

ΕΥΚΛΕΙΔΟΥ Ι. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΟΥ

ΥΦΗΓΗΤΟΥ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΕΝ ΤΩ ΕΘΝΙΚΩ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΩ

*Τῷ κ. Α. Κεϊνολά  
με ἰστορὶν ἐπιτίμων  
Γραμμῆς*

ΑΙ

ΝΕΩΤΕΡΑΙ ΘΕΩΡΙΑΙ ΠΕΡΙ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ  
ΤΗΣ ΑΛΚΟΟΛΙΚΗΣ ΖΥΜΩΣΕΩΣ

Βιβλιοθήκη  
Αναστασίου Σ. Κόνστα  
(1897-1992)

ΕΝΑΡΚΤΗΡΙΟΣ ΕΠΙ ΥΦΗΓΕΣΙΑ ΛΟΓΟΣ

ἐκφωνηθεὶς τῇ 5 Φεβρουαρίου 1932.



ΑΘΗΝΑΙ

1932

### **Κυρίες και Κύριοι**

Ἀρχόμενος σήμερον τῶν παραδόσεών μου θεωρῶ καθήκον νὰ ἐκφράσω τὴν εὐγνωμοσύνην μου πρὸς τὴν Σεβαστὴν Σχολὴν διὰ τὴν τιμὴν, ἣν μοι προσεποίησε ἐκλέξασά με ὑφηγητὴν εἰς τὸ μάθημα τῆς Ὁργανικῆς Χημείας, πρὸς τὸν κ. ἐπὶ τῆς Παιδείας Ὑπουργὸν διὰ τὸν διορισμὸν μου καθὼς καὶ πρὸς τὸν Σεβαστὸν μου Διδάσκαλον τὸν καθηγητὴν κ. Κ. Ζέγγελην τὸν πρῶτον διδάξαντά με τὴν Χημείαν.

Προτοῦ εἰσελθῶ εἰς τὸ θέμα τῆς σημερινῆς μου ὁμιλίας νομίζω ἀπαραίτητον νὰ ἀναφέρω ὅτι ἐλλείπει Ἑλλ. Ὀνοματολογίας ἐν τῷ ἐδικῷ κλάδῳ τῆς Χημείας τῶν Ζυμώσεων, εἰς πλείστας περιπτώσεις ἡγυκάσθη νὰ δημιουργήσω ἐδικοὺς ὄρους προσαπαθήσας νὰ μὴ ἀπομακρυνθῶ τῶν γενικῶν κατευθύνσεων, ἃς ὁ ἀξιότιμος Καθηγητὴς κ. Γ. Ματθαίopoulos ἐπὶ τοῦ πεδίου τῆς Χημικῆς ὀνοματολογίας τόσο ἐπιτυχῶς ἔχει χαράξῃ.

### **Κυρίες και Κύριοι !**

Παρήλθον 100 καὶ πλέον ἔτη ἀφ' ὅτου ὁ Wöhler παρεσκεύασε τὸ πρῶτον συνθετικῶς τὴν οὐρίαν καὶ τὸ ὀξαλικὸν ὄξύ, σώματα ἅτινα ὡς ἀπαντῶντα ἐν τῇ φύσει, ἐνομιζέτο μέχρι τότε, ὅτι μόνον διὰ ζωϊκῆς ἐνεργείας ἦτο δυνατόν νὰ παραχθοῦν. Ἐκτοτε ἑκατοντάδες τοιούτων σωμάτων κατέστη δυνατόν νὰ παρασκευασθοῦν ἐν τῷ χημικῷ ἐργαστηρίῳ.

Ἐὰν ὅμως ἀπὸ ἀπόψεως ἀριθμοῦ τῶν συνθετικῶς παρασκευαζομένων σωμάτων ἢ σύγχρονος ὀργανικῆς Χημείας κατ' οὐδὲν ἔχει νὰ φθονήσῃ τὴν φύσιν, ἀπὸ ἀπόψεως μεθόδων δὲν συμβαίνει τὸ αὐτό.

Ἐὰν ἀναλογισθῶμεν ὅτι τὸ ζῶν φυτικὸν ἢ ζωικὸν κύτταρον πραγματοποιεῖ τὴν σύνθεσιν πολυπλοκωτάτων ἐνώσεων, διεργεῖ

ὀξειδώσεις ἀναγωγάς, διασπάσεις ἀλύσσιων ἀνθρακος δι' ἀπλουστάτων μέσων καὶ συγκρίνωμεν ταῦτα μὲ τὰ κατὰ τὸ μᾶλλον ἢ ἦττον βάνανυσα μέσα, τὰ ὁποῖα χρησιμοποιοῦμεν ἐν τῷ ἐργαστηρίῳ, βλέπομεν πόσον μακρὰν ἀκόμη εὐρισκόμεθα ἀπὸ τοῦ νὰ ἐξιχνιάσωμεν τὰς μεθόδους τῆς φύσεως.

Ἀκριβῶς διὰ τὸν λόγον τοῦτον ἡ νεωτέρα ἔρευνα ἐστράφη σχεδὸν ἐξ ὀλοκλήρου πρὸς τὴν διερεύνησιν τῶν φαινομένων τῆς ζώσης ὕλης, φαινομένων προκαλουμένων, ἐκ τῆς δράσεως καταλυτῶν παραγομένων ὑπὸ τοῦ ζῶντος κυττάρου, οὓς καλοῦμεν ἔνζυμα.

Ἐν τῶν φαινομένων τούτων ἀναμφιβόλως ἐκ τῶν πλέον ἐνδιαφερόντων ἀλλὰ καὶ πλέον πολυπλόκων εἶναι τὸ φαινόμενον τῆς ἀλκοολικῆς ζυμώσεως.

Ἡ ὑπὸ τοῦ Neuberger καὶ συνεργατῶν του διευκρίνισις τοῦ μηχανισμοῦ τοῦ φαινομένου τούτου, ἡ νεωστὶ ὑπὸ τοῦ Wieland καὶ ἄλλων κατάδειξις τῶν στενῶν δεσμῶν, οἵτινες ὑφίστανται μεταξύ ζυμώσεως καὶ ἀναπνοῆς, ἤγαγον ἡμᾶς εἰς τὴν ἐκλογὴν ὡς θέματος τῆς σημερινῆς μας ὀμιλίας τὰς ἐπὶ τοῦ πεδίου τούτου ἐπιτευχθείσας προόδους τῆς ἐρεύνης.

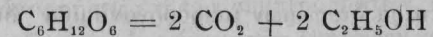
Ἡ ἀλκοολικὴ ζύμωσις εἶναι φαινόμενον γνωστὸν εἰς τὴν ἀνθρωπότητα ἀπὸ χιλιετηρίδων. Ἐκτοτε εἶναι γνωστὸν ὅτι σακχαροῦχον ὑγρὸν ἀφιέμενον ἐπὶ τι χρονικὸν διάστημα μεταβάλλεται εἰς ὑγρὸν οἶνοπνευματοῦχον τῆς μεταβολῆς ταύτης συνοδευομένης ὑπὸ ἀθρόας ἐκλύσεως ἀερίου, ὅπερ βραδύτερον ἀνεγνωρίσθη ὡς διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος.

Ἀλλὰ ποία ἡ αἰτία τοῦ φαινομένου τούτου καὶ κατὰ ποῖον τρόπον τὰ ζυμώσιμα σάκχαρα διασπῶνται πρὸς αἰθυλαλκοόλην (οἶνοπνευμα) καὶ διοξειδίου τοῦ ἀνθρακος; Τοῦτο ἦτο, καὶ ἐν μέρει ἐξακολουθεῖ νὰ εἶναι, τὸ ἀπασχολοῦν τὴν ἐπιστήμην πρόβλημα.

Καὶ ὅσον ἀφορᾷ μὲν τὴν αἰτίαν τῆς ζυμώσεως ὡς ἔναρξις τῆς ἐπιστημονικῆς ἐρεύνης δύναται νὰ θεωρηθῇ ἡ κατὰ τὸ 1680 ὑποβολὴ τῆς ζύμης εἰς μικροσκοπικὴν ἐξέτασιν ὑπὸ τοῦ Leeuwenhoek ὅσον ἀφορᾷ δὲ τὰ ἀποτελέσματα τῆς ζυμώσεως πρῶτος ὁ Lavoisier ἀναφέρει ἐν τῷ *Traité elem. de chimie* (1789), ὅτι αἱ κατὰ τὴν ἀλκοολικὴν ζύμωσιν δράσεις ἔχουν ὡς ἀποτέλεσμα τὴν παραγωγὴν αἰθυλαλκοόλης καὶ  $\text{CO}_2$ .

Βραδύτερον ὁ Gay Lussac διετύπωσε τὸ ἀποτέλεσμα τῆς ζυμώ-

σεως ποσοτικῶς διὰ τύπου ὅστις καὶ σήμερον ἐν γενικαῖς γραμμαῖς ἰσχύει.



Ἐν ᾧ ὁμοῦς οἱ ἐρευνηταὶ τῆς ἐποχῆς ἐκείνης συνεφώνουν ὡς πρὸς τὸ ἀποτέλεσμα τῆς ἀλκοολικῆς ζυμώσεως ἐπὶ πολλὰς δεκαετηρίδας διεφώνουν ὡς πρὸς τὴν αἰτίαν ταύτης. Ἐδημιουργήθησαν οὕτω δύο ἀντίπαλα στρατόπεδα, τῶν Βιολόγων ἀφ' ἑνὸς καὶ τῶν Χημικῶν ἀφ' ἑτέρου. Ἐκάτερος τῶν ἀντιπάλων ἐξετάζων τὸ ζήτημα ἀπὸ τῆς ἀπόψεώς του ἔφθανεν εἰς διάφορα συμπεράσματα.

Οὕτω λοιπὸν ὑπὸ τῶν Βιολόγων μὲ ἐπὶ κεφαλῆς τὸν Pasteur διεμορφώθη ἡ βιταλιστικὴ θεωρία τῆς ζυμώσεως, ἥτις ἐν συντομίᾳ δύναται νὰ διατυπωθῇ ὡς ἑξῆς :

«Ἡ ζύμη ἀποτελεῖται ἐκ ζώντων ὀργανισμῶν οἱ ὁποῖοι κατὰ τὸ διάστημα τῆς ζωῆς των προκαλοῦν τὴν διάσπασιν τοῦ σακχάρου ἥτοι τὴν ζύμωσιν. Ὅθεν ἡ ζύμωσις ὡς ἐκδήλωσις τῆς ζωϊκῆς λειτουργείας τῶν ὀργανισμῶν τούτων εἶναι ἀναποσπαστῶς συνδεδεμένη μὲ αὐτήν».

Ἀντιθέτως οἱ σπουδαιότεροι χημικοὶ μὲ ἐπὶ κεφαλῆς τὸν Liebig ἐπρέσβευον ὅτι ἡ ζύμη εἶναι σηπομένη οὐσία λειτουργοῦσα κατὰ τὴν ζύμωσιν ὡς ὀργανικὸς καταλύτης. Βραδύτερον, περὶ τὰ τέλη τῆς ζωῆς του, ὁ Liebig ἐτροποποίησε τὰς ἀρχικὰς του ἀπόψεις ὑποστηρίζων ὅτι «μόνον ἡ παραγωγὴ τοῦ ὀργανικοῦ καταλύτου, τοῦ ἐνζύμου, εἶναι ἀναπόσπαστος τῆς ζωϊκῆς λειτουργείας τοῦ κυττάρου οὐχὶ δὲ καὶ ἡ ἐνζυματικὴ δράσις».

Μόλις τῷ 1858 ἀναφαίνεται ἡ ἐνζυματικὴ θεωρία τῆς ζυμώσεως, ἣν διετύπωσεν ὁ M. Traube. Κατὰ ταύτην ἡ ζύμωσις δὲν εἶναι ἀποτέλεσμα τῆς ζωϊκῆς δράσεως τῶν κυττάρων τῆς ζύμης, ἀλλὰ αὕτη ὀφείλεται εἰς ὀργανικοὺς καταλύτας, οἵτινες παράγονται καὶ ἀπεκκρίνονται ὑπὸ τοῦ ζῶντος κυττάρου.

Ἡ θεωρία αὕτη συνεζητήθη ζωηρότατα καὶ ἔσχε πολλοὺς ὑποστηρικτὰς ἀλλ' οὐχὶ ὀλιγωτέρους πολεμίους.

Τὸ κύριον ἐπιχείρημα τῶν ἀντιπάλων τῆς θεωρίας ταύτης ἦτο ὅτι οὔτε ὁ Traube οὔτε ἄλλός τις ἐπέτυχεν νὰ ἀποδείξῃ τὴν ὑπαρξίν τῶν ἐνζύμων πολὺ δὲ ὀλιγώτερον νὰ ἀποχωρίσῃ ταῦτα τοῦ κυττάρου.

Τοῦτο ἐπετεύχθη ἀργότερον μόλις τῷ 1896 ὑπὸ τῶν Hans καὶ Eduard Buchner. Οἱ ἐρευνῆται οὗτοι ἀπὸ τοῦ 1893 εἶχον ἀνακαλύψῃ ὅτι τὰ κύτταρα διαφόρων μικροοργανισμῶν δύνανται νὰ καταστραφῶν ἔαν τριβοῦν ἐν ἰγδίῳ μετὰ πυριτικῆς ἄμμου. Εἰς τὴν αὐτὴν κατεργασίαν ὑπέβαλλον τῷ 1896 καὶ τὴν ζύμην μετὸν σκοπὸν νὰ χρησιμοποιήσουν τὸν οὗτω ληφθησόμενον χυμὸν διὰ θεραπευτικὸς σκοποῦς.

Δὶ δυσκολίαι αἰτίνες παρουσιάσθησαν ὅσον ἀφορᾷ τὸν ἀποχωρισμὸν τοῦ περιεχομένου τῶν κυττάρων ἀπὸ τὸ μετ' ἄμμου ἀρχικὸν μείγμα παρεκάμφθησαν διὰ τῆς ἐκθλίψεως τούτου τῇ βοηθείᾳ ὑδραυλικοῦ πιεστηρίου.

Ὁ οὗτω ληφθεὶς χυμὸς ἦτο ἀσταθής. Τὰ συνήθη ἀντισηπτικὰ αἵτινα προσετέθησαν κατεδείχθησαν ἀνίσχυρα νὰ παρεμποδίσουν τὴν ἀποσύνθεσίν του. Τέλος ἐπεχειρήσαντες νὰ σταθεροποιήσουν αὐτὸν προσθέτοντες καλαμοσάκχαρον παρετήρησαν ὅτι τοῦτο ἐζυμοῦτο διασπώμενον πρὸς  $\text{CO}_2$  καὶ οἰνόπνευμα.

Οἱ Hans καὶ E. Buchner εὐθὺς ἀνεγνώρισαν τὴν θεμελιώδη σημασίαν τῆς ἀνακαλύψεως τῶν καὶ ἐπεδόθησαν εἰς τὴν μελέτην τῶν ἰδιοτήτων τοῦ χυμοῦ τῆς ζύμης.

Τὰ συμπεράσματα τῶν ἐρευνῶν τῶν, αἵτινα περιέλαβον ἐν μονογραφίᾳ δημοσιευθείσῃ τῷ 1898 δύνανται νὰ συνοψισθοῦν ὡς ἑξῆς:

1) Χυμὸς ζύμης, ἐλεύθερος κυττάρων δύνανται νὰ προκαλῆ τὴν ζύμωσιν γλυκόζης, φρουκτόζης, καλαμοσακχάρου καὶ μαλτόζης.

2) Ἡ ζυμεγερωτικὴ ἰκανότης τοῦ χυμοῦ τούτου δὲν ἐξαφανίζεται διὰ προσθήκης ἀντισηπτικῶν ὡς  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , ἀρσενικοῦ Νατρίου, διηθήσεως διὰ κηρίου Berkefeld, ἑξαμίσεως μέχρι ξηροῦ εἰς  $9^\circ 30-35^\circ \text{C}$ . οὔτε διὰ κατακρημνίσεως δι' αἰθυλαλκοόλης.

3) Ἡ ζυμεγερωτικὴ ἰκανότης τοῦ χυμοῦ ζύμης ἐξαφανίζεται τελείως διὰ θερμάνσεως εἰς  $50^\circ \text{C}$ .

Στηριζόμενος εἰς τὰ ἀνωτέρω γεγονότα ὁ Buchner συνήγαγε τὸ συμπέρασμα :

1) Ὅτι πρὸς ἐπίτευξιν τῆς ζυμώσεως δὲν εἶναι ἀπαραίτητον τὸ ζῶν κύτταρον καὶ 2) ὅτι ἡ ζυμεγερωτικὴ ἰκανότης τοῦ χυμοῦ τῆς ζύμης ὀφείλεται εἰς τινα ἐν αὐτῷ ἐν διαλύσει εὗρισκομένην οὐσίαν, ἣν ὁ Buchner ὠνόμασε **ζυμάσην**.

Οὗτω, ὡς λίαν προσφυῶς εἶπεν ὁ Duclaux, διὰ τῆς ἀνακαλύψεως τῆς ζυμώσεως ἐξεθρονίσθη τὸ κύτταρον.

Φυσικὰ αἱ ἀντιρρήσεις ἐπὶ τῶν συμπερασμάτων, αἵτινα συνήγαγεν ὁ Buchner δὲν ἔλειψαν ἐκ μέρους τῶν Βιολόγων καὶ ἰδίᾳ τοῦ Max Rubner ὅστις ἐθεώρει, ὅτι τὸ σάκχαρον ἀποικοδομεῖται ἐν μέρει διὰ ζωϊκῆς τινος ἐνεργείας τῆς ζώσης ζύμης καὶ ἐν μέρει ὑπὸ τοῦ ἐνζύμου οὔτινος τὴν ὑπαρξιν ἐν αὐτῇ κατέδειξεν ὁ Buchner.

Τὰς ἀπόψεις ταύτας τῶν Βιολόγων κατεπολέμησε μετὰ μεγάλης ζωηρότητος καὶ μετὰ πληθὺν ἐπιχειρημάτων ὁ Buchner ἐπιτυχῶς.

Ἐκτοτε ἡ ζύμωσις θεωρεῖται ὡς ἀποτέλεσμα καθαρῶς ἐνζυματικῆς δράσεως μὴ ὀφειλομένη ποσῶς εἰς τὴν ζωϊκὴν λειτουργίαν τῶν κυττάρων τῆς ζύμης ἀλλὰ μόνον εἰς τὸ γεγονὸς ὅτι ταῦτα περιέχουν ἐνζυμα μετὰ ἄλλους λόγους καταλύτας ἐκ ζώσης ὕλης παραγομένους.

Ἦτο λίαν φυσικὸν νὰ τεθῆ τὸ ἐρώτημα :

Εἶναι ἡ ζυμάση ἐνιαῖον ἐνζυμον ; ἢ μήπως αὕτη εἶναι συμπλόκου χαρακτῆρος ;

Τὸ πρόβλημα τοῦτο ἀπασχόλησε τὸν Buchner εὐθὺς μετὰ τὴν ἀνακάλυψιν τῆς ζυμώσεως.

Οὗτος ἔχων πεποιθήσιν ὅτι διὰ τὴν χημικὴν ἐξήγησιν τοῦ φαινομένου τῆς ζυμώσεως εἶναι ἀναγκαῖα ἡ παραδοχὴ ἐνδιαμέσων προϊόντων συνεπέραινε ὅτι ἡ ζυμάση δὲν εἶναι ἐνιαῖον ἐνζυμον ἀλλὰ σύμπλοκον τοιοῦτον, ἐκάστου τῶν μερικῶν ἐνζύμων προκαλοῦντος ὠρισμένας ἀντιδράσεις. Πράγματι ἐπέτυχεν οὗτω νὰ ἀποδείξῃ ὅτι ἐν τῷ χυμῷ τῆς ζύμης ὑπάρχει ἐνζυμον ἔχον τὴν ἰκανότητα νὰ ὑδρολύῃ τὸ καλαμοσάκχαρον τὸ γλυκογόνον καὶ τὴν Μαλτόζην, ὅπερ ὠνόμασεν **Ἰνβεργτάσην**. Ἐπίσης κατέδειξε νὴν ὑπαρξιν ἐνζύμου ὑδρολύοντος τὰ λευκώματα ὅπερ ὠνόμασεν **Ἐνδοερυπιτάσην**, τὴν κατὰ τὴν νεωτέραν ὀνοματολογίαν **Πρωτεάσην**. Ὡσαύτως ἐξηκρίβωσεν ὅτι ὑφίσταται ἐν τῷ χυμῷ ἕτερον ἐνζυμον ἀντιδρὸν εἰς τὴν ὑπὸ τῆς πρωτεάσης διάσπασιν τῶν λευκωμάτων, τὴν **Ἀντιπρωτεάσην** καὶ τέλος εἰδικόν τι ἐνζυμον ὑδρογονοῦν τὸ Μεθυλενοκυανοῦν πρὸς τὴν λευκοένωσίν του καὶ τὸ θεῖον πρὸς ὑδρόθειον.

Τὰ ἐνζυμα ὅμως ταῦτα, τὰ ὁποῖα ἀνωτέρω ἀπρηριθμήσαμεν δύνανται νὰ θεωρηθοῦν ὡς ἄσχετα μετὰ τὴν καθ' αὐτὸ ζύμωσιν τ. ἔ. τὴν ἀποικοδόμησιν τοῦ σακχάρου πρὸς  $\text{CO}_2$  καὶ  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Ἀναμφίβλως ἔδει νὰ ὑπάρχον καὶ ἄλλα μερικὰ ἐνζυμα ἀπαρτί-

ζοντα την ζυμάση υπό την στενήν έννοιαν του όρου δηλαδή τον έν τή ζύμη ή έν τῷ χυμῷ ταύτης περιεχόμενον παράγοντα όστις διασπᾶ τὰς έξόζας πρὸς CO<sub>2</sub> καὶ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH.

Πράγματι υπάρχουν πειραματικά αποδείξεις πείθουσαι ότι ο παράγων ούτος αποτελείται εκ διαφόρων μερικῶν ένζύμων έκαστον τῶν όποίων καταλύει ώρισμένας αντιδράσεις, αίτινες ώς τελικόν αποτέλεσμα έχουν την παραγωγήν CO<sub>2</sub> καὶ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH.

### ΣΥΝΖΥΜΑΣΗ ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΙΚΑ ΑΛΑΤΑ

Έάν εις τον Buchner οφείλεται ή ανακάλυψις τής ζυμάσης και ή διατύπωσις τής υπόθεσεως περί του μη ένιαίου ταύτης, εις τον Άγγλον σοφόν Harden οφείλεται ή θεμελιώδους σημασίας δια την διερεύνησιν του φαινομένου τής ζυμώσεως ανακάλυψις, ότι ο χυμός τής ζύμης δύναται να χωρισθῆ εις δύο παράγοντας έκαστος τῶν όποίων μονομερῶς δέν δύναται να προκαλῆ ζύμωσιν.

Ο Harden συνεχίζων πειράματα του Allan Macfadyen καθαρώς βιολογικῆς φύσεως ανέκάλυψε κατ' αρχάς ότι προσθήκη όρρου αίματος εις χυμόν ζύμης καθιστᾶ τοῦτον ικανόν να ζυμώνη 60—80% επί πλέον του υπό τούτου συνήθως ζυμουμένου ποσοῦ σακχάρου. Έν συνεχείᾳ ανέκάλυψεν ότι ο χυμός τής ζύμης δύναται να ζυμώνη διπλάσιον ποσόν σακχάρου από τὸ συνήθως υπ' αυτού ζυμούμενον, εάν εις τοῦτον προστεθῆ ἴσος όγκος διηθήματος έβρασμένου χυμοῦ ζύμης. Τέλος παρατήρησεν, ότι εάν περί τὸ πέρας ζυμωτικῆς δράσεως προκληθείσῃ δια χυμοῦ ζύμης προστεθῆ διήθημα έβρασμένου χυμοῦ, επιτυγχάνεται νέα έντασις τής ζυμωτικῆς δράσεως και ότι τοῦτο δύναται να επαναληφθῆ πλειστάκις.

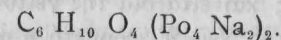
Έξετάζων ο Harden την αίτίαν του φαινομένου τούτου ανέκάλυψεν ότι τὸ διήθημα έβρασμένου χυμοῦ ζύμης περιέχει δύο παράγοντας αὐτοτελεῖς έκαστος τῶν όποίων δύναται έν τινι μέτρῳ να προκαλῆ την αναζωογόνησιν τής ζυμωτικῆς δράσεως, με διάφορα όμως αποτελέσματα. Οί παράγοντες οὔτοι είναι τὰ φωσφορικά άλατα άφ' ενός και ή Συνζύμαση άφ' έτέρου. Άς αφίσωμεν επί του παρόντος την Συνζύμαση και ἴδωμεν ποίος ο ρόλος τῶν φωσφορικῶν άλάτων.

### Ο ρόλος του φωσφορικού όξέος.

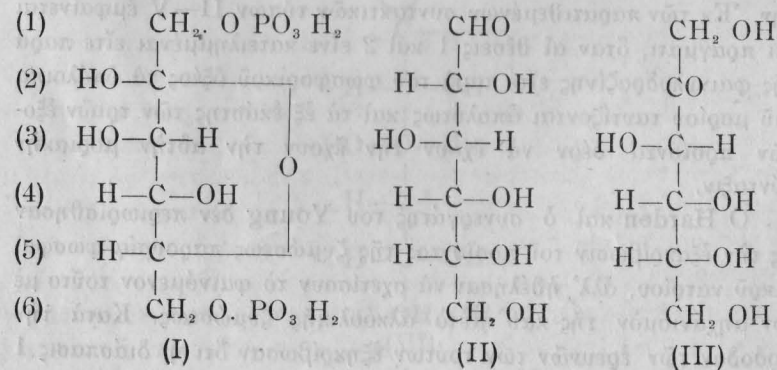
Έάν εις διάλυμα σακχάρου άχθέντος εις ζύμωσιν δια χυμοῦ ζύμης προσθέσωμεν φωσφορικόν νάτριον (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), παρατηρούμεν έντασιν τής εκλύσεως CO<sub>2</sub> και αύξησιν τής παραγωγῆς αιθυλαλκοόλης. Μετά τι χρονικόν διάστημα παρατηρούμεν ότι ή ζύμωσις επανέρχεται εις την κανονικὴν αὐτῆς έντασιν. Έάν και πάλιν προσθέσωμεν νέον ποσόν φωσφορικού Νατρίου παρατηρούμεν νέαν έντασιν τής ζυμωτικῆς δράσεως και μετά τι χρονικόν διάστημα επάνοδον ταύτης εις κανονικά επίπεδα. Τὸ φαινόμενον τοῦτο δυνάμεθα αναπαράγωμεν πλειστάκις μέχρις αποζυμώσεως.

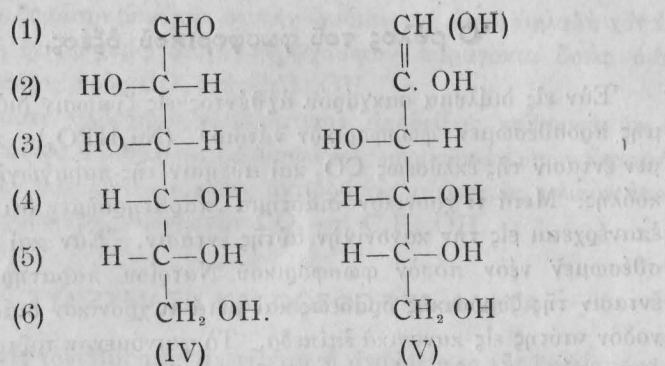
Έάν εξετάσωμεν τὸ ζυμωθὲν ύγρὸν δια τῶν συνήθων αντιδραστηρίων του φωσφορικού όξέος βλέπομεν ότι τοιοῦτον δέν υπάρχει. Τί έγινε λοιπόν τὸ προστεθὲν φωσφορικόν νάτριον ;

Προσεκτικώτερα έξέτασις αποδεικνύει ότι τοῦτο έδεσμεύθη υπό του σακχάρου πρὸς σύμπλοκον ένωσιν, ήτις μετά μακρὰς έρευνας κατεδείχθη ότι είναι ο διφωσφορικὸς έσθῆρ σακχάρου τινος με έμπειρικόν τύπον :



Νεώτεροι έρευναι τῶν Morgan και Robison κατέστησαν λίαν πιθανόν ώς συντακτικόν τύπον τής ένώσεως ταύτης τον κάτωθι : (I)





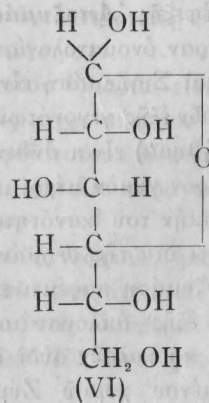
Μεγίστης σημασίας γεγονός είναι τὸ ὅτι καὶ αἱ τρεῖς ζυμώσιμοι ἐξόζαι ἢ d-γλυκόζη (II) d-φρουκτόζη (III) καὶ μανόζη (IV) δίδουν κατὰ τὴν ζυμοχημικὴν φωσφορυλίωσιν ἓνα καὶ τὸν αὐτὸν ἐστέρα ὅστις ὑδρολύομενος δίδει φρουκτόζην, εἶναι ὅθεν λίαν πιθανὸν ὅτι ὁ διφωσφορικὸς ἐσθῆρ παράγεται ἐκ μιᾶς κοινῆς καὶ διὰ τὰς τρεῖς ἐξόζας ἐνολικῆς μορφῆς (V).

Ὑποτίθεται ὅθεν ὅτι αἱ δύο ζυμώσιμοι ἐξόζαι, ἢ γλυκόζη καὶ ἢ μανόζη ἀντιδρῶν μετὰ τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος κατ' ἀρχὰς διὰ τῆς ἀλδεϋδικῆς τῶν ομάδος καὶ εἶτα διὰ τῆς γειτονικῆς τῶν δευτεροταγοῦς ἀλκοολικῆς τοιαύτης, ἐνῶ ἢ φρουκτόζη ἀντιδρᾷ διὰ τῆς κετονικῆς ομάδος καὶ εἶτα διὰ τῆς γειτονικῆς πρωτοταγοῦς ἀλκοολικῆς τοιαύτης. Ἡ ἀντίδρασις αὕτη δύναται νὰ παραβληθῆ ἢ πρὸς τὴν ἀντίδρασιν τῆς φαινυλδραζίνης μὲ τὰς προορηθείσας ἐξόζας καθ' ἣν γλυκόζη, φρουκτόζη καὶ μανόζη δίδουν μίαν καὶ τὴν αὐτὴν ὄσαζόνην. Ἐκ τῶν παρατιθεμένων συντακτικῶν τύπων II—V ἐμφαίνεται ὅτι πράγματι, ὅταν αἱ θέσεις 1 καὶ 2 εἶνε κατελημμένα εἴτε παρὰ τῆς φαινυλδραζίνης εἴτε παρὰ τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος τὰ ὑπόλοιπα τοῦ μορίου ταυτίζονται ἀπολύτως καὶ τὰ ἕξ ἐκάστης τῶν τριῶν ἐξοζῶν προϊόντα δέον νὰ ἔχουν τὴν ἑξοχὴν τὴν αὐτὴν μοριακὴν σύνταξιν.

Ὁ Harden καὶ ὁ συνεργάτης του Young δὲν περιορίσθησαν εἰς τὴν ἐξακρίβωσιν τοῦ προϊόντος τῆς ζυμώσεως παρουσία φωσφορικοῦ νατρίου, ἀλλ' ἠθέλησαν νὰ σχετίσουν τὸ φαινόμενον τοῦτο μὲ τὸν μηχανισμόν τῆς καθ' αὐτὸ ἀλκοολικῆς ζυμώσεως. Κατὰ τὴν πρόοδον τῶν ἐρευνῶν τῶν τούτων ἐξηκρίβωσαν ὅτι ἢ διάσπασις 1

μορ. ἐξόζης πρὸς  $\text{CO}_2 + \text{C}_2 \text{ H}_5 \text{ OH}$  εἶνε ἀναπόσπαστος τῆς διὰ φωσφορικοῦ ὀξέος ἐστεροποιήσεως ἐνὸς δευτέρου μορίου τοιαύτης. Ἐπειδὴ ὁμως μεταξὺ τῶν προϊόντων κανονικῆς ζυμώσεως δὲν ἀνευρέθη φωσφορικὸς ἐσθῆρ ἐξόζης ἠγαγκάσθησαν νὰ δεχθῶν ὅτι κατὰ τὰς κανονικὰς διὰ ζώσεως Ζύμης ζυμώσεις ὁ ἐσθῆρ οὔτος διασπᾶται καὶ πάλιν πρὸς ἐξόζην καὶ φωσφορικὸν ὀξύ. Ἡ θεωρία αὕτη τοῦ Harden κατεπολεμήθη ἐπιτυχῶς ὑπὸ τοῦ C. Neuberg, ὅστις κατέδειξεν ὅτι ἢ φωσφορυλίωσις τῶν ἐξοζῶν οὐδεμίαν σχέσιν ἔχει μὲ τὸν μηχανισμόν τῆς διάσπασεώς των, τοῦλάχιστον ὑφ' ἣν μορφὴν τὴν σχέσιν ταύτην ἐφαντάσθησαν οἱ Harden καὶ Young, καθ' ὅτι ὑπάρχουν ζῦμαι ἐστεροποιῦσαι χωρὶς οὐδὲ ἕχνος αἰθυλακοόλης νὰ παράγεται.

Αἱ ἐπὶ τοῦ ζητήματος τοῦ ρόλου τοῦ φωσφόρου κατὰ τὰς ζυμώσεις ἐπικρατοῦσαι σήμερον ἀντιλήψεις εἶνε ὅτι φωσφορυλίωσις καὶ ἀποφωσφορυλίωσις ἀποτελοῦν τὴν ἀπαρχὴν καὶ τὸ μέσον τῶν μετασχηματισμῶν τοῦ μορίου τῶν ζυμωσίμων ἐξοζῶν, οἵτινες τελικῶς ἐπιφέρουν τὴν διάσπασίν των. Ἀποτέλεσμα τῶν μετασχηματισμῶν τούτων, τ.ἔ. τῶν ἐνδομοριακῶν μετακινήσεων, εἶνε ἢ παραγωγή ἀσταθῶν μορφῶν τῶν ζυμωσίμων σακχάρων, ἃς συνολικῶς καλοῦμεν γ-Σάκχαρα ἢ ἀλλοιόμορφα σάκχαρα. Περὶ τῆς μοριακῆς συντάξεως τούτων οὐδὲν εἶνε μετὰ βεβαιότητος γνωστόν, ὑποτίθεται ὁμως ὅτι ἐνέχουν ἀνωμάλους ὀξυγονογεφύρας. Οὕτω κατὰ τὸν Haworth ἢ γ-γλυκόζη (ἢ αm-γλυκόζη) ἐνέχει ὀξυγονογεφύραν μεταξὺ τοῦ 1 καὶ 4 ἀτόμου ἀνθρακος (VI).



**Ὁ διαχωρισμὸς τοῦ χυμοῦ τῆς Ζύμης εἰς ἀποζυμάσῃν καὶ συνζυμάσῃν.**

Ὁμιλοῦντες προηγουμένως περὶ τοῦ ἱστορικοῦ τῆς ἀνακαλύψεως τοῦ Harden, εἶπομεν ὅτι ὁ χυμὸς τῆς Ζύμης, δύναται νὰ χωρισθῇ εἰς δύο παράγοντας ἕκαστος τῶν ὁποίων αὐτοτελῶς δὲν δύναται νὰ προκαλῇ ζύμωσιν καὶ ὅτι τὸ διήθημα τοῦ ἐβρασαμένου χυμοῦ ζύμης πλὴν τῶν φωσφορικῶν ἀλάτων περιέχει καὶ ἄλλον τινὰ παράγοντα, ὃν ὁ Harden ὠνόμασε Cofermant (Συνένζυμον, Συνζυμάσῃν).

Ἴδωμεν τώρα πῶς ἐπετεύχθη ἡ διαπίστωσις τῆς ὑπάρξεως τοῦ παράγοντος τούτου ἐν τῷ χυμῷ τῆς Ζύμης καὶ πῶς κατορθώθη ὁ ἀποχωρισμὸς του ἀπὸ τοῦ ὑπολοίπου συμπλόκου ἐνζύμου.

Ἐὰν διηθήσωμεν χυμὸν ἐκθλιβείσης Ζύμης δι' ἡθμοῦ Κολλοδίου Chamberland - Martin λαμβάνομεν ἐπὶ μὲν τοῦ ἡθμοῦ ἴζημά τι ἐν ᾧ διὰ τῶν πόρων διέρχεται διαυγές τι ὑγρὸν. Ἐὰν εἰς διάλυμα σακχάρου προσθέσωμεν ποσὸν τι τοῦ ἴζηματος οὐδεμίαν ἔκλυσιν CO<sub>2</sub> παρατηροῦμεν, εὐθὺς ὅμως ὡς προσθέσωμεν καὶ ποσὸν τι τοῦ διηθήματος μετ' ὀλίγον βλέπομεν ὅτι τὸ διάλυμά μας ἐκλύει ἀφθονον CO<sub>2</sub> ἀποκαθισταμένης σχεδὸν καθ' ὅλοκληρίαν τῆς πρὸ τῆς διηθήσεως ζυμεγερτικῆς ἰκανότητος τοῦ ἀρχικοῦ χυμοῦ τῆς Ζύμης.

Ἐὰν εἰς ἄλλο μέρος τοῦ διαλύματος σακχάρου προσθέσωμεν ποσὸν τι τοῦ διὰ τοῦ ἡθμοῦ διελθόντος ὑγροῦ πάλιν δὲν βλέπομεν ἔκλυσιν CO<sub>2</sub>, εὐθὺς ὅμως ὡς προσθέσωμεν καὶ ποσὸν τι τοῦ ἴζηματος παρατηροῦμεν ἔντονον ζύμωσιν τοῦ διαλύματος σακχάρου. Τὸ μὲν ἴζημα θέλομεν ἀποκαλεῖ ἐφεξῆς **Ἀποζυμάσῃν** τὸ δὲ διήθημα **Συνζυμάσῃν** κατὰ τὴν γεωτέραν ὀνοματολογίαν τοῦ Neuberg.

Τὸ ὅτι Ἀποζυμάσῃν καὶ Συνζυμάσῃν εἶναι δύο διάφοροι παράγοντες ἀποδεικνύεται ἐκ τῶν ἐξῆς γεγονότων :

1) Ἡ συνζυμάσῃν (διήθημα) εἶναι ἀνθεκτικὴ εἰς τὴν θερμότητα. Ἐὰν θερμάνωμεν ἀκῦτταρον χυμὸν μέχρι πήξεως τοῦ λευκώματος οὗτος χάνει τὴν ζυμεγερτικὴν του ἰκανότητα διότι καταστρέφεται ἡ Ἀποζυμάσῃν. Περὶ τοῦ ὅτι διὰ τῆς θερμάνσεως κατεστράφη μόνον ἡ Ἀποζυμάσῃν ἢ δὲ Συνζυμάσῃν παρέμεινεν ἀμετάβλητος δυνάμεθα νὰ πεισθῶμεν διὰ τοῦ ἐξῆς ἀπλουστάτου πειράματος. Ἐὰν εἰς Ἀποζυμάσῃν (ἴζημα) μὴ προκαλοῦν οὐδὲ ἕγνος ζυμώσεως προσθέσωμεν διήθημα ἐβρασαμένου χυμοῦ Ζύμης βλέπομεν ὅτι αὕτη

ἀνακτᾷ τὴν ζυμεγερτικὴν αὐτῆς ἰκανότητα. Ἐὰν ἀντιθέτως εἰς διὰ θερμάνσεως καταστραφείσαν ἀποζυμάσῃν προσθέσωμεν συνζυμάσῃν δὲν δυνάμεθα νὰ ἐπαναφέρωμεν τὴν ἀπολεσθείσαν ζυμεγερτικὴν αὐτῆς ἰκανότητα.

2) Ἡ συνζυμάσῃν εἶναι εὐδιάλυτος εἰς τὸ ὕδωρ ἐν ᾧ ἡ ἀποζυμάσῃν δυσδιάλυτος. Οὕτω ἐὰν ἐκπλύνωμεν ξηρὰν ζύμην παρατεταμένως δι' ὕδατος ἐπιτυγχάνομεν ἴζημα τελείως ἢ σχεδὸν τελείως στερούμενον ζυμεγερτικῆς ἰκανότητος· ταύτην ὅμως δυνάμεθα νὰ ἐπαναφέρωμεν προσθέτοντες **Συνζυμάσῃν**.

3) Ὡς προηγουμένως ἀνεφέρωμεν, προσθήκη διηθήματος ἐβρασαμένου χυμοῦ ζύμης τ. ἔ. Συνζυμάσεως εἰς διὰ χυμοῦ ζύμης ζυμούμενον διάλυμα σακχάρου ἔχει ὡς συνέπειαν τὴν αὐξήσιν τῆς ζυμωτικῆς δράσεως καὶ ὅτι τοῦτο δύναται νὰ ἐπαναληφθῇ πλειστάκις. Ἀλλὰ τὸ φαινόμενον τοῦτο δυνάμεθα νὰ παρατηρήσωμεν καὶ ἐὰν ἀντὶ Συνζυμάσεως προσθέσωμεν φωσφορικὰ ἄλατα.

Μήπως λοιπὸν ἡ Συνζυμάσῃν ταυτίζεται μὲ τὰ φωσφορικὰ ἄλατα ; Ἡ ὑπόθεσις αὕτη δὲν εἶνε ἀκριβῆς διὰ τοὺς ἐξῆς λόγους :

α) Προσθήκη φωσφορικῶν ἀλάτων εἰς Ἀποζυμάσῃν δὲν ἐπαναδίδει εἰς ταύτην τὴν ζυμεγερτικὴν αὐτῆς ἰκανότητα.

β) Ἡ Συνζυμάσῃν ἀποτεφερομένη ἢ ἀκόμη καὶ ἐπὶ μακρὸν βραζομένη χάνει τὰς ιδιότητάς της.

γ) Ἡ Συνζυμάσῃν ὑποβαλλομένη εἰς τὴν ὑδρολυτικὴν δράσιν ὀξέων ἀδρανοποιεῖται.

Συμπέρασμα : Ἡ Συνζυμάσῃν δὲν ταυτίζεται μὲ τὰ φωσφορικὰ ἄλατα οὔτε καὶ δύναται νὰ ἀντικατασταθῇ ὑπὸ τούτων.

Τι εἶνε λοιπὸν ἡ Συνζυμάσῃν ;

Αἱ ἐπὶ τοῦ θέματος τούτου ἐργασίαι εἶνε πολυάριθμοι καὶ λίαν ἐνδιαφέρουσαι, πλὴν οὐδεὶς μέχρι σήμερον κατορθώσας νὰ διευκρινίσῃ τὴν φύσιν τοῦ συνεργοῦ τούτου πάσης ζυμώσεως. Ἐν μόνον εἶνε βέβαιον ὅτι ἡ Συνζυμάσῃν εἶνε παράγων λίαν διαδεδομένος ἐν τῷ ζωικῷ καὶ φυτικῷ κόσμῳ.

Οὕτω ἀνευρέθη εἰς τοὺς νεφρούς, ἥπαρ, πνεύμονας, μυῶνας καθὼς καὶ εἰς τὰ ὠάρια τοῦ βατράχου καὶ κονίκλων, ἐν ταῖς ζύμαις τοῦ γαλακτοσακχάρου, εἰς διάφορα εἶδη Torula, ἐν τοῖς Bac. acidi lactici, Bac. casei E., Bac. propionicus, Penicillium glaucum.

Γεγονός εἶνε ἐπίσης ὅτι ἡ Συνζυμάση εἶνε ἀπαραίτητος συντε-  
λεστής τῆς πρώτης προσβολῆς τῶν ἐξοζῶν ἄνευ δὲ ταύτης οὔτε φω-  
σφορυλιώσεις οὔτε ἀποφωσφορυλιώσεις εἶνε δυναταί, συνεπῶς δὲ  
οὔτε καὶ παραγωγή τῶν ἀσταθῶν μορφῶν τῶν σακχάρων — τῶν  
ἀλλοιομόρφων σακχάρων — ἄς, ὁμιλοῦντες περὶ τοῦ ρόλου τῶν φω-  
σφορικῶν ἀλάτων, ἐμνημονεύσαμεν.

**Ὁ μηχανισμὸς τῆς ζυμώσεως καὶ τὰ ἐνδιάμεσα  
αὐτῆς προϊόντα.**

Καὶ ταῦτα μὲν, κύριοι, ὅσον ἀφορᾷ τὸ αἷτιον τῆς ζυμώσεως  
τ. ἔ. τῆς διασπάσεως τοῦ σακχάρου πρὸς αἰθυλαλκοόλην καὶ CO<sub>2</sub>.  
Θὰ ἐρωτηθῶμεν, ὅμως, καὶ δικαίως :

Καταθρομματίζεται ἡ ἑξαμελής αὐτὴ ἄλυσσος τοῦ σακχάρου  
εἰκὴ καὶ ὡς ἔτυχεν πρὸς αἰθυλαλκοόλην καὶ CO<sub>2</sub> καὶ ἐν τοιαύτῃ  
περιπτώσει πῶς καταλήγει ἡ ἐνζυματικὴ δράσις εἰς προϊόντα ὡς τὸ  
οἶνόπνευμα καὶ CO<sub>2</sub>, ἐνῶ ἐν τῷ μορίῳ τοῦ σακχάρου δὲν ὑφίσταν-  
ται προεσχηματισμένοι αἱ ομάδες C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> καὶ CO<sub>2</sub>;

Πολλὰ ἀπόπειραι δεσμεύσεως ἐνδιαμέσων βαθμίδων τῆς ἀποι-  
κοδομήσεως τοῦ σακχάρου ἐγένοντο καὶ πολλὰ σχήματα ἀντιδρά-  
σεως προὔταθησαν μὲ ἀποτελέσματα οὐχὶ ἱκανοποιητικὰ καὶ τοῦτο  
διότι οὐδὲν ἐκ τῶν ὑποθετικῶν ἐνδιαμέσων προϊόντων εἶχε κατορ-  
θῶθῃ νὰ ἀπομονωθῇ.

Ἡ τύχη συνήργησε καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν αὐτὴν καὶ χάρις εἰς  
αὐτὴν καὶ τὴν δξύνουαν τοῦ C. Neuberger δυνάμεθα σήμερον νὰ  
εἴπωμεν ὅτι ὁ μηχανισμὸς τοῦ σπουδαιοτάτου τούτου φαινομένου  
ἔχει, τοῦλάχιστον ἐν ταῖς γενικαῖς αὐτοῦ γραμμαῖς, διευκρινισθῇ,  
ἀφοῦ πάντα τὰ ὑποθετικὰ ἐνδιάμεσα προϊόντα ἀπεμονώθησαν.

Ὁ Neuberger καὶ οἱ μαθηταὶ του προσπαθοῦντες νὰ ἀντικατα-  
στήσουν τὴν συνζυμάσην διὰ τῶν α-κετονοξέων παρετήρησαν ὅτι  
ταῦτα εἶνε ζυμώσιμα διασπώμενα ὑπὸ τῆς ζυμάσης πρὸς CO<sub>2</sub> καὶ  
μῖαν ἀλδεΐδην κατὰ 1 ἄτομον C πτωχότεραν. Εἰς τὴν περίπτωσιν  
τοῦ ἀπλουστέρου α-κετονοξέος, τοῦ πυροσταφυλικοῦ, ἡ ἀντίδρασις  
ἐχώρει κατὰ τὸν τύπον

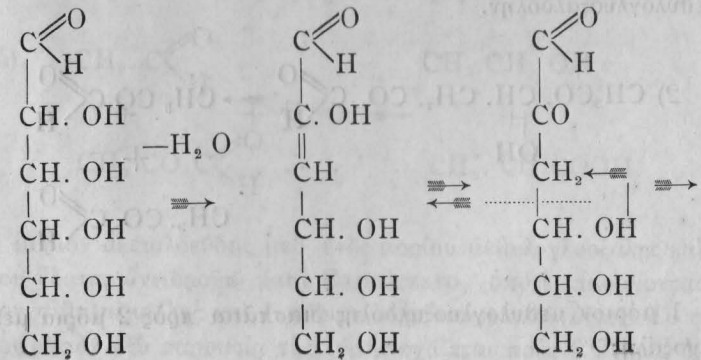


Ἴδου λοιπὸν οὐσία μὲ τριμελῆ σκελετὸν ἄνθρακος ἀποσυντιθε-  
μένη ὑπὸ τῆς ζυμάσης πρὸς CO<sub>2</sub> καὶ ἀκεταλδεΐδην κατὰ τρόπον  
ζωηρῶς ὑπενθυμίζοντα τὴν κοινὴν ἀλκοολικὴν ζύμωσιν καὶ δίδουσα  
προϊόντα ἐκ τῶν ὁποίων τὸ ἐν, τὸ CO<sub>2</sub>, ἀπαντῶμεν εἰς τὴν κοινὴν  
ζύμωσιν, τὸ δὲ ἕτερον δὲν διαφέρει τῆς αἰθυλαλκοόλης παρὰ κατὰ  
2 ὕδρογόνα. Τὸ ἐνζυμιον ὅπερ προκαλεῖ τὴν ἀπόσπασιν τοῦ CO<sub>2</sub>  
ἐκ τῶν α-κετονοξέων ὠνόμασεν ὁ Neuberger **καρβοξυλάσην**. Εὐρυ-  
τάτης ἐκτάσεως ἔρευναι τοῦ Neuberger καὶ τῶν μαθητῶν του ἐπιστο-  
ποίησαν, ὅτι πανταχοῦ ὅπου ἐν τῇ φύσει συμβαίνουν διασπάσεις  
σακχάρων συγγενεῖς πρὸς τὴν ἀλκοολικὴν ζύμωσιν ἐμφανίζεται τὸ  
ἀποκαρβοξυλιῶν ἐνζυμιον, ἡ καρβοξυλάση. Οὕτω ἀνευρέθη αὕτη  
εἰς τοὺς μύκητας εὐρωπείσεως, εἰς τὰ σπέρματα ἀνωτέρων καὶ κα-  
τωτέρων φυτῶν, εἰς καρπούς, γαιώμηλα, σακχαρότευτλα κλπ.

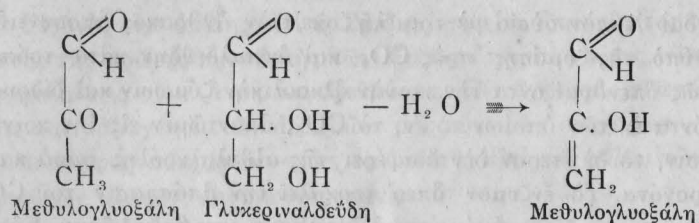
Ἐγεννήθη λοιπὸν τὸ ἐρώτημα :

Μήπως τὸ πυροσταφυλικὸν δξὺν εἶναι ἐν τῶν ἐνδιαμέσων προϊόν-  
των τῆς ἐνζυματικῆς ἀποικοδομήσεως τῶν σακχάρων; καὶ ἂν ναὶ  
κατὰ ποῖον τρόπον τὸ σάκχαρον μὲ ἑξαμελῆ σκελετὸν ἄνθρακος δια-  
σπᾶται πρὸς πυροσταφυλικὸν δξὺν, σῶμα μὲ τριμελῆ σκελετὸν ἄνθρα-  
κος; Ἡ λογικὴ ἔλεγεν ὅτι ἔδει νὰ ὑπάρχουν καὶ ἄλλα ἐνδιάμεσα  
προϊόντα ἀποτελοῦντα τοὺς συνδετικὸς κρίκους μεταξὺ τοῦ σακχα-  
ρου καὶ τοῦ πυροσταφυλικοῦ δξέος.

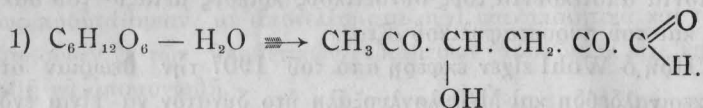
Ἡδη ὁ Wohl εἶχεν ἐκφέρειν ἀπὸ τοῦ 1907 τὴν θεωρίαν ὅτι ἡ  
Γλυκεριναλδεΐδη καὶ Μεθυλογλυοξάλη ἦτο δυνατόν νὰ εἶναι ἐνδιά-  
μεσα προϊόντα τῆς ἀλκοολικῆς ζυμώσεως κατὰ τὸ σχῆμα :



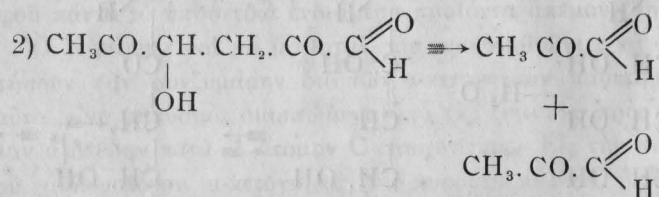




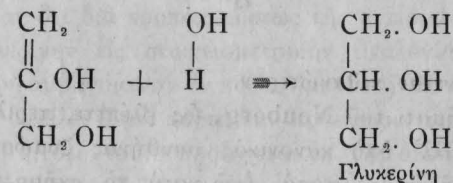
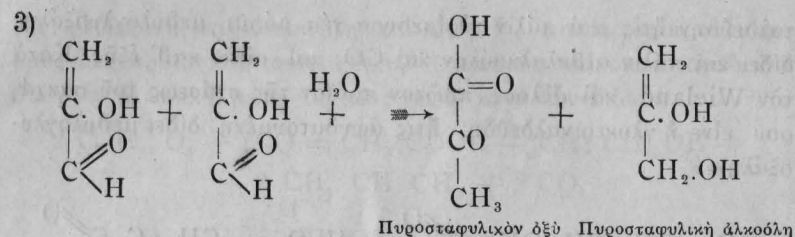
Ἦτοι : Δι' ἀφαιρέσεως ὕδατος καὶ ἐνδομοριακῶν μετακινήσεων 1 μόριον σακχάρου διασπᾶται πρὸς γλυκεριναλδεύδην καὶ μεθυλογλυοξάλην τ.ξ. ἐνώσεις μὲ τριμελῆ σκελετὸν ἄνθρακος. Ὁ Neuberg στηριζόμενος εἰς χημικὰ καὶ βιολογικὰ γεγονότα καὶ κυρίως εἰς τὴν ἐκ σταφυλοσακχάρου εὐχερῆ παρασκευὴν τῆς Μεθυλογλυοξάλης τῇ ἐπιδράσει ἀραιῶν ἀλκαλίων καθὼς καὶ εἰς τὴν δι' ἐνζύμων σταθεροποίησίν τῆς πρὸς γαλακτικὸν δέξιν υἰοθέτησε τὰς ἀπόψεις τοῦ Wohl καὶ τροποποιήσας καὶ συμπληρώσας τὸ προεκτεθὲν σχῆμα ζυμώσεως διετύπωσεν ἴδιον σχῆμα ζυμώσεως καθ' ὃ ἡ μεθυλογλυοξάλη εἶναι τὸ πρῶτον προϊόν διασπάσεως τοῦ ἑξαμελοῦς σκελετοῦ C τοῦ σακχάρου.



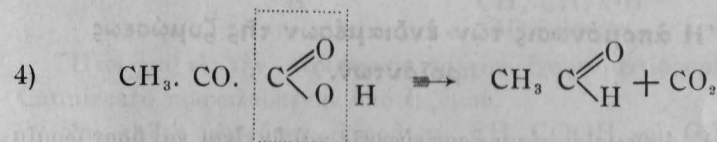
1 μόριον σακχάρου διὰ ἀφαιρέσεως ὕδατος μετατρέπεται εἰς μεθυλογλυοξαλδόλην.



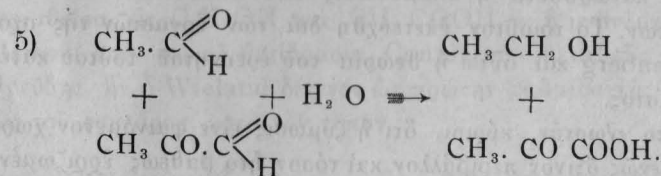
1 μόριον μεθυλογλυοξαλδόλης διασπᾶται πρὸς 2 μόρια μεθυλογλυοξάλης



2 Μόρια μεθυλογλυοξάλης ὑπὸ τὴν ἐνολικὴν αὐτῆς μορφήν υφίστανται ἀνομοιομερισμὸν — ἀντίδρασις Cannizzaro — καὶ δίδουν 1 μόριον πυροσταφυλικοῦ δέξους καὶ 1 μόριον γλυκερίνης, ἐνδιαμέσως παραγομένης τῆς πυροσταφυλικῆς ἀλκοόλης, ἥτις προσλαμβάνουσα 1 μ. H<sub>2</sub>O δίδει γλυκερίνην.

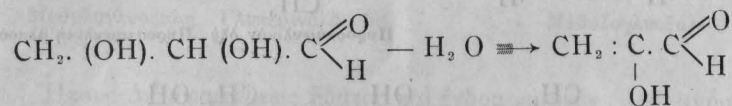


1 μ. πυροσταφυλικοῦ δέξους σχάζεται πρὸς ἀκεταλδεύδην καὶ CO<sub>2</sub>



1 μόριον ἀκεταλδεύδης μεθ' ἐνὸς μορίου μεθυλογλυοξάλης καὶ 1 μορίου ὕδατος ἀντιδροῦν κατὰ Cannizzaro, ὅποτε παράγονται 1 μόριον αἰθυλαλκοόλης καὶ 1 μόριον πυροσταφυλικοῦ δέξους. Τὸ πυροσταφυλικὸν δέξιν παρουσίᾳ τῆς ζύμης σχάζεται πρὸς CO<sub>2</sub> καὶ ἀκε-

ταλδεύδην ήτις και πάλιν εύρίσκουσα νέα μόρια μεθυλογλυοξάλης δίδει και πάλιν αιθυλαλκοόλην και CO<sub>2</sub> και ούτω καθ' εξής. Κατά τον Wieland και άλλους, πρώτον προϊόν της σχάσεως του σακχάρου είνε ή γλυκεριναλδεύδη, ήτις αφυδατουμένη δίδει μεθυλογλυοξάλην



και τοῦτο φαίνεται πιθανώτερον.

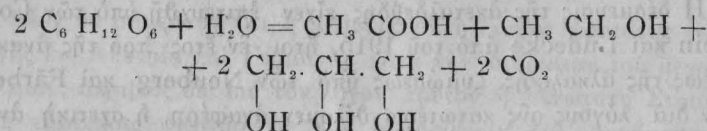
Εν τῷ σχήματι τοῦ Neuberg, ὡς βλέπετε, περιλαμβάνεται και ή γλυκερίνη, ἀλλ' ὑπὸ κανονικᾶς συνθήκας ζυμώσεως γλυκερίνη παράγεται εἰς ἐλάχιστα ποσά, ἐνῶ κατὰ τὸ σχῆμα τοῦ Neuberg ἔπρεπε νὰ ἀνευρίσκωμεν τοιαύτην εἰς ποσά ἰσομοριακὰ μὲ τὸ παραγόμενον οἶνονπνευμα. Εὐρέθη ὁμως ὅτι γλυκερίνη και πυροσταφυλικὸν ὄξυ ἀπὸ κοινοῦ ζυμούμενα δίδουν κατ' ἄγνωστον μηχανισμόν ἀντιδράσεως αιθυλαλκοόλην. Ὅθεν και ἀπὸ τῆς ἀπόψεως ταύτης τὸ σχῆμα τοῦ Neuberg δὲν ἀντιτίθεται πρὸς τὰ γεγονότα.

### Ἡ ἀπομόνωσις τῶν ἐνδιαμέσων τῆς ζυμώσεως προϊόντων.

Ἄλλ' αἱ θεωρίαι αὗται ὅσον εὐφρεῖς και ἄν εἶναι και ὅσον ὠραῖα και ἄν ἐξηγοῦν τὸν μηχανισμόν τῆς ζυμώσεως θὰ ἦσαν βραχύβιοι, ἐὰν δὲν κατορθοῦτο ή ἀπομόνωσις τῶν ὑποθετικῶν ἐνδιαμέσων προϊόντων. Τὸ τοιοῦτον ἐπετεύχθη διὰ τῶν ἐργασιῶν τῆς σχολῆς τοῦ Neuberg και οὔτω ή θεωρία τοῦ ἐρευνητοῦ τούτου κατέστη ἀδιάσειστος.

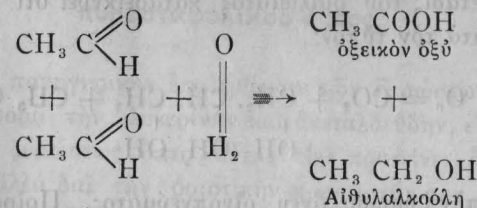
Ἦτο γνωστὸν, κύριοι, ὅτι ή ζύμωσις εἶνε φαινόμενον χωροῦν εἰς ἀσθενῶς ὄξινον περιβάλλον και τόσοσ ἦτο βαθέως ἐρριζωμένη ή ἀντίληψις αὕτη, ὥστε οὐδεὶς μέχρι τοῦ 1916 ἐσκέφθη νὰ δοκιμάσῃ νὰ ζυμώσῃ σάκχαρον ἐν ἀλκαλικῷ περιβάλλοντι. Κατὰ τὸ ἔτος τοῦτο οἱ Neuberg και Färber παρετήρησαν, ὅτι ή ζύμη εἶνε εἰς θέσιν νὰ ζυμώσῃ σάκχαρον ἐν ἀλκαλικῷ μέσῳ και ὅτι τὰ προϊόντα τῆς ζυμώσεως ταύτης δὲν εἶνε μόνον CO<sub>2</sub> και C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH ἀλλὰ ὄξεικὸν

ὄξυ, γλυκερίνη, αιθυλαλκοόλη και CO<sub>2</sub>. Ὁ ποσοτικὸς προσδιορισμὸς τῶν προϊόντων τούτων ἐν τῷ ζυμωθέντι διαλύματι κατέδειξεν ὅτι ή ἐν ἀλκαλικῷ μέσῳ ζύμωσις χωρεῖ κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:



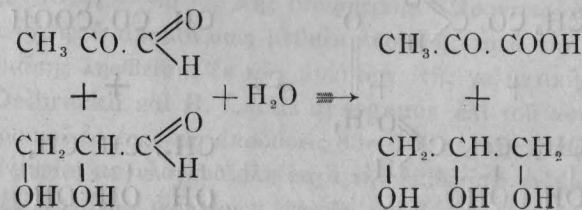
Ἴδου λοιπὸν ὅτι διὰ τροποποιήσεως τῆς ἀντιδράσεως τοῦ μέσου ἐλάβομεν γλυκερίνην εἰς στοιχειομετρικὴν ἀναλογίαν ὡς νέον δὲ προϊόν μὴ περιλαμβανόμενον ἐν τῷ σχήματι τοῦ Neuberg τὸ ὄξεικὸν ὄξυ. Ποῦ ὀφείλει ὁμως τοῦτο τὴν προέλευσίν του;

Ἐξηκριβώθη, ὅτι τοῦτο προέρχεται ἐκ τῆς ἀκεταλδεύδης, ήτις προσβάλλεται ὑπὸ τινος ἐνζύμου περιεχομένου ἐν τῇ ζύμῃ και δρωῶντος μόνον ἐν ἀλκαλικῷ μέσῳ κατὰ τὸ σχῆμα:



Ἦτοι και εἰς τὴν περίπτωσιν ταύτην ἔχομεν ἀντίδρασιν κατὰ Cannizzaro προκαλουμένην ὑπὸ ἐνζύμου.

Και ταῦτα μὲν ὅσον ἀφορᾷ τὸ CH<sub>3</sub>COOH και C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Ὅσον ἀφορᾷ ὁμως τὴν γλυκερίνην, αὕτη ὀφείλει τὴν παραγωγήν της εἰς τὸ ὅτι ἐλλείπει τῆς ἀκεταλδεύδης — ήτις μετεβλήθη, ἀνομοιομερισθεῖσα εἰς C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH και CH<sub>3</sub>COOH — ή μεθυλογλυοξάλη ὑφίσταται ἀπὸ κοινοῦ ἀντίδρασιν Cannizzaro μετὰ τῆς γλυκεριναλδεύδης, ἣν ὁ Wieland δέχεται ὡς πρώτην βαθμίδα τῆς διασπάσεως τοῦ σακχάρου, κατὰ τὸν τύπον:

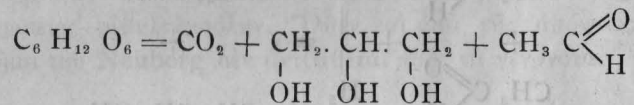


Ἄλλα καὶ πάλιν ἡ ἀκεταλδεΰδη παρόμενεν ὑποθετικὸν ἐνδιάμεσον προϊόν, ἐφ' ὅσον αὕτη δὲν ἐλαμβάνετο αὐτοσία ἀλλὰ ὑπὸ μορφὴν προϊόντων ἀνομοιομερισμοῦ της.

Ἡ δέσμευσις τῆς ἀκεταλδεΰδης εἶχεν ἐπιτευχθῆ ὑπὸ τῶν Connstein καὶ Lüdecke ἀπὸ τοῦ 1915, ἤτοι ἓν ἔτος πρὸ τῆς ἀνακάλυψως τῆς ἀλκαλικῆς ζυμώσεως ὑπὸ τῶν Neuberg καὶ Färber, πλὴν διὰ λόγους οὓς κατωτέρω θέλομεν ἀναφέρει, ἡ σχετικὴ ἀνακοίνωσις ἔγινε μόλις τῷ 1919.

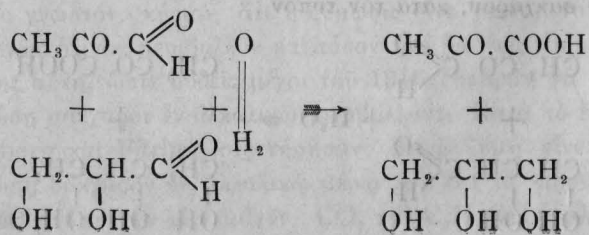
Ἡ μέθοδος δι' ἧς οἱ Connstein καὶ Lüdecke ἐπέτυχον τὴν δέσμευσιν τῆς ἀκεταλδεΰδης εἶνε ἡ ἑξῆς :

Ἐὰν εἰς διάλυμα σακχάρου προστεθῆ θειῶδες νάτριον καὶ ζύμη τὸ διάλυμα ζυμοῦται ἐκλυομένου CO<sub>2</sub>, πλὴν ἐὰν ἐξετάσωμεν τοῦτο μετὰ τὴν ἀποζύμωσιν βλέπομεν ὅτι ἐλάχιστον οἰνόπνευμα παρήχθη, τοῦναντίον ἀντὶ τούτου ἀνευρίσκομεν ἀκεταλδεΰδην καὶ γλυκερίνην. Ποσοτικὴ ἐξέτασις τοῦ διαλύματος καταδεικνύει ὅτι τὸ σάκχαρον διεσπᾶσθη κατὰ τὸν τύπον:



Ἴδου λοιπὸν ζύμωσις ἀνευ οἰνοπνεύματος. Ποῖος ὅμως ὁ μηχανισμὸς τῆς ἀντιδράσεως ταύτης ;

Ἡ προσθήκη τοῦ θειῶδους νατρίου ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν δέσμευσιν τῆς ἀκεταλδεΰδης πρὸς τὴν γνωστὴν μετὰ τοῦ NaHSO<sub>3</sub> ἔνωσίν της διὰ προσθήκης. Ὑπὸ τὴν μορφὴν ταύτην ἡ ἀκεταλδεΰδη δὲν δύναται νὰ ὑποστῇ ἀνοιομερισμὸν πρὸς CH<sub>3</sub>COOH καὶ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH οὔτε καὶ νὰ ἀντιδράσῃ κατὰ Cannizzaro μετὰ τῆς μεθυλογλυοξάλης. Οὕτω ἡ μεθυλογλυοξάλη ἀντιδρᾷ κατὰ Cannizzaro μετὰ τῆς γλυκεριναλδεΰδης κατὰ τὸν τύπον



λαμβανομένης γλυκερίνης καὶ πυροσταφυλικοῦ ὀξέος. Τὸ πυροσταφυλικὸν ὀξὺν σχάζεται ὑπὸ τῆς ζύμης καὶ πάλιν πρὸς ἀκεταλδεΰδην καὶ CO<sub>2</sub>.

Δέον νὰ σημειωθῆ ὅτι ἡ μέθοδος αὕτη ἔτυχεν εὐρυτάτης ἐφαρμογῆς ἐν Αὐστρίᾳ καὶ Γερμανίᾳ κατὰ τὴν διάρκειαν τοῦ μεγάλου πολέμου, ἀκριβῶς δὲ διὰ τὸν λόγον τοῦτον ἡ Ἀνωτάτη Στρατιωτικὴ Διοίκησις ἀπηγόρευσε τὴν δημοσίευσίν της. Δυνάμεθα νὰ εἴπωμεν, ὅτι ἐξακολούθησις τοῦ πολέμου ἐκ μέρους τῆς Γερμανίας καὶ Αὐστρίας θὰ ἦτο ἀδύνατος πέραν τοῦ 1915, ἐὰν δὲν ἐπετυγχάνετο ἡ παρασκευὴ τῆς διὰ πυρομαχικὰ ἀναγκαιούσης γλυκερίνης ἐκ τοῦ ἐν ταῖς Κ. Αὐτοκρατορίαις ἀφθονοῦντος τευτλοσακχάρου.

#### Ἡ ἀπομόνωσις τῆς μεθυλογλυοξάλης καὶ τοῦ πυροσταφυλικοῦ ὀξέος.

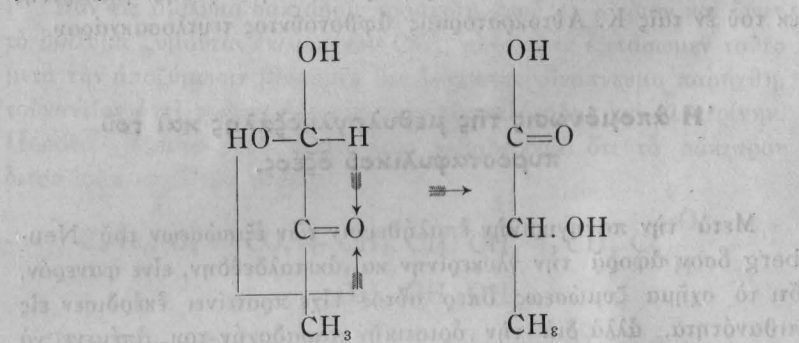
Μετὰ τὴν πανηγυρικὴν ἐπαλήθευσιν τῶν ἐξισώσεων τοῦ Neuberg ὅσον ἀφορᾷ τὴν γλυκερίνην καὶ ἀκεταλδεΰδην, εἶνε φανερόν, ὅτι τὸ σχῆμα ζυμώσεως ὅπερ οὗτος εἶχε προτείνει ἐκέρδιεν εἰς πιθανότητα, ἀλλὰ διὰ τὴν ὀριστικὴν παραδοχὴν του ἀπέμενε νὰ ἀπομονωθοῦν καὶ τὰ ἄλλα δύο ἐνδιάμεσα προϊόντα, ἅτινα ἐν τούτῳ περιλαμβάνοντο, ἡ μεθυλογλυοξάλη καὶ τὸ πυροσταφυλικὸν ὀξὺν.

Εἰς τὸν Neuberg καὶ τοὺς του μαθητὰς ὀφείλεται ἡ προσαγωγή τῶν σχετικῶν πειραματικῶν ἀποδείξεων διὰ τῆς ἀπομόνωσεως τόσοσιν τῆς μεθυλογλυοξάλης ὅσον καὶ τοῦ πυροσταφυλικοῦ ὀξέος αὐτοσίων.

Οὕτω τῷ 1928 ἐπετεύχθη ἡ ἀπομόνωσις τῆς μεθυλογλυοξάλης κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ἀποζυμᾶσης ἐπὶ φωσφορυλιωμένου σακχάρου, δηλαδὴ τοῦ ἐξοζοδιφωσφορικοῦ ἐστέρος, εἰς ἀποδόσεις κυμαινόμενας μεταξὺ 70 % — 85 % τῆς θεωρητικῆς. Ὡσαύτως ὑπὸ τῶν ἰδίων ἐπετεύχθη ἡ ἀπομόνωσις μεθυλογλυοξάλης κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ἀποζυμᾶσης ληφθείσης ἐκ τῶν μυκήτων τῆς γαλακτικῆς ζυμώσεως B. Delbruckii καὶ B. Lactis aerogenes ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ ἐξοζοδιφωσφορικοῦ ἐστέρος εἰς ἀποδόσεις 83—100 % τῆς θεωρητικῆς. Ὁμοίως ἐλήφθη μεθυλογλυοξάλη κατὰ τὴν ἐπίδρασιν ἐνζύμων ληφθέντων ἐξ ὀργάνων ἀνωτέρων φυτῶν καὶ ζώων ἐπὶ τοῦ αὐτοῦ

φωσφορυλιωμένου σακχάρου. Ούτω, οὐ μόνον αἱ προβλέψεις τοῦ Neuberg ἐπληήθυσαν, ἀλλὰ καὶ ἀπεδείχθη ὅτι ἡ μεθυλογλυοξάλη εἶνε ἡ πρώτη βαθμὶς πάσης ἐνζυματικῆς δράσεως καθ' ἣν σάκχαρον τι ἀποικοδομεῖται.

Καὶ προκειμένου μὲν περὶ τῆς ἀλκοολικῆς ζυμώσεως ἡ μεθυλογλυοξάλη εἶνε ἡ ἀφετηρία ὄλων τῶν ἀντιδράσεων Cannizzaro αἵτινες διὰ τῆς βαθμίδος τοῦ πυροσταφυλικοῦ ὀξέος ἄγουν εἰς τὰ τελικὰ προϊόντα C<sub>2</sub> καὶ C<sub>1</sub>. Εἰς τὴν περίπτωσιν ὅμως τῆς γαλακτικῆς ζυμώσεως ἡ ἀντίδρασις Cannizzaro γίνεται ἐντὸς τοῦ μορίου τῆς μεθυλογλυοξάλης, ἥτις οὕτω σταθεροποιεῖται πρὸς γαλακτικὸν ὀξύ.



Τὴν ἀπομόνωσιν τῆς μεθυλογλυοξάλης ἐπηκολούθησε τῷ 1929 ἡ ἀπομόνωσις τοῦ πυροσταφυλικοῦ ὀξέος, ἥτις ἐπετεύχθη διὰ τῆς ἐπιδράσεως ἐπὶ φωσφορυλιωμένου σακχάρου ποσοῦ ἀποζυμώσεως μεγαλύτερου τοῦ χρησιμοποιηθέντος κατὰ τὰς πρὸς ἀπομόνωσιν τῆς μεθυλογλυοξάλης ἐργασίας.

Πρὶν ἢ περατώσωμεν τὴν σημερινὴν μας ὁμιλίαν, ἅς μᾶς ἐπιτραπῆ νὰ συνοψίσωμεν τὰς μέχρι σήμερον γνώσεις μας περὶ τοῦ μηχανισμοῦ τῆς ἀλκοολικῆς ζυμώσεως :

- 1) Ἡ ζύμωσις εἶνε καθαρῶς χημικὴ ἀντίδρασις προκαλουμένη ὑπὸ ὀργανικῶν καταλυτῶν ζωικῆς προελεύσεως δηλαδὴ ἐνζύμων.
- 2) Ἡ ζυμάση εἶνε ἐνζυμον σύμπλοκον ἀποτελούμενον ἐκ διαφόρων μερικῶν ἐνζύμων, ἕκαστον τῶν ὁποίων καταλύει ὠρισμένας ἀντιδράσεις.
- 3) Τῆς διασπάσεως τοῦ βιμελοῦς σκελετοῦ C τοῦ σακχάρου προηγούνται ἐνδομοριακαὶ μεταβολαὶ τούτου ἄγουσαι εἰς τὸν σχηματισμὸν

ἀσταθῶν μορφῶν τῶν ζυμωσίμων σακχάρων, τῶν ἀλλοιομόρφων σακχάρων. Περὶ τούτων οὐδὲν μετὰ βεβαιότητος εἶναι γνωστὸν. Βέβαιον εἶναι ὅτι αἱ ἐνδομοριακαὶ αὐταὶ μεταβολαὶ ἐπιτυγχάνονται τῇ βοήθειᾳ τῶν φωσφορικῶν ἀλάτων. Ὅθεν φωσφορυλίωσις καὶ ἀποφωσφορυλίωσις εἶναι ἡ ἀπαρχὴ καὶ τὸ μέσον τῶν μετασχηματισμῶν οἵτινες τελικῶς ἄγουν εἰς τὴν ρῆξιν τοῦ ἐξαμελοῦς σκελετοῦ τοῦ σακχάρου. Τὸ φωσφορυλιῶν ἐνζυμον εἶναι ἡ **φωσφατέση** τὸ ἀποφωσφορυλιῶν ἡ **φωσφατάση**. Τόσον διὰ τὴν φωσφορυλίωσιν ὅσον καὶ τὴν ἀποφωσφορυλίωσιν ἡ ὑπαρξὶς τῆς Συνζυμάσεως εἶναι ἀπαραίτητος.

4) Τὸ οὕτω μετασχηματισθὲν σάκχαρον ὑφίσταται δεσμόλυσιν σχαζόμενον πρὸς μεθυλογλυοξάλην ἢ κατὰ Wieland πρὸς γλυκεριναλδεύδην, ἥτις χάνουσα 1 μ. H<sub>2</sub>O δίδει μεθυλογλυοξάλην. Τὸ ὑποθετικὸν μερικὸν ἐνζυμον, ὅπερ προκαλεῖ τὴν δεσμόλυσιν εἶναι ἡ **γλυκολάση**.

5) Ἡ μεθυλογλυοξάλη εἶνε ἡ ἀφετηρία τῶν διαφόρων ἀντιδράσεων Cannizzaro, αἵτινες διὰ τῆς βαθμίδος τοῦ πυροσταφυλικοῦ ὀξέος ἄγουν εἰς τὴν τελικὴν δεσμόλυσιν πρὸς προϊόντα C<sub>2</sub> καὶ C<sub>1</sub>. Τὸ ἐνζυμον ὅπερ προκαλεῖ τὰς ἀντιδράσεις ταύτας εἶνε ἡ **ἀλδεῦδράση**.

6) Τὸ πυροσταφυλικὸν ὀξύ σχάζεται πρὸς CO<sub>2</sub> καὶ ἀκεταλδεύδην τῇ ἐπιδράσει τοῦ μερικοῦ ἐνζύμου, τῆς **καρβοξυλάσης**.

7) Ἡ ἀκεταλδεύδη ἀντιδρῶσα κατὰ Cannizzaro μετὰ τῆς μεθυλογλυοξάλης ὑδρογονοῦται πρὸς αἰθυλαλκοόλην ἐνῶ ἡ μεθυλογλυοξάλη ὀξειδοῦται πρὸς πυροσταφυλικὸν ὀξύ.

Μακρὰ καὶ ἐπίπονος ἔρευνα δύο περίπου αἰῶνων ἐπέτυχε τὴν κατὰ τὸ πλεῖστον διευκρίνισιν τοῦ σπουδαιοτέρου μετὰ τὴν ἀναπνοὴν βιολογικοῦ φαινομένου, τοῦ φαινομένου τῆς ζυμώσεως. Ἡ ἔρευνα ὅμως ἀντιμετωπίζει εἰσέτι πολλὰς δυσχερείας ὅσον ἀφορᾷ τὰς πρώτας βαθμίδας τῆς ζυμώσεως τ. ἔ. τὰς ἐνδομοριακὰς μετακινήσεις αἵτινες τελικῶς ἄγουν εἰς τὸν σχηματισμὸν τῆς μεθυλογλυοξάλης. Ἡ ὑπὸ τοῦ Wieland καταδειχθεῖσα στενὴ συγγένεια τοῦ φαινομένου τούτου μετὰ τοῦ τῆς ἀναπνοῆς καθιστᾷ φανερὰν τὴν κολοσσιαίαν σημασίαν τῶν ἐργασιῶν τῆς σχολῆς τοῦ Neuberg τόσον ἀπὸ καθαρῶς χημικῆς ὅσον καὶ ἀπὸ βιολογικῆς ἀπόψεως.