

ROYAUME DE BELGIQUE
Ministère des Colonies

KONINKRIJK BELGIË
Ministerie van Koloniën

BULLETIN AGRICOLE

DU

CONGO BELGE

LANDBOUWKUNDIG TIJDSCHRIFT

VOOR

BELGISCH-CONGO

VOL. XLIII — N. 2



BULLETIN D'INFORMATION

DE L'

I N E A C

INFORMATIEBULLETIN

VAN

NILCO

JUIN
JUNI 1952

VOL I — N. 1-2

Bulletin Agricole du Congo belge

Landbouwkundig Tijdschrift voor Belgisch-Congo

SOMMAIRE	Vol. XLIII	N° 2	JUN 1952	INHOUD
				Pages/Blz.
Note de la Rédaction				269
Nota van de Redactie				271
Articles originaux - Oorspronkelijke Artikelen				
Etude de la qualité du Cacao			G. NEIRINCKX et A. JENNEN	273
Les problèmes internationaux à la base de la FAO			A. VAN HOUTTE	383
De Internationale Problemen aan de basis van de FAO			A. VAN HOUTTE	391
La « Tristeza » des Agrumes			R. L. STEYAERT	399
La « Cannelure » ou « Stem Pitting » du Pam- plemoussier au Congo belge			R. L. STEYAERT et R. VAN LAERE	447
Historique de la méthode Testatex (<i>suite et fin</i>) Etude préliminaire de la faune entomologique et de la protection des bois exploités au Mayumbe			D ^r P. J. S. CRAMER †	455
Conférence Forestière Interafricaine d'Abidjan			P. HENRARD	463
Essai d'ethnographie des bovins indigènes du Congo belge			P. STANER	481
Epithéliome vulvaire chez une vache			—	497
Note sur le traitement de l'agalaxie de la truie au moyen de l'extrait antéhypophysaire associé à la thyroxidine			D ^r MOLS	533
Vidange d'un étang de la Cotonco à Sentery - Territoire de Tshofa (Lomami)			A. JUSSIANT et R. GASPARD	537
Documentation officielle - Officiële Documentatie			C. HALAIN	539
Notes et Actualités - Nota's en Actualiteiten				545
Bibliographie - Boekbespreking				551
Annonces - Advertenties				581
pages/blz. I - XXVIII après la page/na blz. 616				

Bulletin d'Information de l'INEAC

Informatiebulletin van het NILCO

SOMMAIRE	Vol. I	N°s 1-2	JUN 1952	INHOUD
				Pages/Blz.
Editorial				1
Editoriaal				3
Le rôle de l'INEAC dans le développement de l'Agriculture congolaise			F. JURION	5
L'utilisation des engrais au Congo belge			M. V. HOMÈS	21
La sélection des plantes vivrières à Yangambi. Le Riz et le Manioc			DIV. DES PLANTES VIVR. DE L'INEAC	37
Vingt ans de sélection du bétail indigène du type local à Nioka			D ^r J. GILLAIN et D ^r M. MARICZ	55
Une grave maladie du caféier « Robusta » : la Tra- chéomycose. Avertissements et conseils aux plan- teurs			J. V. FRASELLE et G. GEORTAY	87
Le bouturage du Cacaoyer			G. VALLAËYS	103
Comptes rendus de recherches - Verslag van on- derzoekingen				123
Petites informations - Korte mededelingen				135

ROYAUME DE BELGIQUE
Ministère des Colonies

KONINKRIJK BELGIË
Ministerie van Koloniën

Direction de l'Agriculture, des Forêts,
de l'Élevage et de la Colonisation

Directie van Landbouw, Bossen,
Veeteelt en Kolonisatie

Bulletin Agricole du Congo Belge

Landbouwkundig Tijdschrift

voor Belgisch-Congo

VOL. XLIII

N^o 2

JUNI 1952

4 FASCICULES PAR AN
NUMMERS PER JAAR

19753



Etang d'alevinage pour Tilapia
à Sentery (Cotonco).

RÉDACTION ET ADMINISTRATION
Place Royale, 7 - Bruxelles

REDACTIE EN ADMINISTRATIE
Koningsplein, 7 - Brussel

Etude de la qualité du Cacao

Comparaison de différentes méthodes de fermentation et de séchage

PAR

G. NEIRINCKX,
Ingénieur chimiste agricole.

ET

A. JENNEN,
Docteur en Sciences.

SOMMAIRE :

	<i>Page</i>
I. INTRODUCTION	274
II. LES ECHANTILLONS	278
III. L'ANALYSE DES ECHANTILLONS	313
A. <i>Analyse physique</i>	313
B. <i>Analyses chimiques</i>	325
Méthodes d'analyse	325
Teneur en humidité et influence des phénomènes d'osmose sur le goût du cacao	333
Acidité interne des fèves	337
Les cendres	342
L'azote	342
Le beurre de cacao	345
Autres déterminations	351
IV. LES TANINS	351
A. <i>Généralités</i>	351
1. Définition et propriétés	351
2. Classification	352
B. <i>Les matières tannantes du cacao</i>	360
1. La catéchine du cacao	360
2. Le rouge de cacao	362
3. Pseudo-base incolore ou précurseur de la cyanidine	365
4. Le brun de cacao	365
C. <i>Dosage du tanin dans les cacaos</i>	367
1. La méthode au permanganate	367
2. La méthode de Löwenthal	372
3. Méthode aux alcaloïdes	372
4. Méthode au formol	373
CONCLUSIONS GENERALES	380
SAMENVATTING (Résumé)	382

I. — INTRODUCTION

Les cacaos du Congo Belge sont généralement moins bien cotés que ceux d'autres provenances africaines, en raison de leur amertume et de leur acidité. Cela paraît anormal, car au Congo, le cacaoyer est soumis à des conditions climatiques et culturelles analogues et la préparation des produits est ordinairement exécutée avec plus de soin.

Il n'est pas sans intérêt de rechercher les causes de cette anomalie.

Le climat et le sol du Congo Belge, entre les troisièmes parallèles nord et sud, sont idéaux pour la culture du cacao ; la température n'y descend jamais en dessous de 15 degrés, la pluviosité y est abondante et répartie sur toute l'année, le sol y a une composition convenable.

Dès lors, il semble qu'il faille chercher les causes de la moins bonne qualité des cacaos du Congo dans le processus de leur préparation. Un examen chimique minutieux peut donc permettre d'apporter quelque éclaircissement à ce problème.

Dans la présente étude, nous nous sommes efforcés de suivre les transformations que subissent les fèves de cacao au cours de leur fermentation et de leur séchage, et de voir si des modifications apportées aux méthodes en usage ne pourraient pas améliorer la qualité des produits.

*

* *

Les cacaos cultivés au Congo Belge appartiennent aux variétés *Criollo* et *Forastero*, qui ont d'ailleurs donné lieu entre elles à de nombreux hybrides.

Les *Criollos* sont des arbres plus vigoureux que les *Forasteros*, leurs feuilles sont petites et lancéolées ; leurs fruits mûrs sont rouges, à côtes saillantes et tuberculeuses et à pointe longue et oblique. Leur base est fortement étranglée et le pédoncule est enfoncé dans le péricarpe. La caractéristique principale est la couleur blanche des cotylédons de la graine.

Les *Forasteros*, de port moins vigoureux, possèdent des feuilles plus longues et plus larges. A maturité, leurs fruits sont jaunes, à côtes effacées et lisses et à pointe droite et courte. Ils ne sont pas étranglés à la base et le pédoncule pénètre peu dans le péricarpe. Les cotylédons, contrairement à ce qui se constate dans la variété précédente, sont colorés en violet.

*

* *

Les fruits sont cueillis bien mûrs. A ce moment, la pulpe qui entoure les graines, initialement blanche et mate, se liquéfie partiellement, devient brillante et laisse transparaître à l'emplacement des graines une coloration rose. Les sucres sont formés en quantité suffisante pour permettre un bon démarrage de la fermentation.

Après cueillette, les fruits, ou cabosses, sont ouverts afin d'en extraire la pulpe et les graines, qui sont mises en fermentation après élimination soigneuse de toute trace de moisissures qui pourraient causer de graves inconvénients dans la fermentation.

*

* *

La fermentation est le fait des microorganismes présents dans la pulpe. Elle a pour buts :

- a) de détacher la pulpe des fèves, les fèves à coque lisse ayant plus bel aspect après le séchage ;
- b) de tuer les graines, pour éviter qu'elles ne germent pendant le stockage ⁽¹⁾ ;
- c) de développer l'arome du cacao en atténuant l'amertume et l'âcreté initiales ;
- d) de provoquer le gonflement des cotylédons et de faciliter la séparation des coques d'avec les amandes.

La fermentation dure de sept à dix jours pour les *Forasteros* et trois à quatre jours pour les *Criollos* qui sont moins amers et dont la coque est plus fine. Elle présente une succession de phases : d'abord, la fermentation alcoolique, ensuite la fermentation acétique et, enfin, la fermentation butyrique qui doit être évitée.

La fermentation débute par l'action des levures qui transforment les sucres présents en alcool et en anhydride carbonique. Cette transformation doit se faire, autant que possible, à l'abri de l'oxygène ; c'est pourquoi, pendant qu'elle s'opère, on évite de remuer la masse. Elle dure généralement deux à trois jours et a lieu à la température de 27 à 35 degrés.

Après ce temps, on aère la masse, ce qui permet l'action des ferments acétiques qui transforment l'alcool en acide acétique, tandis que la température s'élève à 45 degrés, voire même à 50 degrés. Quand tout l'alcool est transformé en acide acétique, on constate une disparition graduelle de cet acide. Dès lors, peut se développer la flore banale de la putréfaction, dont l'action se révèle par l'apparition d'acide butyrique. On évite cette action en arrêtant la fermentation

(1) D'après certains auteurs, les germes ne seraient pas tous tués au cours de la fermentation, fait d'autant plus douteux que celle-ci s'effectue à des températures allant jusqu'à 45 degrés. Il est de toute façon, évident que le pouvoir germinatif ne peut subsister après séchage.

un peu avant la disparition de tout l'acide acétique, ce qui a lieu généralement après cinq ou six jours pour les criollos ou huit à neuf jours pour les forasteros.

Le moment propice où la fermentation doit être arrêtée est déterminé pratiquement en observant les modifications de couleur de l'amande. La fermentation est considérée comme terminée quand apparaît, pour les criollos, une couleur rouge-brun, pour les forasteros, une coloration violette.

Une méthode plus exacte consiste dans le contrôle de l'acidité par la méthode de ZELLER qui se pratique de la manière suivante :

On prélève 20 fèves d'un bac de fermentation, sur lesquelles on verse 100 centimètres cubes d'eau distillée ou d'eau de pluie. Après avoir laissé en contact pendant 1 heure 10, on prélève 20 centimètres cubes de la solution que l'on titre en présence de phénolphtaléine au moyen de NaOH N/10. Le nombre de centimètres cubes de soude caustique utilisés constitue l'indice d'acidité ZELLER. La durée de contact des graines avec l'eau doit être soigneusement respectée. F. LOZET a montré par une série d'essais dont nous reproduisons les résultats quelle peut être son influence sur l'acidité de l'extrait. Il a procédé de la façon suivante :

400 graines ont été plongées dans 2 litres d'eau ; 20 centimètres cubes de l'extrait ont été prélevés à intervalles réguliers et titrés.

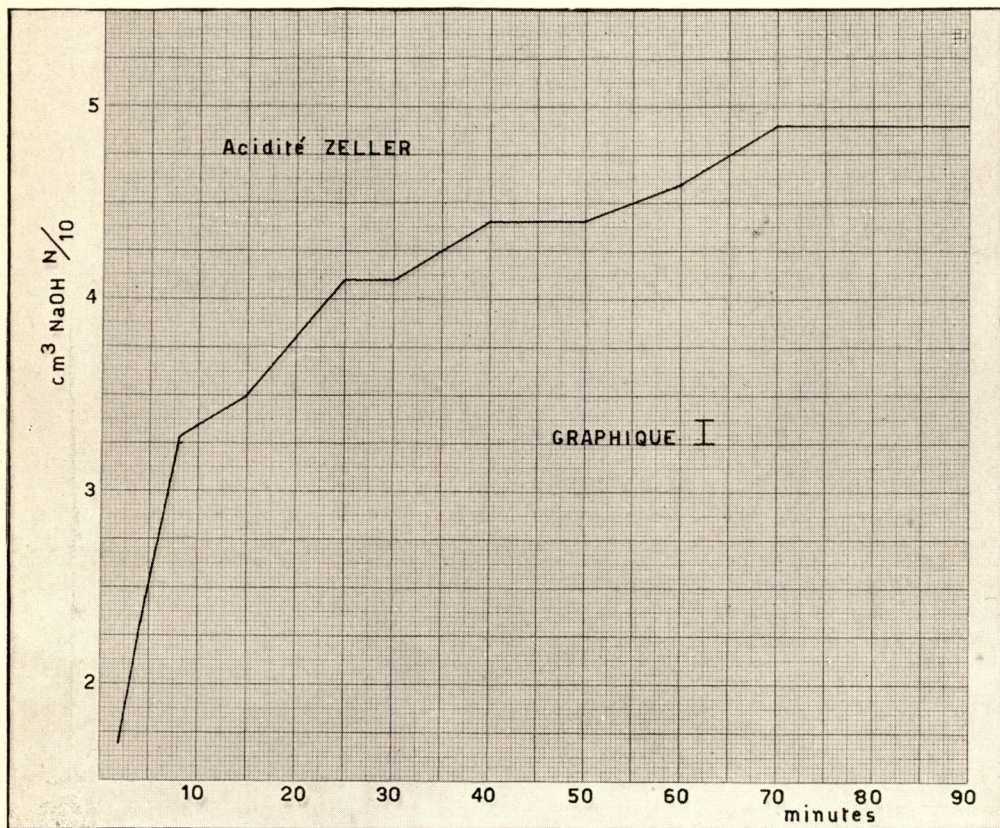
Après 2 minutes,	on titre 1,7 cm ³ NaOH N/10
Après 4 minutes,	on titre 2,3 cm ³ NaOH N/10
Après 8 minutes,	on titre 3,3 cm ³ NaOH N/10
Après 15 minutes,	on titre 3,5 cm ³ NaOH N/10
Après 20 minutes,	on titre 3,8 cm ³ NaOH N/10
Après 25 minutes,	on titre 4,1 cm ³ NaOH N/10
Après 30 minutes,	on titre 4,1 cm ³ NaOH N/10
Après 40 minutes,	on titre 4,4 cm ³ NaOH N/10
Après 50 minutes,	on titre 4,4 cm ³ NaOH N/10
Après 60 minutes,	on titre 4,6 cm ³ NaOH N/10
Après 70 minutes,	on titre 4,9 cm ³ NaOH N/10
Après 80 minutes,	on titre 4,9 cm ³ NaOH N/10
Après 90 minutes,	on titre 4,9 cm ³ NaOH N/10

Le graphique I, se rapportant au tableau précédent, nous montre qu'il n'y a plus de variations de l'acidité après 1 heure 10 d'extraction. Si nous voulons avoir une idée exacte de la fin de la fermentation, — quand l'acidité ZELLER descend en dessous de 1,5 cm³ de NaOH N/10 — il sera nécessaire d'effectuer le dosage avec grand soin, afin de connaître l'acidité réelle.

Phénomènes internes de la fermentation.

On constate qu'au cours de la fermentation :

- 1) La matière grasse du cacao reste intacte ;



2) L'arome du cacao, qui se développera très fort pendant le séchage, semble résulter des modifications internes de la fève, dues à l'osmose à travers la coque des produits de décomposition de la pulpe ; ce phénomène osmotique serait favorisé par l'alcool produit dans le premier stade de la fermentation ;

3) Les tanins s'oxydent, réduisant ainsi l'amertume des fèves ; cette oxydation est favorisée en aérant la masse par des retournements réguliers.

A la sortie des bacs de fermentation, les fèves sont débarrassées de la pulpe adhérente. Le but du séchage qui s'effectue immédiatement après, est de permettre la conservation des fèves et de parfaire le goût du cacao. La température n'y dépassant jamais 75 degrés, le séchage se fait sans qu'il y ait torréfaction des graines.

L'aération pendant le séchage doit être régulière et l'évaporation d'eau progressive, les liquides interstitiels, contenus dans les fissures des cotylédons, devant s'évaporer lentement pour que le rétrécissement de la fève soit le plus régulier possible.

II. — LES ECHANTILLONS

Le but du présent travail étant de suivre les transformations chimiques produites dans les fèves de cacao, au cours de leur fermentation et de leur séchage, ainsi que de préciser l'influence des divers facteurs entrant en jeu dans cette fermentation, un plan de travail fut soigneusement établi grâce à la précieuse collaboration apportée par M. BROUHNS, Directeur Général des plantations de l'A. P. C. à Temvo, collaboration qui a rendu possible l'élaboration de cette étude.

Dans le courant du mois de juillet 1948, 4 bacs de fèves de cacao *Forastero* provenant de la même récolte furent mis en fermentation sous la vigilante surveillance de M. BROUHNS.

L'oxydation de la masse pouvant avoir une action sensible sur la composition chimique de la fève et sur sa transformation au cours de la fermentation, il était nécessaire de conduire l'aération de la masse fermentante de façon rationnelle. Les quatre bacs de fermentation, désignés par les lettres A. B. C. D. furent soumis à des traitements différents résumés dans le tableau suivant :

- Bac A., deux retournements tous les jours ;
- Bac B., un retournement tous les deux jours ;
- Bac C., un retournement tous les jours ;
- Bac D., un retournement tous les trois jours.

Les expériences ont duré sept jours. Le tableau ci-dessous permet de suivre plus aisément le travail accompli et donne l'explication du fait d'un jour de fermentation supplémentaire pour les échantillons D.

	4 jours	5 jours	6 jours	7 jours
Bac A.	2	2	2	—
Bac B.	1	—	1	—
Bac C.	1	1	1	—
Bac D.	1	—	—	1

Les échantillons furent régulièrement prélevés tous les jours, très tôt le matin, à partir du quatrième jour. Au moment de la prise d'échantillons, les services compétents de l'A. P. C. ont noté la température de la masse en fermentation et l'odeur qui s'en dégagait, ainsi que la coloration des fèves et des cotylédons des graines prélevées.

Chaque prise d'échantillons a été séparée en deux lots, dont l'un a été séché au séchoir et l'autre au soleil. Dans la suite de ce travail, les premiers seront affectés de la lettre S., les seconds de la lettre N.

Dix jours après le séchage, on a noté, pour chaque échantillon : le poids de 100 fèves, la coloration de la cassure des fèves, la friabilité des cotylédons, la facilité de séparation entre coques et amandes et le goût du cacao.

Toutes ces observations sont consignées dans les tableaux I, II, III.

Six mois environ après leur préparation, les graines sont parvenues au Laboratoire du Ministère des Colonies à Tervuren, où il fut immédiatement procédé à leur examen chimique. Dans un graphique (Ia), nous retrouvons la relation entre le poids de 100 fèves et le nombre de jours de fermentation. Cette relation, établie également dix jours après le séchage, sera discutée ultérieurement.

Nous avons jugé utile de photographier, dès leur arrivée au Laboratoire, quelques fèves de chaque lot, afin de montrer l'action des divers traitements, qui se marque déjà d'une manière sensible. Ces photos nous permettent également d'observer une nette différence entre les échantillons du Congo et ceux d'origine étrangère (K.7S, O.7S et S.7S) dont nous disposions au Laboratoire. Toutes ces photos sont prises à l'échelle 2.

A titre documentaire, nous insérons également la photo d'une cabosse grandeur nature et la photo d'une cabosse ouverte longitudinalement où l'on peut remarquer la curieuse disposition des fèves entourées de la pulpe rosée.

Nous signalons que les photographies ont été faites gracieusement par M. DUBUS, photographe au Musée du Congo Belge, à Tervuren.

TABLEAU I
Observations lors du prélèvement des échantillons.

Echantillon	Coloration des fèves	Coloration des cotylédons	Tempér. du moût	Odeur du moût
A-4	brune	—	43°	légèrement piquante
A-5	brun clair	mauve-rouge	45°	vapeur d'eau, levain
A-6	brune	50 % bruns 50 % bleuâtres	26°	levain
B-4	brun clair	—	42°	piquante
B-5	brune	mauve-rouge	44°	nulle
B-6	brune	50 % bruns 50 % bleuâtres	33°	levain
C-4	brun clair	mauve	46°	légèrement piquante, levain
C-5	brune	30 % bruns 70 % violets	40°	piquante
C-6	brune	50 % bruns 50 % violets	42°	levain
D-4	blanche, taches violettes	ardoise	44°	très piquante
D-5	brun clair taches violettes	mauve	41°	piquante
D-6	brun clair	violet-brun	45°	vapeur d'eau
D-7	brune et brun clair	30 % bruns 70 % violet-brun	32°	levain

N. B. — Pour B-5, de petites colonies de moisissures ont été observées ce jour-là seulement.

TABLEAU II
Observations 10 jours après le séchage.

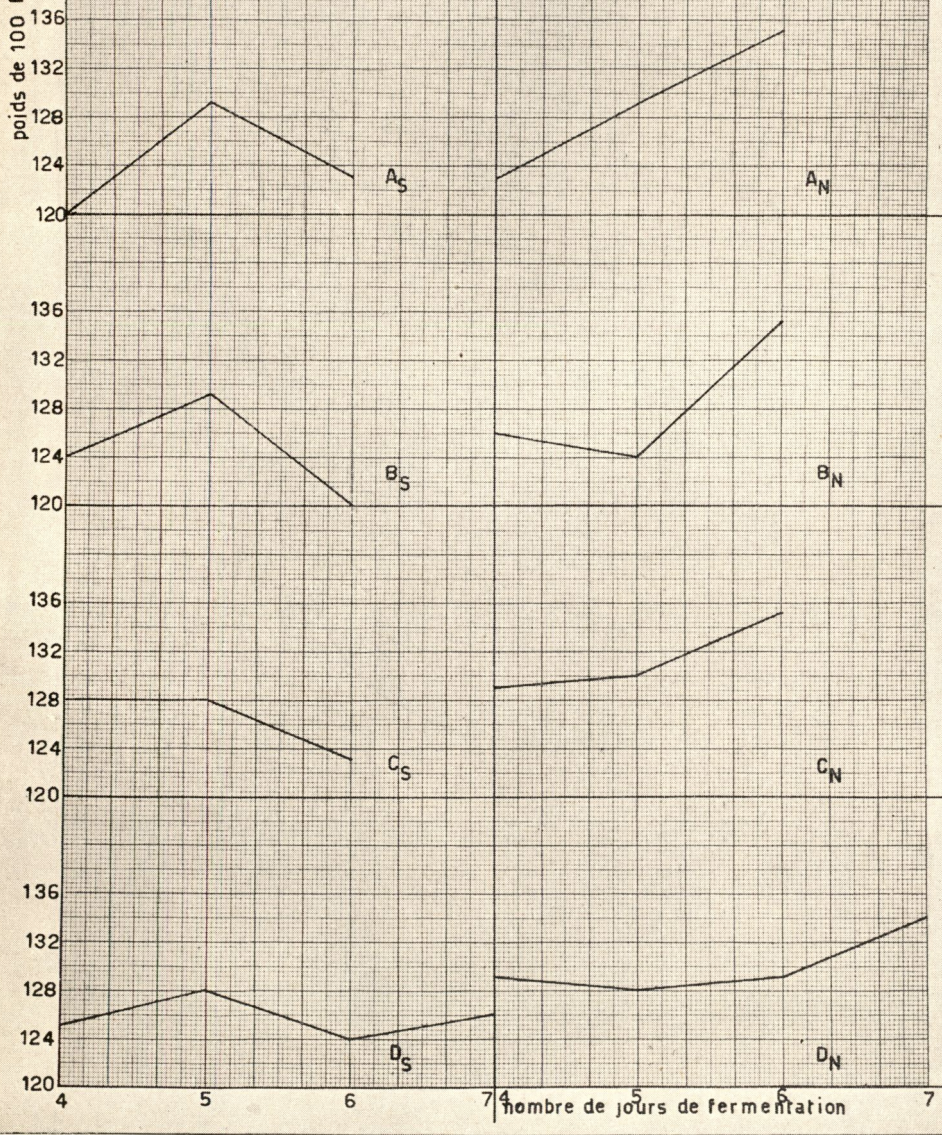
Echantillon	Poids de 100 fèves	Coloration cassure	Friabilité des cotylédons	Facilité séparation coques/amandes	Goût
A 4 S	120 g	rouge-brun	assez dur	11/20	un peu amer
A 5 S	129 g	rouge-brun	fragile	12/20	amer
A 6 S	123 g	brun-rouge uniforme	assez dur	13/20	doux
B 4 S	124 g	brun, irisations claires	dur	4/20	amer
B 5 S	129 g	brun uniforme	fragile	16/20	assez bon
B 6 S	120 g	brun \pm uniforme	assez dur	9/20	doux
C 4 S	128 g	brun, brun clair	dur	12/20	amer
C 5 S	128 g	brun uniforme	fragile	11/20	assez doux
C 6 S	123 g	brun clair et foncé	friable	8/20	amer
D 4 S	125 g	beige	fragile	15/20	amer
D 5 S	128 g	brun-rouge	dur	6/20	doux
D 6 S	124 g	brun clair et foncé	friable	12/20	amer
D 7 S	126 g	brun violacé	friable	15/20	peu amer

TABLEAU III
Observations 10 jours après le séchage.

Echantillon	Poids de 100 fèves	Coloration cassure	Friabilité des cotylédons	Facilité séparation coques/amandes	Goût
A 4 N	123 g	brun violacé	dur	3/20	assez doux
A 5 N	129 g	brun légèrement violacé	dur	11/20	assez doux
A 6 N	135 g	brun	friable	12/20	bon arôme
B 4 N	126 g	violacé	dur	9/20	assez doux
B 5 N	124 g	brun	assez dur	14/20	assez doux
B 6 N	135 g	brun	friable	13/20	bon arôme
C 4 N	129 g	brun violacé	dur	3/20	assez doux
C 5 N	130 g	brun légèrement violacé	assez dur	11/20	parfait
C 6 N	135 g	brun	friable	11/20	bon arôme
D 4 N	129 g	brun-rouge, bleu	légèrement mou	9/20	arrière-goût pas franc
D 5 N	128 g	brun violacé	assez dur	9/20	légèrement amer
D 6 N	129 g	brun clair et foncé	assez dur	13/20	assez doux
D 7 N	134 g	brun clair et foncé	friable	13/20	peu amer

pooids de 100 fèves en grs.

GRAPHIQUES I_A





19704

Fig. 1.

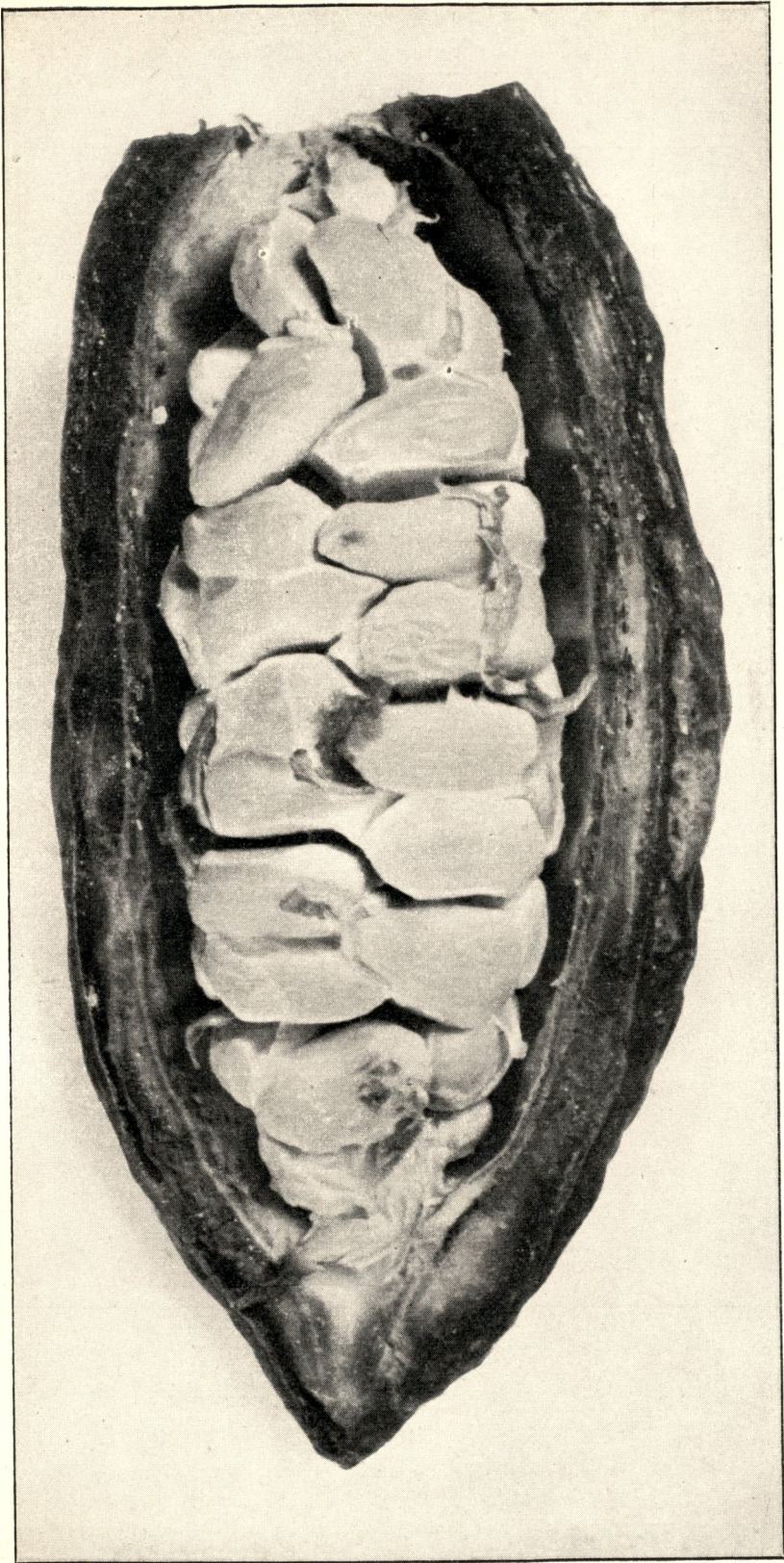


Fig. 2.

19705

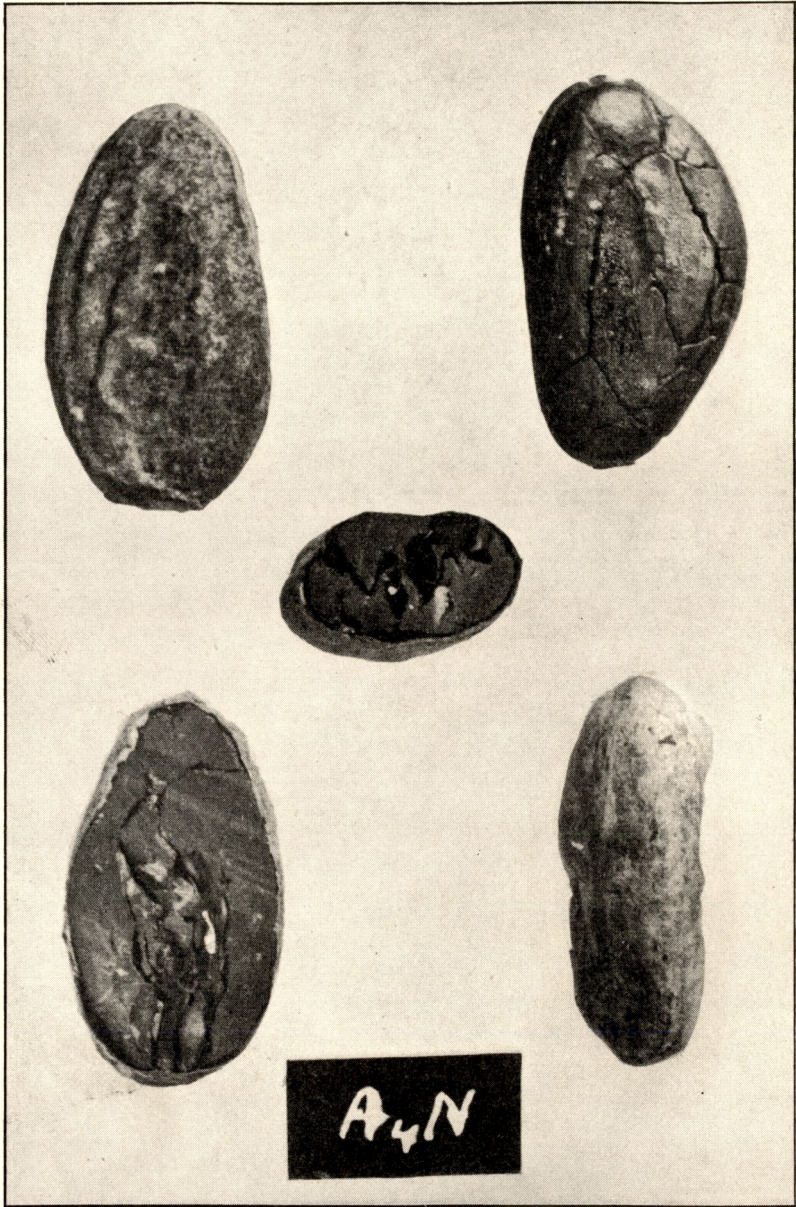


Fig. 3.

Deux retournements par jour.
Echantillon pris le 4^me jour - Séchage au soleil.

Aspect rugueux de la fève. Coloration des cotylédons, brun violacé.
Goût : doux

19675

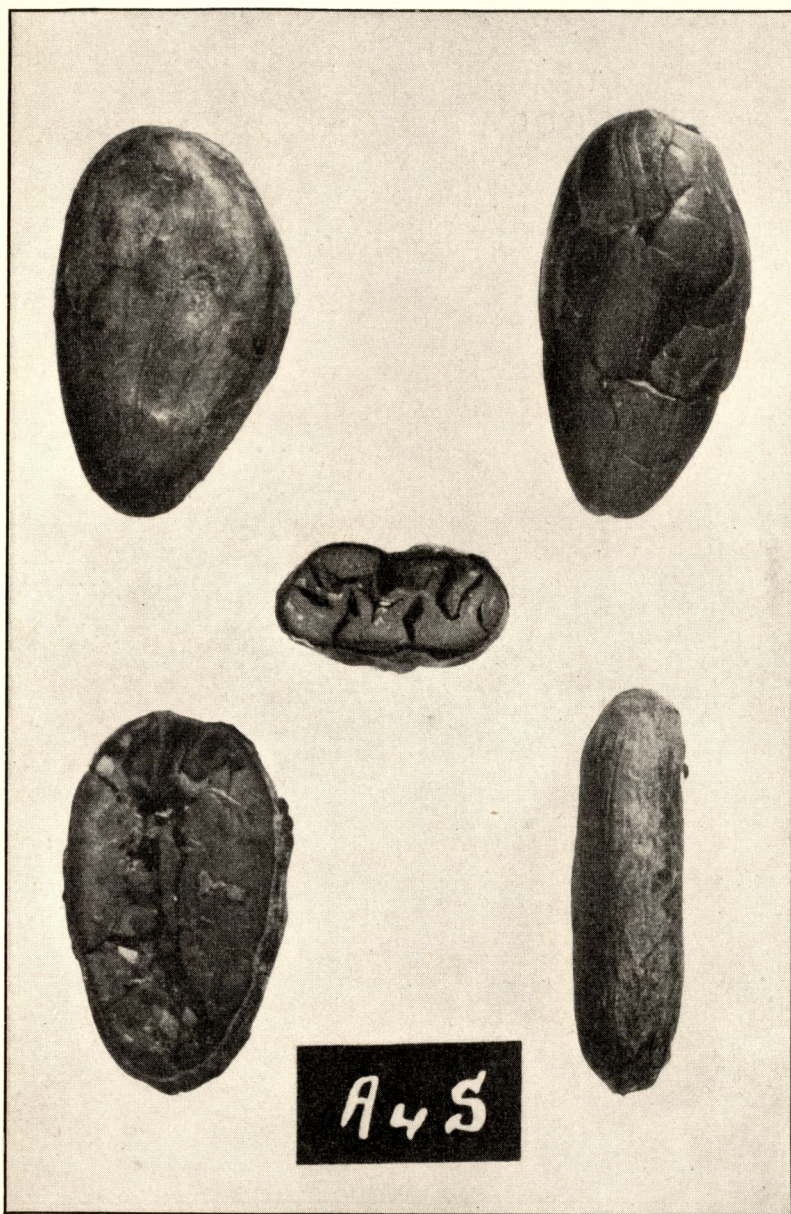


Fig. 4.

Deux retournements par jour.

Echantillon pris le 4^{me} jour - Séchage au séchoir.

Aspect semi mat de la fève. Coloration des cotylédons rouge-brun.

Goût : un peu amer.

19676



Fig. 5.

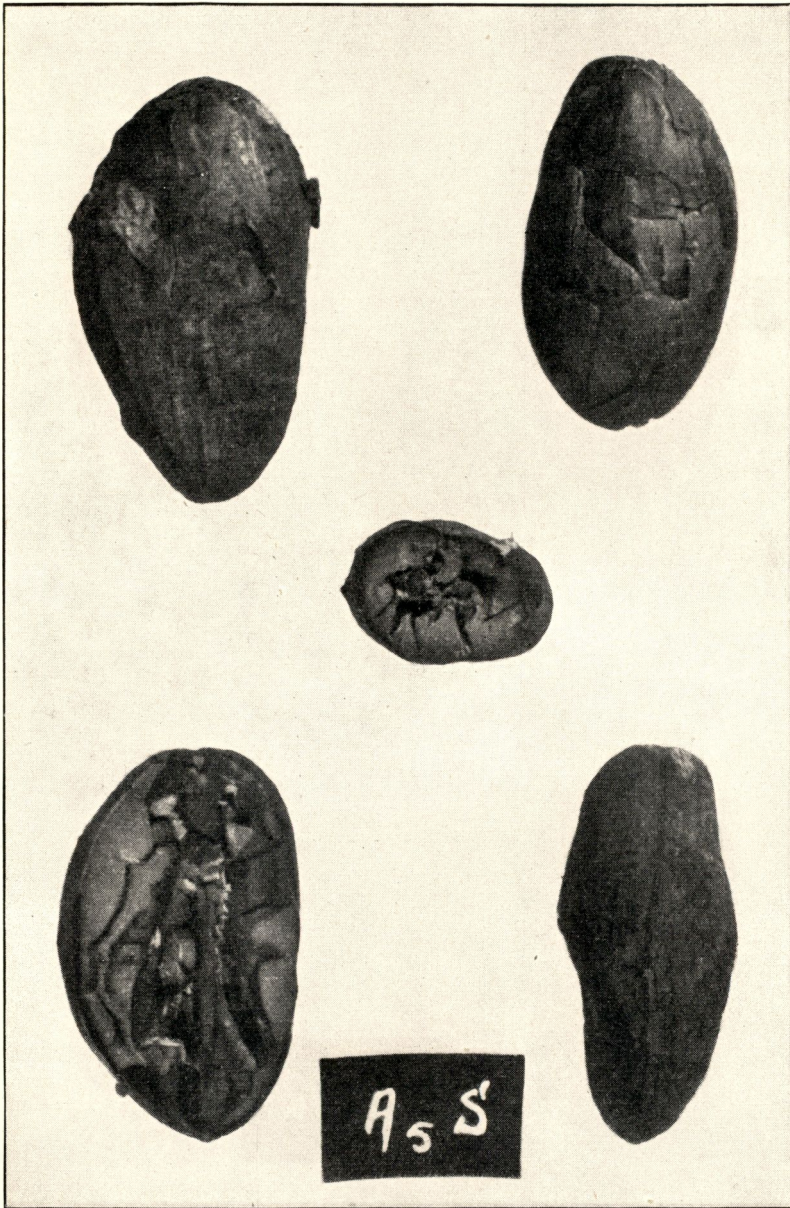
Deux retournements par jour.

Echantillon pris le 5^{me} jour - Séchage au soleil.

Aspect rugueux de la fève. Coloration des cotylédons, rouge-brun.

Gout : doux.

19677



Deux retournements par jour.
 Echantillon pris le 5^{me} jour - Séchage au séchoir.
 Fig. 6.

Aspect semi mat de la fève. Coloration des cotylédons, rouge-brun.
 Goût : amer.

19678

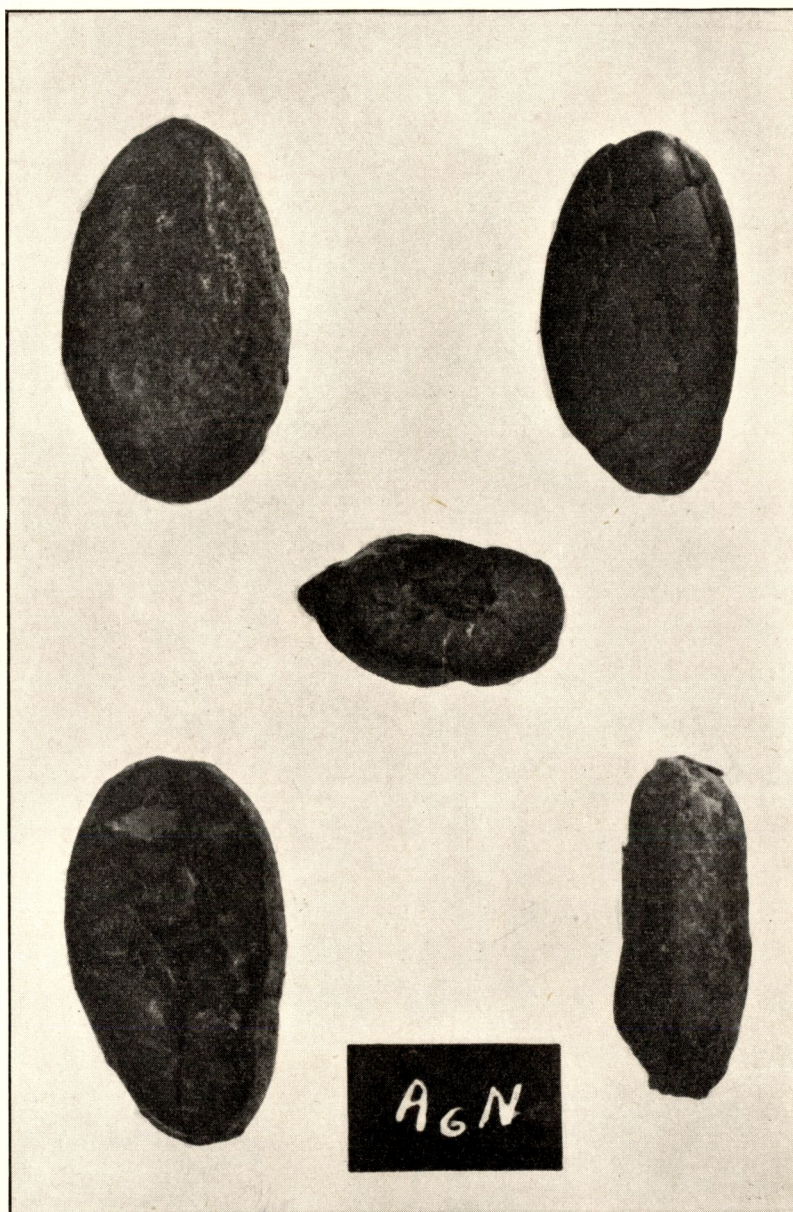


Fig. 7.

Deux retournements par jour.

Echantillon pris le 6^{me} jour - Séchage au soleil.

Aspect rugueux de la fève. Coloration des cotylédons, rouge-brun.

Goût : doux, onctueux.

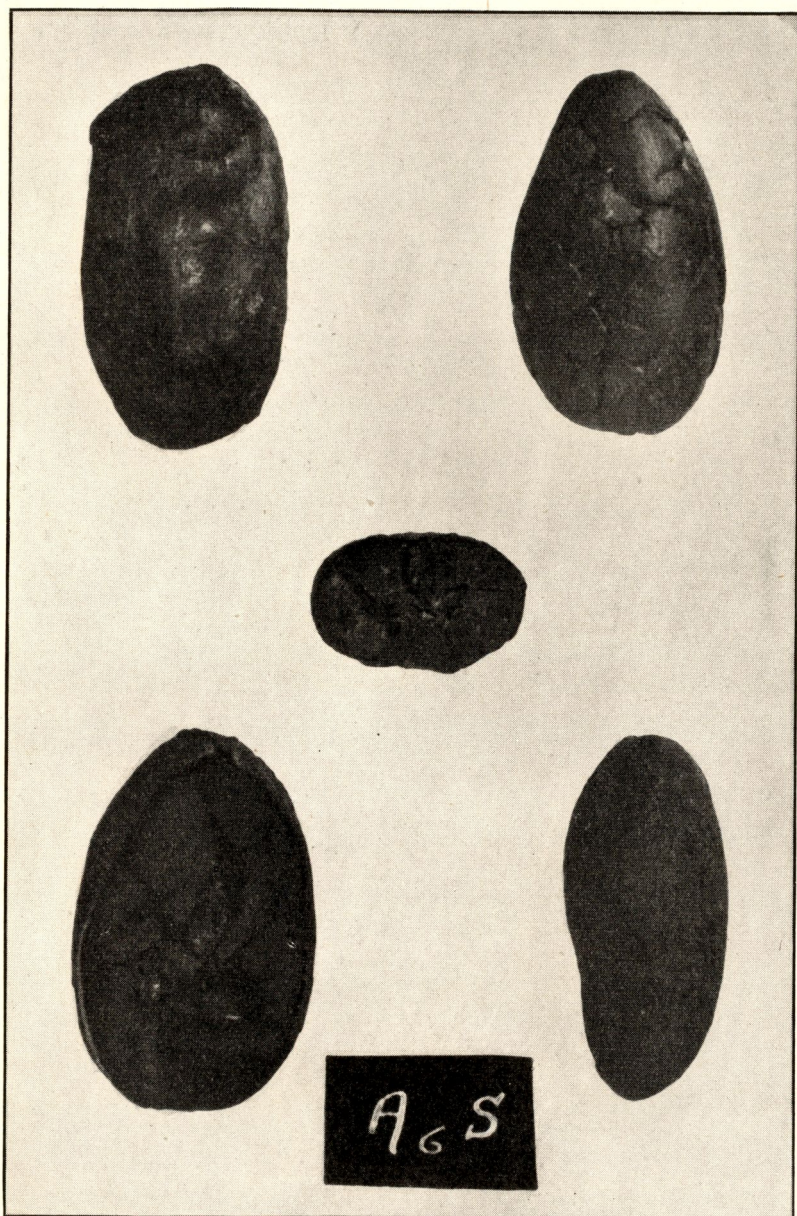


Fig. 8.

Deux retournements par jour.

Echantillon pris le 6^{me} jour - Séchage au séchoir.

Aspect lisse de la fève. Coloration des cotylédons, violet-brun.

Goût : un peu amer.

19680

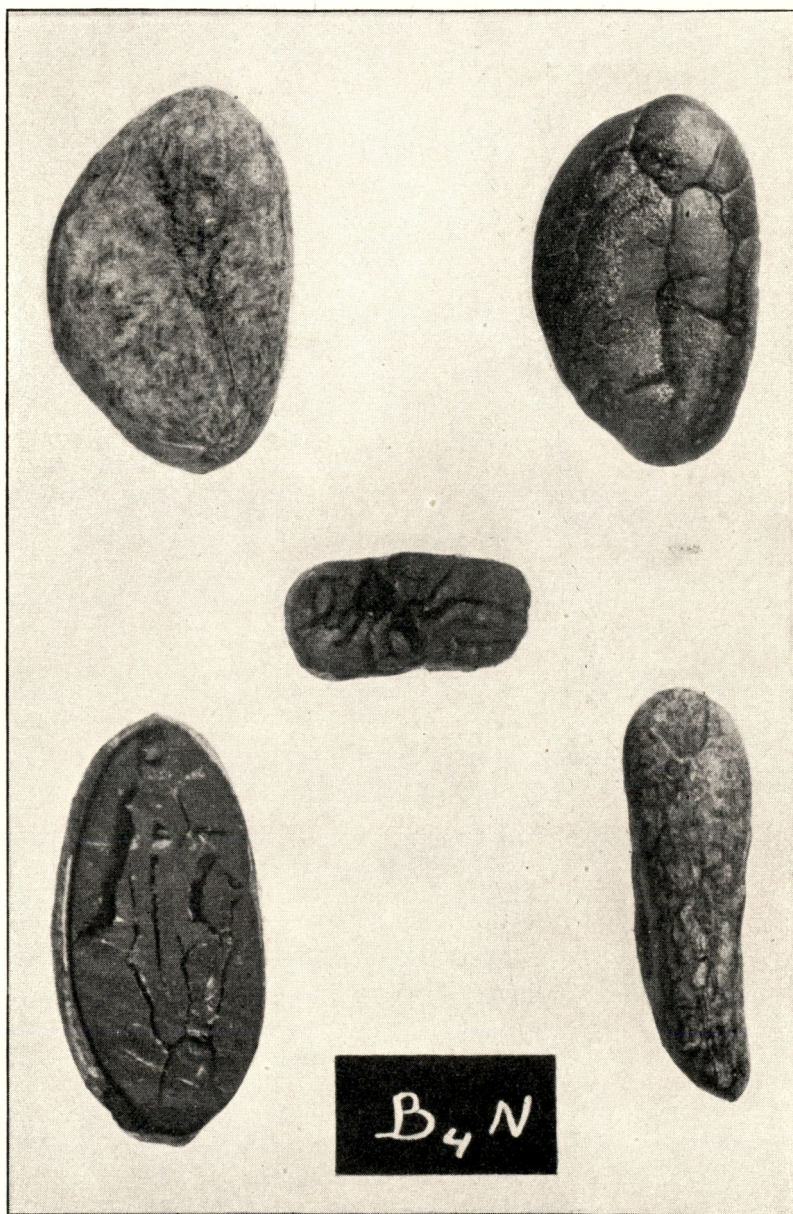


Fig. 9.

Un retournement tous les deux jours.

Echantillon pris le 4^{me} jour - Séchage au soleil.

Aspect rugueux de la fève. Coloration des cotylédons, violacé.

Goût : doux.

1968 1

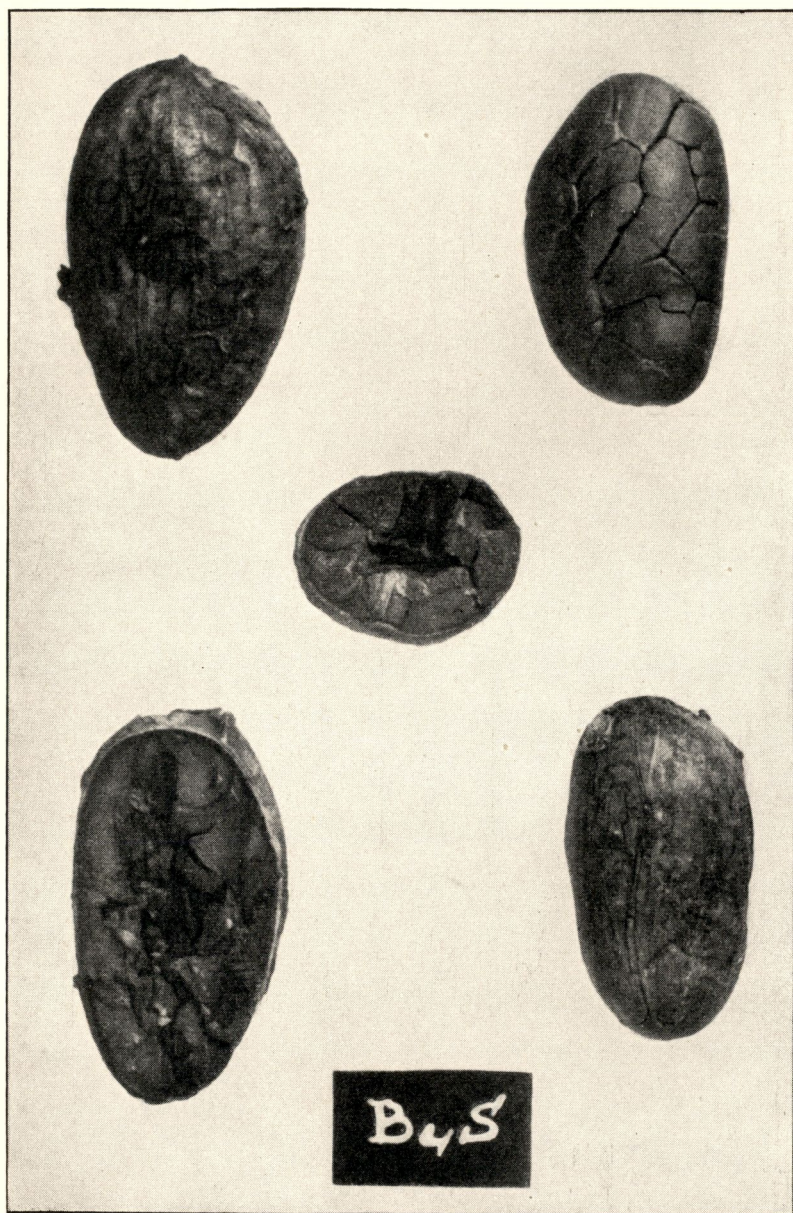


Fig. 10.

Un retournement tous les deux jours.

Echantillon pris le 4^{me} jour - Séchage au séchoir.

Aspect lisse de la fève. Coloration des cotylédons, brun.

Goût : amer.

19682

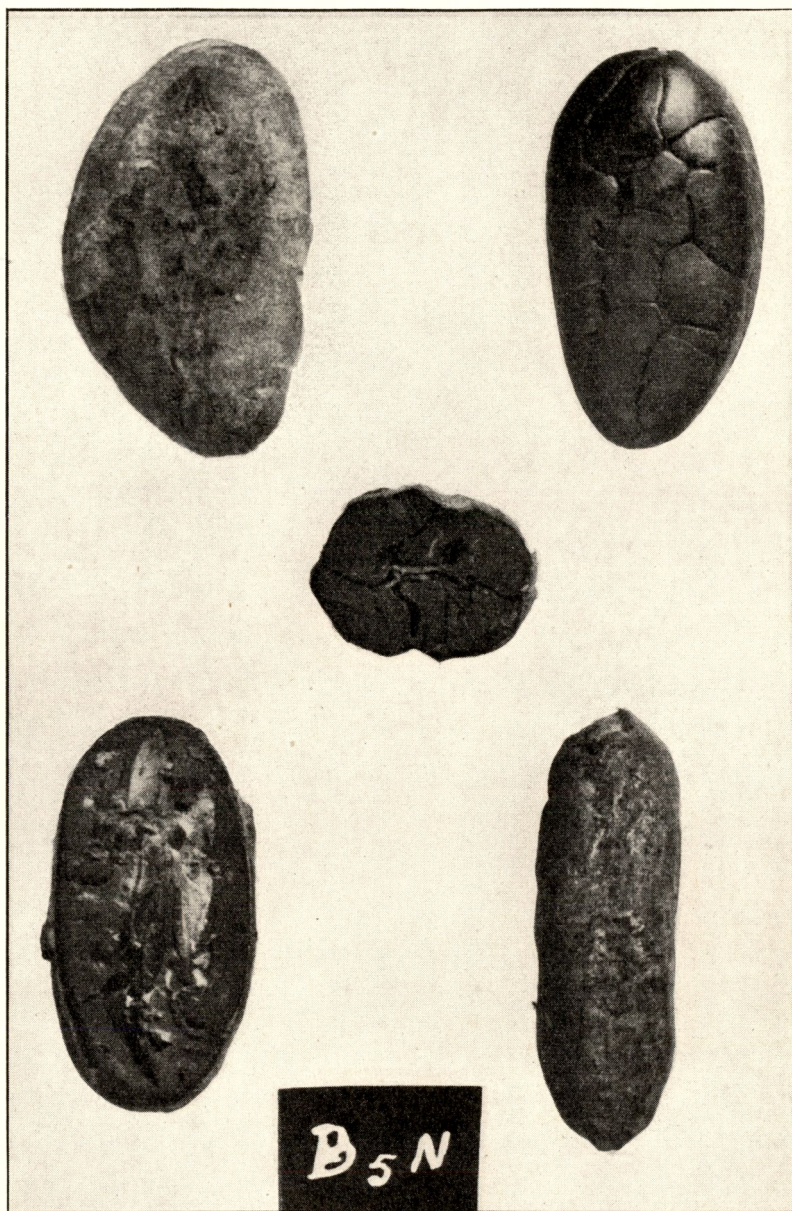


Fig. 11.

Un retournement tous les deux jours.

Echantillon pris le 5^{me} jour - Séchage au soleil.

Aspect rugueux de la fève. Coloration des cotylédons, brun.

Goût: doux.

19683

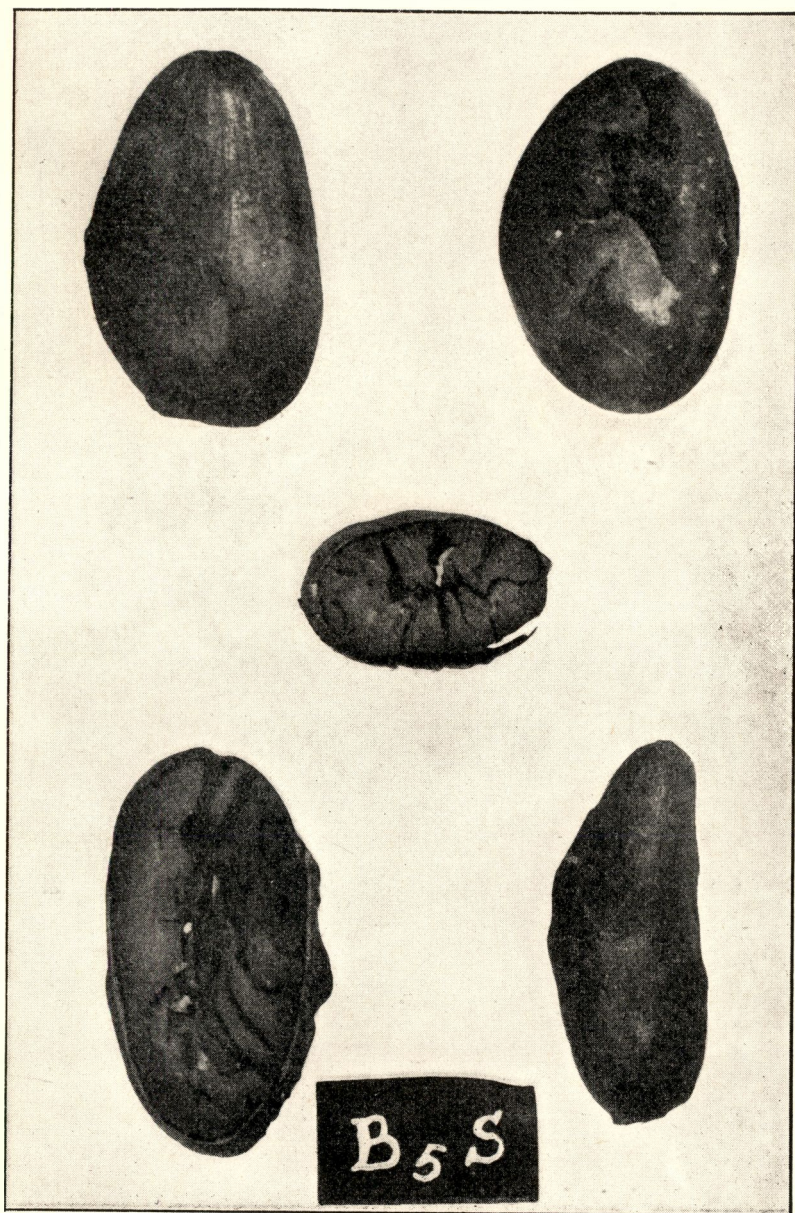


Fig. 12.

Un retournement tous les deux jours.

Echantillon pris le 5^{me} jour - Séchage au séchoir.

Aspect lisse de la fève. Coloration des cotylédons, brun-violet.

Goût : doux.

19684

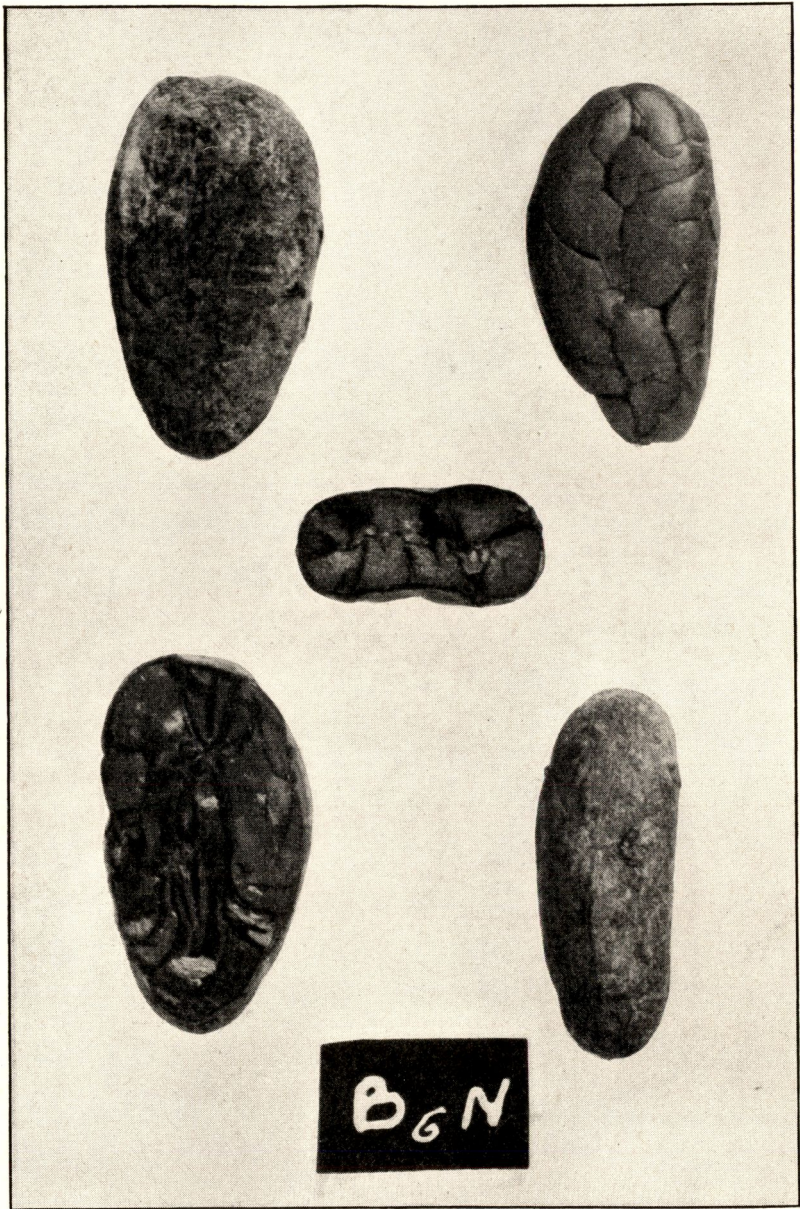


Fig. 13.

Un retournement tous les deux jours.

Echantillon pris le 6^{me} jour - Séchage au soleil.

Aspect rugueux de la fève. Coloration des cotylédons, rouge-brun.

Goût : très agréable.

19685

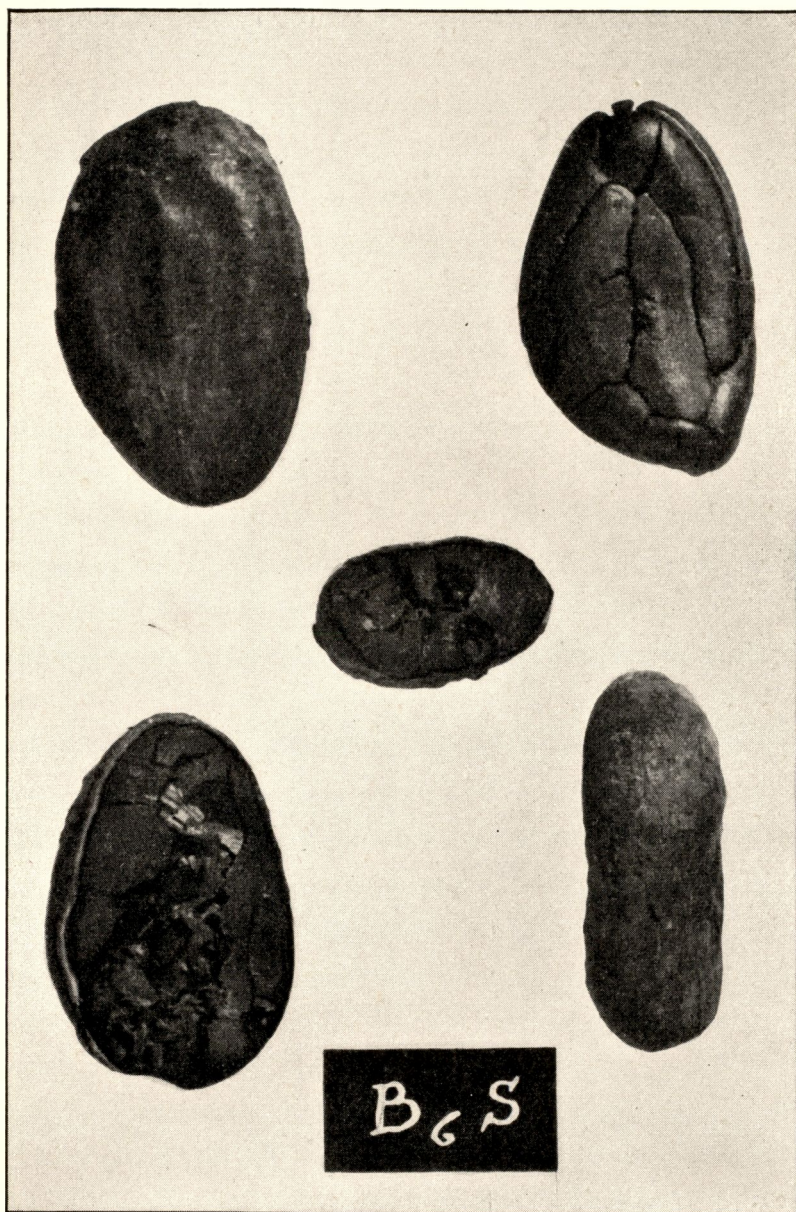


Fig. 14.

Un retournement tous les deux jours.

Echantillon pris le 6^me jour - Séchage au séchoir.

Aspect lisse de la fève - Coloration des cotylédons, brun.

Goût : doux.

19686

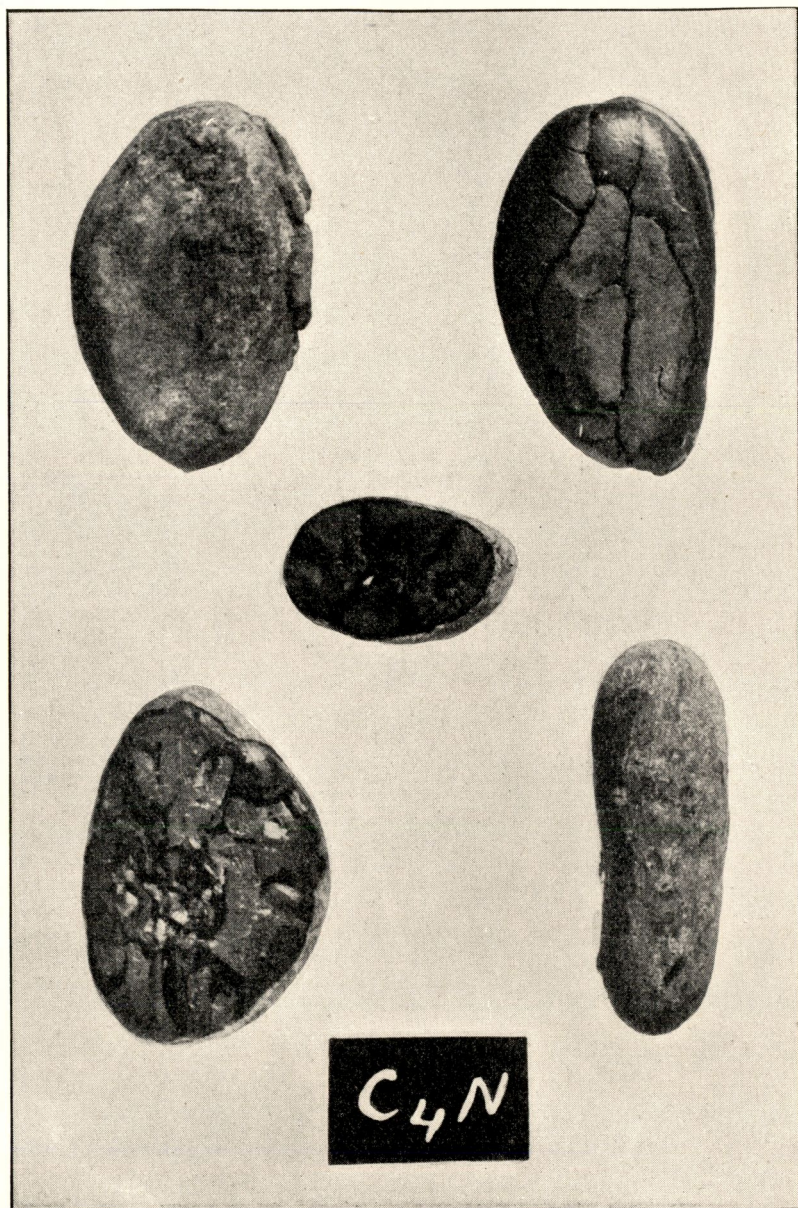


Fig. 15.

Un retournement tous les jours.

Echantillon pris le 4^{me} jour - Séchage au soleil.

Aspect rugueux de la fève. Coloration des cotylédons, brun violacé.

Goût : doux.

19687

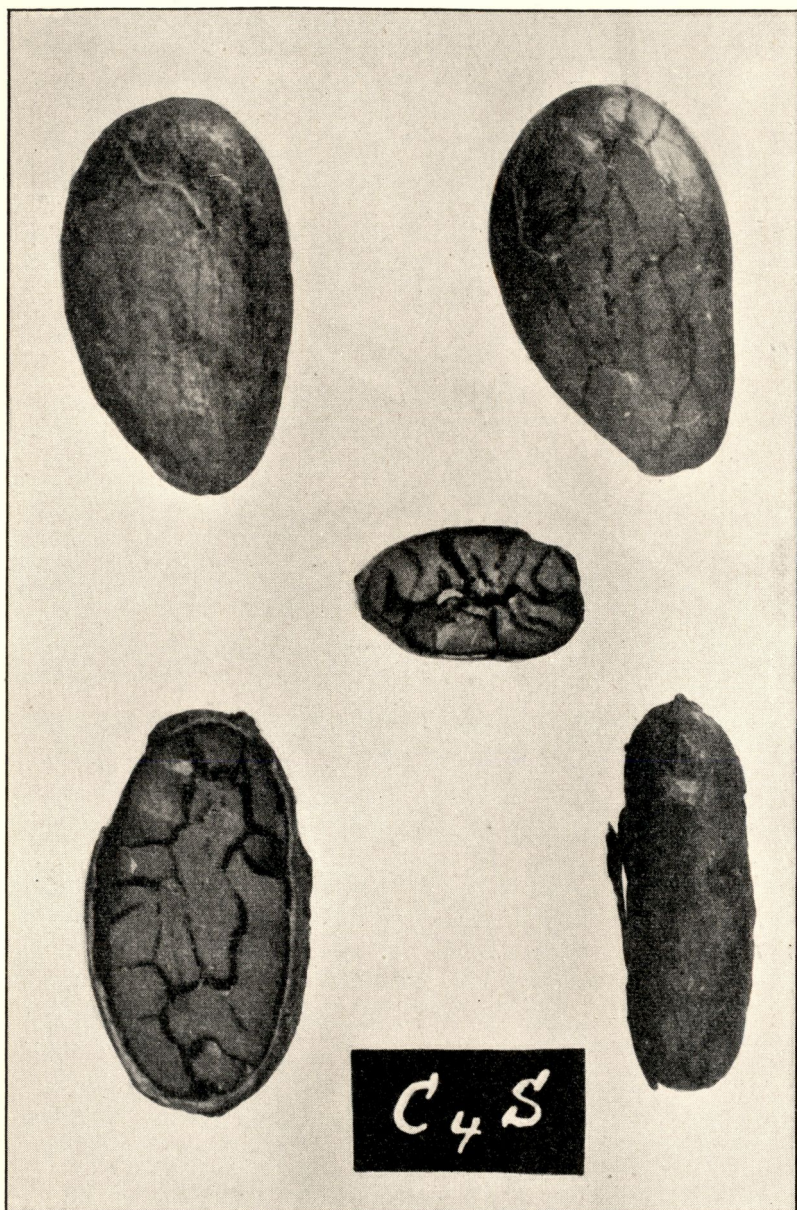


Fig. 16.

Un retournement tous les jours.

Echantillon pris le 4^me jour - Séchage au séchoir.

Aspect lisse de la fève. Coloration des cotylédons, violet-brun.

Goût : amer.

19688

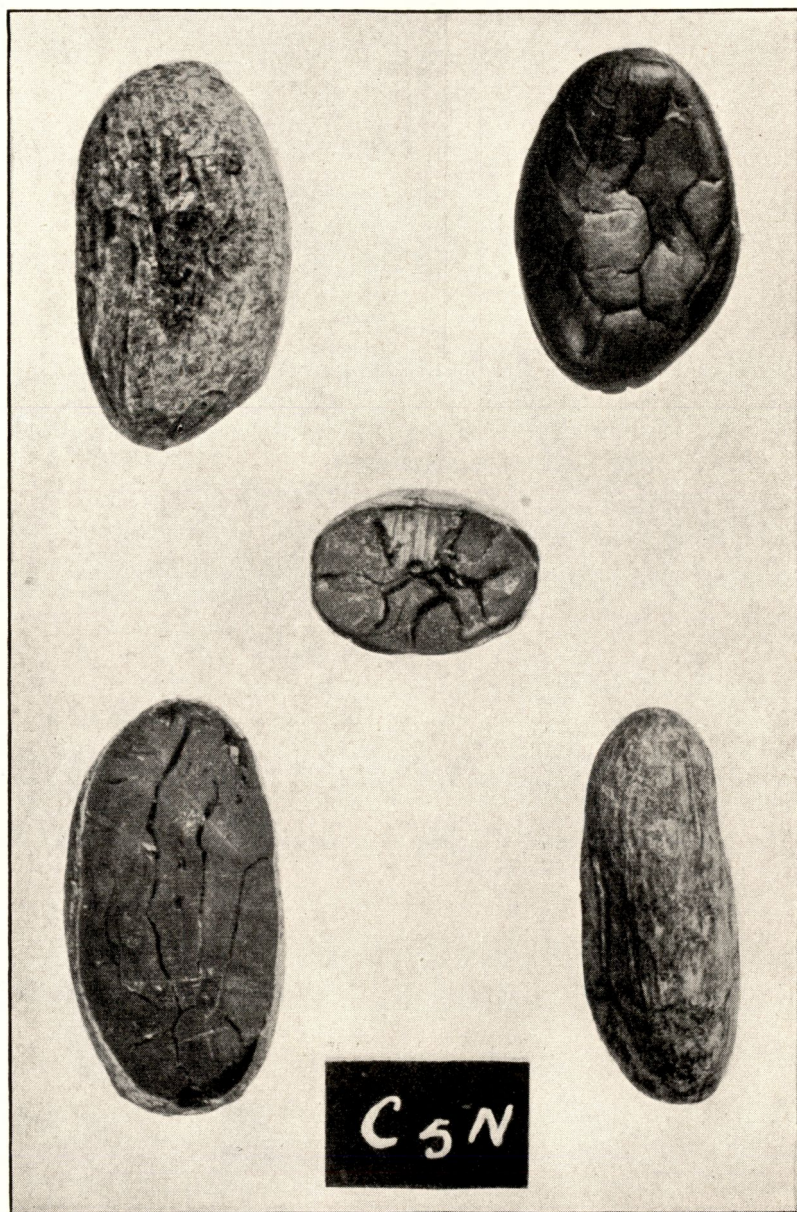


Fig. 17.

Un retournement tous les jours.

Echantillon pris le 5^{me} jour - Séchage au soleil.

Aspect rugueux de la fève. Coloration des cotylédons, brun foncé.

Goût : doux.

19689

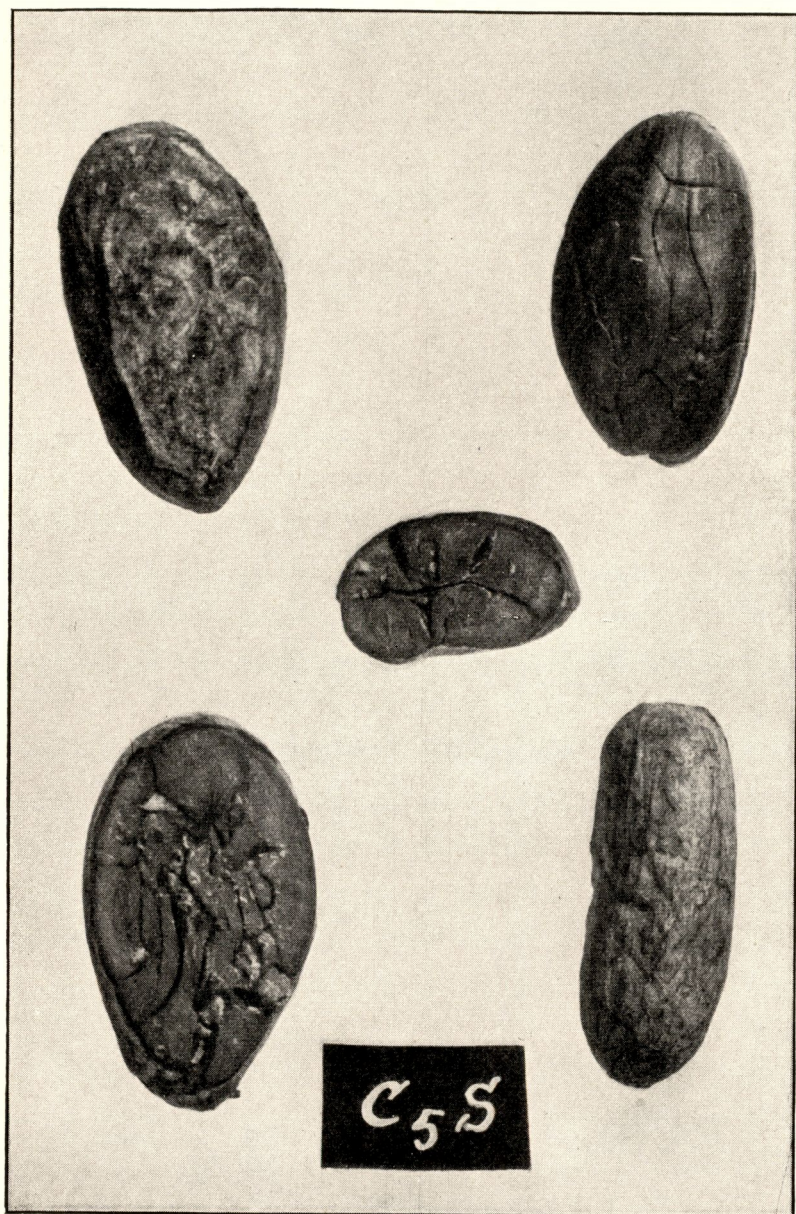


Fig. 18.

Un retournement tous les jours.
Echantillon pris le 5^me jour - Séchage au séchoir.

Aspect lisse de la fève. Coloration des cotylédons, violet-brun.
Goût : un peu amer.

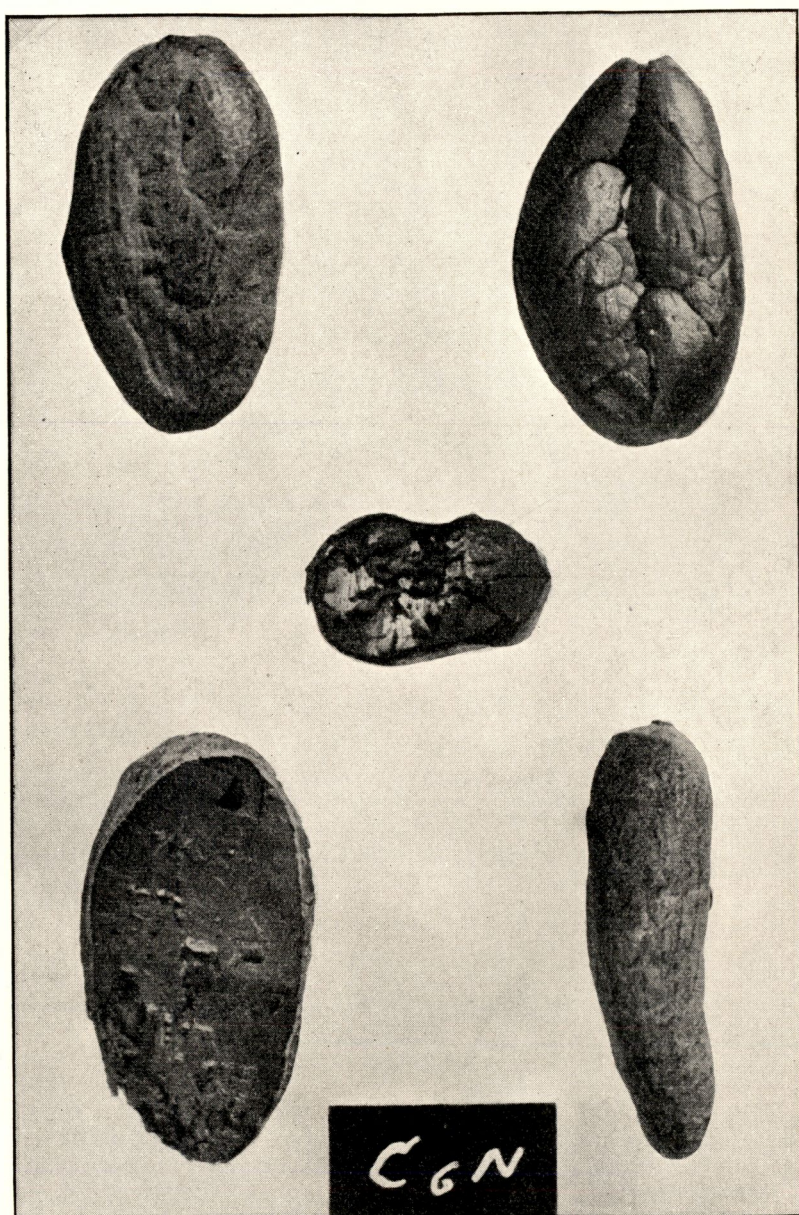


Fig. 19.

Un retournement tous les jours.
Echantillon pris le 6^{me} jour - Séchage au soleil.

Aspect rugueux de la fève. Coloration des cotylédons, brun.
Goût : doux.

1969 1

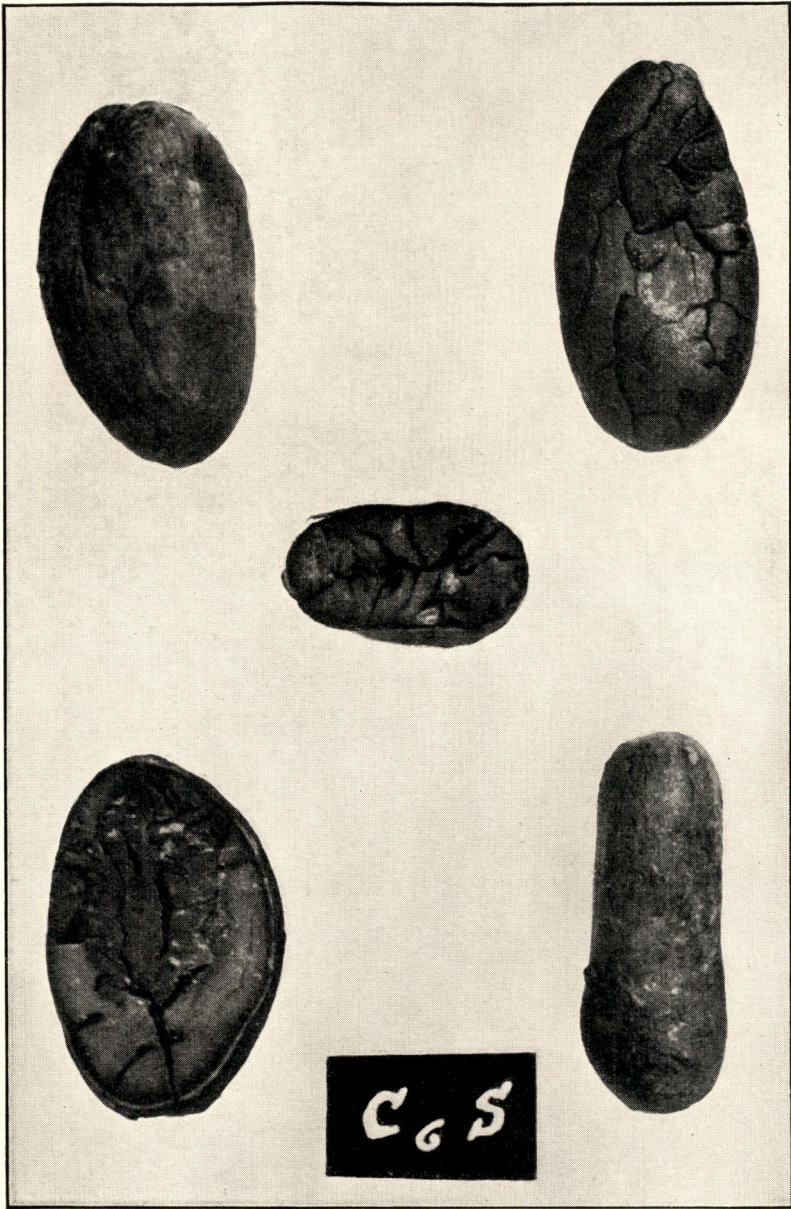


Fig. 20.

Un retournement tous les jours.

Echantillon pris le 6^me jour - Séchage au séchoir.

Aspect lisse de la fève. Coloration des cotylédons, violet-brun.

Goût : amer.

19692

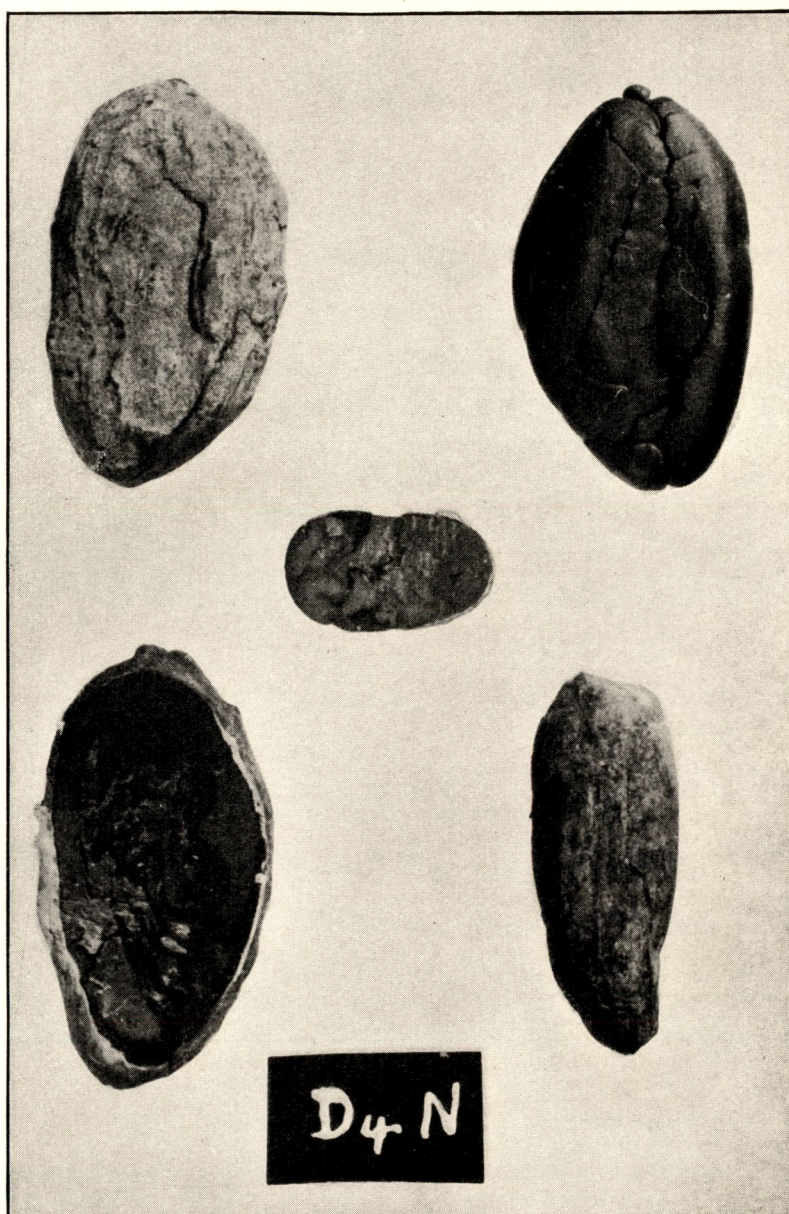


Fig. 21.

Un retournement tous les trois jours.

Echantillon pris le 4^{me} jour - Séchage au soleil.

Aspect rugueux de la fève. Coloration des cotylédons, brun-rouge.

Goût: un peu amer.

19693

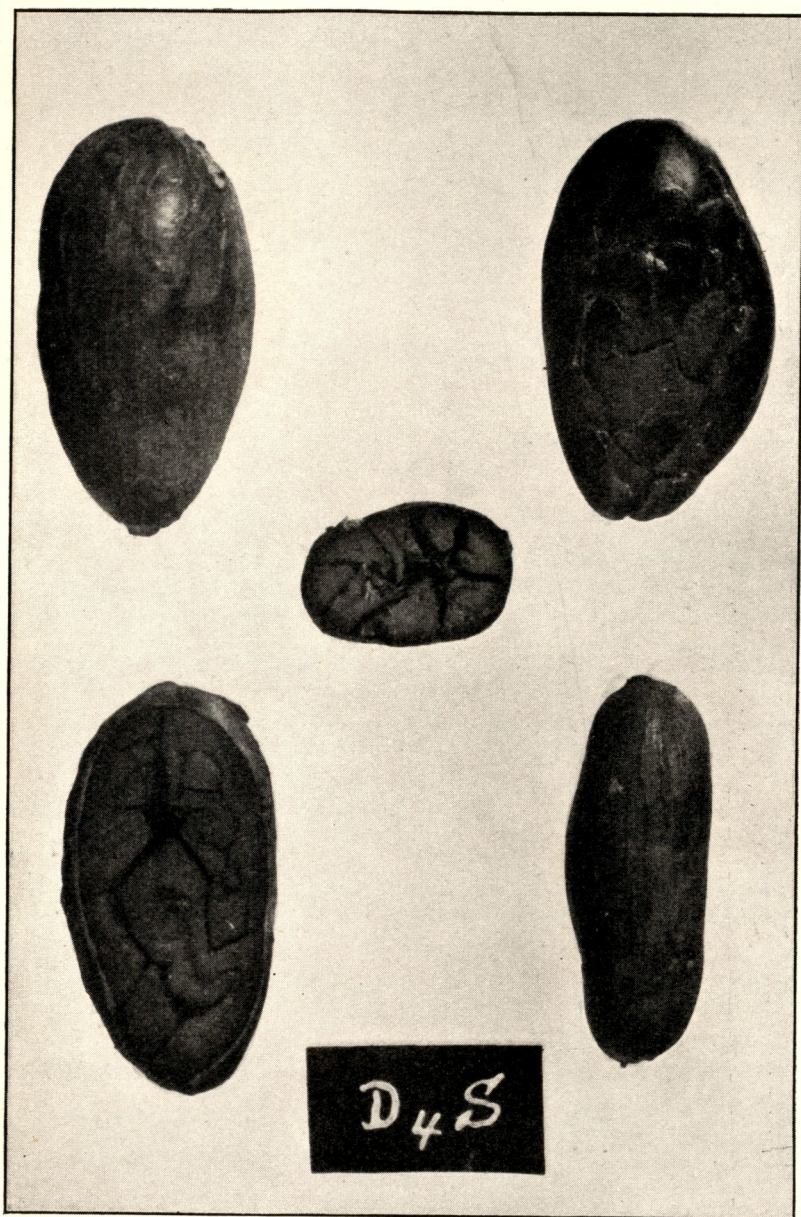


Fig. 22.

Un retournement tous les trois jours.

Echantillon pris le 4^{me} jour - Séchage au séchoir.

Aspect lisse de la fève. Coloration des cotylédons, violet-brun.

Goût : amer.

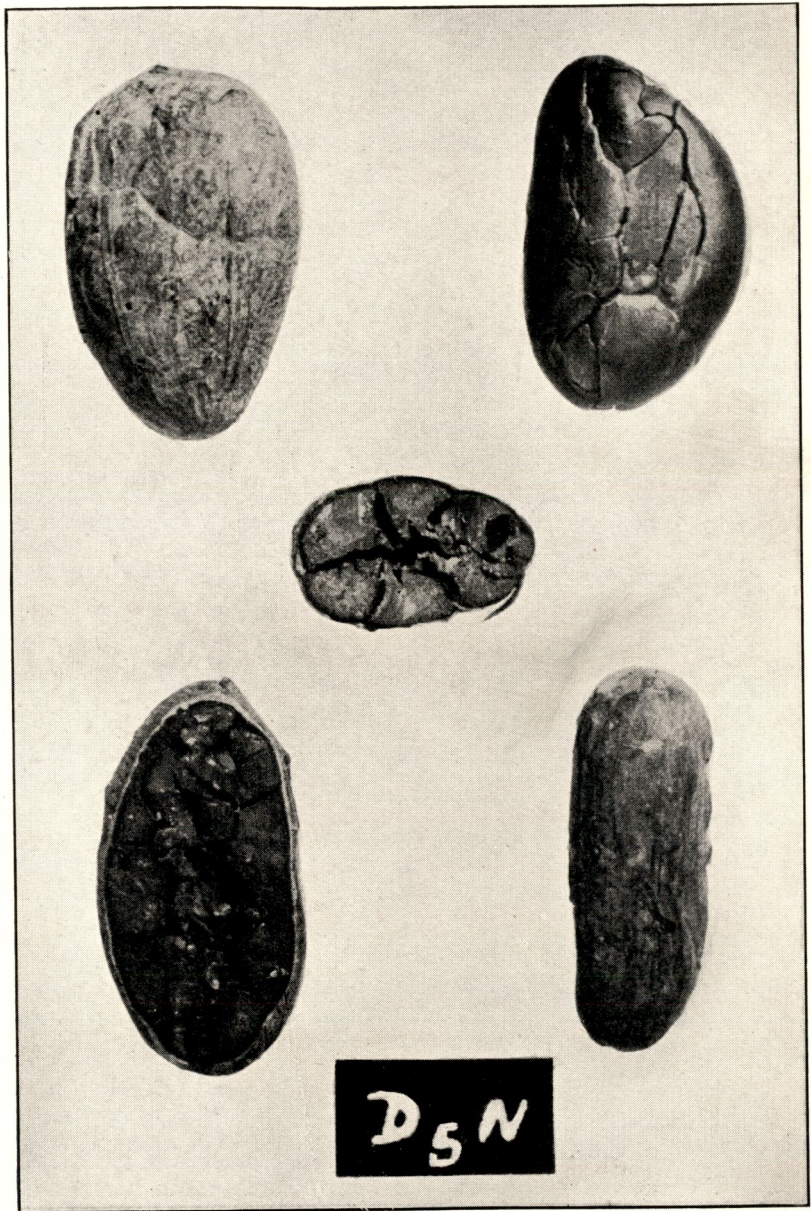


Fig. 23.

Un retournement tous les trois jours.
Echantillon pris le 5^{me} jour - Séchage au soleil.

Aspect rugueux de la fève. Coloration des cotylédons, brun violacé.
Goût : un peu amer.

19695

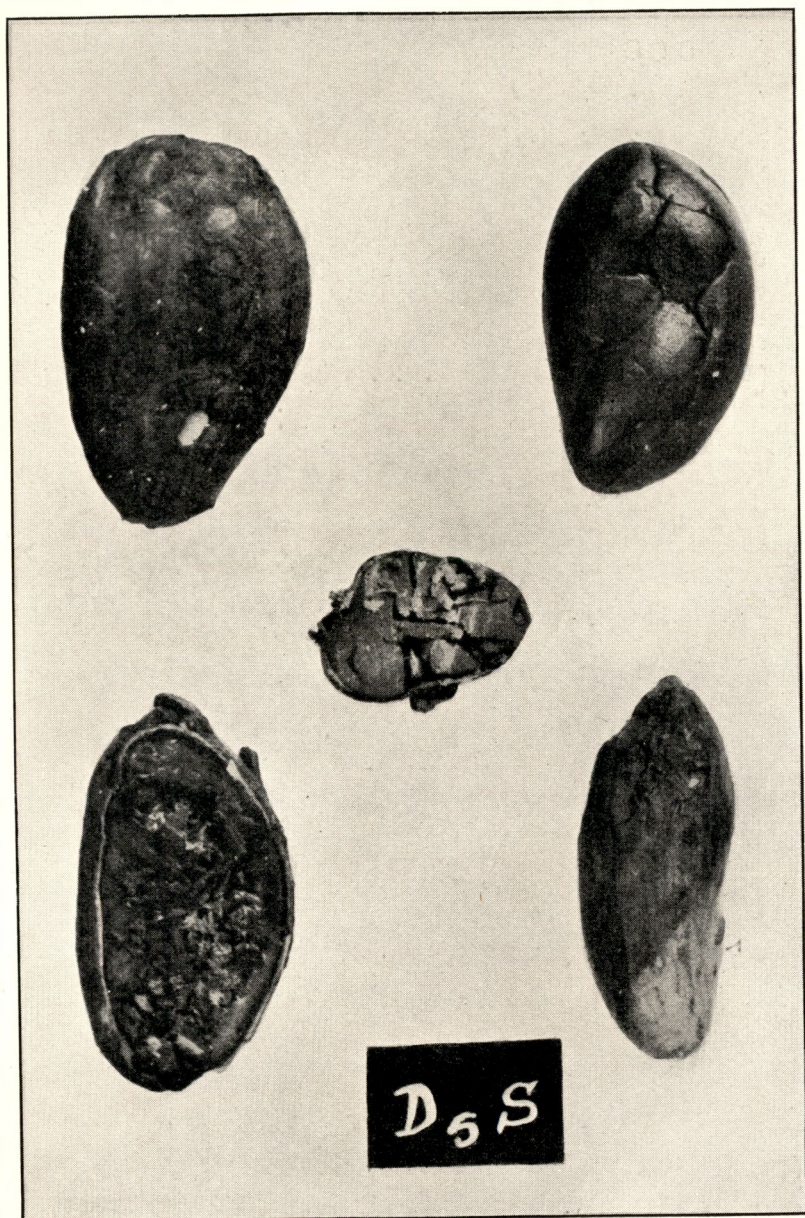


Fig. 24.

Un retournement tous les trois jours.

Echantillon pris le 5^{me} jour - Séchage au séchoir.

Aspect lisse de la fève. Coloration des cotylédons, violet-brun.

Goût : doux.

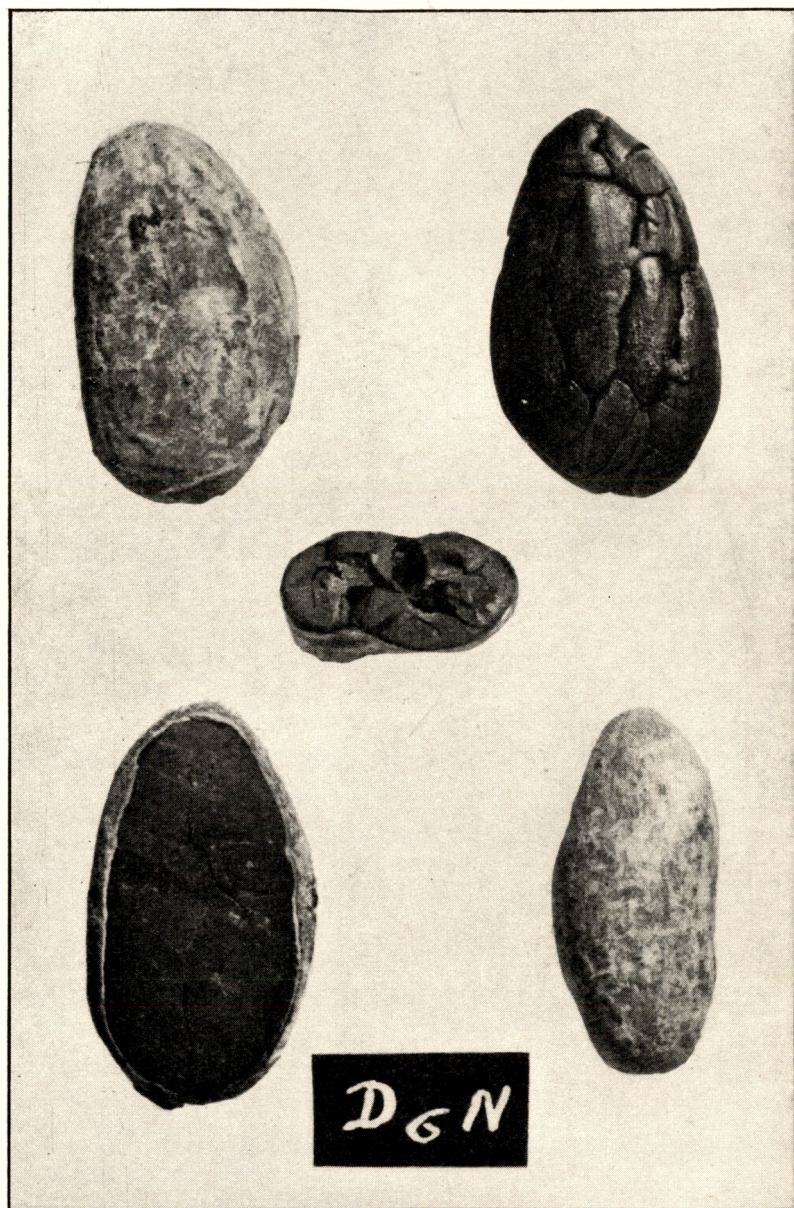


Fig. 25.

Un retournement tous les trois jours.
Echantillon pris le 6^{me} jour - Séchage au soleil.

Aspect rugueux de la fève. Coloration des cotylédons, brun foncé.
Goût : doux.

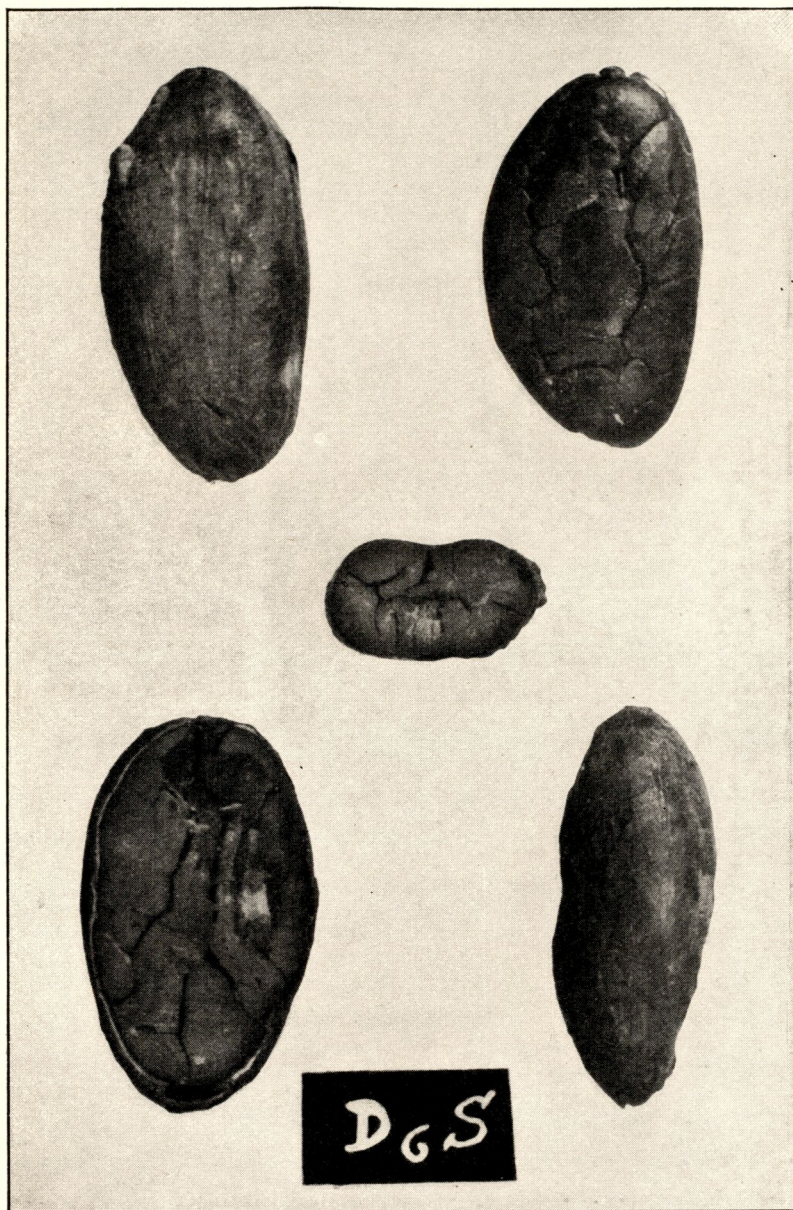


Fig. 26.

Un retournement tous les trois jours.
Echantillon pris le 6^{me} jour - Séchage au séchoir.

Aspect lisse de la fève. Coloration, violet-brun.
Goût : doux.

19698



Fig. 27.

Un retournement tous les trois jours.

Echantillon pris le 7^{me} jour - Séchage au soleil.

Aspect rugueux de la fève. Coloration, brun clair.
Goût: doux.

19699

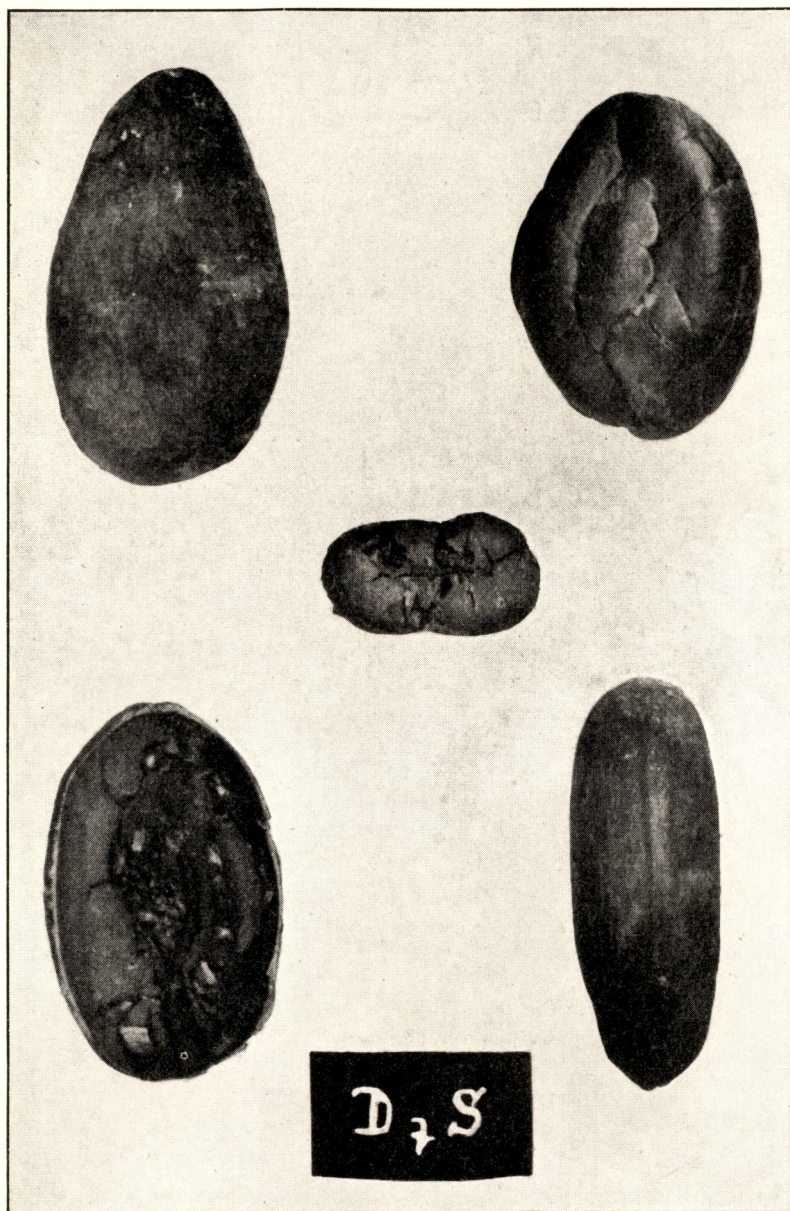


Fig. 28.

Un retournement tous les trois jours.
Echantillon pris le 7^{me} jour - Séchage au séchoir.

Aspect lisse de la fève. Coloration, brun.
Goût: peu amer.



Fig. 29.

Echantillon de provenance étrangère.

Collection du Laboratoire.

19701

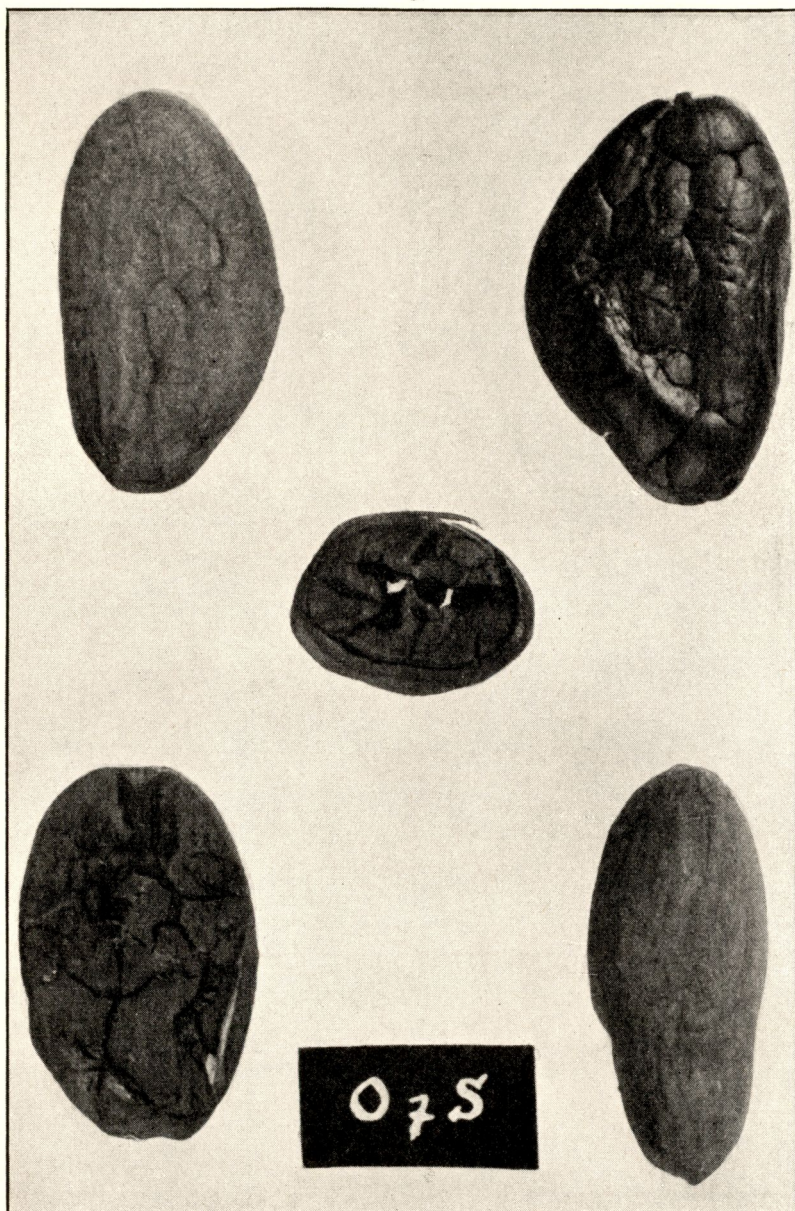


Fig. 30.

Echantillon de provenance étrangère.

Collection du Laboratoire.

19702



Fig. 31.

Echantillon de provenance étrangère.

Collection du Laboratoire.

19703

III. — L'ANALYSE DES ECHANTILLONS

A. ANALYSE PHYSIQUE

Au moment de la réception des graines, au Laboratoire du Ministère des Colonies à Tervuren, c'est-à-dire six mois après leur séchage, nous avons procédé, pour les quatre échantillons A., B., C., D., à la série des déterminations suivantes :

Le nombre de fèves dans 100 grammes ;

Le poids de 100 fèves ;

Les dimensions moyennes des fèves ;

Les pourcentages en coques et en amandes.

Ces déterminations ont porté chaque fois sur 100 graines. Les chiffres, repris dans le Tableau IV représentent la moyenne de trois déterminations.

En outre, il a été procédé aux examens suivants, dont les résultats sont consignés dans le Tableau V :

Aspect de la fève. Coloration de la fève. Coloration des cotylédons ;

Coloration de la cassure de l'amande ;

Friabilité ou cohésion des cotylédons ;

Facilité de séparation entre coques et amandes ;

Examen du goût du cacao.

Ce dernier tableau a été établi à titre indicatif pour permettre la comparaison avec celui dressé dix jours après le séchage du cacao.

TABLEAU IV

Echantillon	Nombre de fèves dans 100 g	Poids de 100 fèves	Longueur moyenne	Largeur moyenne	Epaisseur moyenne	Coques %	Amandes %
A 4 S	87	116 g	2,32 cm	1,29 cm	0,73 cm	14,80	85,20
A 5 S	84	121	2,28	1,32	0,76	14,20	85,80
A 6 S	86	118	2,31	1,30	0,74	14,60	85,40
A 4 N	84	119	2,33	1,31	0,78	13,20	86,80
A 5 N	82	120	2,29	1,29	0,73	12,80	87,20
A 6 N	83	117	2,33	1,32	0,76	13,80	86,20
B 4 S	88	114	2,31	1,34	0,75	15,20	84,80
B 5 S	87	116	2,26	1,29	0,75	14,80	85,20
B 6 S	88	115	2,32	1,33	0,77	15,10	84,90
B 4 N	89	118	2,34	1,32	0,71	13,10	86,90
B 5 N	84	119	2,25	1,28	0,75	12,10	87,90
B 6 N	84	117	2,31	1,33	0,73	12,80	87,20
C 4 S	87	120	2,26	1,29	0,76	14,70	85,30
C 5 S	84	122	2,28	1,33	0,72	13,80	86,20
C 6 S	86	116	2,35	1,34	0,75	14,40	85,60
C 4 N	88	116	2,31	1,33	0,78	13,80	86,80
C 5 N	85	119	2,29	1,28	0,74	12,90	87,10
C 6 N	85	118	2,34	1,31	0,76	13,90	86,10
D 4 S	87	117	2,33	1,29	0,70	15,60	84,40
D 5 S	83	118	2,28	1,31	0,76	14,80	85,20
D 6 S	86	116	2,35	1,34	0,73	15,30	84,70
D 7 S	88	116	2,31	1,33	0,78	15,70	84,30
D 4 N	89	118	2,35	1,32	0,73	14,10	85,90
D 5 N	84	119	2,36	1,28	0,71	13,80	86,20
D 6 N	85	118	2,32	1,33	0,76	13,90	86,10
D 7 N	85	118	2,29	1,31	0,75	14,40	85,60

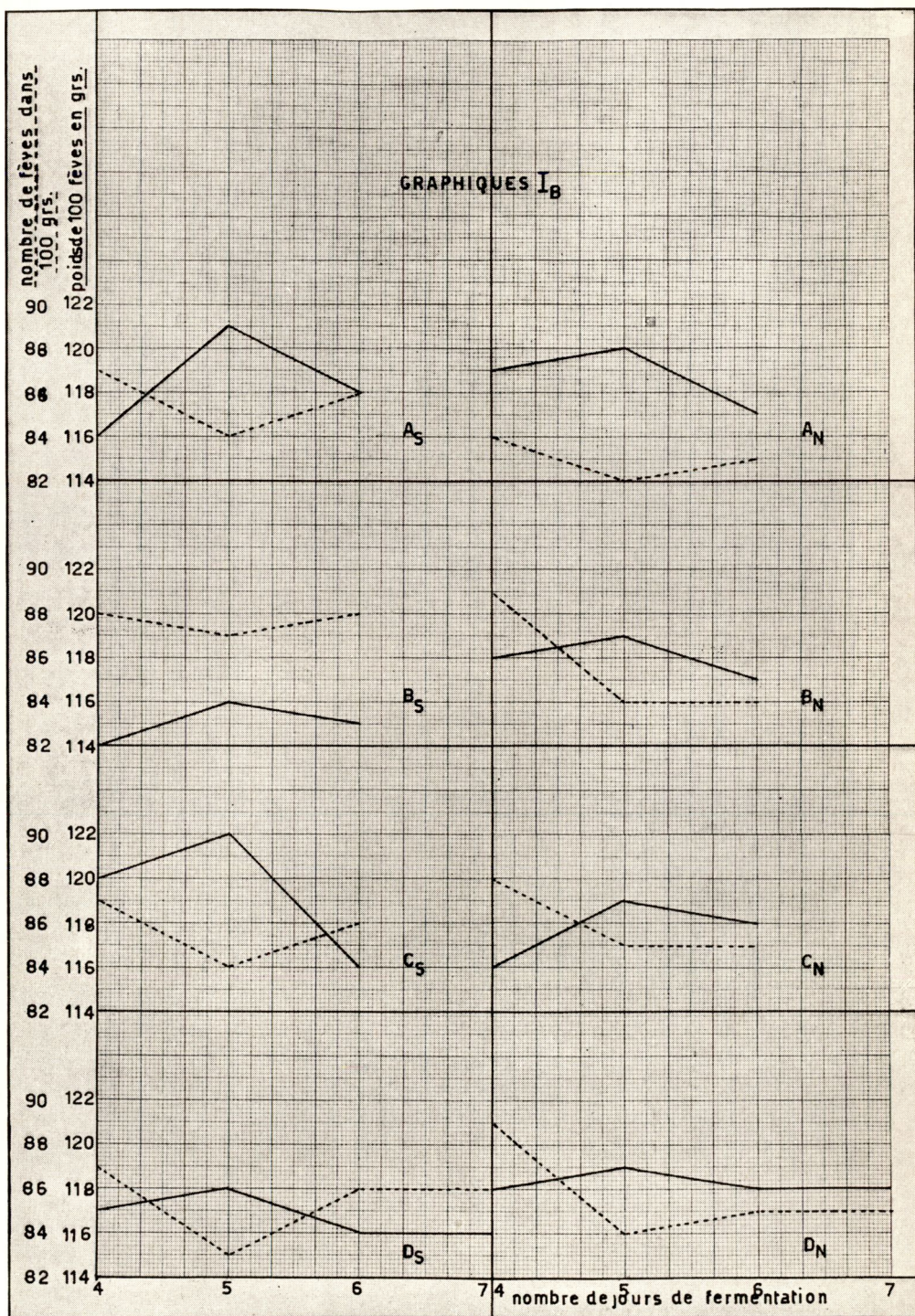
Discussion du Tableau IV.

Rappelons que les échantillons dont nous disposions provenaient du même lot de cacao vert, et ne différaient que par les méthodes de fermentation et de séchage.

Les données du Tableau IV sont reportées sur les graphiques Ib. Ne disposant d'échantillons qu'à partir du quatrième jour de fermentation nous ne pouvons fixer que trois ou quatre points des courbes. Ils sont simplement reliés entre eux par des droites.

TABLEAU V

Echantillon	Coloration de la fève	Coloration des cotylédons	Aspect de la fève	Facilité de séparation coques/amandes	Goût du cacao	Friabilité des cotylédons	Coloration de la cassure
A 4 S	brun	rouge-brun	semi mat	12/20	un peu amer	peu dur	rouge-brun
A 5 S	brun	rouge-brun	semi mat	14/20	amer	friable	brun
A 6 S	brun clair	violet-brun	lisse	15/20	un peu amer	friable	brun
B 4 S	brun	brun	lisse	8/20	amer	dur	brun clair
B 5 S	brun clair	brun-violet	lisse	16/20	doux	peu dur	brun
B 6 S	brun clair	brun	lisse	10/20	doux	dur	brun
C 4 S	brun clair	violet-brun	lisse	12/20	amer	peu dur	brun clair
C 5 S	brun	violet-brun	lisse	10/20	un peu amer	peu dur	brun clair
C 6 S	brun	violet-brun	lisse	10/20	amer	friable	brun
D 4 S	brun clair taches violettes	violet-brun	lisse	14/20	amer	dur	brun clair
D 5 S	brun clair	violet-brun	semi mat	9/20	doux	dur	brun-rouge
D 6 S	brun clair	violet-brun	lisse	14/20	doux	peu dur	brun-rouge
D 7 S	brun	brun	lisse	12/20	peu amer	peu dur	brun foncé
A 4 N	brun	brun violacé	rugueux	8/20	doux	dur	brun violacé
A 5 N	brun foncé	rouge-brun	rugueux	12/20	doux	peu dur	brun foncé
A 6 N	brun	rouge-brun	rugueux	14/20	doux onctueux	friable	brun
B 4 N	brun clair	violacé	rugueux	10/20	doux	dur	violacé
B 5 N	brun clair	brun	rugueux	13/20	doux	friable	brun
B 6 N	brun clair	rouge-brun	rugueux	15/20	très agréable	friable	brun foncé
C 4 N	brun	brun violacé	rugueux	7/20	doux	dur	violacé
C 5 N	brun	brun foncé	rugueux	11/20	doux	peu dur	brun violacé
C 6 N	brun	brun	rugueux	12/20	doux	friable	brun
D 4 N	brun	brun-rouge	rugueux	8/20	peu amer	assez dur	brun-rouge
D 5 N	brun clair	brun violacé	rugueux	10/20	peu amer	peu dur	brun foncé
D 6 N	brun clair	brun foncé	rugueux	11/20	doux	friable	brun clair
D 7 N	brun clair	brun clair	rugueux	14/20	doux	friable	brun



Comme nous l'avons vu, les trois premiers jours sont nécessaires à la fermentation alcoolique. Ce n'est qu'à partir du quatrième jour que l'alcool commence à se transformer en acide acétique. Pour les trois premiers jours, les fermentations sont les mêmes et les transformations sont donc identiques dans les quatre bacs. Les différences ne peuvent se faire sentir qu'à partir du quatrième jour. C'est la raison pour laquelle les échantillons ont seulement été prélevés à partir de ce moment.

Les transformations s'opérant pendant la fermentation alcoolique pourraient faire l'objet d'une étude ultérieure.

Des graphiques Ib, on peut déduire ce qui suit :

1) Le mode de séchage n'a pas d'influence sur l'allure générale des courbes se rapportant aux modifications de poids des fèves ;

2) Tous les échantillons présentent, après 5 jours de fermentation, un maximum de densité, c'est-à-dire un maximum de poids unitaire par fève ; ce poids est d'ailleurs variable pour chaque série d'essais. Ces poids unitaires, calculés, sont les suivants :

<i>Calculé sur 100 grammes</i>		<i>Calculé sur 100 fèves</i>	
AS	1,19 g (84)	1,21 g	
AN	1,21 g (82)	1,20 g	
BS	1,15 g (87)	1,16 g	
BN	1,19 g (84)	1,19 g	
CS	1,19 g (84)	1,22 g	
CN	1,17 g (85)	1,19 g	
DS	1,20 g (83)	1,18 g	
DN	1,19 g (84)	1,19 g	

3) Les poids unitaires tendent à se stabiliser autour d'un chiffre moyen, après six ou sept jours de fermentation (voir DS et DN dans le tableau).

<i>Poids unitaire sur 100 grammes</i>		<i>Poids unitaire sur 100 fèves</i>	
D.6.S.	1,16 g (86)	1,16 g	
D.7.S.	1,16 g (86)	1,16 g	
D.6.N.	1,17 g (85)	1,18 g	
D.7.N.	1,17 g (85)	1,18 g	

Le rapport du poids unitaire, après le sixième jour et en fin de fermentation, s'établit comme suit :

<i>Poids unitaire sur 100 grammes</i>				<i>Poids unitaire sur 100 fèves</i>		
AS	1,16 g	(86)	1,18 g
AN	1,20 g	(83)	1,17 g
BS	1,14 g	(88)	1,15 g
BN	1,20 g	(83)	1,17 g
CS	1,16 g	(86)	1,16 g
CN	1,17 g	(85)	1,18 g
DS	1,16 g	(86)	1,16 g
DN	1,17 g	(85)	1,18 g

On voit que la densité des fèves est plus forte dans les cas de séchage au soleil. Nous montrerons plus loin qu'il s'agit d'une teneur en humidité plus élevée et corrélative à un séchage moins brutal.

*

* *

Les résultats des observations faites à Temvo, au moment du prélèvement des échantillons, corroborent ceux des observations faites au Laboratoire de Tervuren.

En effet, des données du Tableau II, on peut déduire :

1°) que le mode de séchage n'influe pas sur le poids final des fèves. Notons que le nombre de fèves dans 100 g a été déterminé par calcul ;

2°) que le poids unitaire des fèves présente également un maximum de valeur après six ou sept jours de fermentation :

AS	1,23	AN	1,35
BS	1,20	BN	1,35
CS	1,23	CN	1,35
D.6.S.	1,24	D.6.N.	1,29
D.7.S.	1,26	D.7.N.	1,35

Quant au nombre de fèves dans 100 g, il s'établit comme suit après le même laps de temps :

AS	81	AN	74
BS	83	BN	74
CS	81	CN	74
D.6.S.	80	D.6.N.	77
D.7.S.	79	D.7.N.	74

3°) que les poids unitaires se stabilisent en fin de fermentation autour des chiffres suivants :

AS	1,29	AN	1,29
BS	1,29	BN	1,24
CS	1,28	CN	1,29
DS	1,28	DN	1,28

4°) que les échantillons fermentés pendant six jours perdent plus facilement leur humidité au séchoir que ceux fermentés pendant cinq jours, les conditions et la durée du séchage étant les mêmes dans les deux cas. Nous nous trouvons en présence d'une perméabilité plus grande de la coque. Ceci ressort clairement de la comparaison des poids unitaires des fèves après dix jours et six mois de séchage :

a) Les fèves fermentées cinq jours ont comme poids unitaires moyens :

10 jours après le séchage :

Echantillon S	1,28 à 1,29
Echantillon N	1,28 à 1,29

b) Pour les fèves fermentées six et sept jours, la situation se présente comme suit :

10 jours après le séchage :

Echantillon S	1,23 à 1,24
Echantillon N	1,35

5°) Qu'après six mois de stockage :

a) Les fèves fermentées cinq jours ont comme poids unitaires moyens :

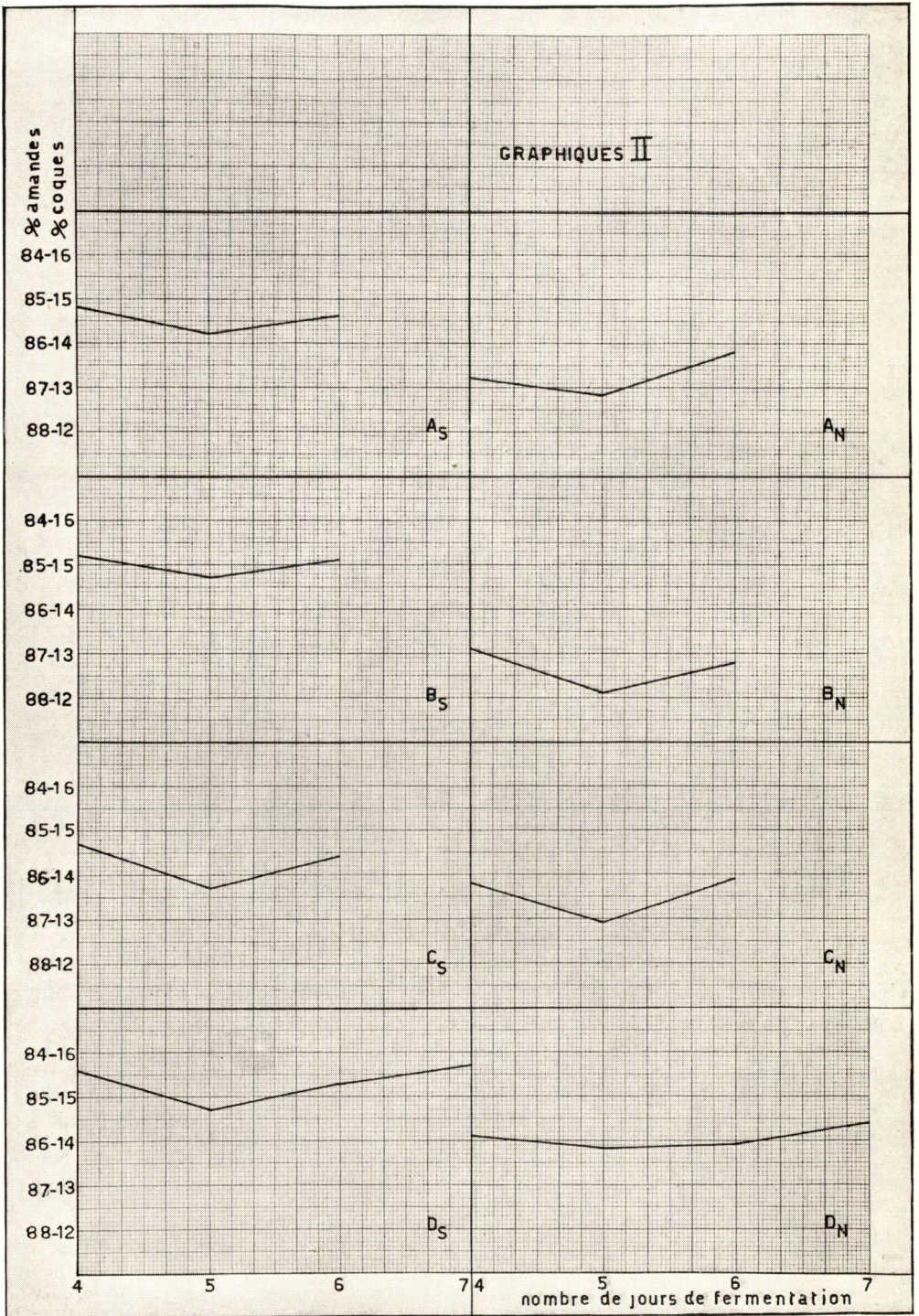
Echantillon S	1,18 à 1,20
Echantillon N	1,18 à 1,20

b) Pour les fèves fermentées six et sept jours :

Echantillon S	1,16 à 1,18
Echantillon N	1,17 à 1,18

Par le fait du stockage, les fèves fermentées cinq jours ont perdu en moyenne 7,8 % en poids, et cela pour les cas S et N. Les fèves fermentées six et sept jours ont perdu :

Pour les échantillons S	environ 5,6 % en poids
Pour les échantillons N	environ 13,3 % en poids



6°) Qu'après dix jours de séchage, les différences étaient sensibles en ce qui concerne le poids unitaire pour les échantillons fermentés cinq, six et sept jours, tandis qu'après six mois de stockage ces différences sont pratiquement réduites à zéro.

*
* *

Les pourcentages en coques et amandes (Graphique II) nous montrent :

1) que les courbes ont toutes la même allure ;

2) que pour chaque courbe, le pourcentage en amandes atteint son maximum pour les échantillons fermentés cinq jours. Le parallélisme avec le Graphique I nous saute immédiatement aux yeux, s'il se confirme que la densité plus grande est due, en majeure partie, à une plus forte teneur en humidité.

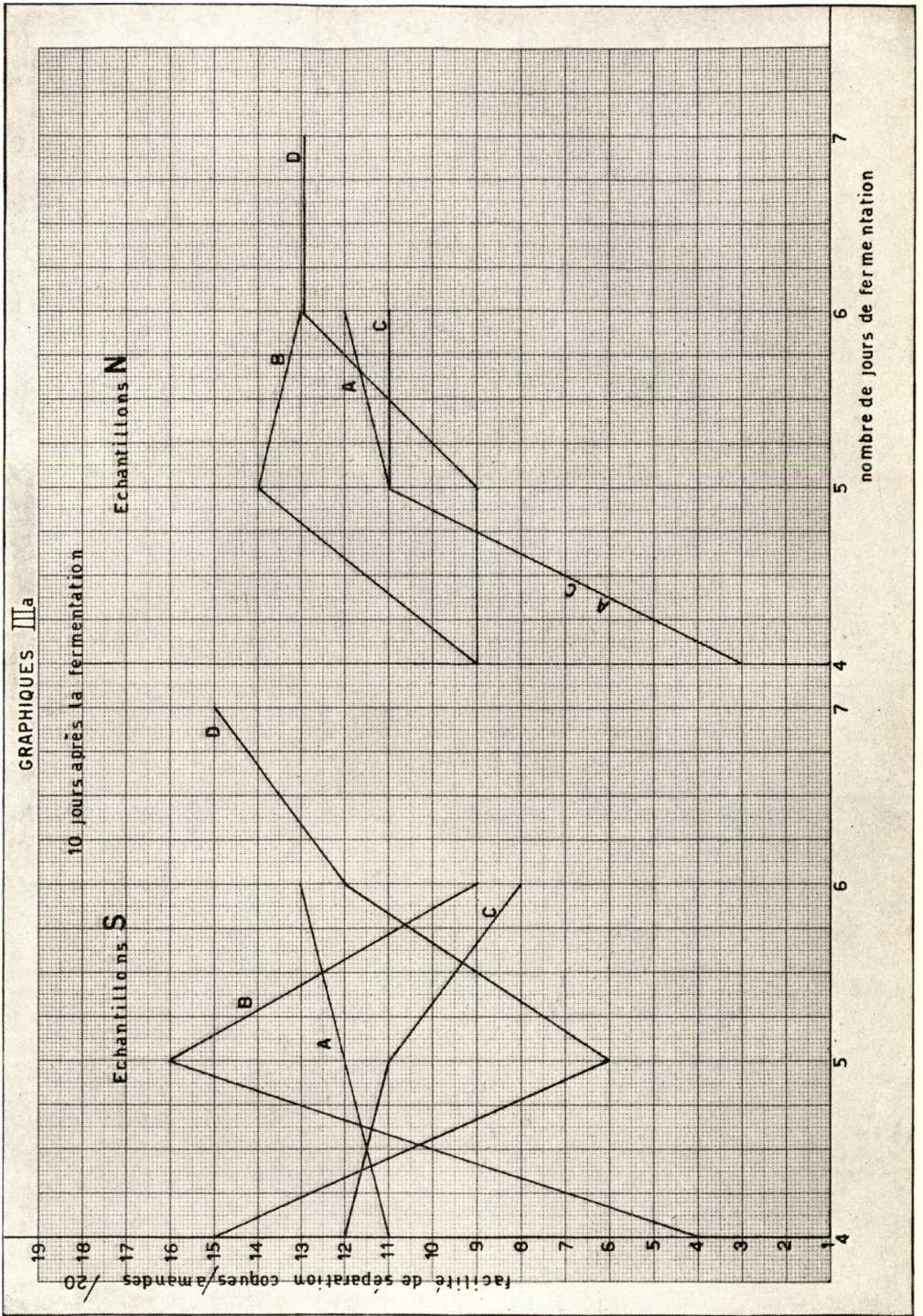
Cette hypothèse semble se confirmer : vis-à-vis de l'amande, la quantité d'eau contenue dans les coques est minime ; il est donc normal que les variations des teneurs en humidité portent essentiellement sur les amandes et influencent leurs pourcentages par rapport à la fève.

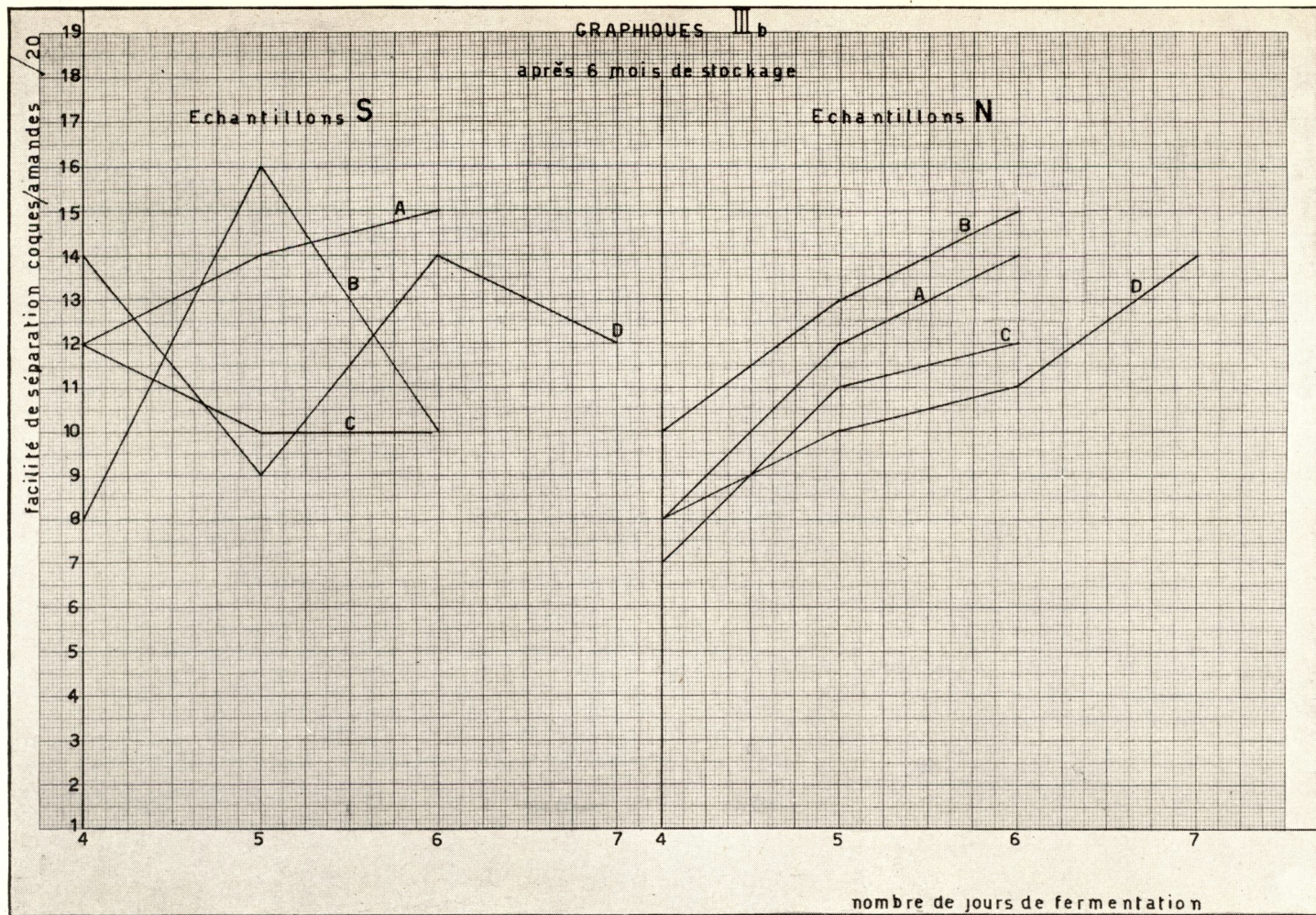
Le pourcentage moyen en amandes, pour les fèves fermentées cinq jours, se rapproche, pour les échantillons S de 85,5, pour les échantillons N de 87. Après six jours de fermentation, le pourcentage pour les échantillons S atteint environ 85, celui pour les échantillons N 86,5. Pour sept jours de fermentation, les teneurs en amandes sont respectivement 84,5 % et 85,5 %.

Discussion des Tableaux I, II, III, V.

Le Tableau V a été élaboré pour permettre une comparaison éventuelle avec les Tableaux I, II, III, établis 10 jours après la fermentation. En ce qui concerne la coloration des fèves, des cotylédons et de la cassure des amandes, nous constatons que peu de changements sont intervenus pendant la durée du stockage.

Nous voyons se confirmer ce qui a été dit par plusieurs auteurs, que les fèves durant la fermentation changent très peu de coloration, tandis que les amandes passent, en général, de violacé qu'elles sont au début de la fermentation, à brun, brun-rouge à la fin de celle-ci. Nous avons eu l'occasion de signaler que les fèves séchées au séchoir sont d'aspect lisse en général, tandis que celles séchées au soleil sont rugueuses.





1971

La cohésion des amandes, qui passe du dur au friable pour la plupart des échantillons, semble être plus ou moins en rapport avec la facilité de séparation entre coques et amandes, le rapport indiqué dans les tableaux donnant le nombre de fèves sur un total de vingt, dont la coque s'enlève sous la pression de l'index et du pouce, sans toutefois que cette pression soit assez forte pour disloquer l'amande. Les graphiques IIIa et IIIb nous indiquent que ce rapport augmente d'après le nombre de jours de fermentation, tout en étant plus régulier dans les cas de séchage au soleil ; la lenteur du séchage au soleil influence favorablement cette qualité. Après six mois de stockage, nous constatons que ces rapports ont encore augmenté individuellement et que la régularité dans l'augmentation de ces rapports avec le nombre de jours de fermentation s'est encore accrue pour les échantillons N.

La facilité de séparation entre coques et amandes est considérée comme une des qualités primordiales du cacao ; nous constatons que dans ce domaine également, le séchage au soleil offre des avantages.

Quant au goût du cacao, nous remarquons que les échantillons séchés au soleil sont supérieurs aux autres et cela aussi bien dix jours après le séchage qu'après six mois de stockage.

Conclusions générales aux déterminations physiques.

1) Le poids unitaire est plus élevé pour les fèves séchées au soleil. Ceci provient probablement d'une teneur plus forte en humidité. Il serait donc intéressant, dans le cas du séchage au soleil, d'y laisser les fèves le plus longtemps possible. On évaporerait ainsi une plus grande quantité d'eau, qui s'élimine de toute façon lors du stockage. On éviterait, de la sorte, le danger des moisissures. Le séchage étant plus lent, il en résulterait des fèves plus belles et plus régulières d'aspect que celles obtenues par un séchage brutal. Nous citons un extrait d'une publication de M. DE BELLEFROID : « par la fermentation, » la graine gonfle considérablement. La coque est tendue, prête à » craquer, et j'ai souvent pensé que si l'on pouvait lui maintenir, pour » sa présentation sur le marché, l'aspect de gonflement qu'elle présente » à ce moment, le produit obtiendrait une surprime. »

2) Le séchage au soleil influence favorablement le goût du cacao et la facilité de séparation entre coques et amandes.

N. B. — Signalons également un extrait de publication de M. BEIRNAERT sur l'étude de la fermentation des cacaos à Gazi et dans laquelle il signale que « l'enlèvement du cacao des bacs de fermentation se fait le matin du sixième jour. Les transformations

intérieures de la fève sont loin d'être terminées et le liquide de fermentation est encore fortement acide, à tel point que les fèves doivent être lavées. »

Comment se fait-il que ce cacao soit de bonne qualité ? Parce que le séchage se faisant au soleil, les diastases, grâce à l'humidité conservée dans les fèves, peuvent continuer l'hydrolyse et l'oxydation de la « cacaoïne pourpre » en « rouge de cacao » et théobromine et l'oxydation des tanins en principes moins amers.

Ce qui précède correspond avec ce que nous disions plus haut :

1) Les fèves prennent le plus d'humidité entre le cinquième et le sixième jour ;

2) Le séchage au soleil est plus lent et, de ce fait, nous avons le milieu idéal pour que l'action diastasique se poursuive. Nous devons donc obtenir un cacao de meilleure qualité.

B. ANALYSES CHIMIQUES

Méthodes d'analyse.

Il importe, afin de permettre une interprétation exacte des données numériques résultant des méthodes d'analyse mises en œuvre, de donner quelques détails sur les techniques opératoires suivies au cours de nos déterminations.

Humidité. — Le dosage de l'humidité a été effectué de la manière suivante : cinq grammes d'amandes de cacao sont broyés finement avec cinq grammes de sable sec préalablement purifié et calciné. Après un séjour de huit heures à l'étuve à 105°, on laisse refroidir dans un exsiccateur et on pèse. La perte de poids multipliée par 20 nous donne le % d'humidité.

Cendres. — La matière est calcinée au rouge sombre dans un creuset en porcelaine, préalablement calciné et taré. Généralement, les dernières traces de charbon disparaissent difficilement. Dans ce cas, les cendres sont humectées d'eau distillée, séchées au bain-marie et recalcinées.

Cette opération est, s'il est nécessaire, répétée plusieurs fois. Les cendres sont refroidies, pesées et le poids obtenu multiplié par 20 pour en avoir le pourcentage.

Cendres solubles dans l'eau. — Les cendres obtenues par calcination sont reprises par de l'eau bouillante et amenées sur un filtre sans cendres ; on lave celui-ci et on le calcine avec le précipité. La quantité de cendres ainsi obtenue est calculée en pourcentage sur

cendres totales. Par différence, nous avons les cendres solubles.

Cendres solubles dans l'acide chlorhydrique à 10 %. — On reprend par de l'acide chlorhydrique à 10 % les cendres insolubles dans l'eau. L'insoluble est déterminé comme dans le cas des cendres solubles dans l'eau.

Nous avons constaté que les cendres étaient totalement solubles dans l'acide chlorhydrique à 10 %. Dès lors, nous avons gardé cette solution pour la détermination des éléments minéraux.

Alcalinité des cendres. — On calcine à nouveau cinq grammes d'amandes de cacao. Les cendres sont traitées par 10 centimètres cubes d'acide sulfurique normal pendant une demi-heure au bain-marie. Après filtration et lavage à l'eau distillée, l'excès d'acide, est titré en retour au moyen de soude caustique cinquième normal.

L'alcalinité des cendres est donnée, en pourcentage de carbonate de potassium sur cendres totales, par la formule :

$$\frac{(100 - 2X) 0,069}{P} \times 100$$

X est le nombre de centimètres cubes de soude N/5.

P est le poids de cendres en grammes.

Dosage de quelques éléments dans les cendres.

Silice. — Les cendres étant totalement solubles dans l'acide chlorhydrique à 10 %, on doit conclure à l'absence de silice.

On réunit les filtrats provenant de la détermination de solubilité des cendres dans l'eau et dans l'acide. On porte le tout au volume de 300 centimètres cubes. On fait trois prises de 100 centimètres cubes chacune, une pour le fer, l'aluminium, le calcium et le magnésium, une pour le phosphore et une pour le potassium.

Fer et Aluminium. — Les 100 centimètres cubes de solution sont additionnés de 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et portés à l'ébullition. On neutralise à l'ammoniaque et on laisse un quart d'heure pour en chasser l'excès. Après avoir laissé déposer à chaud, on filtre sur filtre sans cendres et on lave, sans laisser le filtre aller à sec, avec une solution à 1 % de chlorure d'ammonium. On calcine les hydrates et on pèse Fe_2O_3 et Al_2O_3 .

Calcium. — Le filtrat du fer est additionné de 10 centimètres cubes d'une solution d'oxalate d'ammonium. On fait bouillir 10 minutes

et on laisse déposer dans un endroit chaud ; on décante et on filtre. On lave avec une solution bouillante, très diluée, d'oxalate d'ammonium. On calcine et on pèse le CaO.

Magnésium. — Le filtrat du calcium est évaporé au bain de sable, à environ 100 centimètres cubes. On ajoute, après refroidissement, 10 centimètres cubes d'une solution à 10 % de $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ et 10 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée. On abandonne 12 heures à froid, on filtre et on lave avec une solution ammoniacale de chlorure d'ammonium. Le précipité est ensuite filtré. On calcine, lentement d'abord, puis à haute température, pour transformer intégralement le précipité en pyrophosphate de magnésium que l'on pèse ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 0,36243 = \text{MgO}$).

Phosphore. — On évapore 100 centimètres cubes au bain de sable jusqu'à obtention d'un volume de 20 à 30 centimètres cubes environ. Il faut surveiller cette évaporation et éviter de surchauffer les parois du verre, sinon une partie du chlorure ferrique se décomposerait et il se formerait un chlorure basique que l'on devrait dissoudre dans l'acide chlorhydrique.

Lorsque l'on a réduit le volume comme indiqué ci-dessus, on ajoute 25 centimètres cubes d'acide nitrique densité 1,40, et l'on évapore à nouveau, avec précaution, jusqu'à volume réduit. On fait à ce moment une nouvelle ajoute d'acide nitrique et l'on évapore une troisième fois, pour obtenir finalement une solution contenant tout le fer à l'état de nitrate ou ne renfermant plus, en tout cas, que des quantités très minimes de chlorure. Le liquide, qui doit être limpide si l'opération a été bien conduite, est étendu avec de l'eau tiède à environ 100 centimètres cubes. La dissolution doit avoir une teinte jaune paille faible, indice que tout le sel de fer est bien à l'état de nitrate.

On neutralise l'acidité libre à l'aide d'ammoniaque. On acidifie par 2 à 3 centimètres cubes d'acide nitrique densité 1,40, on ajoute 5 à 7 grammes de nitrate d'ammonium en cristaux, la présence du nitrate d'ammonium favorisant et accélérant la précipitation du phospho-molybdate.

On porte la solution à une température voisine de 60° C et l'on y ajoute, d'un seul coup, tout en agitant, 50 centimètres cubes de la solution de nitro-molybdate d'ammonium. On maintient 2 heures au bain-marie à 50° C. Après ce temps, on décante les liqueurs claires sur un petit filtre, lave le précipité par décantation, 4 fois au moins, dans le vase ayant servi à la précipitation, avec une solution renfermant 100 volumes d'eau distillée, trois volumes de la solution molybdique et trois volumes d'acide nitrique. Les lavages par décantation

terminés, on fait tomber la plus grande partie du précipité sur le filtre, puis on lave celui-ci à l'aide du même liquide jusqu'à disparition complète des sels de fer (8 à 10 lavages sur filtres sont nécessaires).

On introduit dans le vase ayant servi à la précipitation, 1 gramme environ de chlorure d'ammonium, puis on dissout les particules de phospho-molybdate d'ammonium adhérant au verre, à l'aide d'eau renfermant 2,5 % d'ammoniaque. On jette sur filtre, en recueillant la solution ammoniacale dans un verre de 200 centimètres cubes environ de capacité, et continue la dissolution du précipité sur le filtre avec les précautions voulues. La dissolution étant complète, on introduit 5 centimètres cubes de mixture magnésienne et on agite le liquide ; on abandonne pendant 12 heures dans un endroit froid. Le phosphate ammoniaco-magnésien est filtré, lavé, séché, calciné, puis pesé sous forme de pyrophosphate de magnésie, comme de coutume.

$$\begin{aligned} \text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2 \times 0,279 &= \text{P.} \\ &\times 0,638 = \text{P}_2\text{O}_5. \end{aligned}$$

Préparation de la liqueur molybdique.

On dissout 75 grammes de molybdate d'ammonium dans 500 centimètres cubes d'eau chaude ; on laisse refroidir, puis on verse la dissolution dans 500 centimètres cubes d'acide nitrique à 1,20 de densité. On conserve le réactif à l'abri de la lumière.

Potassium. — On évapore 100 centimètres cubes que l'on porte au volume de 50 cm³ dans un ballon jaugé. On prélève 5 centimètres cubes que l'on introduit dans un tube à centrifuger. On ajoute 5 centimètres cubes de réactif au cobaltinitrite et on laisse à la glacière pendant une nuit. On centrifuge pendant 5 minutes et on décante. On remet en suspension dans de l'eau glacée, et on recentrifuge. On répète cette opération quatre fois. On reprend alors par de l'acide chlorhydrique dilué au quart et on chauffe au bain-marie. Le précipité de cobaltinitrite se redissout et on l'évapore à sec dans une capsule au bain-marie. On reprend par un peu d'eau et quelques gouttes de perhydrol. On porte dans un ballon de 200 centimètres cubes et on neutralise par du bicarbonate de sodium. La solution devient vert foncé et est colorimétrée par rapport à une courbe établie avec une solution standard de KCl traitée dans les mêmes conditions que celles exigées par l'analyse.

Azote total. — A été déterminé par la Méthode KJELDAHL ordinaire. Pendant l'attaque à l'acide sulfurique, il faut cependant faire attention aux boursoufflements dus à la matière grasse.

Matières protéiques totales. — Elles sont déterminées en multipliant par 6,25 la différence entre l'azote total et l'azote correspondant à la théobromine et la caféine.

Protéine réelle et azote amino-amidique. — La protéine réelle est déterminée d'après la méthode STUTZER. 1 g de cacao est mélangé à 100 centimètres cubes d'eau distillée. On porte à ébullition et on ajoute 0,4 g d'oxyde de cuivre, après avoir ajouté 3 centimètres cubes de solution saturée d'alun de potasse pour éviter la formation de matières alcalines libres. On peut remplacer l'oxyde cuprique par 25 centimètres cubes de sulfate de cuivre à 6 % et 25 centimètres cubes de soude caustique à 1,25 %. Après refroidissement, le précipité lavé à l'eau et à l'alcool est soumis à détermination de l'azote d'après KJELDAHL. L'azote obtenu $\times 6,25 =$ protéine réelle. L'azote obtenu, soustrait de l'azote total et moins la théobromine et la caféine = N_2 amino-amidique.

Alcaloïdes totaux dans le cacao : (Méthode MOIR et E. HINKS).

1°) *Dosage des alcaloïdes totaux :*

Broyer 2 grammes de cacao avec un peu d'alcool à 80 %, de façon à obtenir une pâte, puis ajouter une nouvelle quantité d'alcool, afin que le volume atteigne 100 centimètres cubes, ajouter 1 gramme d'oxyde de magnésium fraîchement calciné et porter le mélange au bain-marie bouillant pendant une heure et demie, avec un réfrigérant à air, à reflux, en agitant de temps à autre : filtrer à chaud sur Büchner et épuiser le résidu pendant une demi-heure à l'aide de 50 centimètres cubes d'alcool. Après filtration, recommencer l'épuisement au moyen de 50 centimètres cubes d'alcool (80 %).

Evaporer les extraits mélangés, au bain-marie, et remplacer de temps à autre l'alcool éliminé par de l'eau. Lorsque tout l'alcool s'est évaporé, amener le volume à 100 centimètres cubes, ajouter deux à trois gouttes d'acide chlorhydrique à 10 %. Après refroidissement, ajouter 5 centimètres cubes d'une solution d'acétate de zinc, préparée à l'aide de 21,9 g d'acétate de zinc cristallisé, 3 centimètres cubes d'acide acétique glacial et de l'eau en quantité suffisante pour que le volume atteigne 100 centimètres cubes. Mélanger et ajouter 5 centimètres cubes d'une solution de ferrocyanure de potassium (10,6 g de ferrocyanure de potassium cristallisé dans 100 centimètres cubes d'eau). Amener le mélange à un volume connu, agiter, filtrer. Evaporer une quantité connue du filtrat — 120 centi-

mètres cubes — jusqu'à ce qu'il reste 10 centimètres cubes environ et épuiser cinq fois avec, chaque fois, 30 centimètres cubes de chloroforme préalablement lavé avec de l'eau acidulée.

Laver l'extrait chloroformique avec 3 à 5 centimètres cubes d'eau, répéter l'extraction au chloroforme (cinq fois également), mélanger les extraits obtenus, éliminer le chloroforme, dissoudre le résidu dans une petite quantité d'eau chaude, introduire le mélange dans un ballon de KJELDAHL, ajouter 0,2 g de saccharose et 10 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré ; chauffer sur une petite flamme jusqu'à disparition de la mousse, ajouter 0,02 g de sélénium et laisser digérer le mélange jusqu'à décoloration complète. Chauffer encore une heure, puis doser l'ammoniaque. Utiliser le facteur 3,26 pour déterminer la teneur en alcaloïdes d'après la quantité d'azote.

2°) *Dosage de la caféine :*

On prend 10 g d'amandes réduites en poudre fine, qu'on fait bouillir à reflux avec 10 centimètres cubes d'ammoniaque à 10 % et 50 centimètres cubes de chloroforme, pendant 1 heure. On filtre à la trompe et lave 5 fois, chaque fois avec 10 centimètres cubes de chloroforme. On distille celui-ci. Au résidu, formé de caféine, huiles essentielles et autres produits extractibles, on ajoute 80 centimètres cubes d'eau chaude et laisse digérer pendant 10 minutes au bain-marie, en agitant fréquemment.

On refroidit et on ajoute au liquide du permanganate à 1 %, jusqu'à persistance d'une faible coloration rose. Le permanganate détruit toutes les substances autres que la caféine. On laisse reposer 1/4 d'heure à la température ordinaire. On précipite le manganèse par l'eau oxygénée et l'acide acétique (solution à 3 % d'eau oxygénée avec 1 % d'acide acétique). On ajoute le réactif goutte à goutte jusqu'à décoloration. On place ensuite au bain-marie bouillant pendant 1/4 d'heure. On refroidit et on filtre. On extrait le filtrat par 50 centimètres cubes de chloroforme, et ensuite 2 ou 3 fois par 25 centimètres cubes (au chloroforme, on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque). On chasse le chloroforme et on sèche l'extrait à poids constant à 100°. On pèse le résidu dont le point de fusion doit être voisin de 235°.

Beurre de cacao. — Le cacao est modérément séché.

L'extraction est effectuée d'après la méthode SOXHLET ordinaire à l'éther sulfurique séché et distillé sur sodium. Après quatre heures d'extraction, on réduit le résidu en poudre et on opère une deuxième

extraction de quatre heures. On laisse l'éther s'évaporer lentement et on dessèche le beurre pendant deux heures à 100°.

Extrait alcoolique. — Cette détermination fut effectuée sur le cacao dégraissé. Nous avons pris 50 centimètres cubes d'alcool pour 5 g de matières. Après quatre jours d'extraction à froid, 25 centimètres cubes de la solution filtrée furent évaporés.

Extrait aqueux. — On extrait 5 g de matière dégraissée par 100 centimètres cubes d'eau distillée froide. On laisse macérer pendant 48 heures et on détermine l'extrait après filtration.

Cellulose. — Nous avons employé la matière ayant servi à la détermination du beurre de cacao. L'attaque à l'acide sulfurique à 1,25 % a précédé celle à la soude caustique à 1,25 %.

Matière saccharifiable. — Un poids donné d'amandes dégraissées est traité à l'alcool à 84° bouillant, en présence de carbonate de calcium. Le filtrat de cette extraction est employé pour le dosage des sucres réducteurs.

Le résidu est chauffé pendant trois heures avec 200 centimètres cubes d'eau et 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 25 %. Le chauffage se fait au bain-marie bouillant. Après refroidissement, on neutralise à la soude caustique à 10 %, on clarifie avec du sous-acétate de plomb, on porte à 250 centimètres cubes et on filtre. Le plomb est précipité à l'oxalate de potassium anhydre et éliminé par filtration.

Les sucres réducteurs formés sont déterminés par la méthode d'ALLIHN-MEISSEL.

Le pourcentage de glucose $\times 0,9 = \%$ amidon.

Les matières saccharifiables sont calculées en amidon.

Sucres réducteurs. — Le dosage se fait par la méthode BERTRAND sur la portion alcoolique recueillie lors de la détermination des matières saccharifiables.

Matières tannantes. — Elles sont dosées d'après les méthodes décrites plus loin.

Matières grasses. — Indices :

1) *indice acide* : est déterminé sur 10 g de matière grasse dissous dans 50 centimètres cubes d'un mélange neutralisé alcool-éther (1 vol. pour 2 vol.). La titration se fait, sur phénolphthaléine avec de la potasse caustique N/2.

2) *indice esther* : la matière neutralisée par de la potasse N/2 est chauffée à reflux avec 20 centimètres cubes de KOH N/2 pendant une demi-heure. On titre en retour avec HCl N/2

$$I_A = \frac{X \cdot 28}{P} \qquad I_E = \frac{X \cdot 28}{P}$$

X = nombre de centimètres cubes de potasse utilisés.

P = quantité de matière en grammes.

3) *indice de saponification* : c'est la sommation :

$$I_A + I_E = I_S$$

4) *indice d'iode* : d'après la méthode de WYS habituelle.

5) *point de fusion* : la méthode habituelle en tube.

6) *point de solidification* : le beurre de cacao étant une des graisses se solidifiant le plus difficilement, il a fallu prendre quelques précautions spéciales.

On remplit aux deux tiers un tube à essai de 10 cm de longueur sur 2 de largeur. On suspend ce tube dans un bocal, à l'aide d'un bouchon, afin d'éviter un refroidissement trop rapide de la matière. Vers le milieu du tube, au centre de la matière grasse, on suspend un thermomètre sensible, gradué en vingtièmes de degré.

Le beurre se refroidissant, sa transparence diminue au fur et à mesure du ralentissement de la descente du thermomètre. A ce moment, nous faisons faire au thermomètre deux fois le tour du tube dans un sens et dans l'autre. Nous constatons une augmentation de température de quelques fractions de degrés, et la stabilisation du thermomètre à un maximum. La température reste stationnaire pendant un temps plus ou moins long et détermine le point de solidification.

7) *indice REICHERT-MEISSL R.-M.* : donne la quantité d'acides

gras volatils. Cette détermination s'effectue suivant la méthode standardisée.

8) *pentosanes* : sont déterminées par la méthode de distillation en présence d'acide chlorhydrique, du furfural, et précipitation de celui-ci à la phloroglucine.

Teneur en humidité et influence des phénomènes d'osmose sur le goût du cacao.

Si nous considérons le Tableau VI ainsi que le Graphique IV s'y rapportant, nous constatons que l'humidité, tant pour les échantillons S que pour les échantillons N, augmente du quatrième au cinquième jour, diminue du cinquième au sixième jour pour augmenter de nouveau après le sixième jour de la fermentation.

Nous trouvons ici la confirmation des suppositions faites antérieurement en déduction du Graphique Ib en ce qui concerne l'augmentation en poids unitaire des fèves pour chacun des cas particuliers qui nous occupent. Il est bien entendu qu'il s'agit ici des déterminations faites après six mois de séchage, donc après stabilisation du poids unitaire par une évaporation d'eau spontanée lors du stockage.

En réalité, comme nous l'avons constaté auparavant, les choses se passent tout autrement lors de la fermentation ; ce serait précisément entre le cinquième et le sixième jour de fermentation que les fèves absorberaient le plus d'eau.

Apparemment, il n'existe aucune relation entre le mode d'aération des fèves en fermentation et la teneur en humidité définitive. De toute façon, la méthode de séchage n'a qu'une influence momentanée, tel que nous l'avons également constaté.

A quoi serait attribuable dès lors cette augmentation graduelle en humidité ? Nous ne croyons pas que cette augmentation soit imputable aux changements de la température de la masse en fermentation, étant donné que celle-ci diffère assez sensiblement au jour le jour et d'un bac à l'autre (voir Tableau I).

Les seules explications plausibles, d'après nous, seraient, d'une part, une augmentation de la perméabilité de la coque, d'autre part la diminution graduelle de l'acidité dans les cuves de fermentation. Il y aurait, dès lors, corrélation entre l'acidité du milieu de fermentation et les phénomènes d'osmose.

L'apparition d'alcool au premier stade de la fermentation rendrait perméables les coques initialement imperméables.

Plusieurs auteurs et notamment R. WHYMPER ont constaté que le taux d'humidité, fort élevé dans les graines fraîches, augmenterait encore au début de la fermentation alcoolique, pour diminuer ensuite dès le début de la fermentation acétique. Dans ce cas, les phénomènes d'échange seraient endosmotiques pendant les premières 48 heures pour devenir ensuite exosmotiques.

Nous constatons, au contraire, que le pourcentage d'humidité augmente encore à partir du quatrième jour de fermentation, au moment où la plus grosse quantité d'acide acétique a disparu et que le phénomène d'endosmose est précisément le plus important vers le cinquième et le sixième jour, moment où l'acidité ZELLER tombe très bas.

Nous pouvons également supposer qu'au début de la fermentation alcoolique, le cacao, sous l'influence des phénomènes d'endosmose, absorbe certaines huiles essentielles et matières aromatiques formées dans la pulpe sous l'effet de la fermentation.

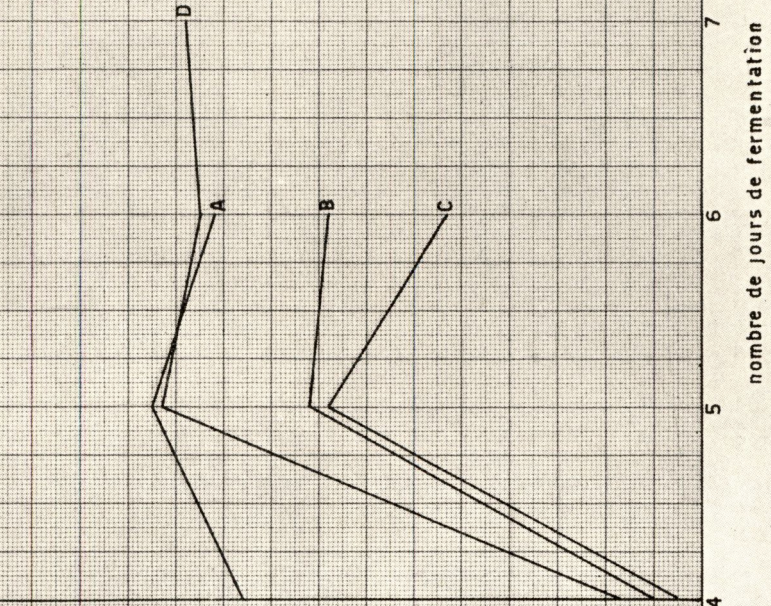
La pénétration des matières aromatiques se ferait par l'intermédiaire de l'alcool ; elle aurait, de toute évidence, une influence notable sur l'arome final du cacao. Il a été constaté empiriquement que c'est après une vingtaine d'heures de fermentation que l'arome du cacao se manifeste dans les amandes. Nous ne croyons pas que l'apparition de l'arome soit imputable à des phénomènes de transformation interne. Il serait intéressant d'étudier sur place la fermentation alcoolique en corrélation avec l'apparition de l'arome du cacao.

Quant à l'influence de l'acidité extérieure sur les phénomènes d'osmose, il nous est impossible d'en donner l'explication ici. L'acidité des amandes pourrait être due à une pénétration d'acide acétique ou à la formation dans l'amande d'acides organiques libres s'y trouvant initialement sous une forme combinée.

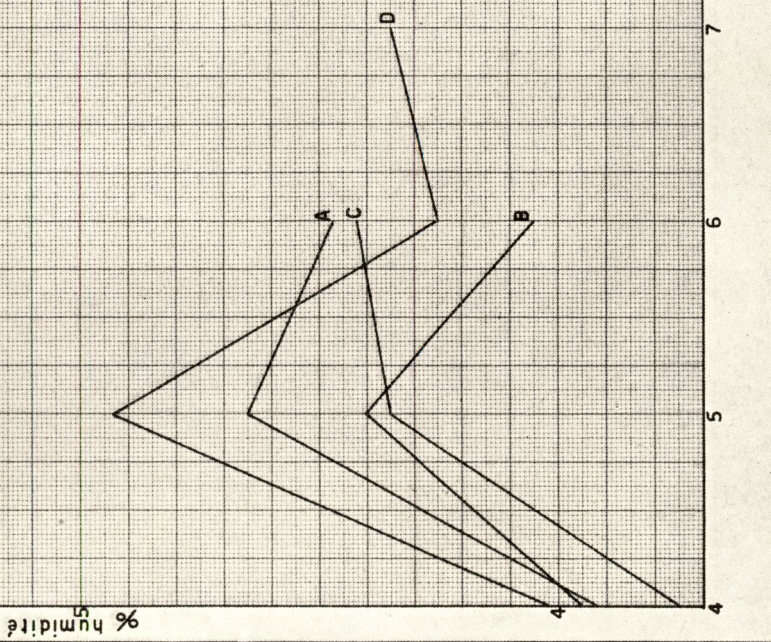
Il est un fait certain, c'est que le phénomène d'endosmose augmentant au fur et à mesure de la diminution de l'acidité, il ne sera pas moindre en milieu alcalin ; dès lors, il serait tout à fait naturel qu'à la moindre apparition des phénomènes de putréfaction, l'amande prenne immédiatement un mauvais goût, même avant que l'odeur de l'acide butyrique ne soit décelable dans les bacs de fermentation. De là, la nécessité d'un contrôle constant de l'acidité ZELLER.

GRAPHIQUE IV

ECHANTILLONS N



ECHANTILLONS S



% humidité

nombre de jours de fermentation

TABLEAU VI

Echantillon	H ₂ O	M. S.	Cendres s. m. s.	Cendres solubles H ₂ O s. m. s.	Cendres insolubles H ₂ O s. m. s.	Cendres solubles HCl s. c. t. q.	Alcalinité en % K ₂ CO ₃ s. c. t. q.
A 4 S	3,92	96,08	2,69	1,86	0,83	100	6,23
A 5 S	4,65	95,35	2,62	1,84	0,78	—	6,84
A 6 S	4,47	95,53	2,58	1,79	0,79	—	7,05
A 4 N	4,66	95,34	2,73	1,92	0,81	—	6,54
A 5 N	4,85	95,15	2,70	1,78	0,92	—	6,93
A 6 N	4,72	95,28	2,63	1,85	0,78	—	6,37
B 4 S	3,95	96,05	2,71	1,92	0,79	—	6,46
B 5 S	4,40	95,60	2,64	1,80	0,84	—	6,37
B 6 S	4,05	95,95	2,65	1,79	0,86	—	6,85
B 4 N	3,85	96,15	2,65	1,94	0,71	—	7,25
B 5 N	4,52	95,48	2,61	1,93	0,68	—	7,33
B 6 N	4,48	95,52	2,55	1,78	0,77	—	6,98
C 4 S	3,75	96,25	2,83	1,98	0,85	—	6,23
C 5 S	4,35	95,65	2,76	1,98	0,78	—	6,43
C 6 S	4,42	95,58	2,74	1,92	0,82	—	6,75
C 4 N	3,75	96,25	2,75	1,96	0,79	—	6,28
C 5 N	4,48	95,52	2,68	1,85	0,83	—	6,35
C 6 N	4,23	95,77	2,69	2,01	0,68	—	7,05
D 4 S	4,02	95,98	2,71	1,98	0,73	—	6,35
D 5 S	4,93	95,07	2,68	2,07	0,61	—	6,54
D 6 S	4,25	95,75	2,64	1,82	0,82	—	6,63
D 7 S	4,35	95,65	2,70	1,93	0,77	—	6,86
D 4 N	3,87	96,13	2,73	1,90	0,83	—	6,54
D 5 N	4,83	95,17	2,58	1,88	0,70	—	6,73
D 6 N	4,75	95,25	2,66	1,85	0,81	—	6,77
D 7 N	4,78	95,22	2,68	1,80	0,88	—	6,83

M. S. = matière sèche.

s. m. s. = sur matière sèche.

s. c. t. q. = sur cendres telles quelles.

Acidité interne des fèves.

Ayant parlé de l'acidité au cours de la discussion des taux d'humidité, il nous semble utile de consacrer un paragraphe à l'acidité des amandes. Comme nous venons de le dire, cette acidité peut provenir soit de l'extérieur et, dans ce cas, nous aurons affaire à de l'acide acétique, soit de l'intérieur même de la fève, cas dans lequel les acides organiques seraient formés « in situ » ; il s'agirait alors d'acides oxalique, malique, citrique et tartrique. La formation de ces acides dans l'amande augmentera l'acidité fixe de celle-ci, plus fortement que ne le ferait l'introduction d'acide acétique, ce dernier disparaissant en partie par le séchage et complètement par la torréfaction des fèves.

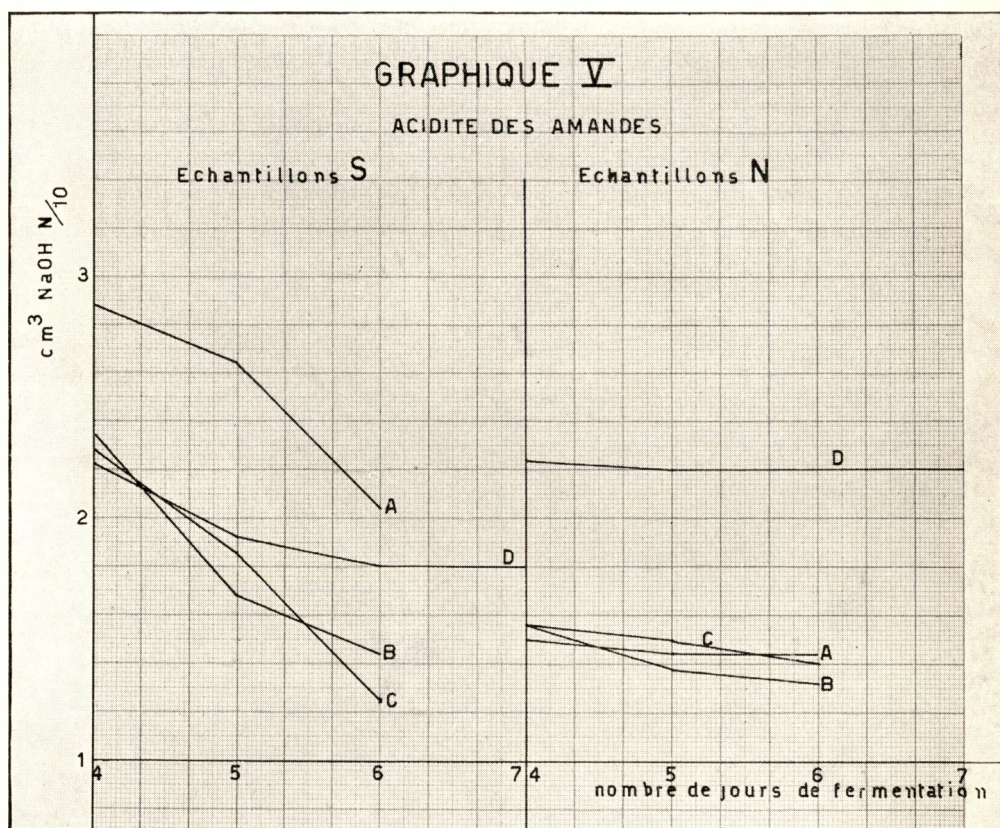
Les acides tartrique et malique sont considérés comme des produits d'oxydation de l'acide succinique rencontré dans les produits végétaux.

L'acidité des amandes elles-mêmes, déterminée sur l'extrait aqueux de 10 grammes d'amandes broyées soumises à l'extraction pendant quatre heures, est exprimée en cm^3 NaOH N/10 par gramme. Elle est la suivante (Graphique V).

AS	4	2,88	CS	4	2,28
	5	2,64		5	1,86
	6	2,04		6	1,24
AN	4	1,50	CN	4	1,56
	5	1,44		5	1,50
	6	1,44		6	1,40
BS	4	2,34	DS	4	2,22
	5	1,68		5	1,92
	6	1,44		6	1,80
						7	1,80
BN	4	1,56	DN	4	2,24
	5	1,38		5	2,22
	6	1,32		6	2,22
						7	2,22

L'acidité diminue donc progressivement au cours de la fermentation ; elle est moins élevée dans les cas de séchage naturel, sauf en ce qui concerne l'échantillon DN ; les différences entre les acidités des échantillons S et N sont donc plus prononcées là où l'oxydation est plus élevée.

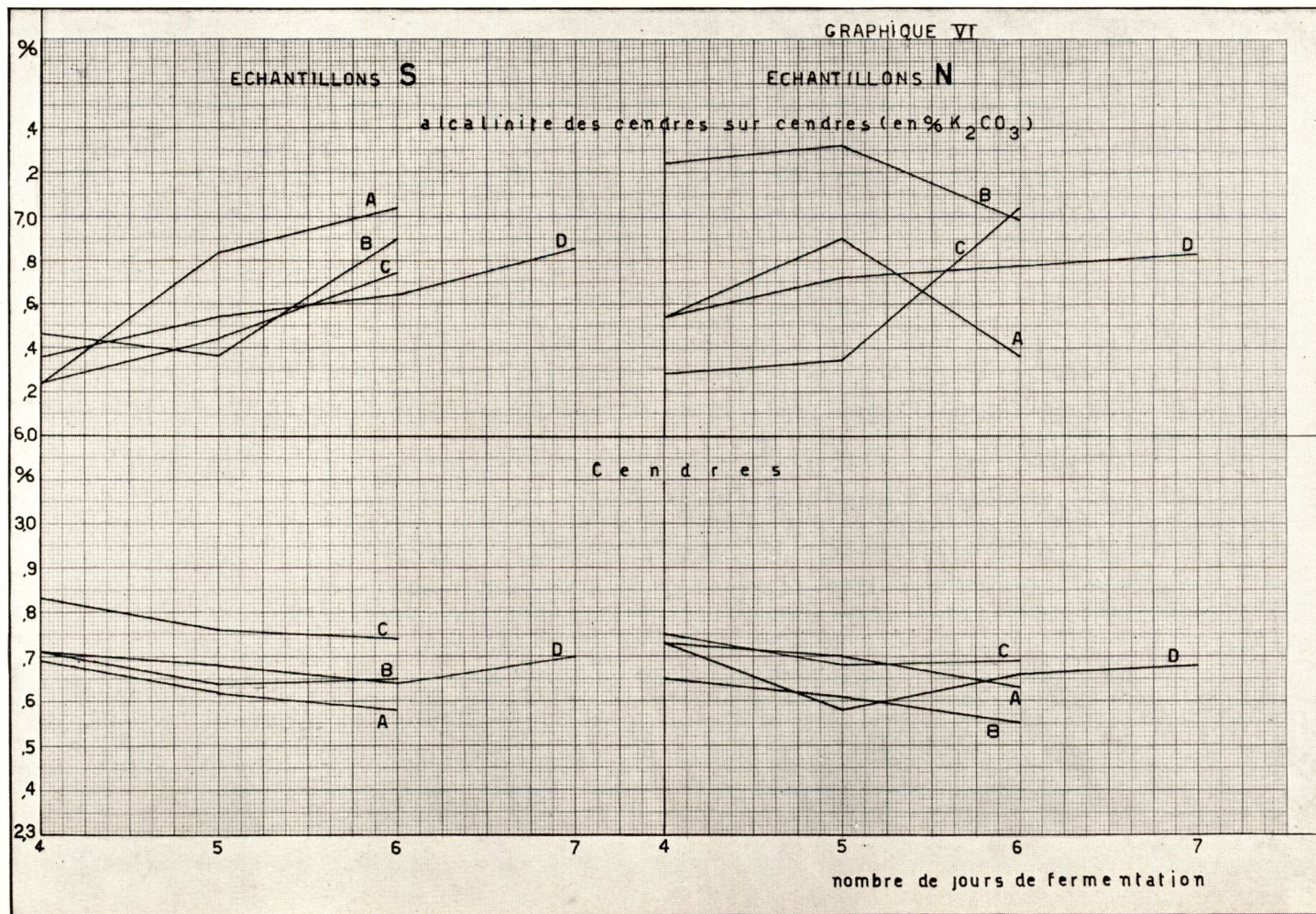
Ici, également, l'aération des fèves en fermentation aurait une influence. L'étude de l'apparition de l'acidité des amandes pourrait être effectuée en même temps que l'étude de la fermentation alcoolique.

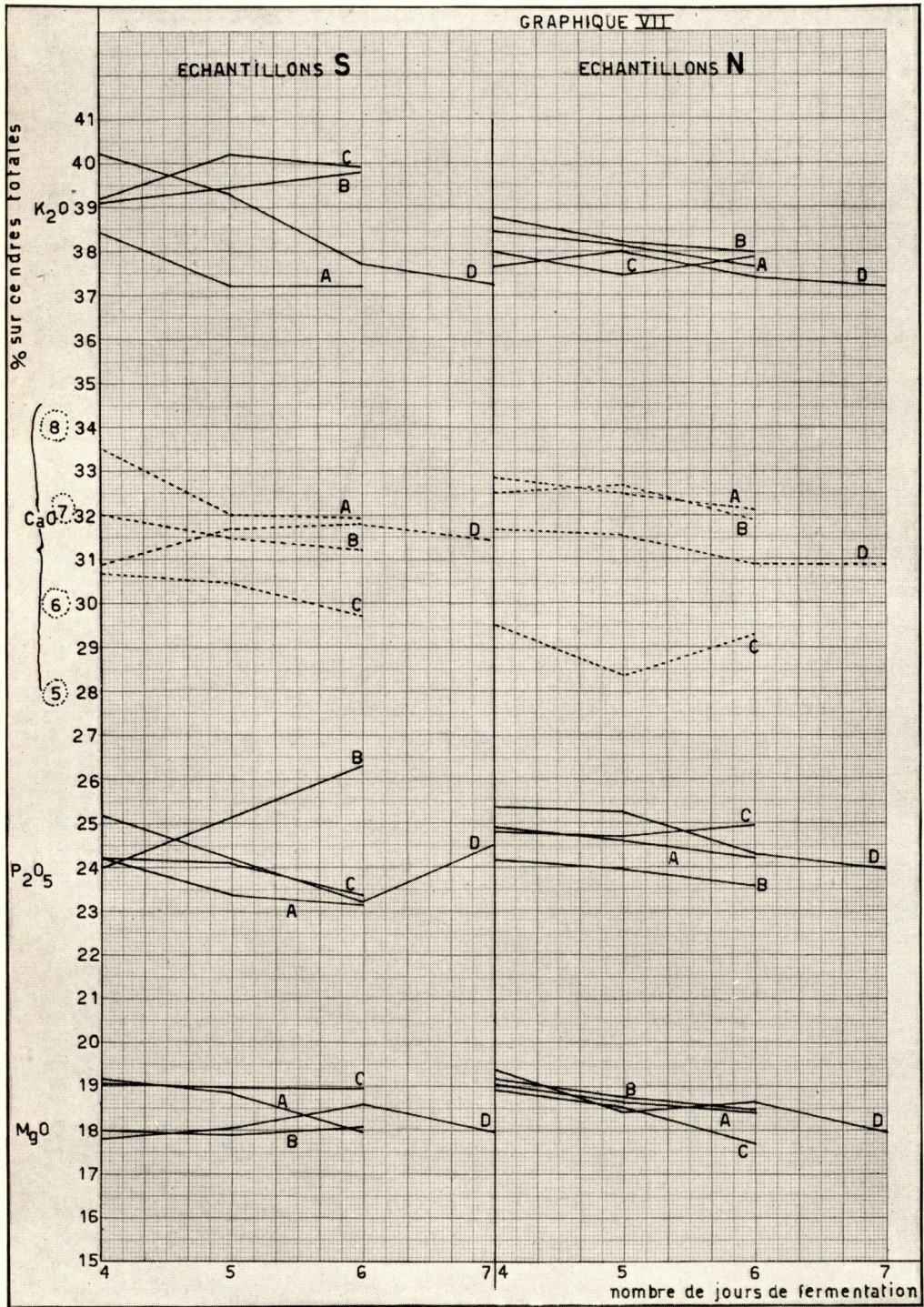


19707

TABLEAU VII

Echan- tillon	Cendres	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O
A 4 S	2,69	—	0,61	7,73	19,14	24,15	38,64
A 5 S	2,62	—	0,72	7,02	18,86	23,38	37,19
A 6 S	2,58	—	0,69	6,98	17,93	23,28	37,22
A 4 N	2,73	—	0,60	7,42	19,05	24,90	38,43
A 5 N	2,70	—	0,56	7,25	18,65	24,60	38,18
A 6 N	2,63	—	0,70	7,05	18,34	24,22	37,65
B 4 S	2,71	—	0,60	6,98	17,94	24,05	39,16
B 5 S	2,64	—	0,62	6,73	17,86	25,20	39,43
B 6 S	2,65	—	0,70	6,65	18,03	26,35	39,75
B 4 N	2,65	—	0,61	7,25	19,15	24,19	38,73
B 5 N	2,61	—	0,70	7,34	18,73	23,93	38,20
B 6 N	2,55	—	0,60	6,92	18,36	23,54	37,95
C 4 S	2,83	—	0,68	6,32	19,05	24,15	39,20
C 5 S	2,76	—	0,72	6,24	18,94	24,05	40,15
C 6 S	2,74	—	0,57	5,83	18,96	23,35	39,83
C 4 N	2,75	—	0,60	5,78	18,87	24,86	37,95
C 5 N	2,68	—	0,58	5,34	18,50	24,65	37,45
C 6 N	2,69	—	0,62	5,62	17,63	24,93	37,85
D 4 S	2,71	—	0,66	6,42	17,80	25,15	40,23
D 5 S	2,68	—	0,60	6,82	18,03	24,25	39,46
D 6 S	2,64	—	0,56	6,90	18,63	23,22	37,66
D 7 S	2,70	—	0,58	6,73	17,95	24,45	37,27
D 4 N	2,73	—	0,62	6,83	19,35	25,35	37,63
D 5 N	2,58	—	0,57	6,76	18,40	25,25	38,05
D 6 N	2,66	—	0,61	6,43	18,65	24,30	37,36
D 7 N	2,68	—	0,62	6,44	17,93	23,93	37,26





Les cendres.

Le Graphique VI ainsi que le Tableau VI, nous indiquent une diminution de la teneur en cendres totales. Cette diminution se manifeste pour tous les échantillons, sauf pour le D et cela quel que soit le mode de séchage.

Nous constatons, en outre, une diminution de la quantité de cendres solubles, tandis qu'il semble y avoir une légère augmentation des cendres solubles dans l'eau.

Bien que la faible teneur en cendres ne permette pas d'établir une relation étroite entre les différentes méthodes de séchage et de fermentation et la variation de la teneur en cendres de l'amande, il est cependant intéressant d'attirer l'attention sur le fait que la diminution de cette teneur pourrait être en relation avec certains phénomènes d'osmose; ceci prouverait que malgré la diminution de l'acidité et l'augmentation de l'humidité, il y aurait encore une certaine diffusion de constituants vers l'extérieur de la fève. Nous aurions donc un phénomène d'exosmose se superposant au phénomène d'endosmose constaté par l'absorption d'eau.

En ce qui concerne l'alcalinité des cendres (Graphique VI), signalons que nous avons constaté une augmentation de celle-ci, en fonction du nombre de jours de fermentation, pour les échantillons séchés au soleil; il semble pourtant y avoir des exceptions. Ceci confirme qu'en raison du faible pourcentage en cendres, il nous est défendu de tirer des conclusions précises.

Pour ce qui est de l'analyse des cendres, nous pouvons tirer les conclusions suivantes, tout en faisant les mêmes réserves quant à la précision (Tableau VII, Graphique VII) :

- 1) La teneur en fer et alumine ne varie pratiquement pas ;
- 2) La teneur en magnésium, calcium et potassium diminue ;
- 3) La teneur en phosphate diminue, en général.

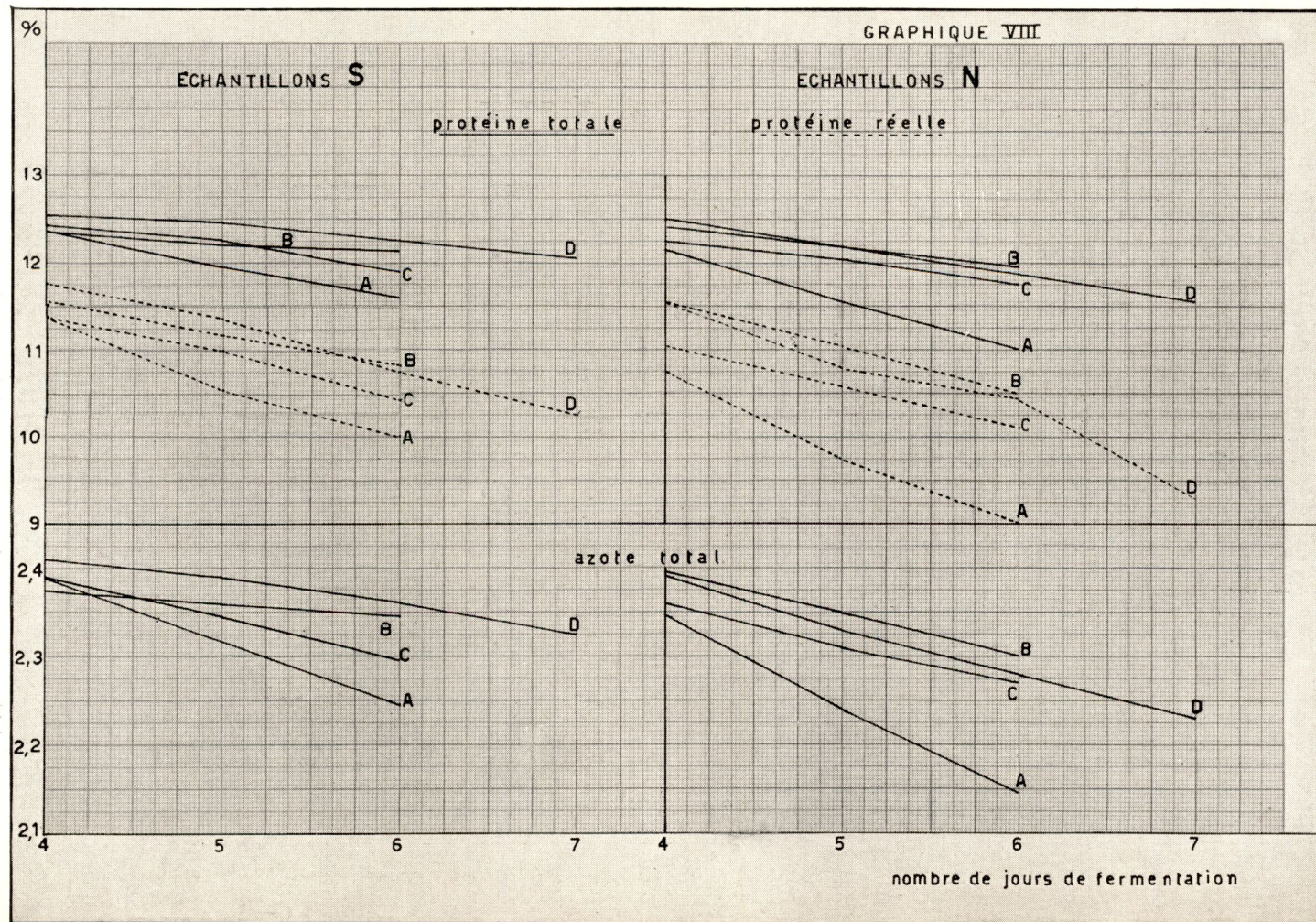
L'Azote.

Le Tableau VIII (Graphique VIII) nous apprend ce qui suit :

- 1) L'azote total subit une diminution quasi constante et régulière, qui est proportionnelle à la durée de la fermentation. Pour chaque échantillon, la diminution est plus prononcée dans les cas de séchage

TABLEAU VIII

Echantillon	N ₂ total %	Theobromine		Caféine		Protéine totale		Protéine réelle		N ₂ amido-amiqué %
		%	% N ₂	%	% N ₂	%	% N ₂	%	% N ₂	
A4S	2.390	1.25	0.390	0.11	0.03	12.35	1.97	11.37	1.82	0.15
A5S	2.315	1.21	0.373	0.12	0.03	11.95	1.91	10.56	1.69	0.22
A6S	2.245	1.18	0.365	0.12	0.03	11.60	1.85	10.00	1.60	0.25
A4N	2.345	1.22	0.375	0.10	0.03	12.15	1.94	10.75	1.72	0.22
A5N	2.240	1.19	0.368	0.12	0.03	11.55	1.84	9.75	1.56	0.28
A6N	2.145	1.15	0.355	0.13	0.03	11.00	1.76	9.00	1.44	0.32
B4S	2.380	1.24	0.382	0.12	0.03	12.35	1.97	11.56	1.85	0.12
B5S	2.360	1.22	0.372	0.15	0.04	12.20	1.95	11.18	1.79	0.16
B6S	2.345	1.18	0.365	0.15	0.04	12.15	1.94	10.81	1.73	0.21
B4N	2.390	1.23	0.379	0.12	0.03	12.42	1.98	11.56	1.85	0.13
B5N	2.350	1.19	0.368	0.14	0.04	12.15	1.94	11.06	1.77	0.17
B6N	2.300	1.17	0.360	0.16	0.04	11.90	1.90	10.50	1.68	0.22
C4S	2.390	1.24	0.382	0.13	0.03	12.43	1.98	11.50	1.84	0.14
C5S	2.345	1.18	0.365	0.13	0.03	12.25	1.95	11.00	1.76	0.19
C6S	2.295	1.16	0.357	0.16	0.04	11.90	1.90	10.43	1.67	0.23
C4N	2.360	1.23	0.379	0.14	0.03	12.25	1.95	11.06	1.77	0.18
C5N	2.310	1.17	0.360	0.13	0.03	12.05	1.92	10.62	1.70	0.22
C6N	2.270	1.14	0.352	0.14	0.04	11.75	1.88	10.12	1.62	0.26
D4S	2.410	1.21	0.373	0.15	0.04	12.55	2.00	11.75	1.88	0.12
D5S	2.390	1.19	0.368	0.12	0.03	12.49	1.99	11.37	1.82	0.17
D6S	2.360	1.20	0.370	0.14	0.04	12.25	1.95	10.75	1.72	0.23
D7S	2.325	1.18	0.365	0.16	0.04	12.05	1.92	10.25	1.64	0.28
D4N	2.390	1.20	0.370	0.13	0.03	12.49	1.99	11.56	1.85	0.14
D5N	2.350	1.17	0.360	0.13	0.03	12.15	1.94	10.81	1.73	0.21
D6N	2.280	1.17	0.360	0.12	0.03	11.85	1.89	10.43	1.67	0.22
D7N	2.230	1.14	0.352	0.16	0.04	11.55	1.84	9.31	1.49	0.35



au soleil. Elle est également fonction du nombre total de retournements, donc de l'oxydation de la masse par aérage ;

2) On constate le même phénomène pour la protéine totale et pour la protéine réelle. Notons que la diminution de la protéine totale et de l'azote total découle directement de la diminution de la protéine réelle ;

3) La théobromine diminue, et cette diminution est également fonction du nombre de jours de fermentation, de l'aérage et du mode de séchage ;

4) La caféine augmente insensiblement, pour autant que la faible teneur des graines en alcaloïdes permette de tirer des conclusions définitives ;

5) L'azote amino-amidique augmente sensiblement en fonction de la durée de la fermentation, de l'aérage et du séchage naturel.

Conclusions.

1) L'oxydation de la masse (aérage) semble agir sur la diminution des matières azotées albuminoïdes et des alcaloïdes. Elle semble faire augmenter l'azote amino-amidique. Nous ne pouvons pas affirmer de prime abord si ces diminutions sont favorables ou non ;

2) Le séchage au soleil a pour résultat d'accentuer davantage ces phénomènes. Ici, nous pouvons probablement mettre en cause l'action des diastases, hautement favorisée par ce mode de séchage, comme il nous a été possible de le constater par ailleurs dans cette étude ;

3) L'augmentation de l'azote amino-amidique peut trouver son origine :

a) dans la décomposition, diastasique de la matière albuminoïde ;

b) dans le fait d'une apparition d'ammoniaque à la fin de la fermentation. D'après certains auteurs, la fin de la fermentation serait marquée par l'apparition d'ammoniaque à l'exclusion de toute autre matière résultant de la combinaison de l'ammoniaque avec les produits contenus dans le milieu de fermentation. L'ammoniaque serait le seul produit tolérable de fermentation alcaline.

*

* *

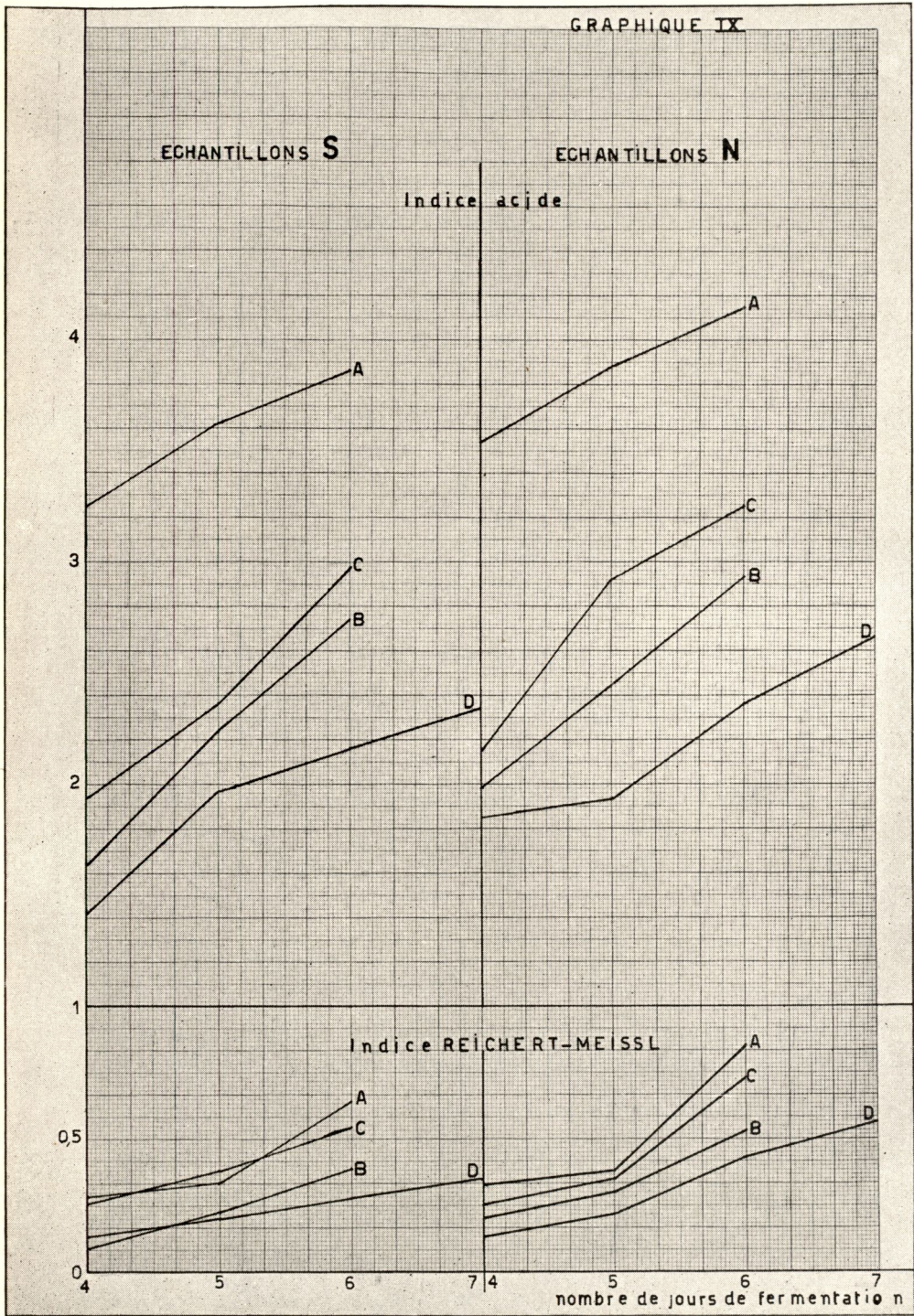
Le beurre de cacao.

Les données du Tableau IX nous permettent de constater les faits suivants :

TABLEAU IX

Echan- tillon	Beurre de cacao % s. m. s.	Indice d'iode	Indice de saponi- fication	Indice acide	Indice éther	Reichert- Meissl	Point fusion	Point solidifi- cation
A4S	52.98	32.40	193.43	3.25	190.18	0.29	32.20	23.20
A5S	52.77	33.50	194.73	3.62	191.11	0.33	32.80	23.60
A6S	52.83	33.50	196.65	3.87	192.78	0.63	32.00	22.90
A4N	52.85	33.20	193.27	3.54	189.73	0.25	32.80	23.00
A5N	52.93	33.00	195.18	3.89	191.29	0.35	34.30	22.80
A6N	52.65	31.70	198.32	4.15	194.17	0.85	33.20	23.30
B4S	52.73	33.50	191.85	1.63	190.22	0.13	33.30	23.40
B5S	52.65	35.40	192.23	2.24	189.99	0.20	32.60	23.80
B6S	52.85	36.20	192.45	2.74	189.71	0.38	32.70	22.70
B4N	52.73	34.60	191.25	1.98	189.27	0.20	32.80	22.90
B5N	52.66	34.20	192.37	2.44	189.93	0.31	32.40	23.20
B6N	52.83	34.05	194.18	2.93	191.25	0.53	33.60	23.70
C4S	52.94	32.60	191.95	1.93	190.02	0.28	33.80	23.20
C5S	52.68	32.75	192.45	2.36	190.09	0.36	33.10	22.90
C6S	52.70	33.15	192.75	2.97	189.78	0.54	34.20	23.40
C4N	52.53	32.85	193.15	2.15	191.00	0.32	33.60	23.60
C5N	52.68	32.95	194.78	2.92	191.86	0.36	32.90	23.10
C6N	52.41	33.25	196.27	3.25	193.02	0.72	33.20	22.80
D4S	52.38	32.95	191.18	1.42	189.76	0.09	32.80	23.20
D5S	51.93	32.65	191.25	1.97	189.28	0.21	33.60	22.90
D6S	52.82	31.75	192.15	2.15	190.00	0.27	33.20	22.80
D7S	52.65	31.85	192.37	2.34	190.03	0.35	33.90	23.60
D4N	53.05	31.40	191.95	1.85	190.10	0.13	32.20	22.80
D5N	52.94	31.40	192.18	1.93	190.25	0.23	32.90	22.60
D6N	52.88	33.80	193.62	2.35	191.27	0.43	33.20	22.90
D7N	52.64	34.75	193.83	2.65	191.18	0.58	32.70	23.20

N. B. : s. m. s. = sur matière sèche.



1) La teneur en beurre de cacao est plus ou moins constante pour chaque échantillon et se situe en moyenne un peu au-dessus de 52,5 %. Le beurre de cacao ne subirait donc, en ce qui concerne la quantité, aucune modification résultant de la méthode de fermentation ou de séchage employée.

2) Les différents indices d'iode du beurre de cacao ne nous permettent pas de tirer des conclusions ; dans les cas de séchage au soleil, nous constatons, par rapport au nombre de jours de fermentation, une diminution pour A et B, une augmentation pour C et D, tandis que dans les cas de séchage au séchoir, il y a une augmentation pour A, B, C et une diminution pour D. L'indice se situe entre 31,5 et 34,5 ;

3) Les points de fusion situés entre 32 et 34 degrés et les points de solidification compris entre 22,5 et 24 degrés diffèrent tous entre eux et n'ont apparemment aucun lien avec la durée de fermentation, l'aéragé ou le séchage du cacao ;

4) L'indice REICHERT-MEISSEL, qui renseigne sur la teneur en acides gras volatils solubles, montre que la formation de ces produits est toujours favorisée par la durée de la fermentation, l'augmentation de l'aération et le séchage au soleil. Bien que présents en faible quantité, leur intérêt semble indiscutable. Leur origine peut être attribuée à l'action diastasique, toujours favorisée par le séchage lent au soleil.

Notons toutefois que l'augmentation de l'indice REICHERT-MEISSEL pourrait être due en partie à une certaine diffusion d'acide acétique dans la graine. Ce fait n'expliquerait cependant pas l'apparition de l'acidité pendant le séchage et est donc probablement dû aux deux phénomènes dont les résultats s'additionnent.

L'indice REICHERT-MEISSEL augmentant le plus là où la teneur en acide acétique diminue très sensiblement dans les bacs de fermentation, nous sommes plutôt enclins à rejeter la diffusion de l'acide acétique comme responsable de l'augmentation de cet indice ;

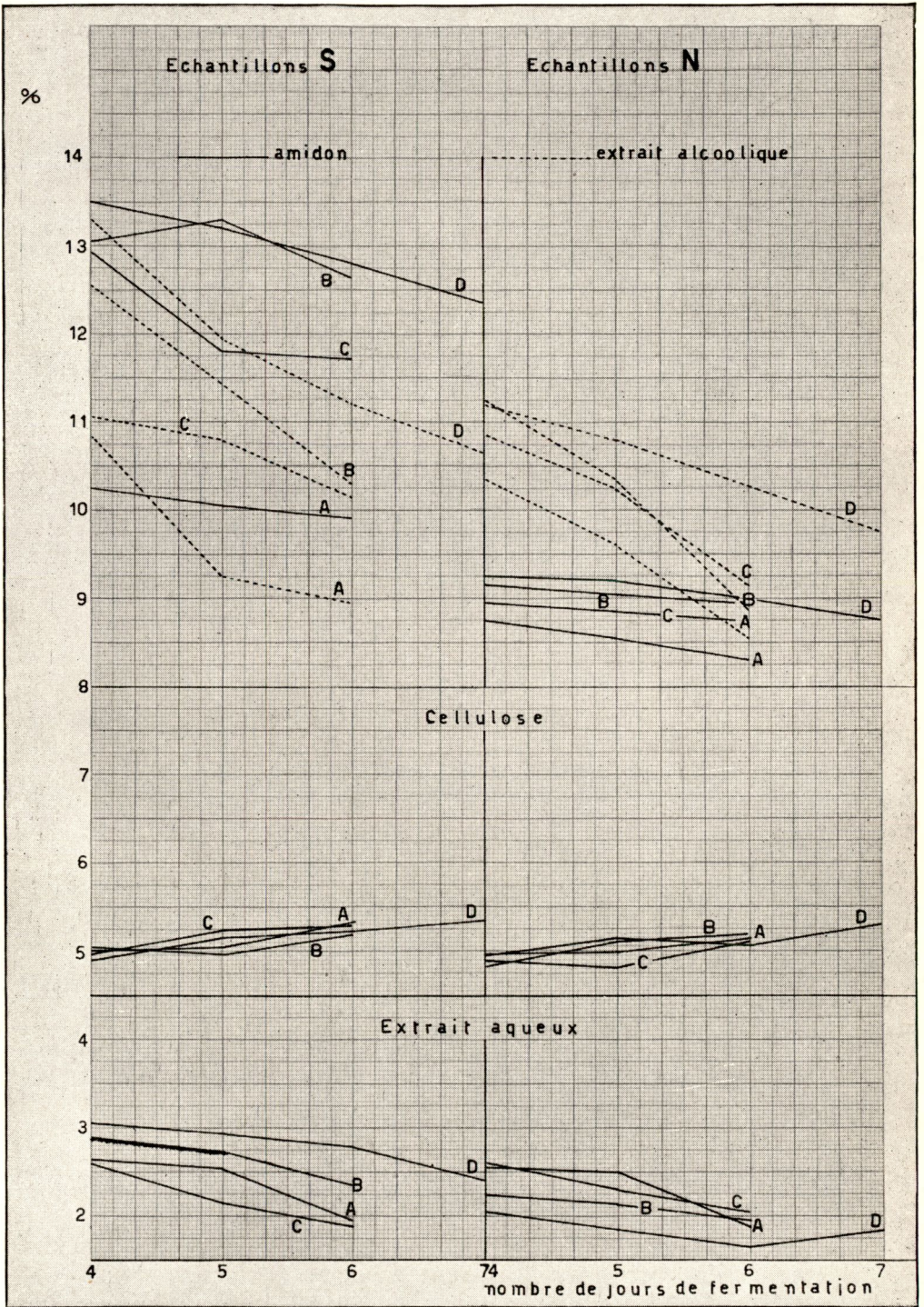
5) Les teneurs en acides gras totaux et en esthers suivent les mêmes règles que les teneurs en acides gras volatils solubles.

L'augmentation de l'indice acide doit être également expliquée par une superposition de phénomènes dont l'un serait l'augmentation de l'indice REICHERT-MEISSEL ;

6) L'indice de saponification donne la sommation des indices acide et esther.

TABLEAU X

Echantillon	Cellulose	Sucres réducteurs	Amidon	Extrait alcoolique	Extrait aqueux	Pentosanes
A 4 S	4.98	0.25	10.25	10.82	2.67	2.36
5	5.05	traces	10.05	9.26	2.53	2.18
6	5.25	traces	9.87	8.93	1.93	2.24
A 4 N	4.96	0.18	8.73	10.34	2.54	1.68
5	4.98	traces	8.55	9.62	2.50	1.72
6	5.15	traces	8.32	8.54	1.86	1.67
B 4 S	5.05	0.35	13.05	12.56	2.89	2.24
5	4.96	traces	13.28	11.07	2.73	2.22
6	5.18	traces	12.63	10.31	2.34	2.17
B 4 N	4.85	0.23	9.13	11.23	2.22	1.97
5	5.10	traces	9.04	10.37	2.16	1.93
6	5.16	traces	8.93	9.83	1.93	1.89
C 4 S	4.96	0.32	12.92	11.04	2.63	2.05
5	5.24	traces	11.79	10.78	2.14	1.93
6	5.28	traces	11.73	10.14	1.87	1.97
C 4 N	4.87	0.27	8.92	10.83	2.61	1.92
5	4.83	traces	8.83	10.25	2.32	2.03
6	5.12	traces	8.72	9.12	2.05	1.79
D 4 S	4.88	0.29	13.48	13.29	3.05	2.17
5	5.15	traces	13.18	11.96	2.94	2.23
6	5.23	traces	12.79	11.18	2.76	2.05
7	5.32	traces	12.35	10.62	2.38	1.96
D 4 N	4.94	0.22	9.25	11.18	2.04	1.82
5	5.15	traces	9.21	10.79	1.72	1.93
6	5.08	traces	8.98	10.24	1.63	1.91
7	5.29	traces	8.73	9.73	1.74	1.77



Autres déterminations.

Une dernière série d'analyses (Tableau X et Graphique X) nous apprennent ce qui suit :

1) La teneur en cellulose augmente avec le nombre de jours de fermentation et assez régulièrement pour tous les échantillons. Ce fait est probablement dû à la diminution de la teneur en certaines autres substances ;

2) Les sucres réducteurs, présents en quantité très réduite après quatre jours de fermentation, disparaissent complètement par la suite ;

3) En ce qui concerne les matières saccharifiables exprimées en amidon, elles diminuent pendant la fermentation, diminution qui est tributaire du nombre de retournements de la masse et du mode de séchage du cacao fermenté. Ici encore, nous supposons une action diastasique lors des séchages au soleil ;

4) Les teneurs en extraits aqueux et alcooliques présentent exactement les mêmes caractères que les teneurs en amidon. Ainsi que nous le verrons dans le chapitre concernant les matières tannantes, il est indiscutable que l'oxydation et l'action diastasique en sont les responsables ;

5) En ce qui concerne les pentosanes, nous ne pouvons qu'observer une légère différence entre les échantillons S et N.

IV. — LES TANINS

A. — GENERALITES

I. — Définition et propriétés.

Sous la dénomination de tanins, on comprend des combinaisons — très répandues dans le règne végétal — en général amorphes et solubles dans l'eau ; elles ont la propriété de donner avec la gélatine de la peau une combinaison imputrescible et imperméable (cuir).

K. FREUDENBERG ⁽¹⁾ les considère comme des matières infiniment complexes contenant plusieurs groupements phénoliques (une quinzaine au moins). Les réactions caractéristiques basées sur cette constitution phénolique sont les suivantes :

1) Avec la gélatine, les alcaloïdes et les sels de plomb, elles forment des précipités insolubles et amorphes ;

(1) FREUDENBERG K. — *Chemie der Natürlichen Gerbstoffen Berlin*, 1920.

2) Les électrolytes des métaux lourds les font précipiter de leurs solutions ;

3) Les sels de fer (chlorure ferrique) donnent avec les matières tannantes des réactions de coloration (bleu et vert) ;

4) La nature et la grandeur de la molécule de tanin déterminent certaines propriétés physiques de cette matière, par exemple la solubilité.

En solution diluée, nous pouvons avoir les trois états physiques possibles :

solution vraie ;
solution colloïdale ;
suspension.

Au point de vue chimique, il est intéressant de classer les matières tannantes en deux groupes (FREUDENBERG).

II. — Classification.

a) *Tanins hydrolysables* : les noyaux benzéniques sont réunis en complexes au moyen de ponts d'oxygène. Les acides forts et les enzymes hydrolysantes telles que la tannase et l'émulsine les séparent en leurs constituants initiaux. Dans cette classe, sont groupés :

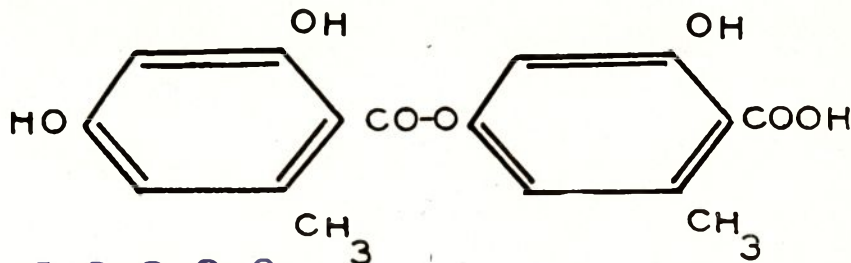
1) Les esthers des acides polyphénoliques combinés avec eux-mêmes ou avec un oxyacide (depsides) ;

2) Les esthers des acides polyphénoliques avec des alcools polyvalents ou des sucres (tanin de la noix de galle) ;

3) Les glucosides, dont les composants phénoliques sont constitués en majeure partie par les acides gallique et ellagique (tanin de l'écorce de grenadier).

Les matières tannantes les plus simples sont donc les *depsides* que l'on retrouve dans les lichens.

L'érythrine qui est un esther de l'érythritol avec l'acide lécanorique, est rencontrée dans diverses variétés de lichens : *lecanora*, *racella* et *variola*.

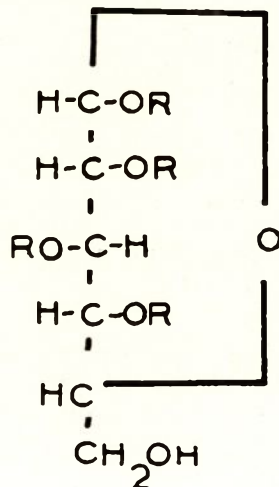


19669

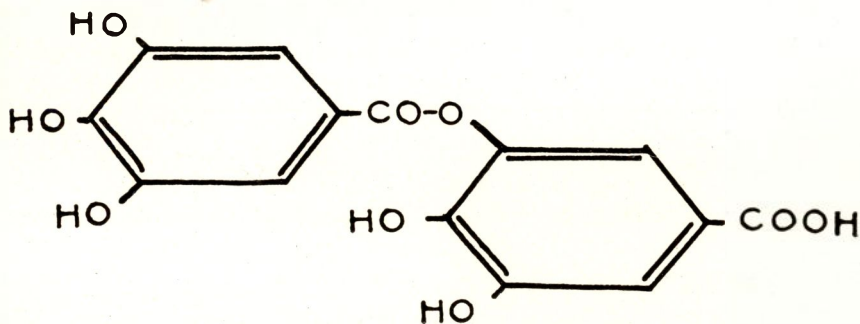
19673

A côté des depsides, les matières tannantes les plus intéressantes sont celles constituées par la combinaison des sucres avec plusieurs molécules d'acide gallique ou d'acide digalloyl gallique (digallique).

D'après FISCHER (1), le tanin gallique serait constitué comme suit :



où R figurerait sous la forme suivante :
 (radical acide de l'acide métadigalloyl-
 lique ou acide métadigallique).



19664

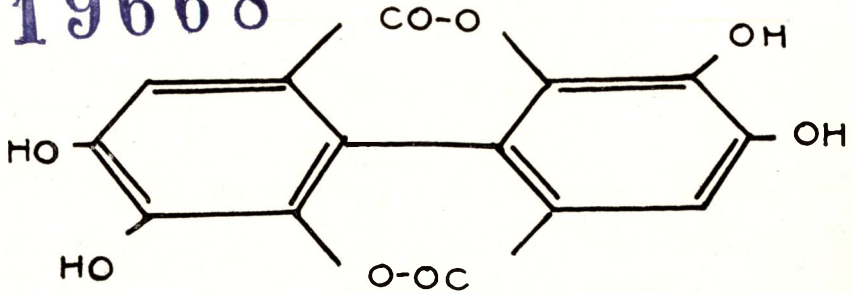
Le tanin serait donc du penta-meta-digalloyl α glucose.

Citons enfin que les tanins ellagiques contiennent de l'acide ellagique résultant de l'oxydation de deux molécules d'acide gallique.

On obtient par cette oxydation le produit suivant :

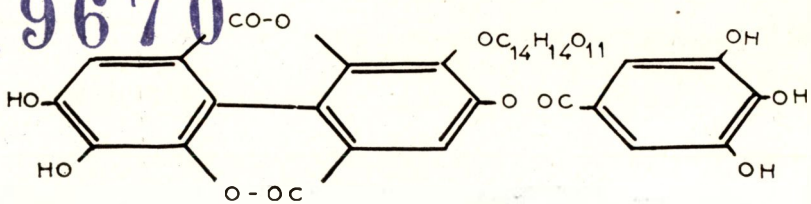
(1) FISCHER : B. 45, 915 (1912).
 B. 52, 854 (1919).

19668



par exemple : dans le tanin du Divi-divi, la formule se présente comme suit :

19670

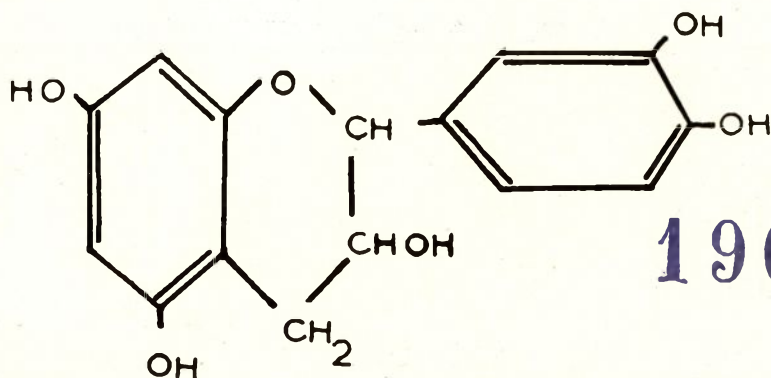


b) *Tanins condensés* : les noyaux benzéniques ou hétérocycliques sont soudés entre eux par des atomes de carbone. Il n'est pas possible aux ferments diastatiques de ramener ces matières à leurs constituants initiaux ; les acides forts et les oxydants parviennent, contrairement à ce qui se passe pour les tanins hydrolysables, à condenser ces molécules entre elles, avec élimination d'eau, pour former des matières macromoléculaires, les *phlobaphènes*. Ces macromolécules sont amorphes et insolubles.

D'après les recherches de FREUDENBERG, les matières tannantes cristallisées et incolores du règne végétal (groupe de la catéchine), peuvent être considérées comme des flavonols ou des antho-cyanidines hydrogénées. Ces matières tannantes simples peuvent donner naissance aux matières colorantes des plantes.

La relation entre les matières tannantes incolores et les colorants végétaux étant établie, il est naturel que ces différentes substances soient étudiées de concert en ce qui concerne le cacao.

La *catéchine* : sa formule s'établit comme suit :

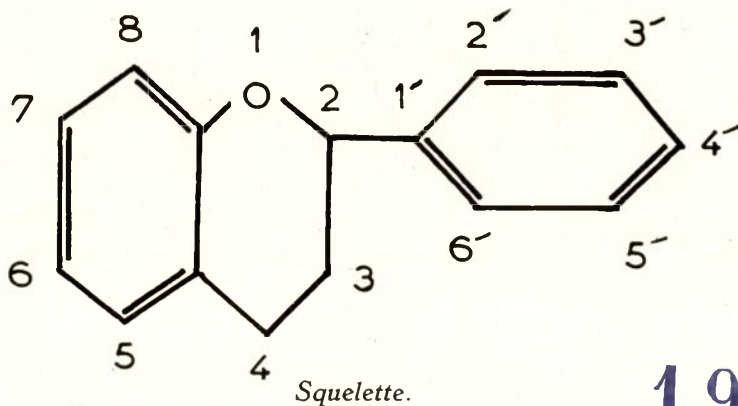


3.5.7.3'. 4' penta hydroxyflavane. Cette substance ne contient pas assez de groupements OH phénoliques pour pouvoir être considérée comme de la matière tannante proprement dite.

La catéchine ainsi que les substances de la même famille forment aisément les matières tannantes par condensation, en macromolécules, de plusieurs de ces groupements OH catéchiques. Cette formation peut être réalisée sous l'action d'acides ou d'alcalis, de ferments ou parfois par simple chauffage de la solution aqueuse, même en l'absence de l'oxygène de l'air.

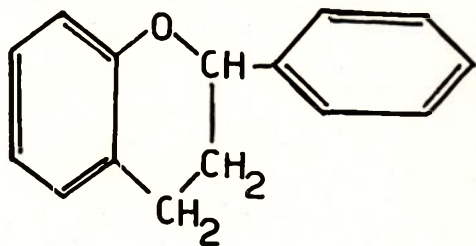
La façon dont ces transformations s'opèrent et la quantité de molécules de catéchine qui se soudent entre elles n'ont pas encore pu être déterminées avec exactitude. Tout ceci est fonction du degré d'oxydation, du pH et de la présence de nombreuses autres matières. Si le degré de condensation est très prononcé, il y a formation de produits insolubles, les *phlobaphènes*.

Les formules de base sont les suivantes :

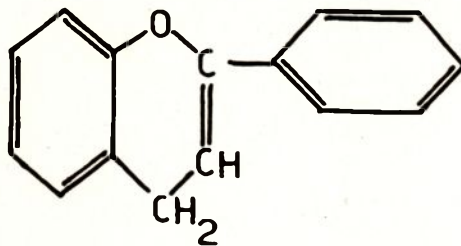


19655

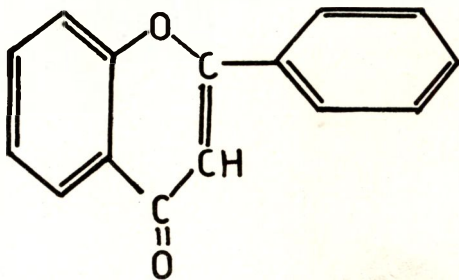
19708



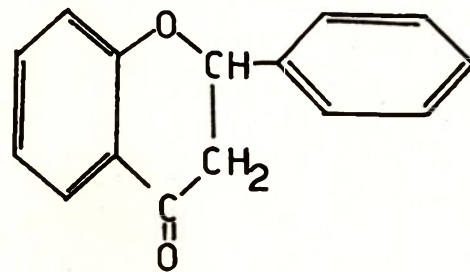
Flavane



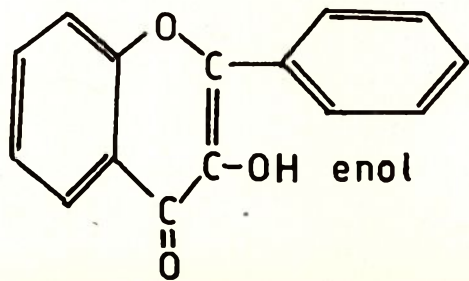
Flavene



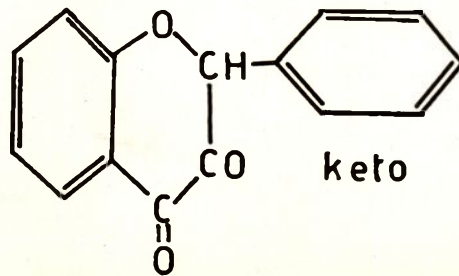
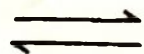
Flavone



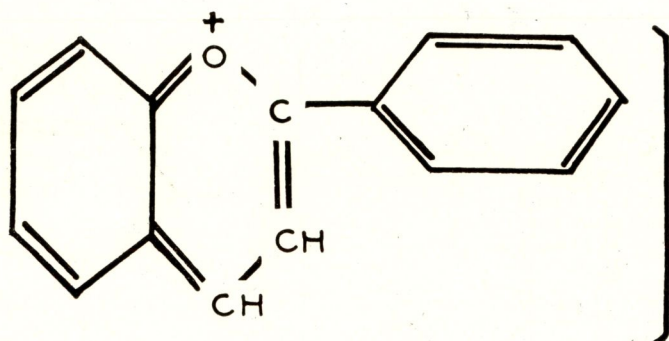
Flavanone



Flavanol



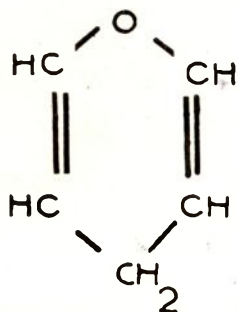
19653



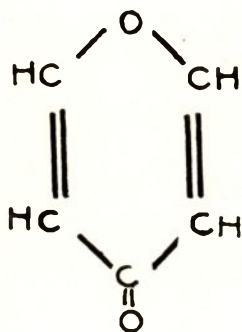
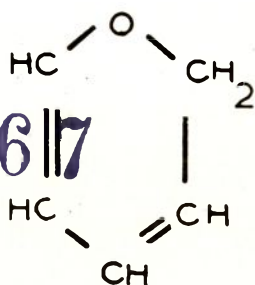
Flavylium

2 Phenyl-pheno-pyrylium

Le constituant essentiel de ces différents systèmes hétérocycliques est le γ pyrane et le α pyrane.



196617



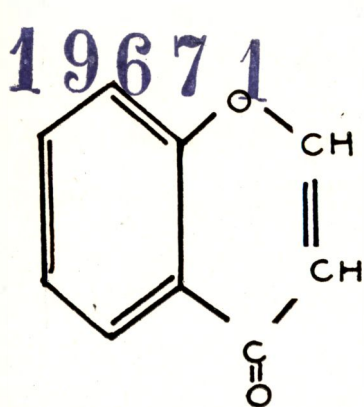
Donc, un noyau à 6 atomes, dont 5 de carbone et 1 d'oxygène, à caractère basique ; du fait de ce caractère basique, il forme facilement des dérivés « pyroxonium » ou « pyrilium ».

Les recherches de WILLSTATER ont démontré que la plus grande partie des pigments rouges et verts des fleurs contiennent le noyau pyrilium.

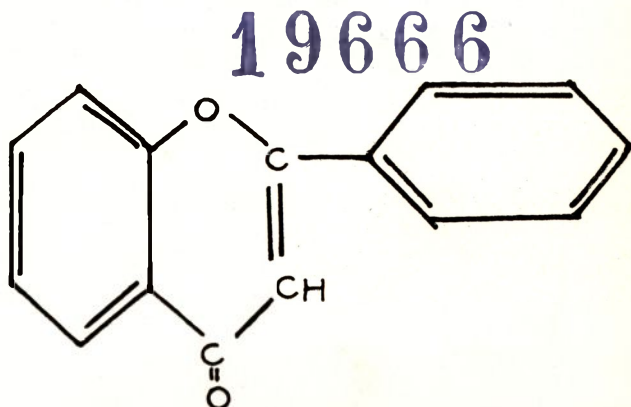
Par oxydation du γ pyrane, on obtient le γ pyrone qui, par

19674

condensation et substitution avec des noyaux benzéniques donne naissance au chromone X et au flavone XI.

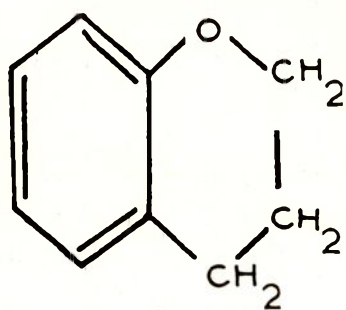


Chromone
ou
Benzopyrone.

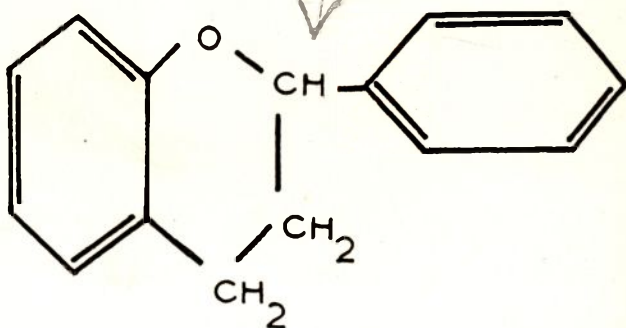


Flavone
ou
2-phény-benzo-γ pyrone.

Par contre, la condensation et la substitution de noyaux benzéniques avec le produit de réduction du γ pyrane donnent le chromane, XII et le flavane, XIII.

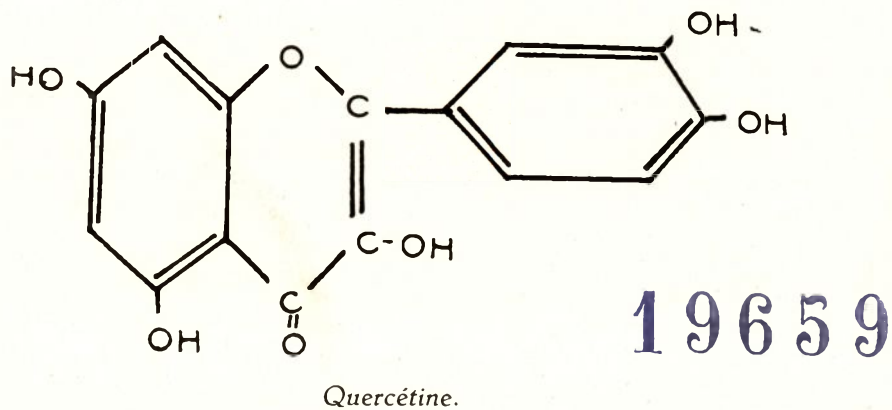
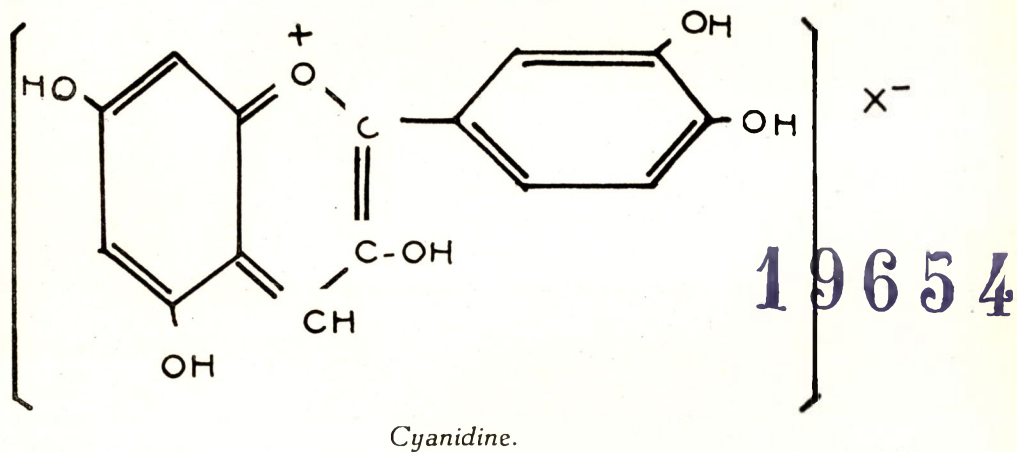
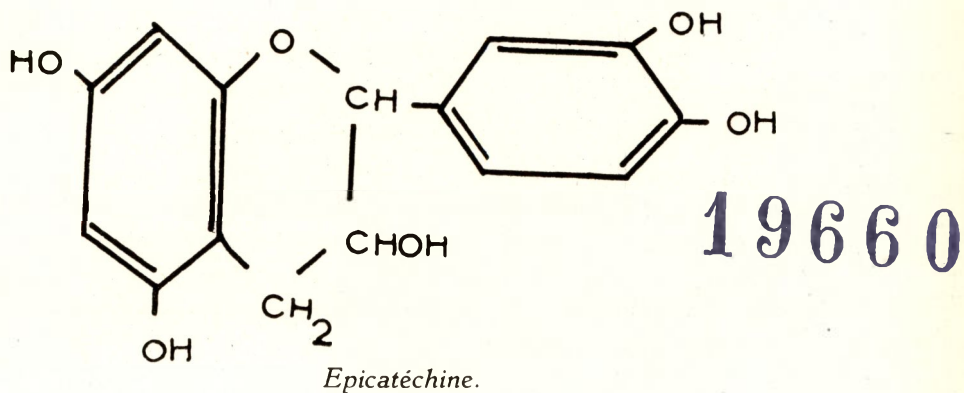


Chromane.



Flavane
ou
2-phényl-chromane.

La relation entre les catéchines, les anthocyanidines et les flavonols se manifeste clairement dans les formules de base suivantes :



Il est probable que les plantes ont la possibilité de passer d'un de ces produits aux autres par des processus d'oxydation ou de réduction.

De cette façon, il peut se produire dans la nature une gamme de coloration inépuisable, par le fait de transformations relativement simples.

Au laboratoire, il a été possible de transformer la quercétine en cyanidine et cette dernière en épicatechine ⁽¹⁾ et inversement, les sels flavyliques en flavanone ⁽²⁾ et la catéchine en cyanidine, par voie indirecte, en laissant réagir le brome sur l'éther catéchine-tétraméthylque dans le dioxane qui donne l'éther bromo-cyanhydrine-tétraméthylque de la catéchine.

Ce dernier est transformé en cyanhydrine par l'acide iodhydrique et le phosphore.

Les radicaux flavoniques et flavyliques sont liés la plupart du temps par des glucosides.

Le nombre de groupements OH qu'ils renferment peut différer et certains d'entre eux peuvent être méthylés. Les gallotanins semblent ne pas être présents dans le cacao.

B. — LES MATIERES TANNANTES DU CACAO

I. — La catéchine du cacao.

Dans des fèves de cacao fraîches, non fermentées, d'Afrique Occidentale, de Java et de Trinidad, se trouve une matière catéchique, l'épicatechine, ou cacaool ⁽³⁾.

ULTEE et VAN DORSSEN avaient déjà en 1909 extrait cette substance et lui avaient attribué la formule $C_{16}H_{16}O_6$ ⁽⁴⁾.

Ces auteurs plongeaient les fèves fraîches dans de l'eau bouillante, puis ils les séchaient immédiatement au soleil, afin d'empêcher toute action enzymatique. Après séchage, l'extraction s'effectuait à l'éther de pétrole. Le résidu, séché à son tour, était épuisé au chloroforme

(1) FREUDENBERG : Liebig's Annalen 444, 135 (1925).

(2) ROBINSON et SCHWARTENBACH : J. C. S. London 1930, 822.

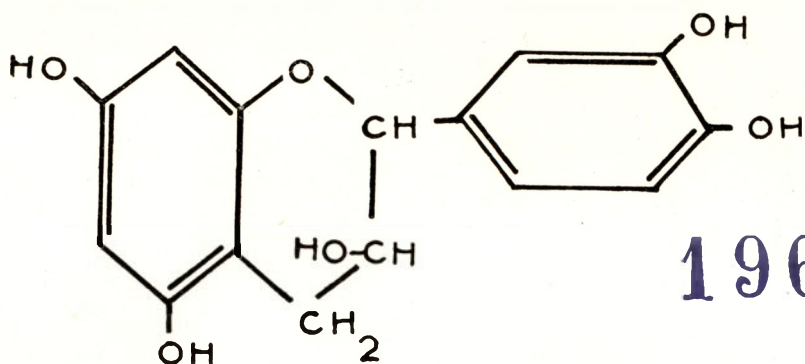
(3) W. B. ADAM, F. HARDY, M. NIERENSTEIN : J. A. C. S. 53, 727-728 (1931).

(4) Bijdrage tot de kennis der op Java gekultiveerde cacaosoorten 1909, n° 33, Mededelingen v. h. Algemeen proefstation op Java te Salatiga (1909).

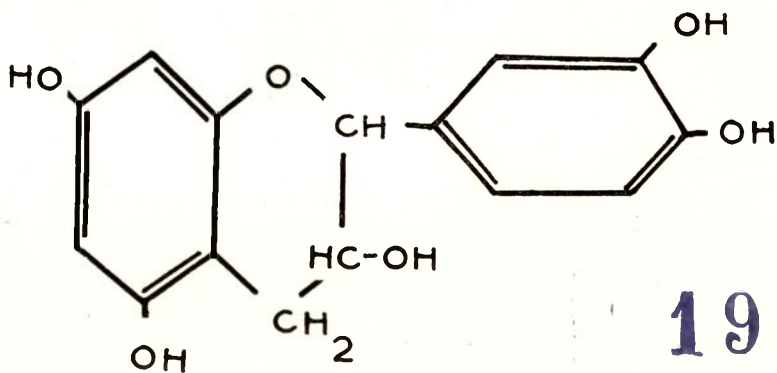
pour en extraire les bases xantiques (caféine, théobromine). Ils obtenaient la catéchine en extrayant à l'éther pendant des semaines. La purification de cette substance s'effectuait à l'acétate de plomb et par cristallisation dans l'eau légèrement acidifiée à l'acide acétique.

Cette matière incolore, difficilement soluble dans l'eau et l'éther sulfurique, facilement dans l'alcool et l'acétone était de l'épicatéchine P. F. 229°.

K. FREUDENBERG, R. COX et E. BRAUN ont isolé la même substance des cacaos de Trinidad, Porto-Rico et Sumatra (1). Ils déterminèrent que cette épicatechine est un diastéroisomère de la catéchine.



L'épicatéchine.



Catéchine.

ADAM W. (2) trouvait dans les fèves non fermentées de 0,55 à 0,8 % de catéchine.

(1) J. A. C. S. 54, 1913-1917 (1932).

(2) Analyst 53, 369-372 (1928).

Comme nous l'avons déjà indiqué, la catéchine est une matière fort labile ; dans de l'eau chaude elle est transformée relativement vite en matière tannante colloïdale ; sous l'action des acides forts, elle précipite à l'état amorphe insoluble que l'on désigne communément du nom de *brun de cacao*. On la rencontre, par exemple dans le *Gambier Catechu*.

Dans le cacao du Congo Belge et plus spécialement dans nos échantillons, la catéchine n'a pu être déterminée comme l'a fait W. ADAM, étant donné que nous ne disposions ni de fèves fraîches ni de cacao fermenté moins de 4 jours, et que la catéchine disparaît au cours des premiers jours de fermentation.

Lors de nos essais sur la détermination du rouge de cacao d'après LILIENFELD-TOAL, nous avons constaté, dans certains cas, par l'ajoute d'acide sulfurique, une légère précipitation, probablement due à la condensation des catéchines résiduelles solubles dans l'eau.

<i>Catéchine</i>		<i>Catéchine</i>	
A 4 S —	C 4 S —
A 5 S —	C 5 S —
A 6 S —	C 6 S —
A 4 N —	C 4 N —
A 5 N —	C 5 N —
A 6 N —	C 6 N —
B 4 S +	D 4 S +
B 5 S —	D 5 S —
B 6 S —	D 6 S —
B 4 N +	D 7 S —
B 5 N —	D 4 N +
B 6 N —	D 5 N —
		D 6 N —
		D 7 N —

Nous pouvons donc conclure du tableau précédent que :

1) Les catéchines disparaissent assez vite ; après quatre jours, elles ne sont plus décelables dans l'extrait aqueux de la plupart des échantillons ;

2) Les légères réactions obtenues l'ont été sur des échantillons qui ne furent que peu retournés (oxydés) pendant la fermentation. Ainsi, par exemple, B et D le quatrième jour.

II. — Le rouge de cacao.

Le rouge de cacao, matière contenue dans la fève de cacao, s'extrait facilement à l'alcool, devient intensément rouge par l'ajoute

d'acide, vert ou vert-bleu par l'ajoute d'alcali. Dans l'amande, cette matière est violet-pourpre parce qu'en milieu neutre ; elle s'y trouve, probablement, en tant que substance non condensée.

Comme telle, on la rencontre dans les fèves fraîches du type Forastero et dans les fèves sèches pas trop fortement fermentées.

Cette matière colorée soluble dans l'alcool y devient insoluble par le fait de la fermentation et de la torréfaction. Le produit insoluble est violet-brun ou brun et est à considérer comme matière tannante.

Le Professeur R. ROBINSON a démontré que la partie essentielle du rouge de cacao est formée par la cyanidine-3'-glucoside dont le composant sucre est du glucose ou du galactose. Il n'a pas été constaté avec certitude que cette matière est présente en tant que base libre (chrysanthémine qui est la 3 β glucosidyl cyanidine ou Idaéine qui est la 3 β galactosidyl cyanidine) ou comme telle ⁽¹⁾.

La solution neutre est pourpre : cette constatation a poussé A. W KNAPP à désigner le *rouge de cacao* sous le nom de *pourpre de cacao*.

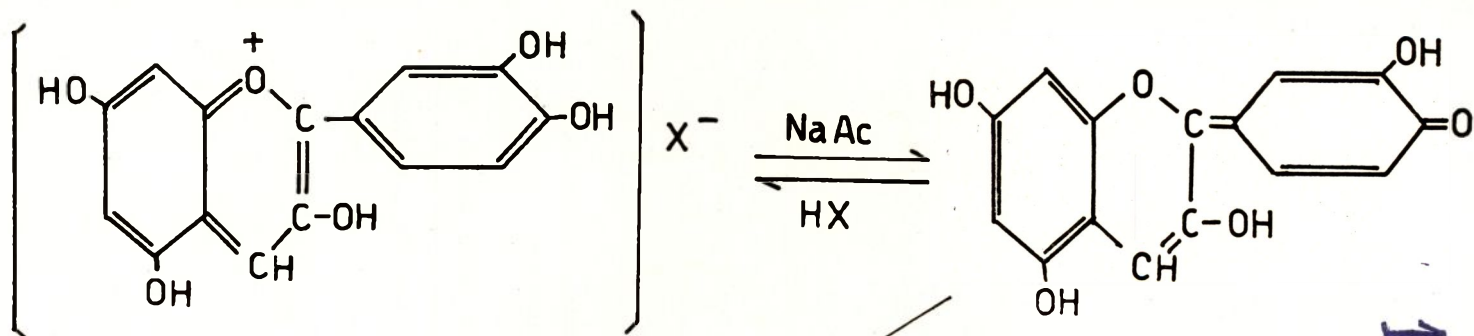
Les sels du rouge de cacao commencent à se former, sous l'influence de l'augmentation en acidité des amandes, à partir du troisième jour de fermentation ; ils sont constitués en majeure partie par des citrates et des acétates. Plus tard, quand la température dans le bac de fermentation s'élève, l'anthocyanine est hydrolysée en anthocyanidine et sucre.

Finalement, la cyanidine, la catéchine incolore et la matière tannante soluble sont transformées en matière insoluble, sous l'effet de l'oxydase. Par l'ajoute d'acide fort, cependant, on peut encore faire réapparaître une coloration rouge. De toutes ces propriétés, on peut conclure que le rouge de cacao est un pigment de même nature que la cyanidine ; cette dernière peut donc être transformée en tanin catéchique, au même titre que la catéchine.

Les changements de coloration du rouge de cacao en fonction du pH peuvent être comparés à ceux de la cyanidine.

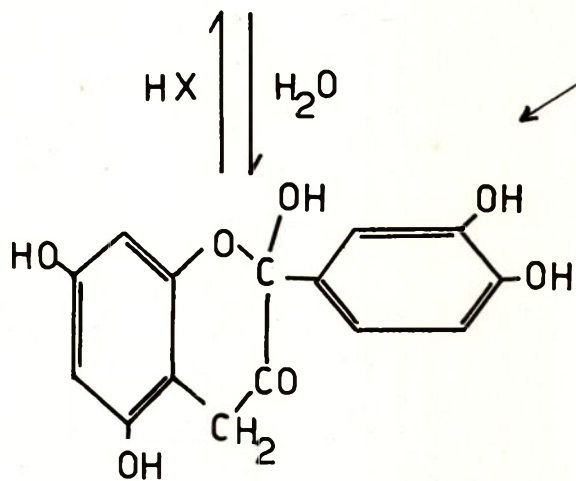
(¹) WILLSTATTER et BOLTON : Liebig's Ann. 412, 136 (1916).
ROBINSON - WILLSTATTER : B. 61, 2503 (1928).
ROBERTSON - ROBINSON : J. C. S. London, 2196 (1927).
MURAKAMI - ROBERTSON - ROBINSON, J. C. S. London, 2665 (1931).
WILLSTATTER - MALISON : Liebig's Ann. 408, 15 (1915).
ROBINSON - CROVE : J. C. S. London 2722 (1931).

19709

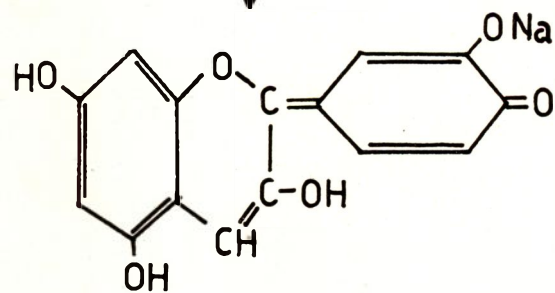


sel rouge

base violette



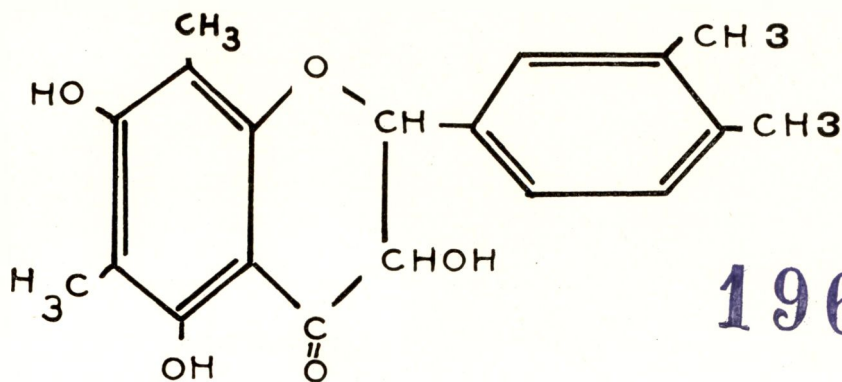
pseudo-base incolore



sel bleu

HEIDUSCHKA et BIENART ⁽¹⁾ ont déterminé dans le cacao *Arriba* une teneur en rouge de cacao allant de 1,8 à 2 %.

D'après eux, cette matière serait un polymère $(C_{34}H_{31}O_{13})_x$ du 3'-4'-3-5-7 pentaoxy 6-8 diméthyl 2-3 dihydroflavone présentant la formule suivante :



Cette formule de base, qui sert à l'élaboration des polymères du rouge de cacao, semble être inexacte du fait qu'elle porte un chromophore qui peut tout au plus donner lieu à l'apparition d'une coloration jaune et ne pouvant en aucun cas expliquer les colorations rouge et bleue que le rouge de cacao forme respectivement en milieu acide et alcalin.

III. — Pseudo-base incolore ou précurseur de la cyanidine.

Puisque la plupart des anthocyanines et anthocyanidines deviennent incolores en milieu faiblement acide, neutre ou faiblement alcalin, on admet l'existence d'une pseudo-base incolore qui correspond à la base carbinolique des pigments de la classe du triphénylméthane. Les acides minéraux font réobtenir les sels oxonium.

D'après les recherches de A. W. KNAPP et J. F. HEARNE ⁽²⁾, les cacaos *Criollo* exempts de rouge de cacao, contiendraient probablement une leuco-anthocyanine qui, par extraction à l'acide chlorhydrique à 1 % et acidification complémentaire, donne des composés brun-rouge dont l'un serait le chlorure de cyanidine.

La nature de ce composé leuco a été étudiée par G. M. et R. ROBINSON ⁽³⁾.

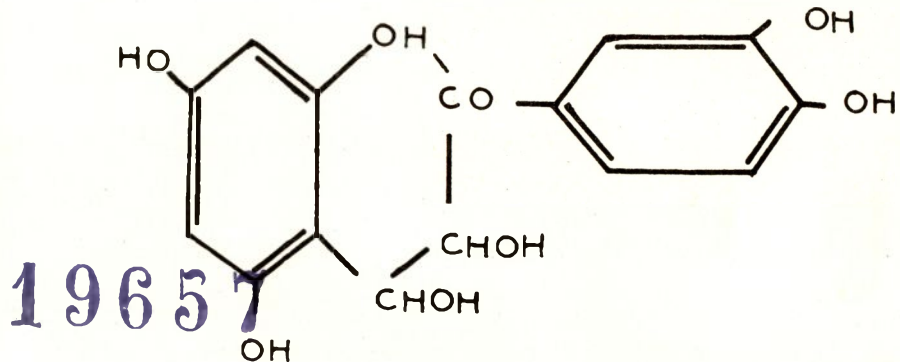
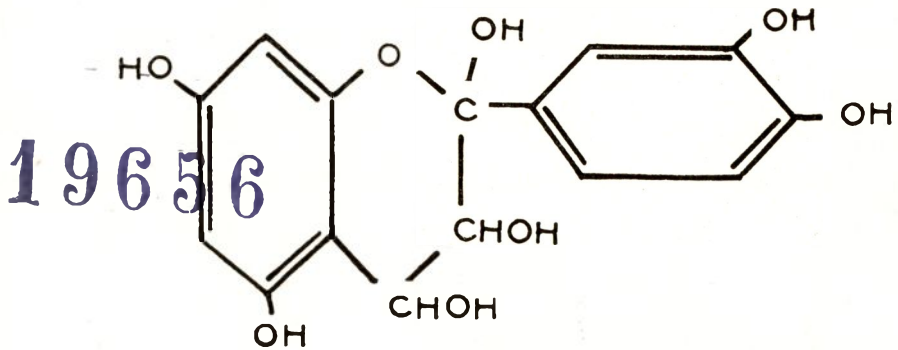
⁽¹⁾ J. Pract. chem. (2) 117, 262 (1927);

(2) 119, 199 (1928).

⁽²⁾ Analyst, 64, 475-480 (1939).

⁽³⁾ Biochemical Journal 27, 206-212 (1933).

Le précurseur de la cyanidine pourrait avoir une structure XXI en forme d'anneau, tautomètre avec la structure ouverte XXII.



Il est probable que ces composés leuco sont présents sous forme de glucosides ; ils seraient, comme la catéchine, un stade précurseur à la formation des phlobaphènes.

IV. — Le brun de cacao.

Il est formé par des matières brunes auxquelles la fève de cacao et les produits de chocolaterie doivent leur coloration caractéristique ; ces matières sont à peu près insolubles dans l'alcool, mais dans l'eau en milieu alcalin elles forment des solutions brunâtres.

Par suite de leur formation au départ de plusieurs matières différentes, on ne peut les considérer comme une substance unique ; ce ne sont pas seulement les catéchines et le rouge de cacao qui contribuent à leur formation, mais encore une troisième matière, incolore celle-ci, qui présente des caractères tannants. H. FINCKE désigne ce produit incolore sous le nom de substance-mère du brun de cacao.

Sous l'influence d'une solution alcoolique d'acide chlorhydrique, elle se transforme petit à petit en un composé brun-rouge ; de ce fait, elle semble avoir la même structure de base que celle du rouge de cacao.

La transformation des matières incolores et des substances colorées (par exemple, rouge de cacao) en brun de cacao insoluble se fait graduellement. Ces différents stades sont donc présents au même moment dans les fèves de cacao, ils sont pratiquement inséparables chimiquement et on les désigne, dans leur ensemble, sous le nom de « phlobaphènes ».

Si on soumet cette substance à l'action d'une solution chaude alcoolique d'acide chlorhydrique, il se forme lentement un produit rouge soluble dont le ton diffère quelque peu de celui du rouge de cacao initial et dont l'intensité est moins forte. La réaction de transformation du brun de cacao, en pigment rouge ayant les propriétés des anthocyanidines, est désignée par H. FINCKE ⁽¹⁾ comme la réaction du rouge d'anthocyane. Il est plus probable que la macromolécule du brun de cacao est scindée partiellement par cette réaction. Rien ne dit que les produits de décomposition issus du brun de cacao sont transformés par oxydation ou toute autre réaction chimique, et ne correspondraient donc pas au rouge de cacao tel que nous avons eu l'occasion de le définir. Nous voyons, par exemple, que la matière rouge vire au bleu sous l'influence des alcalis pour se transformer finalement en une solution brunâtre, tandis que dans le cas du rouge de cacao, le bleu obtenu paraît plus stable.

L'alcalinisation de la matière lors de la fabrication des poudres de cacao, a pour but de transformer les matières tannantes polyphénoliques à caractère faiblement acide, en sels alcalins. Les sels sodiques sont solubles dans l'eau, les potassiques dans l'eau chaude seulement, tandis que les alcalino-terreux sont insolubles. La solubilisation diminue donc, au même titre que la fermentation, l'amertume du cacao.

En conclusion, le pH détermine le goût et la couleur des matières tannantes du cacao.

C. — DOSAGE DU TANIN DANS LES CACAOS

I. — La méthode au permanganate.

Au cours de la fermentation, on a pu constater que le % en rouge de cacao diminue, pour disparaître complètement dans les fèves bien fermentées.

⁽¹⁾ Z. UNTERS. Lebensm. 82, 209-215 (1941).

S. SCHULTE IM HOFÉ ⁽¹⁾ se basait, pour la détermination des matières tannantes du cacao, sur la facilité d'oxydation de ces substances. Il avait remarqué que les extraits aqueux des fèves de cacao exigeaient d'autant moins de $K Mn O_4$ pour leur oxydation qu'elles avaient été plus longuement exposées à l'action de l'oxygène de l'air. D'après lui, les fèves brunes contiennent donc moins de matières tannantes que les fèves violettes (1 % à 4,64 %) et le goût devient de moins en moins amer au fur et à mesure de la diminution de la teneur en matières tannantes extractibles à l'eau.

Cet auteur admet que les produits oxydés par le $K Mn O_4$ sont des matières tannantes, du simple fait que ce sont des produits très instables et facilement oxydables.

Pendant, d'autres matières réductrices sont extraites par l'eau et elles n'appartiennent pas au groupe des tanins. De ce fait, nous ne pouvons, en aucun cas, déduire la teneur en matières tannantes de la consommation en $K Mn O_4$; ce que nous pouvons faire c'est utiliser le chiffre $K Mn O_4$ aux fins d'un contrôle de l'état d'avancement de la fermentation. O. VAN LILIENFELD-TOAL définit le chiffre $K Mn O_4$ comme suit : c'est le nombre de centimètres cubes d'une solution de $K Mn O_4$ N/10 nécessaires à l'oxydation de l'extrait aqueux de 1 g d'amande de cacao sec. L'extraction ainsi que la détermination se font à température ordinaire.

La méthode est la suivante : 1 g d'amande de cacao finement moulue est extrait à froid avec 25 centimètres cubes d'eau pendant 4 heures. Après filtration et ajout de 10 centimètres cubes d'acide sulfurique, on laisse reposer pendant 1 heure avant de comparer les colorations.

Comme indiqué dans le Tableau XI, les fèves qui ne sont pas assez fermentées donnent une coloration rouge orangé ou rouge, celles qui sont bien fermentées une coloration faiblement jaunâtre ou pas de coloration du tout. Cette méthode peut facilement être mise en pratique par n'importe qui et a l'avantage de ne pas prendre trop de temps ; elle est plus exacte qu'une simple appréciation, à l'œil nu, de la coloration d'une coupe à travers l'amande.

Rappelons que :

1) Les lettres A, B, C, D se rapportent aux quatre méthodes de fermentation, soit respectivement avec :

⁽¹⁾ Beiheften zum tropenpflanzer 2, 91 (1901).
Z. Unters. Lebensmittel 27, 218 (1914).

- A. 2 retournements par jour ;
- B. 1 retournement tous les deux jours ;
- C. 1 retournement par jour ;
- D. 1 retournement tous les trois jours.

2) Les lettres S et N signifient séchage au séchoir et séchage naturel ;

3) Les chiffres donnent le nombre de jours de fermentation après lequel le séchage fut opéré.

TABLEAU XI

A 4 S	légèrement jaune orangé.	A 4 N	légèrement jaunâtre.
A 5 S	légèrement jaune orangé.	A 5 N	légèrement jaunâtre.
A 6 S	légèrement jaune orangé.	A 6 N	légèrement jaunâtre.
B 4 S	rouge.	B 4 N	jaune orangé.
B 5 S	rouge orangé.	B 5 N	jaune orangé.
B 6 S	rouge orangé.	B 6 N	jaune orangé.
C 4 S	légèrement jaune orangé.	C 4 N	légèrement jaunâtre.
C 5 S	légèrement jaune orangé.	C 5 N	légèrement jaunâtre.
C 6 S	légèrement jaune orangé.	C 6 N	légèrement jaunâtre.
D 4 S	rouge orangé.	D 4 N	jaune orangé.
D 5 S	rouge orangé.	D 5 N	jaune orangé.
D 6 S	jaune orangé.	D 6 N	jaune orangé.
D 7 S	jaune orangé.	D 7 N	jaune orangé.

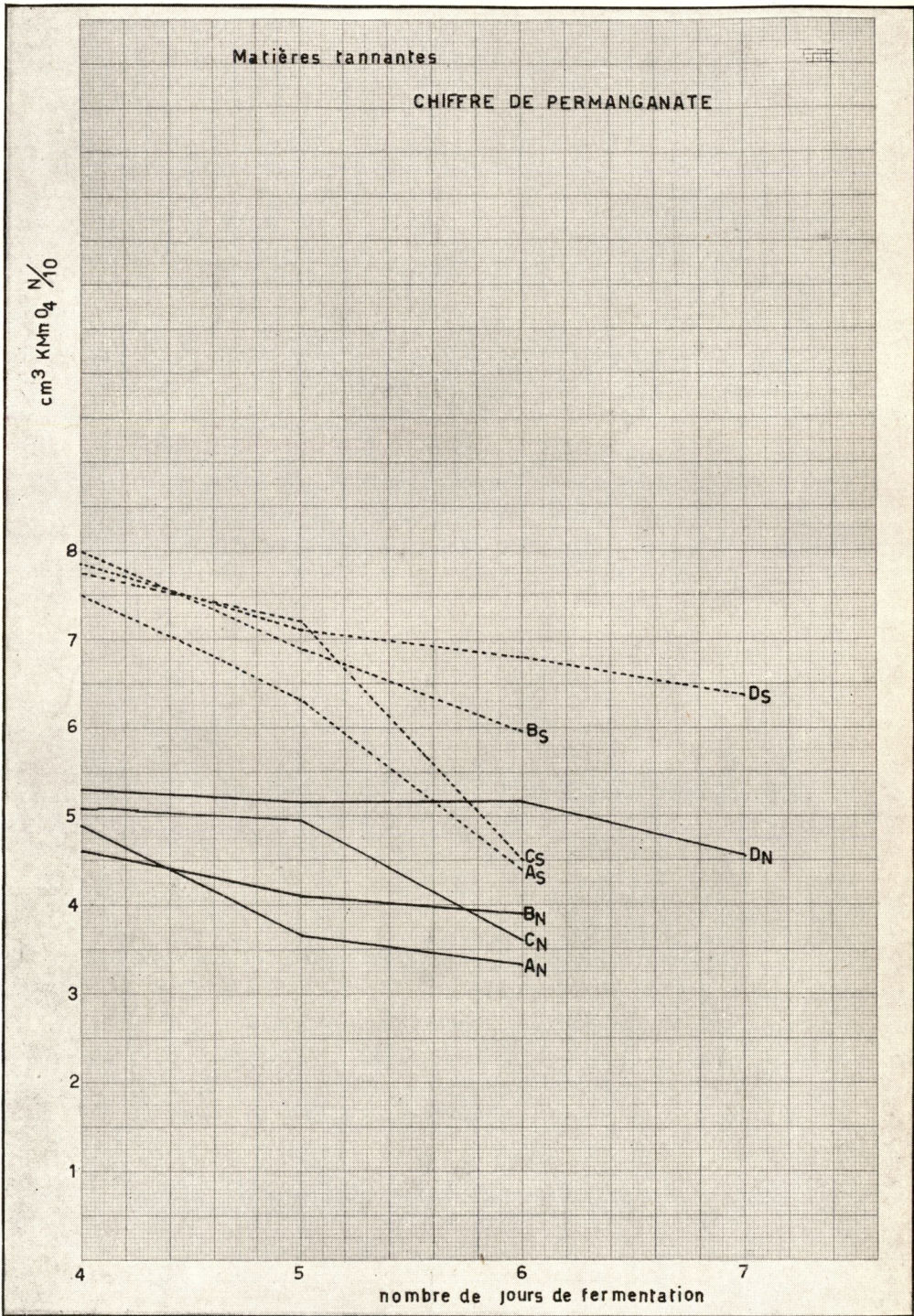
Conclusions.

1) L'influence des diastases lors du séchage au soleil se remarque du fait que pour les échantillons AN et CN le rouge de cacao a disparu, tandis que pour les échantillons AS et CS il en reste des traces. La même remarque peut être faite pour B et D où l'on en retrouve des traces dans le cas de BN et DN et où nous remarquons un test franchement positif pour BS et DS.

2) L'oxydation intervient sensiblement ce qui peut être déduit des différences entre AS et CS, d'une part, et BN et DN, d'autre part.

*

* *



Nous avons déterminé le chiffre de permanganate de la façon suivante : pour chaque échantillon, un gramme de poudre de cacao obtenu par broyage de l'amande telle quelle (les calculs sur matière sèche ont été effectués d'après la teneur en humidité déterminée auparavant) a été extrait en agitant avec 25 centimètres cubes d'eau à la température ambiante, pendant quatre heures. Après filtration, et lavage avec 20 centimètres cubes d'eau, la titration au permanganate de potassium a été effectuée en présence de 10 centimètres cubes d'acide sulfurique à 15 %.

La titration se fait lentement, pour éviter l'apparition d'un précipité brun. La solution, initialement jaune ou jaune orangé vire au brun foncé, pour redevenir jaune ou incolore au fur et à mesure de l'ajoute de $KMnO_4$. La titration a été poussée jusqu'au point, facilement décelable après quelques déterminations, où le permanganate ne se décolore plus instantanément, mais seulement après dix à douze secondes. A ce moment, la solution est légèrement jaunâtre. Ce point est considéré comme le point final de la titration.

Les résultats que nous avons obtenus sont réunis dans le Tableau XII, ci-dessous.

TABLEAU XII

A 4 S	7,49	A 4 N	4,90
A 5 S	6,29	A 5 N	3,65
A 6 S	4,39	A 6 N	3,33
B 4 S	7,99	B 4 N	4,61
B 5 S	6,90	B 5 N	4,08
B 6 S	5,94	B 6 N	3,89
C 4 S	7,79	C 4 N	5,11
C 5 S	7,21	C 5 N	4,96
C 6 S	4,51	C 6 N	3,59
D 4 S	7,93	D 4 N	5,30
D 5 S	7,13	D 5 N	5,17
D 6 S	6,83	D 6 N	5,17
D 7 S	6,39	D 7 N	4,53

En considérant ce tableau et le graphique qui en est déduit, nous pouvons dire que :

1) Pour tous les échantillons, tant S que N, les chiffres de permanganate diminuent au fur et à mesure de l'avancement de la fermentation ;

2) Les chiffres diminuent proportionnellement au nombre de retournements (oxydation des tanins), aussi bien pour S que pour N ;

3) Les étapes de la fermentation sont faciles à suivre et se reflètent dans les chiffres de permanganate ; s'il n'est pas facile de déceler des différences notables entre les degrés d'amertume, il est intéressant de constater que les échantillons les plus amers ont également les chiffres de permanganate les plus élevés ;

4) Comme nous l'avons vu au début de la présente étude, les fèves examinées avaient un goût agréable dans tous les cas de séchage au soleil. Par l'examen du présent graphique, on arrive à comprendre ce fait. Il n'est pas sans intérêt de constater que, si la méthode de la détermination du rouge de cacao offre une possibilité de mesure du degré de fermentation, nous disposons d'une méthode efficace avec le chiffre de permanganate ;

5) Nous voyons que les échantillons qui donnent un extrait jaune paille ont le chiffre de permanganate le plus bas et que les échantillons à extrait rougeâtre ont le chiffre de permanganate le plus élevé ;

6) On peut conclure, d'une manière générale, que les chiffres de permanganate qui se situent entre 3,5 et 4 correspondent à des échantillons dont la fermentation et le séchage se sont effectués dans les meilleures conditions et qui présentent le goût le plus agréable ;

7) Notons, en finale, que les tanins oxydables diminuent le plus dans les cas de séchage au soleil, le séchage lent permettant la continuation des actions diastasiques. Cette oxydation se superpose donc à l'action de l'oxygène de l'air lors des retournements.

II. — La méthode de Löwenthal.

Le principe de l'oxydation des matières tannantes donna lieu à l'élaboration de méthodes axées sur la détermination quantitative de ces substances. Nous signalons, à toutes fins utiles, la méthode de LÖWENTHAL qui fut appliquée comme suit : l'extrait aqueux obtenu par épuisement fut titré au permanganate en présence de carmin d'indigo, avant et après fixation des tanins par la poudre de peau. On dosait donc les tannoïdes totaux adsorbables. Cette méthode a le désavantage d'adsorber également des non-tanins.

III. — Méthodes aux alcaloïdes.

JENSEN ⁽¹⁾ se basant sur les propriétés des matières tannantes de

(¹) Analyst 53, 365 (1928).

former des complexes insolubles avec les alcaloïdes, précipitait les tanins sous forme de tannates de cinchonine, après avoir opéré les extractions avec des solutions aqueuses tamponnées, faiblement alcalines ; le précipité filtré était séché et pesé ; le poids du précipité est proportionnel à la quantité de tanins correspondante cependant que la quantité de tanins extraite dépend du pH de la solution extractive et de la température.

DUTHIE ⁽¹⁾ a modifié cette méthode. Il élimine l'influence du pH en opérant l'extraction à l'acétone à 40 % ; cette influence se fait surtout sentir à l'extraction et beaucoup moins lors de la précipitation ; la filtration du complexe s'en trouve également fortement améliorée. Nous avons employé la méthode de DUTHIE lors de nos premières déterminations ; les chiffres trouvés, calculés sur matière sèche sont les suivants :

A 4 S	2,95	A 4 N	2,83
A 5 S	3,52	A 5 N	3,06
A 6 S	3,18	A 6 N	3,34
B 4 S	3,57	B 4 N	3,57
B 5 S	3,74	B 5 N	3,87
B 6 S	3,32	B 6 N	4,02
C 4 S	3,21	C 4 N	3,76
C 5 S	4,17	C 5 N	3,01
C 6 S	4,17	C 6 N	3,67
D 4 S	3,27	D 4 N	2,89
D 5 S	3,51	D 5 N	3,78
D 6 S	3,00	D 6 N	3,60
D 7 S	3,54	D 7 N	3,76

IV. — Méthode au formol.

STIASNY ⁽²⁾ obtenait un précipité rouge polycondensé en traitant les tanins catéchiques par un mélange de formol et d'acide chlorhydrique. Par l'emploi d'un excès de réactif et par la standardisation des conditions, il lui était possible de peser quantitativement ce produit, après lavage et séchage à 104°. Le réactif agissant sur l'extrait (à l'acétone à 40 %) y précipite les matières tannantes vraies ainsi que des combinaisons polyphénoliques, telles les catéchines. Le pourcentage déterminé de cette façon est désigné sous l'appellation de *Stiasny Total = T*.

(1) *Analyst* 63, 27 (1938).

(2) *Allen's Commercial Organic Analysis*, 5 th. Ed. vol. V, p. 76.

Le filtrat du tannate de cinchonine obtenu par la méthode de DUTHIE, donne également un précipité si on le traite par le réactif de STIASNY (*Stiasny résiduel* = *R*). Ce précipité permettrait donc de déterminer la quantité de catéchine et des composés phénoliques semblables. Cette quantité, comme en témoigne le tableau ci-après, repris de DUTHIE, serait très minime dans des fèves bien fermentées.

	Tanin par cinchonine C %	<i>Stiasny</i> <i>résiduel</i> R %	R + C %	<i>Stiasny</i> <i>Total T</i> %
Forastero frais	3,39	4,88	8,27	8,88
Forastero fermenté	3,69	0,39	4,08	4,93
Criollo frais	3,26	4,52	7,78	8,30
Criollo fermenté	3,59	0,64	4,23	5,60

La méthode STIASNY appliquée par nous est la suivante :

Extraction : 25 g d'amandes de cacao sont broyées finement et tamisées sur tamis de 32 mesh/inch. L'extraction se fait pendant une nuit avec 220 centimètres cubes d'acétone à 40 %. L'extrait est filtré sur büchner recouvert auparavant avec 2 g de Kieselgur. Les lavages ont été effectués avec 250 centimètres cubes d'acétone à 40 % et le filtrat porté au volume dans des fioles de 500 centimètres cubes.

Précipitation T : 50 centimètres cubes de filtrat sont laissés pendant une nuit en présence de 50 centimètres cubes d'eau et de 50 centimètres cubes d'un mélange de :

- 1) 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré ;
- 2) 100 centimètres cubes d'eau ;
- 3) 150 centimètres cubes de formol à 40 % volume.

Le jour suivant, on fait bouillir pendant une heure, pour terminer la précipitation. On filtre, lave et sèche à 105°.

Les résultats obtenus, calculés sur matière sèche, sont les suivants :

Echantillon	<i>Stiasny T</i>	Moyenne
A 4 S	8,65	} 8,57
A 5 S	8,55	
A 6 S	8,54	
B 4 S	10,00	} Anormal

Echantillon	<i>Stiasny T</i>	Moyenne
B 5 S	8,15	8,16
B 6 S	8,17	
C 4 S	8,99	8,80
C 5 S	8,65	
C 6 S	8,75	
D 4 S	8,17	8,10
D 5 S	8,06	
D 6 S	8,13	
D 7 S	8,04	
A 4 N	7,82	7,83
A 5 N	7,89	
A 6 N	7,78	
B 4 N	7,73	7,71
B 5 N	7,57	
B 6 N	7,83	
C 4 N	8,24	8,27
C 5 N	8,33	
C 6 N	8,29	
D 4 N	7,38	7,78
D 5 N	7,56	
D 6 N	8,05	
D 7 N	8,12	

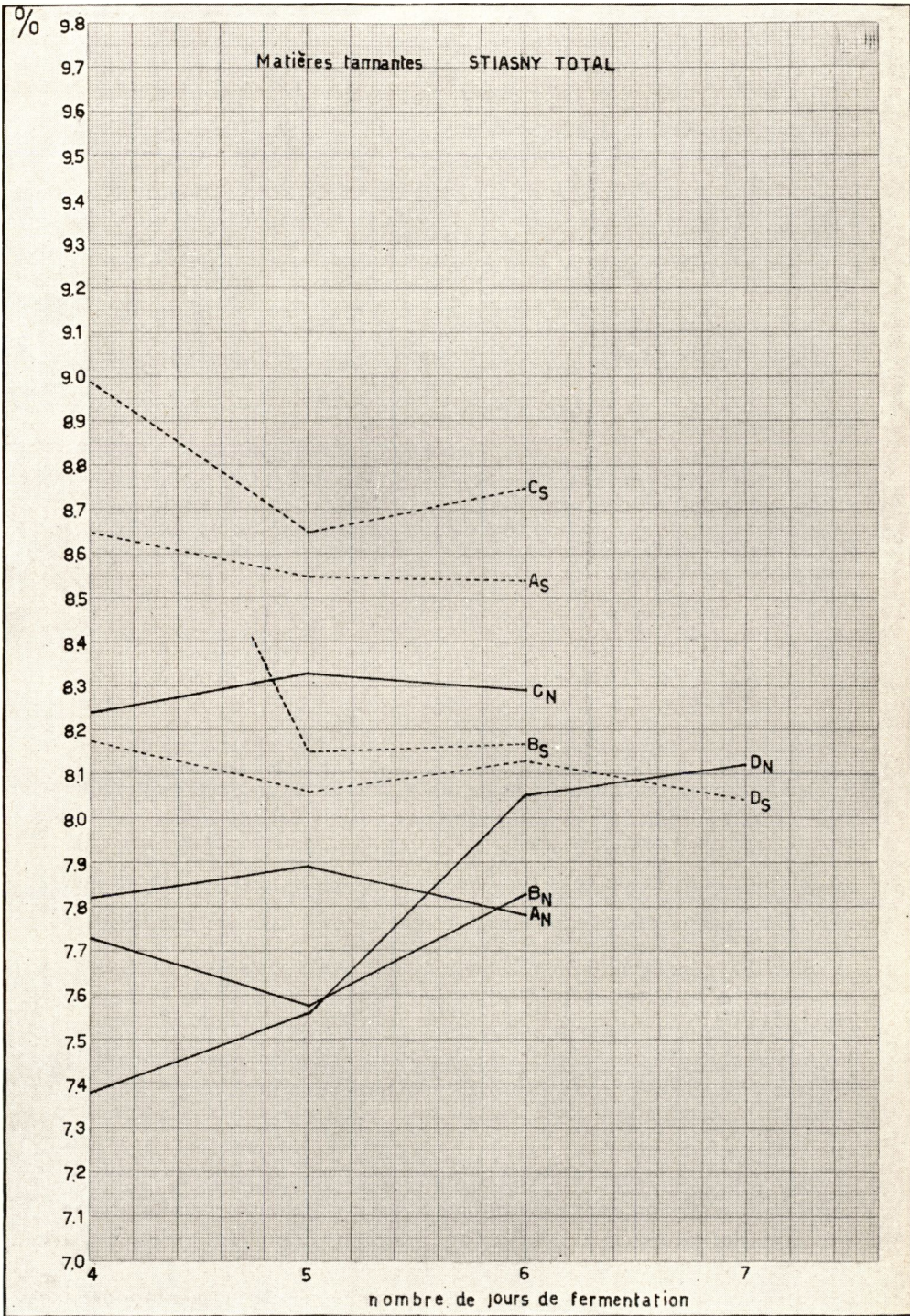
Ces résultats permettent de tirer les conclusions suivantes :

1) Par l'application de la méthode STIASNY à l'extrait acétonique des fèves de cacao, les résultats obtenus pour le *Stiasny Total* sont en concordance avec ceux issus de la sommation des chiffres du précipité à la cinchonine et de ceux du *Stiasny résiduel*. Ce dernier est un peu en dessous de 1 % ;

2) Nos déterminations au sulfate de cinchonine correspondent, en général, aux résultats obtenus par DUTHIE ($\pm 3,5$ %) et nous pourrons, par conséquent, déterminer approximativement le *Stiasny résiduel* par la différence T - C, le *Stiasny résiduel* nous donnant la teneur en catéchine et matières polyphénoliques semblables ;

3) Les échantillons séchés au soleil se caractérisent par une teneur en tanins plus faible que ceux séchés au séchoir. Le séchage naturel a donc une heureuse influence sur la diminution de la teneur en matières tannantes ;

4) Si nous calculons, pour chaque méthode de fermentation, la différence moyenne des teneurs en *Stiasny Total* entre les échantillons



séchés au séchoir et ceux séchés au soleil ($T_s - T_n$), nous trouvons les chiffres suivants :

- A. 0,74 2 retournements par jour ;
- B. 0,45 1 retournement tous les deux jours ;
- C. 0,53 1 retournement par jour ;
- D. 0,32 1 retournement tous les trois jours.

Ces chiffres sont fonction du nombre de retournements.

Le B_4S étant anormalement élevé, il n'en a pas été tenu compte dans le calcul de la moyenne.

5) Les différences entre le *Stiasny Total* des échantillons S et N pour le dernier jour de fermentation sont plus prononcées encore et atteignent les valeurs ($T_s - T_n$) :

- A. 0,76
- B. 0,34
- C. 0,46
- D. — 0,08

6) Le pourcentage en tanins diffère d'un échantillon à l'autre, dès le quatrième jour de la fermentation et tant pour S que pour N, alors que normalement nous devrions trouver, pour B C D qui n'ont eu qu'un retournement ce jour-là, environ les mêmes chiffres.

$$C_4S - D_4S = 8,99 - 8,17 = 0,82$$

$$C_4N - D_4N = 8,24 - 7,38 = 0,84$$

Il se passe donc pendant les trois premiers jours de la fermentation (fermentation alcoolique) certains phénomènes qui sont fonction de circonstances indéterminées qui auraient une influence marquante sur la décomposition des matières tannantes solubles.

Par exemple : alors que les chiffres des échantillons A, B, C, pour les deux modes de séchage, restent plus ou moins constants, nous voyons que DS reste constant tandis que DN augmente sensiblement. Il ressort de tout ceci qu'il serait intéressant de pouvoir suivre la fermentation dès ses débuts ou de disposer éventuellement d'échantillons prélevés dès la mise en route de la fermentation et cela à raison de plusieurs prélèvements par jour ;

7) Le graphique montre des teneurs à peu près constantes pour les échantillons AS, CS, AN, CN. Ceci correspond aux résultats obtenus par HUMPHRIES ⁽¹⁾, lequel a effectué des dosages pendant

(¹) Nature, 152, 569.

l'autolyse de fèves de cacao finement pulvérisées. Cet auteur constatait que le tannate de cinchonine diminuait progressivement avec la durée de l'autolyse.

La même constatation a été faite par nous en ce qui concerne le *Stiasny résiduel* et le *Stiasny Total*, ce dernier étant toujours à peu près égal à la somme du *Stiasny résiduel* et du résultat obtenu par la méthode de la cinchonine.

La méthode de LÖWENTHAL montre que la cinchonine réagit avec certaines matières tannantes, tandis que la poudre de peau réagit avec d'autres parties.

Dans le cas qui nous occupe, le *Stiasny Total* se situe entre sept et huit et les résultats de la cinchonine entre trois et quatre. La cinchonine semble donc séparer les tanins en deux groupes.

Les résultats ne sont pas concordants avec ceux de DUTHIE qui trouvait une différence de moins de 1 %.

HUMPHRIES constatait ⁽¹⁾ :

a) que le *Stiasny résiduel* donnait la mesure d'une partie bien définie du complexe tannant, puisqu'en fonction du temps il notait une diminution :

- de la différence entre le *Stiasny Total* et le résultat de la cinchonine, donc le *Stiasny résiduel* ;
- du pourcentage de matières oxydables par le permanganate de potassium.

b) que la diminution du *Stiasny Total*, en fonction de la durée de fermentation était plus forte que celle de la matière sèche obtenue par dessiccation de l'extrait sur lequel le *Stiasny Total* était déterminé.

D'après cette méthode, une partie des tanins était oxydée assez rapidement (*tanin oxydable*) tandis que l'autre partie (*tanin résistant à l'oxydation*) qui réagit tant avec le sulfate de cinchonine qu'avec le réactif de STIASNY se stabilisait à une certaine valeur, après un temps plus ou moins long ; cette deuxième partie des matières tannantes n'était plus influençable par l'action enzymatique.

Dans notre cas, nous constatons que les *valeurs extrêmes de AN, CN, AS et CS sont plus ou moins constantes.*

(1) Biochemical Journal 1938, 182.

Cependant, AS et CS contiennent encore une partie des tanins oxydables :

$$AS - AN = 0,7 \%$$

$$CS - CN = 0,5 \%$$

qui, dans les cas de séchage au séchoir, ne peuvent être transformés, étant donné que l'action enzymatique y a été stoppée par le fait d'un chauffage brutal et par l'absence d'un excès d'humidité.

La différence entre A et C est due à l'oxydation par les retournements (AS - AN) — (CS - CN) = 0,2 % ;

8) Nous constatons une augmentation singulière de la matière tannante dans le cas DN. Une augmentation semblable est en opposition avec le fait généralement observé de leur diminution au cours de la fermentation. Il a cependant été constaté par HUMPHRIES, dans ses essais d'autolyse de fèves de cacao dans de l'eau distillée, qu'elle était le résultat d'un manque d'oxygène.

Cette augmentation doit être considérée comme la résultante de deux processus inverses, ceci aussi bien dans les essais effectués par HUMPHRIES que dans la méthode de fermentation de l'échantillon D :

- a) La disparition de matières tannantes due à une oxydation enzymatique ;
- b) La production d'une matière tannante additionnelle due au manque d'oxygène.

La méthode de fermentation D se caractérise par un manque d'oxygène (trois jours sans retournement). L'oxydation enzymatique est ralentie et le deuxième phénomène prend le dessus ; nous constatons dès lors une augmentation de la matière tannante :

$$D7N - D4N = 0,75 \%$$

9) Il est étonnant de constater que, contrairement à DN, DS reste constant. Ce fait semble jeter quelque lumière sur la nature de la matière tannante additionnelle.

La matière tannante additionnelle formée pendant la fermentation serait, dans son premier stade de formation, très labile.

Elle serait :

- a) détruite par le séchage brusque au séchoir, ce qui nous donnerait le graphique DS ;

- b) transformée normalement en matière tannante vraie au cours du séchage naturel sous les influences enzymatiques, ce qui nous donnerait le graphique DN.

10) Une comparaison des chiffres de permanganate avec ceux du *Stiasny* nous permet de conclure que la matière tannante additionnelle n'est pas extraite à l'eau, mais bien à l'acétone et qu'elle n'influence donc pas le goût du cacao.

CONCLUSIONS GENERALES

Les matières tannantes ne sont pas, comme on les considère en général, des substances à éliminer complètement pour parfaire le goût du cacao. Au contraire, certaines d'entre elles sont indispensables à la formation de l'arome caractéristique des cacaos bien fermentés.

La teneur en tanins devra se situer à une certaine valeur optimum. Ce ne serait donc pas la teneur en matières tannantes qui réglerait la qualité des cacaos, mais bien la nature des substances formées par fermentation qui serait d'un intérêt capital. Les matières tannantes solubles dans l'eau ont une action néfaste sur le goût du cacao.

La méthode de STIASNY ne peut fournir aucune indication quant à la qualité du cacao, étant donné que l'extraction par le mélange d'eau et d'acétone extrait d'autres tanins que ceux ayant une influence sur le goût.

L'essai au permanganate peut fournir, au contraire, des indications précieuses quant à l'amertume.

L'influence de la méthode de séchage est nette, les échantillons séchés au soleil étant meilleurs que ceux séchés au séchoir. Par conséquent, la fermentation serait à considérer non seulement comme favorisant le processus d'oxydation mais également comme assurant la conservation des diastases qui parachèvent, par la suite, la transformation interne de la fève, grâce à une température de séchage moins élevée et à une teneur en humidité relativement plus grande que celle résultant du séchage au séchoir. Il n'est cependant pas impossible de pouvoir obtenir des cacaos de bonne qualité dans les séchoirs, en tenant compte de certains principes de base que nous pouvons résumer comme suit :

1) Réduire la température de séchage à environ 50° C, quitte à avoir une légère majoration du prix de revient, provenant de la durée plus longue de l'opération. Cette dépense supplémentaire serait justifiée par l'amélioration de la qualité résultant de :

- a) la réduction de la quantité de matières tannantes solubles dans l'eau ;
 - b) l'aspect plus régulier des fèves dû au départ lent de l'humidité ;
 - c) l'obtention d'une teneur en humidité plus élevée permettant la continuation de l'action des diastases après le séchage.
- 2) Garder constamment une atmosphère humide à l'intérieur du séchoir ;
 - 3) Eviter de mettre les fèves en contact avec des agents extérieurs pouvant conférer aux cacaos un mauvais goût quelconque ;
 - 4) Disposer à la factorerie d'un personnel spécialisé, tout au moins en ce qui concerne le contrôle de la fermentation et du séchage ;
 - 5) Eventuellement, faire les essais de séchage en tambours rotatifs spécialement agencés pour tenir les fèves dans les conditions optimum citées plus haut et maintenir l'atmosphère en contact avec le cacao, aussi pure que possible ;
 - 6) Pour la préparation du cacao, il sera donc essentiel de pouvoir déterminer avec exactitude le moment où doit être arrêtée la fermentation.

Il n'y a pas moyen d'indiquer de mode opératoire général. La fermentation pourra cependant être contrôlée :

- a) par le dosage soit du pH des fèves, soit de l'acidité par la soude caustique ; l'acidité intérieure des fèves doit diminuer graduellement ;
- b) par la mesure du chiffre de permanganate, celui-ci étant en rapport avec le goût amer des fèves ;
- c) par la détermination du rouge de cacao, celui-ci étant inversement en rapport avec la durée de la fermentation si les fèves sont bien fermentées.

En dehors du contrôle de l'aspect extérieur des fèves, le personnel responsable de la fermentation devrait donc être armé du matériel de laboratoire indispensable pour pouvoir faire les quelques mesures résumées ci-dessus.

*Laboratoire de Recherches Chimiques
du Ministère des Colonies, à Tervuren.*

SAMENVATTING

STUDIE OVER DE KWALITEIT VAN DE CACAO

Onderhavig artikel heeft betrekking op het vergelijken van de eigenschappen van de Congolese Forastero-cacao, voorbereid volgens verschillende gistings- en drogingsmethoden, met het oog op de verbetering van de kwaliteit; de Congolese cacao, immers, staat aangeschreven een te bittere en te zure smaak te bezitten.

Na een beschrijving van de voorbereiding van de cacao in 't algemeen en van de hier toegepaste methoden meer in 't bijzonder, gaan de auteurs over tot een omzichtig overzicht van de gevonden analysecijfers betreffende: vochtgehalte, minerale bestanddelen, organische stikstof, alcaloïden, vetten, cellulose, pentosanen... en het aspect der kern.

De definitie, classificatie en eigenschappen der looistoffen worden vermeld. Vervolgens wordt een breedvoerige studie gewijd aan de cacaolooistoffen o. m. de catechinen, anthocyanidinen, cacaorood en cacaobruin.

De voornaamste doseringsmethoden ervan worden beschreven. Het bekomen cijfermateriaal voert tot interessante gevolgtrekkingen:

1) er bestaat een verband tussen de bittere smaak der cacao en het gehalte aan in water oplosbare looistoffen;

2) de cacao gedroogd in de zon is van betere hoedanigheid dan deze gedroogd in de droogkamer.

Om te besluiten geven de auteurs enkele aanduidingen om de fabricage van de cacao te verbeteren.