικά προϊόντα. Η βιομηχανοποίηση που αναπτύχθηκε είχε ως αποτέλεσμα τη σταθεροποίηση της ποιότητας κατά την παραγωγή, αλλά και τη μείωση του κόστους. Οι εταιρίες Menier και Roullier ήταν οι πρώτες που παρήγαγαν σοκολάτες προσιτές για την εργατική τάξη. Η σοκολάτα έπαιξε σπουδαίο ρόλο στις αρχές του πρώτου Παγκοσμίου Πολέμου, καθώς το ρόφημα «Banania» θα αποτελούσε το γλύκισμα των στρατιωτών στα χαρακώματα. Στις αρχές του 20^{ου} αιώνα εμφανίζονται τα πρώτα γεμιστά σοκολατάκια, με ή χωρίς άρωμα. Στα τέλη του 20^{ου} αιώνα η σοκολάτα αποτελεί χωρίς αμφιβολία το προϊόν που καταναλώνεται από ανθρώπους όλων των ηλικιών, κύριοι όμως καταναλωτές είναι τα παιδιά. Σήμερα η σοκολάτα δεν χρησιμοποιείται μονό ως βρώσιμο προϊόν, αλλά και στη βιομηχανία των καλλυντικών και των αρωμάτων. Τα τμήματα έρευνας και ανάπτυξης των βιομηχανιών σοκολατοποιίας έχουν αναπτύξει νέα καινοτόμα προϊόντα σοκολάτας που πλέον απευθύνονται σε ειδικές ομάδες καταναλωτών, με διατροφικές ιδιαιτερότητες, μειώνοντας τη ζάχαρη ή τα αλλεργιογόνα και ικανοποιώντας την τάση των καταναλωτών για πιο υγιεινή διατροφή.

1.4 Η βοτανική ταξινόμηση του κακαόδεντρου

Το κακαόδεντρο ή αλλιώς *Theobroma cacao* L., όπως είναι η λατινική του ονομασία (προκύπτει από τις λέξεις θεός και βρώση, δηλαδή το «φαγητό των θεών»), είναι ένα αειθαλές τροπικό δασικό δέντρο, ιθαγενές των ανατολικών ισημερινών περιοχών των Άνδεων. Ταξινομείται στην τάξη *Malvales* και ανήκει στην οικογένεια των *Sterculiaceae*. Τα είδη του γένους *Theobroma* διαχωρίζονται με βάση τη μορφολογία των φύλλων τους. Μέχρι σήμερα έχουν καταγραφεί πολλά άγρια φυτά και υβρίδια του κακαόδεντρου στα τροπικά δάση. Μόνο όμως το είδος *Theobroma cacao* παράγει σπέρματα κακάο, τα οποία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή σοκολάτας. Τα είδη *Theobroma bicolor* και *Theobroma grandifl*, τα οποία ευδοκούν στη λατινική Αμερική, καλλιεργούνται για το ρόφημα που προσφέρει η σάρκα των καρπών τους.

1.5 Μορφολογικά χαρακτηριστικά του κακαόδεντρου

Κάτω από φυσιολογικές συνθήκες, μέσα στο δάσος, το ύψος του άγριου κακαόδεντρου μπορεί να φτάσει τα 3-5 m σε ηλικία τριών ετών, και τα 8 m σε

ηλικία δέκα ετών. Σε εντατικές καλλιέργειες, το ύψος του κυμαίνεται από 3 έως 5 m. Το κακαόδεντρο δεν είναι αιωνόβιο δέντρο, η διάρκεια ζωής του κυμαίνεται από τριάντα έως σαράντα χρόνια. Από τον κορμό του εκφύονται κλαδιά μήκους 1 έως 1,5 m. Η κόμη του δέντρου είναι αρκετά πυκνή και η διάμετρός της μπορεί να φτάσει έως και 7 m.

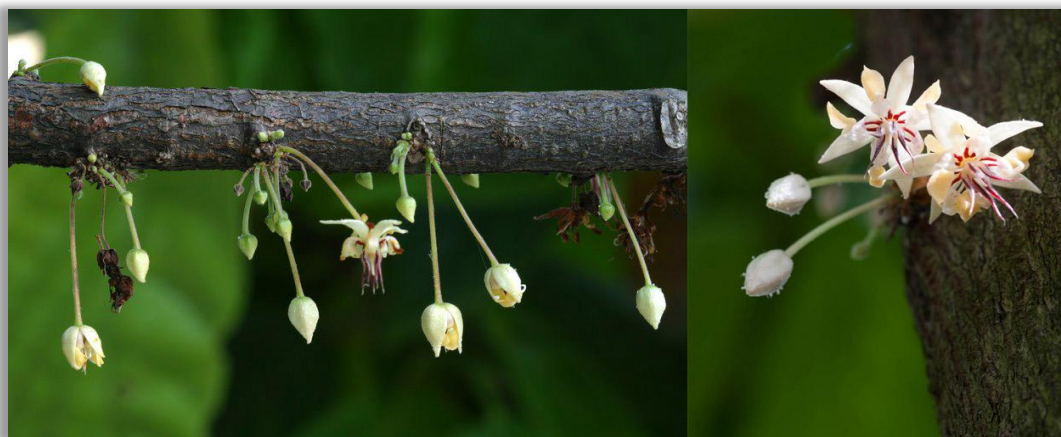
Το ριζικό σύστημα του κακαόδεντρου εκτείνεται σε βάθος έως 2 m, μετά το 10^ο έτος ζωής του φυτού. Το πλάγιο ριζικό σύστημα αναπτύσσεται κατά μήκος της επιφάνειας του εδάφους, όπου υπάρχει υψηλό ποσοστό υγρασίας.

Τα φύλλα είναι επιμήκη, δερματώδη, αιχμηρά, με σκούρο πράσινο χρώμα και μήκος που φτάνει τα 30 cm. Το μέγεθός τους εξαρτάται από την ένταση του φωτός που δέχονται κατά την ανάπτυξη. Τα φύλλα του κακαόδεντρου είναι ευαίσθητα στην άμεση επαφή με το φως. Η έκθεση των φύλλων στην ηλιακή ακτινοβολία μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη μικρών, σκληρών φύλλων, με μικρή διάρκεια ζωής. Γι αυτό το λόγο τα κακαόδεντρα συνήθως φυτεύονται κάτω από σκιερά δέντρα που ονομάζονται «μητέρες του κακάο», π.χ. δέντρα του δάσους, όπως οι κοκοφοίνικες και τα μπανανόδεντρα.

Τα άνθη του κακαόδεντρου εμφανίζονται, τόσο στον κορμό, όσο και στα κλαδιά του δέντρου, χωρίς φύλλα. Το χρώμα τους είναι λευκό, ροζ, κίτρινο ή και κόκκινο. Το κακαόδεντρο μπορεί να ανθίσει κατά την διάρκεια όλου του έτους. Το μέγεθος των ανθέων του είναι μικρό. Αποτελούνται από πέντε πέταλα με διάμετρο 0,5 έως 1,5 cm. Η αναπαραγωγή του κακαόδεντρου γίνεται μέσω της επικονίασης, με τη βοήθεια των εντόμων, και πιο συγκεκριμένα από μικρές μύγες, οι οποίες ανήκουν κυρίως στο γένος *Forcipomyia*. Από τα εκατομμύρια άνθη που σχηματίζονται κάθε χρόνο, μόνο λίγα θα καταφέρουν να μετασχηματιστούν σε καρπούς, ενώ τα υπόλοιπα πέφτουν, 48 ώρες μετά την άνθιση (Κοντορόβσκυ & Λουαζύ, 2005).

Οι καρποί που σχηματίζονται μετά τη γονιμοποίηση των ανθέων χρειάζονται 4-5 μήνες για να αποκτήσουν το οριστικό τους μέγεθος και ένα μήνα για να ωριμάσουν πλήρως. Το σχήμα τους είναι ωσειδές, με χρώμα πράσινο-κόκκινο όταν είναι άγουροι και κίτρινο-πράσινο όταν ωριμάσουν. Οι ώριμοι καρποί έχουν μήκος

περίπου 35 cm και διάμετρο 12 cm. Το βάρος του καρπού κυμαίνεται από 200 g έως 1 kg.



Εικόνα 1.2. Ανθοί κακαόδεντρου, πάνω σε κλαδιά και στον κορμό.

Κάθε καρπός περιέχει 20-40 ωσειδή σπέρματα, αμυγδαλοειδούς σχήματος. Τα σπέρματα είναι καλυμμένα από μια γλοιώδη άσπρη σάρκα με γλυκόπικρη γεύση, η οποία αποτελεί σπουδαία τροφή για ορισμένα ζώα, τα οποία συμβάλλουν στην αναπαραγωγή του κακαόδεντρου. Σε ορισμένες περιπτώσεις που οι καρποί δεν ανοίγουν από μόνοι τους, η αναπαραγωγή του κακαόδεντρου επιτυγχάνεται με τη βοήθεια των ζώων που χρησιμοποιούν τους καρπούς ως τροφή και αποβάλλουν τα σπόρια. Κάθε καρπός, ανάλογα με την ποικιλία στην οποία ανήκει, φέρει 5-10 επιμήκη αυλάκια μικρότερου ή μεγαλύτερου βάθους.



Εικόνα 1.3. Ωριμοί καρποί που εκφύονται στον κορμό του δέντρου.

Το μέγεθος των σπερμάτων είναι μικρό και το σχήμα τους ωοειδές. Το μήκος τους κυμαίνεται από 2 έως 3 cm και η διάμετρός τους από 0,7 έως 1,7 cm. Τα σπέρματα του κακάο είναι ενωμένα σαν ένα τσαμπί, μέσα στον καρπό. Αποτελούνται από ένα λεπτό περίβλημα, λευκού χρώματος και δύο κοτυληδόνες που σχηματίζουν το σπόρο. Με βάση τα χαρακτηριστικά των σπερμάτων (διαστάσεις, σχήμα, χρώμα) γίνεται και η ταξινόμηση των κακαόδεντρων. Η αναλογία βάρους μεταξύ περιβλήματος και κοτυληδόνων παίζει σημαντικό ρόλο στη βιομηχανική επεξεργασία. Τα σπέρματα που δεν έχουν υποστεί επεξεργασία περιέχουν περίπου 50-55% βούτυρο κακάο (Κοντορόβσκυ & Λουαζύ, 2005).

1.6 Καλλιεργητικές τεχνικές και κλίμα

Οι περιβαλλοντικές συνθήκες συμβάλλουν άμεσα στην ποιότητα των καρπών και στο άρωμα του κακάο που προκύπτει από αυτούς. Το άγριο κακαόδεντρο αναπτύσσεται σε τροπικά δάση της λατινικής Αμερικής σε υψόμετρο που δεν ξεπερνάει τα 600 m. Τα κακαόδεντρα αναπτύσσονται κάτω από την σκιά άλλων υψηλότερων δέντρων που λειτουργούν ως ομπρέλα προστασίας, μειώνοντας την άμεση επαφή της ηλιακής ακτινοβολίας με τα φύλλα. Η ιδανική θερμοκρασία για την ανάπτυξη των κακαόδεντρων, τη δημιουργία ανθέων και το σχηματισμό καρπών κυμαίνεται από 24°C έως 28°C. Λόγω των έντονων βροχοπτώσεων, η υγρασία είναι υψηλή, συμβάλλοντας θετικά στην ανάπτυξη των κακαόδεντρων. Ακόμα και σε περιόδους έντονης ξηρασίας, η σκιά που δημιουργείται από τα φύλλα που καλύπτουν το έδαφος συμβάλει στη μείωση της διαπνοής των δέντρων και στη συγκράτηση της απαραίτητης υγρασίας. Παρόλα αυτά, η ίδια η φύση έχει προνοήσει για την επιβίωση των καρπών κακάο στις δυσμενείς καιρικές συνθήκες που επικρατούν στα τροπικά κλίματα της Λατινικής Αμερικής. Το περίβλημα του καρπού είναι σκληρό, προστατεύοντάς τον από τους εχθρούς, και η γλοιώδης σάρκα του έχει τη δυνατότητα να αποθηκεύει υψηλά ποσοστά νερού.

Το έδαφος πρέπει να είναι πλούσιο σε θρεπτικά συστατικά, κυρίως K_2CO_3 , άζωτο και ιχνοστοιχεία. Επιπλέον, πρέπει να επιτρέπει την ανάπτυξη, τόσο του ριζικού συστήματος στον κάθετο άξονα, όσο και των πλευρικών ριζών, παρέχοντας την απαραίτητη συγκέντρωση νερού, και παράλληλα να αποστραγγίζεται και να

ανανεώνεται. Εάν στην καλλιέργεια του κακαόδεντρου δεν γίνεται χορήγηση νερού και λιπασμάτων από τον άνθρωπο, το ριζικό σύστημα θα αναζητήσει μόνο του τα απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία, οι ρίζες θα απορροφήσουν μέταλλα, τα οποία θα δώσουν ιδιαίτερο αρωματικό χαρακτήρα στους καρπούς, όμως η παραγωγή θα είναι μειωμένη. Αντιθέτως, εάν καλυφτούν οι ανάγκες της καλλιέργειας σε θρεπτικά στοιχεία και νερό από τον άνθρωπο, θα έχουμε υψηλή παραγωγικότητα, χωρίς όμως κάποια ιδιαιτερότητα στον αρωματικό χαρακτήρα των καρπών.



Εικόνα 1.4. Κακαόδεντρο με ώριμους καρπούς κατά μήκος του κορμού και των κλαδιών του.

Στις εντατικές καλλιέργειες, τα κακαόδεντρα προέρχονται σήμερα από την μεταφύτευση νέων φυτών που αναπτύσσονται σε φυτώρια. Τα δενδρύλλια φυτεύονται σε κοντινές αποστάσεις μεταξύ τους, έτσι ώστε να σχηματιστεί μια ομπρέλα με την ένωση της κόμης τους. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται ο περιορισμός της ανάπτυξης των ζιζανίων, αλλά δημιουργούνται και ευνοϊκές συνθήκες για την επιβίωση των *Forcipomyia* που συμβάλλουν στην επικονίαση των ανθέων.

1.7 Οι εχθροί του κακάο

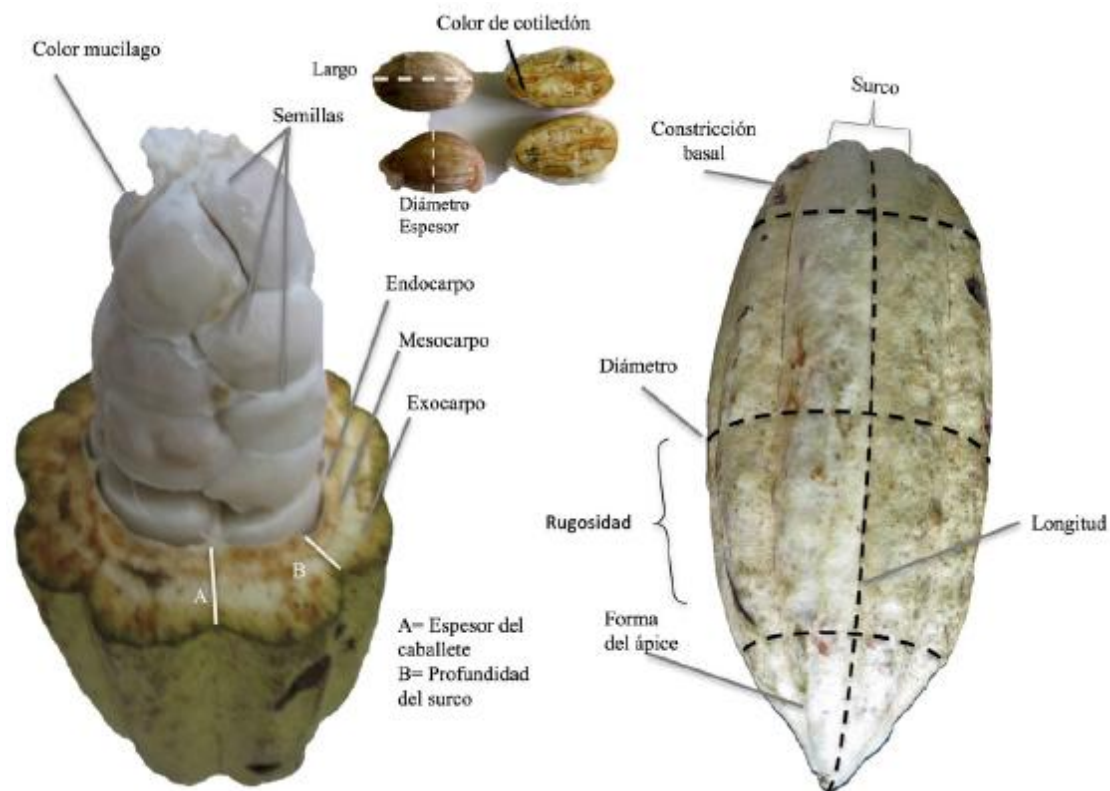
Οι δυσμενείς καιρικές συνθήκες που επικρατούν στις χώρες παραγωγής του κακάο συμβάλλουν στην προσβολή των κακαόδεντρων και του κακάο και από

άλλους εχθρικούς παράγοντες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το σάπισμα των καρπών, ο μαρασμός των φύλλων και η εμφάνιση εξογκωμάτων που οφείλονται σε μύκητες και ονομάζονται «σκούπα της μάγισσας». Τα έντομα, κυρίως αυτά της οικογένειας Miridae, αποτελούν την κύρια αιτία ξήρανσης των νέων καρπών, αποδυναμώνουν το φυτό, απομυζώντας τους χυμούς του ή είναι φορείς ιογενών παθήσεων. Επίσης οι κάμπιες, τα μυρμήγκια και οι κοριοί προκαλούν σοβαρές ζημιές στα κακαόδεντρα. Τέλος, οι παπαγάλοι και οι πίθηκοι τρέφονται με τους καρπούς, ρουφώντας το παχύρρευστο υγρό που περιβάλλει τους κόκκους (Κοντορόβσκυ & Λουαζύ, 2005).

1.8 Οι ποικιλίες του κακάο

Με το πέρασμα των χρόνων, έχουν καταγραφεί πολλά είδη άγριων κακαόδεντρων. Σήμερα όμως, μόνο το είδος *Theobroma cacao* καλλιεργείται για την παραγωγή κακάο και βούτυρο κακάο. Οι βοτανολόγοι προσπάθησαν να ταξινομήσουν τα κακαόδεντρα του είδους *Theobroma cacao* σε ποικιλίες, με βάση τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των καρπών και των σπόρων τους. Το 1882, ο Morris εισήγαγε την πρώτη συστηματική καταγραφή των κακαόδεντρων σε δυο ποικιλίες, την *Criollo* και την *Forastero*, ενώ το 1901, ο Preuss εισήγαγε την ποικιλία *Trinitario*. Στο διαχωρισμό των ποικιλιών, εκτός από τα μορφολογικά χαρακτηριστικά που αφορούν το σχήμα των καρπών και κυρίως τα χαρακτηριστικά των σπερμάτων (περίβλημα, χρώμα, κοτυληδόνες), σημαντικό ρόλο παίζει η γεωγραφική καταγωγή των ποικιλιών και τα γενετικά χαρακτηριστικά των φυτών (Marita *et al.*, 2001).

Τα σχήματα των καρπών που χρησιμοποιούνται ως κριτήριο ταξινόμησης των καλλιεργούμενων κακαόδεντρων είναι το *Angoleta*, το *Cundeamor*, το *Amelanodo* και το *Calabacillo*.



Εικόνα 1.5. Μορφολογία του εσωτερικού διαφορετικών ποικιλιών κακάο

1.8.1 Ποικιλία *Criollo*

Η ονομασία *Criollo* (έχει ισπανικές ρίζες και σημαίνει «κρεολός»), δόθηκε από τους άποικους της Βενεζουέλας. Η ποικιλία του κακαόδεντρου *Criollo* καλλιεργούνταν για πολύ καιρό στην κεντρική και νότια Αμερική και αποτελεί την πρώτη εξημερωμένη καλλιέργεια κακαόδεντρων. Ο τύπος *Criollo* είναι ο ευγενέστερος από όλους, καθώς περιέχει μικρές ποσότητες πολυφαινόλων και για τον λόγο αυτό δεν είναι τόσο πικρός, όπως οι άλλες ποικιλίες κακάο. Η γεύση των καρπών είναι ήπια και αρωματική, δίνοντας γευστικό τελικό προϊόν, χωρίς την προσθήκη μεγάλης ποσότητας ζάχαρης. Οι καρποί της ποικιλίας είναι επιμήκεις, πολύ αιχμηροί, με δέκα ίσιες αυλακώσεις κατά μήκος του καρπού. Το χρώμα στην ώριμη φάση τους είναι κόκκινο. Τα σπέρματα είναι κατά κανόνα στρογγυλού σχήματος, με κοτυληδόνες ροζ-ανοιχτού ή μωβ χρώματος, πριν από τη ζύμωση. Η ποικιλία αυτή παράγει εξαιρετικής ποιότητας αρωματικούς καρπούς, αλλά η καλλιέργειά της περιορίζεται, λόγω της έντονης προσβολής από ασθένειες και της μειωμένης αποδοτικότητάς της. Αντιπροσωπεύει μόλις το 5% της παγκόσμιας

παραγωγής και δεν χρησιμοποιείται από τη βιομηχανία της σοκολατοποιίας. (Marita *et al.*, 2001).

1.8.2 Ποικιλία *Forastero*

Η ποικιλία *Forastero* του Αμαζονίου πήρε την ονομασία της από την ισπανική λέξη *forastero* που σημαίνει «ξερός». Η γεωγραφική καταγωγή της είναι από την Άνω Αμαζονία. Είναι ευρέως γνωστή και τα περισσότερα κακαόδεντρα που καλλιεργούνται παγκοσμίως προέρχονται από αυτή την ποικιλία και παρέχουν κοινή ποιότητα καρπών, εκτός από την υποομάδα *Nacional*, η οποία παράγει καλής ποιότητας κακάο. Ένας λόγος που η ποικιλία *Forastero* έγινε ευρέως γνωστή είναι η ανθεκτικότητά της στις προσβολές από ασθένειες και η υψηλή παραγωγική της απόδοση. Το 80% της παγκόσμιας παραγωγής προέρχεται από την ποικιλία *Forastero* (Marita *et al.*, 2001). Οι καρποί της ποικιλίας έχουν διάφορα σχήματα και μπορεί να μοιάζουν με αυτούς της *Criollo* ή να έχουν μορφή *Amelonado*, δηλαδή ωοειδές σχήμα με λεία επιφάνεια, με ή χωρίς αυλακώσεις. Το χρώμα των καρπών είναι κίτρινο στην ώριμη φάση τους. Τα σπέρματα είναι στρογγυλού σχήματος, με κοτυληδόνες πορφυρού χρώματος, πριν από την ζύμωση (Marita *et al.*, 2001).

1.8.3 Ποικιλία *Trinitario*

Στην περιοχή του Trinidad, μετά την επέλαση ενός κυκλώνα, καταστράφηκαν όλες οι καλλιέργειες κακαόδεντρων που ανήκαν στην ποικιλία *Criollo*. Για την επανακαλλιέργεια της γης έγινε εισαγωγή σπερμάτων κακαόδεντρων της ποικιλίας *Forastero* από την περιοχή της Βενεζουέλας. Η διασταύρωση των σπερμάτων αυτών με τα εναπομείναντα σπέρματα της ποικιλίας *Criollo* δημιούργησαν πολλά υβρίδια. Η ποικιλία αυτή ονομάστηκε *Trinitario*. Από τα υβρίδια αυτά δεν προέκυψε κάποια ποικιλία που να συνδυάζει τα πλούσια αρώματα της *Criollo* και την ανθεκτικότητα της *Forastero*, ούτε κάποιο ιδιαίτερο μορφολογικό χαρακτηριστικό. Η ποικιλία αυτή καταλαμβάνει το 15% της παγκόσμιας παραγωγής και δίνει μέτρια έως καλή ποιότητα κακάο.



Εικόνα 1.6. Σχηματικός διαχωρισμός των καρπών κακαόδεντρου ανά ποικιλία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΣΠΟΡΩΝ ΚΑΚΑΟ

2.1 Συγκομιδή των καρπών

Η συγκομιδή των καρπών γίνεται όταν ωριμάσουν. Είναι πολύ σημαντικό για την ποιότητα του κακάο, η συγκομιδή των καρπών να γίνεται όταν έχουν ωριμάσει πλήρως, μια όψιμη συγκομιδή μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις στη ζύμωση και κατ' επέκταση στην ποιότητα του κακάο. Η διάκριση των ώριμων καρπών γίνεται από το χρώμα τους, ανάλογα με την ποικιλία: από πράσινο, ένας άγουρος καρπός γίνεται κίτρινο. Ορισμένοι έμπειροι καλλιεργητές μπορούν να καταλάβουν εάν ένας καρπός είναι ώριμος, από τον ήχο που κάνει, καθώς χτυπάνε το εξωτερικό του με τα δάκτυλα. Η αφαίρεση των καρπών από τα δέντρα γίνεται με ειδικά κοφτερά μαχαίρια (ματσέτες), με μεγάλη προσοχή, ώστε να μην τραυματιστεί το δέντρο και δημιουργηθούν είσοδοι μικροοργανισμών. Το άνοιγμα των καρπών γίνεται με τα χέρια ή με κοφτερές ματσέτες και τα σπέρματα απομακρύνονται από το κέλυφος μαζί με τον γλοιώδη πολτό που τα περιβάλλει (πούλπα). Τα άδεια κελύφη των καρπών πουλιούνται σε χαμηλή τιμή ως ζωοτροφές ή λιπάσματα. Μετά τη συγκομιδή και μεταφορά, τα σπέρματα (μαζί με την προσκολλημένη πούλπα) στοιβάζονται σε δάπεδα ζύμωσης, ειδικά δοχεία ή διάτρητα βαρέλια και αφήνονται να ζυμωθούν. Το μεγαλύτερο ποσοστό της συγκομιδής μεταφέρεται για ζύμωση πριν την ξήρανση, ενώ σε σπάνιες περιπτώσεις τα σπέρματα ξηραίνονται στον ήλιο πριν τη ζύμωση.

2.2 Ζύμωση των σπόρων κακάο

Το αποτέλεσμα της ζύμωσης εξαρτάται από παράγοντες που αφορούν τόσο την ίδια τη διαδικασία της ζύμωσης, όσο και τη συγκομιδή. Σημαντικότεροι μεταξύ αυτών είναι ο βαθμός ωριμότητας των καρπών κατά την συγκομιδή, το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί από την συγκομιδή μέχρι την εξαγωγή των σπερμάτων (ιδανικό θεωρείται αυτό των τριών ημερών), καθώς και ο σωστός αερισμός των σπερμάτων που τοποθετούνται σε στοιβάδες.

Ανάλογα με την περιοχή της καλλιέργειας, υπάρχουν και διαφορετικές παραδοσιακές μέθοδοι ζύμωσης. Στην Νιγηρία, η ζύμωση γίνεται με τη χρήση

ψάθινων πανεριών, επιστρωμένων με φύλλα μπανανιάς. Στην περιοχή της Γκάνας και στην Ακτή Ελεφαντοστού είναι διαδεδομένη η ζύμωση σε σωρούς. Η σωρός των σπερμάτων τοποθετείται πάνω σε μια κατασκευή από κλαδιά, πάνω από την οποία τοποθετούνται φύλλα μπανανιάς που στην συνέχεια αναδιπλώνονται και καλύπτουν τη σωρό των σπερμάτων. Τέλος, η πιο διαδεδομένη μέθοδος είναι αυτή που εφαρμόζεται στην Αμερική και τα τελευταία χρόνια κερδίζει έδαφος και στην Αφρική. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, η ζύμωση πραγματοποιείται σε κιβώτια ή λεκάνες που σκεπάζονται με φύλλα μπανανιάς. Τα δοχεία αυτά έχουν τρύπες, οι οποίες εξασφαλίζουν τον καλό αερισμό.

Η διάρκεια της ζύμωσης διαφέρει σημαντικά από ποικιλία σε ποικιλία και μπορεί να κυμαίνεται από 2 έως 8 ημέρες. Στις ποικιλίες *Forastero* και *Trinitario*, η ζύμωση διαρκεί από 3 έως 6 ημέρες, ενώ η ζύμωση των σπερμάτων της ποικιλίας *Criollo* δεν υπερβαίνει τις 2 ή το πολύ 3 ημέρες. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τη διάρκεια της ζύμωσης είναι το κλίμα της περιοχής, ο όγκος των σπερμάτων και η μέθοδος της ζύμωσης που εφαρμόζεται. Ανά διαστήματα, τα σπέρματα αναδεύονται, προκειμένου να έρθουν σε επαφή με το οξυγόνο. Κατά τη διάρκεια της ζύμωσης, η θερμοκρασία αυξάνει στους 40-45°C, οπότε τα σπέρματα χάνουν τη βλαστική τους ικανότητα. Στην αρχή της διαδικασίας λαμβάνει χώρα αλκοολική ζύμωση και παραγωγή αλκοόλης, η οποία εν συνεχεία μετατρέπεται σε οξικό οξύ. Σε αυτό το στάδιο πραγματοποιείται η ανάπτυξη των αρωμάτων, της γεύσης και του χρώματος των σπερμάτων του κακάο. Η πούλπα που περιβάλλει τα σπέρματα του κακάο αποσυντίθεται ενζυμικά και μετατρέπεται σε υγρό, το οποίο απομακρύνεται ως παράγωγο της ζύμωσης. Τα σπέρματα του κακάο, μετά από το στάδιο της ζύμωσης, ονομάζονται κόκκοι κακάο. Τα σπέρματα που έχουν υποστεί καλή ζύμωση δίνουν ομοιόμορφους καφέ κόκκους, οι οποίοι διαχωρίζονται εύκολα από τις κοτυληδόνες τους, σε αντίθεση με τους ανώριμους ζυμωμένους κόκκους, οι οποίοι είναι λείοι και χαμηλής ποιότητας. Οι κόκκοι κακάο υποβάλλονται σε περαιτέρω επεξεργασία και γίνεται καθαρισμός και διαχωρισμός τους, ανάλογα με το μέγεθος, προκειμένου να διασφαλιστεί ομοιόμορφη ξήρανση.



Εικόνα 2.1. Χώρος ξήρανσης των σπερμάτων κακάο μετά την συγκομιδή.

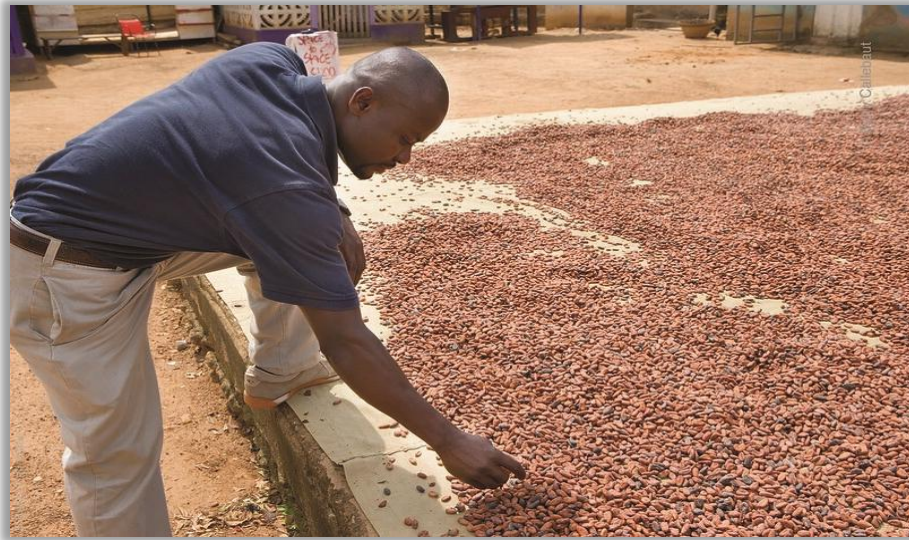
2.2.1 Αντιδράσεις κατά την ζύμωση των κόκκων κακάου

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη ζύμωση μπορούν να διακριθούν σε δύο κατηγορίες, αυτές που συμβαίνουν στην πούλπα και αυτές που αφορούν τις κοτυληδόνες. Την πρώτη ημέρα της ζύμωσης πραγματοποιείται ζύμωση των σακχάρων του πολτού από ζύμες και παράγεται αλκοόλη και CO_2 , ενώ σε μικρότερο βαθμό μπορεί να παρατηρηθεί και γαλακτική ζύμωση. Πηκτινολυτικά ενζυμα και άλλες γλυκοζιδάσες επηρεάζουν την αποικοδόμηση πολυσακχαριτών, έχοντας σαν αποτέλεσμα τη μετατροπή της πούλπας σε ρευστή μάζα και την απομάκρυνσή της από τους σπόρους. Στο διάστημα μεταξύ της 2^{ης} και 4^{ης} ημέρας, η διαδικασία της απομάκρυνσης της πούλπας συμβάλει στη βελτίωση του αερισμού και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωση της αλκοόλης προς οξικό οξύ, από τα βακτήρια του οξικού οξέος. Λόγω αυτής της μετατροπής, το pH μειώνεται από 6,5 σε 4,5, περίπου, ενώ η θερμοκρασία αυξάνεται στους 45-50°C. Τα κυτταρικά τοιχώματα του σπόρου γίνονται διαπερατά και ο σπόρος χάνει τη βλαστική του ικανότητα. Την 5^η έως και 7^η ημέρα συμβαίνουν κυρίως αντιδράσεις οξείδωσης και συμπύκνωσης των φαινολικών ενώσεων. Τα αμινοξέα και τα πεπτιδία αντιδρούν με τα προϊόντα οξείδωσης των φαινολικών ενώσεων, δίνοντας μη-υδατοδιαλυτά καφέ

ή ιώδη συστατικά που προσδίνουν το χαρακτηριστικό χρώμα στους ζυμωμένους κόκκους κακάο. Η μείωση στην συγκέντρωση των διαλυτών φαινολών κάνει πιο ήπια την αρχική σκληρή και στυφή γεύση του κακάο. Τελικά οι οξειδωτικές αντιδράσεις τερματίζονται με την ξήρανση των σπόρων, μέχρι να μειωθεί η υγρασία κάτω από 8%. Η διαδικασία της ζύμωσης είναι πολύ σημαντική για την ανάπτυξη του αρώματος του κακάο και κατ' επέκταση την παραγωγή καλής ποιότητας κακάο. Για τον λόγο αυτό θα πρέπει η συνθήκες της ζύμωσης να ελέγχονται και να αποφεύγεται η ανάπτυξη επιβλαβών μικροοργανισμών, όπως μύκητες, βακτήρια του βουτυρικού οξέος και βακτήρια που προκαλούν σήψη (Belitz *et al.*, 2018).

2.3 Αποξήρανση των κόκκων κακάο

Στόχος της διαδικασίας ξήρανσης είναι να σταματήσει τις χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη διαδικασία της ζύμωσης, να μειώσει την περιεκτικότητα των κόκκων κακάο σε νερό από 60% σε 7% και να απομακρύνει το οξικό οξύ που παράγεται κατά την διαδικασία της ζύμωσης. Η παραδοσιακή μέθοδος ξήρανσης είναι αυτή στον ήλιο. Οι κόκκοι κακάο, αφού περάσουν τη διαδικασία της ζύμωσης, μεταφέρονται σε ειδικές κατασκευές από καλάμια ή μουσαμάδες και απλώνονται σε στρώσεις, το πάχος των οποίων δεν ξεπερνάει τα 3-4 cm. Γίνεται καθαρισμός με το χέρι, με σκοπό την απομάκρυνση υπολειμμάτων καρπών, χαλασμένων κόκκων και ξένων σωμάτων. Προκειμένου να προστατευτούν οι κόκκοι κακάο από τις καιρικές συνθήκες που επικρατούν στην ισημερινή ζώνη (έντονες βροχοπτώσεις, υγρασία τις βραδινές ώρες), οι καλλιεργητές κλείνουν αυτές τις κατασκευές με ξύλινο σκέπασμα. Ο χρόνος ξήρανσης κρατάει από μια έως τέσσερις εβδομάδες, ανάλογα με τις κλιματικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή. Σημαντικός παράγοντας για την ποιότητα των κόκκων κακάο είναι η διάρκεια της διαδικασίας ξήρανσης. Μικρότερο χρονικό διάστημα από το επιθυμητό, προκαλεί συνέχιση των χημικών αντιδράσεων της ζύμωσης, ενώ μεγαλύτερο από το επιθυμητό χρονικό διάστημα αυξάνει τον κίνδυνο εμφάνισης αλλοιογόνων μυκήτων στα εσωτερικά στρώματα των κόκκων.



Εικόνα 2.2. Διαδικασία ξήρανσης στον ήλιο στις χώρες παραγωγής του κακάο

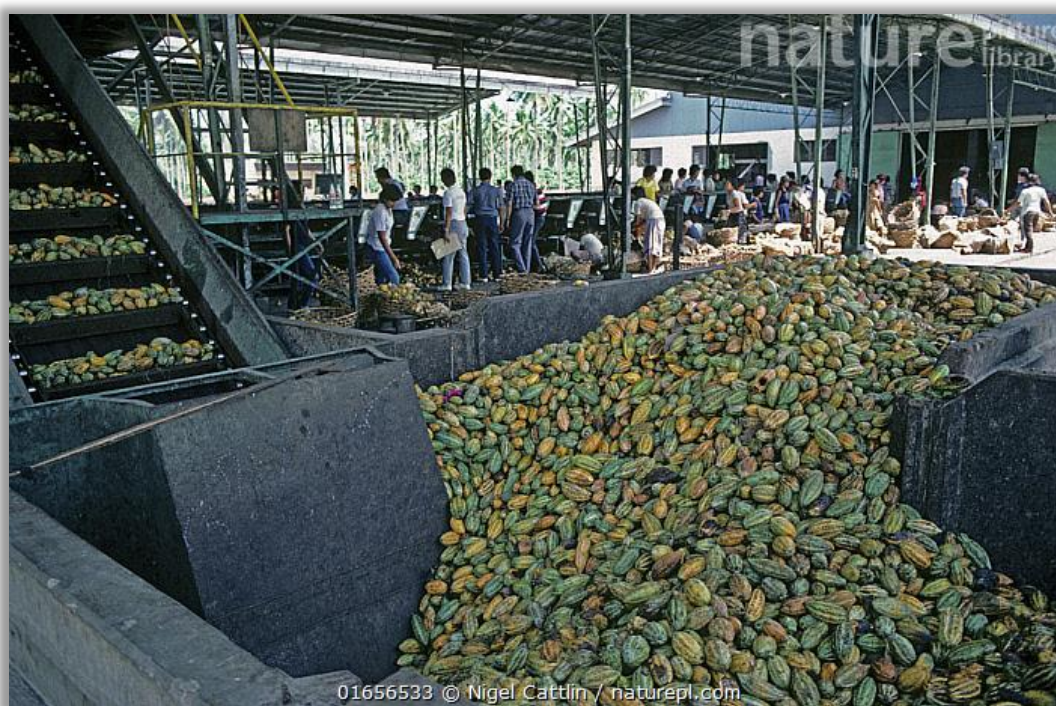
Εκτός από τον παραδοσιακό, φυσικό τρόπο ξήρανσης, υπάρχει και η μέθοδος μηχανικής ξήρανσης (αφυδάτωση). Η μηχανική ξήρανση χρησιμοποιείται όταν οι κλιματικές συνθήκες της περιοχής δεν επιτρέπουν την ξήρανση στον ήλιο. Γίνεται με τη χρήση ζεστού αέρα σε επίπεδους ή περιστρεφόμενος στεγνωτήρες, ώστε να επιτυγχάνεται ομοιόμορφη ανάδευση και αποξήρανση των κόκκων του κακάο. Η θερμοκρασία της αποξήρανσης δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 52°C και η διάρκειά της πρέπει να κυμαίνεται από 15 έως 36 ώρες.

2.4 Αποθήκευση και Μεταφορά

Οι συνθήκες αποθήκευσης είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την ποιότητα του κακάο. Οι κόκκοι κακάο που έχουν υποστεί την επεξεργασία της ζύμωσης είναι αρκετά ευαίσθητοι και μπορεί να αλλοιωθούν γρήγορα. Αυτό οφείλεται στη χημική τους σύσταση και ιδιαίτερα στα λίπη, τα οποία αφήνουν έντονη μυρωδιά. Σε συνδυασμό με τις καιρικές συνθήκες που επικρατούν στις χώρες παραγωγής, συμβάλουν στην ανάπτυξη μυκήτων και στην προσέλκυση εντόμων, μειώνοντας έτσι την ποιότητα του κακάο. Οι κόκκοι κακάο αποθηκεύονται σε σακιά και στοιβάζονται σε ξύλινες παλέτες προκειμένου να επιτυγχάνονται ιδανικές συνθήκες ξηρού περιβάλλοντος. Η σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας συμβάλει στην ανάπτυξη μυκήτων και στον πολλαπλασιασμό βλαβερών εντόμων. Η παγκόσμια αγορά δεν επιτρέπει τη χρήση κακάο που περιέχει κόκκους

μολυσμένους από έντομα. Για τον λόγο αυτό, οι παραγωγοί κάνουν τακτικούς ψεκασμούς με εντομοκτόνα στους αποθηκευτικούς χώρους και στα σακιά (Κοντορόβσκυ & Λουαζύ, 2005).

Η διακίνηση των κόκκων από τις χώρες παραγωγής προς τις χώρες εμπορίας γίνεται κυρίως με πλοία. Η μεταφορά εκθέτει τους κόκκους σε ποικίλους κινδύνους, όπως η μόλυνση από μικροοργανισμούς ή έντομα, αλλά και ο θρυμματισμός τους από κακή διαχείριση. Για τον λόγο αυτό, στις χώρες παραγωγής του κακάο που ως επί το πλείστον διαθέτουν χαμηλή οικονομική ανάπτυξη, έχουν εγκατασταθεί με την οικονομική βοήθεια πολυεθνικών εταιρειών σοκολατοποιίας, εργοστάσια ημι-παρασκευασμένων προϊόντων, όπως το βούτυρο κακάο, εξασφαλίζοντας σωστή διαχείριση των κόκκων κακάο, από την συγκομιδή ως την επεξεργασία. Οι συνθήκες μεταφοράς πρέπει να είναι τέτοιες που να αποφεύγεται η εφύγρανση του προϊόντος. Κατά την παραλαβή της πρώτης ύλης γίνεται ένα «cut test», το οποίο επιβεβαιώνει την ποιότητά της (Κοντορόβσκυ & Λουαζύ, 2005).



Εικόνα 2.3. Εργοστάσιο ημι-παρασκευασμένων προϊόντων σε χώρα παραγωγής κακάο.

Η συντήρηση της πρώτης ύλης είναι πολύ σημαντική για την ποιότητα του τελικού προϊόντος, για τον λόγο αυτό οι βιομηχανίες δίνουν ιδιαίτερο βάρος στον

τρόπο και τις συνθήκες αποθήκευσης των κόκκων κακάου. Οι εγκαταστάσεις των αποθηκών είναι σχεδιασμένες έτσι ώστε να εξασφαλίζονται οι καλύτερες δυνατές συνθήκες, δεν έχουν παράθυρα προκειμένου να προφυλαχθούν οι κόκκοι από την ηλιακή ακτινοβολία, η σχετική υγρασία των αποθηκών ελέγχεται με ειδικούς αφυγραντήρες, εμποδίζοντας έτσι την ανάπτυξη μυκήτων και κατ' επέκταση την εμφάνιση μούχλας. Συστήματα ελέγχου της θερμοκρασίας διασφαλίζουν ότι η τελευταία διατηρείται σταθερή στους 20°C, ιδανική συνθήκη για την καλή συντήρηση των κόκκων. Υψηλότερες θερμοκρασίες συμβάλουν στην ανάπτυξη εντόμων. Για τον λόγο αυτό, πρέπει να υπάρχουν συστήματα για τον έλεγχό τους. Τέλος, επιδιώκεται μείωση στο ελάχιστο της διάρκειας αποθήκευσης μιας παρτίδας



και συνεχείς ανεφοδιασμοί (Κοντορόβσκυ & Λουαζύ, 2005).

Εικόνα 2.4. Χώρος αποθήκευσης του κακάο μετά την συγκομιδή του

2.5 Καθαρισμός των κόκκων

Οι κόκκοι κακάο κατά την παραλαβή τους ή πριν τη χρήση τους περνάνε από διάτρητους κυλίνδρους διαφορετικών μεγεθών, προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν ξένες ύλες, π.χ. υπολείμματα κελυφών ή ακόμα και θραύσματα μετάλλου από τα μαχαίρια που χρησιμοποιούν οι παραγωγοί. Τα μηχανήματα καθαρισμού έχουν δυο κόσκινα, εκ των οποίων, το πρώτο εμποδίζει τη διέλευση ξένων σωμάτων που

είναι μεγαλύτερα από τους κόκκους κακάο, ενώ το δεύτερο συγκρατεί τους κόκκους κακάο και αφήνει να περάσουν ξένα σώματα ή ακαθαρσίες που έχουν μικρότερο μέγεθος. Με την εξέλιξη των βιομηχανικών πρακτικών, έχει καθιερωθεί η χρήση ανιχνευτών μετάλλου. Μετά το κοσκίνισμα, οι κόκκοι υποβάλλονται σε στεγνό καθάρισμα με αέρα, με σκοπό την απομάκρυνση της σκόνης. Στη βιομηχανία εφαρμόζονται επίσης αυστηροί κανόνες υγιεινής, έτσι οι κόκκοι κακάο καθαρίζονται με ζεστό ατμό, έστω και για μικρή διάρκεια. Η διαδικασία αυτή «παστεριώνει» τους κόκκους, συμβάλλοντας στην ανάδειξη του αρώματος και στη διατήρηση αναλλοίωτης γεύσης με το πέρασμα του χρόνου.

2.6 Καβούρδισμα των κόκκων

Η διαδικασία του καβουρδίσματος (φρύξη) είναι καθοριστικής σημασίας για την ανάδειξη της γεύσης και των αρωμάτων των κόκκων του κακάο. Το καβούρδισμα μειώνει την υγρασία των κόκκων σε 3% και συμβάλλει στην οξείδωση φαινολικών ενώσεων και στην απομάκρυνση οξικού οξέος, πτητικών εστέρων και άλλων ανεπιθύμητων αρωματικών συστατικών. Επιπλέον, με τις υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά τη φρύξη καταστρέφονται τα αυγά και οι προνύμφες των εντόμων. Το καβούρδισμα συμβάλλει στην ενίσχυση του αρώματος και χρώματος των κόκκων, το χρώμα τους γίνεται πιο σκούρο, ο σπόρος σκληραίνει και γίνεται πιο εύθρυπτος, ενώ το κέλυφος χαλαρώνει και απομακρύνεται πιο εύκολα, λόγω ενζυμικών και θερμικών αντιδράσεων. Ο βαθμός καβουρδίσματος των κόκκων εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως ο βαθμός ωρίμανσης, η υγρασία, η ποικιλία των σπόρων, το μέγεθος των κόκκων και οι καλλιεργητικές τεχνικές που έχουν εφαρμοστεί στη χώρα παραγωγής. Το καβούρδισμα πρέπει να προσαρμόζεται ανάλογα με την ποικιλία των κόκκων κακάο και την προέλευσή τους. Οι κόκκοι κακάο της ποικιλίας Carollo από τη Βενεζουέλα χρειάζονται απαλό καβούρδισμα, σε αντίθεση με τους κόκκους της ποικιλίας Forastero από την Ακτή Ελεφαντοστού, οι οποίοι χρειάζονται περισσότερο καβούρδισμα και σε υψηλότερη θερμοκρασία.



Εικόνα 2.5. Διαδικασία ξήρανσης των κόκκων κακάο.

Η διεργασία αυτή γίνεται σε δύο στάδια: αρχικά το στάδιο ξήρανσης των κόκκων και στη συνέχεια το στάδιο δημιουργίας των αρωματικών ενώσεων. Η θερμοκρασία και διάρκεια του καβουρδίσματος εξαρτώνται από την ποικιλία. Για παράδειγμα, κακάο υψηλής ποιότητας καβουρδίζεται σε θερμοκρασία χαμηλότερη από 130°C για περίπου 30 λεπτά και η υγρασία των κόκκων μειώνεται σε 5-8%, περίπου. Μετά τη διεργασία, οι κόκκοι ψύχονται χωρίς καθυστέρηση, για να μην καούν. Οι μηχανές φρύξης είναι ασυνεχούς ή συνεχούς λειτουργίας. Η θερμότητα μεταφέρεται, είτε απευθείας μέσω θερμών επιφανειών, είτε με ρεύμα ζεστού αέρα, χωρίς να καίγεται το κέλυφος των κόκκων. Η διαδικασία του καβουρδίσματος διαρκεί περίπου 10-15 λεπτά, ανάλογα με το επιθυμητό αποτέλεσμα.

Μετά την ψύξη τους, οι καβουρδισμένοι κόκκοι μεταφέρονται σε μηχανές λιχνίσματος. Στόχος αυτού του σταδίου είναι η απομάκρυνση των κελυφών και των φύτρων, τα οποία έχουν δυσάρεστη οσμή και γεύση. Κατά τη διάρκεια του λιχνίσματος, οι κόκκοι συνθλίβονται ελαφρά, έτσι ώστε να διατηρηθούν ανέπαφες οι κοτυληδόνες και τα κελύφη σε σχετικά μεγάλα μεγέθη, αποφεύγοντας το σχηματισμό σκόνης. Η διαδικασία αυτή παρέχει, κατά μέσο όρο, περίπου 70-80% κοτυληδόνες, 10-12% κελύφη με μικρό ποσοστό φύτρου και περίπου 4% λεπτής

σκόνης κακάο, ως απόβλητο. Όλες οι αποδόσεις υπολογίζονται βάσει του βάρους των ακατέργαστων κόκκων.

Ολόκληρες οι κοτυληδόνες, ξηρές ή καβουρδισμένες, αποφλοιωμένες και χωρίς φύτρο ή σπασμένες, περιέχουν ακόμη 1,5-2% κέλυφος, φλοιό σπόρων και φύτρα. Το κλάσμα των θραυσμάτων που συλλέγεται με καθαρισμό των αποβλήτων του κακάο, αποτελείται από λεπτόκοκκα τεμάχια κοτυληδόνων και περιέχει μέχρι και 10% κέλυφος, φλοιό σπόρων και φύτρα. Το κέλυφος του κακάο θεωρείται μικρής αξίας απόβλητο, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση θεοβρωμίνης, για την παραγωγή ενεργού άνθρακα, ως ζωοτροφή, ως υποκατάστατο του φελλού, ακόμα και ως υποκατάστατο του τσαγιού, ενώ μετά την αφαίρεση του λίπους μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα ή καύσιμο (Belitz *et al.*, 2018).

2.7 Άλεσμα των κόκκων

Σκοπός της διαδικασίας του αλέσματος είναι η δημιουργία ομοιογενούς μάζας κακάο, ώστε να μην διακρίνονται οι κόκκοι στην υφή. Η πρώτη φάση του αλέσματος μετατρέπει τους κόκκους σε μια πηχτή μάζα, στην οποία, οι κόκκοι έχουν διάμετρο περίπου 150 μm . Το πέρασμα μέσα από τους κυλίνδρους μειώνει το μέγεθος σε 20 μm ή ακόμα και σε 15 μm . Εκτός από το άλεσμα των κόκκων, σε αυτή τη φάση της επεξεργασίας μπορεί να πραγματοποιηθεί ανάμιξη κόκκων από διαφορετικές ποικιλίες, ανάλογα με την ποιότητα του τελικού προϊόντος.

2.8 Παραγωγή του Λικέρ Κακάο

Μετά το καβούρδισμα και την ξήρανση του κακάο, οι κοτυληδόνες θρυμματίζονται και αλέθονται με σκοπό τη θραύση των συσσωματωμάτων κυτταρικών τοιχωμάτων, ώστε να αφαιρεθεί το βούτυρο κακάο. Για τη σύνθλιψη χρησιμοποιούνται κυρίως μύλοι με λεπίδες ή κύλινδροι σύνθλιψης, ενώ για την κονιοποίηση των σωματιδίων κακάο χρησιμοποιούνται περιστρεφόμενοι σφαιρόμυλοι ή περιστρεφόμενοι πετρόμυλοι. Το τελικό προϊόν της διαδικασίας αυτής είναι μια ομοιόμορφη ρευστή πάστα, μια μάζα κακάο που ρέει ή αλλιώς λικέρ κακάο (Belitz *et al.*, 2018).

Με σκοπό την βελτίωση της ικανότητας διασποράς και της σταθερότητας του εναιωρήματος, η μάζα του κακάο υποβάλλεται σε διαδικασία αλκαλοποίησης, εμποδίζοντας έτσι το σχηματισμό ιζήματος στο ρόφημα κακάο. Με την εξουδετέρωση των ελεύθερων οξέων, η γεύση του κακάο γίνεται πιο ήπια και το χρώμα του βελτιώνεται. Η αλκαλοποίηση γίνεται με τη χρήση διαλυμάτων ή εναιωρημάτων οξειδίου ή υπεροξειδίου του μαγνησίου, ανθρακικού καλίου ή νατρίου ή των υδροξειδίων τους. Η διαδικασία πραγματοποιείται σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας, με τη χρήση ατμού. Η μέθοδος αυτή ξεκίνησε το 1828 από τον *C. Ivan Houten* και πήρε την ονομασία «Ολλανδική επεξεργασία του κακάο». Κατά την επεξεργασία αυτή, οι καβουρδισμένες κοτυληδόνες υποβάλλονται αρχικά σε κατεργασία με αραιό διάλυμα αλκάλειας 2-2,5% στους 75-100°C, στη συνέχεια εξουδετερώνονται με τρυγικό οξύ και τελικά ξηραίνονται μέχρι τελικού ποσοστού υγρασίας 2%, σε ξηραντήρα κενού ή με περαιτέρω ανάμιξη της μάζας σε θερμοκρασία άνω των 100°C. Η επεξεργασία αυτή, σε συνδυασμό με την όξινη εξουδετέρωση, έχει ως αποτέλεσμα τη διόγκωση του αμύλου και τη δημιουργία μιας σπογγώδους και πορώδους κυτταρικής δομής, της κακαόμαζας. Το κακάο μετατρέπεται σε λεπτόκοκκη σκόνη σε κυλινδρόμυλους και η τελική του σύσταση περιλαμβάνει 52-58% βούτυρο κακάο, μέχρι 5% τέφρα και μέχρι 7% αλκαλική μάζα (Belitz *et al.*, 2018).

2.9 Παραγωγή Σκόνης Κακάο με Πίεση της Κακαόμαζας

Προκειμένου να γίνει η μετατροπή της κακαόμαζας ή του λικέρ κακάο σε σκόνη, θα πρέπει να απομακρυνθεί το λίπος του κακάο. Η διαδικασία της μείωσης του λίπους επιτυγχάνεται με άσκηση πίεσης, χρησιμοποιώντας μηχανικά μέσα, για την ακρίβεια κοχλιόπρεσσα οριζόντιας λειτουργίας, με πίεση που φτάνει τα 400-500 bar και σε θερμοκρασία 90-100°C. Στη συνέχεια, απομακρύνονται ξένα σώματα, κυρίως κυτταρικά θραύσματα, με διήθηση του θερμού βουτύρου μέσω φιλτρόπρεσσας. Το βούτυρο κακάο μεταφέρεται σε καλούπια για μορφοποίηση και ψύχεται. Τα προϊόντα αυτής της διαδικασίας είναι το βούτυρο κακάο που ως επί το πλείστον χρησιμοποιείται για την παραγωγή σοκολάτας και η σκόνη κακάο με χαμηλή λιποπεριεκτικότητα (10-24%). Η «πίτα» κακάο θρυμματίζεται σε οδοντωτούς κυλίνδρους, στη συνέχεια αλέθεται σε ειδικό μύλο (peg mill) και με τη

βοήθεια αεροδιαχωριστή χωρίζεται σε κλάσματα, ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων της σκόνης (λεπτόκοκκη ή χονδρόκοκκη). Η χονδρόκοκκη σκόνη δέχεται περεταίρω άλεση. Ανάλογα με το ποσοστό λίπους που απομακρύνεται, η σκόνη διακρίνεται συνήθως σε δυο κατηγορίες: 1) σκόνη από την οποία έγινε μικρή απομάκρυνση λίπους (υπολειπόμενο βούτυρο 20-22%) και 2) σκόνη από την οποία αφαιρέθηκε μεγαλύτερη ποσότητα λίπους (10-20% υπολειπόμενο βούτυρο). Ανάλογα με το ποσοστό λίπους που περιέχει η σκόνη, διαμορφώνεται το χρώμα και η γεύση της. Στη σκόνη με μεγάλο ποσοστό βουτύρου, το χρώμα είναι σκούρο και η γεύση ήπια, σε αντίθεση με τη σκόνη στην οποία το υπολειπόμενο ποσοστό βουτύρου είναι χαμηλό. Η σκόνη κακάο χρησιμοποιείται κυρίως για την παραγωγή άλλων προϊόντων, κυρίως ζαχαροπλαστικής (παγωτά, ροφήματα σοκολάτας, γλυκίσματα αρτοποιίας) (Belitz *et al.*, 2018).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΚΑΚΑΟ ΣΕ ΣΟΚΟΛΑΤΑ

Η τέχνη της παρασκευής σοκολάτας τελειοποιήθηκε με το πέρασμα των χρόνων, για να φτάσουμε στο σημερινό αποτέλεσμα, δηλαδή την παρασκευή μιας έντονα αρωματικής, δομικά ομοιογενούς και σταθερής μορφής προϊόντων, σε διάφορα σχήματα και με διαφορετικές γεύσεις που λιώνουν ευχάριστα στο στόμα. Αρχικά οι σοκολάτες παρασκευάζονταν με την άλεση των κοτυληδόνων του κακάο, παρουσία ζάχαρης. Πλέον, οι σοκολάτες παρασκευάζονται από μη-επεξεργασμένο λικέρ κακάο, με προσθήκη ζάχαρης, βουτύρου κακάο, αρωματικών και γευστικών ουσιών και άλλων συστατικών που προσδίδουν ιδιαίτερο χαρακτήρα, π.χ. γάλακτος, ξηρών καρπών, καφέ, κλπ. Τα συστατικά αυτά αναμιγνύονται και δέχονται διάφορα στάδια επεξεργασίας (ραφινάρισμα, conching, μορφοποίηση), προκειμένου να ληφθεί το τελικό προϊόν, η γνωστή πλάκα σοκολάτας. Παρακάτω εξετάζονται τα στάδια επεξεργασίας της σοκολάτας (Belitz *et al.*, 2018).

3.1 Ανάμιξη συστατικών

Στο στάδιο της ανάμιξης, το λικέρ κακάο αναμιγνύεται με συστατικά, όπως η κρυσταλλική ζάχαρη υψηλής ποιότητας και το βούτυρο κακάο, ενώ όταν πρόκειται για την παρασκευή σοκολάτας γάλακτος, προστίθεται επιπλέον σκόνη γάλακτος. Τα συστατικά ανακατεύονται σε ειδικό ανάμικτη «melangeur» ή συσκευή πολτοποίησης (paster), οπότε σχηματίζεται μια ομοιογενής πάστα σοκολάτας.

3.2 Ραφινάρισμα σοκολάτας

Κατά την διαδικασία του ραφινάρισματος, η πάστα σοκολάτας μεταφέρεται σε κώλους κυλίνδρους, μονούς ή πολλαπλούς, οι οποίοι θρυμματίζουν την πάστα σοκολάτας σε μια λεπτόκοκκη σκόνη με πολύ απαλή υφή. Η θερμοκρασία των κυλίνδρων μπορεί να ρυθμιστεί με υδρόψυξη. Το τελικό προϊόν της διαδικασίας αυτής έχει μέγεθος κόκκων 20-30 μm και περιεκτικότητα σε βούτυρο κακάο 23-28%.

3.3 Κονσάρισμα (conching) της σοκολάτας

Το 1879, ο Rodolphe Lindt τελειοποίησε την τέχνη της παρασκευής ρευστής σοκολάτας. Εντελώς τυχαία διαπίστωσε ότι η ανάδευση της μάζας του κακάο για

ένα χρονικό διάστημα είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία βελούδινης υφής και την ανάδειξη αρωμάτων, καθώς οι ανεπιθύμητες ουσίες είχαν εξατμιστεί. Αυτό τον οδήγησε να επινοήσει την «κόνσα» (από την Ισπανική λέξη «concha» που σημαίνει κοχύλι), ένα είδος δοχείου με κυρτές άκρες που επιτρέπουν στη μάζα του κακάο να ρέει με τη βοήθεια εμβόλου, το οποίο ασκεί πίεση και λειτουργεί με υδραυλική δύναμη. Η διαδικασία αυτή είχε ως αποτέλεσμα ένα προϊόν με βελούδινη υφή και λαμπερό χρώμα που έλιωνε στο στόμα. Η τεχνική έμεινε για πολλά χρόνια μυστική. Στις αρχές του 20^{ου} αιώνα η τεχνική αναπτύχθηκε στην Ελβετία και την Γερμανία, ενώ στη Γαλλία και την Ισπανία υιοθετήθηκε μετά τον Α΄ Παγκόσμιο Πόλεμο.

Στόχος του κονσαρίσματος είναι να καταστήσει τη μάζα της σοκολάτας ομοιογενή, αναδεικνύοντας τα αρωματικά συστατικά της, και να απομακρύνει τα τελευταία ίχνη οξικού οξέος και υγρασίας που έχουν απομείνει. Συμβάλει στο σχηματισμό κρεμώδους υφής, με ιδανική ρευστότητα και πλαστικότητα που διευκολύνουν τη μορφοποίηση της σοκολάτας στα ειδικά καλούπια και εξασφαλίζει την τήξη του προϊόντος στη θερμοκρασία του στόματος. Πλέον, αυτό το στάδιο επεξεργασίας είναι απαραίτητο για την παραγωγή υψηλής ποιότητας σοκολάτας.

Η μάζα σοκολάτας που προκύπτει από τη διαδικασία του ραφινάρισματος είναι ξηρή, με μορφή σκόνης σε θερμοκρασία δωματίου, και με τραχιά και ξινή γεύση. Πριν τη διαδικασία του κονσαρίσματος, η μάζα αυτή ωριμάζει για περίπου 24 ώρες σε θερμοθαλάμους θερμοκρασίας 45-50°C. Η διαδικασία της ωρίμανσης προσφέρει συνεκτικότητα στη σοκολάτα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή άλλων τύπων σοκολάτας, αλλά και στη ζαχαροπλαστική. Για το κονσάρισμα χρησιμοποιούνται σφαιρικά ή κυλινδρικά δοχεία, μέσα στα οποία η σοκολάτα αναμιγνύεται, αλέθεται και μαλάσσεται συνεχώς.

Η διαδικασία του κονσαρίσματος γίνεται σε τρία στάδια. Το πρώτο στάδιο ονομάζεται ξηρό κονσάρισμα και διαρκεί πάνω από 6-12 ώρες, ανάλογα με τη συνταγή και τη μορφή επεξεργασίας. Εάν πρόκειται για σοκολάτα γάλακτος, η θερμοκρασία δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 65°C, ενώ για σοκολάτα χωρίς γάλα δεν πρέπει να υπερβαίνει τους 75°C. Κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας, και με την αύξηση της θερμοκρασίας, παρατηρείται απώλεια υγρασίας και πτητικών ενώσεων

(αιθανόλης, μεθανόλης, κλπ.). Το ποσοστό υγρασίας μειώνεται από 2% σε 0,5% και το λίπος κατανέμεται ομοιόμορφα στους κόκκους. Ωστόσο, η θερμοκρασία δεν πρέπει να ανεβαίνει πάνω από τα επιθυμητά όρια, γιατί καταστρέφονται και επιθυμητές αρωματικές ενώσεις. Στο δεύτερο στάδιο, γνωστό ως υγρό κονσαρίσμα, η μάζα της σοκολάτας υγροποιείται με την προσθήκη βουτύρου κακάο και στη συνέχεια ομογενοποιείται εφαρμόζοντας υψηλές ταχύτητες ανάδευσης. Ο χρόνος κονσαρίσματος κυμαίνεται (ανάλογα με την επιδιωκόμενη ποιότητα) από έξι έως σαράντα ώρες. Στο τρίτο και τελευταίο στάδιο, το οποίο αρχίζει 2-3 ώρες πριν την λήξη του κονσαρίσματος, προστίθεται η λεκιθίνη και άλλα συστατικά. Μέχρι το όριο του 1,5% η λεκιθίνη μειώνει την ικανότητα ροής και το ιξώδες της μάζας, ενώ το ένα μέρος λεκιθίνης μπορεί να αντικαταστήσει 8-10 μέρη βούτυρο κακάο (Belitz *et al.*, 2018).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΙΚΗ ΑΞΙΑ ΚΑΚΑΟ

4.1 Διατροφική αξία του κακάο

Το κακάο είναι το τελικό προϊόν μιας σειράς πολύπλοκων διεργασιών που πραγματοποιούνται στα σπέρματα του κακαόδεντρου. Μετά την διαδικασία της ζύμωσης, οι κόκκοι του κακάο ξεραίνονται, καθαρίζονται, καβουρδίζονται στους 95-140°C για ½ έως 2 ώρες και αποχωρίζονται από το εξωτερικό τους περίβλημα. Εν συνεχεία, οι κόκκοι κονιοποιούνται και ρευστοποιούνται, οπότε προκύπτει η υγρή μορφή της σοκολάτας. Σε αυτή την φάση η σοκολάτα μπορεί να διαχωριστεί στα δύο κύρια συστατικά της: το λίπος (βούτυρο κακάο) και τα υδατοδιαλυτά στερεά (σκόνη ή πούδρα κακάο), τα οποία αποτελούνται από υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, πολυφαινόλες, καφεΐνη, ιχνοστοιχεία, κλπ.

Η σοκολάτα που χρησιμοποιείται ως γλύκισμα, η γνωστή σε όλους μαύρη σοκολάτα (σοκολάτα υγείας), παρασκευάζεται με ανάμιξη βουτύρου κακάο και σκόνης κακάο σε διαφορετικές αναλογίες (έτσι προκύπτει και ο ισχυρισμός σοκολάτα με 70% ή 50% κακάο). Σε κάποιες περιπτώσεις γίνεται προσθήκη ζάχαρης, ανάλογα με τις προτιμήσεις των καταναλωτών. Η σοκολάτα γάλακτος περιέχει βούτυρο κακάο, σκόνη κακάο, συμπυκνωμένο γάλα ή γάλα σε σκόνη. Η λευκή σοκολάτα παρασκευάζεται χωρίς την προσθήκη κακάο σε σκόνη. Χρησιμοποιείται μόνο βούτυρο κακάο, ζάχαρη και γάλα. Για τον λόγο αυτό δεν θεωρείται πραγματική σοκολάτα, γιατί δεν περιέχει τα σημαντικά αντιοξειδωτικά – υδατοδιαλυτά συστατικά που περιέχονται στη σκόνη κακάο. Επομένως, θεωρείται φτωχή σε θρεπτική αξία (Σφλώμος, 2010).

Μελέτες επί της θρεπτικής αξίας του κακάο έχουν δείξει ότι αυτό αποτελεί πλούσια πηγή φυτικών ινών (40-26%), λιπιδίων (24-10%), πρωτεϊνών (20-15%), υδατανθράκων (15%), ιχνοστοιχείων (<2%), βιταμινών (Α, Β, Ε) και ανόργανων αλάτων (Ρ, Ca, Κ, Na, Mg, Zn, Cu). Η πραγματική σοκολάτα έχει υψηλή θρεπτική αξία και αντιοξειδωτική δράση, καθώς περιέχει (σε διαφορετικές αναλογίες) σκόνη κακάο που αποτελεί πηγή πλούσια σε αλκαλοειδή-μεθυλοξανθίνες, φλαβονοειδή/ανθοκυανιδίνες και β-φαινυλαιθυλαμίνη (Σφλώμος, 2010).

4.1.1 Αλκαλοειδή-μεθυλοξανθίνες

Η σκόνη κακάο περιέχει κυρίως θεοβρωμίνη και σε μικρότερη ποσότητα καφεΐνη. Η σοκολάτα θεωρείται μια από τις πιο ισχυρές αντιοξειδωτικές τροφές, κυρίως λόγω της θεοβρωμίνης και λιγότερο της καφεΐνης. Παρόλα αυτά, λόγω της παρουσίας των μεθυλοξανθινών, η ημερήσια πρόσληψη σοκολάτας θα πρέπει να συνυπολογίζεται με τις άλλες τροφές που περιέχουν καφεΐνη. Ιδιαίτερα σε παιδικές ηλικίες ή σε ανθρώπους με χρόνια αϋπνία, δεν συνιστάται κατανάλωση σοκολάτας τις απογευματινές ώρες, καθώς μπορεί να προκαλέσει αϋπνία ή νευρικότητα. Τέλος, η κατανάλωση της σοκολάτας από μικρότερα θηλαστικά είναι τοξική, λόγω της αδυναμίας τους να την μεταβολίσουν. Γι αυτό το λόγο, θα πρέπει να αποφεύγεται και να λαμβάνονται τα απαραίτητα μέτρα πρόληψης (Σφλώμος, 2010).

4.1.2 Φλαβονοειδή-ανθοκυανιδίνες

Έχουν πλούσια αντιοξειδωτική δράση, αν και μεγάλο μέρος τους χάνεται κατά την διαδικασία της επεξεργασίας των σπερμάτων του κακάο (Σφλώμος, 2010).

4.1.3 Β-Φαιτυλαιθυλαμίνη

Ο σχηματισμός της πραγματοποιείται κατά τη διαδικασία του καβουρδίσματος των σπερμάτων του κακάο. Ανήκει στην οικογένεια των αμινών, οι οποίες προκαλούν συστολή των αιμοφόρων αγγείων και θετική επίδραση στην ψυχολογική διάθεση. Η υπερβολική όμως κατανάλωση, λόγω της προκαλούμενης συστολής των αγγείων, μπορεί να προκαλέσει πονοκέφαλο ή ημικρανίες.

4.2 Οι επιδράσεις του κακάο στην υγεία του ανθρώπου

Το κακάο είναι πλούσια πηγή πολυφαινολών, στις οποίες έχουν αποδοθεί αρκετές θετικές ιδιότητες για καλή υγεία. Από τις προηγούμενες δεκαετίες έχουν γίνει αρκετές μελέτες για τις αρνητικές επιπτώσεις και τα οφέλη του κακάο στην υγεία. Έρευνες έχουν δείξει ότι η κατανάλωση κακάο συμβάλει αποτελεσματικά στην πρόληψη χρόνιων καρδιοπαθειών, στις διαταραχές του μεταβολισμού, στην πρόληψη του καρκίνου, στην εύρυθμη λειτουργία του νευρικού συστήματος, στις οπτικές δυσλειτουργίες και στην υγεία του δέρματος. Τα τελευταία χρόνια έχουν γίνει πολλές έρευνες για την αλληλεπίδραση μεταξύ πολυφαινολών του κακάο και

μικροοργανισμών του γαστρεντερικού συστήματος. Οι έρευνες αυτές οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η αλληλεπίδραση αυτή φαίνεται να παίζει σπουδαίο ρόλο στην ανάπτυξη των ωφέλιμων μικροοργανισμών του πεπτικού συστήματος (Σφλώμος, 2010).

4.3 Χημική σύσταση των κόκκων του κακάο.

Οι κόκκοι κακάο που προκύπτουν από την διαδικασία της ζύμωσης και της αφυδάτωσης των κοτυληδόνων, του κελύφους και του φύτρου, είναι πλούσιοι σε θρεπτικά και αντιοξειδωτικά στοιχεία. Παρακάτω αναλύεται η χημική σύστασή τους.

4.3.1 Πρωτεΐνες και Αμινοξέα

Οι κόκκοι του κακάο αποτελούνται από πρωτεΐνες, περίπου το 60% του ολικού αζωτούχου περιεχομένου των ζυμωμένων κόκκων είναι πρωτεΐνη. Το μη-πρωτεϊνικό άζωτο βρίσκεται σε αμινοξέα, γύρω στο 0,3% με τη μορφή αμιδίων και 0,02% ως αμμωνία, η οποία σχηματίζεται κατά τη ζύμωση των κόκκων. Στους κόκκους κακάο απαντούν διάφορα ένζυμα, τα οποία αδρανοποιούνται σε μεγάλο βαθμό κατά τις διαδικασίες της επεξεργασίας. Κάποια από αυτά είναι η α -αμυλάση, β -φρουκτοσιδάση, β -γαλακτοσιδάση, πηκτινοεστεράση, πολυγαλακτουρονάση, πρωτεΐνάση, αλκαλικές και όξινες φωσφατάσες, λιπάσες, καταλάση, υπερξειδάσες και πολυφαινολαξειδάσες (Belitz *et al.*, 2018).

4.3.2 Θεοβρωμίνη και Καφεΐνη

Η θεοβρωμίνη έχει διεγερτική επίδραση μικρότερης έντασης από αυτή της καφεΐνης του καφέ, βρίσκεται σε ποσοστό περίπου 1,2% στο κακάο, ενώ η καφεΐνη είναι και αυτή παρούσα στους κόκκους, αλλά σε μικρότερο ποσοστό, περίπου 0,2%. Επομένως ένα φλιτζάνι ροφήματος κακάο περιέχει περίπου 0,1 g θεοβρωμίνης και 0,01 g καφεΐνης. Η θεοβρωμίνη κρυσταλλώνεται με τη μορφή μικρών ρομβοειδών πρισμάτων τα οποία εξαχνώνονται στους 290°C, χωρίς να αποικοδομηθούν. Η θεοβρωμίνη συχνά δεσμεύεται από τις τανίνες και ελευθερώνεται από το οξικό οξύ που σχηματίζεται κατά την ζύμωση των κόκκων. Ένα μέρος αυτής της θεοβρωμίνης διαχέεται στο κέλυφος (Belitz *et al.*, 2018).

4.3.3 Λιπίδια

Το λίπος του κακάο ή αλλιώς βούτυρο κακάο είναι ένα από τα πιο σημαντικά συστατικά των κόκκων κακάο. Τα φυτικά λίπη που προέρχονται από καρπούς και σπόρους έχουν ιδιαίτερη οικονομική σημασία και το λίπος (βούτυρο) του κακάο ανήκει σε αυτή την κατηγορία. Το λίπος των καρπών του κακάο είναι πλούσιο σε παλμιτικό και στεατικό οξύ. Η δομή τους είναι σχετικά σκληρή και έχουν αρκετές κρυσταλλικές μορφές. Τα σημεία τήξης τους κυμαίνονται μεταξύ 30°C και 40°C και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι στερεά. Χαρακτηριστικό του βουτύρου κακάο είναι το λιώσιμο στο στόμα και η ευχάριστη αίσθηση δροσιάς που προσδίδει. Αυτό οφείλεται κυρίως σε μερικούς τύπους τριακυλογλυκερολών (τριγλυκεριδίων) που απαντούν στο λίπος του κακάο και περιέχουν κυρίως παλμιτικό και στεατικό οξύ. Η σύσταση σε λιπαρά οξέα συμβάλει στην αντίσταση των λιπών αυτών στην αυτοξείδωση και τη μικροβιακή αλλοίωση. Αυτά τα λίπη χρησιμοποιούνται κατά προτίμηση στην παραγωγή σοκολάτας, γλυκών και ζαχαρωτών.

Το βούτυρο κακάο προέρχεται από την επεξεργασία των κόκκων. Πιο συγκεκριμένα το φύτρο του σπόρου περιέχει μέχρι και 50-58% του λίπους, το οποίο παραλαμβάνεται ως παραπροϊόν κατά την παρασκευή του κακάο. Το χρώμα του είναι ανοιχτό κίτρινο και έχει την ευχάριστη, ήπια οσμή του κακάο. Το βούτυρο κακάο περιέχει 1,3 διπαλμίτυλο-2-ελαϊνή, 1-παλμίτυλο-3-στεάρυλο-2-ελαϊνή και 1,3-διστεάρυλο-2-ελαϊνή, σε μια σχεδόν σταθερή αναλογία 22:46:31. Τα διάφορα υποκατάστατα βουτύρου κακάο διαφέρουν στην αναλογία των τριγλυκεριδίων, έτσι η ποσότητα του βουτύρου κακάο μπορεί να προσδιοριστεί με την μέθοδο της HPLC. Η ονομασία των υποκατάστατων του βουτύρου κακάο είναι περίπλοκη επειδή μερικές φορές τα λίπη από διαφορετικές πηγές διατίθενται με την ίδια ονομασία. Αυτή η σύγχυση μπορεί να αποφευχθεί, χρησιμοποιώντας το λατινικό όνομα του φυτού από το οποίο προέρχεται η λιπαρή ύλη. Για παράδειγμα το βούτυρο του Shea (λίπος *Kerite*) παραλαμβάνεται από σπόρους ενός δέντρου που φύεται στην Δυτική Αφρική. Χαρακτηριστικό αυτού του λίπους είναι η μεγάλη περιεκτικότητα σε ασαπνωποίητα συστατικά (έως 11%). Άλλο χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το στέαρ της νήσου Βόρνεο (βούτυρο *Illipe*) που παραλαμβάνεται από τους σπόρους ενός φυτού, το οποίο φύεται στην Ιάβα, στη Βόρνεο, στις Φιλιππίνες και

στην Ινδία. Για τις παραπάνω περιοχές αποτελεί πολύτιμη πηγή βρώσιμου λίπους. Τέλος, το βούτυρο *Mowrah* προέρχεται από το φυτό *Madhuca longifolia*, το οποίο επίσης εκφύεται στις τροπικές περιοχές της Ασίας (Belitzet *al.*, 2018).

4.3.4 Υδατάνθρακες

Ο κύριος υδατάνθρακας που απαντάται στους καρπούς του κακάο είναι το άμυλο. Βρίσκεται κυρίως στις κοτυληδόνες και όχι στο κέλυφος, γεγονός που συμβάλει στη μικροσκοπική εξέταση της σκόνης κακάο, σε μεθόδους που βασίζονται στην παρουσία του αμύλου, ως χαρακτηριστικού συστατικού. Βασικά συστατικά των διαιτητικών ινών είναι, μεταξύ άλλων, οι πεντοζάνες, οι γαλακτάνες, οι μυκίνες που περιέχουν γαλακτουρονικό οξύ και η κυτταρίνη. Στους διαλυτούς υδατάνθρακες συμπεριλαμβάνονται η σταχυόζη, η ραφινόζη, η σακχαρόζη, η γλυκόζη και η φρουκτόζη. Η υδρόλυση της σακχαρόζης που συμβαίνει κατά τη ζύμωση των κόκκων, παρέχει αναγωγικά ζάχαρα, τα οποία είναι απαραίτητα για το σχηματισμό του αρώματος κατά το καβούρδισμα. Η μεσοϊνσοσιτόλη, η φυτίνη, η βερμπασκοτερόζη και μερικά άλλα ζάχαρα βρίσκονται στις κοτυληδόνες του κακάο (Belitz *et al.*, 2018).

4.3.5 Φαινολικές Ενώσεις

Οι κοτυληδόνες αποτελούνται από δυο τύπους παρεγχυματικών κυττάρων. Πλέον του 90% των κυττάρων είναι μικρά και περιέχουν πρωτόπλασμα, αμυλόκοκκους, κόκκους αλευρόνης και λιποσφαίρια. Τα μεγαλύτερα κύτταρα είναι διασκορπισμένα ανάμεσά τους και περιέχουν όλες τις φαινολικές ενώσεις και τις πουρίνες. Αυτά τα κύτταρα αποθήκευσης πολυφαινολών αποτελούν το 11-13% του ιστού και περιέχουν ανθοκυάνες που ανάλογα με τη σύστασή τους μπορεί να έχουν χρώμα λευκό έως σκούρο ερυθροκύανο. Τρεις ομάδες φαινολών είναι παρούσες: κατεχίνες ($\approx 37\%$), ανθοκυάνες ($\approx 4\%$) και λευκοανθοκυάνες ($\approx 58\%$). Εκτός από τις (+)-κατεχίνη, (+)-γαλλοκατεχίνη και (-)-επιγαλλοκατεχίνη, η κυριότερη κατεχίνη είναι η (-)-επικατεχίνη. Το κλάσμα των ανθοκυανών αποτελείται κυρίως από κυανιδινο-3-αραβινοζίτη και κυανιδινο-3-γαλακτοζίτη. Οι προ- ή λευκοανθοκυάνες είναι συστατικά που, όταν θερμανθούν σε όξινο μέσο, δίνουν ανθοκυάνες και κατεχίνες ή επικατεχίνες, αντίστοιχα. Εκτός από το κακάο, οι ανθοκυάνες

απαντώνται σε φρούτα διαφόρων φυτών, όπως τα πυρηνόκαρπα (μήλα, αχλάδια) και οι καρποί της κόλα (*kola*) (Belitz *et al.*, 2018).

4.3.6 Οργανικά οξέα

Τα οργανικά οξέα στο κακάο σχηματίζονται κυρίως κατά την διαδικασία της ζύμωσης και αποτελούνται κυρίως από οξικό οξύ (συμβάλλει στη γεύση), κιτρικό οξύ και οξαλικό οξύ. Η ποσότητα οξικού οξέος που απελευθερώνεται από τον πολτό και κατακρατείται εν μέρει από τις κοτυληδόνες των κόκκων εξαρτάται από την διάρκεια της ζύμωσης και από τη μέθοδο της ξήρανσης που χρησιμοποιείται (Belitz *et al.*, 2018).

4.3.7 Πτητικές Ενώσεις και Αρωματικές Ουσίες

Το άρωμα του κακάο και κατ' επέκταση της σοκολάτας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις διαδικασίες που ακολουθήθηκαν κατά τη συγκομιδή, τη ζύμωση, την ξήρανση και το καβούρδισμα. Οι νωποί κόκκοι έχουν οσμή και γεύση ξυδιού. Η χαρακτηριστική πικρή και στυφή γεύση, όπως και η υπολειμματική γλυκιά γεύση των ζυμωμένων κόκκων, μπορεί να υποβαθμιστεί από διάφορα σφάλματα, όπως η επεξεργασία ανώριμων ή υπερώριμων καρπών, η ανεπαρκής αραίωση, η έλλειψη επαρκούς ανάμιξης των καρπών, η μόλυνση με ξένους οργανισμούς και η εκδήλωση οσμής καπνού, ως αποτέλεσμα μη-κανονικής ξήρανσης. Στον Πίνακα που ακολουθεί, αναφέρονται οι αρωματικές ενώσεις και οι αντίστοιχες νότες οσμής που προσδίδουν στους κόκκους του κακάο (Belitz *et al.*, 2018).

Πίνακας 4.1. Αρωματικές ουσίες της κακάομαζας (Belitz *et al.*, 2018)

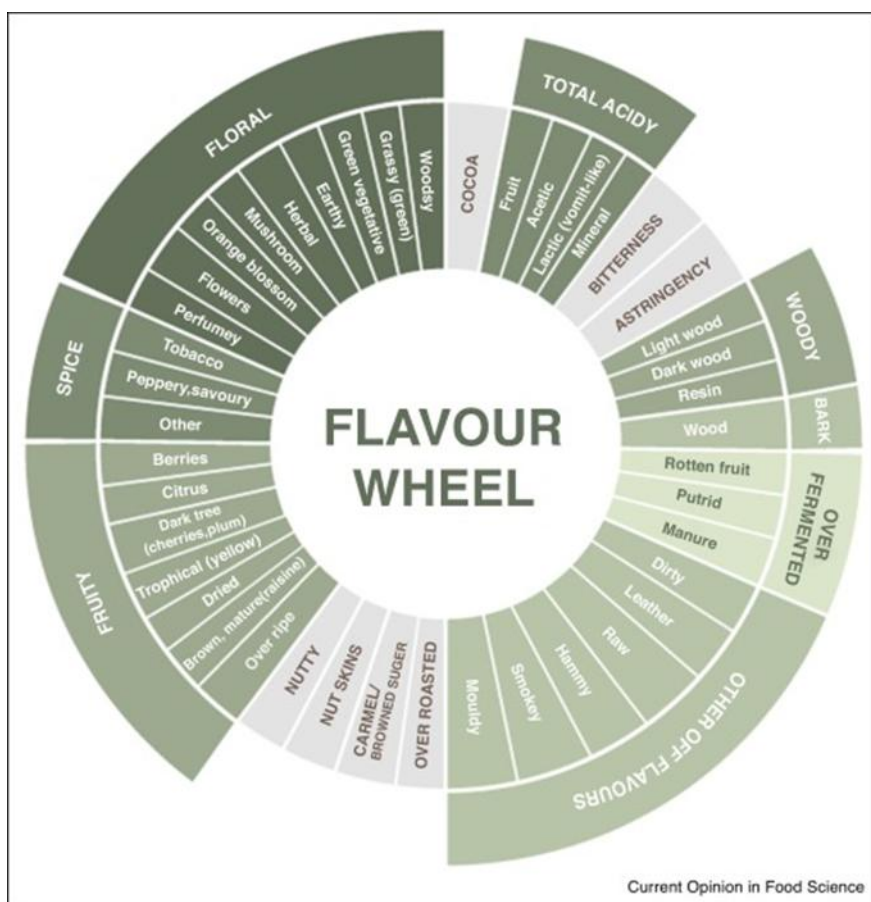
No	ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΗ ΟΣΜΗ
1	3-Μέθυλοβουτανόλη	Βύνης
2	Αιθυλο-2-μεθυλοβουτανόικο	Φρουτώδης
3	Εξανόλη	Χλωρή
4	Άγνωστη	Φρουτώδης, κηρού
5	2-Μέθυλο-3-ισοπροπυλοπυραζίνη	Μπιζελίου
6	(E)-2-οκτενάλη	Λιπαρή
7	Άγνωστη	Ξυγκιού
8	2-Μέθυλο-3(μεθυλοδιθειο) φουράνιο	Μαγειρευμένου κρέατος
9	2-Αιθυλο-3,5- διμεθυλοπυραζίνη	Γαώδης
10	2,3-Διαιθυλο-5- μεθυλοπυραζίνη	Γαώδης
11	(E)-2-Εννεανόλη	Ξυγκιού, Χλωρή
12	Άγνωστη	Δριμεία
13	Άγνωστη	Γλυκειά
14	Φαινυλακεταλδεΐδη	Μελιού
15	(Z)-4-Επτανόλη	Μπισκότου
16	δ-Οκτενολακτόνη	Γλυκειά, φοινικοκαρύδας
17	δ-Δεκαλακτόνη	Γλυκειά, ροδάκινου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΕΝΩΣΕΙΣ ΠΟΥ ΔΙΑΜΟΡΦΩΝΟΥΝ ΤΟ FLAVOUR

Για τον προσδιορισμό της ποιότητας των κόκκων κακάο χρησιμοποιούνται αρκετοί δείκτες. Μεταξύ αυτών το μέγεθος και ο αριθμός των σπερμάτων, το χρώμα και η οξύτητά τους. Ωστόσο, ο πιο σημαντικός δείκτης ποιότητας των κόκκων κακάο είναι η ποσότητα και ο τύπος πτητικών αρωματικών ενώσεων που διαμορφώνουν το flavour (Magi *et al.*, 2012, Krähmer *et al.*, 2015). Για την αποδοχή των κόκκων κακάο και των προϊόντων κακάο, όπως η σοκολάτα, το flavour παίζει κρίσιμο ρόλο (Afoakwa *et al.*, 2008) και κατά συνέπεια συμβάλλει στον καθορισμό της ποιότητας (Owusu, 2010). Το χαρακτηριστικό flavour των κόκκων κακάο οφείλεται σε ένα πολύ πλούσιο πτητικό κλάσμα που αποτελείται από μίγμα εκατοντάδων ενώσεων (Magi *et al.*, 2012). Επί του παρόντος, έχουν εντοπιστεί περισσότερες από 600 αρωματικές ενώσεις στους κόκκους κακάο και στα προϊόντα κακάο (Crafack *et al.*, 2014). Αυτά τα συστατικά περιλαμβάνουν ετεροκυκλικές ενώσεις αζώτου και οξυγόνου, αλδεΐδες, κετόνες, εστέρες, αλκοόλες, υδρογονάνθρακες, νιτρίλια και σουλφίδια, πυραζίνες, αιθέρες, φουράνια, θειαζόλες, πυρόνες, οξέα, φαινόλες, ιμίνες, αμίνες, οξαζόλες και πυρόλες (Hoskin & Dimick, 1984, Schnermann & Schieberle, 1997, Jinap *et al.*, 1998, Counet *et al.*, 2002, Taylor, 2002, Granvogl *et al.*, 2006, Reineccius, 2006, Frauendorfer & Schieberle, 2008, Afoakwa *et al.*, 2008, Ziegleder, 2009).

Οι περισσότερες από αυτές τις ενώσεις έχουν ιδιαίτερο, χαρακτηριστικό flavour. Έτσι, ενώ οι περισσότεροι εστέρες αποδίδουν φρουτώδες χαρακτηριστικό flavour ανθέων, οι πυραζίνες δίνουν συνήθως γαιώδεις οσμές και flavour ψητού (Owusu, 2010). Οι αρωματικές ενώσεις στους σπόρους κακάο σχηματίζονται κατά το καβούρδισμα από πρόδρομες ενώσεις που παράγονται κατά τις διαδικασίες της ζύμωσης και ξήρανσης. Οι αρωματικές ενώσεις στους σπόρους κακάο επηρεάζονται επομένως από παράγοντες, όπως ο τύπος του κακάο (γονότυπος), η σύνθεση των σπόρων, ο τύπος του εδάφους, η ηλικία του κακαόδεντρου, μετασυλλεκτικοί χειρισμοί, όπως η προετοιμασία της πούλπας, η ζύμωση και η ξήρανση, βιομηχανικές διεργασίες όπως το καβούρδισμα, καθώς επίσης η αποθήκευση και μεταφορά (Afoakwa *et al.*, 2008, Afoakwa, 2010, Owusu *et al.*, 2011, Crafack *et al.*, 2014). Ωστόσο, ο βαθμός στον οποίο συμβάλλει καθένας από τους παραπάνω

παράγοντες στην τελική ποιότητα δεν είναι ακόμη σαφής. Η κατανόηση των παραγόντων που συμβάλλουν στις μεταβολές του χαρακτήρα της γεύσης, βελτιώνεται, καθώς αυξάνονται τα εξειδικευμένα προϊόντα σοκολάτας που διατίθενται στην αγορά και αυτό εκτιμάται ότι θα έχει σημαντικές εμπορικές επιπτώσεις. Η σοκολάτα συνδέεται συνήθως με τις ακόλουθες νότες γεύσης: φρουτώδης, πικάντικη, λουλουδάτη (ανθέων), κακάο, όξινη, πικρή, στυπτική, ξυλώδης, καθώς και με ορισμένα off-flavours, όπως φαίνεται στο παράδειγμα του τροχού της γεύσης σοκολάτας (Εικόνα 5.1).



Εικόνα 5.1. Τροχός flavour κακάο και σοκολάτας (CABISCO/ECA/FCC, 2015, Engeseth & AcPangan, 2018)

Η αισθητηριακή αξιολόγηση των προϊόντων κακάο απαιτεί καθορισμό κριτηρίων και κατανόηση καθενός από τα επιλεγμένα αισθητήρια χαρακτηριστικά. Το άρωμα είναι μια πρώτη βασική πτυχή της αισθητηριακής ποσοτικής αξιολόγησης από ομάδα εκπαιδευμένων δοκιμαστών για ένα προϊόν κακάο που ελέγχεται, είτε σε υγρή μορφή, είτε σε σκόνη. Η αξιολόγηση της γεύσης που έπεται της

αξιολόγησης του αρώματος, συνοδεύεται από εκτίμηση του κατά πόσον υπάρχει ισορροπία μεταξύ πικράδας και οξύτητας ή εάν μία από αυτές τις νότες είναι υπερβολική. Τέλος, αξιολογούνται όλες οι σχετιζόμενες με το κακάο γεύσεις, καθώς και οι τυχόν ελαττωματικές νότες (off-flavours) (Januszezwska, 2018).

Πίνακας 5.1. Σύνοψη των παραγόντων που επηρεάζουν τη γεύση του κακάο (Kongor *et al.*, 2016).

Παράγοντας	Επίδραση στο <i>flavour</i> του κακάο
Γονότυπος κακάο	Επηρεάζει τον τύπο και την ποσότητα των συστατικών των σπόρων (πρωτεϊνών, υδατανθράκων, πολυφαινολών) που αποικοδομούνται κατά τη διάρκεια της ζύμωσης και ξήρανσης, οδηγώντας στον σχηματισμό προδρόμων ενώσεων γεύσης.
De-pulping	Αφαιρεί τμήμα του πολτού πριν τη διαδικασία της ζύμωσης και ως εκ τούτου μειώνει την ποσότητα των ζυμώσιμων σακχάρων, οδηγώντας στην παραγωγή λιγότερων οξέων.
Αποθήκευση λοβών	Μειώνει τον όγκο του πολτού ανά σπόρο, λόγω εξάτμισης νερού και υδρόλυσης της σακχαρόζης. Μειώνει τη συνολική περιεκτικότητα σε σάκχαρα και αυξάνει τον μικρο-αερισμό εντός του πολτού, με αποτέλεσμα τον περιορισμό της αλκοολικής ζύμωσης και τη μείωση της παραγόμενης ποσότητας οξικού οξέος.
Ζύμωση	Παράγονται πρόδρομες ενώσεις γεύσης, ήτοι ελεύθερα αμινοξέα, πεπτίδια και ανάγοντα σάκχαρα, από τα οποία προκύπτουν πτητικές αρωματικές ουσίες. Τα πολυφαινολικά συστατικά οξειδώνονται και πολυμερίζονται σε αδιάλυτες ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους (τανίνες), γεγονός που οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσής τους και, ως εκ τούτου, μείωση της πικράδας και στυπτικότητας των σπόρων.
Ξήρανση	Φυσική απώλεια οξύτητας, λόγω μετανάστευσης πτητικών οξέων στο περιβάλλον και βιοχημικής οξείδωσης οξικού οξέος στους σπόρους που οδηγεί σε λιγότερα οξέα. Οξείδωση και πολυμερισμός πολυφαινολών που οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσής τους. Λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις μη-ενζυμικής αμαύρωσης (Maillard), οδηγώντας στο σχηματισμό πτητικών κλασμάτων, π.χ. πυραζινών.
Καβούρδισμα	Εξάτμιση πτητικών οξέων, με αποτέλεσμα τη μείωση της οξύτητας και της υπόξινης γεύσης. Οι πρόδρομες ενώσεις γεύσης (ελεύθερα αμινοξέα, μικρού μήκους πεπτίδια, ανάγοντα σάκχαρα) εμπλέκονται σε αντιδράσεις Maillard και σε αποικοδόμηση Strecker, οδηγώντας στην παραγωγή ενώσεων που συμβάλουν στο επιθυμητό <i>flavour</i> .

5.1 Επίδραση γονότυπου και προέλευσης κακάο στην ποιότητα της γεύσης

Το *Theobroma cacao* είναι ένα φυτό με σημαντική γενετική ποικιλομορφία και περισσότερες από 14.000 γνωστές διαφορετικές ποικιλίες (McShea *et al.*, 2008). Οι κύριες ποικιλίες των ειδών με εμπορικό ενδιαφέρον για την παραγωγή κακάο και σοκολάτας είναι οι Forastero, Criollo, Trinitario και Nacional (Giacometti *et al.*, 2015). Οι ποικιλίες αυτές διακρίνονται από τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του καρπού, τη γεωγραφική προέλευση και τα χαρακτηριστικά της γεύσης (Biehl & Ziegleder, 2003a).

Η ποιότητα της γεύσης των κόκκων κακάο εξαρτάται από τον γονότυπο και την προέλευση του δέντρου κακάο. Οι ποικιλίες εμφανίζουν διαφορές όσον αφορά τη μορφολογία των λοβών, την απόδοση των σπόρων, τα χαρακτηριστικά της γεύσης και την αντοχή σε εχθρούς και ασθένειες (Afoakwa *et al.*, 2008, Afoakwa, 2010, Adeyeye *et al.*, 2010). Κάθε τύπος κακάο έχει ένα μοναδικό δυνητικό χαρακτήρα γεύσης (flavour) (Afoakwa *et al.*, 2008). Αυτές οι διαφορές στη γεύση μπορούν να αποδοθούν στην εγγενή γενετική σύνθεση του σπόρου, στη βοτανική προέλευση, στην τοποθεσία της καλλιέργειας, αλλά και στις συνθήκες ανάπτυξης, όπως το κλίμα, η φωτοπερίοδος και οι βροχοπτώσεις, οι συνθήκες του εδάφους, η ωρίμανση, ο χρόνος συγκομιδής και ο χρόνος μεταξύ συγκομιδής και ζύμωσης των σπόρων. Οι παράγοντες αυτοί συμβάλλουν σε παραλλαγές, όσον αφορά την τελική διαμόρφωση της γεύσης και του αρώματος (flavour).

Η ποικιλία Forastero (*Theobroma cacao* L. ssp. *shaerocarpum* Cuat) είναι ένας παραγωγικός τύπος κακάο που καλλιεργείται από την ιστορική εποχή. Οι σπόροι είναι μικροί και πεπλατυσμένοι, με βιολετί κοτυληδόνες (Wood & Lass 1988). Περιλαμβάνει αρκετές υποκατηγορίες που βρίσκονται στη Δυτική Αφρική και τη Νότια Αμερική (Wood & Lass, 1988, Rusconi & Conti, 2010). Το Amelonado είναι η πιο γνωστή υποκατηγορία του τύπου Forastero που καλλιεργείται εκτενώς στη Δυτική Αφρική, με εξαίρεση το Καμερούν. Παρουσιάζει μεγάλη γενετική παραλλακτικότητα και χρησιμοποιείται για παραγωγή κακάο στις κύριες παραγωγές χώρες (Jahurul *et al.*, 2013). Το κακάο της ομάδας Forastero παρουσιάζει έντονη βασική γεύση σοκολάτας και συνήθως ταξινομείται ως χύμα (bulk), βασικό (basic) ή

σύνηθες (ordinary) (Aprotosoiaie *et al.*, 2016). Το χύμα κακάο αντιπροσωπεύει πάνω από το 90% της παγκόσμιας παραγωγής και χρησιμοποιείται για την παραγωγή μάζας κακάο, σκόνης κακάο, βουτύρου κακάο και σοκολάτας (γάλακτος ή μαύρης) (Fowler, 2009). Τα ευρήματα των Ortiz de Bertorelli *et al.* (2009) έδειξαν ότι οι κόκκοι κακάο Forastero έχουν υψηλότερο pH (μετά τη ζύμωση και την ξήρανση), συγκριτικά με τους κόκκους της ποικιλίας Criollo. Έτσι, η σοκολάτα που παράγεται από κόκκους Forastero είναι λιγότερο πικρή και λιγότερο στυπτική και όξινη από τη σοκολάτα που παράγεται από κόκκους Criollo ή Trinitario (Clapperton *et al.*, 1994, deMuijnck, 2005, Sukha *et al.*, 2008).

Η ποικιλία Criollo καλλιεργείται από τους προϊστορικούς χρόνους στην Κεντρική Αμερική και είναι η ποικιλία που χρησιμοποιούσαν οι Μάγια (Wood & Lass, 1988, Rusconi & Conti, 2010). Σήμερα είναι πολύ σπάνια και τα δέντρα τύπου Criollo βρίσκονται μόνο στην Κεντρική Αμερική, στη Βενεζουέλα, τη Μαδαγασκάρη, τη Σρι Λάνκα και τη Σαμόα. Οι ώριμοι λοβοί τους είναι κίτρινοι ή κόκκινοι και τα σπέρματα είναι μεγάλα, στρογγυλεμένα, με λευκές κοτυληδόνες (Fowler, 2009, Jahurul *et al.*, 2013). Αυτή η ποικιλία παρουσιάζει χαμηλή αντοχή σε εχθρούς και ασθένειες, αλλά και στις κλιματολογικές αλλαγές, και έχει χαμηλές αποδόσεις (Ziegleder, 1990, Jahurul *et al.*, 2013). Το κακάο Criollo είναι εξαιρετικά αρωματικό και αναπτύσσει γεύσεις ήπιες, γλυκές, γήινες, ανθέων ή ομοιάζουσες με αυτές του τσαγιού (Ziegleder, 1990). Η Βενεζουέλα είναι ο μεγαλύτερος παραγωγός κακάου Criollo (Jahurul *et al.*, 2013).

Η ποικιλία Trinitario είναι ένα υβρίδιο των ποικιλιών Criollo και Forastero. Έχει υψηλότερες αποδόσεις και είναι λιγότερο ευαίσθητο σε ασθένειες, από ό,τι οι άλλες ποικιλίες (Jahurul *et al.*, 2013). Τα δέντρα Trinitario βρίσκονται μόνο στις καλλιεργημένες εκτάσεις των Δυτικών Ινδιών, της Νότιας Αμερικής και της Κεντρικής Αμερικής (Wood & Lass 1988). Η ποικιλία αυτή παρουσιάζει ισχυρούς βασικούς χαρακτήρες σοκολάτας και μια ιδιαίτερη γεύση που μοιάζει με αυτή του κρασιού (Giacometti *et al.*, 2015).

Η ποικιλία Nacional καλλιεργείται μόνο στον Ισημερινό. Έχει μεγάλους σπόρους χρώματος ανοιχτού μωβ και παράγει τη γεύση Arriba με αρωματικές,

λουλουδάτες, πικάντικες και πράσινες νότες (Afoakwa *et al.*, 2008). Οι τύποι Criollo, Trinitario και Nacional χαρακτηρίζονται από «εκλεκτές» γεύσεις ή γεύσεις κακάο που περιγράφονται ως αρωματικές ή λείες, με νότες φρουτώδεις, σταφίδας και ανθέων, πικάντικες, καρυδιών, μελάσας και καραμέλας (Afoakwa *et al.*, 2008). Χρησιμοποιούνται κυρίως για την παραγωγή μαύρης σοκολάτας και αντιπροσωπεύουν 5-10% της παγκόσμιας αγοράς κακάο (Rusconi & Conti, 2010).

5.2 Επίδραση μετασυλλεκτικών χειρισμών στη διαμόρφωση του flavour

Μετά τη συγκομιδή, οι σπόροι κακάο υφίστανται σύνθετη επεξεργασία που μεταβάλλει τις αρχικές χημικές και φυσικές τους ιδιότητες, προκειμένου να αυξήσει τη γευστικότητα των σπόρων, προσδίδοντας γεύσεις σοκολάτας (McShea *et al.*, 2008, Aculey *et al.*, 2010). Η κύρια επεξεργασία περιλαμβάνει τα στάδια ζύμωσης και ξήρανσης. Η δευτερεύουσα επεξεργασία μετατρέπει τους σπόρους κακάο σε τελικά προϊόντα και περιλαμβάνει ψήσιμο, αλκαλοποίηση και κονσάρισμα (conching). Συνήθως πραγματοποιούνται στη χώρα προέλευσης και παίζουν κρίσιμο ρόλο στο προφίλ της γεύσης των αποξηραμένων κόκκων κακάο (Krämer *et al.*, 2015). Η πολύπλοκη σύνθεση της γεύσης των κόκκων κακάο εξαρτάται από τον γονότυπο των σπόρων και πιο συγκεκριμένα από την περιεκτικότητα σε πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες και πολυφαινόλες, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Ωστόσο, είναι πιθανό και μπορεί να συμβεί συχνά, οι παραγόμενοι κόκκοι κακάο να έχουν φτωχό προφίλ γεύσης, εξαιτίας ακατάλληλων μετασυλλεκτικών χειρισμών.

5.2.1 Προετοιμασία του πολτού (Pulp pre-conditioning)

Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει την αλλαγή των ιδιοτήτων του πολτού, πριν την ανάπτυξη μικροοργανισμών κατά τη ζύμωση. Ο πολτός (πούλπα) αποτελεί το υπόστρωμα που μεταβολίζεται από μια πληθώρα μικροοργανισμών κατά τη ζύμωση (Ostovar & Keeney, 1973). Καθώς οι ιδιότητες του υποστρώματος είναι καθοριστικές για την ανάπτυξη και το μεταβολισμό των μικροοργανισμών, οι αλλαγές στον πολτό ενδέχεται να επηρεάζουν την παραγωγή αλκοολών από τις ζύμες και ακολούθως την παραγωγή οξέων από γαλακτικά και οξικά βακτήρια. Αυτές οι αλλαγές μπορεί να αφορούν αλλαγές στην περιεκτικότητα του πολτού σε υγρασία, την περιεκτικότητα σε σάκχαρα και τον όγκο του πολτού ανά σπόρο,

καθώς και τις μεταβολές που σχετίζονται με το pH και την οξύτητα του πολτού. Η αφαίρεση ορισμένης ποσότητας πολτού και η μείωση των ζυμώσιμων σακχάρων έχει αποδειχθεί ότι συμβάλλει στη μικρότερη παραγωγή οξέων κατά τη ζύμωση, οδηγώντας σε λιγότερο όξινους κόκκους κακάο (Afoakwa *et al.*, 2012). Μελέτες έχουν δείξει ότι οι προ-ζυμωτικοί χειρισμοί έχουν σημαντικές επιδράσεις στην αλλαγή της οξύτητας των κόκκων του κακάο και της περιεκτικότητάς τους σε πολυφαινόλες, και ως εκ τούτου επηρεάζουν το flavour των κόκκων (Meyer *et al.*, 1989, Nazaruddin *et al.*, 2006, Afoakwa *et al.*, 2012). Η προετοιμασία του πολτού πριν από τη ζύμωση μπορεί να γίνει με τρεις βασικούς τρόπους και συγκεκριμένα με αποθήκευση των λοβών, μηχανική ή ενζυμική αφαίρεση του πολτού (de-pulping) ή άπλωμα των σπερμάτων (bean spreading) (Biehl *et al.*, 1989, Schwan & Wheals, 2004, Afoakwa *et al.*, 2011a). Με άλλα λόγια, ο πολτός μπορεί να υποστεί προετοιμασία είτε εντός των λοβών (αποθήκευση των λοβών) πριν το σύστημα σπερμάτων-πολτού υποστεί ζύμωση, είτε έξω από τους λοβούς, με μηχανική ή ενζυμική διαδικασία (de-pulping και bean spreading).

5.2.2 Ζύμωση

Είναι ένα βασικό στάδιο στην επεξεργασία των σπερμάτων κακάο που καθορίζει το θάνατο των σπόρων και ευνοεί την απομάκρυνση του πολτού και την επακόλουθη ξήρανση. Ο σχηματισμός των προδρομών ενώσεων γεύσης, η μείωση της πικράδας και της στυφάδας, καθώς και η ανάπτυξη του χρώματος, ξεκινούν κατά τη διάρκεια της ζύμωσης (Afoakwa *et al.*, 2008). Η διαδικασία της ζύμωσης ξεκινά με μια αναερόβια φάση που λαμβάνει χώρα τις πρώτες 24 έως 36 ώρες μετά τη συγκομιδή και το άνοιγμα των λοβών. Σε αυτή τη φάση, τα σπέρματα και ο πολτός εκτίθενται σε πολλούς μικροοργανισμούς. Η μικροβιακή οικολογία της ζύμωσης του κακάο περιλαμβάνει διάφορες ομάδες μικροοργανισμών, ήτοι ζύμες, βακτήρια (γαλακτικού και οξικού οξέος, είδη του γένους *Bacillus*) και νηματοειδείς μύκητες. Τα είδη που κυριαρχούν κατά τη διάρκεια της ζύμωσης είναι ζύμες, π.χ. *Hansenia sporaguilliermondii* και *Pichia kudriavzevii*, βακτήρια του γαλακτικού οξέος (LAB), όπως τα *Kluyveromyces marxianus* και *Lactobacillus plantarum*, και βακτήρια του οξικού οξέος, π.χ. *L. fermentum*, *Acetobacter pasteurianus* και *Gluconobacter frateurii* (Ho *et al.*, 2014). Τα σάκχαρα (σακχαρόζη, γλυκόζη, φρουκτόζη) από τον

όξινο πολτό ($\text{pH} < 4$) υφίστανται αλκοολική ζύμωση που πραγματοποιείται από τις ζύμες και οδηγεί στην παραγωγή αιθανόλης. Μερικές ζύμες ξεκινούν την αποικοδόμηση της πηκτίνης των τοιχωμάτων των κυττάρων που αποτελούν τον πολτό και παράλληλα ευνοούν τον αερισμό (Afoakwa, 2012, Nigam & Singh, 2014). Η μικροβιακή δραστηριότητα καθορίζει τις δομικές αλλαγές που συμβάλλουν στην αναίρεση της διαμερισματοποίησης ενζύμων και υποστρωμάτων, διευκολύνοντας τις κινήσεις των κυτταρικών συστατικών (Afoakwa *et al.*, 2008).

Μετά από 48-96 ώρες, η δραστηριότητα των ζυμών αναστέλλεται, λόγω του αερισμού, της αυξημένης συγκέντρωσης αλκοόλης και της αύξηση του pH (ως αποτέλεσμα της εξάντλησης του κιτρικού οξέος από τον μεταβολισμό των ζυμών), γεγονός που ευνοεί την ανάπτυξη βακτηρίων του γαλακτικού οξέος. Η ζύμωση των σακχάρων του πολτού παράγει γαλακτικό οξύ, οξικό οξύ, αιθανόλη και διοξειδίο του άνθρακα. Προς το τέλος της 2^{ης} φάσης, τα βακτήρια του γαλακτικού οξέος παραχωρούν τη θέση τους σε εκείνα του οξικού οξέος που είναι υπεύθυνα για την οξείδωση της αιθανόλης σε οξικό οξύ. Όλες οι αντιδράσεις που συμβαίνουν σε αυτή τη φάση είναι εξώθερμες και θερμαίνουν τη μάζα του κακάο στους 45-52°C, διαδικασία που θεωρείται απαραίτητη για την ανάπτυξη της γεύσης. Τα βακτήρια του οξικού οξέος διαδραματίζουν βασικό ρόλο στο σχηματισμό των πρόδρομων ενώσεων γεύσης (Giacometti *et al.*, 2015). Ορισμένα τελικά μικροβιακά μεταβολικά προϊόντα (π.χ. οξικό οξύ) διαχέονται εντός των σπερμάτων, προκαλώντας το θάνατο των κοτυληδόνων (Biehl & Ziegler, 2003b). Ως συνέπεια της εξάντλησης του υποστρώματος, η παραγωγή οξικού οξέος σταματά και η περαιτέρω οξείδωση του οξικού οξέος οδηγεί σε αργή αύξηση του pH του πολτού, περίπου έως την τιμή 5. Οι τιμές pH 3,8 και 5,8 θεωρούνται βέλτιστες για τη δράση των ενδογενών πρωτεασών που εμπλέκονται στην αποικοδόμηση πρωτεϊνών των σπερμάτων του κακάο και στη δημιουργία προδρόμων ενώσεων γεύσης (Afoakwa *et al.*, 2008, Ho *et al.*, 2014). Η τιμή pH του πολτού, η θερμότητα και ο υψηλός αερισμός της μάζας του κακάο προς τα τελευταία στάδια της ζύμωσης, συνδέονται συχνά με την αύξηση του αριθμού των αερόβιων βακτηρίων που σχηματίζουν ενδοσπόρια. Εάν η ζύμωση συνεχιστεί για πολύ καιρό, αυτά τα βακτήρια και η ανάπτυξη ανεπιθύμητων μυκήτων μπορούν να οδηγήσουν στην παραγωγή ορισμένων off-flavours (Schwan & Wheals, 2004).

Κατά τη διάρκεια της ζύμωσης, συμβαίνουν πολύπλοκες βιοχημικές αντιδράσεις, όπως η αναγωγή σακχάρων και αζωτούχων ενώσεων, οι οποίες παράγουν πρόδρομες ενώσεις γεύσης κακάο. Οι συγκεντρώσεις και η αναλογία των προδρόμων ενώσεων γεύσης στο τέλος της ζύμωσης είναι ζωτικής σημασίας για τη βέλτιστη ανάπτυξη πτητικών ενώσεων κατά το καβούρδισμα των σπερμάτων. Κατά τη διάρκεια της αναερόβιας φάσης, η σακχαρόζη υδρολύεται μερικώς σε ανάγοντα σάκχαρα, οι πρωτεΐνες υφίστανται πρωτεόλυση σε πεπτίδια και αμινοξέα, και οι πολυφαινόλες υδρολύονται και οξειδώνονται. Η αερόβια φάση χαρακτηρίζεται από οξειδωτικές αντιδράσεις, όπως η οξείδωση συμπλόκων ενώσεων πρωτεϊνών-πολυφαινολών, και αντιδράσεις συμπύκνωσης μεταξύ καρβονυλικών ενώσεων και αμινών που μειώνουν τη στυφάδα (Afoakwa *et al.*, 2008). Επίσης, κατά τη ζύμωση συμβαίνουν αλλαγές χρώματος που συνδέονται επίσης με την τελική γεύση του κακάο (Afoakwa *et al.*, 2008). Οι σπόροι που δεν έχουν υποστεί επαρκή ζύμωση εμφανίζουν σκούρο γκρι χρώμα και είναι πιο στυφοί, ενώ οι πλήρως ζυμωμένοι σπόροι έχουν καστανή χροιά (Caligiani *et al.*, 2007, Aculey *et al.*, 2010). Σπόροι που έχουν υποστεί μερική ζύμωση έχουν μωβ χρώμα και το προφίλ της γεύσης τους είναι πικρό και τραχύ. Η μεταγενέστερη επεξεργασία αυτών των σπερμάτων οδηγεί σε απώλεια γεύσης στο τελικό προϊόν (Caligiani *et al.*, 2007).

Πολλοί παράγοντες επηρεάζουν τη ζύμωση, όπως η εφαρμοζόμενη μέθοδος, η διάρκεια και ταχύτητά της, οι συνθήκες αποθήκευσης των λοβών και ο γονότυπος των σπόρων κακάο, οδηγώντας σε σημαντικές διαφορές στην ποιότητα του τελικού προϊόντος (Afoakwa, 2012, Afoakwa *et al.*, 2013). Οι χρήση πλατφορμών, η τοποθέτηση των σπερμάτων σε στιβάδες και η χρήση καλαθιών, δίσκων ή κιβωτίων αποτελούν τις ευρύτερα εφαρμοζόμενες μεθόδους ζύμωσης (Guehi *et al.*, 2010b). Η μέθοδος της στιβασίας σε σωρούς προσφέρει καλύτερη ποιότητα κακάο από τη μέθοδο των ξυλοκιβωτίων, γιατί εξασφαλίζει μεγαλύτερη ομοιομορφία ζύμωσης (Guehi *et al.*, 2010a). Επιπλέον, η μέθοδος των κιβωτίων επηρεάζει σημαντικά την τιμή του pH και τα επίπεδα τανινών και σακχάρων, καθώς και την παρουσία μωβ σπερμάτων. Η μέθοδος της πλατφόρμας έχει χαμηλό ρυθμό ζύμωσης και μπορεί να εφαρμοστεί επαρκώς στα σπέρματα Criollo, τα οποία απαιτούν ζύμωση σύντομης διάρκειας (2 ή 3 ημέρες) (Saltini *et al.*, 2013). Αντίθετα, δεν μπορεί να εφαρμοστεί

στην ποικιλία Forastero, η οποία απαιτεί μεγαλύτερης διάρκειας ζύμωση (5-8 ημέρες) (Giacometti *et al.*, 2015). Η διάρκεια της ζύμωσης έχει αντίκτυπο στο pH και τη θερμοκρασία που αναπτύσσεται σε αυτή τη διαδικασία, επηρεάζοντας τις ενζυμικές διεργασίες. Καθώς οι συνθήκες αυτές δεν είναι σταθερές, αλλά μεταβάλλονται στα διάφορα στάδια της ζύμωσης, επηρεάζουν τη δράση των ενζύμων: οι αμινοπεπτιδάσες, η ιμπερτάση και η πολυφαινολοξειδάση απενεργοποιούνται σε μεγάλο βαθμό, ενώ η καρβοξυπεπτιδάση απενεργοποιείται μερικώς. Αντίθετα, οι ενδοπρωτεάσες και οι γλυκοζιδάσες παραμένουν ενεργές. Εάν το pH γίνει πολύ όξινο κατά το πρώιμο στάδιο της διαδικασίας, μερικά από αυτά τα ένζυμα θα απενεργοποιηθούν και θα υπάρξει σημαντική μείωση των πρόδρομων ενώσεων γεύσης (Camu *et al.*, 2008). Οι διαφορετικοί γονότυποι του κακάο έχουν διαφορετικές ενζυμικές δραστηριότητες. Οι Hansen *et al.* (2000) ανέλυσαν 10 γονότυπους κόκκων κακάο, αποδεικνύοντας ότι υπάρχουν σημαντικές διαφορές στις ενζυμικές τους δραστηριότητες. Οι πιο έντονες διαφορές βρέθηκαν στους γονότυπους PA7 (υψηλή γεύση κακάο), οι οποίοι είχαν τις υψηλότερες δραστηριότητες ενδοπρωτεάσης και αμινοπεπτιδάσης, καθώς και στον γονότυπο UIT1 (χαμηλή γεύση κακάο), ο οποίος είχε τα χαμηλότερα επίπεδα δραστηριότητας ενδοπρωτεάσης, αμινοπεπτιδάσης και καρβοξυπεπτιδάσης.

Η υπερβολική ζύμωση χαρακτηρίζεται από αυξημένη τιμή pH, παρουσία χαρακτηριστικού off-flavour (hammy), και έντονο σκούρο χρώμα ή αμαυρώσεις των σπερμάτων (Biehl & Ziegleder, 2003b, Nigam & Singh, 2014). Γενικά, μια περίοδος 6 ημερών ζύμωσης θεωρείται βέλτιστη για την παραγωγή προδρόμων ενώσεων γεύσης (Giacometti *et al.*, 2015).

5.2.3 Ξήρανση

Κατά τη διάρκεια του σταδίου της ξήρανσης, η περιεκτικότητα των σπόρων σε υγρασία μειώνεται στο βέλτιστο (περίπου 7-7,5%), ώστε να αποφευχθεί η περαιτέρω ζύμωση και να περιοριστεί η μόλυνση με μύκητες και η φθορά των κόκκων κατά την αποθήκευση. Η συγκεκριμένη φάση διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη μείωση της πικράδας, της στυπτικότητας και της οξύτητας, ενώ παράλληλα συμβάλλει στην ανάπτυξη της χαρακτηριστικής γεύσης και του καστανού χρώματος

(Afoakwa *et al.*, 2008, Merkus, 2014). Οι χημικές αλλαγές περιλαμβάνουν τη μείωση της οξύτητας, λόγω της απώλειας πτητικών οξέων από τους σπόρους, όταν η ξήρανση πραγματοποιείται με βραδύ ρυθμό. Όταν αυτοί στεγνώνουν γρήγορα, παρουσιάζουν σκλήρυνση του κελύφους που αποτρέπει την απώλεια οξικού οξέος. Οι οξειδωτικές διεργασίες που ξεκίνησαν κατά τη ζύμωση συνεχίζονται και κατά το στάδιο της ξήρανσης. Οι πολυφαινολοξειδάσες παραμένουν ενεργές, καταλύοντας το μετασχηματισμό πολυφαινολικών ενώσεων σε κινόνες που, με τη σειρά τους, υφίστανται συμπύκνωση με ελεύθερες αμινικές και σουλφιδικές ομάδες, οδηγώντας στο σχηματισμό σκοτεινόχρωμων πολυμερών ενώσεων (μελανοϊδίνες) (Biehl & Ziegleder, 2003a).

Μεταξύ των μεθόδων ξήρανσης, η ξήρανση στον ήλιο προτιμάται επειδή δίνει μια πιο έντονη γεύση σοκολάτας (Afoakwa *et al.*, 2008). Η τεχνητή ξήρανση μπορεί να οδηγήσει σε off-flavours καπνιστού, ζαμπόν (hammy), καουτσούκ ή βενζίνης (Bernaert *et al.*, 2012). Οι κόκκοι κακάο που έχουν υποστεί βαθμιαία ξήρανση (step-up-dried cocoa beans) παρουσιάζουν το καλύτερο προφίλ γεύσης, με χαμηλή οξύτητα και χαμηλή πικράδα και στυπτικότητα (Giacometti *et al.*, 2015). Οι καλής ποιότητας κόκκοι που έχουν υποστεί σωστή ξήρανση (well-dried), αναγνωρίζονται από το καφέ χρώμα τους, τη χαμηλή στυπτικότητα και τη χαμηλή πικράδα, καθώς και από την απουσία δυσάρεστων οσμών-γεύσεων (off-flavors), όπως οι νότες καπνιστού και η υπερβολική οξύτητα (Afoakwa *et al.*, 2008). Η ελλιπής ξήρανση και ο εμποτισμός με υγρασία λόγω βροχών παράγουν υψηλές συγκεντρώσεις καρβονυλικών ενώσεων με έντονη μυρωδιά και αρωματικές ουσίες που προσδίδουν ξένες οσμές, π.χ. hammy off-flavors (Afoakwa *et al.*, 2008).

5.3. Επίδραση της βιομηχανικής επεξεργασίας στο flavour του κακάο

5.3.1. Καβούρδισμα

Μετά τη ζύμωση και την ξήρανση, η επεξεργασία συνεχίζεται με καθαρισμό, ανάμειξη, θερμική προ-επεξεργασία, λίνισμα και καβούρδισμα. Κατά τη διάρκεια του λινίσματος, οι κοτυληδόνες, γνωστές και ως μύτες κακάο, διαχωρίζονται από τα κελύφη τους, μετά το σπάσιμο και το κοσκίνισμα (Biehl & Ziegleder, 2003b). Το καβούρδισμα των κόκκων του κακάο είναι το πιο σημαντικό από τα στάδια της

επεξεργασίας των σπερμάτων. Σε αυτή τη φάση, αναπτύσσεται η τυπική γεύση καβουρδίσματος και σοκολάτας και η χαρακτηριστική υφή των κόκκων. Απομακρύνονται τα ανεπιθύμητα πτητικά συστατικά (π.χ. οξικό οξύ) και η περιεκτικότητα σε υγρασία μειώνεται στο 1-2% (Nair Prabhakaran, 2010, Giacometti *et al.*, 2015). Το καβούρδισμα επηρεάζει την ικανότητα των πολυφαινολών να αλληλεπιδρούν με τις πρωτεΐνες, με αποτέλεσμα τη μείωση της στυπτικότητας (Misnawi *et al.*, 2005, Ioannone *et al.*, 2015). Οι πρόδρομες ενώσεις γεύσης (ελεύθερα αμινοξέα, ολιγοπεπτίδια και αναγωγικά σάκχαρα) συμμετέχουν στις μη-ενζυμικές αντιδράσεις αμαύρωσης (αντιδράσεις Maillard) (McShea *et al.*, 2008). Οι ελεύθερες αμινομάδες των αμινοξέων αντιδρούν με τις δραστικές καρβονυλομάδες της γλυκόζης και της φρουκτόζης (Jumnongron *et al.*, 2012). Στην πρώτη φάση, λαμβάνονται βάσεις Schiff (N-γλυκοζυλαμίνες και φρουκτοζυλαμίνες), οι οποίες υφίστανται περαιτέρω ταυτομερισμό σε 1,2 εναμινόλες και αναδιάταξη σε ενώσεις Amadori (N-υποκατεστημένες-1-αμινο-2-κετόζες) (Coultate, 2009). Στην επόμενη φάση, υπό όξινες συνθήκες, αυτές οι αμινικές ενώσεις αποσυντίθενται σε 3-δεοξυεξουλόζες που στη συνέχεια χάνουν νερό και δίνουν υδροξυμεθυλοφουρφουράλη (HMF) και άλλα προϊόντα φουρφουράλης. Σε βασικό ή ουδέτερο pH παράγονται ενδιάμεσες ενώσεις (2,3-ενεδιόλη και δεϋδρορεδουκτόνη), οι οποίες οδηγούν σε ενώσεις μαλτόλης και ισομαλτόλης, καθώς και σε α-δικαρβονυλικές ενώσεις. Περαιτέρω αποικοδόμηση (αφυδάτωση, κατακερματισμός και τρανσαμίνωση) των α-δικαρβονυλικών ενώσεων σε μικρότερες αλδεΐδες και κετόνες είναι απαραίτητη για την ανάπτυξη γεύσης κακάο. Μια άλλη σημαντική οδός είναι η αποικοδόμηση Strecker που οδηγεί είτε σε πτητικές αλδεΐδες, είτε σε πτητικές πυραζίνες και άλλες ετεροκυκλικές ενώσεις (Afoakwa *et al.*, 2008, Coultate, 2009). Οι σύνθετες αλληλουχίες αντιδράσεων που ξεκινούν από 2,3-εναμινόλες και περιλαμβάνουν ένα 2^ο αμινοξύ, σε μια αλληλουχία αποδόμησης Strecker, παράγουν πυρόλες και πυριδίνες που πιστεύεται ότι πολυμερίζονται σε σκοτεινόχρωμες μελανοϊδίνες (Coultate, 2009).

Οι βιογενείς αμίνες αποτελούν μια σημαντική κατηγορία ενώσεων που σχηματίζονται κατά το καβούρδισμα. Δεν είναι πτητικές, επομένως δεν συμβάλλουν στη γεύση του κακάο και των προϊόντων του, ωστόσο έχουν σημαντικά

αποτελέσματα στον ανθρώπινο οργανισμό μετά την κατανάλωσή τους. Οι Oracz και Nebesny (2014) εντόπισαν αρκετές βιογενείς αμίνες σε καβουρδισμένους κόκκους κακάο και παρατήρησαν ότι αυτές οι ενώσεις παρουσίασαν μέγιστες συγκεντρώσεις σε κόκκους που καβουρδίστηκαν στις υψηλότερες θερμοκρασίες και σε αέρα με αυξημένη υγρασία. Οι πιο σημαντικές βιογενείς αμίνες που μελετήθηκαν ήταν οι: 2-φαινυλαιθυλαμίνη, τυραμίνη, τρυπταμίνη, σεροτονίνη και ντοπαμίνη. Πιστεύεται ότι σχηματίζονται με αποκαρβοξυλίωση αμινοξέων ή με αμίνωση και τρανσαμίνωση των κετονών και των αλδεϋδών που παράγονται στη διάρκεια της αποικοδόμησης Strecker. Το καβούρδισμα πραγματοποιείται συχνά με τρεις μεθόδους: ψήσιμο ολόκληρων σπόρων, ψήσιμο νιφάδων και liquor roasting. Στο liquor roasting, εφαρμόζεται πρώτα μια θερμική προ-επεξεργασία, στη συνέχεια αφαιρούνται τα κελύφη και οι μύτες μετατρέπονται σε ποτό πριν από το καβούρδισμα (Afoakwa *et al.*, 2008, Winkler, 2014). Οι βέλτιστες παράμετροι ψησίματος εξαρτώνται από την πρώτη ύλη, την ποικιλία του κακάο ή τον τύπο της επιθυμητής γεύσης (Ramli *et al.*, 2006). Γενικά, θεωρείται ότι μια καλή ποιότητα γεύσης συσχετίζεται θετικά με έναν υψηλό βαθμό ψησίματος, χωρίς αυτό να προχωρήσει σε υπερβολικό βαθμό (Saltini *et al.*, 2013). Ο χρόνος ψησίματος κυμαίνεται από 5 έως 120 λεπτά (συνήθως 10-35 λεπτά) και η θερμοκρασία ψησίματος κυμαίνεται από 110°C έως 160°C (συνήθως 120-140°C) (Patzold & Bruckner, 2006, Farah *et al.*, 2012, Kothe *et al.*, 2013, Ioannone *et al.*, 2015). Το υπερβολικό ψήσιμο (πάνω από τους 160°C) οδηγεί στην ανάπτυξη γεύσης «καμένου», καθώς και ανεπιθύμητων ξένων γεύσεων.

5.3.2. Αλκαλοποίηση

Γνωστή και ως "Dutching", η αλκαλοποίηση συνίσταται στην επεξεργασία μάζας κακάο, liquor ή σκόνης κακάο με αλκάλια και μπορεί να πραγματοποιηθεί πριν το καβούρδισμα (Nair Prabhakaran, 2010). Σήμερα, η αλκαλοποίηση εφαρμόζεται για τη βελτίωση του χρώματος και της γεύσης του κακάο και για την αύξηση της ικανότητας διασποράς και της διαλυτότητας της σκόνης κακάο στα αφεψήματα (Jolic *et al.*, 2011, Kothe *et al.*, 2013, Giacometti *et al.*, 2015). Μειώνει τη στυπτικότητα μέσω ενός πολύπλοκου μηχανισμού πολυμερισμού πολυφαινολών (Afoakwa *et al.*, 2008), μειώνει την πικράδα και σκουραίνει την απόχρωση των προϊόντων κακάο (Jolic *et al.*, 2011).

5.3.3. Conching

Το κονσάρισμα (conching) είναι ένα βήμα ανάμιξης και ταυτόχρονης θερμικής επεξεργασίας πολλών ημερών που συμβάλλει στην ανάπτυξη της τελικής γεύσης και στην ομοιόμορφη υφή της σοκολάτας (Bolenz *et al.*, 2003, McShea *et al.*, 2008). Η διαδικασία αυτή βελτιώνει το αρωματικό προφίλ και μειώνει τα επίπεδα ελεύθερων οξέων και άλλων πτητικών υποπροϊόντων των σπόρων κακάο (Becket, 2008, Giacometti *et al.*, 2015). Συνολικά, οι συγκεντρώσεις των αρωματικών ουσιών παρουσιάζουν μείωση μετά το κονσάρισμα (Afoakwa *et al.*, 2008). Συνήθως, η διαδικασία πραγματοποιείται με ανάδευση σε θερμοκρασίες που υπερβαίνουν τους 40°C (Torres-Moreno *et al.*, 2012). Η μαύρη σοκολάτα συνήθως υποβάλλεται σε κονσάρισμα στους 70-82°C (Afoakwa *et al.*, 2008).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο αρωματικός-γευστικός χαρακτήρας του κακάο και δημοφιλών προϊόντων του, όπως οι διάφοροι τύποι σοκολάτας, αποτελεί εξαιρετικά σημαντική παράμετρο ποιότητας που επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την αποδοχή από το καταναλωτικό κοινό και καθορίζει τη συμφωνία με τις απαιτήσεις της αγοράς. Ο μετασχηματισμός των σπερμάτων του κακαόδεντρου σε κακάο πραγματοποιείται μέσω μιας σειράς διαδικασιών που περιλαμβάνουν, μεταξύ άλλων, ζύμωση της πούλπας των καρπών και των κοτυληδόνων, ξήρανση και καθαρισμό των κόκκων κακάο, καβούρδισμα, απομάκρυνση κελυφών και φύτρων, άλεση των κόκκων, πίεση της κακαόμαζας για απομάκρυνση μέρους του λίπους και παραγωγή σκόνης κακάο. Εξέχοντα ρόλο, σε ότι αφορά τη διαμόρφωση του *χαρακτήρα* των προϊόντων αυτών, διαδραματίζουν οι αντιδράσεις μη-ενζυμικής αμαύρωσης που λαμβάνουν χώρα κατά τη φρύξη των κόκκων, σε συνδυασμό με τις σύνθετες φυσικές, βιοχημικές και μικροβιολογικές μετασυσπλεκτικές διεργασίες που συμβάλλουν στην παραγωγή πρόδρομων ενώσεων γεύσης. Οι διαδικασίες αυτές οδηγούν στην παραγωγή ενός πολύπλοκου μίγματος 600 και πλέον πτητικών ενώσεων που διαμορφώνουν το αρωματικό προφίλ του τελικού προϊόντος.

Παρά την τεράστια εμπορική και οικονομική σημασία των προϊόντων κακάο και σοκολάτας, και το αυξημένο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας για την κατανόηση των διαδικασιών ανάπτυξης του αρωματικού χαρακτήρα των προϊόντων αυτών, οι υποκείμενοι μηχανισμοί δεν έχουν, επί του παρόντος, αποσαφηνιστεί. Τα διαθέσιμα βιβλιογραφικά δεδομένα υποδεικνύουν, μεταξύ άλλων, την ανάγκη περαιτέρω διερεύνησης των επιδράσεων της χημικής σύστασης του εδάφους και των τεχνικών καλλιέργειας στη σύνθεση των καρπών, του ρόλου των μικροβιακών κοινοτήτων στην παραγωγή πρόδρομων ενώσεων γεύσης, καθώς και των συνθηκών του καβουρδίσματος στη σύνθεση των παραγόμενων αρωματικών ενώσεων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Aculey PC, Snitkjaer P, Owusu M, Bassompierre M, Takrama J, Nørgaard L, Petersen MA, Nielsen DS (2010). Ghanaian cocoa bean fermentation characterized by spectroscopic and chromatographic methods and chemometrics. *J Food Sci* 75(6): S300–7.

Adeyeye IE, Akinyeye OR, Ogunlade I, Olaofe O, Boluwade OJ (2010). Effect of farm and industrial processing on the amino acid profile of cocoa beans. *Fd Chem* 118, 357–363.

Afoakwa EO, Quao J, Takrama J, Budu AS, Saalia FK (2013). Chemical composition and physical quality characteristics of Ghanaian cocoa beans as affected by pulp pre-conditioning and fermentation. *J Food Sci Technol* 50(6):1097–105.

Afoakwa, EO (2012). Chocolate and cocoa, flavor and quality. *Kirk-Othmer Encyclopedia Chem Technol* 1–19.

Afoakwa, EO (2010). *Chocolate science and technology*. UK: Wiley-Blackwell Publishers, 3–82.

Afoakwa EO, Paterson A, Fowler M, Ryan A (2008). Flavor formation and character in cocoa and chocolate: A critical review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48, 840–857.

Afoakwa EO, Quao J, Takrama J, Budu AS, Saalia FK (2011a). Effect of pulp preconditioning on acidification, proteolysis, sugars and free fatty acids concentration during fermentation of cocoa (*Theobroma cacao*) beans. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 62(7), 755–764.

Afoakwa EO, Quao J, Takrama J, Budu AS, Saalia FK (2012). Influence of pulp preconditioning and fermentation on fermentative quality and appearance of Ghanaian cocoa (*Theobroma cacao*) beans. *International Food Research Journal*, 19(1), 127–133.

Aprotosoae AC, Luca SV, Miron A. (2016). Flavor Chemistry of Cocoa and Cocoa Products-An Overview. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 15(1), 73-91.

Beckett ST (2008). *The science of chocolate*. 2nd ed. Cambridge: RSC Publishing.

Belitz HD, Grosch W, Schieberle P (2018). *Food Chemistry*. Εκδόσεις Τζιόλα.

Bernaert H, Blondeel I, Allegaert L, Lohmueller T. (2012). Industrial treatment of cocoa in chocolate production: health implications. In: Paoletti R, Poli A, Conti A, Visioli F, editors. *Chocolate and health*. Milan/Dordrecht/Heidelberg/London/New York: Springer-Verlag. p 17–30.

Biehl B, Ziegleder G. (2003b). Cocoa: production, products, and use. In: Caballero B, Trugo L, Finglas M, editors. *Encyclopedia of food sciences and nutrition*. 2nd ed. New York: Academic Press. p 1448–63.

Biehl B, Ziegleder G. (2003a). Cocoa: Chemistry of processing. *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition* (2nd ed.), 1436–1448.

Biehl B, Meyer B, Crone G, Pollmann L, Said MB (1989). Chemical and physical changes in the pulp during ripening and post-harvest storage of cocoa pods. *Journal of the Science Food and Agriculture*, 48, 189–208.

Bolenz S, Thiessenhusen T, Schape R. (2003). Fast conching for milk chocolate. *Eur Food Res Technol* 218:62–7.

CABISCO/ECA/FCC (2015). *Cocoa Beans: Chocolate & Cocoa Industry Quality Requirements*.

Caligiani A, Cirlini M, Palla G, Ravaglia R, Arlorio M. (2007). GC-MS detection of chiral markers in cocoa beans of different quality and geographic origin. *Chirality* 19(4):329–34.

Camu N, De Winter T, Addo SK, Takrama JS, Bernaert H, De Vuyst L. (2008). Fermentation of cocoa beans: influence of microbial activities and polyphenol concentrations on the flavour of chocolate. *J Sci Food Agric* 88:2288–97.

Clapperton J, Yow S, Chan J, Lim D, Lockwood R, Romanczyk L, Hammerstone J (1994). The contribution of genotype to cocoa (*Theobroma cacao* L.) flavour. *Tropical Agriculture (Trinidad)*, 71, 303–308.

Coulter TP. (2009). *Food: the chemistry of its components*. 5th ed. Cambridge: RSC Publishing.

Counet C, Callemien D, Ouwerx C, Collin S (2002). Use of gas chromatography-olfactometry to identify key odorant compounds in dark chocolate. Comparison of samples before and after conching. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(8), 2385–2391.

Counet C, Ouwerx C, Rosoux D, Collin S (2004). Relationship between procyanidin and flavor contents of cocoa liquors from different origins. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 52, 6243–6249.

Crafack M, Keul H, Eskildsen CE, Petersen MA, Saerens S, Blennow A, Skovmand-Larsen M, Swiegers JH, Petersen GE, HeimdalH, Nielsen DS (2014). Impact of starter cultures and fermentation techniques on the volatile aroma and sensory profile of chocolate. *Food Research International*, 63, 306–316.

de Muijnck L (2005). *Cocoa. Encapsulated and powdered foods*. New York: CRC Press, 451–473.

Engeseth N, Ac-Pangan M (2018). Current context on chocolate flavor development – A review. *Current Opinion in Food Science*. 21.

Farah DMH, Zaibunnisa AH, Misnawi J, Zainal S. (2012). Effect of roasting process on the concentration of acrylamide and pyrazines in roasted cocoa beans from different origins. *APCBEE Procedia* 4:204–8.

Fowler MS. (2009). Cocoa beans: from tree to factory. In: Beckett ST, editor. *Industrial chocolate manufacture and use*. 4th ed. Oxford: Blackwell Publishing. p 10–48.

Fraudendorfer F, Schieberle P (2008). Changes in key aroma compounds of Criollo cocoa beans during roasting. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 10244–10251.

Giacometti J, Jolic SM, Josic D (2015). “Cocoa processing and impact on composition”. In *Processing and Impact on active composition in food*, ed. by Preedy, VR. Academic Press, London: p 608 – 612.

Granvogl M, Bugan S, Schieberle P. (2006). Formation of amines and aldehydes from parent amino acids during thermal processing of cocoa and model systems: New insights into pathways of the Strecker reaction. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 54, 1730–1739.

Guehi TS, Dabonne S, Ban-Koffi L, Kedjebo DK, Zahouli GIB (2010a). Effect of turning beans and fermentation method on the acidity and physical quality of raw cocoa beans. *Adv J Food Sci Technol* 2(3):163–71.

Guehi TS, Dadie AT, Koffi KPB, Dabonne S, Ban-Koffi L, Kedjebo KD, Nemlin GJ (2010b). Performance of different fermentation methods and the effect of their duration on the quality of raw cocoa beans. *Int J Food Sci Tech* 45:2508–14.

Hansen CE, Manez A, Burri C, Bousbaine A (2000). Comparison of enzyme activities involved in flavour precursors formation in unfermented beans of different cocoa genotypes. *J Food Agric* 80:1193–8.

Ho VTT, Zhao J, Fleet G (2014). Yeasts are essential for cocoa bean fermentation. *Int J Food Microbiol* 174:72–87.

Hoskin J, Dimick P (1984). Role of sulfur compounds in the development of chocolate flavours — A review. *Process Biochemistry*, 19, 150–156.

Ioannone F, Di Mattia CD, De Gregorio M, Sergi M, Serafini M, Sacchetti G (2015). Flavanols, proanthocyanidins and antioxidant activity changes during cocoa (*Theobroma cacao* L.) roasting as affected by temperature and time of processing. *Food Chem* 174:256–62.

Jahurul MHA, Zaidul ISM, Norulaini NAN, Sahena F, Jinap S, Azmir J, Sharif KM, Mohd Omar AK (2013). Cocoa butter fats and possibilities of substitution in food products

concerning cocoa varieties, alternative sources, extraction methods, composition, and characteristics. *J Food En* 117:467–76.

Januszewska R (2018). *Hidden Persuaders in Cocoa and Chocolate*. Duxford, United Kingdom: Woodhead Publishing. An Imprint of Elsevier.

Jinap S, WanRosli WI, Russly AR, Nurdin LM (1998). Effect of roasting time and temperature on volatile components profile during nib roasting of cocoa beans (*Theobroma cacao*). *Journal of the Science and Food Agriculture*, 77, 441–448.

Jolic SM, Radojcic Redovnikovic I, Markovic K, Sipusic DI, Delonga K (2011). Changes of phenolic compounds and antioxidant capacity in cocoa bean processing. *Int J Food Tech* 46:1793–800.

Jumnongpon R, Chaiseri S, Hongsprabhas P, Healy JP, Meade SJ, Gerrad JA (2012). Cocoa protein crosslinking using Maillard chemistry. *Food Chem* 134:375–80.

Kongor JE, Hinneh M, Van de Walle D, Afoakwa EO, Boeckx P, Dewettinck K (2016). Factors influencing quality variation in cocoa (*Theobroma cacao*) bean flavour profile: a review. *Food Research International*, 82, 44–52.

Kothe L, Zimmermann BF, Galensa R (2013). Temperature influences epimerization and composition of flavanol monomers, dimers and trimers during cocoa bean roasting. *Food Chem* 141:3656–63.

Krähmer A, Engel A, Kadow D, Ali N, Umaharan P, Kroh LW, Schulz H (2015). Fast and neat — Determination of biochemical quality parameters in cocoa using near infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, 181, 152–159.

Marita J.M., Nienhuis J., Pires L., Aitken W.M (2001). Analysis of Genetic Diversity in *Theobroma cacao* with Emphasis on Witches' Broom Disease Resistance. *Crop Science*, 41, 1305-1315.

Magi E, Bono L, Di Carro M (2012). Characterization of cocoa liquors by GC–MS and LC–MS/MS: Focus on alkylpyrazines and flavanols. *Journal of Mass Spectrometry*, 47, 1191–1197.

McShea, Ramiro-Puig E, Munro SB, Casadesus G, Castell M, Smith MA (2008). Clinical benefit and preservation of flavonols in dark chocolate manufacturing. *Nutrition Reviews*, 66, 630-641

Merkus HG (2014). *Chocolate*. In: Merkus HG, Meesters GMH, editors. *Particulate products: tailoring properties for optimal performance*. Heidelberg/New York/Dordrecht/London: Springer International Publishing.

Meyer B, Biehl B, Said MB, Samarakoddy RJ (1989). Post harvest pod storage: A method of pulp preconditioning to impair strong nib acidification during cocoa fermentation in Malaysia. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 48, 285–304.

Misnawi JS, Jamilah B, Nazamid S (2005). Changes in polyphenol ability to produce astringency during roasting of cocoa liquor. *J Sci Food Agric* 85:917–24.

Nair Prabhakaran KP (2010). Cocoa (*Theobroma cacao* L.). In: Nair Prabhakaran KP, editor. *The agronomy and economy of important tree crops of the developing world*. Heidelberg, New York, London: Elsevier.

Nazaruddin R, Seng L, Hassan O, Said M (2006). Effect of pulp preconditioning on the content of polyphenols in cocoa beans (*Theobroma cacao*) during fermentation. *Industrial Crops and Products*, 24, 87–94.

Nigam PS, Singh A (2014). Cocoa and coffee fermentations. In: Batt CA, Tortorello ML, editors. *Encyclopedia of food microbiology*. 2nd ed. London/Burlington/San Diego: Academic Press. p 485–92.

Oracz J, Nebesny E (2014). Influence of roasting conditions on the biogenic amine content in cocoa beans of different *Theobroma cacao* cultivars. *Food Res Int* 55:1–10.

Ortiz de Bertorelli L, Graziani de Fariñas L, GervaiseRovedas L (2009). Influencia de varios factores sobre características del grano de cacao fermentado y secado al sol. *Agronomía Tropical*, 59(2), 119–127.

Ostovar K, Keeney PG (1973). Isolation and characterization of microorganisms involved in the fermentation of Trinidad's cacao beans. *Journal of Food Science*, 38, 611–617.

Owusu M (2010). Influence of raw material and processing on aroma in chocolate. PhD Thesis presented to Faculty of Life Science University of Copenhagen, 1–16.

Owusu M, Petersen MA, Heimdal H (2011). Effect of fermentation method, roasting and conching conditions on the aroma volatiles of dark chocolate. *Journal of Food Processing and Preservation*, 1–11.

Patzold R, Bruckner H (2006). Gas chromatographic determination and mechanism of formation of D-amino acids occurring in fermented and roasted cocoa beans, cocoa powder, chocolate and cocoa shell. *Amino Acids* 31:63–72.

Ramli N, Hassan O, Said M, Samsudin W, Idris NA (2006). Influence of roasting conditions on volatile flavor of roasted Malaysian cocoa beans. *J Food Process Pres* 30:280–98.

Reineccius G. (2006). *Flavor chemistry and technology* (2nd ed.). Boca Raton, FL: CRC Press.

Reineccius GA, Keeney PG, WeissbergerW (1972). Factors affecting the concentration of pyrazines in cocoa beans. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 20(2), 202–206.

- Rusconi M, Conti A (2010). Theobroma cacao L., the food of the gods: a scientific approach beyond myths and claims. *Pharmacol Res* 61:5–13.
- Saltini R, Akkerman R, Frosch S (2013). Optimizing chocolate production through traceability: a review of the influence of farming practices on cocoa bean quality. *Food Control* 29:167–87.
- Schnermann P, Schieberle P (1997). Evaluation of key odorants in milk chocolate and cocoa mass by aroma extract dilution analyses. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(3), 867–872.
- Schwan RF, Wheals AE (2004). The microbiology of cocoa fermentation and its role in chocolate quality. *Crit Rev Food Sci Nutr* 44(4):205–21.
- Schwan RF, Wheals AE (2004). The microbiology of cocoa fermentation and its role in chocolate quality. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 44, 205–221.
- Sukha D, Butler D, Umaharan P, Boulton R (2008). The use of an optimized organoleptic assessment protocol to describe and quantify different flavour attributes of cocoa liquors made from Ghana and Trinitario beans. *European Food Research and Technology*, 226(3), 405–413.
- Taylor AJ (2002). *Food flavour technology*. UK: Sheffield Academic Press.
- Torres-Moreno M, Tarrega A, Costell E, Blanch C (2012). Dark chocolate acceptability: influence of cocoa origin and processing conditions. *J Sci Food Agric* 92:404–11.
- Winkler A (2014). Coffee, cocoa and derived products (e.g. chocolate). In: Motarjemi Y, Lelieveld H, editors. *Food safety management: a practical guide for the food industry*. London/Waltham/San Diego: Academic Press. p 251–82.
- Wood GAR, Lass RA (1988). *Cocoa-fourth edition (Tropical agricultural series)*. Oxford: Blackwell Science Ltd.
- Ziegleder G (1990). Linalool contents as characteristic of some flavor grade cocoas. *Z Lebensm Unters Forsch* 191:306–9.
- Ziegleder G (2009). Flavour development in cocoa and chocolate. In S. T. Beckett (Ed.), *Industrial chocolate manufacture and use* (pp. 169–191) (4th ed.). Blackwell Publishing Ltd.
- Κοντορόβσκυ Κ & Λουαζύ Ο (2005). Σοκολάτα και κύριες ποικιλίες κακάο. Εκδόσεις Πατάκης.
- Σφλώμος ΣΚ (2010). Χημεία Τροφίμων με Στοιχεία Διατροφής. Στοιχεία Διατροφής, Τόμος II.