

καὶ διαρρήξεων τοῦ μαρμάρου, ἀποτίθενται δὲ ἐντὸς αὐτῶν ὡς καὶ ἐντὸς καρστικῶν κοιλοτήτων τοῦ μαρμάρου. Ἐντὸς τῶν δευτερογενῶν τούτων ἀποθέσεων μαγγανιούχου μεταλλεύματος συναντῶνται σπανιότερον καὶ τεμάχια πρωτογενοῦς μεταλλεύματος συνήθως γωνιώδη ἢ καὶ ἐλαφρῶς ἀπεστρογγυλευμένα, ἅτινα ἀπεσπᾶσθησαν ἀπὸ πρωτογενῆ κοιτάσματα καὶ μετεφέρθησαν ὑπὸ τῶν ὑπογείων ὑδάτων ἐντὸς κοιλοτήτων τοῦ μαρμάρου.

ΧΗΜΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ. — Μελέτη περὶ τῶν μὴ ζυμωσίμων σακχάρων τῶν σταφυλῶν καὶ τῶν σταφίδων διὰ χρωματογραφίας χάρτου, ἐπὶ Δυσ. Νιννῆ καὶ Μαρίας Μπιρμπίλη - Νιννῆ*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Ἐμμ. Ἐμμανουήλ¹.

Εἶναι γνωστὸν ὅτι κατὰ τὴν παρασκευὴν τοῦ οἴνου, ὁσονδήποτε τελεία καὶ ἂν γίνῃ ἡ ζύμωσις, παραμένει πάντοτε ποσότης ἀναγόντων σακχάρων εἰς ἀναλογίαν μικροτέραν τῶν 2 γρ. ἀνὰ λίτρον. Οὕτω κατὰ τὸν Cl. Tarantola¹ ὁ οἶνος περιέχει πεντόζας, ὑπολογιζομένας εἰς ἀραβινόζην εἰς ἀναλογίαν 0,5 - 1,99 ἀνὰ λίτρον. Ἐπίσης οἱ W. Büchi καὶ H. Deul² ἀπεμόνωσαν ἐκ λευκῶν σταφυλῶν τῆς ποιικιλίας Rauschling πολυσακχαρίτην εἰς ἀναλογίαν 0,014% τῆς κάτωθι συστάσεως :

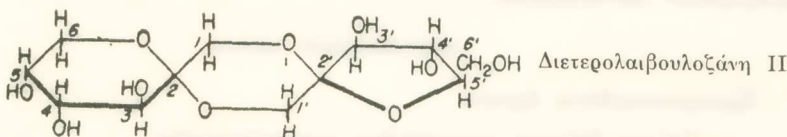
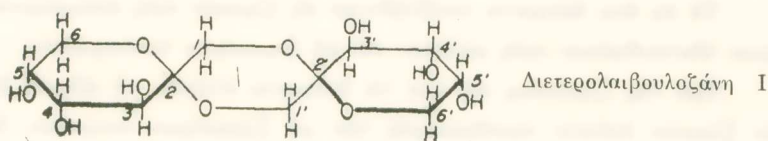
| | |
|--|--------|
| D - γαλακτόζη | 34,4 % |
| D - μαυνοζή | 19,5 % |
| L - ἀραβινόζη | 15,9 % |
| L - ραμνοζή | 12,1 % |
| D - γαλακτουρονικὸν ὄξύ | 16,2 % |

Σκοπὸς τῆς παρούσης ἐργασίας ὑπῆρξεν ἀφ' ἑνὸς ἡ ἔρευνα τῶν μὴ ζυμωσίμων σακχάρων τῶν σταφυλῶν καὶ ἀφ' ἑτέρου ἡ ἀναζήτησις τῶν τυχόν σχηματιζομένων προϊόντων ἀλλοιώσεως τοῦ ἱμβερτοσακχάρου κατὰ τὴν ξήρανσιν τῶν σταφυλῶν πρὸς παρασκευὴν σταφίδων. Πράγματι ἦτο πολὺ πιθανὸν νὰ σχηματίζωνται τὰ προϊόντα ταῦτα δεδομένου ὅτι οἱ L. Sattler καὶ F. Zerban³ εἰς σειρὰν ἐργασιῶν των ἔδειξαν ὅτι πυκνὰ ὑδατικά διαλύματα φρουκτόζης, θερμαινόμενα ἐπὶ μακρὸν, σχηματίζουν προϊόντα ἀφυδατώσεως καὶ διασπάσεως αὐτῆς. Διὰ νὰ ἐρευνηθοῦν τὰ προϊόντα αὐτὰ ἀπομακρύνεται ἡ μὴ ἀλλοιωθεῖσα φρουκτόζη διὰ ζυμώσεως μὲ συνήθη ἀρτοζύμη. Τὸ μὴ ζυμώσιμον ὑπόλειμμα, μετὰ τὴν ἀπομάκρυνσιν τῆς ζύμης διὰ διηθήσεως καὶ τῶν πτητικῶν ἀναγωγικῶν ὑλῶν, ὡς ἡ 3-ὕδροξυ-2-βουταιόνη, ἡ ὕδροξυ-2-προπανόνη

* LYS. NINNIS and MARIA BIRBILI · NINNI, *The study of the non-fermentable sugars of the grapes and raisins by paper chromatography.*

¹ Ἀνεκοινώθη κατὰ τὴν Συνεδρίαν τῆς 31 Ἰανουαρίου 1957.

καὶ ἡ πυροσταφυλικὴ ἀλδεύδη, δι' ἀποστάξεως ἐν κενῷ, ἐξακολουθεῖ νὰ ἀνάγη τὸ φερίγγειον ὑγρὸν. Εἰς τὸ ὑπόλειμμα αὐτὸ ἀνευρέθησαν οἱ δύο ἀνυδρίται τῆς διφρουκτόζης, διετερολαιβουλοζάνη I καὶ II⁴.



Ἐκ τούτων ἡ διετερολαιβουλοζάνη I εἶναι διανυδρίτης δι-D-φρουκτοπυρανόζης 1,2':2,1' καὶ ἡ διετερολαιβουλοζάνη II διανυδρίτης D-φρουκτοπυρανόζης-D-φρουκτοφουρανόζης 1,2':2,1'. Ὁ τύπος τῆς τελευταίας ἀπεδείχθη ὑπὸ τοῦ Wolfson καὶ τῶν συνεργατῶν του⁵.

Οἱ H. C. S. De Whalley, N. Albon καὶ D. Gross⁶ κατὰ τὴν θέρμανσιν διαλυμάτων καλαμοσακχάρου ἀνεῦρον διὰ χρωματογραφίας χάρτου εἰς τὸ μὴ ζυμώμενον ὑπόλειμμα προϊόντα διασπάσεως τῆς φρουκτόζης ἀνάλογα πρὸς τὰ ἀνευρεθέντα ὑπὸ τῶν προηγουμένων ἐρευνητῶν. Συγκεκριμένως ἀνεῦρον τὰς διετερολαιβουλοζάνας καὶ ἔνωσιν τινα, ἣτις κατὰ πᾶσαν πιθανότητα εἶναι ἡ ἀλλουλόζη, ἡ ἐπιμερῆς φρουκτόζη ἢ ἀπομονωθείσα ὑπὸ τῶν Sattler καὶ Zerban⁷, ἣτις εἶχε Rf κατὰ τι μεγαλύτερον τῆς φρουκτόζης.

Ἐκτὸς τῶν ἀνωτέρω ὑλῶν τὸ μὴ ζυμώσιμον ὑπόλειμμα περιεῖχε καὶ ἄλλην τινὰ ἔνωσιν ἔχουσαν Rf μεγαλύτερον τῆς ἀλλουλόζης. Ἡ ἔνωσις αὕτη ἦτο κετονικῆς φύσεως, πιθανῶς ὁ μονομερῆς ἀνυδρίτης τῆς φρουκτόζης. Ἡ ἀνωτέρω ἔνωσις κατὰ τὴν παραμονὴν ἐντὸς ὕδατος μετετρέπετο βραδέως εἰς διετερολαιβουλοζάνη⁸ καὶ διὰ φαινυλυδραζίνης ἔδωσε φαινυλογλυκοζαζόνην σ.τ.198°.

Ἡ ὑπαρξὶς ἀναλόγων προϊόντων ἐντὸς τῶν ξηρῶν σταφίδων δὲν ἔχει μόνον ἐπιστημονικὴν σημασίαν διὰ τὸ φαινόμενον τῆς ξηράνσεως ἀλλὰ καὶ ἀναλυτικὴν, διότι ἡ ἀνίχνευσις αὐτῶν θὰ ἐπιτρέψῃ τὴν διάκρισιν τοῦ χυμοῦ σταφυλῶν ἀπὸ τοῦ ψυχροῦ ἐκχυλίσματος σταφίδων.

Πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτὸν ἐλήφθησαν ἐν τῷ ἐργαστηρίῳ διὰ πίεσεως χυμοὶ νωπῶν σταφυλῶν διαφόρων ποικιλιῶν (χορινθιακὴ μαύρη σταφίς, σουλτανίνα, ροδίτης, φράουλα καὶ ροζακιά). Διὰ τὴν μελέτην τῆς ἐπιδράσεως τῆς θερμοκρασίας ἐπὶ τοῦ

γλεύκους ισάριθμα δείγματα νωπών χυμών υπεβλήθησαν εις θέρμανσιν εντός ύδρο-
λούτρου 95° επί τετράωρον. Ἐπίσης ἐλήφθησαν εις θερμοκρασίαν 5-10 βαθμῶν
ψυχρὰ ἐκχυλίσματα μαύρης σταφίδος καὶ σουλτανίνας.

Τὰ ὡς ἄνω δείγματα υπεβλήθησαν εις ζύμωσιν πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῶν ζυμο-
σίων ὕδατανθράκων πρὸς μελέτην τοῦ μὴ ζυμωσίμου ὑπολείμματος.

Πρὸ τῆς ζυμώσεως εις ὅλα τὰ δείγματα ἐλήφθη τὸ εἰδικὸν βᾶρος, μετὰ δὲ
τὴν ζύμωσιν ἐγένετο προσδιορισμὸς τῶν μὴ ζυμωσίμων σακχάρων διὰ φελιγγείου
ὕγρου κατὰ Schoorl καὶ Regenbogen ὡς καὶ χρωματογραφικὴ ἀνίχνευσις τῶν
περιεχομένων ὕδατανθράκων.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΝ ΜΕΡΟΣ

α'. Χρησιμοποιηθέντα ὄργανα

1. Ὑάλινος θάλαμος κατερχομένης χρωματογραφίας.
2. Ἐπωαστικός θάλαμος ἀκριβείας $\pm 0,5^\circ$.
3. Κλασματῆρες κενοῦ τύπου Claissen μετ' ἐσφυρισμένων πωμάτων.
4. Χρωματογραφικαὶ στῆλαι διαστάσεων 2×10 cm.
5. Ψεκαστῆρ πεπιεσμένου ἀέρος.
6. Ζυγὸς Mohr ἀκριβείας $\pm 0,0005$.
7. Πυριατήριον ἀκριβείας $\pm 1,0^\circ$.

β'. Χρησιμοποιηθεῖσαι ὕλαι.

1. Διηθητικὸς χάρτης διὰ χρωματογραφίαν Whatman No. 1.
2. Ἄνιονανταλλακτικὴ ρητίνη Duolite A₄, ἀσθενῶς βασικῆ, κατασκευῆς Che-
mical Process Co. Ἀναγέννησις διὰ διαβιβάσεως διαλύματος ἀνθρακικοῦ νατρίου
5% εις ἀναλογίαν 50 ml ἀνά γρ. ρητίνης, καὶ ἐκπλυσίς δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος
ἕως ὅτου τὸ ὕδωρ τῆς ἐκπλύσεως δὲν ἔδιδε ἀντίδρασιν ἀλκαλικὴν ὡς πρὸς φαινολο-
φθαλεΐνην.

3. Κατιονανταλλακτικὴ ρητίνη Duolite C-20, ἰσχυρῶς ὄξινο, κατασκευῆς
Chemical Process Co. Ἀναγέννησις διὰ διαβιβάσεως ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος 5%, εις
ἀναλογίαν 50 ml ἀνά γρ. ρητίνης καὶ ἐκπλυσίς δι' ἀπεσταγμένου ὕδατος μέχρις ὅτου
τὸ ὕδωρ τῆς ἐκπλύσεως δὲν ἔδιδε ἀντίδρασιν ὄξινον ὡς πρὸς ἡλιανθίνην.

4. Διάλυμα ὀξαλικῆς ἀνιλίνης. Παρασκευάζεται διὰ διαλύσεως 0,9 ml ἀνιλίνης,
προσφάτως ἀποσταχθείσης, ἐντός 0,1 N διαλύματος ὀξαλικοῦ ὀξέος.

5. Ἀλκοολικὸν διάλυμα α-ναφθόλης 1% ἀναμειγνύεται μετὰ φωσφορικοῦ ὀξέος
εἰδ. β. 1,71 εις ἀναλογίαν 10 : 1 κατ' ὄγκον.

6. Ἀμμωνιακὸν διάλυμα νιτρικοῦ ἀργύρου. Διάλυμα νιτρικοῦ ἀργύρου 5% ἀνα-
μειγνύεται μετὰ πυκνῆς ἀμμωνίας μέχρις ἀναδιαλύσεως τοῦ σχηματιζομένου ἰζήματος.

7. Κανονική προπυλική αλκοόλη E. Merck.
8. Κανονική βουτυλική αλκοόλη E. Merck.
9. Όξιнок αιθυλεστέρ E. Merck.

γ'. Χρησιμοποιηθεῖσαι μέθοδοι.

1. Προσδιορισμός αναγόντων σακχάρων κατὰ Schoorl-Regenbogen⁹.

2. Προσδιορισμός μὴ ζυμωσίμων σακχάρων. Πρὸς τοῦτο ἐλήφθησαν 100 ml χυμοῦ, προσετέθη 1,0 ml αἰωρήματος ἄρτοζύμης 20% καὶ ἀφέθησαν πρὸς ζύμωσιν ἐντὸς ἐπιωαστικοῦ κλιβάνου 25° ἐπὶ 10-15 ἡμέρας. Ἡ ζύμωσις ἐπερατοῦτο ὅταν 0,005 ml τοῦ ζυμουμένου ὑγροῦ δὲν εἰδείκνυον κατὰ τὴν χρωματογράφησιν τὴν παρουσίαν γλυκόζης καὶ φρουκτόζης. Ἐν συνεχείᾳ ἀπεχωρίζετο ἡ ζύμη διὰ ποσοτικῆς διηθήσεως καὶ τὸ διήθημα διεβιβάζετο διὰ στηλῶν C-20 τὸ πρῶτον καὶ A-4 κατόπιν πρὸς ἀπομάκρυνσιν τῶν ἰόντων καὶ χρωστικῶν ὑλῶν τοῦ χυμοῦ. Ὁ οὕτω κατεργασθεὶς χυμὸς ὑπέστη συμπίκνωσιν ἐν κενῷ 40 m.m.Hg ἐξ ὑδρολούτρου θερμοκρασίας 30-40°. Τὸ ληφθὲν μετὰ τὴν συμπίκνωσιν ὑγρὸν συνεπληρώθη εἰς ὄγκον 10 ml καὶ ἐχρησιμοποιήθη διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν μὴ ζυμωσίμων σακχάρων κατὰ Schoorl-Regenbogen καὶ τὴν χρωματογραφικὴν ἀνίχνευσιν τῶν περιεχομένων ὕδατανθράκων.

3. Χρωματογραφικὴ ἀνίχνευσις ὕδατανθράκων. Ἐπὶ τεμαχίου διηθητικοῦ χαρτοῦ διαστάσεων 30×22 cm καὶ εἰς ἀπόστασιν 5 cm ἀπ' ἀλλήλων ἐποποθετήθησαν σταγόνες 0,010 ml ἐκ τοῦ ἐξεταζομένου διαλύματος. Μετὰ τὴν ξήρανσιν τῶν σταγόνων ὁ χαρτὴς ἐποποθετήθη ἐντὸς τοῦ θαλάμου ἐπὶ τετράωρον πρὸς ἐξισορρόπησιν καὶ ἐν συνεχείᾳ ἀφέθη νὰ ρεῦσῃ ἐντὸς τοῦ σκαφιδίου ὁ διαλύτης.

Εἰς ἐκάστην περίπτωσιν ἐχρησιμοποιήθησαν τὰ ἀκόλουθα δύο συστήματα διαλυτῶν.

- α'. Κανονικὴ προπυλικὴ αλκοόλη: ὀξιнок αιθυλεστέρ: ὕδωρ 70:20:10 κατ' ὄγκον.
- β'. Κανονικὴ βουτυλικὴ αλκοόλη: ὀξιнок δξύ: ὕδωρ 50:40:10 κατ' ὄγκον.

Εἰς ἀμφοτέρα τὰ συστήματα διαλυτῶν ἐφηρμόσθη συνεχῆς ροὴ τοῦ διαλύτου ἐπὶ 24ωρον εἰς τὸ πρῶτον καὶ ἐπὶ 48ωρον εἰς τὸ δεύτερον.

Μετὰ τὴν πάροδον τοῦ ἀνωτέρου χρονικοῦ διαστήματος τὰ χρωματογραφήματα ἀπεμακρύνθησαν τοῦ θαλάμου καὶ ἀφέθησαν εἰς τὸν ἀέρα πρὸς ξήρανσιν. Ἐν συνεχείᾳ ἐψεκάσθησαν ἀπὸ τὰς δύο πλευράς.

Τὰ ψεκασθέντα δι' ἀντιδραστηρίου ὀξαλικῆς ἀνιλίνης ἐθερμάνθησαν ἐντὸς πυριατηρίου θερμοκρασίας 105° ἐπὶ 10-20 λεπτὰ πρὸς ἐμφάνισιν τῶν κηλίδων. Τὰ ἀνάγοντα σάκχαρα ἐμφανίζονται ὑπὸ μορφὴν κιτρινοκαστανῶν κηλίδων, αἱ δὲ ἀλδοπεντόζαι ὑπὸ μορφὴν ἐρυθρῶν κηλίδων. Ὅριον ἀνιχνεύσεως 2-5 μg.

Τὰ ψεκασθέντα δι' αντιδραστηρίου α-ναφθόλης έθερμάνθησαν εις θερμοκρασίαν 90° μέχρις έμφανίσεως κυανοϊωδών κηλίδων. Διά τοῦ αντιδραστηρίου τούτου έμφανίζονται μόνον αί κετόζαι⁸, ὡς ἐκ τούτου εἶναι ειδικόν αντιδραστήριον διά φρουκτόζην, καλαμοσάκχαρον καί ραφινόζην. Όριον άνιχνεύσεως 5 μg.

Τὰ ψεκασθέντα δι' αντιδραστηρίου άμμωνιακοῦ άργύρου έθερμάνθησαν εις 105° μέχρις έμφανίσεως μελανών κηλίδων. Διά τοῦ αντιδραστηρίου τούτου έμφανίζονται ὅλοι οἱ ὕδατάνθρακες καί αἱ πολυαλκοόλαι. Όριον άνιχνεύσεως 1-5 μg.

Τὰ άποτελέσματα τῶν προσδιορισμῶν, ἤτοι τὸ ειδικόν βάρος, τὸ ποσόν τῶν μη ζυμώσιμων σακχάρων έκπεφρασμένον εις ίμβερτοσάκχαρον καί ὁ άριθμὸς τῶν παρατηρηθεισῶν κατὰ τήν χρωματογράφησιν κηλίδων άναγράφονται εις τὸν παρατιθέμενον κατωτέρω πίνακα: I.

Σχόλια ἐπὶ τοῦ πειραματικοῦ μέρους.

Εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις έχρησιμοποιήθη συνεχῆς χρωματογράφησις, ἴνα καταστῆ δυνατὴ ἡ διάκρισις ενώσεων παραπλησίου Rf εις μίαν διάστασιν. Πρὸς τοῦτο ὁ χάρτης έκόπη εις τὸ κάτω άκρον κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε νά σχηματίζονται άκμαί εις συμμετρικάς άποστάσεις καί ὁ διαλύτης άφέθη νά έκρέη ἐκ τῶν άκμῶν. Ὡς ἐκ τούτου διά τὸν χαρακτηρισμὸν τῶν έμφανισθεισῶν κηλίδων έχρησιμοποιήθη ἀντὶ τῆς Rf ἡ Rξ, ἥτις εἶναι ὁ λόγος τῆς διανυθείσης άποστάσεως ὕφ' εκάστης κηλίδος ἐκ τῆς άφετηρίας πρὸς τήν άπόστασιν τήν ὁποίαν διήνυσεν ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας γνωστὴ κηλὶς ξυλόζης ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ χρωματογραφήματος.

Εἰς τὸ σύστημα προφυλικῆς άλκοόλης: ὀξικοῦ αιθυλεστερός: ὕδατος, εις τὰ δείγματα νωπῶν χυμῶν έμφανίζονται δι' ὀξαλικῆς άνιλίνης αἱ ἐξῆς κηλίδες. Κηλὶς α κιτρινοκαστανῆ Rξ 0,18, β κιτρινοκαστανῆ Rξ 0,37, γ κιτρινοκαστανῆ Rξ 0,66, δ ροδόχρους Rξ 0,84 καί ε ροδόχρους Rξ 1.

Εἰς τὸ αὐτὸ σύστημα τὰ ψυχρὰ έκχυλίσματα ξηρῶν σταφίδων καί τὰ θερμομανθέντα δείγματα νωπῶν χυμῶν, παρουσιάζουν δύο άκόμη κηλίδας τὰς ζ καί η συγχεομένας ὑπὸ μορφήν έπιμήκουσ κηλίδος κιτρινοκαστανοῦ χρώματος Rξ 1,27 καί 1,43. Ἐκ τῶν κηλίδων αὐτῶν αἱ δ καί ε άπεδείχθη διά συγχρωματογραφήσεως ὅτι έχουν τήν αὐτὴν Rf πρὸς τήν άραβινόζην ἡ δ καί πρὸς τήν ξυλόζην ἡ ε. Διά διαφορικῆς έμφανίσεως τῶν κηλίδων ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ χρωματογραφήματος ἀφ' ενὸς δι' ὀξαλικῆς άνιλίνης καί ἀφ' έτέρου δι' α-ναφθόλης άπεδείχθη ὅτι ἡ κηλὶς ε δὲν εἶναι κετόζη, διότι δὲν έμφανίζεται διά τοῦ αντιδραστηρίου τῆς α-ναφθόλης. Εἰς τήν θέσιν τῆς κηλίδος δ, ἥτις συμπίπτει πρὸς άραβινόζην, έμφανίζεται κετόζη τις ελαφρῶς μικροτέρας Rf. Πιθανῶς πρόκειται περὶ δύο κηλίδων, μιᾶς άλδοπεντόζης καί μιᾶς κετόζης (τῆς φρουκτόζης) άτελῶς διαχωρισθεισῶν. Αἱ λοιπαὶ κηλίδες τόσον τῶν νωπῶν χυμῶν

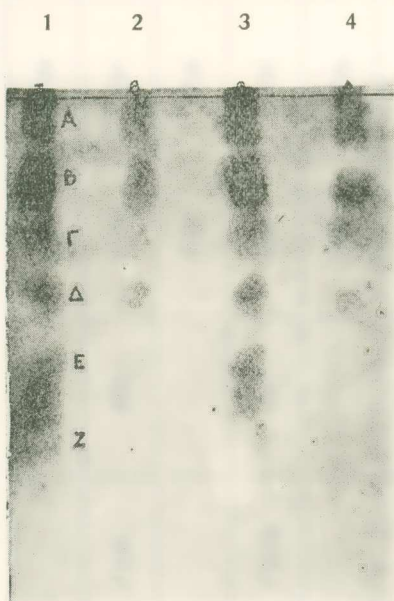
ΠΙΝΑΚ Ι

| α/α | Δ Ε Ι Γ Μ Α | Είδ. βάρος 20 ^ο | Εκχύλιμα γρ. ανά λίτρον | Μή ζυμώσιμα ανά λίτρον | Μή ζυμώσιμα ανά 100 γρ. έκχ. | ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΚΗΛΙΔΕΣ | |
|-----|---|----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------------|----------------------|-----------|
| | | | | | | Προτυπική | Βουτυλική |
| 1 | Χυμός νωπής κορινθιακής σταφίδος | 1,0973 | 222 | 0,48 | 0,21 | αβγδε | ΑΒΓΔ |
| 2 | Ψυχρόν εκχύλιμα ξηράς κορινθιακής σταφίδος | 1,0784 | 190 | 1,51 | 0,79 | αβγδεξη | ΑΒΓΔΕΖ |
| 3 | Χυμός νωπής σουλτανίνας | 1,0802 | 194 | 0,43 | 0,22 | αβγδε | ΑΒΓΔ |
| 4 | Χυμός νωπής σουλτανίνας θερμανθείς | | | | | αβγδεξη | ΑΒΓΔΕΖ |
| 5 | Ψυχρόν εκχύλιμα ξηράς σουλτανίνας | 1,0638 | 202 | 1,31 | 0,65 | αβγδεξη | ΑΓΓΔΕΖ |
| 6 | Χυμός ροδίτου | 1,0954 | 228 | 0,38 | 0,17 | αβγδε | ΑΒΓΔ |
| 7 | Χυμός ροδίτου θερμ. | | | | | αβγδεξη | ΑΒΓΔΕΖ |
| 8 | Χυμός φράουλας | 1,0788 | 191 | 0,42 | 0,21 | αβγδε | ΑΒΓΔ |
| 9 | Χυμός φράουλας θερμ. | | | | | αβγδεξη | ΑΒΓΔΕΖ |
| 10 | Χυμός ροζαζι | 1,100 | 238 | 0,49 | 0,21 | αβγδε | ΑΒΓΔ |
| 11 | Χυμός ροζαζι θερμ. | | | | | αβγδεξη | ΑΒΔΔΕΖ |

όσον και τῶν θερμανθέντων και τῶν ψυχρῶν ἐκχυλισμάτων ξηρῶν σταφίδων ἐμφανίζονται διὰ α-ναφθόλης και πρέπει νὰ ὀφείλωνται εἰς κετόζας ἢ παράγωγα αὐτῶν.

Εἰς τὸ σύστημα βουτυλικῆ ἀλκοόλη: ὀξικὸν ὀξὺ: ὕδωρ, εἰς τὰ δείγματα νωπῶν χυμῶν ἐμφανίζονται δι' ὀξαλικῆς ἀνιλίνης αἱ ἐξῆς κηλίδες. Κηλὶς Α κυτρινοκαστανῆ Rξ 0,05, Β κυτρινοκαστανῆ Rξ 0,37, Γ ροδόχρους Rξ 0,78 και Δ ροδόχρους Rξ 1,00 (πρβλ. χρωματογράφημα ὑπ' ἀριθ. 1).

Εἰς τὸ αὐτὸ σύστημα τὰ ψυχρὰ ἐκχυλίσματα ξηρῶν σταφίδων και τὰ θερμανθέντα δείγματα νωπῶν χυμῶν παρουσιάζουν δύο ἀκόμη κηλίδας Ε και Ζ Rξ 1,70



Χρωματογραφήματα.

1. Ἐκχύλισμα ξηρᾶς κορινθιακῆς.
2. Νωπὴ κορινθιακῆ.
3. Ἐκχύλισμα ξηρᾶς σουλιανίνης.
4. Νωπὴ σουλιανίνα.

ἔδειξε περισσοτέρας κηλίδας, διότι διὰ τοῦ ἀντιδραστηρίου αὐτοῦ ἐμφανίζονται και αἱ πολυαλκοόλαι. Οὕτως εἰς τὴν θέσιν τῶν κηλίδων ζ, η και Ε, Ζ, ἐμφανίζεται ἡ κηλὶς τῆς γλυκερίνης και κατ' αὐτὸν τὸν τρόπον δὲν εἶναι δυνατὴ ἡ ἀνίχνευσις τῶν κηλίδων αὐτῶν διὰ τοῦ ἀντιδραστηρίου τούτου. Ἡ παρουσία τῆς γλυκερίνης παρεμποδίζει ἴσως και τὸν τέλειον χρωματογραφικὸν διαχωρισμὸν τῶν κηλίδων τῆς περισχῆς αὐτῆς λόγω αὐξήσεως τῆς συγκεντρώσεως ἐπὶ τοῦ προσοφορητοῦ.

Ἀξιοσημείωτον εἶναι ὅτι εἰς τὸ σύστημα, η-βουτυλικῆ ἀλκοόλη: ὀξικὸν ὀξὺ: ὕδωρ

και 1,87, συγχεομένας ὑπὸ τὴν μορφήν ἐπιμήκους κηλίδος κυτρινοκαστανοῦ χρώματος. Ἐκ τῶν κηλίδων αὐτῶν αἱ Γ και Δ ἀπεδείχθη διὰ συγχρωματογραφήσεως ὅτι ἔχουν τὴν αὐτὴν Rf πρὸς τὴν ἀραβινόζην ἢ Γ και πρὸς τὴν ξυλόζην ἢ Δ. Διὰ διαφορικῆς ἐμφανίσεως τῶν κηλίδων ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ χρωματογραφήματος ἀφ' ἑνὸς δι' ὀξαλικῆς ἀνιλίνης και α-ναφθόλης ἀφ' ἑτέρου ἀπεδείχθη ὅτι ἡ κηλὶς Δ δὲν εἶναι κετόζη. Εἰς τὴν θέσιν τῆς κηλίδος Γ, ἣτις συμπίπτει πρὸς τὴν ἀραβινόζην, ἐμφανίζεται κετόζη τις ἐλαφρῶς μικροτέρας Rf. Πιθανῶς πρόκειται περὶ δύο κηλίδων, μιᾶς ἀλδοπεντόζης και μιᾶς κετόζης ἀτελῶς διαχωρισθεισῶν. Αἱ λοιπαὶ κηλίδες τόσον τῶν νωπῶν χυμῶν ὅσον και τῶν θερμανθέντων και τῶν ψυχρῶν ἐκχυλισμάτων ξηρῶν σταφίδων ἐμφανίζονται διὰ α-ναφθόλης και πρέπει νὰ ὀφείλωνται εἰς κετόζας ἢ παράγωγα αὐτῶν.

Ἡ χρησιμοποίησις ἀμμωνιακοῦ διαλύματος ἀργύρου διὰ τὴν ἐμφάνισιν τῶν κηλίδων

έμφανίζονται από τής αφετηρίας μέχρι και τής θέσεως τής ξυλόζης τέσσαρες έν όλω κηλίδες, ένώ εις τò σύστημα, η-προπυλική άλλκοόλη: όξικός αιθυλεστήρ: ύδωρ, έμφανίζονται πέντε. Φαίνεται ότι εις τò πρώτον σύστημα δύο κηλίδες, πιθανώς αι πλησιέστεραι πρòς τήν αφετηρίαν, δέν διαχωρίζονται λόγω μικρού και παραπλησίου Rf.

Εις άμφοτέρα τά συστήματα έπι νωπών χυμών δέν έμφανίζονται κηλίδες μεγαλύτερου Rf τής ξυλόζης. Άντιθέτως οι θερμανθέντες νωποι χυμοί και τά ψυχρά έκχυλίσματα ξηρών σταφίδων έμφανίζουν κιτρινοκαστανοχρούς κηλίδας μεγαλύτερου Rf τής ξυλόζης.

Τελικώς έκ τής συγχρωματογραφήσεως και εις τά δύο συστήματα διαλυτών είναι πολύ πιθανόν ότι αι δύο έρυθραι κηλίδες όφείλονται εις άραβινόζην και ξυλόζην. Περαιτέρω έπιβεβαίωσις τής ταυτότητος τών δύο αυτών ένώσεων δέν έγένετο. Η κηλιδ ή άντιστοιχούσα εις τήν ξυλόζην είναι τόσον σαφής, ώστε δύναται νά χρησιμοποιηθῆ άντι άλλου μάρτυρος δια τόν καθορισμόν τής σχετικῆς ως πρòς αυτήν θέσεως τών λοιπών κηλίδων του χρωματογραφήματος. Αι λοιπαί κηλίδες τόσον τών νωπών χυμών όσον και τών ψυχρών έκχυλισμάτων ξηρών σταφίδων όφείλονται εις όλιγοσακχαρίτας, και πιθανώς εις άνυδροπαράγωγα τής φρουκτόζης ως τά παρατηρηθέντα υπό του Zerban. Η έλλειψις καθαρών διετερολαιβουλοζανών δέν επέτρεψε τήν περαιτέρω έρευναν έπι τής ταυτότητος τών ένώσεων αυτών. Πάντως τò γεγονός ότι αι κηλίδες αυταί καθίστανται έντονότεραι κατά τήν θέρμανσιν τών νωπών χυμών ένισχύει τήν άποψιν αυτήν.

Τò σπουδαιότερον όμως σημείον από άναλυτικῆς άπόψεως είναι αι κηλίδες με μεγαλύτερον Rf τής ξυλόζης, διότι ή άνίχνευσις αυτών έπιτρέπει τήν διάκρισιν τών νωπών χυμών από τά ψυχρά έκχυλίσματα ξηρών σταφίδων. Τò γεγονός αυτό θα έπιτρέψῃ πιθανώς τήν διάκρισιν του ξηροσταφιδίτου από του συνήθους οίνου έκ χυμού νωπών σταφυλών, εάν άποδειχθῆ ότι ή συνήθης οίνοποίησης δέν συντελεεί εις τήν δημιουργίαν προϊόντων άλλοιώσεως του ίμβερτοσακχάρου, αναλόγων πρòς τά παρατηρηθέντα εις τās σταφίδας και τους θερμανθέντας χυμούς.

Η παρατηρηθεΐσα τέλος κατά τήν θέρμανσιν και ξήρανσιν αύξησις τών μη ζυμωσίμων άλλ' άναγούσων τò φελίγγειον μη πτητικων ύλων, άποτελεεί έν άκόμη πολύτιμον άναλυτικόν στοιχείον έπι του ζητήματος τούτου.

SUMMARY

The non-fermentable sugars of the grapes and raisins have been investigated by paper chromatography xylose, arabinose and four oligosaccharides and ketose compounds were found. There is a difference between grapes and raisins because the raisins only contain a spot moving in the chromatogram faster than the xylose. The same difference in the chromatogram was observed between fresh and heated grape juices.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. CLEMENTE TARANTOLA, Chemical Abstracts 1950, 11016. e.
2. W. BÜCHI und H. DEUL, *Helv. chim. Acta* **37**, 1950, 1932, 8.
3. SATTLER and ZERBAN, *Ind. Eng. chem.* **37**, 1945, 1133.
4. WOLFROM and BLAIR, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1948, 2406.
5. WOLFROM, BINKLEY, SHILLING and HILTON, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1951, 3553.
6. H. C. S. DE WHALLEY, N. ALBON and D. GROSS, *Analyst*, **76**, 1951, 287.
7. SATTLER and ZERBAN, *Ind. Eng. Chem.* **34**, 1942, 1180.
8. I. SATTLER, F. W. ZERBAN, C. L. CLARK and CHIA-CHEN CHU, N. ALBON, D. GROSS and H. C. S. DE WHALLEY, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1952, 1127.
9. Σ. ΓΑΛΑΝΟΣ, *Χημεία Τροφίμων*, τόμ. Β. Ἀθήναι 1947, σελ. 180.

ΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΑ.— Ἡ καμπύλη θνησιμότητας ἐξ ἀνοξίας τῶν λευκῶν μυῶν κατόπιν ἐνέσεως ἀδρεναλίνης, ὑπὸ *K. Μοίρα* καὶ *A. Κουτσελίνη**. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Γεωργ. Ἰωακείμογλου.

Αἱ ὁρμόνοι τοῦ θυροειδοῦς καὶ τῶν ἐπινεφριδίων αὐξάνουν τὴν Β.Α.Υ.¹ διαφόρων πειραματοζῴων. Ἡ αὐξησης αὕτη παρατηρήθη καὶ ἐπὶ τοῦ ἀνθρώπου (1, 2).

Διὰ τὴν ἐνέργειαν αὕτην περισσότερον ἐμελετήθησαν ἡ θυροξίνη καὶ ἡ ἀδρεναλίνη, ἡ συνδεδασμένη χορήγησις τῶν ὁποίων παρουσιάζει σοβαρὰς ἐνδείξεις συνεργίας ὅσον ἀφορᾷ εἰς τὴν αὐξησην τῆς Β. Α. Υ. (3, 4, 5, 6).

Ἐπὶ τοῦ φυσιολογικοῦ ἀνθρώπου ἡ χορήγησις ἀδρεναλίνης αὐξάνει ὀλίγον μόνον τὴν Β. Α. Υ., ἐνῶ ἡ ἔνεσίς τῆς εἰς ὑπερθυροειδικὰ ἄτομα προκαλεῖ πολὺ μεγαλύτεραν αὐξησην². (Ἡ αὐξησης αὕτη ἀπετέλεσε καὶ διαγνωστικὸν σημεῖον τῆς νόσου)³.

Αἱ παρατηρήσεις αὗται ἀπέκτησαν καὶ ἄλλην σημασίαν διὰ τῶν γενομένων κατὰ τὰ τελευταῖα ἔτη ἐρευνῶν ἐξ ὧν προέκυψεν ὅτι αἱ ἀποδιδόμεναι εἰς τὴν θυροξίνην ἐνέργειαι ἀνήκουν εἰς ἄλλας συγγενεῖς πρὸς αὕτην ἐνώσεις (7, 8, 9, 10, 11), παραγομένας κυρίως εἰς τὸν τόπον ἐνεργείας αὐτῆς (12, 13, 14, 15, 16).

Ἡ λίαν ἐνδιαφέρουσα αὕτη ἀποψις διὰ τὸ ἀποδειχθῆ πλήρως ἀπαιτεῖ τὴν μελέτην τῶν διαφόρων σταδίων ἀνταλλαγῆς τῆς ὁρμόνης εἰς τοὺς ἰστούς. Ἐπὶ τοῦ ση-

* *K. MOIRAS and A. KOUTSELINIS, Application of anoxia method on adrenalin treated mice.*

¹ Βασικὴ ἀνταλλαγὴ τῆς ὕλης.

² Ἀπὸ πολλῶν ἡδὴ ἐτῶν αἱ κλινικαὶ παρατηρήσεις ὤθησαν εἰς τὴν εἰσαγωγὴν τῶν ἀδρενολυτικῶν παραγόντων εἰς τὴν θεραπείαν τοῦ ὑπερθυροειδισμοῦ. Ἡ ἐφαρμογὴ αὕτη δὲν ἔλαβε μεγάλην ἔκτασιν κυρίως λόγῳ τῶν ἀνεπιθυμητῶν ἐνεργειῶν τῶν ἀλκαλοειδῶν τῆς ἐρυσιβώδους οἰύρας, τὰ ὁποῖα ἐχρησιμοποιήθησαν πρὸς τὸν σκοπὸν αὐτόν.

³ Δοκιμασία κατὰ Goetsch.