

FACULTAD DE CIENCIAS

U.N.A.M.

**ESTUDIO DE ALGUNOS COMPONENTES
QUIMICOS DEL AROMA DE LOS
CACAO MEXICANOS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

B I O L O G O

P R E S E N T A

JAVIER ANTONIO TABOADA RAMIREZ

MEXICO, D. F.

1 9 6 6



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*Este trabajo se desarrolló en el Instituto de Química
de la Universidad Nacional Autónoma de México,*

bajo la dirección de los Sres. Drs.

*Barbarín Arreguín Lozano
Armando Manjarrez Moreno*

INDICE

- I.- INTRODUCCION.
- II.- PROCESADO DEL CACAO.
- III.- CLASIFICACION Y DESCRIPCION BOTANICA.
- IV.- METODOS Y APARATOS.
- V.- PARTE EXPERIMENTAL.
- VI.- RESULTADOS Y DISCUSION.
- VII.- TABLAS.
- VIII.- BIBLIOGRAFIA.

1.- INTRODUCCION.

El cacao, científicamente conocido como Theobroma cacao, es uno de los cultivos perennes más importantes. Se ha tratado de dilucidar su origen, pero aunque ciertamente es originario de la América Tropical, diversos autores no concuerdan en cuanto al sitio de América de que es nativo.

Alphonse de Candolle, en su "Origine des Plantes Cultivées" (1), señala que el cacao se encuentra espontáneamente en los bosques de los ríos Amazonas y Orinoco y sus afluentes, hasta una altitud de cuatrocientos metros; acepta la opinión de que el árbol espontáneamente se halle en las Guayanas.

Humboldt (1) lo encontró en el Alto Orinoco, donde los arroyos y ríos - forman una red que lo unen con el Negro: todas las cabeceras del gigante Amazonas están habitadas por la esterculiácea, ocupando zonas que son del dominio de la Hevea.

Stahel (1) ha encontrado árboles silvestres en la cuenca alta del Coppengame, formando verdaderas masas puras, así como en otros lugares de la colonia holandesa.

Cobley (2) señala que el posible origen del cacao fue la región de los - tributarios del Amazonas que nacen en la pendiente oriental, abundante en lluvias, de los Andes, cercana al Ecuador.

Por otra parte el uso que dieron los indígenas al cacao es diferente en -

México y Centro América al que le dieron en la América del Sur. Mientras que los indígenas en México usaban las almendras para hacer una bebida suave y espumosa al mezclar las con miel y maíz, en la región del Amazonas no se usó la almendra para preparar bebidas, sino que usaban la pulpa que envuelve las almendras para comérsela y hacer brebajes.

Sea cual fuere el sitio de origen del cacao, el país donde tuvo su primer impulso como cultivo fue en México. En los costados del Sarcófago del Templo de las Inscripciones de Palenque, Chiapas, se encuentran hermosos relieves que reproducen plantas cultivadas, indudablemente valiosas para los moradores del lugar. Se ven ahí, agua-cate, guayaba, una planta que producía racimos de frutos y cacao. Para cada una de las distintas plantas hay una sola figura, excepto para el cacao que son dos, pero con diferente forma de mazorca. La construcción de este templo data de los años 642 a 692 de la - Era Cristiana y es contemporáneo del esplendor de Teotihuacán. Es obvio que desde esa época ya del cacao era muy importante cultivo y además, ya se distinguían tipos diferentes.

La especie mundialmente cultivada del género Theobroma tiene una gran importancia económica, puesto que es el punto de partida para la elaboración de chocolate, cocoa y manteca de cacao, que se usan en las industrias alimenticias, de cosméticos y farmacéutica.

Las almendras de cacao pueden ser separadas en dos categorías de acuerdo con la intensidad de su sabor y aroma: cacaos fuertes y cacaos suaves.

Entre los cacaos fuertes están: Accra, Bahía, Lagos, Cameroon Francés, Costa de Marfil, Trinitario, Panamá, Sánchez, etc.

Cacaos suaves son: Ceilán, Laguayra, Río Caribe, Puerto Cabello, Maracaibo, Arriba, Samoano, Jamaiquino, etc.: Indudablemente, los cacaos criollos quedarían comprendidos como los más finos de este grupo.

Se sabe que las variedades fuertes dan un chocolate de sabor más amargo y más astringente que las suaves.

El primer paso en la fabricación de chocolate es la elección adecuada de tipos comerciales de cacao para producir el chocolate requerido. La preparación de una mezcla, con proporciones determinadas de esos tipos, es lo que confiere el aroma y sabor característicos a una marca chocolatera.

Las especies silvestres no tienen importancia económica, algunas se usan domésticamente para preparar bebidas y confeccionar dulces.

México es un país cacaotero y en los Estados de Chiapas y Tabasco existen las condiciones ecológicas ideales para el cultivo de este árbol. En estos Estados hay alrededor de 45,000 ha. de cacao con una producción de 32,000 toneladas anuales, de las cuales aproximadamente 18,000 son para el consumo interno y el resto se envía al mercado mundial.

Muchos otros países producen cacao y actualmente la oferta en el mercado es excesiva, por lo que los precios son bajos. Sin embargo, la gran producción mundial es de cacao corriente y hay poca oferta de cacaos de alta calidad.

Tradicionalmente la mejor calidad de cacao corresponde al antiguo "Cacao Criollo", de almendra blanca, bien fermentado y seco.

En la actualidad existen en México algunas plantaciones de cacao criollo original y además, la mayoría de las plantaciones mexicanas de cacao tienen una fuerte proporción de germoplasma del antiguo cacao criollo. En consecuencia, nuestro país podría ofrecer al mercado mundial un cacao de muy buena calidad que obtendría un precio suficientemente elevado para hacer de este cultivo una actividad económicamente atractiva.

Probablemente desde el principio del presente siglo hasta la fecha, los cultivadores mexicanos descuidaron y luego abandonaron los cuidados que eran tradicionales en el manejo de la cosecha. El resultado ha sido que el cacao que México exporta tiene, justificadamente, la reputación de ser de calidad mediocre o mala.

Cuando el grano de cacao llega a la industria ha sido sometido ya en las fincas mismas (sólo en algunas partes se efectúan en centrales en forma controlada) a procesos determinantes de la calidad, tales como la fermentación y el secado.

Desafortunadamente, la mayor parte de la producción mexicana no se fermenta sino que únicamente se lava y se seca, por lo que en el mercado mundial se usa casi exclusivamente para extraerle la grasa y, en consecuencia, se cotiza a los precios más bajos con el consecuente perjuicio económico para los cultivadores de cacao y en general para el país, a causa de la reducción en el ingreso de divisas extranjeras.

México cuenta con todo lo necesario para convertirse en el productor mundial de cacao de la más alta calidad, pero para alcanzar esta meta es necesario emprender la ejecución de un programa destinado a estandarizar, clasificar y mejorar el cacao mexicano con base en estudios botánicos, agronómicos y químicos, principalmente.

Hemos creído que uno de los primeros pasos hacia la solución de este complejo problema debe ser la comparación de los principales cacaos mexicanos con los diversos tipos comerciales reconocidos en el mercado mundial del cacao. Esta comparación puede hacerse desde diversos puntos de vista, tales como el botánico, agronómico*, organoléptico, químico, etc., pero puesto que el valor comercial de un cacao está determinado por el aroma y sabor que produce, juzgamos como más conveniente hacer el estudio de la comparación química del aroma de los cacaos mexicanos y los tipos comerciales extranjeros de cacao.

* En este renglón nuestro país tiene hechos trabajos de mejoramiento genético, que se iniciaron desde el año de 1943 y que han dado como resultado, entre otros, la colección de clones de la Estación Agrícola Experimental de Rosario Izapa, Chiapas.

II.- PROCESADO DEL CACAO.

Cuando las mazorcas están maduras, lo cual usualmente se juzga por su color, son cosechadas del árbol y amontonadas durante uno o dos días, luego se parten y se extrae de ellas el grano que puede ser únicamente lavado, con objeto de quitar la pulpa, y luego secado, o bien, ser fermentado y luego secado. Una vez secado hasta cierto grado de humedad, que fluctúa entre el 4 y 11%, está listo para ser llevado al mercado cacaotero.

Forsyth (3) ha dividido la "fermentación" en dos fases: la primera, típica del período de fermentación, es la fase hidrolítica anaerobia; la segunda, típica del período de secado, es la fase de condensación oxidante.

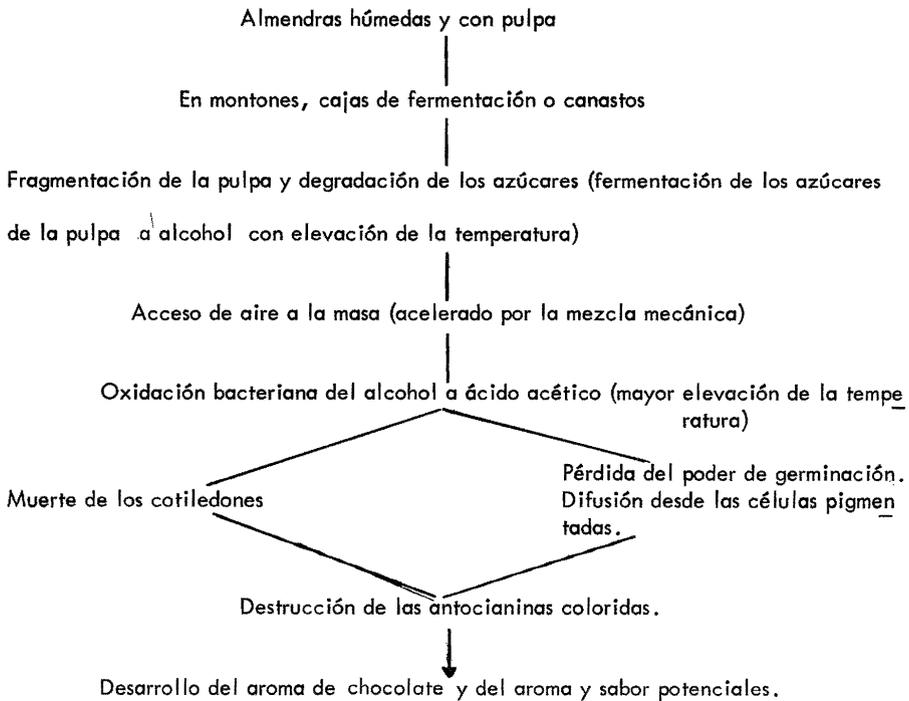
a.- Fermentación.

Durante la fase hidrolítica anaerobia ocurren cambios químicos en el interior del grano, indispensables para que se formen los precursores del aroma y sabor característicos de los cacaos de buena calidad. Solamente después de una fermentación bien conducida se obtiene el máximo grado de calidad, correspondiente a la variedad de los árboles de cacao de que se trate; pero una fermentación mal conducida puede producir un grano de peor calidad que el que resultaría de lavar el grano cosechado. La fermentación hecha en el medio rural y efectuada empíricamente por el propio agricultor -en forma sumamente rústica, en la que no es posible el control de los numerosos factores que en ella in-

tervienen- dá como resultado que del mismo material se obtengan resultados diferentes y - el producto sea muy heterogéneo.

El término "fermentación", tal como se entiende en bioquímica, es incorrecto aplicado a este caso, puesto que aunque hay una fermentación alcohólica y láctica en los azúcares de la pulpa, en los estados iniciales del proceso, y más tarde hay una fermentación acética, las reacciones que ocurren en los cotiledones y que dan lugar a los precursores del aroma no pueden ser consideradas como fermentación, ya que las células están muertas y, por lo tanto no son reacciones metabólicas

Los cambios que ocurren en el exterior y en el interior de la almendra durante este tratamiento se muestran esquemáticamente en el siguiente diagrama (4).



Hacia el fin de este período de fermentación el aire empieza a penetrar a los cotiledones y la fase de condensación oxidante se inicia y continúa a través del secado hasta que el contenido de agua de la almendra cae a valores que impiden la actividad enzimática. Es, por lo tanto, muy importante que estas fases tengan la secuencia y duración correctas.

b.- Secado.

Durante el secado ocurren cambios químicos muy importantes que se manifiestan principalmente por el desarrollo del color café típico del chocolate. Este proceso es también esencial para que prosigan los cambios enzimáticos que se iniciaron al final de la fase hidrolítica anaerobia y que van a originar los precursores del aroma característico.

La duración y el método de secado varía en los diferentes países, pero - aproximadamente se necesitan de 5 a 7 días para que el cacao tenga la humedad aceptada en el comercio, si se usa el calor del sol. Si el secado es artificial, el tiempo necesario se reduce notablemente, siendo suficientes 8 a 11 horas (4).

Resumiendo, los siguientes requerimientos son fundamentales para el desarrollo de los precursores del aroma del cacao: a.- Los cotiledones deben morir rápidamente, b.- Deben mantenerse a una temperatura de 44 a 50° bajo condiciones anaerobias con absorción de agua y ácido acético hasta que las antocianinas estén hidrolizadas, y c.- Deben secarse a una temperatura interna de no más de 60°, con penetración de oxígeno (5).

Una vez seco el cacao, se envía al mercado, pero aún debe ser sometido a un proceso más, el tostado, que se efectúa en las fábricas, para que se desarrolle plenamente el aroma y el sabor distintivo de ese cacao. Por esta razón, brevemente menciona

remos la operación de tostado.

c.- Tostado.

Las razones para tostar el cacao son: 1.- Desarrollo pleno del aroma. -
2.- Enriquecimiento del color. 3.- Hacer solubles los gránulos de almidón. 4.- Cambios
químicos en el contenido de flavonoides. 5.- Secar la cutícula para facilitar su elimina-
ción. 6.- Deshidratar la almendra para la molienda (6).

Los diferentes tipos de almendras requieren variación en la temperatura -
de tostado. Cada tipo de cacao requiere diferentes especificaciones en su tostado (tempe-
ratura y duración), por ejemplo, cacaos del tipo criollo, o mejor dicho, los cacaos llama-
dos suaves, como el Maracaibo, Puerto Cabello, Samoá, etc., requieren temperaturas --
más bajas que los cacaos fuertes, como por ejemplo el Sánchez. Pero aún dentro de los
cacaos fuertes hay variaciones; así, el cacao Seasons Arriba requiere temperaturas más al-
tas que el Summer Arriba, y el Accra y el Bahía precisan temperaturas aún más altas o ma-
yor tiempo de tostado para lograr el mismo tipo de chocolate.

El grado de tostado es extremadamente importante, puesto que un sobre-
tostado destruye el aroma natural de la almendra y produce un chocolate amargo, mientras
que un tostado insuficiente no quita el sabor del cacao crudo y no hace fácil la elimina-
ción de la cutícula. Además, un mismo cacao tostado en diferentes condiciones produce
aromas y sabores distintos.

Las temperaturas de tostado, recomendadas por diferentes autores, varían;
así, se encuentran temperaturas que van desde 248° F hasta 300° F (7). La disparidad en
estas recomendaciones resulta de la falta de información del tipo de cacao a que se refie-
ren, de la duración del tostado y del tipo de tostador usado.

III.- CLASIFICACION Y DESCRIPCION BOTANICA (8).

Género Theobroma Linneo.

Flores hermafroditas, pentámeras y pentacíclicas. Yemas globosas, ovoides u oblongo-ovoideas. Cinco sépalos, valvados en la estivación, casi libres y ampliándose en la parte inferior que es cupular, más o menos unidos o unidos por pares en dos lóbulos dobles y uno solo, o raramente en dos lóbulos. Cinco pétalos, dextrosamente contorneados en la estivación, cada uno estrangulado formando dos partes: 1.- La parte inferior corresponde al pétalo mayor que es rígido y fuertemente venado, con forma de capacete; 2.- La parte superior, como hoja plana (lámina), está articulada al ápice flexionado del pétalo mayor. El androceo, en dos verticilos pentámeros unidos en un tubo en la base; un verticilo externo con cinco estaminodios lineales o petaloides, opuestos a los sépalos; un verticilo interno con cinco estambres fértiles opuestos a los pétalos, con filamentos cortos diminutamente rameados en dos o tres ramas, cada una con una antera. Las anteras, ocultas dentro de los pétalos arqueados, bilobadas (bitecadas), la teca unilocular y dehiscente longitudinalmente. Los granos de polen, tricolporados, peritremados suboblados (alrededor de 15-22 x 17.5-25 micras). Gineceo pentacarpelar, sincárpico, súpero, de carpelos opuestos a los pétalos; el ovario ovoide, pentagonal, con cinco celdas de placentación central, con muchos - - óvulos en dos hileras en cada celda. Estilo pentámero, connado, libres, o mas o menos unidos, filiforme. Estigma apical, corto y agudo. Ovulos anátropos con dos tegumentos y rafe dorsal.

Fruto largo, abayado o subdrupaceo, indehiscnte, ovoide, elipsoide, obtuso o agudo, liso o con surcos, rugoso o fuberculado. El pericarpio carnoso o duro y parcialmente lignificado o coriáceo; el eje vascular delgado y desvanecido; la semilla usualmente en cinco surcos y cada una rodeada por un tejido pulposo grueso, fibroso, que llena la cavidad en la madurez, de forma ovoide, elipsoide o amigdaloido con cubierta doble, gruesa, subcoriácea, la teca con una epidermis tricomática y gelatinosa que se desarrolla en la envoltura pulposa y gruesa. Embrión recto, la radícula cilíndrica e inferior; cotiledones gruesos y fuertemente plicado-corrugados; endospermo usualmente reducido a una membrana delgadísima que cubre los cotiledones. Germinación epigea o hipogea.

Arbol perennifolio con crecimiento apical del tallo limitado a la producción de un verticilio terminal de tres a cinco ramas; crecimiento simpodial del tallo por medio de brotes subterminales adventicios y hacia arriba o por brotes pseudoapicales de yemas axilares al verticilo. La ramificación primaria del tallo es tri o pentaverticilada, la ramificación ulterior es alternada. Hojas simples, enteras, penninervias, persistentes, coriáceas, largamente pecioladas y de variada filotaxia en el tallo primario, cortamente pecioladas y dísticas en las ramas.

Inflorescencias dicasiales o monocasiales (cincinadas), axilares, o sobre ramillas tuberculiformes sobre el tronco o las ramas más largas. Pedúnculos bracteados, articulados a pedicelos.

Tricomas pluricelulares en todas las especies, usualmente como pelos estrellados, raramente simples. En algunas especies glándulas estipitadas, globosas.

Número cromosómico: $2n = 20$.

Cuando se inicia el estudio de las clasificaciones botánicas del árbol del cacao dadas por diferentes autores, se encuentra difícil reconciliar sus diversas conclusiones. En lo que todos están de acuerdo es en que Linneo, en sus escritos de 1720, reconoció el origen sagrado que los aborígenes daban al árbol, llamándolo Theobroma cacao, del griego Theos que significa Dios y Broma que significa alimento, es decir, lo llamó Alimento de los Dioses. También aceptan, con Linneo, al género Theobroma en la familia de las Esterculiáceas, aunque Endlin en 1935 sugirió que debería ser colocado en una familia separada, la Byttneriaceae (9).

El género Theobroma incluye alrededor de veinte especies, pero solamente una de éstas es de importancia económica. Las especies del género Theobroma se dividen en dos grupos fundamentales: uno lo forman las especies conocidas como comerciales y cultivadas, y el otro grupo está constituido por las especies silvestres.

Los cacaos cultivados mundialmente pertenecen a una sola especie: Theobroma cacao, que presenta una gran variedad de tipos. Un gran porcentaje de la fertilización en el cacao es cruzada; todos los tipos se entrecruzan fácilmente. El cacao se ha cultivado durante largo tiempo en condiciones de suelo, agua y clima variables; la propagación del cacao se hacía exclusivamente por semilla y sólo recientemente una pequeña proporción se hace por propagación vegetativa, por lo cual ha habido una gran recombinación de caracteres y formación de poblaciones con una gran variedad de formas intermedias que hacen muy difícil determinar entidades botánicas.

Aunque hay gran similitud en los caracteres vegetativos entre los distintos tipos de cacao, existen diferencias en el fruto y en la semilla, en la resistencia a enfermedades y el vigor de crecimiento. Usando esas diferencias en el fruto y la semilla,

Cheesman (2) ha sugerido la siguiente clasificación para los diferentes tipos, que puede tomarse como una clasificación amplia y de interés, tanto para los cultivadores de cacao como para el comercio. Los cacaos pueden ser convencionalmente divididos en dos grupos principales: Criollo y Forastero.

Los cacaos Criollos producen mazorcas amarillas o rojas cuando están maduras, la presencia de coloraciones rojas en la pared del fruto es común en este grupo, además la mazorca está profundamente surcada y tiende a ser rugosa o con verrugas y con el extremo puntiagudo; la semilla es larga, redondeada y contiene cotiledones blancos o violeta pálido, característicos.

El grupo Forastero tiene la mazorca de color amarillo o verde en la madurez, la pigmentación roja es rara, su mazorca está menos profundamente surcada y en algunos casos es bastante lisa y redondeada y con pared más gruesa y leñosa que la de los Criollos; la semilla es aplanada y con cotiledones púrpura oscuro.

Los cacaos Forasteros, en general, son más resistentes y más vigorosos que los Criollos, pero estos producen la más fina calidad de cacao, superior en sabor y aroma a la de aquellos.

El grupo Criollo puede separarse en dos subgrupos: los Criollos de América Central y los Criollos de América del Sur.

Los Criollos de América Central incluyen los de México y los de Centro América, donde han sido cultivados por siglos y probablemente han derivado de las selecciones hechas por el hombre de los tipos más finos de semilla blanca de la fuente original heterogénea. Deben haber estado sujetos, a lo largo de un prolongado período de cultivo,

a la continua presión de selección humana.

Los Criollos Sudamericanos incluyen los tipos aparentemente indígenas en contrados en Colombia y Venezuela, más lisos, con punta menos aguda y en los que la pigmentación roja es usualmente mayor que en los anteriores.

Los cacaos Forasteros también pueden dividirse en dos subgrupos: Los Forasteros Amazónicos y el Complejo Trinitario.

Los Amazónicos representan la colección principal de los Forasteros Originales y todos tienen mazorcas amarillas con semillas aplanadas y cotiledones púrpura oscuro. Este grupo probablemente evolucionó en una condición de aislamiento relativo y no estuvo sujeto a la influencia del hombre en tan alto grado como el Criollo. Su principal importancia está en el hecho de haber dado origen a la población de Forastero Brasileño, de la cual derivan los cacaos de Africa Occidental y el Nacional del Ecuador. También dieron origen al Complejo Trinitario cuando se pusieron en contacto con los Criollos que ya había en la región del Orinoco. Aquí, el conjunto Criollo y el Forastero formaron una muy diversa y muy variable población de la que se seleccionó material para cultivarse en las Indias Occidentales y en parte de la América del Sur. Los Trinitarios son una colección heterogénea de híbridos espontáneos de reciente formación que exhiben una amplia variación de caracteres morfológicos y fisiológicos; por selección entre ellos, los genetistas de cacao han aislado árboles de muy alta calificación.

Del 80 al 90% del cacao en cultivo es de tipo Amazónico y prácticamente el resto es Trinitario, ya que el Criollo casi ha desaparecido.

Tipos de cacao en México.

En México se distinguen dos zonas cacaoteras: la región del Soconusco - en Chiapas, y la de Tabasco que comprende, además, la parte norte del Estado de Chiapas. Probablemente los criollos originales de estas zonas eran algo diferentes. A principios de este siglo, tanto en Tabasco como en Chiapas, se introdujeron cacaos Forasteros que originaron poblaciones híbridas segregantes, con el resultado de que en la actualidad las plantaciones están constituidas por una gran variedad de tipos en los que la proporción de germoplasma de Criollo es variable; en algunas fincas la proporción de Criollo es muy elevada, en cambio en otras predomina el Forastero amelonado, entre otros tipos.

Las muestras de cacaos mexicanos que se estudiaron son:

Del Estado de Tabasco: Neocriollo C. E.*

Clonal C. E.*

Regional C. E.*

Morado G. B.**

Del Estado de Chiapas: Soconusco C.***

El Neocriollo C. E. se escogió porque tiene almendras blancas y muy baja proporción de almendras lilas.

El Clonal C. E. proviene de híbridos entre clones escogidos de la Estación Agrícola Experimental de Rosario Izapa, Chiapas, que además de ser resistentes a enfermedades y altamente productivos, tienen una alta proporción de Criollo de Chiapas y que fueron llevados a Tabasco en un programa de propagación del Gobierno de México.

* Muestras tomadas en la finca El Carmelo, propiedad del Sr. Carlos Echeverría, en Comalcalco, Tab.

** Muestras tomadas en la finca Sto. Tomás, propiedad del Ing. Agr. Guillermo Brondo, en Paraíso, Tab.

*** Muestra tomada en la finca El Coco, en Tuxtla Chico, Chis.

Tiene almendras blancas y moradas.

El Regional de Tabasco C. E. es la mezcla más común que se encuentra en la región de La Chontalpa. Tiene almendras blancas y moradas.

El Morado G. B. es un tipo en que predominan los caracteres de Forastero amelonado. Sus almendras son intensamente moradas.

El Soconusco C. tiene alta proporción de Criollo de Chiapas. Las almendras son blancas, algunas lilas y sólo una proporción muy baja de almendras son moradas.

Se estudiaron también tres especies silvestres de Theobroma. Dos de ellas, T. bicolor y T. angustifolia, se encuentran silvestres en México y la tercera T. mamosum se encuentra en la Estación Agrícola Experimental de Rosario Izapa, Chis., a donde fue llevada por el Ing. Agr. José G. Escamilla, quien la encontró silvestre en Costa Rica. Se estudiaron con objeto de comparar los análisis obtenidos de ellas con los de la especie T. cacao para ver si dichos análisis pueden servir para caracterizar al género Theobroma.

Las muestras de cacao provenientes del mercado de Nueva York* fueron las siguientes:

F. F. Main Crop Accra.

Light Crop Lagos.

F. F. Main Crop French Cameroon

F. F. Main Crop Ivory Coast.

Superior Bahía.

Sánchez.

Fermented Panama.

States Trinidad.

New Guinea.

Fermented Jamaican.

Costa Rica.

Fermented Nal. Ecuador.

Superior Seasons Arriba.

Superior Red Sommer Arriba.

Samoan No. 1.

Porto Cabello.

Rio Caribe.

Fermented Laguayra.

* Muestras proporcionadas por el Ing. Agr. José G. Escamilla y el Sr. Adolfo Román y -
Orozco, Cónsul de Nicaragua en Chicago.

IV.- METODOS Y APARATOS.

Un método que en los últimos años ha tenido gran éxito en el estudio de los aromas y sabores de los productos alimenticios es la cromatografía en fase vapor (c.f.v.) En la literatura solamente hemos encontrado que Van Elzakker (10) y Bailey (11) han aplicado este método al estudio del aroma del cacao; el primero estudió cacao africano y el segundo estudió los cacaos Accra, Bahía, Sánchez, Arriba y Trinitario.

La cvf es particularmente útil para estudiar los problemas del aroma del cacao, pues por medio de ella puede hacerse la separación de las sustancias volátiles y estimarlas cuantitativamente. Es un método por medio del cual se pueden separar compuestos con puntos de ebullición muy similares, que no podrían ser separados por destilación fraccionada y que trabaja con cantidades muy pequeñas ($10^{-12}g$).

Bases del método.

Se define la cromatografía como un método de separación en el que la mezcla que va a ser separada se distribuye en dos fases, una que es móvil y la otra estacionaria; la fase móvil percola a través de la fase estacionaria. La fase estacionaria, que puede ser sólida o líquida, se distribuye sobre un soporte inerte, lo que le da una gran superficie. La fase móvil puede ser líquida o gaseosa pero en ningún caso es miscible con la fase estacionaria.

Se distinguen cuatro tipos de cromatografía: Líquido-sólido, líquido-líquido, gas-sólido y gas-líquido.

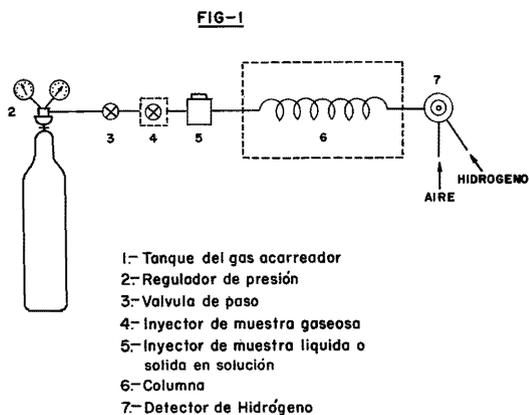
En este trabajo se usó la cromatografía gas-líquido, o cromatografía de partición en fase vapor, y nos limitaremos a describir brevemente este método.

La mezcla por separar se pasa a través de una columna llena con la fase - estacionaria, fija en el soporte inerte, y es arrastrada por la fase móvil que puede ser helio, nitrógeno, o cualquier otro gas inerte. Los componentes de la mezcla se separan debido a su diferente distribución relativa -Coeficiente de Partición- entre las dos fases. Las moléculas de cualquier sustancia solamente se mueven a lo largo de la columna cuando se encuentran en la fase móvil, por lo tanto, la velocidad de flujo de una sustancia será proporcional a la cantidad de sus moléculas que estén presentes en la fase móvil. La velocidad de flujo será mayor cuanto mayor sea la proporción del compuesto en la fase móvil. En el caso ideal el estado de equilibrio se establece en un tiempo infinitamente pequeño, la difusión a lo largo de la columna es también despreciable y la velocidad de flujo de la fase móvil se supone constante en toda la sección transversal; bajo estas condiciones las distintas - sustancias de la mezcla se moverán a lo largo de la columna en bandas estrechas. Las condiciones ideales no se encuentran en la práctica y, por lo tanto, las bandas se ensanchan y a mayor tiempo de retención en la columna, se aproximan a la forma de una curva de distribución de Gauss. Estas curvas son simétricas si la concentración relativa de la sustancia en las dos fases es independiente de la concentración total, de otra manera son asimétricas.

Los componentes de una mezcla aparecen uno después del otro a la salida de la columna y se pueden registrar por medio de un sistema detector que puede ser de varios tipos. En nuestro caso se usó el detector de hidrógeno. En este tipo de detector, -

as muestras eluidas por el gas acarreador se ionizan por medio de una flama (hidrógeno + aire) y los iones resultantes son registrados por un electrómetro y graficados en forma de picos en el papel registrador. Este detector es sensible a los compuestos orgánicos y no sensible a los gases inorgánicos ni a los cambios de temperatura.

En la figura 1 se muestra esquemáticamente un cromatógrafo con detector de ionización.



ESQUEMA DE FLUJO DE UN CROMATOGRFAO CON DETECTOR DE HIDROGENO

La separación de las sustancias depende de la temperatura, sección transversal y longitud de la columna, de la velocidad de flujo del gas acarreador y muy particularmente del tipo de la fase estacionaria. Dependiendo de la polaridad de esta última, los compuestos pueden ser separados de acuerdo con su punto de ebullición o su estructura química. Experimentalmente se ha encontrado que la mejor fase estacionaria es aquella de polaridad semejante a las sustancias que se van a separar.

El método usado por nosotros fue: calentar la muestra de polvo de cacao

para que se desprendiera el vapor y coleccionar los volátiles en una asa, enfriada y conectada al vacío, para concentrarlos e inyectarlos a la columna por medio de la válvula, como se describe en la parte experimental.

Aparatos.

Se utilizó un cromatógrafo Aerograph modelo 600-D con detector de hidrógeno, acoplado a un registrador Leeds and Northrup modelo H. Se usó helio como gas acarreador.

Las muestras gaseosas se inyectaron por medio de una válvula modelo -- 57-006 tube type de Aerograph.

La columna usada fue de tubo de cobre de 4,6 mm por 3m y empacada con Octoil 20% en Chromosorb W 60-80, según el método de Blanco y Manjarres (12).

Las muestras de cacao se tostaron en una estufa de laboratorio con tambor rotatorio de malla metálica.

Se usó una licuadora de aspas Servall R. (14,000 rpm) para moler las muestras.

V.- PARTE EXPERIMENTAL.

Cada uno de los cacaos estudiados (10g) se tostó durante 30 min a dos temperaturas, 130° y 160°, en la estufa antes descrita.

La muestra se dejó enfriar y se pelaron los granos de cacao para quitar la cutícula y fragmentar los cotiledones. En estas condiciones permaneció durante 24h para estabilizar la muestra, pues si se examinaba el aroma inmediatamente después de tostado y molido el cacao, los resultados obtenidos de una misma muestra eran sumamente variables.

Pasadas la 24 h, 5 g de fragmentos de cotiledones se molieron en la licuadora mencionada durante 15 seg. Durante la molienda el vaso de acero inoxidable que contenía la muestra se enfrió con una mezcla de acetona-hielo seco. Inmediatamente el polvo de cacao se pasó a un Erlenmeyer de 25 ml que se conectó al cromatógrafo en la forma que muestra la fig 2.

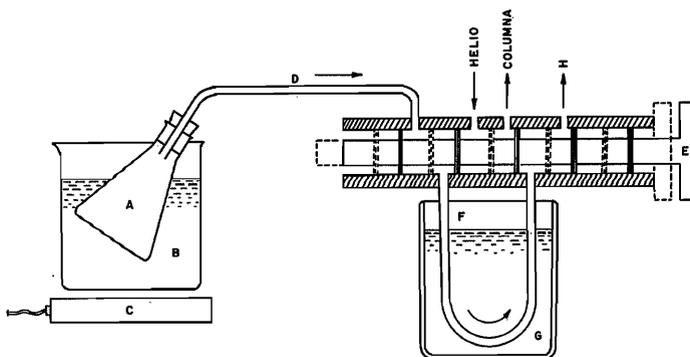


FIG-2

El Erlenmeyer (A), que contenía el cacao, se calentó con agua hirviendo contenida en el vaso (B) y mantenida a ebullición por medio de la parrilla (C). El gas - que se desprendió pasó por el tubo de acero inoxidable (D) a la válvula (E) que en posición normal (línea llena) lo conectó al asa de acero inoxidable (F) enfriada con mezcla acetona-hielo seco contenida en el termo (G) y a la línea de vacío (H). En estas condiciones permaneció 5 min, al cabo de los cuales se suspendió el vacío y se retiró el termo (G) del asa (F). Se dejaron pasar 20 seg y después la válvula (E) se regresó a posición normal.

Se probaron diferentes líquidos de partición y diferentes temperaturas, incluyendo temperaturas programadas. Las condiciones experimentales con las que se obtuvieron los mejores resultados fueron:

Columna de tubo de cobre de 4.6 mm x 3 m y empacada con Octoil 20% en Chromosorb W 60-80.

Temperatura de la columna	40°
Flujo del gas acarreador (helio)	25 ml/min.
Flujo del hidrógeno	20 ml/min.
Flujo del aire	300 ml/min.
Presión de entrada	1.5 K/cm ²
Presión de salida	atmosférica.

Se hicieron microrreacciones en jeringa siguiendo la técnica de Hoff y - Feit (13), para establecer qué grupos funcionales había en el aroma. La identificación de los compuestos quedó fijada por los tiempos de retención relativos, tomando como estandar interno el butiraldehído y comparándolos con los de sustancias tipo. También se agregaron pequeñas cantidades de compuestos tipo al vapor de las muestras de cacao para locar

lizar la posición del compuesto en el cromatograma (14).

El porcentaje de los compuestos en el vapor fue determinado midiendo el área bajo cada pico por el método de triangulación. No se hizo la corrección con los factores que relacionan el número de carbonos del compuesto con la concentración real. Se supuso que el área bajo los picos del cromatograma es proporcional a la cantidad de ese compuesto en el aroma, ya que son sustancias similares (14). La concentración total se expresa en microgramos/gramo de cacao y para calcularla se determinó el cromatograma correspondiente a cantidades conocidas de compuestos estandar y con el área de ese cromatograma se calculó el área que correspondería a un microgramo de la mezcla. Teniendo este dato, - las áreas que corresponden a los distintos cacaos se dividieron entre el área que corresponde a un microgramo de mezcla de sustancias conocidas, obteniéndose así los microgramos en el área total. Tomando estas cantidades como 100%, se calcularon los porcentajes que de cada compuesto hay en el vapor de los cacaos.

Se hizo fermentación en pequeña escala siguiendo el método de Quesnel, ligeramente modificado: A las almendras se les quitó la pulpa lavándolas a mano con agua corriente. El contenido de una mazorca se pesó y ese mismo peso se usó de una solución acuosa de metanol al 1% y ácido acético al 1%. Se empleó un recipiente de vidrio con tapa hermética, del tamaño adecuado para que no quedara aire entre el líquido sobrenadante y la tapa. En todo lo demás se siguió el método descrito por Quesnel (15).

Con los medios antes dichos se obtuvieron los resultados que se consignan en las tablas I, II, III, IV, V, VI, VII, y VIII.

VI.- RESULTADOS Y DISCUSION.

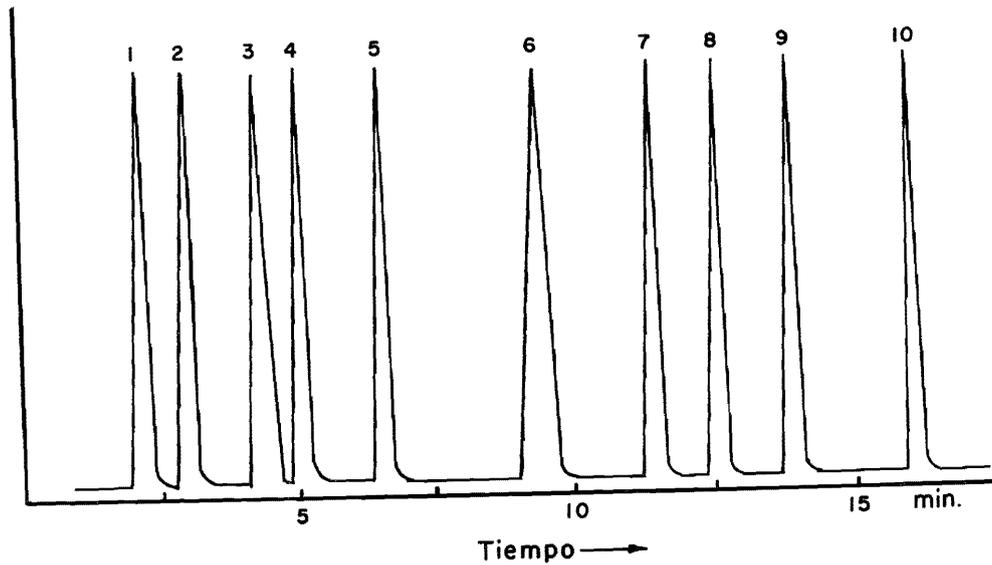
1.- La figura 3 muestra el cromatograma obteniendo con los diferentes compuestos tipo, siguiendo los procedimientos descritos. En la tabla I se indican los tiempos de retención relativos (butiraldehído=1.00) de los diversos compuestos tipo.

2.- Con las reacciones en jeringa se avindicaron los siguientes grupos de sustancias en el vapor de cacao: parafinas, alcoholes, aldehídos y cetonas. Se buscó ácido acético, pero con la columna empleada, no se encontró.

3.- El examen de las tablas II y III, en que se reportan los porcentajes de los diversos compuestos que se encuentran en el vapor de cada uno de los cacaos examinados, indica que entre los distintos cacaos hay diferencias notables en cuanto a las cantidades, tanto en las totales en el vapor como en los porcentajes de cada compuesto. Es de cir, el cromatograma de cada cacao es bastante diferente a los demás cromatogramas. En consecuencia, la gráfica podría utilizarse para identificar a cada cacao, siempre que previamente se estableciera con certeza su cromatograma característico, para lo cual sería necesario tomar un número considerable de cromatogramas de cacaos pertenecientes al mismo tipo, quizás durante varios años. Esto sería de gran utilidad para la industria, pues constituiría un modo fácil, rápido y preciso de catalogar las diferentes remesas.

No puede afirmarse, sin lugar a dudas, que existan diferencias cualitati

FIG-3



CROMATOGRAMA TIPO DE COMPUESTOS ENCONTRADOS EN EL VAPOR
DE CACAOS

COLUMNA OCTOIL 20% TEMPERATURA 40°

vas entre los distintos cromatogramas examinados por lo que se refiere a la mayoría de los componentes del vapor, debido al efecto combinado de la pequeñez de las muestras examinadas y de que no fue posible identificar todos los picos del cromatograma. Así, el no haber encontrado en un cacao un determinado compuesto, no demuestra necesariamente que ese cacao no lo contenga, pues es posible que esté presente en cantidades tan pequeñas -- que no pudieron detectarse.

Desafortunadamente, entre los compuestos con tiempos de retención relativos de 0.40 a 0.60, alguno de ellos está por lo común presente en concentración tan elevada, en los casos examinados, que hizo imposible, en las condiciones del trabajo experimental, cuantificarlos separadamente debido a que en la misma región, el pico mayor enmascara a los más pequeños. Es de esperarse que nuevos líquidos de partición permitan -- cuantear separadamente estos compuestos con lo cual se podrá obtener una mejor diferenciación entre los cacaos.

Debe hacerse notar que, respecto a las muestras de cacaos extranjeros -- procedentes del mercado de Nueva York, sólo se sabe con certeza su país de origen, pero no se sabe si están bien, regular o mal fermentadas; no se sabe si proceden de una finca de terminada, ni menos aún qué tipo de árbol las produjo. En cambio, respecto a las muestras de cacao mexicano, se conoce la finca de donde fueron tomadas, el tipo de árbol que las produjo y en algunos casos la muestra procede de un solo árbol seleccionado; en estas condiciones, de los cacaos mexicanos es posible tomar una nueva muestra prácticamente igual a la primera.

4.- Con los datos de las tablas II y III no se obtiene fundamento alguno que permita agrupar a los cacaos examinados en finos y en corrientes. No se pudo esta-

blecer un cromatograma típico de los cacaos finos, diferente del de cacaos corrientes. En consecuencia, no fue posible obtener evidencia respecto de si el cromatograma de los cacaos mexicanos corresponde al cromatograma típico general de cacaos finos o al típico general de los cacaos corrientes.

De hecho, no hay semejanza entre el cromatograma de algún cacao mexicano con el de cacao de algún otro país. Se analizaron con especial interés los cromatogramas de los cacaos "La Guayra" (No. 18) y "Río Caribe" (No. 17), ya que se ha reportado que organolépticamente los cacaos mexicanos tienen semejanzas con los cacaos mencionados. En general, los cromatogramas de los cacaos "La Guayra" y "Río Caribe" son diferentes, pero el cacao "Río Caribe" y algunos mexicanos (No. 19, 21, 22 y 23) se singularizan por ser los únicos, entre los examinados, que presentan un compuesto no contenido en ningún otro cacao. Esta sustancia, con tiempo de retención relativo de 0.81, no nos fue posible identificarla. Quizá este compuesto tenga importancia fundamental para la caracterización del sabor y el aroma del cacao "Río Caribe" y sea la base de la semejanza que el catador reportó.

5.- El cromatograma del cacao "Morado G. B. Tabasco" (No. 22) - comparado con el de otros cacaos, es muy pobre. Muchos de los compuestos que presentan los otros cacaos, en éste no se encuentran. Teniendo en cuenta que el cacao a que nos referimos es amelonado, con grano intensamente morado, quizá los compuestos hallados en el vapor representan los que dan el aroma básico de los cacaos corrientes y los picos faltantes pueden ser los que tengan gran importancia para dar los matices del aroma en los distintos cacaos con proporciones variables de Criollo.

6.- La composición del vapor de un cacao cambia con la temperatura

del tostado. A las dos temperaturas a que se tostaron los cacao, se obtienen cromatogramas diferentes, como puede verse comparando las tablas II y III. Cambia la cantidad total de vapor producido y también cambian los porcentajes de los volátiles; a diferentes temperaturas algunos compuestos aparecen o aumentan en cantidad, otros por el contrario, disminuyen ó desaparecen.

Si se analizan los datos de la tabla V, en la que únicamente se consigna el compuesto que aparece en mayor cantidad a 130° y a 160°, se ve que en algunos cacao es el mismo compuesto y no hay cambio apreciable en el porcentaje; en otros, cambia con la temperatura de tostado el compuesto más abundante.

Indiscutiblemente, el aroma y el sabor percibidos cambian a las distintas temperaturas de tostado. Los datos anteriores sugieren que si se ligan los datos de los cromatogramas con las opiniones de los catadores de cacao, se encontrarían elementos para usar la cromatografía en la determinación de la temperatura y duración óptima del tostado de un cacao y también podría determinarse cuáles sustancias tienen importancia decisiva en el sabor y aroma.

7.- En la tabla VI se comparan los vapores del cacao Clonal C. E. Tabasco, procesado de tres distintas formas. La composición de los vapores difiere notablemente, como se ve examinando las columnas de la tabla mencionada. Cuando el cacao únicamente se lava, es decir, no se fermenta, la cantidad total de volátiles es la más pequeña, el porcentaje del aldehído isovalérico es notablemente bajo y se encuentra isobutiraldehído. Comparando el fermentado comercialmente con el fermentado en pequeña escala por el método de Quesnel, vemos que la composición es totalmente diferente. Por lo tanto, podemos concluir que las gráficas obtenidas entre un cacao lavado y el mismo cacao-

fermentado son distintas y que la fermentación por el método de Quesnel no es un método de laboratorio adecuado para estudiar cacaos en relación al aroma que pueda formarse durante una fermentación comercial. Se estudiaron varias muestras de cacao y se obtuvieron resultados diferentes en todas ellas cuando se usaron estos dos métodos de fermentación. Podemos agregar que, organolépticamente, los cacaos fermentados por el método de Quesnel tuvieron sabor desagradable, fuertemente ácido y, además, carecían del aroma que se encuentra en el cacao fermentado comercialmente.

8.- Las tablas VII y VIII muestran que los cromatogramas obtenidos del vapor de cacao tomado durante los distintos días de fermentación, son diferentes. Por lo tanto, para seguir la marcha de la fermentación de un cacao este método puede ser muy útil.

Las figuras 4 y 5, que corresponden a las gráficas que se hicieron con los datos de las tablas VII y VIII, indican que el isobutiraldehído disminuye hasta huellas en el transcurso de la fermentación y que, en cambio, el isovaleraldehído aumenta a medida que la fermentación avanza. Las muestras de cacao examinadas pertenecen a un lote de cacao Forastero amelonado, cuya almendra es intensamente morada. Sería muy interesante hacer un estudio semejante de un cacao tipo Criollo, de almendra blanca, y ver si también el isobutiraldehído disminuye en el transcurso de la fermentación.

Los otros cacaos mexicanos examinados tienen una gran proporción de almendra blanca y uno de ellos, el Neocriollo, tiene, cuando más, almendras lilas en muy bajo porcentaje. Puede verse en la tabla II que ninguna de las muestras de cacao mexicana no fermentado tiene isobutiraldehído, substancia que se encuentra en los no fermentados. Sugiere esto que un buen índice de fermentación puede ser la ausencia de este compuesto.

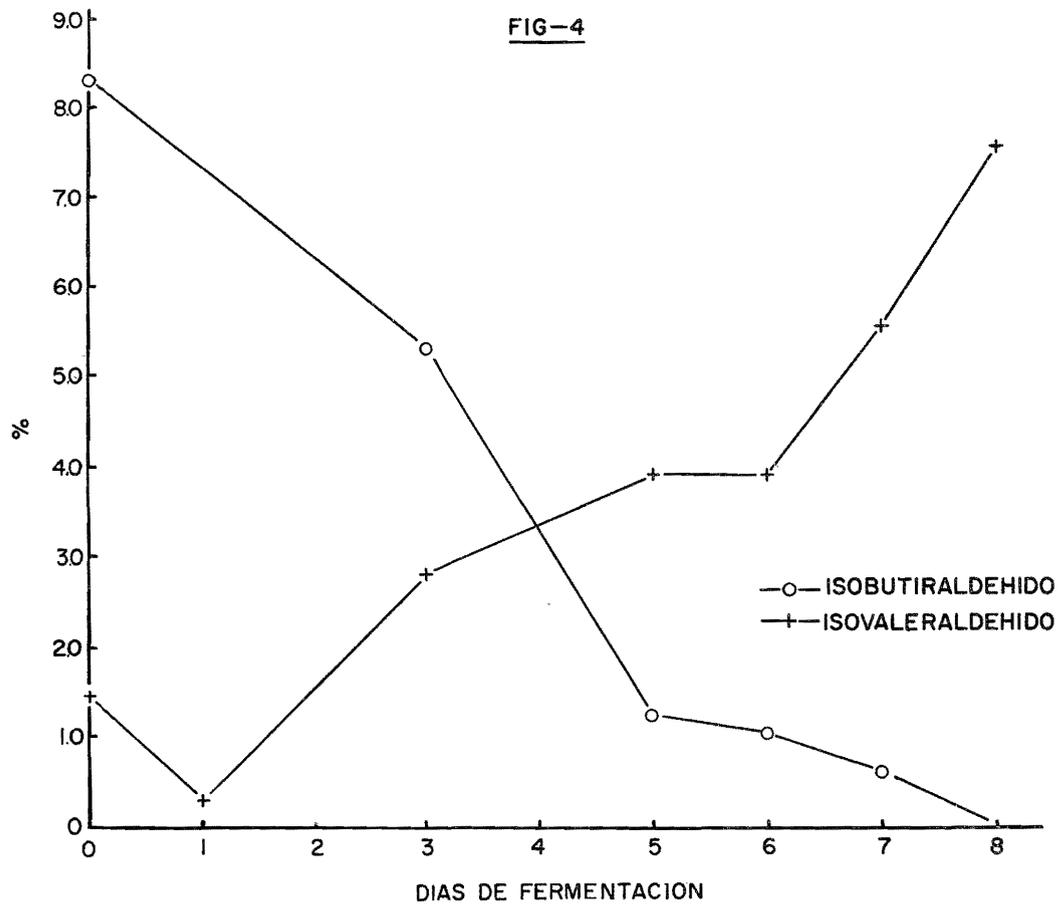
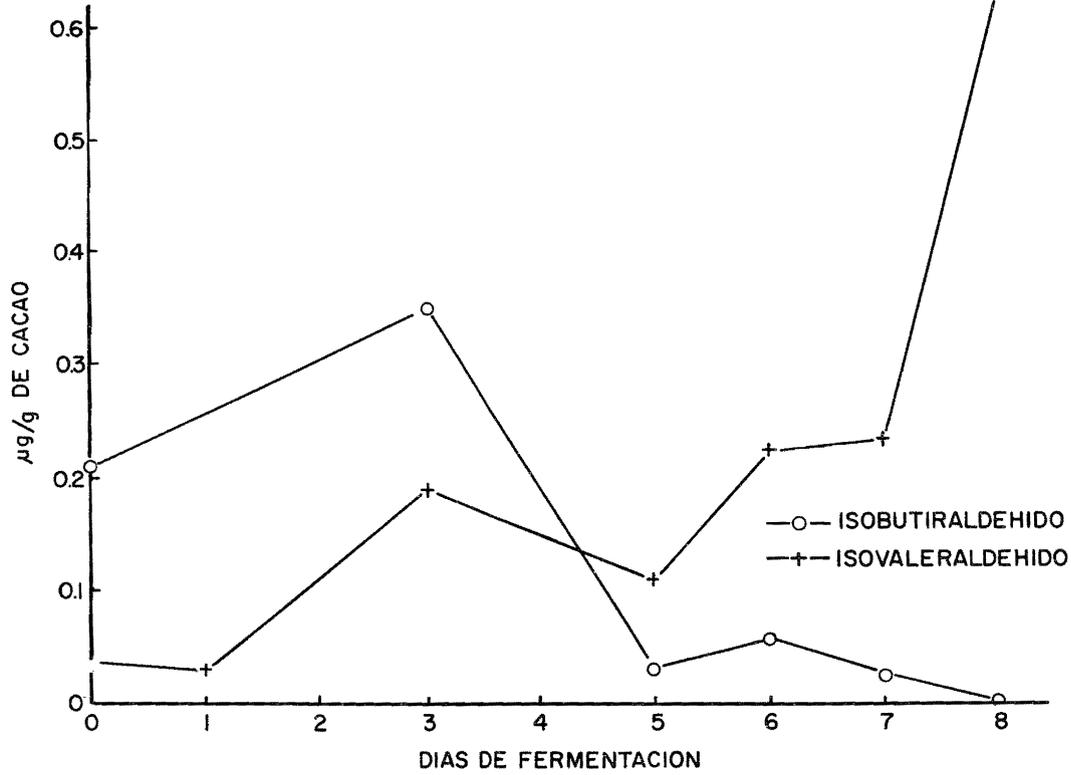


FIG-5



9.- En la tabla IV se reportan los compuestos que fueron identificados - en las tres especies silvestres de Theobroma que se examinaron. Se ve que no hay en ellas ningún compuesto que no se encuentre en el Theobroma cacao. Hay una cantidad mucho-menor de compuestos y el isovaleraldehído, que en el Theobroma cacao aparece siempre en cantidad apreciable, en las otras especies está en cantidades muy pequeñas.

Podemos concluir que la cv ofrece un campo muy amplio para el estudio del cacao en todas las fases de su procesado hasta chocolate.

PICO	TIEMPOS DE RETENCION RELATIVOS	COMPUESTO
1	0.00	ACETALDEHIDO
2	0.11	FURANO
3	0.26	PROPIONALDEHIDO
4	0.40	METANOL; ACETATO DE METILO
5	0.60	ISOBUTIRALDEHIDO
6	1.00	BUTIRALDEHIDO
7	1.28	ETANOL
8	1.44	DIACETILO
9	1.62	BENCENO
10	1.92	ISOVALERALDEHIDO

TABLA N° I
TIEMPOS DE RETENCION RELATIVOS (BUTIRALDEHIDO) DE LOS
COMPUESTOS ENCONTRADOS EN EL VAPOR DE CACAOS.

TABLA N° II		COMPOSICION % Y TIEMPOS DE RETENCION RELATIVOS DE VOLATILES DE CACAOS TOSTADOS A 160°; 30 min.																				AREA TOTAL	µg totales por g. de cacao	
TIEMPOS DE RETENCION RELATIVOS *		-0.10	-0.06	0.00	0.05	0.11	0.18	0.26	0.34	0.40	0.46	0.54	0.60	0.71	0.81	1.00	1.11	1.28	1.44	1.62	1.92			
1	F.F. MAIN CROP ACCRA		0.03 %	0.05		0.10		0.12					66.65									3406	116.504	3.95
2	LIGHT CROP LAGOS		h **	h		0.08		0.28	-95.15										0.29			4.18	431635	146.3
3	F.F. MAIN CROP FRENCH CAMEROOM		0.02	0.03		0.2		0.18					27.44	18.99					h	h		5203	45.707	1.55
4	F.F. MAIN CROP IVORY COAST		0.10	0.14		0.13		0.33					51.9						h	h		475	55104	1.87
5	SUPERIOR BAHIA										1.44		47.1							-10.8		27.7	129220	4.38
6	SANCHEZ					0.06		h		0.11			43.15							-12.97		4350	74.998	2.54
7	FERMENTED PANAMA		h	0.03		0.11	h	0.39	-92.39										h	2		5.5	270579	9.17
8	STATES TRINIDAD					h		h					99.5									0.5	1500000	5.0
9	NEW GUINEA		h	h	0.29	0.28		0.51					73.01							-3.65		2226	100005	3.39
10	FERMENTED JAMAICAN		h	h		h		h					6.720							6.98		2538	46.530	1.58
11	COSTA RICA		h	h		0.2	h	0.3					798.7						h	4.11		1542	99923	3.39
12	NACIONAL ECUADOR FERMENTED		h	h		0.17		0.16					8120						h	h		1855	156182	5.29
13	SUPERIOR SEASONS ARRIBA		h	h	h			1.23					h	1230	64.15				h	h		22.59	22769	0.77
14	SUPERIOR RED SUMMER ARRIBA			h	0.1	0.1		0.2					93.35							5		1.1	95015	3.22
15	SAMOANO N°1			h		0.17		0.09					65.97							-10.38		10.38	69841	2.37
16	PORTO CABELLO		0.05	0.03		0.1		0.35					805.2							3.31		1563	182414	6.18
17	RIO CARIBE		h	h				0.20					21.98	38.61					h	h		3919	35692	1.21
18	FERMENTED LAGUAYRA		h	h	h	0.1	h	0.81					58.57						h	5.34		35.00	72450	2.46
19	NEOCRIOLLO C.E. FERM. TABASCO ***			0.55		h			5.90	-5.800					19.80			4.24	h	h		11.50	65081	2.21
20	CLONAL C.E. FERM. TABASCO ***	h	h	0.13		h	h	0.23					64.60						h	-8.45		2.640	74836	2.54
21	REGIONAL C.E. FERM. TABASCO ***			0.15		1.86							19.36		11.90				h	11.29		27.30	16116	0.55
22	MORADO G.B. FERM. TABASCO ***												14.08	35.16						11.53	h	3941	70292	2.38
23	SOCONUSCO C. FERM. CHIAPAS ***	h	h	0.16				0.13					68.55						h	h		3.10	440.58	1.49

* Tiempos de retencion relativos (butiraldehido = 1.00) en columna octava 20% temp. 40°
** Huellas
*** Cacaos mexicanos

TABLA N° III		COMPOSICION % Y TIEMPOS DE RETENCION RELATIVOS DE VOLATILES DE CACAOS TOSTADOS A 130°; 30 min.																				AREA	µg totales					
TIEMPOS DE RETENCION RELATIVOS *	-0.10	-0.06	0.00	0.05	0.11	0.18	0.26	0.34	0.40	0.46	0.54	0.60	0.71	0.81	1.00	1.11	1.28	1.44	1.62	1.92	TOTAL	por g.						
FF MAIN CROP ACCRA			0.02%					0.10				64.55						h	3.56		31.58	73297	2.48					
LIGHT CROP LAGOS		h***		h		h	0.37	0.18				-78.7									-7.4		13.41	54476	1.85			
FF MAIN CROP FRENCH CAMEROON				h	h	h	h	0.08				-80.84									2.28		16.79	134573	4.56			
FF MAIN CROP IVORY COAST		0.04	0.05				0.09			0.20		-81.5										3.43	14.79	34998	1.19			
SUPERIOR BAHIA		0.37	0.16				0.34			0.34											-8.80	2.24	40.00	54416	1.84			
SANCHEZ		h		h		h				9.930												h	0.63	1334420	4524			
FERMENTED PANAMA		h			h		h			-97.3													2.5	137260	4.65			
STATES TRINIDAD							0.02					-65.45						11.80	h	h			23.40	81881	2.78			
NEW GUINEA					0.03							-0.40											-4.67		4.18			
FERMENTED JAMAICAN		h	0.05	h		0.10	95.95											h	h	0.80			33.8	187334	6.35			
COSTA RICA		h	0.31				0.75		0.14			68.15									-3.38	1.44	25.79	51510	1.75			
NACIONAL ECUADOR FERMENTED	0.13		0.32		2.37		1.32	2.17				-73.60					12.96					h	7.26	50632	1.72			
SUPERIOR SEASONS ARRIBA				0.04		0.08	0.07	-96.15														0.63	0.19	2.12	357833	11.99		
SUPERIOR RED SUMMER ARRIBA					h		0.34					67.78											-4.69	h	27.90	59644	2.02	
SAMOANO N°1		h	0.09	0.25					0.64			-50.05									6.85	3.47	37.70	24015	0.81			
PORTO CABELLO									0.18												6.450		10.40	1.37	23.60	30700	1.04	
RIO CARIBE		0.09				0.20			0.40			10.47										53.95	h	h	10.40	24.47	36470	1.24
FERMENTED LAGUAYRA				0.12			0.40		0.27			-56.76										3.98	0.70	37.81	33178	1.12		
NEOCRIOLLO C.E. FERM. TABASCO***		h					h		h			6.630										7.41	3.19	22.55	80054	2.71		
CLONAL C.E. FERM. TABASCO ***		h	h			h	0.19	0.2				-46.61										10.14		0.35	h	42.54	62479	2.12
REGIONAL C.E. FERM. TABASCO ***		h					0.18		0.33			-56.75											4.9	0.8	37.15	36392	1.23	
MORADO G.B. FERM. TABASCO ***							h	h				21.01										h	3.62	h	7.535	24860	0.841	
SOCONUSCO C. FERM. CHIAPAS ***		h		h			h			h		24.56										26.30	h	h	4.26	4.460	37452	1.27

* Tiempos de retención relativos (butiraldehído = 1.00) en columna octoil 20% temp. 40°
 *** Huellas
 **** Cacaos mexicanos

TABLA N° IV		COMPOSICION % Y TIEMPOS DE RETENCION RELATIVOS DE THEOBROMAS SILVESTRES TOSTADOS A 130°; 30 min.																				AREA	µg totales
TIEMPOS DE RETENCION RELATIVOS *	-0.10	-0.06	0.00	0.05	0.11	0.18	0.26	0.34	0.40	0.46	0.54	0.60	0.71	0.81	1.00	1.11	1.28	1.44	1.62	1.92	TOTAL	por g.	
THEOBROMA BICOLOR					0.33%	0.82	3.80		1.22	-9.550					0.03				0.12		1.37	30400	1.03
THEOBROMA MAMOSUM						0.67						7.546			5.74				12.06		6.00	43224	1.47
THEOBROMA ANGUSTIFOLIA					0.03	h	0.31		9.750									h	1.75		0.60	130353	4.42

* Tiempos de retención relativos (butiraldehído = 1.00) en columna octoil 20% temp. 40°
 ** Huellas

TEMPERATURA	130°	160°
F.F. MAIN CROP ACCRA	0.54	0.54
LIGHT CROP LAGOS	0.46	0.34
F.F. MAIN CROP FRENCH CAMEROOM	0.46	1.92
F.F. MAIN CROP IVORY COAST	0.46	0.60
SUPERIOR BAHIA	0.60	0.60
SANCHEZ	0.40	1.92
FERMENTED PANAMA	0.34	0.34
ESTATES TRINIDAD	0.40	0.54
NEW GUINEA	0.54	0.54
FERMENTED JAMAICAN	0.26	0.54
COSTA RICA	0.54	0.46
ECUADOR NAL. FERMENTED	0.54	0.46
SUPERIOR SEASONS ARRIBA	0.34	0.71
SUPERIOR RED SOMER ARRIBA	0.54	0.46
SAMOANO	0.54	0.60
PORTO CABELLO	0.60	0.46
RIO CARIBE	0.87	1.92
FERMENTED LAGUAYRA	0.54	0.60
NEOCRIOLLO C.E. FERM. (TABASCO)	0.54	0.40
CLONAL C.E. FERM. (TABASCO)	0.54	0.54
REGIONAL C.E. FERM. (TABASCO)	0.54	1.92
MORADO G B FERM. (TABASCO)	1.92	
SOCONUSCO T. FERM. (CHIAPAS)	1.92	0.54

TABLA N° V

TIEMPOS DE RETENCION RELATIVOS (BUTIR ALDEHIDO=1.00) DEL COMPUESTO QUE SE ENCONTRO EN MAYOR CANTIDAD A LAS DIFERENTES TEMPERATURAS.

TIEMPOS DE RETENCION RELATIVOS	FERMENTADO COMERCIAL	FERMENTADO MET. QUESNEL	LAVADO
0.06	h %		
0.00	h		
0.05		h	0.34
0.11			
0.18	h		
0.21			0.57
0.26	0.19	0.30	
0.34			
0.40	0.12		
0.46	} 46.61		
0.54		4.15	
0.60			8.68
0.71		7.95	
1.00		26.55	
1.11	10.14		63.50
1.28			
1.44	0.35		
1.62	h	41.65	
1.92	42.54	19.35	27.09
AREA TOTAL 100 %	62479	88567	7387
µg/g DE CACAO	2.12	2.99	0.250

TABLA N° VI

COMPARACION DE LOS DIFERENTES COMPONENTES QUE SE PRODUCEN CON DISTINTO PROCESADO DE UN CACAO

TIEMPOS DE RETENCION RELATIVOS	DIAS DE FERMENTACION						
	0	1	3	5	6	7	8
0.34						h	h
0.40		h	h				
0.46		9700					
0.54	1.40 %		8.05			h	21.01
0.60	83.60		53.3	12.41	10.23	6.05	h
0.81					50.95		h
1.00				21.97		38.00	3.62
1.11	h		10.43				
1.28				26.76			
1.44					h	h	h
1.92	14.90	3.00	28.20	38.70	38.82	55.80	75.35
Area Total 100 %	7392	26400	19412	6288	16978	12230	24860

TABLA N° VII

COMPOSICION % DE LOS VOLATILES DEL CACAO MORADO G.B. FERM. TABASCO CON DIFERENTE DURACION DE FERMENTACION.

TIEMPOS DE RETENCION RELATIVOS	DIAS DE FERMENTACION						
	0	1	3	5	6	7	8
0.34						h	h
0.40		h	h				
0.46		0.87					
0.54	0.003%		0.053			h	0.176
0.60	0.209		0.351	0.027	0.059	0.025	h
0.81					0.295		h
1.00				0.048		0.159	0.030
1.11	h		0.068				
1.28				0.058			
1.44					h	h	h
1.92	0.037	0.03	0.186	0.085	0.225	0.234	0.632
µg totales/g de cacao.	0.25	0.90	0.66	0.22	0.58	0.42	0.84

TABLA N° VIII

COMPOSICION EN µg/g DE CACAO, DE LOS VOLATILES DEL CACAO MORADO G.B. FERM. TABASCO CON DIFERENTE — DURACION DE FERMENTACION.

VIII.- BIBLIOGRAFIA.

- (1) Nosti, Jaime., Cacao, Café y Té. Colección Agrícola Salvat. p. 11 (1953).
- (2) Cobley, Leslie S., An Introduction to the Botany of Tropical Crops, Longmans, p.p. 234-237 (1963).
- (3) Forsyth, W. G. C., Rpt. Cocoa Conf., London, p. 145 (1959).
- (4) Rohan, T. A., Processing of Raw Cocoa for the Market. FAO. Rome, pp. 36, 123 (1963).
- (5) Forsyth, W. G. C. and Quesnel, V. C., The Mechanism of Cocoa Curing. Advances in Enzymology. Vol. 25, p. 488 (1963).
- (6) Williams, C. Trevor, Chocolate and Confectionery. Leonard Hill, 3th edition, p. 108 (1964).
- (7) Cook, L. Russell., Chocolate Production and Use. Magazines for Industry, Inc. p. 132 (1963).
- (8) Cuatrecasas, José., Cacao and Its Allies. A Taxonomic Revision of the Genus Theobroma., United States National Herbarium. Vol. 35, Part 6., Smithsonian Institution, p. 449 (1964).

- (9) Hardy, Frederick., Cacao Manual, Inter-American Institute of Agricultural Sciences, Turrialba, Costa Rica. (1960).
- (10) Van Elzakker, A. H. M. und Van Zutphen, H. J., Untersuchung des - Kakao-Aromas mit Hilfe der Gaschromatographie., Z. Lebensm. Untersuch. Forsch. Vol. 115, pp. 222-226 (1961).
- (11) Bailey, S. D., Mitchell, M. L. and Weurman, C. Studies on the Volatile Components of Different Varieties of Cocoa Beans., J. Food Sci. 27:125, pp. 165-170 (1962).
- (12) Blanco, A., Manjarrez, A., Bol. inst. quim. univ. nal. aut6n. M6x. XV, 31 (1963).
- (13) Hoff, Johan E., and Feit, Eugene D., New Technique for Functional - Group Analysis in Gas Chromatography. Syringe Reactions., Analytical Chemistry, Vol. 36, No. 6, pp. 1002-1008 (May 1964).
- (14) Keulemans, A. I. M., Gas Chromatography. Reinhold Publishing Corporation. pp. 26 y 31 (1957).
- (15) Quesnel V. C. Curing Cocoa in the Laboratory, Rept. Cocoa Conf. London, pp. 150-156, (1957).