

CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS VOLÁTILES DE LA CASCARILLA DEL GRANO DE CACAO TOSTADO

Danae Pérez-Santana¹, Julio C. Pérez² y Jorge A. Pino^{1,3*}

¹Dpto. Alimentos. Instituto de Farmacia y Alimentos. Universidad de La Habana. La Habana
CP 13600, Cuba.

²Centro Nacional de Toxicología. La Habana, Cuba.

³Instituto de Investigaciones para la Industria Alimenticia. Carretera al Guatao km 3½, La Habana, Cuba,
C.P. 19200.

E-mail: jpino@iiaa.edu.cu

Recibido: 29-06-2020 / Revisado: 14-07-2020 / Aceptado: 23-07-2020 / Publicado: 30-07-2020

RESUMEN

Los compuestos volátiles de la cascarilla del grano de cacao tostado se aislaron por microextracción en fase sólida del espacio de cabeza y se analizaron por cromatografía de gases con detectores de ionización de llama, de masas y olfativo. Se identificaron 169 constituyentes volátiles y se determinaron su concentración relativa. La determinación de la contribución al aroma de los compuestos volátiles se hizo por el cálculo de los valores de unidad de olor que representa la relación concentración del compuesto/umbral de detección de olor. Este estudio mostró que 29 compuestos volátiles son importantes al aroma de cacao tostado. De estos, el limoneno, 2-hidroxipropanoato de etilo, benzaldehído y fenol se informan por primera vez como compuestos activos del aroma de cacao tostado.

Palabras clave: cascarilla de cacao, compuestos volátiles, aroma.

ABSTRACT

Characterization of volatile compounds from roasted cocoa bean shell

The volatile compounds from roasted cocoa bean shell were isolated by headspace-solid phase microextraction and analyzed by gas chromatography with flame ionization, mass and olfactive detectors. A total of 169 volatile constituents were identified and quantified by their relative concentrations. The determination of the aroma contribution of the volatile compounds was performed by the odor unit values, which represent the concentration/odor detection threshold ratio. This study showed that 29 volatile compounds are important to the roasted cocoa aroma. Of them, limonene, ethyl 2-hydroxypropanoate, benzaldehyde and phenol are informed for the first time as important odor-active compounds of toasted cocoa aroma.

Keywords: cocoa ben shell volatile compounds, aroma.

INTRODUCCIÓN

Minimizar el desperdicio es uno de los principios de la economía circular, que apunta a transformar los residuos que se encuentran al final de su cadena de producción en subproductos para otros propósitos (1). El procesamiento de alimentos puede generar

***Jorge A. Pino-Alea:** Investigador titular del Depto. de Aromas del IIA. Doctor en Ciencias Técnicas (CNIC, La Habana, 1980) y Doctor en Ciencias (IFAL, La Habana, 2011). Miembro titular de la Academia de Ciencias de Cuba. Investiga en la química y tecnología del aroma de los alimentos y aceites esenciales.

subproductos que contienen sustancias bioactivas con un valor nutricional importante, beneficios para la salud humana y valor de mercado (2-4).

La cascarilla de cacao, obtenida al descascarillar el grano de cacao tostado, forma parte de los residuos que se están considerando para la reutilización en la industria agroalimentaria, lo que lleva a la recuperación posterior de valiosos metabolitos primarios y secundarios, así como a las fibras dietéticas que se pueden utilizar como suplementos o ingredientes para productos alimenticios (5). En la actualidad, la cascarilla de cacao se emplea como materia prima para abono orgánico, combustible y alimento para animales (6-8). Sin embargo, por el contenido de fibra, compuestos bioactivos y componentes volátiles que posee, este residuo pudiera tener aplicaciones interesantes en la industria alimentaria (9, 10). No se conoce del empleo como saborizante a pesar de su aroma fuerte característico a cacao tostado. Para tal fin se hace necesario caracterizar los compuestos volátiles presentes y su contribución al aroma. Este fue el objetivo del presente trabajo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se analizó cascarilla de cacao de la empresa Derivados del Cacao Baracoa, localizada en Guantánamo en el período de 2017-2018. Este material fue triturado en el laboratorio en un molino de cuchillas de alta velocidad ($7\ 500\ \text{min}^{-1}$ por 90 s) y luego se pasó por un conjunto de tamices entre 200 y 600 μm para obtener un polvo fino con un diámetro medio de 550 μm ($S = 21\ \mu\text{m}$).

Los compuestos volátiles se aislaron por microextracción en fase sólida del espacio de cabeza (HS-SPME) con una fibra de divinilbenceno/carboxeno/polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS, 50/30 μm , Supelco, Bellefonte, PA, EE.UU.). Las condiciones de operación fueron tomadas de las reportadas en trabajos anteriores (11-13) para analizar licor de cacao microencapsulado, pero con ligeras modificaciones. Se adicionaron 0,2 g de cascarilla en un vial de 8 mL con tapa y sello de silicona (Supelco, Bellefonte, PA, EE.UU.) y 1 μL de una solución estándar de nonanoato de metilo (1,74 mg/mL en metanol). La muestra se colocó en un baño de agua a 60 °C con un tiempo de equilibrio de 10 min y con exposición de la fibra por 22 min a la misma temperatura.

El análisis por cromatografía de gases con detector de ionización por llama de hidrógeno (GC-FID) se hizo en un equipo HP-6890 (Hewlett-Packard Co., Palo Alto, CA). Se usó una columna RTX-5 (30 m \times 0,25 mm i.d., 0,25 μm de espesor de película; Restek, Bellefonte, PA, EE.UU.). El programa de temperatura fue de 50 °C por 2 min, calentamiento a 4 °C/min hasta 230 °C e isotérmico final por 10 min. El flujo de gas portador helio fue de 1 mL/min. La temperatura del inyector y detector fue de 230 °C. La introducción de la muestra se hizo en modo *splitless* con un tiempo de 2 min. Las concentraciones relativas fueron expresadas como porcentaje del área cromatográfica del extracto, mientras que las concentraciones absolutas fueron expresadas como microgramos equivalentes de nonanoato de metilo por kilogramo de cascarilla de cacao.

El análisis por GC-O se realizó en el mismo GC-FID con un puerto de detección olfativo (OD). El extremo de la columna cromatográfica se acopló a un divisor de vidrio desactivado en forma de Y con dos capilares de sílice fundida desactivados (50 cm \times 0,25 mm) que dividió el efluente en una relación 1:1 entre el FID y OD (mantenido a 230 °C). El puerto de olfacción fue un dispositivo de aluminio de forma cilíndrica con una parte superior biselada y un orificio de perforación central unido al capilar. Cada muestra fue inhalada por duplicado por dos personas entrenadas que describieron el olor de los compuestos a la salida de la columna cromatográfica.

Las muestras fueron analizadas por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) en un equipo QP-2010 Ultra (Shimadzu, Japan). Se hicieron separaciones en una columna capilar BP-5 (30 m \times 0,25 mm i.d., 0,25 μm de espesor de película; SGE Analytical Science Pty. Ltd., Victoria, Australia) con el mismo programa de temperatura. El gas portador fue helio a 1 mL/min y la línea de transferencia se mantuvo a 230 °C. El detector de masas fue operado en modo de impacto de electrones (70 eV) a 230 °C y la detección fue de 35 a 350 m/z. La identificación se basó en el índice de retención lineal de sustancias de referencia o valores de la literatura, así como la comparación de los espectros de masas con los de sustancias de referencia y bases de datos (NIST 02, Wiley 275, Palisade 600, Adams 2001 y la propia Flavorlib para un total de casi 960 000 espectros).

La determinación de la contribución al aroma para algunos compuestos volátiles se hizo por el cálculo de los valores de unidad de olor (VAO) que representa la relación entre la concentración del compuesto en la muestra y su umbral de detección de olor en aceite de girasol (14).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis por GC-MS de las cascarillas indicó la presencia de alrededor de 200 constituyentes volátiles. De ellos se identificaron 169 por sus espectros de masas e índices de retención lineales (Tabla 1). En coincidencia con la mayoría de los estudios anteriores en productos del cacao se encontraron mayoritariamente ácidos (28), ésteres (23), pirazinas (22), terpenos (16), cetonas (12), alcoholes (8), pirroles (5), piridinas (4), hidrocarburos (3), compuestos furánicos (3), aldehídos (2), entre otros (12-21).

La mayoría de estos compuestos volátiles poseen características sensoriales particulares (Tabla 1). De ellos, 23 impartieron una impresión sensorial en el puerto de olfacción del GC-O, en muchos casos asociados a la nota a chocolate.

La Tabla 2 presenta los contribuyentes más importantes al aroma de la cascarilla de cacao a partir del cálculo de los VAO. Para tal fin se ha de contar con umbrales de olor en un medio lo más semejante posible al de la matriz en cuestión y por esta razón se utilizaron los umbrales de olor reportados en aceite de girasol (14), en lugar de aquellos determinados en agua. Todos presentaron $VAO \geq 1$, por lo que están aportando al aroma, aunque puede afirmarse que el aroma de la cascarilla está dominado por las pirazinas, así como algunos aldehídos y ácidos. El grupo de compuestos más

importante fueron las pirazinas: 2,3-dietil-5-metilpirazina; 2-etil-3,5-dimetilpirazina; 3,5-dietil-2-metilpirazina; 2-etil-5-metilpirazina; 2,3,5,6-tetrametilpirazina; 2,6-dimetilpirazina; 2,3,5-trimetilpirazina; 2,5-dimetilpirazina y 2-metilpirazina. Todas ellas fueron consideradas como importantes en el aroma del cacao (14, 17, 19). Los aldehídos de Strecker (3-metilbutanal, 2-metilbutanal y fenilacetaldehído) fueron reportados como contribuyentes importantes al aroma del grano de cacao tostado (12, 14, 17, 18). Cinco ácidos: acético, 3-metilbutanoico, 2-fenilacético, 2-metilbutanoico y butanoico también fueron reportados como contribuyentes al aroma del cacao, los que también fueron informados como odorantes importantes en el grano de cacao tostado (12, 15-21). De igual forma, otros contribuyentes importantes fueron el acetato de 2-feniletilo, 4-hidroxi-2,5-dimetil-3(2H)-furanona, linalol y trisulfuro de dimetilo, los que también fueron reportados como odorantes importantes en el grano de cacao tostado (12, 15-21).

CONCLUSIONES

Se identificaron 169 constituyentes volátiles y su concentración relativa en la cascarilla de cacao. El estudio de la contribución sensorial basado en la determinación de los valores de actividad de olor mostró que 21 de ellos son importantes al aroma de la cascarilla de cacao.

Tabla 1. Compuestos volátiles identificados en la cascarilla de cacao

Compuesto	min	IRL ¹	Olor ²	Area (%)
ácido acético	2,04	645	vinagre	16,5
3-metilbutanal	2,09	654	malta, chocolate	1,8
2-metilbutanal	2,17	658	malta, chocolate	1,4
2,3-pentanodiona	2,43	702		tr ³
ácido propanoico	2,51	711		1,2
3-hidroxi-2-butanona	2,68	718		0,3
3-metilbutan-1-ol	2,92	741		tr
disulfuro de dimetilo	3,02	744		tr
2-metilpropanoato de etilo	3,20	751		0,2

Tabla 1. (cont.)

Compuesto	min	IRL ¹	Olor ²	Area (%)
piridina	3,49	753		tr
ácido 2-metilpropanoico	3,51	785		2,2
2,3-butanodiol	3,78	789		4,9
2-hidroxipropanoato de etilo	3,97	815	crema	5,5
ácido butanoico	4,05	821	mantequilla	tr
2-metilpirazina	4,61	826	tostado, chocolate	0,2
2-furfural	4,71	836		tr
2-metilbutanoato de etilo	5,05	851		tr
alcohol 2-furfurílico	5,10	854		tr
3-metilbutanoato de etilo	5,17	859		tr
acetato de 3-metilbutilo	5,79	881		tr
ácido 3-metilbutanoico	6,13	883	rancio, queso	tr
2-heptanona	6,16	890		tr
ácido 2-metilbutanoico	6,33	895	sudor	tr
<i>n</i> -nonano	6,43	900		tr
heptanal	6,54	905		0,2
ácido pentanoico	6,60	907		tr
2-acetilfurano	6,80	910		tr
2-etilpiridina	6,86	913		tr
γ -butirolactona	6,89	918		tr
2,5-dimetilpirazina	6,97	919	rositas de maíz	1,9
2,6-dimetilpirazina	7,12	920	cacao	2,0
hexanoato de metilo	7,20	927		tr
2,3-dimetilpirazina	7,30	935		tr
α -pineno	7,48	939		tr
2-metilbutilpiridina	8,30	no		tr
benzaldehído	8,50	960	almendra	9,6
ácido 4-metilpentanoico	8,54	965		tr
trisulfuro de dimetilo	8,68	976	cebolla, col	tr
2-metilbutilpirazina	8,83	977		tr
β -pineno	8,99	979		0,1
fenol	9,14	981		1,4
benzonitrilo	9,26	984		tr
6-metil-5-hepten-2-ona	9,29	986		tr
2-hidroxi-4-metilpentanoato de metilo	9,38	988		0,5
mircenol	9,41	990		tr
2-octanona	9,48	991		tr
2-hidroxi-3-metilpentanoato de metilo	9,51	993		0,6
1,3,5-trimetilbenceno	9,55	996		tr
2-etil-5-metilpirazina	9,79	999	nuez tostada	1,5
ácido hexanoico	9,80	1002		tr
2,3,5-trimetilpirazina	9,93	1005	tostado, cacao	4,6
ácido 2-metil-2-pentenoico	10,10	1012		tr
1,4-cineol	10,36	1015		0,2
2-pirrolaldehído	10,47	1018		0,7
2-acetilpirazina	10,64	1023		tr
<i>p</i> -cimeno	10,67	1025		0,3

Tabla 1. (cont.)

Compuesto	min	IRL ¹	Olor ²	Area (%)
limoneno	10,86	1028		4,3
2-etil-1-hexanol	10,86	1030		tr
1,8-cineol	10,98	1031		tr
2-acetilpiridina	10,99	1034		tr
alcohol bencílico	11,08	1032		0,6
3-hidroxi-4,4-dimetil-dihidrofuran-2-ona	11,31	1037		tr
fenilacetaldehído	11,40	1041	miel	1,6
3-etil-2-metilpirazina	11,47	1044		tr
1-etil-2-formilpirrol	11,55	1046		0,1
4-hidroxi-2,5-dimetil-3(2H)-furanona	11,65	1055	caramelo	0,2
γ -hexalactona	11,75	1059		tr
γ -terpineno	11,91	1060		tr
1-feniletanol	12,08	1063		0,1
acetofenona	12,19	1065		0,5
2-acetilpirrol	12,32	1070		0,6
óxido de <i>cis</i> -linalol (forma furanoide)	12,43	1073		0,1
2-acetil-5-metilpirrol	12,54	1075		tr
2-etil-3,5-dimetilpirazina	12,63	1078	café	1,0
ácido heptanoico	12,82	1080		0,3
2,3,5,6-tetrametilpirazina	12,98	1086	café	8,6
<i>p</i> -cimeneno	13,13	1091		tr
2-nonanona	13,19	1090		0,1
benzoato de metilo	13,29	1101		0,1
linalol	13,52	1097	floral	0,4
2-(2-metilpropil)-5-metilhex-2-enal	13,63	1103		0,3
nonanal	13,71	1105		0,4
maltol	13,93	1111		tr
2-feniletanol	13,99	1107		0,9
ácido 2-etilhexanoico	14,22	1120		tr
isoforona	14,34	1122		tr
1-fenil-2-propanona	14,51	1124		0,1
2-formil-5-metilpirrol	14,66	1127		tr
2,3-dimetil-5-propilpirazina	14,69	1130		0,1
terpinen-1-ol	14,90	1134		tr
fenilacetnitrilo	14,95	1142		tr
6,7-dihidro-5-metil-5H-ciclopentapirazina	15,10	1145		tr
veratrol	15,19	1145		tr
4-cetoisoforona	15,23	1148		tr
<i>cis</i> - β -terpineol	15,41	1150		tr
3,5-dietil-2-metilpirazina	15,45	1159	chocolate	0,1
5-metilundecano	15,58	1156		tr
2,3-dietil-5-metilpirazina	15,64	1163	nuez	0,5
ácido benzoico	16,10	1170		tr
fenilacetato de metilo	16,35	1179		0,5
2-(3-metilbutil)pirazina	16,48	1180		0,6

Tabla 1. (cont.)

Compuesto	min	IRL ¹	Olor ²	Area (%)
ácido octanoico	16,55	1185		tr
terpinen-4-ol	16,57	1183		tr
salicilato de metilo	16,96	1195		tr
α-terpineol	17,13	1189		0,4
2-decanona	16,99	1192		0,1
octanoato de etilo	17,18	1197		tr
decanal	17,54	1202		0,2
2,5-dimetil-3-(2-metilpropil)pirazina	17,72	1208		tr
hexilciclohexano	18,75	1237		0,2
2-fenilacetato de etilo	18,85	1247		0,1
carvona	18,93	1243		tr
ácido 2-fenilacético	19,06	1252	miel	0,5
2-(3-metilbutil)-6-metilpirazina	19,15	1262		0,1
acetato de 2-feniletilo	19,28	1268	floral	0,2
2-fenil-2-butenal	19,78	1291		0,2
ácido nonanoico	19,94	1295		0,5
2-undecanona	20,68	1293		0,1
2-metilnaftaleno	20,72	1297		tr
2-(2-metilpropil)-3,5,6-trimetilpirazina	20,75	1298		tr
carvacrol	20,86	1299		tr
n-tridecano	20,95	1300		0,1
undecanal	21,24	1307		0,1
2,5-dimetil-3-(3-metilbutil)pirazina	21,38	1323		0,1
ácido fenilpropionico	22,03	1333		tr
antranilato de metilo	22,33	1337		tr
eugenol	22,71	1357		tr
5-metiltridecano	22,79	1360		0,3
γ-nonalactona	23,01	1363		tr
ácido decanoico	23,22	1386		0,4
2,3,5-trimetil-6-(3-metilbutil)-pirazina	24,04	1390		tr
vainillina	24,19	1394		0,2
n-tetradecano	24,43	1400		1,6
cis-α-bergamoteno	25,49	1413		tr
cumarina	25,59	1434		tr
geranil acetona	25,98	1455		0,2
5-metil-2-fenil-2-hexenal	27,16	1486		0,1
n-pentadecano	27,71	1500		tr
β-bisaboleno	27,93	1506		0,1
tridecanal	28,07	1510		tr
5-metilpentadecano	29,32	1551		0,1
ácido dodecanoico	29,67	1568		0,9
dodecanoato de etilo	30,62	1595		tr
n-hexadecano	30,83	1600		0,3
benzofenona	31,64	1628		0,1
ácido tridecanoico	32,54	1677		0,1
n-heptadecano	33,78	1700		Tr
ácido (Z)-9-tetradecenoico	34,87	1780		0,1
ácido tetradecanoico	35,53	1784		1,7
tetradecanoato de etilo	36,38	1796		tr

Tabla 1. (cont.)

Compuesto	min	IRL ¹	Olor ²	Area (%)
acetato de (Z,E)-farnesilo	37,38	1822		0,3
ácido pentadecanoico	38,18	1868		0,9
1-hexadecanol	38,76	1876		tr
pentadecanoato de etilo	39,05	1895		tr
n-nonadecano	39,25	1900		0,1
hexadecanoato de metilo	39,88	1922		0,1
ácido (Z)-9-hexadecenoico	40,24	1953		1,2
ácido hexadecanoico	40,90	1960		5,2
hexadecanoato de etilo	41,62	1993		0,2
n-eicosano	41,80	2000		0,1
hexadecanoato de 2-metilpropilo	42,35	2025		tr
ácido heptadecanoico	43,23	2053		0,1
manool	43,89	2057		Tr
octadecanoato de metilo	44,84	2125		tr
ácido oleico	45,05	2141		0,5
ácido octadecanoico	45,63	2170		0,2
oleato de etilo	45,76	2179		0,1
octadecanoato de etilo	46,41	2197		tr

¹IRL: índice de retención lineal. ²Olor percibido en el puerto olfativo.

Tabla 2. Contribuyentes importantes al aroma de la cascarilla de cacao

Compuesto	Concentración ¹ (µg/kg)	Umbral de olor ² (µg/kg)	VAO ³
3-metilbutanal	824	13	63
2-metilbutanal	636	140	4
2-etil-3,5-dimetilpirazina	595	2,2	270
2,6-dimetilpirazina	947	80	10
2,3,5,6-tetrametilpirazina	4963	380	13
ácido 3-metilbutanoico	865	22	39
2,3,5-trimetilpirazina	2147	290	7
ácido 2-fenilacético	2 750	360	8
ácido acético	7634	124	62
fenilacetaldehído	918	22	42
acetato de 2-feniletilo	315	233	1
ácido 2-metilbutanoico	311	203	2
ácido butanoico	205	135	2
4-hidroxi-2,5-dimetil-3(2H)-furanona	1 100	25	44
2-etil-5-metilpirazina	691	50	15
linalol	233	37	6
2,5-dimetilpirazina	889	200	4
trisulfuro de dimetilo	43	2,5	17
2-metilpirazina	110	27	4
2,3-dietil-5-metilpirazina	283	0,5	566
3,5-dietil-2-metilpirazina	47	0,5	94

¹Concentración equivalente al nonanoato de metilo adicionado como estándar interno.

²Umbral de olor reportados por referencia 14.

³Valor de actividad de olor calculado por la relación entre la concentración y el umbral de detección orthonasal determinado en aceite de girasol.

REFERENCIAS

1. Stahel WR. The circular economy. *Nature* 2016; 531:435-38.
2. Helkar PB, Sahoo AK, Patil, NJ. Review: Food industry by-products used as a functional food ingredient. *Int J Waste Res* 2016; 6(3):248. <https://doi.org/10.4172/2252-5211.1000248>.
3. Sharma SK, Bansal S, Mangal M, Dixit AK, Gupta RK, Mangal AK. Utilization of food processing by-products as dietary, functional, and novel fiber: A review. *Crit Rev Food Sci Nutr* 2016; 56(10):1647-61.
4. Martins N, Ferreira ICFR. Wastes and by-products: Upcoming sources of carotenoids for biotechnological purposes and health-related applications. *Trends Food Sci Technol* 2017; 62:33-48.
5. Galanakis CM. Recovery of high added-value components from food wastes: Conventional, emerging technologies and commercialized applications. *Trends Food Sci Technol* 2012; 26:68-87.
6. Ntiamoah A, Afrane G. Environmental impacts of cocoa production and processing in Ghana: life cycle assessment approach. *J Cleaner Prod* 2008; 16:1735-40.
7. Fowler MS. Cocoa beans: from tree to factory. En: Beckett ST, Ed. *Industrial Chocolate Manufacture and Use*. London: Blackwell Publishing; 2009. pp. 10-47.
8. Magistrelli L, Malagutti G, Galassi RF. Cocoa husks in diets of Italian heavy pigs. *J Animal Sci* 2012; 90:230-2.
9. Lecumberri E, Mateos R, Izquierdo-Pulido M, Rupérez P, Goya L, Bravo L. Dietary fibre composition, antioxidant capacity and physico-chemical properties of a fibre-rich product from cocoa (*Theobroma cacao* L.). *Food Chem* 2007; 104:948-54.
10. Sangronis E, Soto MJ, Valero Y, Buscema I. Cascarrilla de cacao venezolano como materia prima de infusiones. *Arch Latinoam Nutr* 2014; 64(2):123-30.
11. Ducki S, Miralles-García J, Zumbé A, Tornero A, Storey DM. Evaluation of solid-phase micro-extraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry for the headspace analysis of volatile compounds in cocoa products. *Talanta* 2008; 74:1166-74.
12. Tran PD, Van de Walle D, De Clercq N, DeWinne A, Kadow D, Lieberei R, Messens K, Tran DN, Dewettinck K, Van Durme J. Assessing cocoa aroma quality by multiple analytical approaches. *Food Res Int* 2015; 77:657-69.
13. Sanchez-Reinoso Z, Osorio C, Herrera A. Effect of microencapsulation by spray drying on cocoa aroma compounds and physicochemical characterisation of microencapsulates. *Powder Technol* 2017; 318:110-9.
14. Frauendorfer F, Schieberle P. Identification of the key aroma compounds in cocoa powder based on molecular sensory correlations. *J Agric Food Chem* 2006; 54:5521-29.
15. Krings U, Zelena K, Wu S, Berger RG. Thin-layer high-vacuum distillation to isolate volatile flavor compounds of cocoa powder. *Eur Food Res Technol* 2006; 223:675-81.
16. Bonvehí JS. Investigation of aromatic compounds in roasted cocoa powder. *Eur Food Res Technol* 2005; 221:19-29.
17. Frauendorfer F, Schieberle P. Changes in key aroma compounds of Criollo cocoa beans during roasting. *J Agric Food Chem* 2008; 56:10244-51.
18. Rodriguez-Campos J, Escalona-Buendía HB, Contreras-Ramos SM, Orozco-Avila I, Jaramillo-Flores E, Lugo-Cervantes E. Effect of fermentation time and drying temperature on volatile compounds in cocoa. *Food Chem* 2012; 132:277-88.
19. Farah DM, Zaibunnisa AH, Misnawi J, Zainal S. Effect of roasting process on the concentration of acrylamide and pyrazines in roasted cocoa beans from different origins. *APCBEE Procedia* 2012; 4:204-8.
20. Ascrizzi R, Flamini G, Tessieri C, Pistelli L. From the raw seed to chocolate: Volatile profile of Blanco de Criollo in different phases of the processing chain. *Microchem J* 2017; 133:474-79.
21. Liu M, Liu J, He C, Song H, Liu Y, Zhang Y, Wang Y, Guo J, Yang H, Su X. Characterization and comparison of key aromatic compounds of cocoa liquors from five different areas. *Int J Food Prop* 2017. <https://doi.org/10.1080/10942912.2016.1238929>.