

## ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

**ΧΗΜΕΙΑ.** — Χρωματογραφικός διαχωρισμός ύδατανθράκων και καρβονυλικών τινων ενώσεων διὰ ιονανταλλακτικών ρητινών, ὑπὸ *Δυσ. Ν. Νιννῆ* καὶ *Μαρίας Μπιρμπίλη - Νιννῆ* \*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ κ. Ἑμμ. Ἑμμανουήλ.

Ὁ προσδιορισμός τῆς ὑδροξυμεθυλοφουρφοϋρόλης εἰς τοὺς διαφόρους σακχαρούχους ὁποὺς ἔχει μεγάλην σημασίαν, διότι, ὡς ἀπεδείχθη, αὕτη σχηματίζεται κατὰ τὴν θέρμανσιν τῶν διαλυμάτων ὑδατανθράκων (ἐξοζῶν) καὶ ἰδίως παρουσία μικρῶν ποσοτήτων ὀξέων (1,2). Ὡς ἐκ τούτου ἡ παρουσία αὐτῆς καὶ εἰς ἐλαχίστην ἀκόμη ἀναλογίαν δεικνύει θερμικὴν προκατεργασίαν (παστερεύωσιν) ἢ προσθήκην ἀμυλοσιροπίου εἰς τὸ μέλι (3,4) καὶ εἰς τοὺς διαφόρους χυμούς ὀπωρῶν (5,6). Ἐκτὸς τούτου ἡ ὑδροξυμεθυλοφουρφοϋρόλη καὶ ἡ φουρφοϋρόλη σχηματίζονται κατὰ τὴν ξήρανσιν τῶν διαφόρων ὀπωρῶν (σταφίδες, σῦκα κ.λ.π.) καὶ παίζουν σημαντικὸν ρόλον εἰς τὴν δημιουργίαν τοῦ χαρακτηριστικοῦ καστανοῦ χρώματος τῶν ξηρῶν ὀπωρῶν (ἀντίδρασις Maillard) (1).

Ὁ προσδιορισμός τῆς ὑδροξυμεθυλοφουρφοϋρόλης εἰς τὰ σακχαροῦχα προϊόντα ἐπιτυγχάνεται εἴτε δι' ἐκχυλίσεως δι' ὀργανικῶν διαλυτῶν, ὡς ὁ ὀξικός αἰθυλεσθέρ, ἢ βουτανόλη κ.λ.π., εἴτε δι' ἀπ' εὐθείας φασματοφωτομετρήσεως ἀραιῶν διαλυμάτων εἰς 285 mμ, λόγῳ τῆς μεγάλης μοριακῆς ἀπορροφῆσεως αὐτῆς ( $\epsilon=16500$ ) εἰς τὴν περιοχὴν αὐτήν.

Ὡς ἀπέδειξαν ταυτόχρονοι φασματοφωτομετρικαὶ καὶ πολaroγραφικαὶ παρατηρήσεις (1), κατὰ τὴν ξήρανσιν τῶν διαφόρων ὀπωρῶν ἐκτὸς τῆς ὑδροξυμεθυλοφουρφοϋρόλης σχηματίζονται καὶ ἄλλαι καρβονυλικαὶ ἐνώσεις, τὰς ὁποίας δὲν δύναται νὰ ἀποκαλύψῃ ἡ ὑπεριώδης φασματοφωτομετρία, δεδομένου, ὅτι τὸ ἀσθενὲς φάσμα ἀπορροφῆσεως αὐτῶν ὑπερκαλύπτεται ὑπὸ τοῦ ἰσχυροῦ φάσματος τῆς ὑδροξυμεθυλοφουρφοϋρόλης καὶ τῆς φουρφοϋρόλης.

Εἰς τὴν παροῦσαν ἐργασίαν ἐρευνῶνται αἱ συνθῆκαι χρωματογραφικοῦ διαχωρισμοῦ τῶν ὑδατανθράκων καὶ καρβονυλικῶν τινων προϊόντων διασπάσεως αὐτῶν, ὡς ἡ ὑδροξυμεθυλοφουρφοϋρόλη, διὰ προσροφῆσεως τῶν ὑδατανθράκων ἐκ πυκνοῦ ἀλκοολικοῦ διαλύματος ἐπὶ στηλῶν ἀλάτων ἰονανταλλακτικῶν ρητινῶν πρὸς χαρτοχρωματογραφικὴν καὶ φασματοφωτομετρικὴν μελέτην αὐτῶν (8,9).

\* LYS. N. NINNIS and MARIA BIRBILI - NINNIS, Chromatographic separation of carbohydrates and some carbonyl compounds by ionexchange resins.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

α'. Χρησιμοποιηθέντα ὄργανα.

- 1) Αὐτόματος συλλέκτης κλασμάτων χρωματογραφίας κατασκευῆς *TECHNICON*
- 2) Φασματοφωτόμετρον *UNICAM S.P. 500*.

β'. Χρησιμοποιηθεῖσαι ὄλαι.

- 1) Αἰθυλικὴ ἀλκοόλη ἐλευθέρᾳ ἀλδεϋδῶν (10).
- 2) Φουρφουρόλη *FLUKA*.
- 3) Ὑδροξυμεθυλοφουρφουρόλη *FLUKA*.
- 4) Ἀνιονανταλλακτικὴ ρητίνη *AMBERLITE IR 400 (100—200 MESH)*.
- 5) Κατιονανταλλακτικὴ ρητίνη *DOWEX 50W X 8*.
- 6) Ἀνιονανταλλακτικὴ ρητίνη *DOWEX 1 X 4*.

γ'. Χρησιμοποιηθεῖσαι ἀναλυτικαὶ μέθοδοι.

1) Φασματοφωτομετρικὸς προσδιορισμὸς φουρφουρόλης καὶ ὑδροξυμεθυλοφουρφουρόλης διὰ μετρήσεως τῆς ἀπορροφήσεως εἰς 277 καὶ 285 mμ (2).

2) Φασματοφωτομετρικὸς προσδιορισμὸς ὕδατανθράκων δι' ἀντιδραστηρίου φαινόλης—θειικοῦ ὀξέος κατὰ *M. Dubois (15)*.

δ'. Χρησιμοποιηθεῖσαι στῆλαι ἰονανταλλακτικῶν ρητινῶν.

Αἱ χρησιμοποιηθεῖσαι στῆλαι ἰονανταλλακτικῶν ρητινῶν εἶχον ὕψος 30 ἐκ. καὶ ἐσωτερικὴν διάμετρον 9 χιλστ. Διὰ τὴν πλήρωσιν αὐτῶν ἐχρησιμοποιήθησαν 15 γρ. ἰονανταλλακτικῆς ρητίνης (OH μορφῆς), μεγέθους κόκκων 100—200 Mesh.

Ἡ παρασκευὴ τῆς θειικῆς μορφῆς τῶν ἰονανταλλακτικῶν ρητινῶν ἐγένετο ἐκ τῆς ὑδροξυλικῆς μορφῆς διὰ διαβιβάσεως διαλύματος  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  5% καὶ ἐν συνεχείᾳ ἀπιονισμένου ὕδατος μέχρι οὐδετέρας ἀντιδράσεως. Τελικῶς διαβιβάζεται αἰθυλικὴ ἀλκοόλη 95% μέχρις ὅτου ἡ ὀπτικὴ ἀπορρόφησις τῆς ἐξερχομένης ἐκ τῆς στῆλης ἀλκοόλης καταστῇ μικροτέρα τοῦ 1% διὰ πάχους 10 mm. Κατ' ἀνάλογον τρόπον παρεσκευάσθη ἡ K—μορφὴ τῶν κατιονανταλλακτικῶν ρητινῶν, ἐκ τῆς H—μορφῆς διὰ διαβιβάσεως διαλύματος  $\text{KCl}$  5%.

ε'. Πείραμα διαχωρισμοῦ μείγματος γλυκόζης καὶ ὑδροξυμεθυλοφουρφουρόλης.

Εἰς τὸ πείραμα τοῦτο ἐχρησιμοποιήθη στῆλη *Amberlite IR 400 (SO<sub>4</sub> μορφῆ)*.

Πρὸς διαχωρισμὸν προσετέθησαν εἰς τὴν στῆλην 5,0 ml ἀλκοόλης 95% περιέχοντα 145 μg ὑδροξυμεθυλοφουρφουρόλης καὶ 10,0 mg γλυκόζης καὶ ἐν συνεχείᾳ καθαρὰ ἀλκοόλη συλλεγομένων κλασμάτων 5,0 ml. Ταχύτης ροῆς 0,5 ml/λεπτόν. Τὰ ληφθέντα κλάσματα εἶχον τὰς ἀκολουθοῦσας περιεκτικότητας (πίναξ I).

ΠΙΝΑΞ II

Κλάσμα	μg Ύδροξυμεθυλο- φουρφοουρόλης	Κλάσμα	μg Ύδροξυμεθυλο- φουρφοουρόλης
1	0	9	17,10
2	0,19	10	11,21
3	1,90	11	7,03
4	6,68	12	4,37
5	12,92	13	1,90
6	22,80	14	0,95
7	27,36	15	0,19
8	23,96	16	0

Σύνολον κλασμάτων (1—16) 138,3 μg υδροξυμεθυλοφουρφοουρόλης, αντιστοιχούντων εις 95,4% τῆς προστεθείσης ποσότητος. Τὰ κλάσματα αὐτὰ, ὡς καὶ τὰ μετ' αὐτὰ συλλεγέντα (17—50), δὲν περιεῖχον γλυκόζην εις ἀνιχνεύσιμον ποσότητα. Ἀπὸ τοῦ 50οῦ κλάσματος ἤρchiσε διαβιβαζομένη διὰ τῆς στήλης ἀλκοόλη 80% V/V πρὸς ἔκλουσιν τῆς γλυκόζης. Τὰ ληφθέντα κλάσματα εἶχον τὴν ἀκόλουθον σύστασιν (πίναξ II).

ΠΙΝΑΞ II

Κλάσμα	Γλυκόζης	Κλάσμα	Γλυκόζης
50	0	58	12,48
51	ἕχνη	59	8,18
52	1,45	60	5,11
53	4,87	61	3,19
54	9,43	62	1,43
55	16,64	63	0,12
56	19,98	64	ἕχνη
57	17,49	65	0

Κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον ἐπετεύχθη ποσοτικὸς διαχωρισμὸς μειγμάτων υδροξυμεθυλοφουρφοουρόλης ἢ φουρφοουρόλης μετὰ φρουκτόζης, μαανόζης, ξυλόζης καὶ ἀραβινόζης.

5'. Πείραμα διὰ στήλης DOWEX 1×8

Εἰς τὸ πείραμα τοῦτο ἐχρησιμοποιήθη στήλη, περιέχουσα ρητίνη Dowex 1×8 (SO<sub>4</sub> μορφή). Προσετέθησαν 1,0 ml ἀλκοόλης, ἥτις περιεῖχεν 163 μg υδροξυμεθυλοφουρφοουρόλης καὶ διεβιβάσθη αἰθυλικὴ ἀλκοόλη 95%. Συλλογὴ κλασμάτων 5,0 ml. Ταχύτης ροῆς 0,5 ml/λεπτόν. Τὰ ληφθέντα κλάσματα εἶχον τὴν ἀκόλουθον περιεκτι-

κότητα εις ύδροξυμεθυλοφουρφορρόλην. (πίναξ III).

ΠΙΝΑΞ III

Κλάσμα	Υδροξυμεθυλο- φουρφορρόλη μg	Κλάσμα	Υδροξυμεθυλο- φουρφορρόλη μg
1	0,18	8	9,50
2	5,89	9	3,42
3	9,88	10	1,33
4	11,78	11	0,38
5	40,28	12	0,20
6	46,36	13	0
7	26,03	14	0

ζ'. Πείραμα διά στήλης DOWEX 50W×8

Εις τὸ πείραμα αὐτὸ ἐχρησιμοποιήθη στήλη, περιέχουσα ρητίνη Dowex 50w×8 (Κ μορφή). Εἰς τὴν στήλην προσετέθησαν 1,0 ml αἰθυλικῆς ἀλκοόλης, περιέχοντα 250 μg ὑδροξυμεθυλοφουρφορρόλης καὶ ἐν συνεχείᾳ καθαρὰ ἀλκοόλη 95 %. Ταχύτης ροῆς 0,5 ml/λεπτόν. Εἰς ὄγκον 100 ml περιείχοντο 244,2 μg ὑδροξυμεθυλοφουρφορρόλης. Ἦτοι τὰ 97,6 % τῆς προστεθείσης ποσότητος.

η'. Πείραμα διαχωρισμοῦ προϊόντων διασπάσεως ὕδατανθράκων θερμοανθέντος ὁποῦ σταφυλῶν (πευμεζίου).

Εἰς τὸ πείραμα ἐχρησιμοποιήθη στήλη, περιέχουσα ρητίνη Amberlite IR 400 (SO<sub>4</sub>-μορφή). Διὰ τῆς στήλης διεβιβάσθησαν 25,0 ml ἀλκοολικοῦ διαλύματος σιροπίου περιεκτικότητος εἰς ἱμβερτοσάκχαρον 1,12 % καὶ εἰς αἰθυλικὴν ἀλκοόλην 95 %. Τὸ διάλυμα εἶχεν ὀπτικήν ἀπορρόφησιν εἰς 285 mμ καὶ στιβάδα 10 m.m.=2,70. Ἐν συνεχείᾳ διεβιβάσθη αἰθυλικὴ ἀλκοόλη 95 % συλλεγομένων κλασμάτων 5,0 ml.

Φασματοφωτομέτρησης ἐξερχομένων κλασμάτων εἰς στιβάδα 10 m.m.

Κλάσμα	Ἀπορρόφησης εἰς 285 mμ	Κλάσμα	Ἀπορρόφησης εἰς 285 mμ	Κλάσμα	Ἀπορρόφησης εἰς 285 mμ
1	0,020	9	0,590	17	0,040
2	0,060	10	0,260	18	0,030
3	0,100	11	0,150	19	0,025
4	0,140	12	0,115	20	0,025
5	0,550	13	0,090	21	0,020
6	1,160	14	0,055	22	0,020
7	1,200	15	0,055	23	0,020
8	1,020	16	0,055	24	0,010

Ἐκ τῆς ὥς ἄνω φασματοφωτομετρήσεως τῶν κλασμάτων 1—24 ἀποδεικνύεται, ὅτι τὰ 86 % τῆς ἀπορροφήσεως τοῦ ἀλκοολικοῦ διαλύματος τοῦ σιροπίου ὠφείλονται εἰς προϊόντα μὴ ὕδατανθρακικῆς φύσεως. Τὰ ἠνωμένα κλάσματα 1—24 συνεπυκνώθησαν ἐν κενῷ εἰς θερμοκρασίαν 35—45° μέχρις ὅγκου 2,0 ml καὶ ποσότητες τοῦ συμπυκνώματος 5—10 μl ὑπεβλήθησαν εἰς κατερχομένην χαρτοχρωματογράφην, εἰς σύστημα προπανόλης: ὀξικοῦ αἰθυλεστέρος: ὕδατος (70: 20: 10). Τὸ χρωματογράφημα ἐψεκάσθη δι' ἀντιδραστηρίου ὀξαλικῆς ἀνιλίνης, ἐμφανισθείσης ἐν ψυχρῷ κιτρίνης κηλίδος μὲ τὸ χαρακτηριστικὸν Rf τῆς ὑδροξυμεθυλοφουρουρόλης. Διὰ θερμάνσεως τοῦ χρωματογραφήματος εἰς 100° ἐμφανίσθησαν καὶ ἄλλαι κηλίδες εἰς περιοχὴν Rf, κυμαινομένην μετὰξὺ τῆς ξυλόζης καὶ τῆς ὑδροξυμεθυλοφουρουρόλης ἐκ τῶν ὁποίων εἰς μεγαλύτεραν ἀναλογίαν δύο, κινούμεναι εἰς τὸ χρωματογράφημα βραδύτερον τῆς ὑδροξυμεθυλοφουρουρόλης. Ἡ προσροφηθεῖσα γλυκόζη καὶ φρουκτόζη ὑπέστησαν ποσοτικὴν ἔκλousιν δι' ἀλκοόλης 80 % v/v.

Ἐκ τῶν ἀποτελεσμάτων τοῦ πειράματος τούτου ἀποδεικνύεται ὅτι κατὰ τὴν θέρμανσιν τοῦ χυμοῦ τῶν σταφυλῶν, ἐκτὸς τῆς ὑδροξυμεθυλοφουρουρόλης, σχηματίζονται καὶ ἄλλα προϊόντα, ἀντιδρώντα ἐν θερμῷ μετὰ τοῦ ἀντιδραστηρίου τῆς ὀξαλικῆς ἀνιλίνης.

θ'. Πείραμα διαχωρισμοῦ προϊόντων τινῶν ἰσχυρᾶς ὀπτικῆς ἀπορροφήσεως, περιεχομένων εἰς τὴν συνήθη κρυσταλλικὴν φρουκτόζην.

Εἰς τὸ πείραμα αὐτὸ ἐχρησιμοποιήθη στήλη, περιέχουσα ρητίνην Amberlite IR (SO<sub>4</sub>—μορφή). Διὰ τῆς στήλης διεβιβάσθησαν 25,0 ml διαλύματος κρυσταλλικῆς φρουκτόζης 3,56 % εἰς ἀλκοόλῃν 95 %. Τὸ διάλυμα εἶχεν ὀπτικὴν ἀπορρόφησιν εἰς 285 mμ καὶ στιβάδα 10 m.m. ἴσῃν πρὸς 0,200. Ἐν συνεχείᾳ διεβιβάσθη αἰθυλικὴ ἀλκοόλη 95 %, συλλεγομένων κλασμάτων 5,0 ml. Ταχύτης ροῆς 0,5 ml/λεπτόν.

Φασματοφωτομέτρησις κλασμάτων εἰς στιβάδα 10 m.m.

Κλάσμα	Ἀπορρόφησις εἰς 285 mμ	Κλάσμα	Ἀπορρόφησις εἰς 285 mμ
1	0,005	6	0,150
2	0,015	7	0,105
3	0,040	8	0,045
4	0,070	9	0,015
5	0,190	10	0,005

Ἐκ τῶν ἄνωτέρω ἀποτελεσμάτων ἀποδεικνύεται ὅτι ἡ ἰσχυρὰ ἀπορρόφησις εἰς 285 mμ τῆς κρυσταλλικῆς φρουκτόζης, ὠφείλετο κατὰ τὸ μεγαλύτερον μέρος εἰς ἐνώσεις μὴ ὕδατανθρακικῆς φύσεως.

## ΣΧΟΛΙΑ ΕΠΙ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ

Ἐκ τοῦ πειραματικοῦ μέρους τῆς παρούσης ἐργασίας ἀποδεικνύεται, ὅτι αἱ ἰονανταλλακτικαὶ ρητῖναι ὑπὸ μορφὴν ἀλάτων δὲν παρουσιάζουν προσροφητικὴν ἰκανότητα ἐκ πυκνοῦ ἀλκοολικοῦ διαλύματος ἔναντι τῆς φουρφουρόλης καὶ τῆς ὑδροξυμεθυλοφουρφουρόλης. Δεδομένου ὅτι ὑπὸ τὰς αὐτὰς ἀκριβῶς πειραματικὰς συνθήκας οἱ συνήθεις ὕδατάνθρακες προσροφοῦνται ἰσχυρῶς διὰ χρησιμοποίησεως καταλλήλων στηλῶν ἰονανταλλακτικῶν ρητινῶν, ἐπιτυγχάνεται ὁ ποσοτικὸς διαχωρισμὸς τῶν ὕδατανθράκων ἐκ τῆς φουρφουρόλης καὶ ὑδροξυμεθυλοφουρφουρόλης.

Ἡ μέθοδος αὕτη δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ, ἀντὶ τῆς ἐκχυλίσεως δι' ὀργανικῶν διαλυτῶν (13,14), πρὸς ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τῆς ὑδροξυμεθυλοφουρφουρόλης εἰς σακχαρούχους ὁπούς, παρέχουσα ἐπὶ πλέον τὴν δυνατότητα χαρτοχρωματογραφικῆς ἀνιχνεύσεως καὶ προσδιορισμοῦ καὶ ἄλλων προϊόντων διασπάσεως.

Οὕτω κατὰ τὴν ἐφαρμογὴν τῆς μεθόδου αὐτῆς πρὸς ποσοτικὸν προσδιορισμὸν τῆς ὑδροξυμεθυλοφουρφουρόλης θερμανθέντος χυμοῦ σταφυλῶν (πετιμεζίου), ἀπεμονώθησαν διὰ χαρτοχρωματογραφίας καὶ ἄλλαι κηλίδες χαρακτηριστικοῦ Rf διαφόρου τῆς ὑδροξυμεθυλοφουρφουρόλης. Περὶ τῆς ὑπάρξεως καὶ ἄλλων ἐνώσεων ἐκτὸς τῆς ὑδροξυμεθυλοφουρφουρόλης μεταξὺ τῶν κατὰ τὴν ξήρανσιν καὶ θέρμανσιν τῶν ὁπωρῶν σχηματιζομένων προϊόντων διασπάσεως τῶν ὕδατανθράκων, ὑπῆρχον καὶ προηγούμεναι πολυογραφικαὶ ἐνδείξεις (1).

Κατὰ τὸν αὐτὸν τρόπον ἀπεδείχθη, ὅτι ἡ ὀπτική ἀπορρόφησις τῶν διαλυμάτων κρυσταλλικῆς φρουκτόζης εἰς 285 mμ ὀφείλεται εἰς προϊόντα μὴ ὕδατανθρακικῆς φύσεως.

Ἐκ τῶν ἀνωτέρω καταδεικνύεται ἡ σημασία τῆς μεθόδου διὰ τὸν διαχωρισμὸν καὶ μελέτην τῶν προϊόντων διασπάσεως τῶν σχηματιζομένων, τόσον κατὰ τὴν θέρμανσιν τῶν σακχαρούχων ὁπῶν, ὅσον καὶ κατὰ τὴν ξήρανσιν τῶν διαφόρων ὁπωρῶν.

## SUMMARY

A new method is described for the separation and quantitative determination of carbohydrates and some of their decomposition products, i.e. hydroxymethylfurfural, from strong alcoholic solution (95 % v/v) by using columns of ion exchange resins.

This method proved to be suitable for studies of the carbohydrates decomposition compounds that are formed during their drying or heating by paper chromatography.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1) Journal Am. Chem. Soc. **70**, 3586 (1948)
- 2) Journal Am. Chem. Soc. **70**, 517 (1948)
- 3) Bee World **39**, 335 (1958) C.A. 1959, 5536 b
- 4) Ind. Obst. u. Gemüseverwert. **45**, 1960, 234
- 5) Fruchtsaft—Ind. **6**, 107 (1960)
- 6) Ann. Sper. Agrar. (Rome) **14**, 121 (1960)
- 7) Die Stärke **7**, 280 (1955)
- 8) Acta Chemica Scandinavica **12**, 1395 (1958)
- 9) Acta Chemica Scandinavica **11**, 315 (1957)
- 10) Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemist  
9th Edition, 1960, 254
- 11) Analytical Chemistry **26**, 898 (1954)
- 12) Analytical Chemistry **28**, 350 (1956)
- 13) Kagaku Zashi **62**, 208 (1959) C.A. 1961, 25295b
- 14) Mitt. Gebiete Lebensm. u. Hyg. **52**, 44 (1961)
- 15) M. DUBOIS, Anal. Chem., **351** (1956)

## ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΕΙΣ ΜΗ ΜΕΛΩΝ

**ΓΕΩΛΟΓΙΑ.**—Παρατηρήσεις ἐπὶ τῆς γεωλογίας τῶν βωξιτικῶν κοιτασμάτων τῆς Δυτικῆς Ἑλλάδος, ὑπὸ Δημ. Κισκύρα\*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ Ἀκαδημαϊκοῦ κ. Ἰωάνν. Τρικκαλινοῦ.

Μετὰ τὴν ἀνέυρεσιν ἐντὸς τῶν ἀσβεστολίθων τῆς Πύλου βωξιτικῶν κοιτασμάτων, ἅτινα παρουσιάζονται ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας ὅπως εἰς τὴν περιοχὴν Κλόκοβα - Ναυπάκτου, ἀνεζητήθησαν παρόμοια βωξιτικά κοιτάσματα ἡωκαινικῆς ἡλικίας καὶ εἰς τὰς ἐνδιαμέσους ἀσβεστολιθινὰς περιοχὰς Σκόλλιος (Σαντάμερι) καὶ Καϊάφα. Ὡς ἀναφέρεται εἰς προηγουμένην ἐργασίαν (4,338), ἡ ἀπουσία ἡωκαινικῶν βωξιτῶν εἰς ἄλλας περιοχὰς τῆς ζώνης Πύλου καὶ Τριπόλεως ὀφείλεται καὶ εἰς τὸ γεγονός, ὅτι αὗται δὲν ἔχουν ἐρευνηθῇ καλῶς.

Ἡ ἔρευνα ἤρχισεν ἀπὸ τὴν περιοχὴν Καϊάφα, δεδομένου ὅτι εἰς τὴν Νομαρχίαν Πύργου ἔχει καταχωρισθῇ αἵτησις (αὐξ. ἀριθ. 250 τῆς 27.7.1951) διὰ τὴν χορήγησιν ἀδείας ἐρευνῶν εἰς τὴν περιοχὴν Ξηροχωρίου - Καϊάφα διὰ μαγγάνιον καὶ βωξιτην. Ἡ ἐπιτόπιος ἔρευνα ἔδειξεν, ὅτι ἡ ἀσβεστολιθινὴ σειρὰ Καϊάφα, τὴν ὁποίαν ὁ Philippson εἶχε συμπεριλάβει εἰς τὴν ζώνην Τριπόλεως, φθάνει μέχρι τοῦ ἄνω ἡωκαίνου (Πριαμπονίου) καὶ καλύπτεται ὑπὸ φλύσχου, ὅπως καὶ εἰς τὰς περιπτώσεις τῶν ἀσβεστολίθων Πύλου καὶ Κλόκοβας, ἐπομένως οἱ ἀσβεστολίθοι τοῦ βουνοῦ