**Методтческие указания к семинарским занятиям по курсу «Промышленное производство и анализ дубителей из растительного сырья»**

**Семинарское занятие 1-2.** Современное использование природных дубителей в производстве и быту. Сырье для дубителей. Процесс заготовки растительного сырья.

**Заготовка.**

Заготовку сырья проводят в период максимального накопления ДВ.

У травянистых растений, как правило, минимальное содержание дубильных веществ отмечается весной в период отрастания, затем их содержание увеличивается и достигает максимума в период бутонизации и цветения (например, корневища лапчатки). К концу вегетации количество ДВ постепенно снижается. У кровохлебки максимум ДВ накапливается в фазу развития разеточных листьев, в фазу цветения их содержание снижается, а осенью увеличивается. Фаза вегетации влияет не только на количество, но и на качественный состав ДВ. Весной, в период сокодвижения, в коре деревьев и кустарников и в фазу отрастания у травянистых растений преимущественно накапливаются гидролизуемые ДВ, а осенью в фазу отмирания растений - конденсированные ДВ и продукты их полимеризации - флобафены (красени).

Производится в период наибольшего содержания в растениях дубильных веществ, исключить попадания воды на сырье.

**Условия сушки.**

 После сбора сырье необходимо быстро высушить, так как под влиянием ферментов происходят окисление и гидролиз дубильных веществ. Собранное сырье сушат на воздухе в тени или в сушилках при температуре 50-60 градусов. Подземные органы и кору дуба можно сушить на солнце.

 **Условия хранения.**

**Хранят в сухом помещении хорошо проветриваемых помещениях без доступа прямых солнечных лучей по общему списку в течение *2-6* лет,** в плотной упаковке, желательно в целом виде, так как в измельченном состоянии сырье подвергается быстрому окислению вследствие увеличения поверхности соприкосновения с кислородом воздуха.

**Семинарское занятие 4.** Определение дубильных веществ, Классификация дубильных веществ. Физические и химические свойства.

В настоящее время наиболее часто пользуются

 **классификацией Фрейденберга, который выделяет 2 основных группы:**

1. Гидролизуемые дубильные вещества:

А) галлотанины – эфиры галловой кислоты и сахаров;

Б) несахаридные эфиры фенолкарбоновых кислот;

В) эллаготанины – эфиры эллаговой кислоты и сахаров.

1. Конденсированные дубильные вещества:

А) производные флаванолов- 3;

Б) производные флавандиолов- 3,4;

В) производные оксистильбенов.

**Семинарское занятие 5-6.** Технологические особенности получения гидролизуемых дубильных веществ.

# Общие методы получения дубильных веществ из растительного сырья

Поскольку дубильные вещества представляют собой смесь очень лабильных полифенолов, име­ющих нередко сложную структуру, выделение и анализ индивидуальных компонентов представляет собой трудоемкий процесс.

Для выделения из растений суммарных фрак­ций дубильных веществ используют экстракцию ра­стительного материала органическими растворителями: петролейным эфиром, бензолом или смесью бензол - хлороформ (1 : 1) для удаления основной массы хлорофилла, терпеноидов и липидов, затем экстрагируют этиловым эфиром, который извлекает некоторые фенольные соединения, в том числе оксикоричные кислоты и катехины; после чего проводят экстракцию этилацетатом, в результате которой в экстракт переходят лейкоантоцианидины, димерные проантоцианидины, эфиры оксикоричных кислот и др. В завершение растительный материал экстрагируют метило­вым или этиловым спиртом, при этом в раствор переходит сумма дубильных и сопутствующих веществ.

Для получения суммы дубильных веществ используются и дру­гие способы: растительное сырье вначале экстрагируют горячей водой, а затем охлажденный водный экстракт обрабаты-вают последовательно вышеперечисленными растворителями.

Широкое распространение получил способ выделения дубильных веществ, осаждением из водных или водноспиртовых растворов солями свинца. Полученные осадки затем обрабатывают разбавленной серной кислотой.

Суммарные извлечения дубильных веществ разделяют на индивидуальные компоненты с помощью хроматографических методов: адсорбционно-распределительной хроматографии на колонках целлюлозы, силикагеля или полиамида, ионообменной хроматографией на колонках катионита (Дауэкс-50), гель-хроматографией на колонках сефадекса G-50 или G100.

**Семинарское занятие 7-8.** Физико-химические методы анализа эллаготанинов.

**Физико-химические свойства.**

## Дубильные вещества выделяют из ЛРС в виде смеси полимеров

имеющих среднюю молекулярную массу порядка от 500 до 3000. Они представляют собой как правило, аморфные соединения, очень гигроскопические, образующие при растворении в воде коллоидные растворы, имеют вяжущий вкус.

Плохо растворимы в холодной воде.

Из органических растворителей растворимы в ацетоне, этиловом спирте, смеси этилового спирта и этилового эфира, отчасти в этиловом эфире, этилацетате, пиридине, бутаноле.

Нерастворимы в хлороформе, петролейном эфире, бензоле и сероуглероде.

Многие дубильные вещества оптически активны, легко окисляются на воздухе, приобретая более или менее темную окраску.

В растворе дают слабокислую реакцию.

В кристаллическом состоянии известны только катехины, они плохо растворимы в холодной воде, лучше - в горячей.

 Они легко окисляются при нагревании и на свету. Окисление катехинов особенно быстро протекает в щелочной среде, а также при действии окислительных ферментов.

Способны образовывать прочные молекулярные связи с белками и другими полимерами (пектиновые вещества, целлюлоза). Под действием фермента таназы и кислот гидролизуемые дубильные вещества распадаются на составные части, конденсированные – укрупняются.

Осаждаются растворами белка, алкалоидов, основного ацетата свинца, бихромата калия, сердечных гликозидов.

Как вещества фенольной природы, дубильные вещества легко окисляются перманганатом калия в кислой среде и другими окислителями, образуют окрашенные комплексы с солями тяжелых металлов, трехвалентного железа, бромной водой.

 В лекарственных смесях их нельзя смешивать с солями тяжелых металлов, белковыми веществами и алкалоидами, так как образуются осадки.

**Семинарское занятие 9. Разобрать к**лассификацию мономерных приантоцианидинов.

Относительная конфигурация ассиметрических центров катехинов.

**Семинарское занятие 10. Разобрать** Димерные проантоцианидины группы А. Структурные особенностию Отдельные представители.

**Семинарское занятие 11.** Димерные проантоцианидины группы В. Структурные особенностию Отдельные представители.

**Семинарское занятие 12.** Производные оксистильбенов. Классификация, общие и специфические химические свойства и их функции.

**Семинарское занятие 13.** Призводство таннина

 Экстракция как процесс разделения веществ между двумя фазами была описана еще в XIX веке. Однако ее бурное развитие началось в 50-х гг. XX ве- ка. В это время при помощи экстракции были решены важные научно- технические задачи атомной энергетики, в частности: вопросы переработки ядерного топлива, очистки и выделения многих радиоактивных элементов.

К достоинствам экстракции можно отнести:

• простоту аппаратурного оформления;

• быстроту процесса – экстракционное равновесие устанавливается за время от нескольких до десятков минут;

• мягкие условия, исключающие деструкцию веществ – процесс экстракции проводится, как правило, при атмосферном давлении и комнатной температуре;

• высокую эффективность, полноту разделения и концентрирования;

 • сочетаемость с другими методами: хроматографией, фотометрией, атом- ной абсорбциейредь, привело к появлению новых аспектов практического применения, в том числе и в аналитической химии.

**Семинарское занятие 14.** Общая характеристика процессов кожевенного и мехового производств

Введение:

1. [Классификация](http://www.znaytovar.ru/s/Klassifikaciya-tovarov2.html) пушно-мехового сырья

2. классификация пушно-мехового сырья, предложенная проф. Б.Ф. Церевитиновым

3. Строение, топография и химический состав шкурки

4. Первичная обработка пушно-мехового сырья

5. Дефекты пушно-меховых полуфабрикатов

6.Классификация овчин

Перерабатываемое в меховой и овчинно-шубной промышленности сырье подразделяется на меховое сырье (невыделанные шкуры домашних животных) и пушнину (невыделанные шкуры животных, являющихся продукцией звероводческих хозяйств или добываемых охотой, в том числе путем морского промысла). В настоящее время в нашей стране действуют стандарты на все виды пушно-мехового сырья. Стандарты устанавливают на один или несколько родственных видов пушно-мехового сырья. Например: ГОСТ 12266-89. «Пушно-меховое сырье. Упаковка и маркировка»; ГОСТ 28509-90. «Овчины невыделанные. Технические условия»; ГОСТ 2136-87. «Шкурки кроликов невыделанные. Технические условия» и т.д. Характеристика основных видов пушно-мехового сырья содержится в литературе ].

**Семинарское занятие 15.**. Анализ ВФС, ФС, ВАНД, АНД на растительное сырье, содержащее природные дубители.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

**Основная:**

Основная литература:

1. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей: Учебник для вузов. 3-е изд. - М.: Химия, 1984.
2. Мельников Б.Н., Виноградова Г.И. Применение красителей. - М.: Химия, 1986. Базовый лабораторный практикум по химической технологии волокнистых материалов. - М.:МГТУ «Международная программа образования», 2000.
3. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. Л.: Химия, 1974.
4. Кричевский Г.Е. Физико-химические основы применения активных красителей. - М.: Легкая индустрия, 1977.
5. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. – М.:Химия, 1977, Т. 1-6.
6. Бородкин В.Ф. Химия красителей. – М.: Химия, 1981.
7. Чекалин М.Л.,Пасет Б.В., Иоффе Б.А Технология органических красителей и промежуточных продуктов.:Уч. пособие для техникумов. - Л.: Химия, 1980.
8. Мамутова А.А. Химия и технология красителей. Алматы. КазНУ, 2010

 **Дополнительная литература**

1. Справочник. Вредные вещества в промышленности /Под.ред. Н.В. Лазарева. - Л.: Химия, 1976, Т.1, 2, 3.
2. Каталог. Сушильные аппараты и установки /Под ред. А.А. Корягина.- М.,1984.
3. Фрейтаг В., Стойе Д. Краски, покрытия и растворители. – С-Петербург, 2007.
4. Мельников Б.Н., Морыганов А.П., Калинников Ю.А. Теория и практика высокоскоростной фиксации красителей на текстильных материалах. М.: Легкопромбытиздат, 1987.
5. Cенахов А.В. Физико-химические основы процесса печатания текстильных материалов. - М.: Легпромбытиздат, 1986.207 с.
6. Справочник. Вредные вещества в промышленности / Под ред. Н.В. Лазарева. - Л.: Химия, 1976. Т.1, П, Ш.
7. Справочник. Пожароопасные свойства / Под ред. А.Л. Корольченко, А.Н. Боратова. - М:1990. Т. 1, П.
8. Макаров Т.В. Охрана труда в химической промышленности. - М.: Химия, 1989.
9. Калинников Ю.А., Вашурина И.Ю. Природные красители и вспомогательные вещества в химико-текстильных технологиях – реальный путь повышения экологической чистоты и эффективности производств текстильных материалов. Рос. хим. ж., 2002. Т.ХLVI, № 1. - С. 77-87.
10. Cannon J., Cannon M. Dye plants and dyeing. London:The Herbert Press, Ltd., 1994. -128 p.
11. Ковжин Л.А. Исторические предпосылки создания синтетических органических красителей. // Вестник С-Петербург. Гос.ун-та технол. и дизайна. 2007. № 13, -С. 199-122.
12. To dye for Owen Phil Spec.Chem. Mag.2002. 22. № 3. p. 27-30 (Красители для текстиля).
13. Board of Trustees of Univ. of Illinois, Cherian Munir. Method for extracting xantophylls from corn. Пат. США № 6169217, 2001