บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

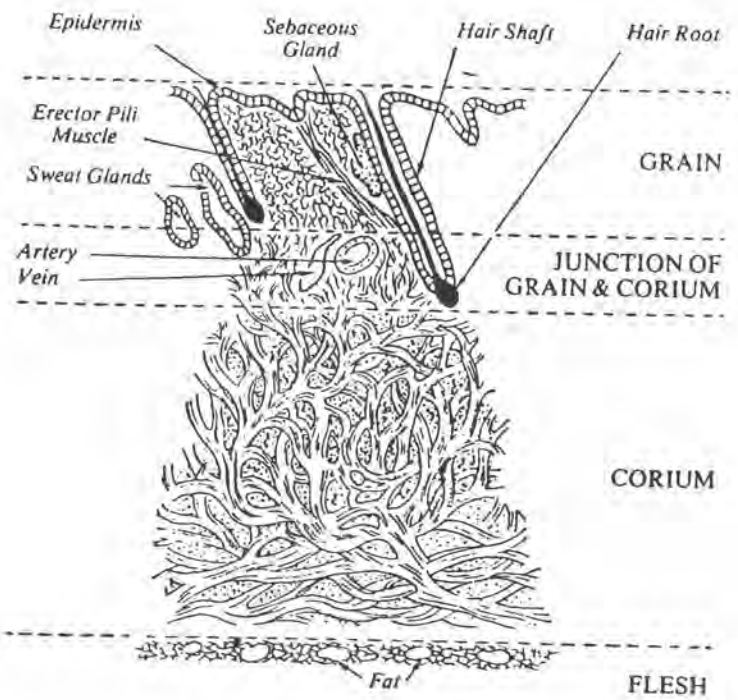
โครเมียม

โครเมียมเป็นโลหะทรานซิชั่น มีน้ำหนักโมเลกุล 51.9961 เลขอะตอม 24 จุดหลอมเหลว 1857 °c ความหนาแน่น 7.19 g/cm^3 สัญลักษณ์ Cr สารประกอบโครเมียมมีเลขออกซิเดชั่นหลายค่า ตั้งแต่ +2 จนถึง +6 ที่สำคัญได้แก่ Cr^{3+} และ Cr^{6+} สารประกอบของโครเมียมส่วนใหญ่อยู่ในรูปออกไซด์ โครเมียมที่มีอยู่ในแหล่งธรรมชาติ เป็น Cr(III) อยู่ในรูปของแร่โครไมต์ (Chromite;$FeO.Cr_2O_3$) มีการนำสารประกอบโครเมียมไปใช้ในอุตสาหกรรมประเภทต่างๆ อย่างกว้างขวาง ได้แก่ อุตสาหกรรมชุบโลหะ อุตสาหกรรมเคมี อุตสาหกรรมก่อสร้าง อุตสาหกรรมสิ่งทอ และอุตสาหกรรมฟอกหนัง เป็นต้น แม้ว่าโครเมียมจะมีประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมต่างๆ อย่างมาก แต่ก็ไม่อาจมองข้ามความเป็นพิษของโครเมียม ซึ่งจะมีผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตและสภาพแวดล้อม โดยจะมีผลกระทบต่อสุขภาพอนามัย ทั้งแบบเฉียบพลัน แบบเรื้อรัง และการกลายพันธุ์ รวมทั้งยังเป็นสารก่อมะเร็ง อีกด้วย (พุทธิสาร,2538)

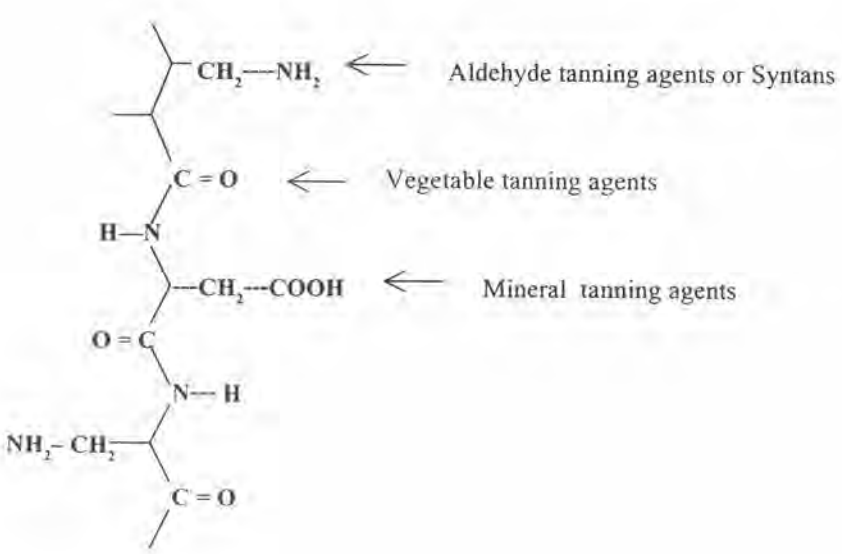
โครเมียม(VI) มีคุณสมบัติเป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรง และจะถูกรีดิวซ์ได้อย่างรวดเร็วในสภาพแวดล้อม ทั้งในดิน น้ำใต้ดิน ให้เป็นโครเมียม(III) โดยมีสารพวกเหล็กเฟอร์รัส (ferrous iron) ซัลไฟด์ที่ละลายอยู่ (dissolved sulfide) และพวกสารอินทรีย์ เป็นตัวรีดิวซ์ คุณสมบัติของโครเมียมจะขึ้นอยู่กับระดับ pH โดยสารประกอบของโครเมียม(VI) จะละลายและแพร่กระจายสู่สิ่งแวดล้อมได้ดี มีความเป็นพิษสูงกว่าโครเมียม(III) โดยเฉพาะอย่างยิ่งในสภาพแวดล้อมที่ค่อนข้างเป็นกรด (Rutland,1991) ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะต้องพิจารณาถึงผลกระทบที่อาจเกิดขึ้น และการจัดการเศษวัสดุเหลือทิ้งที่มีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ

องค์ประกอบของหนังสัตว์

หนังสัตว์เป็นผลิตผลพลอยได้จากโรงฆ่าสัตว์ ส่วนใหญ่เป็นหนังของโค กระบือ ซึ่งได้ชำแหละหนังแยกออกจากส่วนที่เป็นเนื้อ และนำไปหมักเกลือเพื่อรักษาสภาพหนังไม่ให้เน่าเปื่อยก่อนส่งไปโรงงานฟอกหนัง โดยทั่วไปหนังสัตว์ประกอบด้วยน้ำ 64 % โปรตีน 33 % ไขมัน 2 % เกลือแร่ 0.5 % และสารอื่นๆ อีก 0.5 % โดยโปรตีนในหนังสัตว์เกือบ 80 - 90 % เป็นโปรตีนคอลลาเจน (collagen) เคอราติน (keratin) อิลาสติน (elastin) อัลบูมิน (albumin) โกลบูโคลิน (globucolin) และมูโคโปรตีน (mucoprotein) ทั้งนี้ขึ้นกับชนิดของสัตว์ด้วย โปรตีนคอลลาเจนในหนังสัตว์เป็นคอลลาเจนชนิด I (type I) ประกอบด้วยโซ่โพลีเปปไทด์ชนิดวนซ้าย 3 โซ่ มาพันกันเป็นโครงสร้างเกลียวสาม (triple helix structure) แบบวนขวา (right handed super helix) ซึ่งมีความแข็งแรง ไม่ละลายน้ำ แต่สามารถดูดน้ำเข้าไว้ในโมเลกุลได้ ทำให้แผ่นหนังพองตัวขึ้น ถ้านำไปต้มให้ความร้อนโมเลกุลคอลลาเจนจะสลายตัวได้เป็น เจลาติน (gelatin)



ภาพที่ 1 ภาพตัดขวางของหนังสัตว์ (Sharphouse, 1989)

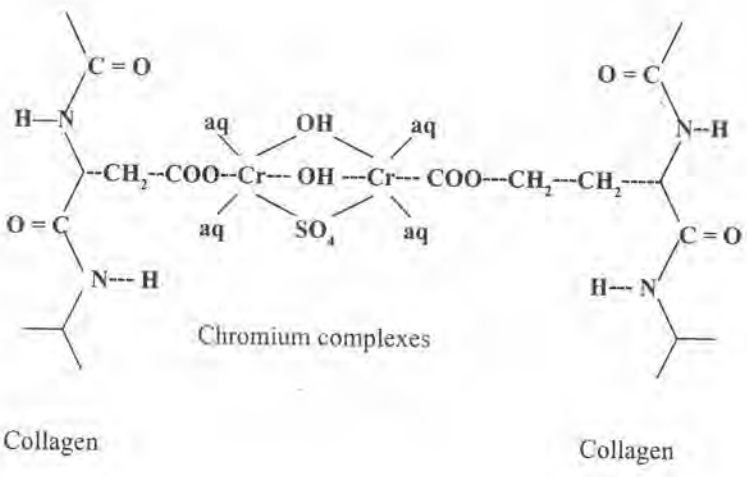


ภาพที่ 2 ตำแหน่งที่สารฟอกประเภทต่าง ๆ ทำปฏิกิริยากับคอลลาเจน (Germann , 1995)

ความรู้เกี่ยวกับการฟอกหนัง

หลักการของการฟอกหนังคือ การใช้ประโยชน์จากผิวหนังส่วนที่เรียกว่า คอเรี่ยม (corium)โดยใช้เคมีภัณฑ์ไปทำปฏิกิริยากับโปรตีนคอลลาเจน (collagen) ซึ่งเป็นสารประกอบที่สำคัญของเนื้อเยื่อเกี่ยวพันคอเรี่ยม (connective tissue corium) โปรตีนคอลลาเจนมีลักษณะเป็นเส้นใย (fibre) สานกันเป็นโครงข่าย (network) เมื่อโปรตีนคอลลาเจนทำปฏิกิริยากับสารเคมีในกระบวนการฟอกหนัง จะสามารถเปลี่ยนหนังดิบ (hide) เป็นหนังฟอก(leather) ซึ่งสามารถเก็บได้นานและมีคุณสมบัติทางฟิสิกส์ดีขึ้น (สุวรงค์, 2536) การเก็บรักษาหนังสัตว์ (curing and preservation) เพื่อไม่ให้หนังเน่าเสียในระหว่างรอการขนส่งมายังโรงงานฟอกหนัง จะใช้วิธีหมักเกลือ (salt curing) โดยการแช่หนังในน้ำเกลือที่มีเกลืออยู่ร้อยละ 25-30 ของน้ำหนักหนังดิบ (Sharphouse, 1989)

การฟอกหนังมีหลายประเภทโดยสามารถแบ่งตามประเภทของสารที่ใช้ฟอกออกเป็น 4 ประเภทหลัก คือ 1) การฟอกด้วยฝาด (vegetable tannage) 2) การฟอกด้วยสารสังเคราะห์ "Syntan" (synthetic tannage) 3) การฟอกด้วยแร่ธาตุ (mineral tannage) และ 4) การฟอกด้วยอัลดีไฮด์ (aldehyde tannage) (Sharphouse,1989)ประเภทที่นิยมใช้อย่างกว้างขวางคือการฟอกฝาดและการฟอกด้วยแร่ธาตุ เช่น การฟอกโครม(chrome tannage) ในการฟอกฝาดจะอาศัยสารสกัดแทนนินจากส่วนของพืช เช่น เปลือกไม้ ไปทำปฏิกิริยากับโปรตีนในหนังสัตว์ การฟอกฝาดจะใช้ในการผลิตหนังที่ใช้กับงานหนัก (heavy leather) เช่น ทำพื้นรองเท้า เข็มขัด เป็นต้น ส่วนการฟอกโครม จัดเป็นการฟอกด้วยแร่ประเภทหนึ่ง ซึ่งจะอาศัยการทำปฏิกิริยาของโปรตีนคอลลาเจนกับสารประกอบของโครเมียม (ภาพที่ 3) การฟอกโครมจะใช้เวลาสั้นกว่าการฟอกฝาด มักใช้ในการผลิตหนังที่ใช้กับงานเบาๆ (light leather) เช่น กระเป๋าถือ ถุงมือ ใช้หุ้มเบาะเก้าอี้ หนังที่ฟอกโครมจะนุ่ม และมีความยืดหยุ่นดีกว่า สามารถนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์อื่นได้หลายประเภท (กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2537)



ภาพที่ 3 การเชื่อมโยงระหว่างสารประกอบของโครเมียมกับคอลลาเจน (Germann, 1995)

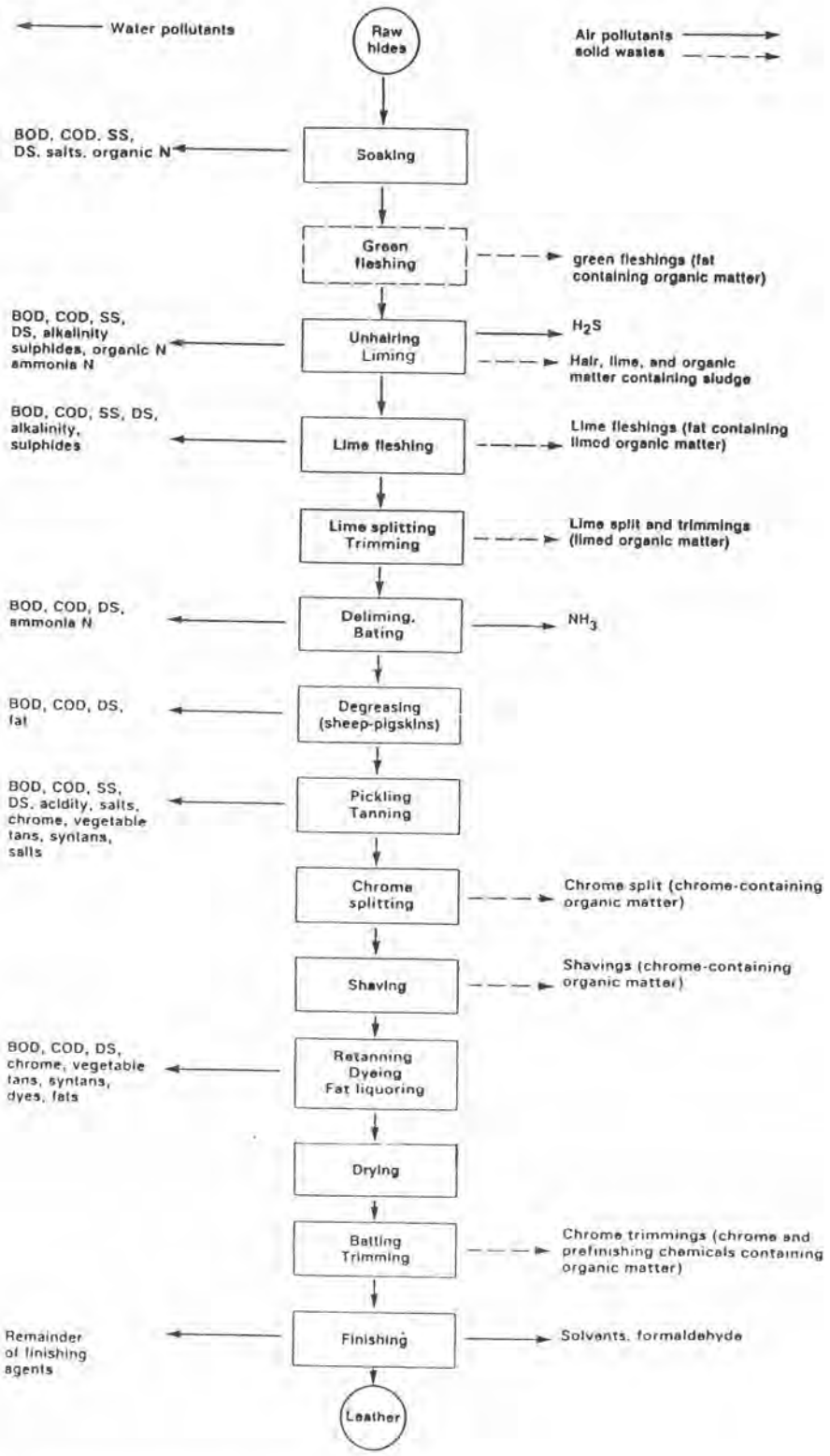
กรรมวิธีการฟอกหนังเริ่มจากขั้นตอนเตรียมการฟอก โดยจะนำหนังหมักเกลือมาล้างเกลือและสิ่งสกปรกออก (washing) แล้วคัดแยกหนัง (sorting and trimming) เพื่อคัดแยกเอาหนังส่วนที่ไม่ต้องการ เช่น หาง หู และหนังที่มีตำหนิออก แล้วนำไปล้างและแช่น้ำ (washing and soaking) เพื่อให้คืนสภาพธรรมชาติของหนังดิบ ต่อจากนั้นนำไปกำจัดขน โดยแช่น้ำปูนขาว (liming and unhairing) ในขั้นตอนนี้อาจจะมีการผสมโซเดียมซัลไฟด์ (Na_2S) ไดเมทิลเอมีน(dimethylamine) เพื่อช่วยเร่งปฏิกิริยาด้วย หลังจากนั้นนำไปล้างและถากหนังปูน (lime fleshing) เพื่อกำจัดไขมัน และพังผืดออก แล้วนำไปผ่าเพื่อให้ได้ความหนาตามต้องการ (lime splitting) และเล็ม (trimming) แล้วจึงนำไปล้างปูนออก และทำให้หนังนุ่มขึ้น (deliming and bating) ก่อนนำเข้าสู่กระบวนการฟอกหนังประเภทต่างๆ ต่อไป โดยหนังที่ล้างปูนแล้วจะนำไปดองกรด (pickling) เพื่อทำลายฤทธิ์ด่าง และปรับให้มี pH ตามต้องการ แล้วเติมสารฟอกโครม (chrome) เช่น chromic sulphate ($Cr_2(SO_4)_3$), potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$) เพื่อเปลี่ยนสภาพหนังไม่ให้เน่าเปื่อย หนังที่ฟอกได้ในขั้นนี้จะมีสีฟ้า เรียกว่าหนัง "wet blue" หลังจากนั้นนำไปผ่านขั้นตอนการผ่าหนัง (splitting) และขั้นตอนการขูดบาง (shaving) เพื่อปรับให้หนังมีความหนาตามต้องการ แล้วจึงนำไปฟอกทับ (retanning) ย้อมสี (dyeing) ใส่น้ำมัน (fat liquoring) และนำไปอบแห้ง (drying) แล้วทำให้หนังนุ่ม (stacking) ทำการขัดผิว (buffing) และตกแต่ง (finishing) แล้วจะได้หนังฟอกสำเร็จรูป (leather) กรรมวิธีการผลิตหนังสำเร็จรูป แสดงในภาพที่ 4

กระบวนการฟอกหนังมีเศษวัสดุเหลือทิ้ง คือ เศษหนัง สามารถแบ่งเป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ 1) เศษหนังก่อนผ่านกระบวนการฟอก หรือ "เศษหนังกาว" และ 2) เศษหนังหลังผ่านกระบวนการฟอก ในส่วนของเศษหนังกาวสามารถนำไปผลิตอาหารสัตว์ ซึ่งมีโปรตีนสูงถึงร้อยละ 70 (อำพล,2525) นอกจากนี้ยังสามารถนำไปผลิตกาว ปุ๋ยหมัก และ เจลาติน ได้

เศษหนังกาว แบ่งออกเป็น 3 ประเภท ได้แก่

1. เศษหนังกาวชั้น 1 หมายถึง เศษหนังที่ได้มาจากขั้นตอนการผ่าหนัง (splitting) เป็นหนังท้องที่ถากเอาพังผืด ไขมันออกแล้ว เหลือแต่โปรตีนคอลลาเจนเท่านั้น สามารถนำไปผลิตเจลาตินได้ดี
2. เศษหนังกาวชั้น 2 หมายถึง เศษหนังที่ได้จากการเฉือนส่วนหู หัว หาง และเล็บออกก่อนนำเข้าสู่กระบวนการฟอก มักเรียกว่า "เศษหนังกาวดิบ"
3. เศษหนังกาวชั้น 3 หมายถึง เศษหนังที่ได้มาจากการถาก (fleshing) จะเป็นพวก adipose tissue และส่วนที่ติดกับ corium ซึ่งจะมีทั้งไขมันและโปรตีนผสมกันอยู่ เศษหนังกาวชั้นนี้ในต่างประเทศเรียก "glue stock"

กรรมวิธีการผลิตหนังสำเร็จรูป



ภาพที่ 4 ขั้นตอนการฟอกหนัง (UNEP-IE/PAC, 1994)

สำหรับเศษหนังที่ผ่านการฟอกโครม ซึ่งมีกว่าร้อยละ 20 ของปริมาณหนังดิบทั้งหมด (Othmer, 1981)โดยได้มาจากขั้นตอนต่างๆ หลังการฟอกโครม เช่น การขูดบาง (shaving) การเล็ม (trimming) การขัดผิว (buffing) โดยประมาณครึ่งหนึ่งของเศษหนังที่ผ่านการฟอกโครมนี้จะมาจากขั้นตอนการขูดบาง ที่เรียกว่า "chrome shavings" ซึ่งจัดเป็นขยะอันตราย เนื่องจากมีโครเมียมเป็นส่วนประกอบอยู่ถึง 1-8 % ของน้ำหนักแห้ง (Zhuang,1992) ซึ่งไม่สมควรนำไปทิ้งรวมกับขยะทั่วไป หรือนำไปใช้ประโยชน์โดยตรง ดังนั้นจึงควรหาวิธีที่เหมาะสมในการจัดการกับเศษหนังเหล่านี้ เช่น ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิต (recycling) เช่น ผลิตแผ่นหนังไฟเบอร์ (leather fiberboard) รวมทั้งการนำโครเมียมและโปรตีนกลับมาใช้ประโยชน์ ในการฟอกหนัง จะมีเศษหนังเหลือทิ้งจากขั้นตอนต่างๆ เป็นจำนวนมาก แสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ปริมาณกากของเสียจากขั้นตอนต่างๆ ในกระบวนการฟอกหนัง (กิโลกรัมต่อ 1000 กิโลกรัม หนังดิบหมักเกลือ)

Trimmings	120	
Fleshings	70-230	
Chrome shavings	99	
Chrome split waste	115	
Buffing dust	2	
Finished trimmings	32	
Solids in treatment sludge	120	(corresponding to 250-1,800 kg wet sludge resulting from 75 % removal efficiency)
Total	688-848	

ที่มา: Department of Environment , UK (UNEP-IE/PAC ,1994)

การใช้ประโยชน์จากเศษหนัง

เนื่องจากมาตรการในการลดผลกระทบด้านสิ่งแวดล้อม จึงได้พยายามคิดค้นวิธีกำจัดและการใช้ประโยชน์เศษหนังดังกล่าว โดยการกำจัดเศษหนัง การแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์อื่น ตลอดจนการนำโครเมียมและโปรตีน กลับมาใช้เป็นวัตถุดิบในกระบวนการผลิต (recycle)

การใช้ประโยชน์จากเศษหนังโดยตรง โดยไม่ผ่านกระบวนการกำจัดโครเมียม เช่น การนำ leather scraps ไปทำปฏิกิริยากับ โพลีไอโซไซยาเนต เพื่อผลิตฉนวนไฟฟ้า และวัสดุก่อสร้าง การนำ shaving ไปผสมกับ hydrophilic acrylate เพื่อผลิตแผ่นไฟเบอร์ (fibrous sheet) หรือผสมกับไวนิลอะซิเตท เพื่อผลิตพื้นรองเท้า รวมทั้งใช้แทนกระดาษ ในอุตสาหกรรมการผลิตกระดาษ

การเผาเศษหนัง ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งจะทำให้ได้ขี้เถ้าของโครเมียมสามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการเตรียมเกลือไบโครเมต หรือเป็นแหล่งโครเมียม

การนำกลับโครเมียมโดยอาศัย ปฏิกิริยาออกซิเดชั่นด้วยอากาศ โดยใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ หรือใช้คลอรีน ในสภาวะที่เป็นด่างเล็กน้อยทำปฏิกิริยากับเศษหนัง เพื่อออกซิไดซ์ โครเมียม(III) ในรูป chromate ไปเป็นโครเมียม(VI) ในรูป peroxochromate แต่ข้อเสียก็คือ โครเมียม(VI) ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา ทำให้ต้องเพิ่มขั้นตอนการรีดิวซ์ เพื่อนำกลับไปเป็นโครเมียม(III) (Cot และคณะ , 1991)

การย่อยสลายเศษหนังด้วยกรดซัลฟุริก จะได้สารละลายที่มีโครเมียมอยู่ ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นสารฟอกทับ (retanning agent) ส่วนกรดอะมิโนสามารถนำมาใช้เติมในอาหารสัตว์ได้ นอกจากนี้สารละลายที่ได้จากการย่อยสลาย จะสามารถใช้เป็น fat liquors , surfactants และใช้เป็น fillers ในกระบวนการผลิตหนังฟอก ส่วนการใช้กรดอินทรีย์ เช่น กรดอะคริลิก (acrylic acid) ในการเตรียม โอลิโกเปปไทด์ (Oligopeptides) โดยจะทำให้โปรตีนไฮโดรไลเสตเกิดโคโพลิเมอร์ ของไวนิลโมโนเมอร์ เพื่อใช้เป็น fillers สำหรับแผ่นหนัง (leathers)

การย่อยสลายเศษหนังด้วยด่าง เพื่อแยกตะกอนโครเมียม ออกจากสารละลายโปรตีนโดยใช้การต้มกับ แคลเซียมไฮดรอกไซด์ หรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ จะได้ตะกอนโครเมียมไฮดรอกไซด์ แต่ถ้าใช้ด่างเป็นแอมโมเนีย ตะกอนแอมโมเนียมซัลเฟตที่ได้จะสามารถใช้ทำปุ๋ยได้ เมื่อนำตะกอนโครเมียมไปละลายด้วยกรดซัลฟุริกจะได้สารละลายโครเมียมซัลเฟต นำไปใช้ในขั้นตอนการดองกรด (pickling)ได้

เศษหนังมีโปรตีนเป็นองค์ประกอบหลักกว่าร้อยละ 70 (อำพล และโชติ,2525) หากสามารถนำโปรตีนกลับมาใช้ในการผลิตอาหารสัตว์ได้ จะเป็นแหล่งโปรตีนที่สำคัญมากแหล่งหนึ่ง โดยปกติในการผลิตอาหารสัตว์ วัตถุดิบที่จะใช้เป็นแหล่งโปรตีนควรมีโปรตีนไม่น้อยกว่าร้อยละ 20 (อภิศักดิ์ ,2538) ในการใช้โปรตีนจากเศษหนัง เพื่อเป็นอาหารสัตว์ นอกจากจะต้องคำนึงถึงปริมาณโปรตีนแล้ว ยังต้องคำนึงถึงกรดอะมิโน ซึ่งเป็นองค์ประกอบของโปรตีน โดยเฉพาะอย่างยิ่งกรดอะมิโนที่จำเป็น(essential amino acids) สำหรับสัตว์ด้วย กรดอะมิโนที่จำเป็นสำหรับสัตว์ มีอยู่ทั้งหมด 10 ตัว ซึ่งสัตว์กระเพาะเดี่ยว ไม่สามารถสังเคราะห์เองได้ จำเป็นต้องได้รับจากอาหาร ยกเว้นพวกสัตว์เคี้ยวเอื้องที่อาศัยจุลินทรีย์ในทางเดินอาหารช่วยสังเคราะห์ (พันทิพา, 2538) กรดอะมิโนทั้ง 10 ตัว แสดงในตารางที่ 2

การไฮโดรไลซ์โปรตีน (protien hydrolysis) ด้วยกรดหรือด่าง (acid or alkali hydrolysis) หรือสภาวะที่รุนแรง หรือการใช้ความร้อนสูง จะมีผลต่อการนำไปใช้ได้ของโปรตีน (protein availability)ลดลง (อภิศักดิ์,2538) ดังนั้นการไฮโดรไลซ์โปรตีนในเศษหนัง เพื่อนำไปผลิตอาหารสัตว์ จึงพิจารณาการไฮโดรไลซ์ด้วยเอนไซม์ (enzyme hydrolysis) โดยจะใช้โปรติโอไลติกเอนไซม์ (proteolytic enzyme) หรือเอนไซม์โปรติเอส (protease) ซึ่งจะมีความจำเพาะ (specificity) ในการย่อยสลาย เพื่อสกัดโครเมียมออกไปโดยไม่ทำให้โปรตีนเสียสภาพธรรมชาติ (denature) ซึ่งจะทำให้ได้โปรตีนที่มีความบริสุทธิ์สูง และอาจจะสามารถนำไปใช้เป็นแหล่งโปรตีนสำหรับการผลิต หรือเป็นส่วนผสมในผลิตภัณฑ์อื่น ๆ เช่น ปุ๋ย เครื่อง

สำอาง เป็นต้น นอกจากการใช้ประโยชน์จากโปรตีนแล้ว ตะกอนของโครเมียมยังสามารถนำกลับมาใช้ในกระบวนการฟอกหนังได้อีก เช่น ใช้ในการดองหนัง(pickling) หรือการฟอกโครม (tanning)

ตารางที่ 2 กรดอะมิโนที่จำเป็น (Essential amino acids) สำหรับสัตว์

กรดอะมิโน	ตัวย่อ
Threonine	Thr
Tryptophan	Trp
Valine	Val
Arginine	Arg
Histidine	His
Isoleucine	Ile
Leucine	Leu
Lysine	Lys
Phenylalanine	Phe
Methionine	Met

วัตถุดิบอาหารสัตว์

วัตถุดิบที่เป็นแหล่งของโปรตีนสำหรับการผลิตอาหารสัตว์ สามารถแบ่งเป็น 5 แหล่งใหญ่ๆ คือ

1) โปรตีนจากพืช ได้แก่ ธัญพืช เมล็ดพืช ใบพืชตระกูลถั่ว และเศษวัสดุการเกษตร เช่นกากถั่วเหลือง กากเมล็ดฝ้าย กากถั่วลิสง กากเมล็ดทานตะวัน มันสำปะหลัง ใบกระถิน ข้าวโพด
2) โปรตีนจากสัตว์ เป็นผลพลอยได้จากผลผลิตของสัตว์ที่มนุษย์ไม่บริโภค เช่น หางนม ปลาป่น เลือดป่น กระดูกป่น เปลือกกุ้ง หอย และปู ขนไก่ป่น
3) โปรตีนจากสิ่งมีชีวิตเซลล์เดียว (single cell protein) เช่น ยีสต์
4) Nonprotein nitrogen (NPN) เช่น ยูเรีย
5) Synthetic amino acid (กรดอะมิโนสังเคราะห์) เช่น L-Lysine , DL-Methionine

การนำเอาโปรตีนจากพืชมาใช้แม้ว่าราคาจะถูก แต่จะมีข้อจำกัด เนื่องจากพืชเหล่านั้นยังคงมีสารที่เป็น Anti-nutritional factors หรือ Toxic substances ซึ่งบางตัวจะยับยั้งการย่อยได้ของสัตว์ ทำให้สัตว์โตช้าแคระแกร็น ให้ผลผลิตลดลง และถ้าได้รับมากเกินไป อาจทำให้สัตว์ตายได้ การใช้ความร้อนอาจทำลายสารพิษเหล่านั้นได้แต่ก็จะมีผลต่อการนำไปใช้ได้ของโปรตีนลดลง นอกจากนี้การใช้โปรตีนจากพืชที่ให้พลังงานต่ำจะทำให้อัตราการแลกเนื้อเลวลง

การใช้เศษหนังเพื่อการผลิตอาหารสัตว์ พิจารณาในแง่แร่ธาตุที่จำเป็นสำหรับสัตว์ ซึ่งมีประมาณ 15- 16 ธาตุ (ทวี , 2527) แร่ธาตุเป็นสารอาหารที่สัตว์ไม่สามารถสังเคราะห์เองได้ แร่ธาตุทั้งหมดจึงต้องได้รับจากอาหาร โดยทั่วไปจะแบ่งแร่ธาตุตามปริมาณที่มีอยู่ในร่างกายสัตว์ออกเป็น 2 พวก คือ

1. Macroelements คือแร่ธาตุที่มีอยู่มากในร่างกายสัตว์ ได้แก่ แคลเซียม ฟอสฟอรัส โปแตสเซียม โซเดียม คลอรีน กำมะถัน และ แมกนีเซียม

2. Trace elements คือแร่ธาตุที่มีอยู่น้อยในร่างกายสัตว์ แต่ก็มีความจำเป็นต่อสัตว์เช่นกัน ได้แก่ ธาตุเหล็ก สังกะสี ทองแดง แมงกานีส ไอโอดีน โคบอลท์ โมลิบดินั่ม ซีลีเนียม และโครเมียม

แม้ว่าโครเมียมจะเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต แต่มีเอกสารรายงานว่า โครเมียมเป็นธาตุที่จำเป็นสำหรับหนู เพื่อให้มีการใช้ประโยชน์จากกลูโคสเป็นไปตามปกติ เนื่องจากโครเมียมทำหน้าที่เป็น cofactor ของฮอร์โมนอินซูลิน นอกจากนั้นโครเมียมอาจมีหน้าที่ในกระบวนการเมตาบอลิซึมของคาร์โบไฮเดรต และไขมันด้วย พบว่าถ้าอาหารหนูมีโครเมียม 0.1 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (น้ำหนักสด) จะทำให้การเจริญเติบโตปกติ และถ้าเสริมโครเมียมอะซิเตต(chromium acetate) ลงไปอีก จะทำให้การเจริญเติบโตเร็วขึ้น (ศรีสกุล และรณชัย , 2539) แต่ถ้าให้โครเมียม ในอาหารในระดับ 50 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (น้ำหนักแห้ง) จะทำให้การเจริญเติบโตลดลง ตับและไตจะถูกทำลาย (McDonald และคณะ, 1981)

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เศษหนังที่มีโครเมียมเป็นองค์ประกอบ(chrome-containing leather) สามารถนำไปสกัดโครเมียมออกได้ โดยอาศัยความสามารถในการละลาย(solubility)ของโปรตีน ในสารละลายของเกลืออัลคาไลน์-เอิร์ธ (alkaline-earth) และอาศัยคุณสมบัติการตกตะกอนของโครเมียม ในสภาวะด่าง เนื่องจากโปรตีนจะละลายได้ดีในสารละลายที่มีเกลือเล็กน้อย ที่เรียกว่าปรากฏการณ์ "salting in" ส่วนโครเมียม(III) สามารถตกตะกอนได้ที่สภาพเป็นกลางหรือเป็นด่างเล็กน้อย และจะละลายได้น้อยที่สุดคือ 0.1 มิลลิกรัมต่อลิตร ที่ pH ประมาณ 8.5 (ศศิธร และคณะ, 2536) ในช่วง pH 9 - 11 โครเมียมจะยังคงสภาพเป็นของแข็งที่ไม่ละลาย ในรูปของโครเมียมไฮดรอกไซด์ ($Cr(OH)_3$) และที่ pH สูงกว่า 12 จะทำให้โครเมียมเปลี่ยนเป็นโครไมด์(CrO_2^-) ที่สามารถละลายน้ำได้เช่นกัน (Zhuang,1992)

เยาวนุช (2536) ศึกษาประสิทธิภาพการตกตะกอนโครเมียมจากน้ำเสียโรงงานฟอกหนัง โดยใช้สารเคมีประเภทด่าง 3 ชนิด คือแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) และปูนขาว ร่วมกับแมกนีเซียมออกไซด์ pH ที่เหมาะสมคือ 8.6, 8.2 และ 7.5 ตามลำดับ พบว่าประสิทธิภาพการตกตะกอนโครเมียมใกล้เคียงกันคือ 98-100 % และการใช้ปูนขาวร่วมกับแมกนีเซียมออกไซด์จะเสียค่าใช้จ่ายน้อยที่สุดคือประมาณ 55 บาทต่อลูกบาศก์เมตร และเมื่อศึกษาการละลายของตะกอนผลึกโครเมียมที่ได้ด้วยกรดซัลฟุริก ให้เป็นสารละลายโครเมียม (III) ซัลเฟต เพื่อการนำกลับมาใช้ในการฟอกโครม โดยใช้สารละลายกรดซัลฟุริกเจือจาง 1:4 พบว่าตะกอนผลึกโครเมียมจะละลายได้ที่ pH ต่ำกว่า 3.5 และการเติมกรดมากขึ้น หรือเพิ่มอุณหภูมิ จะไม่ช่วยทำให้ประสิทธิภาพการนำกลับสูงขึ้น และยังทำให้มี pH ต่ำเกินไป

ด้วย การนำกลับโครเมียมจากการละลายตะกอนผลึกประเภทต่างๆ มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกัน อยู่ในช่วง 70–99 %

ปกรณ์ (2532) ศึกษาคุณสมบัติและการทำให้บริสุทธิ์ของเอนไซม์อัลคาไลน์โปรติเอส *Bacillus subtilis* TISTR 25 สายพันธุ์ที่แยกได้จากดินในประเทศไทย ที่สามารถผลิตได้ทั้งนิวทรัลโปรติเอสและอัลคาไลน์โปรติเอสโดยเปรียบเทียบกับ *Bacillus licheniformis* ATCC 21415 ซึ่งเป็นเชื้อมาตรฐานพบว่าเชื้อทั้งสองสามารถผลิตอัลคาไลน์โปรติเอสได้ไม่แตกต่างกัน และจากการศึกษาสมบัติทางกายภาพ เคมีจลศาสตร์ ความจำเพาะในการย่อยสลายพันธะเปปไทด์เปรียบเทียบกับเอนไซม์มาตรฐานคือ Subtilin Carlsberg และ Subtilin BPN พบว่ามีความจำเพาะในการย่อยสลายพันธะเปปไทด์เหมือนกัน อัลคาไลน์โปรติเอสที่ได้สามารถทำงานได้ในช่วง pH 7-11 และมีแอคติวิตีสูงสุดที่ pH 10.5

เกษม (2536) ศึกษาการผลิตอัลคาไลน์โปรติเอส จาก *Bacillus subtilis* TISTR 25 ในระดับขวดเขย่า โดยใช้แหล่งวัตถุดิบจากธรรมชาติเป็นแหล่งอาหาร พบว่ากากถั่วเหลืองผสมกากเมล็ดทานตะวันเป็นแหล่งไนโตรเจนที่เหมาะสม สามารถเพิ่มปริมาณการผลิตอัลคาไลน์โปรติเอสได้ และ pH ที่เหมาะสมสำหรับตรวจวัดการทำงานของอัลคาไลน์โปรติเอส คือ pH 10.5 ที่อุณหภูมิ 45 °C

ตวงหทัย (2539) ได้นำอัลคาไลน์โปรติเอสที่ผลิตได้จาก *Bacillus subtilis* TISTR 25 มาประยุกต์ใช้ในการปรับปรุงยางพาราแผ่นให้มีคุณภาพดีขึ้น โดยการลดปริมาณโปรตีนในน้ำยาง พบว่าอัลคาไลน์โปรติเอส สามารถนำมาใช้ลดโปรตีนในน้ำยางสดและน้ำยางข้น 60 % ได้ โดยสามารถลดโปรตีนในน้ำยางข้นได้ดีกว่าในน้ำยางสดคิดเป็น 1.5 เท่า การปรับปรุงคุณภาพยางพาราโดยใช้เอนไซม์เทคโนโลยีเป็นวิธีการที่ช่วยรักษาสภาพน้ำยางให้มีสภาพปกติและไม่มีผลต่อโครงสร้างของยางพาราโดยส่วนรวม ซึ่งเป็นวิธีที่ได้เปรียบกว่าการกำจัดโปรตีนโดยใช้สารลดแรงตึงผิวหรือการใช้ด่าง

วรรณวิมล (2540) ศึกษาการขยายส่วนการผลิตอัลคาไลน์โปรติเอสที่ผลิตจาก *Bacillus subtilis* TISTR 25 ในระดับถังหมัก 5 ลิตร เพื่อพัฒนาสู่การผลิตในเชิงการค้า พบว่า *Bacillus subtilis* TISTR 25 สามารถผลิตเอนไซม์ได้สูงสุดประมาณ 159,215 หน่วย ต่อปริมาตรทั้งหมด 3.5 ลิตร ในชั่งโมงที่ 84

อำพล และโชติ (2525) ศึกษาการบีบอัดเศษหนังกาวชั้น 3 เพื่อกำจัดโซเดียมซัลไฟด์ (Na_2S) และแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($Ca(OH)_2$) ด้วยเครื่อง Thermal Hydraulic Press ภายใต้ความดันไอน้ำ 20 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (เกจ) จะสามารถนำกลับโปรตีนได้กว่า 70 % เศษหนังที่ผ่านการบีบอัดจะนำไปอบแห้งแล้วบดให้ละเอียดสำหรับใช้เป็นอาหารโปรตีนสำหรับสัตว์ได้ ส่วนของเหลวที่ออกจากเครื่องบีบอัดจะมีไขมัน สามารถแยกออกและนำไปใช้ในรูปไขมันดิบ (raw grease)

Okamura และ Shirai (1976) ศึกษาการนำกลับโครเมียมจากเศษหนังจากขั้นตอนการขูดบาง (chrome shaving) โดยวิธีออกซิไดซ์ด้วยอากาศในสภาวะที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือ กรดซัลฟุริก โดยให้เศษหนังทำปฏิกิริยา กับโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 80 % โดยน้ำหนักแห้งของเศษหนัง จะได้สารละลายโปรตีนที่มีโครเมียม(VI) เป็นองค์ประกอบ ซึ่งสามารถแยกโครเมียม(VI) ออกโดยใช้เรซินแลก

เปลี่ยนประจุ (ion exchange resin) และการออกซิไดซ์ด้วยกรดซัลฟุริก (H_2SO_4) 10-20 % จะได้ตะกอนโครเมียมซึ่งมีสีน้ำตาลเหมือนทราย และสามารถแยกออกโดยการกรอง

Zhuang (1992) ศึกษาการย่อยสลายโปรตีนที่อยู่ในเศษหนังที่ได้จากขั้นตอนการขูดบาง ด้วยสารละลายของปูนขาว หรือแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ที่ 100°C ในภาวะที่ใช้ปูนขาว (CaO)ในปริมาณที่แตกต่างกันในช่วง 0.6-1.6 กรัมต่อเศษหนัง 10 กรัม จะได้โปรตีนอยู่ในช่วง 60-70 % และมีโครเมียมอยู่ในช่วง 0.37 - 6.00 ppm ตะกอนที่เหลือจากการย่อยโปรตีนนี้ประกอบด้วยโครเมียมและโปรตีนที่ไม่ถูกย่อย ซึ่งจะนำไปสกัดโครเมียมต่อด้วยกรดซัลฟุริก 1:4 เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง จะได้ตะกอนโปรตีนสามารถนำไปใช้ทำปุ๋ย และส่วนสารละลายของโครเมียมซัลเฟตทำให้เป็นกลางได้ โดยเติมโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ซึ่งสามารถนำกลับไปใช้ในกระบวนการฟอกหนังได้อีก

Parvathi และ Nandy (1984) ศึกษาการไฮโดรไลซ์โปรตีนจากเศษหนังฟอกประเภทต่างๆ ด้วย Actinomycetes ในดิน พบว่าจะได้ผลดีที่สุดกับเศษหนังฟอกฝาด เนื่องจาก Actinomycetes จะไวต่อสารสังเคราะห์ Syntans และโครเมียม เมื่อใช้โปรติโอไลติคเอนไซม์ การไฮโดรไลซ์จะสมบูรณ์ขึ้น โปรตีนไฮโดรไลเสตที่ได้จะประกอบด้วยกรดอะมิโนและแทนนิน ซึ่งสามารถบำบัดเพื่อนำไปใช้ทำปุ๋ย หรือส่วนผสมในอาหารเป็ดไก่ (poultry feed) ได้

Taylor และคณะ(1990) ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมต่อการย่อยสลายโปรตีนในเศษหนังจากขั้นตอนการขูดบางด้วยเอนไซม์อัลคาไลน์โปรติเอส เพื่อการนำกลับโครเมียมและโปรตีนโดยการแปรผันปริมาณปูนขาว ปริมาณเอนไซม์ อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ พบว่า การใช้ปูนขาว 5-6 % เอนไซม์ ALKALASE™ 6 % ที่อุณหภูมิ 60-65°C ใช้เวลา120 นาที สามารถละลายโปรตีนในเศษหนังได้ 76 % แล้วกรองเพื่อแยกตะกอนโครเมียมออกจากโปรตีนไฮโดรไลเสต พบว่าโปรตีนไฮโดรไลเสตที่ได้มีโครเมียมอยู่น้อยกว่า 4.5 ppm และถ้าใช้เอนไซม์ลดลงเหลือเพียง 1 % จะทำให้โปรตีนละลายได้ถึง 65 % ในขณะที่การทดลองควบคุม (ไม่เติมเอนไซม์) จะละลายโปรตีนได้เพียง 20 %

Taylor และคณะ (1991) ศึกษาการแปรผันชนิดด่างที่เหมาะสมต่อการย่อยสลายด้วยเอนไซม์ เพื่อการปรับปรุงความสามารถในการละลายของเศษหนัง โดยพยายามลดปริมาณการใช้เอนไซม์ เพื่อความคุ้มทุน โดยศึกษาการใช้ MgO เพียงชนิดเดียว หรือใช้ร่วมกับ $Ca(OH)_2$, NaOH หรือ Na_2CO_3 พบว่าการใช้ MgO 5 % และใช้เอนไซม์เพียง 1 % จะทำให้โปรตีนละลายได้ถึง 80 % และการเติมเอนไซม์ 1-2 % แบบเติมหลายครั้ง (multiple feed) จะมีประสิทธิภาพดีกว่าการเติมเอนไซม์ 6 % แบบเติมครั้งเดียว (single feed) การใช้ MgO ร่วมกับ $Ca(OH)_2$ จะสามารถช่วยลดต้นทุน เนื่องจาก MgO มีราคาแพงกว่า $Ca(OH)_2$ ผลการใช้ MgO ร่วมกับ $Ca(OH)_2$ ไม่แตกต่างจากการใช้ MgO เพียงอย่างเดียว ทั้งในด้านความสามารถในการละลายโปรตีนและปริมาณการใช้เอนไซม์ ส่วนการใช้ MgO 1 %ร่วมกับ NaOH 4 % หรือการใช้MgO 1 % ร่วมกับ Na_2CO_3 10 % โดยใช้เอนไซม์ 3 % และ 1 % ตามลำดับ สามารถละลายโปรตีนได้ 84 % และ 81 % ตามลำดับ ในขณะที่การใช้ NaOH 4 % หรือ Na_2CO_3 10 % เพียงอย่างเดียวจะสามารถละลายโปรตีนได้

70 % และ 77 % ตามลำดับ แต่การใช้ NaOH จะลดความสามารถในการทำงานของเอนไซม์ ทำให้ต้องใช้เอนไซม์ปริมาณสูงขึ้น

Taylor และคณะ (1992) ศึกษาการย่อยสลายโปรตีนในเศษหนังด้วยเอนไซม์อัลคาไลน์โปรติเอส โดยการเตรียมตัวอย่างเศษหนังในน้ำปริมาณที่มากพอ ที่อุณหภูมิ 60-85°C และเติมเกลืออัลคาไลน์-เอิร์ธ และหรือเกลืออัลคาไลน์ เพื่อปรับสารละลายให้อยู่ในช่วง pH 8-12 และเติมALKALASE™ 3 % โดยน้ำหนัก กวนของผสมเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ หลังจากนั้นแยกโปรตีนไฮโดรไลเสตออกจากตะกอนโครเมียม พบว่าโปรตีนไฮโดรไลเสตที่ได้มีโครเมียมอยู่น้อยกว่า 1 ppm. และไม่มีการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของกรดอะมิโนเมื่อเปรียบเทียบกับกรดอะมิโนของคอลลาเจน

Taylor และคณะ(1993)แสดงผลการสกัดโปรตีนเจลจากเศษหนังโดยใช้เอนไซม์ ALKALASE ™ 0.1 % โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 71 องศาเซลเซียส โดยการไฮโดรไลซ์ในสารละลายของเกลือ MgO ความเข้มข้น 6 % และ MgO ความเข้มข้น 3 % ร่วมกับ NaOH ความเข้มข้น 3 % จะสามารถนำโปรตีนกลับคืนมาได้ 47 % และ65 % ตามลำดับ

Taylor และคณะ(1994) แสดงผลการสกัดโปรตีนจากเศษหนังแบบ 2 ขั้นตอน (two step process) โดยใช้เอนไซม์ ALKALASE ™ 0.1 % โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 70-72 องศาเซลเซียส โดยการไฮโดรไลซ์ในสารละลายของเกลือ MgO ความเข้มข้น 6 % และ MgO ความเข้มข้น 4 % ร่วมกับ NaOH , KOH, Na_2CO_3 หรือ K_2CO_3 ความเข้มข้น 1 % หรือ MgO ความเข้มข้น 3 %ร่วมกับ NaOH , KOH, Na_2CO_3 หรือ K_2CO_3 ความเข้มข้น 2 % พบว่าโปรตีนเจลที่ได้จากขั้นตอนแรกเมื่อใช้ MgO 6% จะมีโครเมียม 55 ppm และปริมาณโครเมียมจะสูงขึ้นเมื่อใช้ NaOH หรือ KOH คือมีโครเมียม อยู่ในช่วง 67-126 ppm แต่การใช้ Na_2CO_3 หรือ K_2CO_3 ไม่ให้ผลแตกต่างจากการใช้ MgO เพียงอย่างเดียว และปริมาณโครเมียมในส่วนของโปรตีนไฮโดรไลเสต ที่ได้จากขั้นตอนการย่อยสลายด้วยเอนไซม์ เมื่อใช้ MgO 6% มีค่า 5 ppm และ เมื่อใช้ MgO 3 % ร่วมกับ NaOH หรือ KOH 2 % จะมีโครเมียมอยู่ 14 และ 10 ppm ตามลำดับ และการใช้ MgO เพียงอย่างเดียว ให้ผลไม่แตกต่างจากการใช้ MgO ร่วมกับ Na_2CO_3 หรือ K_2CO_3