

SỰ HÌNH THÀNH HƯƠNG VỊ TRONG QUY TRÌNH CHẾ BIẾN SÔ CÔ LA TỪ HẠT CA CAO

Trần Diễm Phương và Đoàn Thị Kiều Tiên

Trường Đại Học Kỹ Thuật - Công Nghệ Cần Thơ

Email: tdphuong@ctu.edu.vn

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 28.01.2024

Ngày nhận bài sửa: 29.3.2024

Ngày duyệt đăng: 02.4.2024

Từ khóa:

Ca cao, chế biến,

huương vị, sô cô la

TÓM TẮT

Hạt ca cao thô có vị chua đắng chát và có các mùi vị không mong muốn của hạt sống, chưa có mùi vị đặc trưng của sô cô la. Các đặc tính cảm quan về hương vị độc đáo của sô cô la được hình thành sau quá trình chế biến, trong đó quá trình chọn giống, lên men, phơi khô sau thu hoạch, rang và đảo trộn có ảnh hưởng đặc biệt quan trọng hơn các quá trình khác. Hàng loạt phản ứng hoá lý tạo mùi vị trong ca cao diễn ra phức tạp và có sự tương tác lẫn nhau dẫn đến nhu cầu kiểm soát các quá trình này để tạo ra hương vị sô cô la hảo hạng. Do đó, bài báo này nhằm tổng hợp và tóm tắt lại những quá trình biến đổi lý hoá có thể xảy ra của các tiền chất tạo hương vị trong quá trình chế biến hạt ca cao thành sô cô la.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Điều kiện tiên quyết để phát triển hương vị của sô cô la bắt đầu từ nguyên liệu thô, đó là hạt ca cao. Nguồn gốc và giống hạt khác nhau yêu cầu thời gian lên men và rang hạt khác nhau và cũng tạo ra hương vị đặc trưng riêng (Beckett, 2011). Giống *Criollo* và *Trinitario* thường được xếp vào loại ca cao hảo hạng, trong khi phần lớn sản lượng trên thế giới là giống *Forastero*. Giống *Nacional* (hoặc *Arriba*) chỉ xuất hiện ở Ecuador có hương vị đặc trưng riêng (Afoakwa, 2016; Beckett, 2011). Lên men là quá trình biến đổi các thành phần trong hạt sống thành các tiền chất tạo thành hương vị tiên quyết cho quá trình rang sau đó (Kadow, 2020). Phơi khô dưới ánh nắng mặt trời là cần thiết để giảm độ ẩm trong hạt ca cao xuống khoảng 7% (Fowler, 2009). Hạt lên men được phơi khô tốt có màu nâu, ít chát, ít đắng và không có mùi vị lạ (Afoakwa và cộng sự, 2008).

Rang hạt ca cao là bước quan trọng để phát triển hương vị từ các tiền chất được hình thành trong quá trình lên men và phơi khô trước đó, khử trùng hạt, làm lỏng vỏ, giảm độ ẩm (đến 1-2% trọng lượng khô) và cải thiện độ axit (Giacometti và cộng sự, 2015; Nair, 2010). Công đoạn rang thường được tiến hành ở nhiệt độ giữa 130 và 150°C và trong 15 đến 45 phút. Việc xác định của điều kiện rang tối ưu ảnh hưởng lớn đến sự hình thành hạt có màu nâu, hương vị hài hoà và cấu trúc tốt (Krysiak, 2006).

Đảo trộn là bước cuối cùng để tinh chỉnh hương vị sô cô la bằng cách loại bỏ các chất dễ bay hơi không mong muốn (Beckett, 2003; Fowler, 2009; Kealey và cộng sự, 2001; Reineccius, 2006). Ở bước này, đa số axit dễ bay hơi và độ ẩm giảm đi, tính chất lưu biến cùng màu sắc khối sô cô la thay đổi đáng kể.

2. NỘI DUNG

2.1. Chọn giống

Chọn giống là nhân tố quan trọng ảnh hưởng đến sự hình thành hương vị ở các bước chế biến tiếp theo. Nghiên cứu sự biến đổi hương vị của các giống ca cao khác nhau trong quá trình chế biến giúp nhà sản xuất chọn lựa tỷ lệ phối trộn hạt ca cao để tạo ra sô cô la thành phẩm hảo hạng. Giống hạt ca cao có thành phần hóa học khác nhau do đó sẽ chuyển hoá thành axit, tiền chất tạo hương và polyphenol với hàm lượng khác nhau sau quá trình lên men và cần thời gian lên men khác nhau (Kadow, 2020). Điển hình như giống *Criollo* bản chất không chứa anthocyanin (flavonoid) (Afoakwa, 2016) và có tỷ lệ theobromine/caffeine thấp, trái ngược với giống *Forastero* (Carrillo và cộng sự, 2014). Theobromin và caffeine (vị đắng) là hợp chất chứa nitơ chủ yếu còn polyphenol (catechin và proanthocyanidin) tạo vị chát và hoạt động như chất chống oxy hóa, có mặt trong hầu hết các giống. Hạt ca cao còn chứa carbohydrate (sucrose, đường khử, tinh bột, chất xơ) và protein (albumin và globulin) (Afoakwa, 2016). Thông thường giống *Criollo* và *Trinitario* nên rang ở nhiệt độ thấp hơn so với giống *Forastero* (Oracz & Nebesny, 2014). Trần và cộng sự (2017) đã đánh giá thành phần hương để khảo sát điều kiện rang hạt tối ưu của 8 giống ca cao thương mại của Việt Nam bằng kỹ thuật Headspace solid-phase microextraction (HS-SPME-GC-MS). Kết quả cho thấy hầu hết hợp chất bay hơi như pyrazine, furan, pyrrole và mùi không mong muốn tăng lên khi rang ở nhiệt độ cao (150°C) ngoại trừ aldehyde.

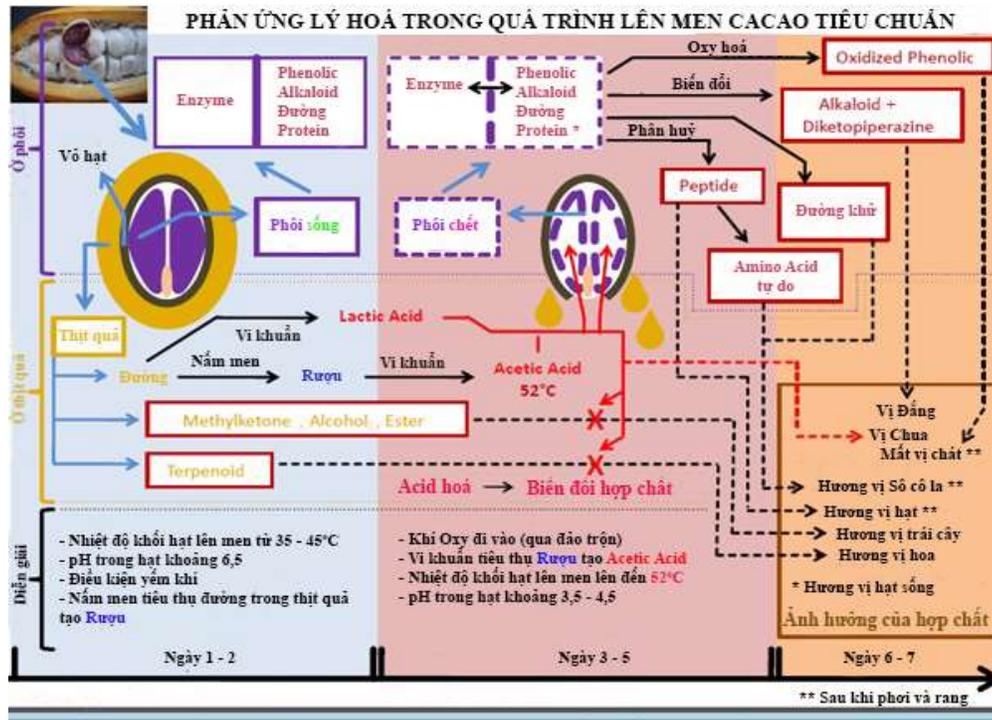
Tuỳ giống mà nhiệt độ rang tối ưu khác nhau và có thể dựa vào 2 tỷ lệ pyrazine tetramethylpyrazine (TMP)/trimethylpyrazine (TrMP) và TMP/dimethylpyrazine (DMP) để nhanh chóng xác định mẫu nào đã được rang tốt và có hương vị hài hoà. Một số giống (*Trinitario/Forastero*/giống lai của chúng) lại biểu hiện nhiều nốt mùi hương đặc trưng của ca cao hảo hạng Nam Mỹ (*Criollo*) qua quá trình rang như linalool, β -myrcene và ocimen với nồng độ cao (giống TD10 và TD2). Trần và cộng sự (2015) cũng đã nghiên cứu về thành phần tiền chất tạo hương vị như amino acids, đường khử, polyphenols, acid lactic cũng như thành phần hương bằng kỹ thuật nhanh MS-fingerprinting so sánh với kỹ thuật HS-SPME-GC-MS của 26 giống ca cao đến từ Việt Nam, Indonesia, Peru và Ghana. Kết quả cho thấy có sự phân nhóm các giống trên biểu đồ PCA không chỉ theo nguồn gốc (*Criollo*, *Trinitario*, *Forastero* và giống lai) mà còn theo chất lượng lên men/rang hạt khác nhau. Đặc biệt, một số hợp chất hương có thể làm chất đánh dấu (marker) xác định nhanh chất lượng ca cao.

2.2. Lên men

Quá trình lên men hạt ca cao là một quá trình phức tạp được mô tả trong các tài liệu khác nhau (Kadow, 2020; Afoakwa và cộng sự, 2008; Aprotosoai và cộng sự, 2016; Fowler, 2009; Ziegleder, 2009) và được tóm lược sau đây qua Hình 1. Hạt ca cao được tìm thấy trong quả của *Theobroma cacao* L. và được bao quanh bởi lớp thịt quả màu trắng. Phôi sống của hạt có các vách ngăn riêng biệt ngăn cách các enzyme và các

thành phần khác bao gồm phenolic, alkaloid, đường và protein. Lốp thịt quả (pH dưới 4), được gắn gián tiếp với hạt qua vỏ hạt, chứa 12% mono- và disacaride, 2% acid citric cũng như các acid hữu cơ, ester, aldehyde, methylketone, rượu và terpene (Kadow và cộng sự, 2013). Trước khi lên men, quả ca cao được bỏ ra để lấy hạt sau đó hạt được gom lại thành đồng hoặc cho vào thùng gỗ và đậy kín để tạo điều kiện yếm khí. Phần thịt quả ca cao được tiêu thụ đầu tiên bởi các nấm men kỵ khí chuyển hóa đường thành ethanol. Đường này chủ yếu là glucose trong thịt quả sau quá trình thủy phân sucrose trong thịt quả và/hoặc từ hoạt động của men invertase. Quá trình lên men rượu chiếm ưu thế so với quá trình lên men acid lactic trong 2 ngày đầu tiên và kèm theo đó là nhiệt độ tăng đều đặn lên khoảng 35-45°C. Nấm men cũng làm thịt quả hóa lỏng bằng cách phân hủy pectin và do đó tạo khoảng trống để không khí len vào. Acid citric từ thịt quả được chuyển thành acid lactic, acid acetic và/hoặc các hợp chất hương vị như diacetyl, acetoin và 2,3-butanediol. Ethanol, acid acetic và nhiệt hấp thụ vào hạt ca cao và làm chết phôi. Nồng độ axit acetic cao và độ pH thấp phá hủy màng bên trong của mầm hạt ca cao, do đó loại bỏ vách ngăn và tạo điều kiện thuận lợi cho sự tương tác giữa enzyme và cơ chất. Quá trình lên men tiếp diễn trong điều kiện có không khí, lúc này lượng đường trong thịt quả đã cạn kiệt, nồng độ cồn cao và độ pH tăng (6,5) do sự cạn kiệt acid citric.

Trong điều kiện này, hoạt động của nấm men bị ức chế, kích thích sự phát triển của vi khuẩn lactic hiếu khí đã có sẵn trên hạt trong vòng 48 đến 96 giờ chuyển hóa đường thành acid lactic, acid acetic và/hoặc ethanol. Vào ngày thứ 3 đến ngày thứ 5, vi khuẩn acid acetic hiện có chiếm ưu thế nhờ sự thoát nước rỉ ra khỏi thùng lên men và đảo trộn tạo môi trường hiếu khí, giúp biến đổi ethanol (do nấm men tạo ra) thành acid acetic trong khi acid lactic (do vi khuẩn acid lactic tạo ra) thành acid acetic và acetoin. Phản ứng này tỏa nhiệt mạnh làm nóng khối hạt lên đến 52°C. Giai đoạn này pH trong hạt cũng giảm xuống khoảng 3,5-4,5 do lượng acid sản sinh ra lớn. Sự hình thành acid acetic ở giai đoạn sau bị ức chế do không còn cơ chất nữa, do đó chuyển sang quá trình oxy hóa acid acetic thành carbon dioxide và nước cùng với việc tăng nhẹ độ pH của dịch quả lên 5. Độ pH tối ưu cho hoạt động lý tưởng của protease nội sinh để phân hủy protein trong hạt và tạo ra acid amin tự do làm tiền chất hương vị là 3,8-5,8. Nếu quá trình lên men vượt qua giai đoạn tối ưu này, thì trong điều kiện kết hợp của độ pH, lưu lượng không khí cao cũng như nhiệt trong khối ca cao sẽ tạo điều kiện cho sự phát triển của vi khuẩn hiếu khí có khả năng tạo bào tử và nấm mốc, tạo mùi vị không mong muốn cũng như làm cho hạt ca cao bị sẫm màu hoặc có màu đen rõ rệt (Biehl & Ziegler, 2003; Nigam & Singh, 2014).



Hình 1: Phản ứng hóa lý trong quá trình lên men ca cao tiêu chuẩn (Kadow và cộng sự, 2013)

Một loạt các phản ứng sinh hóa phức tạp xảy ra được xúc tác bởi các enzyme trong quá trình lên men (Aprotosoai và cộng sự, 2016). Trong giai đoạn kỵ khí, sucrose bị thủy phân bởi invertase thành đường khử, protein bị thủy phân bởi protease thành peptide và acid amin, còn polyphenol bị thủy phân và oxy hóa bởi polyphenol oxydase tạo màu nâu đặc trưng của hạt. Giai đoạn hiếu khí được đặc trưng bởi các phản ứng oxy hóa và ngưng tụ như oxy hóa phức hợp protein-polyphenol và ngưng tụ carbonyl-amino nhờ đó độ chất của hạt giảm đáng kể.

2.3. Phơi khô

Ở giai đoạn này, polyphenol oxydase tiếp tục xúc tác quá trình chuyển hóa polyphenol

trong hạt thành quinone, sau đó trải qua quá trình ngưng tụ tiếp theo với các nhóm amino và sulfhydryl tự do tạo thành các polymer màu nâu (Biehl & Ziegler, 2003). Phản ứng Maillard cũng xảy ra tạo ra các hợp chất Amadori, chất trung gian đầu tiên của phản ứng giữa acid amin tự do và glucose (Ziegler, 2009). Phương pháp phơi khô cũng như môi trường xung quanh khi phơi khô cũng ảnh hưởng đáng kể đến hương vị, đặc biệt hạt rất dễ nhiễm mùi lạ từ môi trường trong quá trình này (Afoakwa và cộng sự, 2008; Giacometti và cộng sự, 2015).

2.4. Rang

Trong quá trình rang, phức hợp polyphenol-protein hình thành trong quá trình

lên men đạt nồng độ cao nhất ở 134°C (Krysiak, 2006) giúp giảm độ chất và tăng hợp chất tạo màu nâu (Ioannone và cộng sự, 2015; Misnawi và cộng sự, 2005). Tiền chất tạo hương vị (acid amin tự do, oligopeptide và đường khử) tham gia vào các phản ứng hóa nâu không enzyme (Maillard) (McShea và cộng sự, 2008; Van Boekel, 2006). Đầu tiên, nhóm acid amin tự do của acid amin và nhóm carbonyl của glucose và fructose (Jumnongpon và cộng sự, 2012) hình thành các base Schiff (glucosyl amin và fructosyl amin), sau đó trải qua quá trình tautome hóa thành 1,2 enaminol và sắp xếp lại thành các hợp chất Amadori (1-amino-1-deoxy-2-ketoses) (Coultate và cộng sự, 2002). Từ những chất trung gian đó, trong điều kiện acid sẽ tạo ra hydroxymethylfurfural và các sản phẩm thứ cấp furfural, trong điều kiện kiềm hoặc trung tính tạo ra 2,3-enediol và dehydroreductone, sau đó tiếp tục phân hủy thành các aldehyde và ketone (Afoakwa và cộng sự, 2008). Ở nhiệt độ và áp suất cao, sự phân hủy Strecker do phản ứng của acid amin với một nhóm dicarbonyl tạo ra các aldehyde dễ bay hơi hoặc các pyrazine dễ bay hơi và các hợp chất dị vòng khác (Coultate và cộng sự, 2002, Jinap và cộng sự, 2004).

2.5. Đảo trộn (conching)

Đảo trộn điều chỉnh hương vị sô cô la bằng cách loại bỏ các chất dễ bay hơi không mong muốn đa số là các axit dễ bay hơi (Beckett, 2003; Fowler, 2009; Kealey và cộng sự, 2001; Reineccius, 2006) Đảo trộn không chỉ cải thiện hương vị và kết cấu của sô cô la mà còn tăng cường sự phân bố các thành phần hương vị trong khối sô cô la

(Ziegleder và cộng sự, 2003; Ziegleder, 2005). Hơn 60 hợp chất bay hơi chính tạo nên hương vị sô cô la đen/sữa trước và sau khi đảo trộn đã được báo cáo (Counet và cộng sự, 2002; Trần và cộng sự, 2016). Trần và cộng sự (2016) và De Winnie và cộng sự (2014) cùng khảo sát ảnh hưởng của tiền đảo trộn (preconching) trước khi chế biến sô cô la từ bột nhào đến thành phần các chất mang hương vị dễ bay hơi trong sô cô la đen làm từ ca cao Việt Nam (HS-SPME-GC-MS) nhằm giảm độ chua đặc trưng không mong muốn của bột nhào ca cao Việt Nam. Tuy độ acid và một số hương không mong muốn trong sô cô la giảm đáng kể, bước xử lý này cũng làm giảm một phần hương vị đặc trưng trong sô cô la được tạo ra bởi một số loại rượu, aldehyde và pyrazine. Do đó, xử lý bột nhào ca cao chua bằng phương pháp ép bột thịt quả trước lên men được khuyến khích.

2.6. Biến đổi hóa học trong quá trình lên men, rang và phơi khô

26.1. Hương vị ca cao: thành phần không bay hơi

Về **alkaloid**, hạt ca cao thô chứa khoảng 4% methylxanthine (Kadow và cộng sự, 2013) bao gồm 2% đến 3% theobromine, 0,2% caffeine và một lượng nhỏ theophylline (Franco và cộng sự, 2013). Ziegleder (2009) báo cáo không có sự thay đổi về hàm lượng alkaloid trong quá trình lên men và rang. Một nghiên cứu khác tuyên bố rằng những thành phần này mang lại vị đắng đặc trưng của ca cao và bị giảm đáng kể do sự khuếch tán từ lá mầm trong quá trình lên men (Nigam và Singh, 2014).

Ngoài ra, caffeine và theobromine có thể di chuyển một phần vào chất béo của hạt ca cao (Matissek, 1997), tạo thành các chất cộng với diketopiperazine mang lại vị đắng đặc trưng cho hạt rang trong quá trình rang (Biehl & Ziegler, 2003).

Polyphenol hiện diện nhiều trong hạt ca cao, chiếm 10-20% khối lượng khô của lá mầm (Krähmer và cộng sự, 2015; Ziegler, 2009) và tạo ra cảm giác chát và đắng cũng như hương vị the và vị trái cây của hạt ca cao (Noor-Soffalina và cộng sự, 2009). Ba nhóm polyphenol chính bao gồm catechin (flavan-3-ols), anthocyanin và proanthocyanidin chiếm lần lượt khoảng 29% đến 38%, 4% và 58% đến 65% tổng số polyphenol. Các catechin được đại diện bởi (-)-epicatechin (chiếm tới 35% tổng số polyphenol), (+)-catechin, (+)-gallocatechin và (-)-epigallocatechin. Trong quá trình lên men, anthocyanin bị thủy phân nhanh chóng thành cyanidin và đường nhờ enzyme glycosidase, từ đó gây ra hiện tượng tẩy màu tím của lá mầm ở hạt *Forastero*. Catechin được chuyển đổi bởi polyphenol oxydase thành quinone, do đó làm giảm chát. Phức hợp protein và peptide với các hợp chất polyphenolic tạo nên màu nâu hoặc nâu/tím đặc trưng trong ca cao khô lên men (Fowler, 2009). Trong quá trình lên men, hơn 90% nồng độ catechin và anthocyanin ban đầu có thể giảm đi (Kothe và cộng sự, 2013; Misnawi và cộng sự, 2003). Tuy nhiên, ngày càng có nhiều nghiên cứu cho thấy sự tồn tại và thậm chí tăng nồng độ polyphenol trong quá trình lên men có thể là do sự hình thành proanthocyanidin do các phản ứng trùng hợp (Rusconi và Conti, 2010) hoặc sự lựa chọn vi khuẩn và thời gian lên men (Giacometti và

cộng sự, 2015; McShea và cộng sự, 2008). Trong quá trình phơi khô, hàm lượng polyphenol tiếp tục giảm đáng kể do hiện tượng hóa nâu do enzyme và khuếch tán ra khỏi hạt (Ioannone và cộng sự, 2015). Quá trình rang ảnh hưởng đáng kể đến mức độ và thành phần của polyphenol (Kothe và cộng sự, 2013) bằng quá trình epime hóa (-)-epicatechin thành (-)-catechin và (+)-catechin thành (+)-epicatechin (Payne và cộng sự, 2010). Proanthocyanidin cũng trải qua các phản ứng epime hóa (Kothe và cộng sự, 2013). Nghiên cứu cho rằng nên rang hạt ở nhiệt độ thấp (dưới 140 °C) trong thời gian ngắn để giữ hàm lượng polyphenol tốt hơn (Ioannone và cộng sự, 2015).

Ca cao chứa 10-16% (khối lượng khô) protein và hàm lượng **acid amin tự do** thấp. Quá trình phân giải protein bằng enzyme tạo ra tiền chất có hương vị đặc trưng của ca cao, làm tăng 1-2% acid amin tự do (khối lượng khô) trong vòng khoảng 24 giờ sau khi phá hủy tế bào và acid hóa bởi acid acetic (Ziegler, 2009). Độ pH khoảng 3,8 là tối ưu cho hoạt động của aspartic endpeptidase để tạo ra các oligopeptide kỵ nước. Ở độ pH gần 5,8, serine carboxyexopeptidase tạo ra nhiều oligopeptide ưa nước và acid amin kỵ nước hơn (Afoakwa và cộng sự, 2008; Biehl & Ziegler, 2003). Các peptide kỵ nước và acid amin tự do, đặc biệt là leucine, valine, alanine, isoleucine và phenylalanine có vai trò lớn vì chúng tham gia vào phản ứng Maillard trong quá trình rang và tạo ra các thành phần hương vị ca cao đặc trưng (Biehl & Ziegler, 2003). Một số protein còn sót lại tham gia vào tương tác phenol-protein (Afoakwa và cộng sự, 2008).

Hạt ca cao thô chứa 2–4% (khối lượng khô) **đường tự do**, trong đó sucrose chiếm 90%. Trong quá trình lên men, sucrose được chuyển hóa thành đường khử (fructose và glucose) nhờ invertase (Afoakwa và cộng sự, 2008; Biehl & Ziegleder, 2003). Lượng đường khử được tạo ra ở mức độ cao hơn đối với giống *Criollo* trái ngược với giống *Nacional* (Giacometti và cộng sự, 2015). Đường khử cực kỳ quan trọng và được sử dụng tới 90% trong quá trình rang để phát triển hương vị sô cô la đặc trưng (Biehl & Ziegleder, 2003; Ho và cộng sự, 2014). Ca cao thô lên men tốt chứa lượng sucrose gần như bằng 0 và lượng đường khử lên tới khoảng 0,6% (khối lượng khô) mặc dù một tỷ lệ đáng kể đã bị chảy ra ngoài từ thịt quả bị hoá lỏng (Ziegleder, 2009).

2.6.2. Hương vị ca cao: thành phần dễ bay hơi

Bản tóm tắt về các hợp chất hương thơm dễ bay hơi mong muốn và không mong muốn chính của hương vị ca cao được cung cấp bởi Trần và cộng sự (2015) và Aprotosoia và cộng sự (2016).

Acid là sản phẩm của quá trình chuyển hóa đường trong quá trình lên men. Acid acetic chiếm ưu thế nhất cùng với các acid cacboxylic chuỗi ngắn khác (isobutyric, isovaleric và propionic) tạo ra mùi hôi (ôi, bơ và thịt “hammy”) được loại bỏ (một phần) trong quá trình phơi khô, rang và đảo trộn (Aprotosoia và cộng sự, 2016). Lên men quá mức làm tăng lượng acid hữu cơ và tạo mùi vị lạ (Rodriguez-Campos và cộng sự, 2012). Độ acid của hạt cũng có tác động đáng kể đến hương vị sô cô la, tối ưu là độ pH từ 5,20 đến 5,49 (Jinap và cộng sự, 1995).

Rượu được tạo ra trong quá trình lên men do hoạt động của vi sinh vật hoặc do sự phân hủy nhiệt của các acid amin và giảm đi trong quá trình phơi khô và rang thông qua sự phân hủy hóa học hoặc bay hơi (Ramli và cộng sự, 2006). Rượu tạo mùi thơm trái cây, mùi the (chanh, trà, bạc hà), hương hoa (Rodriguez-Campos và cộng sự, 2012). Linalool và 2-phenyletanol là các loại rượu chính trong ca cao (Jinap và cộng sự, 1998; Rodriguez-Campos và cộng sự, 2012). Ca cao hương vị hảo hạng từ Nam Mỹ và Trinidad có mùi thơm giống hoa và trà do có hàm lượng linalool cao trái ngược với ca cao từ Tây Phi hoặc Malaysia (Biehl & Ziegleder, 2003; Ziegleder, 1990) mặc dù đã bị bay hơi đáng kể qua quá trình rang. Tỷ lệ linalool/benzaldehyde có thể được sử dụng làm chỉ số hương vị với giá trị cao hơn 0,3 cho thấy loại ca cao hảo hạng (Ziegleder, 1990).

Aldehyde và ketone có thể được hình thành một phần trong quá trình lên men và phơi khô, nhưng chủ yếu được tạo ra thông qua quá trình phân hủy Strecker khi rang nhưng giảm đi khi rang ở nhiệt độ cao và thời gian kéo dài. Chúng thường là những nốt hương mong muốn về chất lượng ca cao (Rodriguez-Campos và cộng sự, 2012), tức là nốt hương mạch nha của 2-methylbutanal và 3-methylbutanal, nốt ca cao đắng đậm của 5-methyl-2-phenyl-2-hexenal và vị ngọt, hương hoa của acetophenone (Ramli và cộng sự, 2006; Rodriguez-Campos và cộng sự, 2012). Trong số các ketone, acetoin đóng vai trò quan trọng vì là tiền chất của tetramethylpyrazine, một pyrazine quan trọng của hương vị ca cao (Rodriguez-Campos và cộng sự, 2012).

Methylketone có trong cùi quả ca cao có thể thấm vào mô hạt trong quá trình lên men và có thể được giữ lại trong quá trình xử lý tiếp theo (Kadow và cộng sự, 2013).

Ester mang lại hương vị trái cây và là thành phần hương thơm điển hình trong ca cao chưa rang (Afoakwa và cộng sự, 2008; Biehl & Ziegler, 2003; Jinap và cộng sự, 1998). Ví dụ như 2-phenylethylacetate và ethyl-2-methylbutanoate, có thể thu được từ quá trình chuyển hóa nấm men (Aprotosoai và cộng sự, 2016) hoặc di chuyển từ thịt quả (Kadow và cộng sự, 2013). Nồng độ của chúng giảm trong quá trình rang (Ramli và cộng sự, 2006). Sự hình thành amyl acetate trong quá trình lên men là dấu hiệu cho thấy hương vị ca cao bị khiếm khuyết (Rodriguez-Campos và cộng sự, 2012). Hàm lượng 2-phenylethylacetate cao và nồng độ 3-methyl-1-butanol acetate thấp là cần thiết cho chất lượng hương thơm ca cao (Rodriguez-Campos và cộng sự, 2012).

Pyrazine là chất bay hơi dị vòng quan trọng để tạo hương vị cho sản phẩm chứa ca cao, vì chúng có ngưỡng cảm thụ thấp và mang lại hương vị hạt, vị rang và the (Czerny và cộng sự, 2008). Con đường tạo ra pyrazine chủ yếu là từ α -aminoketone thông qua quá trình phân hủy Strecker và phản ứng Maillard trong quá trình rang (Rodriguez-Campos và cộng sự, 2012). Điều kiện rang quyết định nồng độ của pyrazine. Tuy nhiên, tetramethylpyrazine cũng được tìm thấy trong quá trình lên men dưới dạng sản phẩm trao đổi chất của *Bacillus subtilis* (Ramli và cộng sự, 2006). Ho và cộng sự (2014) đã tuyên bố rằng quá trình lên men của hạt ca cao khi

không có nấm men sẽ dẫn đến sự hình thành ít pyrazine hơn trong quá trình rang. Khoảng 80 pyrazine góp phần tạo nên hương vị ca cao tổng thể, trong đó tetramethylpyrazine và trimethylpyrazine là những chất thiết yếu nhất (Afoakwa và cộng sự, 2008). Tetramethylpyrazine chiếm khoảng 90% tổng số pyrazine (Rodriguez-Campos và cộng sự, 2012) và hoạt động như chất tăng cường hương vị ca cao (Ramli và cộng sự, 2006). Tỷ lệ nồng độ của TMP/ TrMP được coi là một chỉ số về mức độ rang, dao động từ 1,5 đến 2,5 đối với rang lý tưởng và dưới 1 đối với rang quá mức (Ziegler, 2009).

3. KẾT LUẬN

Quy trình chế biến sô cô la từ hạt trái qua nhiều công đoạn trong đó lựa chọn giống, lên men, phơi khô, rang và đảo trộn là những bước chính tạo nên hàng loạt biến đổi lý hoá trong hạt ca cao. Chất lượng hương vị ca cao và sô cô la không chỉ quyết định bởi thành phần không bay hơi như acid, alkaloid, polyphenol, amino acid tự do, đường khử mà còn bởi thành phần bay hơi như acid, rượu, aldehyde, ketone, ester và pyrazine. Nghiên cứu con đường biến đổi của thành phần hương vị dưới điều kiện chế biến khác nhau giúp nhà sản xuất lựa chọn thông số kỹ thuật tối ưu để tạo ra sô cô la chất lượng cao.

Tài liệu tham khảo

Afoakwa, E. O., Paterson, A., Fowler, M. and Ryan, A. (2008), "Flavor formation and character in cocoa and chocolate: A critical review", *Critical reviews in food science and nutrition*, Vol. 48, No. 9, pp. 840-857.

Afoakwa, E. O. (2016), "Chocolate science and technology", John Wiley & Sons.

Aprotosoae, A. C., Luca, S. V., and Miron, A. (2016), "Flavor Chemistry of Cocoa and Cocoa Products—An Overview", *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, Vol. 15, No. 1, pp. 73-91.

Beckett, S. T. (2003), "Is the taste of British milk chocolate different", *International Journal of Dairy Technology*, Vol. 56, No. 3, pp. 139-142.

Beckett, S. T. (2011), *Industrial chocolate manufacture and use*: John Wiley & Sons, USA.

Biehl, B. and Ziegler, G. (2003), "Cocoa: chemistry of processing", *Encyclopedia of food sciences and nutrition*, pp. 1436-1448.

Carrillo, L. C., Londoño-Londoño, J. and Gil, A. (2014), "Comparison of polyphenol, methylxanthines and antioxidant activity in *Theobroma cacao* beans from different cocoa-growing areas in Colombia", *Food Research International*, Vol. 60, pp. 273-280.

Coultate, T. P., Coultate, T. P. and Tom, P. C. (2002), "Food: the chemistry of its components", Vol. 101, *Royal Society of Chemistry*, Cambridge, UK.

Counet, C., Callemien, D., Ouwerx, C. and 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*, Vol. 50, No. 8, pp. 2385-2391.

Czerny, M., Christlbauer, M., Christlbauer, M., Fischer, A., Granvogl, M., Hammer, M., Hartl, C., Hernandez, N. M. and Schieberle, P. (2008), "Re-investigation on odour thresholds of key food aroma compounds and development of an aroma language based on odour qualities of defined aqueous odorant solutions", *European Food Research and Technology*, Vol. 228, No. 2, pp. 265-273.

De Winnie, A., Tran, P. D., Van de Walle, D., Dewettinck, K. và Van Durme, J. (2014), "Influence of conching condition on the formation of volatile components in dark chocolate", *International Food Congress, Novel Approaches in Food Industry, NAFI2014*, 26th-29th May 2014, Turkey.

Fowler, M. (2009), "Cocoa beans: from tree to factory", *Industrial Chocolate Manufacture and Use*, John Wiley & Sons, USA, 10-47.

Franco, R., Oñatibia-Astibia, A. and Martínez-Pinilla, E. (2013), "Health benefits of methylxanthines in cacao and chocolate", *Nutrients*, Vol. 5, No. 10, pp. 4159-4173.

Giacometti, J., Jolić, S. M. and Josić, D. (2015), "Cocoa processing and impact on composition", *Processing and Impact on Active Components in Food*, Academic Press Elsevier, UK, pp. 605-612.

Ho, V. T. T., Zhao, J. and Fleet, G. (2014), "Yeasts are essential for cocoa bean fermentation", *International journal of food microbiology*, Vol. 174, pp. 72-87.

Ioannone, F., Di Mattia, C., De Gregorio, M., Sergi, M., Serafini, M. and Sacchetti, G. (2015), "Flavanols, proanthocyanidins and

antioxidant activity changes during cocoa (*Theobroma cacao* L.) roasting as affected by temperature and time of processing", *Food chemistry*, Vol. 174, pp. 256-262.

Jinap, S., Dimick, P. S. and Hollender, R. (1995), "Flavor Evaluation of Chocolate Formulated from Cocoa Beans from Different Countries", *Food Control*, Vol. 6, No. 2, pp. 105-110.

Jinap, S., Jamilah, B. and Nazamid, S. (2004), "Sensory properties of cocoa liquor as affected by polyphenol concentration and duration of roasting", *Food Quality and Preference*, Vol. 15, No. 5, pp. 403-409.

Jinap, S., Rosli, W. I. W., Russly, A. R. and Nordin, L. M. (1998), "Effect of roasting time and temperature on volatile component profiles during nib roasting of cocoa beans (*Theobroma cacao*)", *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Vol. 77, No. 4, pp. 441-448.

Jumnongpon, R., Chaiseri, S., Hongsprabhas, P., Healy, J., Meade, S. and Gerrard, J. (2012), "Cocoa protein crosslinking using Maillard chemistry", *Food chemistry*, Vol. 134, No. 1, pp. 375-380.

Kadow, D., Bohlmann, J., Phillips, W. and Lieberei, R. (2013), "Identification of main fine flavour components in two genotypes of the cocoa tree (*Theobroma cacao* L.)", *Journal of Applied Botany and Food Quality*, Vol. 86, No. 1, pp.90-98.

Kadow, D. (2020), "The biochemistry of cocoa flavor—A holistic analysis of its development along the processing

chain", *Journal of Applied Botany & Food Quality*, Vol. 93, pp. 300.

Kealey, K. S., Snyder, R. M., Romanczyk, L. J., Geyer, H. M., Myers, M. E., Withcare, E. J., Hammerstone, J. F. and Schmitz, H. H. (2001), "Cocoa components, edible products having enhanced polyphenol content, methods of making same and medical uses", In *Patent Cooperation Treaty (PCT) WO 98/09533*, Mars Incorporated, USA.

Kothe, L., Zimmermann, B. F. and Galensa, R. (2013), "Temperature influences epimerization and composition of flavanol monomers, dimers and trimers during cocoa bean roasting", *Food chemistry*, Vol. 141, No. 4, pp. 3656-3663.

Krähmer, A., Engel, A., Kadow, D., Ali, N., Umaharan, P., Kroh, L. W. and Schulz, H. (2015), "Fast and neat—Determination of biochemical quality parameters in cocoa using near infrared spectroscopy", *Food chemistry*, Vol. 181, pp. 152-159.

Krysiak, W. (2006), "Influence of roasting conditions on coloration of roasted cocoa beans", *Journal of food engineering*, Vol. 77, No. 3, pp. 449-453.

Matissek, R. (1997), "Evaluation of xanthine derivatives in chocolate—nutritional and chemical aspects", *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und-Forschung A*, Vol. 205, No. 3, pp. 175-184.

McShea, A., Ramiro-Puig, E., Munro, S. B., Casadesus, G., Castell, M. and Smith, M. A. (2008), "Clinical benefit and preservation of flavonols in dark chocolate manufacturing", *Nutrition reviews*, Vol. 66, No. 11, pp. 630-641.

- Misnawi, Jinap, S., Jamilah, B. and Nazamid, S. (2003), "Effects of incubation and polyphenol oxidase enrichment on colour, fermentation index, procyanidins and astringency of unfermented and partly fermented cocoa beans", *International Journal of Food Science & Technology*, Vol. 38, No. 3, pp. 285-295.
- Misnawi, Jinap, S., Jamilah, B. and Nazamid, S. (2005), "Changes in polyphenol ability to produce astringency during roasting of cocoa liquor", *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Vol. 85, No. 6, pp. 917-924.
- Nair, K. P. (2010), "Cocoa (*Theobroma cacao* L.)", *The agronomy and economy of important tree crops of the developing world*, Elsevier, Heidelberg, New York, London, pp. 131-180.
- Nigam, P. S. and Singh, A. (2014), "Cocoa and coffee fermentations", *Encyclopedia of Food Microbiology*, Academic Press, UK, pp.466.
- Noor-Soffalina, S., Jinap, S., Nazamid, S. and Nazimah, S. (2009), "Effect of polyphenol and pH on cocoa Maillard-related flavour precursors in a lipidic model system", *International Journal of Food Science & Technology*, Vol. 44, No. 1, pp. 168-180.
- Oracz, J. and Nebesny, E. (2014), "Influence of roasting conditions on the biogenic amine content in cocoa beans of different *Theobroma cacao* cultivars", *Food Research International*, Vol. 55, No. 0, pp. 1-10.
- Payne, M. J., Hurst, W. J., Miller, K. B., Rank, C. and Stuart, D. A. (2010), "Impact of Fermentation, Drying, Roasting, and Dutch Processing on Epicatechin and Catechin Content of Cacao Beans and Cocoa Ingredients", *Journal of agricultural and food chemistry*, Vol. 58, No. 19, pp. 10518-10527.
- Ramli, N., Hassan, O., Said, M., Samsudin, W. and Idris, N. A. (2006), "Influence of roasting conditions on volatile flavor of roasted Malaysian cocoa beans", *Journal of food processing and preservation*, Vol. 30, No. 3, pp. 280-298.
- Reineccius, G. (2006), "Flavour Chemistry and Technology", CRC Press, Boca Raton, USA, pp.442.
- Rodriguez-Campos, J., Escalona-Buendía, H., Contreras-Ramos, S., Orozco-Avila, I., Jaramillo-Flores, E. and Lugo-Cervantes, E. (2012), "Effect of fermentation time and drying temperature on volatile compounds in cocoa", *Food chemistry*, Vol. 132, No. 1, pp. 277-288.
- Rusconi, M., and Conti, A. (2010), "Theobroma cacao L., the Food of the Gods: A scientific approach beyond myths and claim", *Pharmacological research*, Vol. 61, No.1, pp 5-13.
- Tran, P. D., Van de Walle, D., De Clercq, N., De Winne, A., Kadow, D., Lieberei, R., Messens, K., Tran, D. N., Dewettinck, K. and Van Durme, J. (2015), "Assessing cocoa aroma quality by multiple analytical approaches. *Food Research International*, 77, 657-669.
- Tran, P. D., Van Durme, J., Van de Walle, D., De Winnie, A., Delbaere, C., De Clercq, N., Phan, T. T. Q., Nguyen, C. H. P, Tran, D. N. & Dewettinck, K. (2016), "Quality attributes of dark chocolate produced from

Vietnamese cocoa liquors", *Journal of Food Quality*, Vol. 39, No. 4, pp. 311-322.

Tran, D. P. (2017), "Tuning the Vietnamese cocoa aroma by roasting", *Novel strategies to develop filled chocolates for the tropics* (Doctoral dissertation, Ghent University), pp. 99-120.

Van Boekel, M. (2006), "Formation of flavour compounds in the Maillard reaction", *Biotechnology advances*, Vol. 24, No. 2, pp. 230-233.

Ziegleder, G. (1990), "Linalool contents as characteristic of some flavor grade cocoas", *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und Forschung*, Vol. 191, No. 4, pp. 306-309.

Ziegleder, G. (2009). *Flavour development in cocoa and chocolate*. Industrial Chocolate Manufacture and Use, John Wiley & Sons, USA, 169-191.

Ziegler, G. and Szlachetka, K. (2005), "Where is the nut oil in chocolate?", *New Food*, Vol. 8, No. 3, pp. 46-49.

Ziegler, G. R., Garbolino, C. and Coupland, J. N. (2003), "The influence of surfactants and moisture on the colloidal and rheological properties of model chocolate dispersions", In *3rd International symposium on food rheology and structure*, Laboratory of Food Process Engineering (ETH Zürich), Switzerland, pp. 335-339.

THE FORMATION OF FLAVOR THROUGH CHOCOLATE PROCESSING FROM COCOA BEANS

ABSTRACT

Raw cocoa beans exhibit sour, bitter, astringent taste and beanie off-flavors, without the typical taste of chocolate. The unique chocolate organoleptic properties are generated by several prerequisite processing steps among which genotype selection, post-harvest fermentation, drying, roasting and conching are of great importance. Series of physicochemical reactions producing flavor in cocoa are complex and interactive, leading to the need to control these processes to develop premium chocolate flavor. Hence, this article aims at summarizing the possible physicochemical transformations of flavor precursors during the processing from cocoa beans into chocolate.

Keywords: *cocoa, chocolate, flavor, processing*