

ΓΕΩΡΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ. — Συμβολή εις τὴν μελέτην τῆς συστάσεως τῶν Γλυκιδίων τῆς σαρκὸς τῶν Χαρουπίων, ὑπὸ **Θ. Κ. Φραγκοπούλου** καὶ **Κ. Π. Μπόβη***. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ τοῦ κ. Κωνστ. Βέη.

Εἶναι γνωστὴ ἡ σημασία τῶν καρπῶν τῆς κερατέας (*Ceratonia Siliqua*) διὰ τὴν βιομηχανίαν καὶ δὴ καὶ τοῦ οἴνοπνεύματος λόγῳ τῆς περιεκτικότητός των εἰς σάκχαρα.

Μέχρι τοῦδε ἐθεωρεῖτο ὅτι τὰ χαρούπια περιεῖχον ὡς ἀναγωγικὰ σάκχαρα τὸ ἱμπερτοσάκχαρον καὶ ὡς μὴ ἀναγωγικὰ τὴν σακχαρόζην. Ὁ Ὅρ. Μ. Ἀγγελίδης εἰς τὴν μελέτην του «*Contribution à l'étude des glucides de la caroube, Industries agricoles et alimentaires*, τεῦχ. Ἰαν. 1954, σελ. 31 - 34, ἀφοῦ ἀναφέρει τοῦτο, ἀκολούθως ἀποδεικνύει δι' ἐφαρμογῆς χρωματογραφικῶν μεθόδων τὴν ὑπαρξίν καὶ τῆς μαλτόζης.

Ἡμεῖς ἐπεδιώξαμεν νὰ ἐπιβεβαιώσωμεν τῆς ὑπαρξίν τῆς τελευταίας διὰ τοῦ γνωστοῦ συνδυασμοῦ τῆς χημικῆς μεθόδου μὲ τὴν πολωσιμετρίαν.

Πρὸς τοῦτο εἰς σειρὰν δειγμάτων ἐκ Κρήτης, Κυθῆρων, Πελοποννήσου καὶ Σάμου ἀφηρέθησαν τὰ σπέρματα, ἡ σὰρξ ἐκόπη χονδροειδῶς διὰ ψαλλίδος καὶ κατόπιν ἐγένετο ἄλσις εἰς ἀναμίκτην (=Mixer, Blender) Palladine χρησιμοποιοῦμένης τῆς δευτέρας (=μέσης) ταχύτητος.

Ἡ ἐκχύλις ἐγένετο διὰ θερμοῦ ὕδατος κατὰ τὴν μέθοδον τὴν ἐφαρμοζομένην εἰς τὴν βιομηχανίαν (βλ. *Α. Γ. Κωνσταντινίδου, Ο. Ι. Στεφανοπούλου καὶ Α. Δ. Μαράνη*: Πρῶται ὕλαι παραγωγῆς οἰκοπνεύματος καὶ μέθοδοι κατεργασίας αὐτῶν, Ἀθήναι 1951, σελ. 99 - 100). Ἡ κάθαρσις ἐγένετο διὰ προσθήκης βασικοῦ ὀξικκοῦ μολύβδου ἀποφευγομένης τῆς μεγάλης περισεύας τούτου καὶ κατόπιν ἠκολούθησε κατακρήνισις τῆς ἐλαφρᾶς περισεύας αὐτοῦ δι' ἀνθρακικοῦ νατρίου κατὰ τὴν τεχνικὴν, ἣν συνιστᾷ ὁ κ. Κ. Βέης.

Ὁ χημικὸς προσδιορισμὸς τῶν σακχάρων ἐγένετο κατὰ τὴν κλασσικὴν γνωστὴν μέθοδον τοῦ Gabriel Bertrand, ἡ δὲ πολωσιμετρία κατὰ τὰ γνωστά.

Συγκεκριμένως 20 γραμμάρια νωπῆς σαρκὸς παρελήφθησαν διὰ 1000 cm³ συνολικοῦ ὑγροῦ ἐκχύλισεως. Ἐκ τούτων ἐλήφθησαν 100 καὶ μετ' ἀνακάθαρσιν ἠραιώθησαν εἰς τὰ 200 cm³. Ἐπὶ 20 ἐκ τούτων προσδιωρίσθησαν τὰ ἀναγωγικὰ σάκχαρα κατὰ Bertrand (=σ mg εἰς ἀνεστραμμένον εἰς τὰ 20 ταῦτα κυβικά), ἐνῶ ἐπὶ μέρους τῶν ὑπολοίπων ἄλλων προσδιωρίσθη ἡ γωνία στροφῆς (=α). Ἐξ ἄλλου ἐκ τῶν 200 cm³, ὡς ἄνω, ἐλήφθησαν 100 καὶ ἠραιώθησαν μετ' ἀναστροφῆν εἰς τὰ 200 cm³

* TH. C. FRANGOPOULOS et C. P. BOVIS, Contribution à l'étude de la composition des glucides de la chair des caroubes.

καί ἐπὶ 20 μὲν ἐκ τούτων προσδιορίσθησαν τὰ (κατόπιν ἀναστροφῆς) συνολικά σάκχαρα (=σ' mg εἰς ἀνεστραμμένον εἰς τὰ 20 ληφθέντα κυβικά), ἐνῶ ἐπὶ μέρους τῶν ὑπολοίπων ἄλλων προσδιορίσθησαν ἡ (κατόπιν ἀναστροφῆς) γωνία στροφῆς (=α').

Δεχόμενοι νῦν (βλ. *N. X. Ρουσοπούλου*, Ἐργαστηριακαὶ σημειώσεις Γεωργικῆς Χημείας):

1) ὅτι ἡ ἀναγωγικὴ δύναμις τῆς D(+) γλυκόζης, D(-) φρουκτόζης καὶ τοῦ ἱμβερτοσακχάρου προσδιοριζομένων κατὰ Bertrand εἶναι ἴση περίπου κατὰ προσέγγισιν 1%

2) ὅτι ἀπὸ ἀπόψεως ἀναγωγικῆς δυνάμεως: 0,57 X ἄνυδρος μαλτόζη = ἱμβερτοσακχαρον

3) ὅτι προκειμένου περὶ συγκεντρώσεων κάτω τοῦ 10% (καὶ διὰ τὴν σακχαρόζην κάτω τοῦ 14%):

$$\rho_x = + 53^\circ \text{ διὰ τὴν γλυκόζην}$$

$$\rho_\psi = -103,5 + 0,56 \cdot T \text{ διὰ τὴν φρουκτόζην}$$

$$\rho_z = + 66,5 \text{ διὰ τὴν σακχαρόζην}$$

$$\rho_\phi = + 139^\circ \text{ διὰ τὴν μαλτόζην}$$

4) ὅτι: ἱμβερτοσακχαρον = 1,05 X σακχαρόζη = 1,05 X ἄνυδρος μαλτόζη

5) ὅτι τὸ μῆκος τοῦ σωλῆνος πολωσιμετρήσεως ἦτο 2 δεκατόμετρα

δυνάμεθα βᾶσει τῆς ἀκολουθηθείσης τεχνικῆς νὰ καταστρώσωμεν τὸ κάτωθι σύστημα:

$$X + \Psi + 0,57 \cdot \Phi = 0,5 \cdot \sigma \quad (= \text{ἀναγωγικὰ σάκχαρα εἰς ἱμβερτοσακχαρον } \% \text{ πρὸ ἀναστροφῆς})$$

$$X + \Psi + 1,05 \cdot Z + 1,05 \cdot \Phi = \sigma' \quad (= \text{ἀναγωγικὰ σάκχαρα εἰς ἱμβερτοσακχαρον } \% \text{ μετ' ἀναστροφῆν})$$

$$2\rho_x X + 2\rho_\psi \Psi + 2\rho_z Z + 2\rho_\phi \Phi = 10\,000 \cdot \alpha$$

$$2\rho_x X + 2\rho_\psi \Psi + 1,05 (\rho_x + \rho_\psi) \cdot Z + 2,1 \cdot \rho_x \Phi = 20\,000 \cdot \alpha'$$

ὅπου X, Ψ, Z, Φ = ἀντιστοίχως γλυκόζη, φρουκτόζη, σακχαρόζη, μαλτόζη % ἐπὶ τῆς νωπῆς σαρκός.

Ἡ χημικὴ ἀνάλυσις καὶ ἡ πολωσιμετρία ἔδωκαν οὕτω τοὺς ἀριθμοὺς τοὺς ἀναγεγραμμένους εἰς τὸν Πίνακα 1. Οὗτοι εἶναι μέσοι ὄροι πολλῶν παρατηρήσεων.

Θέτοντες τὰς τιμὰς 0,5·σ, σ', α καὶ α' εἰς τὸ σύστημα τοῦτο εὐρίσκομεν τὰς τιμὰς τῶν X, Ψ, Z καὶ Φ τὰς ἀναγεγραμμένας εἰς τὸν Πίνακα 2.

Ἐκφράζοντες ἕκαστον σάκχαρον ἐπὶ τοῖς % τῶν συνολικῶν σακχάρων εὐρίσκομεν τὰς τιμὰς τὰς ἀναγεγραμμένας εἰς τὸν Πίνακα 3.

Ἐξ ἄλλου λόγῳ τῆς σημασίας τοῦ pH διὰ τὰ ἐνζυματικὰ φαινόμενα, ὧν ἔδρα δύναται νὰ εἶναι ἡ σὰρξ τῶν χαρουπιῶν, προσδιορίσαμεν τοῦτο ἐπὶ τῶν δειγμάτων διὰ

τῆς μεθόδου τῶν χρωματομετρικῶν φυλλιδίων (Folienkolorimeter) τῆς ἀναλογίας σαρκός: ὕδατος ἐκχυλίσεως οὐσῆς 1 : 2,5. Τὸ pH εὐρέθη κυμαινόμενον περὶ τὸ 5,4. Ἡ τιμὴ αὕτη εἶναι σχετικῶς ὑψηλὴ ἐν συγκρίσει πρὸς ἄλλους καρπούς.

ΠΙΝΑΞ 1

TABLE 1

Ἀριθμὸς δείγματος No de l'échantillon	0,5. σ Ἀναγωγικὰ σάκχαρα εἰς ἱμβεροσάκχαρον % νοπῆς σαρκός Sucres reducteurs expri- més en sucre Inverti % de la Chair fraîche	σ' Συνολικὰ σάκχαρα εἰς ἱμ- βεροσάκχαρον % νοπῆς σαρκός Sucres totaux exprimés en Sucre Inverti % de la Chair fraîche	α° Γωνία στροφῆς πρὸ ἀνα- στροφῆς Deviation polarimétrique avant l'inversion	α'° Γωνία στροφῆς μετ' ἀνα- στροφῆς Deviation polarimétrique après l'inversion	Θερμοκρασία κατὰ τὴν Πολοσιμέτρῳ Temperature pendant le botage polarimétrique	Ὀγκομετρομένη δέγνης meq/100g νοπῆς σαρκός Acidite de titration meq/100g de la Chair fraîche	Ἀлкаλικότης τέφρας meq/100g νοπῆς σαρκός Alcalinité des cendres meq/100g de la Chair fraîche
4	11,60	44,30	+ 0,50	- 0,05	17°	23,50	21,92
6	13,30	45,30	+ 0,43	- 0,07	17°	22	20,34
11	9,30	43,50	+ 0,50	- 0,06	16°	19	23,33
16	8,62	46,36	+ 0,56	- 0,06	16,°5	16,50	30,80
17	11,10	44,50	+ 0,43	- 0,08	16,°5	20	24,89
18	10,45	45	+ 0,51	- 0,07	17°	12,50	28,66
19	10,90	45	+ 0,49	- 0,07	17°	11	25,50

ΠΙΝΑΞ 2

TABLE 2

	4	6	11	16	17	18	19
X = Γλυκόζη Glucose %	5,62	5,1	2,75	2,4	3,72	0,18	1,42
Ψ = Φρουκτόζη Frouctose %	3,7	6	3,7	3,4	5,5	5,6	5,6
Z = Σακχαρόζη Saccharose %	30	28,7	30,3	33,6	30,3	29	29,5
Φ = Μαλτόζη Maltose %	4	3,9	5	5,3	3,3	8,2	6,8
Συνολικὰ Σάκχαρα Sucres totaux %	43,32	43,7	41,75	44,5	42,82	42,98	43,32

Ἐπίσης διὰ τὸν αὐτὸν λόγον προσδιωρίσαμεν καὶ τὴν ὀγκομετρομένην ὀξύ-
τητα καὶ τὴν ἀлкаλικότητα τῆς τέφρας τῆς σαρκός. Ὡς γνωστὸν ἐκ τῆς ὀγκομε-
τρομένης ὀξύτητος καὶ τῆς ἀлкаλικότητος τῆς τέφρας τοῦ ἐκχυλίσματος δύναται

νά εύρεθη ή ρυθμιστική ικανότης ώς πρός τὸ pH (βλ. *N. X. Ρουσοπούλου*, Determination du pH et du pouvoir tampon par mesure de l'acidité de titration et de l'alcalinité des cendres, C.R.A.S. τόμ. 237, N° 14, σελ. 749 - 750, 1953).

Κατὰ τὰ ἄνω ἀποτελέσματα ἡμῶν δυνάμεθα νὰ κάμωμεν τὰς ἐξῆς διαπιστώσεις :

1) Ἡ εὐρέσις θετικῶν τιμῶν τοῦ Φ ἐπιβεβαιοῖ τὴν ὕπαρξιν τῆς μαλτόζης εἰς τὴν σάρκα τῶν χαρουπίων συμφώνως πρὸς τὴν ἀνακάλυψιν τοῦ *O. M. Ἀγγελίδου*. Ὡσαύτως ἐπεβεβαιώσαμεν τὴν παρατήρησιν τοῦ ἰδίου, ὅτι τὰ ὑγρά ἐκχυλίσεως δὲν ἔδωκαν ἀντίδρασιν ἀμύλου.

2) Ἐφαρμόζοντες τὴν μέθοδον Holdefleiss (βλ. *N. X. Ρουσοπούλου*, Μαθή-

ΠΙΝΑΞ 3

TABLE 3

	4	6	11	16	17	18	19
Γλυκόζη Glucose	12,95	11,7	6,6	5,4	8,7	0,4	3,3
Φρουκτόζη Fructose	8,55	13,7	8,8	7,2	12,9	13,1	13
Σακχαρόζη Saccharose	69,25	65,7	72,5	75,5	70,7	67,4	68,1
Μαλτόζη Maltose	9,25	8,9	12,1	11,9	7,7	19,1	15,6
	100	100	100	100	100	100	100

ματα Γεωργικῆς Χημείας. Ἀθῆναι 1956, σελ. 4 καὶ ἐπ.) εὐρίσκομεν τελείαν ἀρνητικὴν συσχέτισιν μεταξὺ γλυκόζης καὶ μαλτόζης. Τὸ αὐτὸ συμβαίνει καὶ μεταξὺ φρουκτόζης-σακχαρόζης. Εἰς ἀμφοτέρας τὰς περιπτώσεις εὐρίσκομεν $\Sigma(\Delta) = 24$, ἥτοι ὅσον δίδει ὁ τύπος: $\frac{(v+1)(v-1)}{2}$ (ὅπου $v=7$ εἰς τὴν περίπτωσίν μας). Τοῦτο σημαίνει ὅτι ἡ γλυκόζη καὶ ἡ φρουκτόζη τῆς σαρκὸς τῶν χαρουπίων εὐρίσκονται εἰς γενετικὰς σχέσεις ὕδρολυτικῆς φύσεως πρὸς τὴν σακχαρόζην (ἀμφότεροι) καὶ τὴν μαλτόζην (ἢ γλυκόζη).

3) Οἱ εὐρεθέντες ἀριθμοὶ εἶναι παραπλήσιοι πρὸς τοὺς εὐρεθέντας ὑπὸ τοῦ *O. M. Ἀγγελίδου* (βλ. ἔνθ' ἄνωτέρω), τοὺς ἐξῆς :

Γλυκόζη	13,60 %	ἐπὶ τῶν	συνολικῶν	σακχαρῶν
Φρουκτόζη	13,80 %	»	»	»
Σακχαρόζη	63,30 %	»	»	»
Μαλτόζη	9,30 %	»	»	»

Διαπιστούται ὅμως ὅτι εἰς τὰ ἀναλυθέντα ὑφ' ἡμῶν δείγματα δὲν εὔρομεν ἀναλογίαν γλυκόζης: φρουκτόζης παραπλησίαν τῆς μονάδος. Τοῦτο ἴσως ὀφείλεται εἰς τὸ ὅτι τὰ χαρούπια πλὴν τῆς ἀμυλάσης εἶναι δυνατὸν νὰ περιέχουν καὶ μαλτάση καὶ σακχαράση αἱ ὁποῖαι διασποῦν τοὺς ἀντιστοιχοῦς δισακχαρίτας εἰς διάφορον βαθμὸν.

Θὰ ἀνέμενέ τις ὅτι ἡ γλυκόζη (προερχομένη ἐκ τῆς σακχαρόζης καὶ μαλτόζης) ἔδει νὰ εἶναι πάντοτε περισσοτέρα τῆς φρουκτόζης (προερχομένης μόνον ἐκ τῆς σακχαρόζης), πλὴν τοῦτο εἰς τὴν πλειονότητα τῶν δειγμάτων δὲν συμβαίνει. Διὰ τοῦτο δύναται τις νὰ ὑποθέσῃ ἀφ' ἑνὸς μὲν ὅτι ἡ φρουκτόζη προέρχεται καὶ ἐκ διασπάσεως ἀγνώστων πολυσακχαριτῶν τῆς σαρκὸς καὶ ἀφ' ἑτέρου δὲ ὅτι ἡ γλυκόζη, ἥς εἶναι γνωστὸς ὁ ἐνεργειακὸς ρόλος, καταβολίζεται κατὰ προτίμησιν τῆς φρουκτόζης.

Τὰ ζητήματα ταῦτα θέλουσι ἀπασχολήσει ἡμᾶς εἰς μελλοντικὴν ἐργασίαν.

(Ἐκ τοῦ Ἐργαστηρίου Γεωργικῆς Χημείας τῆς Ἀνωτ. Γεωπονικῆς Σχολῆς Ἀθηνῶν).

R É S U M É

Les auteurs par analyse chimique et polarimétrique de la chair du fruit du Caroubier (*Ceratonia siliqua*) y ont confirmé la présence du maltose, démontrée par voie chromatographique par Mr O. Angelidis dès 1954.

Des analyses il résulte que le rapport glucose: fructose dans les échantillons analysés n'est pas comme dans le sucre interverti égal à l'unité, mais que prédomine le fructose et plus rarement le glucose. Pour expliquer le premier cas, il faut bien admettre que le fructose en excès provient, soit de l'hydrolyse d'un polysaccharide inconnu de la chair, soit d'un métabolisme préférentiel du glucose, dont on connaît le rôle énergétique par rapport au rôle plastique du fructose.