

2.1 แทนนิน2.1.1 ประวัติและความเป็นมา (3) (4) (5)

แทนนินเป็นคำที่มาจากภาษาละตินว่า Tannare แปลว่าเปลือกต้นโอ๊ก และมีนิยามว่าของฝาด (astringent) ที่ใช้ในการฟอกหนังซึ่งมีในเปลือกต้นโอ๊ก ลูกสมอ หรือพืชอื่น ๆ ที่มีแทนนิน

Peleuge (1834) เป็นคนแรกที่แยกสกัดแทนนินออกจากสารประกอบอื่น ๆ ที่รวมอยู่กับพืชคือ เอลูกสมอบดละเอียดไปแช่ในของผสมประกอบด้วยอีเทอร์ 30 ส่วน น้ำ 4 ส่วน และแอลกอฮอล์ 1 ส่วน สารละลายที่สกัดได้เมื่อทิ้งไว้จะแบ่งเป็น 2 ชั้น ชั้นบนคือส่วนผสมของอีเทอร์ กับกรดแกลลิก ส่วนชั้นล่างคือสารละลายแทนนินที่ละลายน้ำ

Dunmishidze (1959) ได้สันนิษฐานว่า แทนนินที่เกิดในพืชมีกำเนิดมาจากน้ำตาล (Sugar-Misoinositol Phloraglucin tannin) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ทางชีวภาพ (biosynthesis) ทำให้แทนนินกระจายอยู่ตามเซลล์ที่อยู่ลึกลงไปในรูปแบบของเซลล์แทนนิน (tannin cell) หรือ ไอดีโอ بلاสต์ (idioblasts) ส่วนใหญ่เซลล์แทนนินจะกระจายอยู่ตามเนื้อไม้ เปลือก ใบ ราก เมล็ด ผลไม้ต่าง ๆ จะพบในพืชชั้นสูงเป็นส่วนใหญ่และสามารถพบได้ทุกส่วนของพืช ส่วนผลไม้จะพบมากในช่วงที่ดิบและอยู่ระหว่างการเจริญเติบโต จะค่อย ๆ ลดลงระหว่างที่ผลไม้กำลังสุกเนื่องจากแทนนินเปลี่ยนไปเป็นสารที่ไม่ละลายคือ แอนโรไซยานิน ดังนั้นผลไม้สุกจึงไม่มีรสฝาดหรือมีน้อยมาก ปริมาณแทนนินในพืชจะแตกต่างกันขึ้นกับชนิดของพันธุ์พืช สภาพการเพาะปลูก ความแก่ ความอ่อนของพืช

พืชที่จะนำมาสกัดเอาแทนนินในอุตสาหกรรมเพื่อการค้าจะต้องถูกหลักเศรษฐกิจ และต้องมีปริมาณแทนนินสูง ชนิดของพืชและส่วนต่าง ๆ ที่สามารถจะเป็นวัตถุดิบในการผลิตแทนนินมีดังนี้ (5)

1. เปลือก ได้แก่ คิวบราโก (Quebracho) ไม้โกงกาง (Mangrove catch) แฮมล็อค (Hamlock) มิโมซ่า (Mimosa) เวทเทอร์ (Wattle) โอ๊ก (Oak)
2. ลำต้น ได้แก่ เซสท์นัท (Chesnut) แอลกาโรบิลล่า (Algarobella)
3. ราก ได้แก่ พาลเมโท (Palmetto)

4. ใบ ได้แก่ สีเสียดแขก (Gambier) สุมแมค (Sumac)
5. ฝัก ได้แก่ ดีวี-ดีวี (Divi-Divi)
6. ผล ได้แก่ ลูกเบญจกานี (Gallnuts) สมอ (Myrobalans)
7. เมล็ด ได้แก่ วาโลเนีย (Volonia)

2.1.2 การแบ่งชนิดของแทนนิน (6) (7) (8)

แทนนินเป็นสารประกอบเชิงซ้อนฟีนอลิก (complex phenolic compound) ประกอบด้วย คาร์บอน ไฮโดรเจน ออกซิเจน มีรูปผลึกไม่แน่นอน ยากที่จะสกัดออกมาได้อย่างบริสุทธิ์จึงไม่ค่อยเข้าใจเรื่องโครงสร้างอย่างชัดเจนเป็นเหตุให้การแบ่งชนิดของแทนนินไม่เด่นชัดนัก ในปัจจุบันการแบ่งชนิดของแทนนินขึ้นอยู่กับ ส่วนประกอบโครงสร้างของโมเลกุล การแยกสลาย (hydrolysis) ด้วย ความร้อน กรด เอนไซม์ และเชื้อราต่าง ๆ แบ่งเป็น 2 ชนิดคือ hydrolyzable tannin และ condense tannin คุณสมบัติความแตกต่างทางด้านเคมีของแทนนินทั้ง 2 ชนิด แสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงคุณสมบัติที่แตกต่างกันของ hydrolyzable tannin กับ condense tannin เมื่อทำปฏิกิริยากับสารต่าง ๆ (bloom คือ ลักษณะเต่งของหนังที่ฟอก)

ชนิดของสาร	hydrolyzable tannin	condense tannin
ferric salt	dark blue (น้ำเงินดำ)	greenish black (ดำเขียว)
bromine water	ไม่ตกตะกอน	เกิดตะกอนเหลืองหรือน้ำตาล
leather	produce bloom	no bloom
conc ^m H ₂ SO ₄	เหลือง หรือ น้ำตาล	สีแดง หรือ ชมพู
Ca (OH) ₂	น้ำเงิน หรือ เทา	ชมพู หรือ น้ำตาล

2.1.2.1 Hydrolyzable tannin หรือ Pyrogallol tannin

ลักษณะของโครงสร้างประกอบด้วยกรดฟีนอลิก (phenolic

acid) ตั้งแต่ 2 โมเลกุลขึ้นไปเชื่อมต่อกันด้วยพันธะเอสเทอร์ (ester linkage) สามารถถูกย่อยสลายได้ง่ายและจะแตกต่าง ๆ และน้ำตาล แบ่งได้เป็น 2 ชนิดขึ้นอยู่กับกรดฟีนอลิกที่ได้จากการแยกสลายคือ กรดแกลลิก (gallic acid) และกรดเอลลาจิก (ellagic acid) ลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของกรดทั้ง 2 แสดงในรูปที่ 2.1

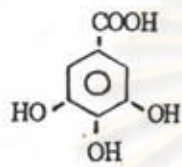
1. Gallotannin โครงสร้างของโมเลกุล ประกอบด้วยกรดแกลลิก (3,4,5-hydroxy benzoic) ตั้งแต่ 2 โมเลกุลขึ้นไป เชื่อมกันด้วยพันธะเอสเทอร์ (ester linkage) หรือเชื่อมต่อกับน้ำตาลด้วยพันธะเหมือนกัน เพราะฉะนั้นเมื่อถูกย่อยสลายจะได้กรดแกลลิกและน้ำตาล แทนในชนิดนี้ได้แก่ β -glucogallin พบในต้น Chinese rhubar (*Rheum officinale*), 3,6-digalloyl glucose พบในลูกสมอ (*Terminalia chebula*), 1,3,6-trigalloyl glucose, acertannin พบในใบของ Korean maple (*Acer ginnale*), hamamelitannin พบในเปลือก *Hamamelis virginiana*, tannic acid พบในเปลือกต้นโอ๊ก ใบ Sumac ลักษณะโครงสร้างของแทนนินเหล่านี้แสดงในรูปที่ 2.2

2. Ellagitannin โครงสร้างของโมเลกุลประกอบด้วยกรดเอลลาจิกและน้ำตาล เชื่อมกันด้วยพันธะเอสเทอร์ (ester linkage) เมื่อถูกย่อยสลายจะได้กรดเอลลาจิก และน้ำตาล แทนในชนิดนี้ได้แก่ corilagin พบในลูกสมอ chebulagic พบในลูกสมอ และ ดีวี-ดีวี ลักษณะของโครงสร้างแสดงในรูปที่ 2.3

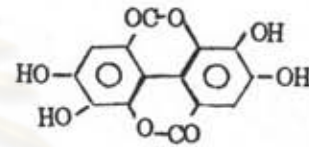
2.1.2.2 Condense tannin หรือ Catechin หรือ Phlobatanin

พบในพืชชั้นสูงมากกว่าพวก hydrolyzable tannin มีมวลโมเลกุลสูงตั้งแต่ 500-3,000 ถูกย่อยสลายได้ยาก รายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้าง และการแบ่งแทนนินชนิดนี้ยังไม่แน่นอน เท่าที่ศึกษามาพบว่า condense tannin ทุกตัวถูกสร้างขึ้นมาจากสารตั้งต้น (precursor) คือ catechin (3,5,7,3,4-pentahydroxy flavan) หรือ flavanol (5,7,3,4 tetrahydroxy flavan-3-ol) เป็นโครงสร้างหลักโดยจะรวมตัวกับกรดหรือ สารอินทรีย์ต่าง ๆ ทำให้มีมวลโมเลกุลสูงขึ้น และมี functional group เพิ่มขึ้นหรือเปลี่ยนแปลงไปจากโครงสร้าง catechin เมื่อนำ condense tannin ไปต้มกับกรดจะเกิดการ polymerization ได้ตะกอนสีแดง เพราะฉะนั้น จึงเรียกแทนนินนี้ว่า tanning red หรือ

insoluble amorphous phlobaphene แทนในชนิดนี้ก็พบได้แก่ 3-galloyl catechin พบ
 ในใบชา leucoanthocyanin พบในผลไม้สุก ลักษณะโครงสร้างของโมเลกุลแสดงในรูป 2.4



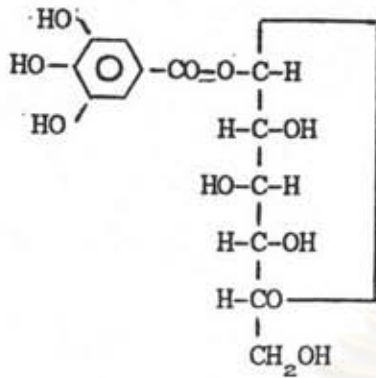
gallic acid



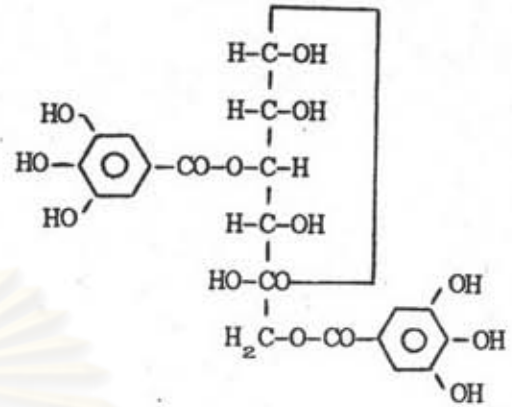
ellagic acid

รูปที่ 2.1 ลักษณะโครงสร้างของกรดที่ได้จากการแตกสลายของ hydrolyzable tannin

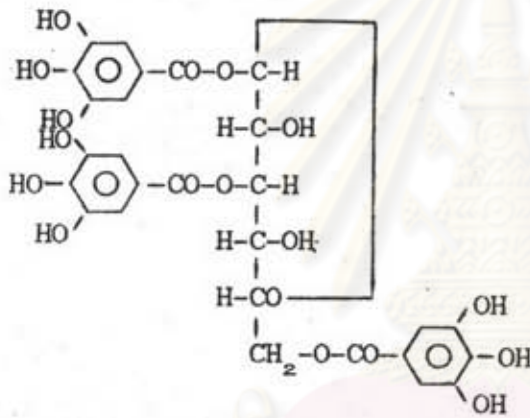
ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



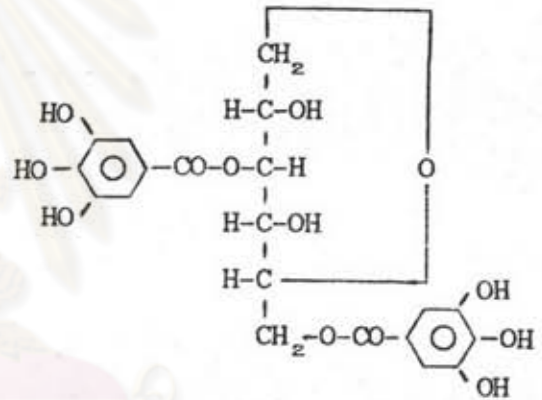
β -glucogallin



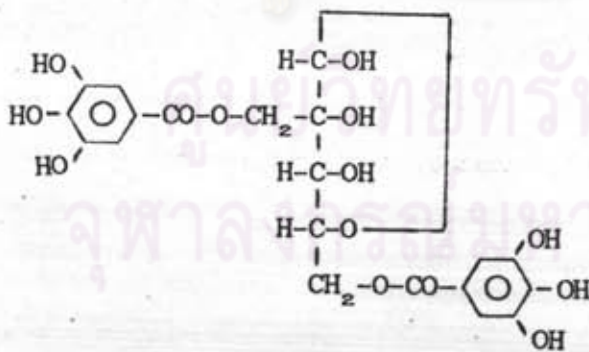
3,6-digalloyl glucose



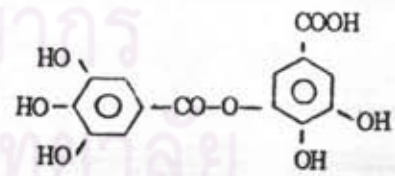
1,3,6-trigalloyl glucose



acertannin

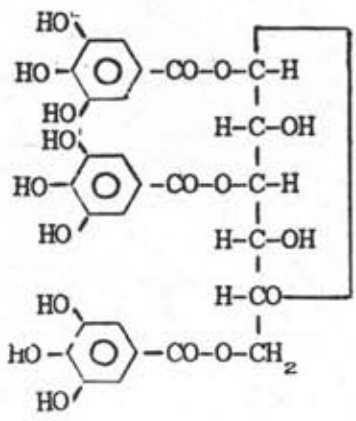


hamamelitannin

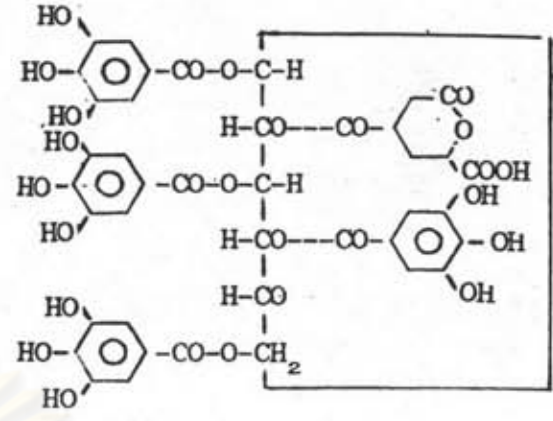


tannic acid

รูปที่ 2.2 ลักษณะของโครงสร้างของ gallotannin บางชนิด

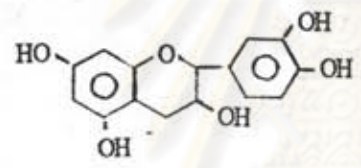


corilagin

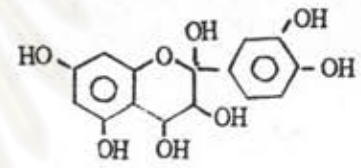


chebulagic

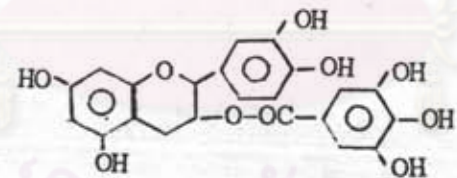
รูปที่ 2.3 ลักษณะโครงสร้างของ ellagitannin บางชนิด



catechin



leucoanthocyanin



3-galloyl catechin

รูปที่ 2.4 ลักษณะโครงสร้างของ condense tannin บางชนิด

2.1.3 คุณสมบัติของแทนนิน

2.1.3.1 คุณสมบัติทั่วไปของแทนนิน (9) (10) (11)

1. แทนนินสามารถละลายน้ำ แอลกอฮอล์ อาซิโตน และไพริดีน (pyridine) แต่ไม่ละลายในตัวทำละลายไขมัน (fat solvent) เช่น อีเทอร์ คลอโรฟอร์ม
2. เป็นสารพวก amorphous ยากแก่การทำให้บริสุทธิ์
3. ส่วนมากแทนนินไม่สามารถตกผลึกได้ (uncrystallization)
4. เป็นสารที่ให้ความฝาด (astringent property)
5. แทนนินชนิด hydrolyzable tannin จะให้สีน้ำเงินดำ (dark blue) เมื่อทำปฏิกิริยากับเกลือเฟอร์ริก (ferric salt) ใช้ในอุตสาหกรรมทำหมึก ส่วน condense tannin จะให้สีเขียวดำ (greenish black)
6. ส่วนมากแทนนินจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่ไม่ละลายน้ำ กับโปรตีน เช่น เจลาติน (gelatin)
7. ในสารละลายต่างแทนนินและอนุพันธ์ (derivative) ของแทนนินจะดูดออกซิเจนทำให้สีเข้มขึ้น
8. แทนนินสามารถตกตะกอนจากสารละลายได้โดยใช้เกลือของโลหะเช่น copper acetate, lead acetate, stannous chloride
9. แทนนินจะถูกออกซิไดส์ได้ง่ายด้วยสารเคมีต่าง ๆ เช่น ด่างทับทิม สารละลายไอโอดีน

2.1.3.2 คุณสมบัติของความฝาด (9)

สารที่ทำให้เกิดความฝาดคือ polymeric ของสารประกอบที่มีกลุ่มฟีนอล และ catechin หรือ flavanol ซึ่งมีมวลโมเลกุลสูง ๆ เนื่องจากสามารถเกิด cross linking ระหว่าง glycoprotein กับโปรตีน ทำให้การหล่อลื่น (lubricating action) ในปากลดลง ส่วน condense tannin ชนิด leucoanthocyanin ที่มีมวลโมเลกุลต่ำ ๆ จะไม่เกิด cross linking ของ glycoprotein กับโปรตีน ทำให้ไม่เกิดรสฝาด ในผลไม้จะมีแทนนินพวก flavanol จะเกิดการ polymerization เกิดเป็น leucoanthocyanin และมีมวลโมเลกุลใหญ่ขึ้นเรื่อย ๆ จนถึงจุดหนึ่งเมื่อผลไม้สุก leucoanthocyanin จะเปลี่ยนไปเป็นตะกอนแข็งไม่สามารถเกิด cross linking ระหว่าง glycoprotein กับ โปรตีนได้อีกต่อไปดังนั้นผลไม้สุกจึงมีรสฝาดน้อยที่สุดหรือไม่มีเลย แทนนินที่มี

polymerization สูง ๆ จะเกิด cross linking มากเกินไปเกิดเป็นตะกอนแข็งและไม่มีรสฝาด เพราะฉะนั้น ความฝาดมากที่สุดควรมีขนาดโมเลกุลพอควรไม่เล็กหรือใหญ่เกินไป

ปริมาณและชนิดของแทนนินในพืชจะขึ้นอยู่กับ ชนิดของพันธุ์พืช ความแก่อ่อน อากาศที่ปลูก ฤดูกาล เกือบแรกของธาตุอาหาร แหล่งที่ปลูก และช่วงการเจริญเติบโต โดยทั่วไปแทนนินอยู่ในกลุ่มของสารที่ทำให้เกิดความฝาดซึ่งจะทำปฏิกิริยากับโปรตีนที่ผิวหนังได้ ความฝาดนั้นนอกจากแทนนินแล้วยังมีสารอื่น ๆ อีก เช่น เกลือของพวกโลหะอลูมิเนียม โครเมียม สังกะสี แคลเซียม แมกนีเซียม สารดีไฮเดรตติ้ง (dehydrating agent) เช่น เอธิลแอลกอฮอล์ อาซิโตน กลีเซอริน มินเนอรัลแอซิดเช่น ฮาโลจีเนตเตทอะซีติกแอซิด

2.1.3.3 ผลของการรวมโปรตีนและแทนนิน (9) (12)

มีผลหลายอย่างต่อผลิตภัณฑ์ในแง่ที่เป็นประโยชน์มีดังนี้

1. สามารถแสดงความฝาดโดยเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของโปรตีนและแทนนิน
2. ก่อให้เกิดการตกตะกอนในไวน์ น้ำผลไม้ และผลิตภัณฑ์อื่น ๆ อาศัยหลักการนี้ทำให้ผลิตภัณฑ์เครื่องดื่ม เช่น ไวน์ น้ำผลไม้ มีสีที่ใสขึ้น กระบวนการที่เกิด คือเติมสารพวกโปรตีนเช่น เจลาตินเพื่อให้ทำปฏิกิริยากับแทนนินที่อยู่ในผลิตภัณฑ์เกิดเป็นตะกอน ทำให้ผลิตภัณฑ์มีสีลดลง เนื่องจากปริมาณแทนนินในผลิตภัณฑ์ลดลง
3. อาศัยหลักการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างแทนนินกับโปรตีนนำไปใช้ในการฟอกหนังคือ เปลี่ยนหนังดิบ (hide) ไปเป็นหนังฟอก (leather) ซึ่งจะสร้างพันธะเอมิด (amide bond) ระหว่างกลุ่มไฮดรอกซิลของกรดพีนอลลิกที่อยู่ในแทนนินกับกลุ่มไนโตรเจนของกรดอะมิโน (amino acid) ที่อยู่ในโปรตีน

2.2 การสกัด (13)

การสกัดเป็นวิธีการแยกส่วนที่ต้องการออกจากส่วนที่ไม่ต้องการ โดยใช้ตัวพา (carrier) และวิธีการที่เหมาะสม การสกัดแทนนินออกจากเปลือกไม้โกงกางเป็นการสกัดแบบของเหลวของแข็ง (liquid-solid system) หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าการล้างออก (leaching) จะมียอดค์ประกอบอยู่ 3 ส่วนคือ กาก (inert หรือ insoluble solid) ตัวถูกละลาย (solute) และตัวทำละลาย (solvent) กระบวนการจะแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอนคือ



การสัมผัสกันระหว่างตัวทำละลายกับของแข็ง ช่วงนี้จะเกิดการถ่ายเทมวลของตัวถูกละลายออกมาสู่ตัวทำละลาย และการแยกจากออกจากสารละลายที่สกัด

2.2.1 การถ่ายเทมวลในการสกัด (14) (15)

การถ่ายเทมวลในการสกัดจะเกิดในช่วงที่ตัวทำละลายและของแข็งสัมผัสกัน จะประกอบด้วยได้แก่ 3 กระบวนการคือ การเปลี่ยนแปลงสถานะของตัวถูกละลาย (solute) ขณะที่มันละลายในตัวทำละลาย กระบวนการที่ 2 เป็นการแพร่กระจาย (diffusion) ของตัวถูกละลายภายในตัวทำละลายที่อยู่ในช่องว่างของของแข็ง กระบวนการสุดท้ายเป็นกระบวนการถ่ายเทมวลสารของตัวถูกละลายจากสารละลายที่อยู่ในช่องว่างของของแข็งออกมาสู่สารละลายทั้งหมด

กระบวนการแรกปกติจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว จึงไม่ค่อยมีผลต่ออัตราเร็วในการสกัด กระบวนการที่ 2 เป็นกระบวนการควบคุมอัตราการสกัด พืชที่นำมาสกัดจะถูกบดให้มีขนาดเล็กลงก่อนเพื่อให้ระยะทางที่ตัวถูกละลายต้องผ่านสั้นลง การประเมินค่าการถ่ายเทมวลสารในกระบวนการที่ 2 ทำได้ยาก เพราะเราไม่สามารถจะคาดคะเนได้ว่าช่องว่างภายในพืชที่เกิดการถ่ายเทมวลนั้นมีรูปร่างอย่างไร ดังนั้นการพิจารณาการถ่ายเทมวลสารในการสกัดอาจคาดคะเนได้จากกระบวนการที่ 3 คือ การถ่ายเทมวลสารของตัวถูกละลาย จากสารละลายที่อยู่ภายในช่องว่างของของแข็งออกมาสู่สารละลาย

สมมติว่าของแข็งมีลักษณะเป็นทรงกลมแล้วมีของเหลวเป็นแผ่นฟิล์มบาง ๆ อยู่รอบ ๆ ของแข็งดังรูป 2.5



รูปที่ 2.5 แสดงการถ่ายเทมวลจากผิวของแข็งไปสู่ตัวทำละลาย

อัตราการถ่ายเทมวลเป็นสัดส่วนโดยตรงกับพื้นที่ผิว (surface area) ของเปลือกไม้และความแตกต่างของความเข้มข้นของสารละลายแทนนิน

(concentration difference) จากพื้นที่ผิวของเปลือกไม้สู่บริเวณที่มีสารละลาย (bulk of the solution) ดังสมการ

$$N_u = k a_p (C_{\infty} - C) \dots\dots(2.1)$$

- เมื่อ
- N_u = อัตราการถ่ายเทมวลต่อปริมาตรของเหลว (g ของแทนนิน/g ของตัวทำละลาย-sec)
 - k = สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล (mass transfer coefficient or, dissolution rate coefficient) (cm/sec)
 - a_p = พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างของแข็งและของเหลว ต่อหน่วยปริมาตรของของผสม (cm² /cm³)
 - C_{∞} = ความเข้มข้นของแทนนินในสารละลายที่ผิวสัมผัสระหว่างเปลือกไม้กับสารละลาย (g ของแทนนิน/g ของตัวทำละลาย)
 - C = ความเข้มข้นของแทนนินในสารละลายเมื่อเวลา t (g ของแทนนิน /g ของตัวทำละลาย)

สำหรับกระบวนการที่ไม่ต่อเนื่อง มวลสมมูลต่อปริมาตรของวัตถุของเหลว สามารถเขียนได้ดังนี้

$$N_u = dC / dt \dots\dots\dots(2.2)$$

แทน (2) ใน (1)

$$dC / dt = k a_p (C_{\infty} - C) \dots\dots\dots(2.3)$$

ถ้ากำหนดให้ C_{∞} , k , a_p คงที่ตลอดกระบวนการสกัด ฉะนั้นจาก (3) จึงสามารถอินทิเกรตโดยให้ $t=0$ เมื่อ $C=0$ และ $t=t$ เมื่อ $C=C$ ได้ดังนี้

$$C / C_{\infty} = 1 - e^{-t/J} \dots\dots\dots(2.4)$$

เมื่อ $J = 1/k a_p = \text{time constant}$

จากสมการ (2.4) จะเห็นว่า การสกัดจะขึ้นอยู่กับเวลา ถ้า $k a_p$ คงที่

2.2.2 วิธีการดำเนินการ (16)

การดำเนินการในกระบวนการล้างออกกระทำได้หลายวิธี อาทิ แบบไม่ต่อเนื่อง (batch) เป็นวิธีการที่ของเหลวและของแข็งสัมผัสกันเป็นพัก ๆ ไม่ต่อเนื่องและได้ผลิตภัณฑ์ออกมา 1 ชุด แบบกึ่งต่อเนื่อง (semi-continuous) เป็นลักษณะของแข็งชุดเดียวถูกสกัดด้วยของเหลวที่ไหลผ่านเข้ามาอย่างต่อเนื่องได้ผลิตภัณฑ์ออกมาอย่างต่อเนื่อง แบบต่อเนื่องสม่ำเสมอ (steady state continuous condition) เป็นการสกัดที่ของแข็งและของเหลวได้สัมผัสกันอย่างต่อเนื่องให้ผลิตภัณฑ์ออกมาอย่างต่อเนื่องและสม่ำเสมอ

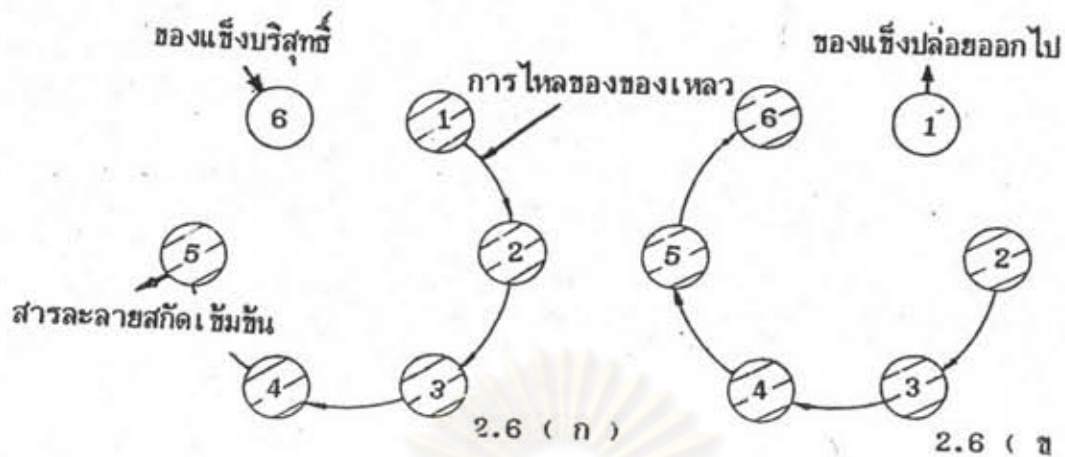
2.2.2.1 การสกัดในถังกวน

เป็นวิธีการสกัดแบบแช่ในสารละลายโดยใช้การกวนเข้าช่วย ให้ตัวถูกทำลายละลายสัมผัสกับตัวทำลายอย่างทั่วถึง การกวนทำได้ 2 ลักษณะ (16) คือใช้เครื่องมือทางกลศาสตร์ เช่น ใบพัด (paddle) และใช้แรงดันอากาศ (compressed air) บางกรณีจะมีขดลวดความร้อนเพื่อเพิ่มอุณหภูมิให้แก่ตัวทำลายทำให้การสกัดเกิดได้ดีขึ้นหลังจากการกวนสิ้นสุดลงสารละลายที่สกัดได้กับกากจะปนอยู่ด้วยกัน และจะถูกส่งไปแยกจากกันโดยใช้เครื่องบีบ หรือเครื่องกรอง โดยทั่วไปการกวนจะกระทำกันเป็นครั้งคราวไม่ต่อเนื่อง ส่วนสารละลายจะถูกส่งไปทำให้เข้มข้นขึ้นหรือทำให้แห้ง

2.2.2.2 การสกัดแบบไหลสวนทางกันโดยใช้เครื่องมือหลายหน่วย (15) (16) (17) (18)

การทำงานใช้เครื่องมือหลายหน่วยนำมาเรียงต่อกัน (batteries) จัดให้มีการไหลของของแข็งและตัวทำลายสวนทางกัน หลักการทำงานของ Shank system (16) อธิบายได้ดังนี้

เมื่อพิจารณาระบบเป็นแบบวงกลมที่เวลาใด ๆ ในการสกัด (ดูรูป 2.6 ก ประกอบ) หน่วยที่ 6 จะว่างเปล่าไม่บรรจุอะไรเลย หน่วยที่ 1 ถึง 5 บรรจุวัตถุดิบไว้ โดยวัตถุดิบในหน่วยที่ 5 ยังไม่ผ่านการสกัดเลย และวัตถุดิบในหน่วยที่ 1 ผ่านการสกัดมาแล้วหลายครั้ง สารละลายสกัดที่ได้จากหน่วยที่ 5 จะมีความเข้มข้นสูงสุดเพราะผ่านการสกัดวัตถุดิบบริสุทธิ์ จากนั้นทำการสกัดหน่วยที่ 1 ด้วยตัวทำลายบริสุทธิ์ ส่งผ่านสารละลายสกัดจากหน่วย 4 ไปหน่วย 5 จากหน่วย 3 ไปหน่วย 4 จากหน่วย 2 ไปหน่วย 3 และจากหน่วย 1 ไปหน่วย 2 เติมวัตถุดิบบริสุทธิ์ในหน่วย 6 ดูรูป 2.6 ข ประกอบ



วัตถุดิบจากหน่วย 1 ถูกนำทิ้งไป ส่งผ่านสารละลายสกัดจากหน่วย 5 ไปหน่วย 6 จากหน่วย 4 ไปหน่วย 5 จากหน่วย 3 ไปหน่วย 4 และจากหน่วย 2 ไปหน่วย 3 เติมตัวทำละลายบริสุทธิ์ในหน่วย 2 ดำเนินการเช่นเดียวกับที่ตั้งต้นในรูป 2.6 ก โดยเลขที่ของหน่วยละเพิ่มขึ้น ทีละหนึ่งเป็นเช่นนี้เรื่อย ๆ การดำเนินงาน การทดลองจะทำได้ 2 ลักษณะคือ

1. การสกัดแบบไม่ต่อเนื่อง คือให้แต่ละหน่วยมีการสัมผัสกันระหว่างวัตถุดิบและตัวทำละลายเป็นพัก ๆ แล้วแยกออกจากกันโดยใช้เครื่องบีบ หรือ เครื่องกรอง นำสารละลายสกัดส่งผ่านไปอีกหน่วยหนึ่ง เรียงตามลำดับที่กล่าวมาแล้วข้างต้น จำนวนครั้งในการสกัดขึ้นอยู่กับจำนวนครั้งของวัตถุดิบในหน่วยหนึ่ง ๆ ที่ถูกสกัด
2. การสกัดแบบกึ่งต่อเนื่อง คือใช้เครื่องมือหลายหน่วยมาเรียงต่อกัน จัดให้มีการไหลของตัวทำละลายจากหน่วยหนึ่งไปยังอีกหน่วยหนึ่ง ภาชนะใส่วัตถุดิบเพื่อช่วยในการเคลื่อนย้ายวัตถุดิบจากหน่วยหนึ่งไปยังอีกหน่วยหนึ่ง เพราะฉะนั้นจำนวนครั้ง (stage) การสกัดจะขึ้นอยู่กับจำนวนเครื่องมือที่เรียงต่อกัน

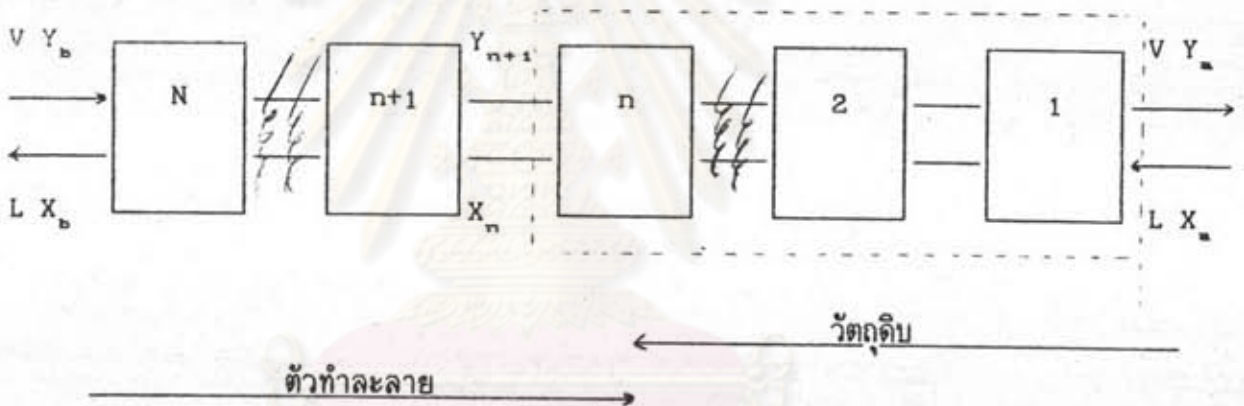
2.2.3 การคำนวณหาจำนวนครั้งแบบอุดมคติในการสกัดแบบสวนทางกัน (19)

การคำนวณหาจำนวนครั้งในการสกัดแบบอุดมคติ (stage) ทำได้ 2 วิธีคือ การใช้กราฟ และใช้สูตรในการคำนวณ อย่างไรก็ตามทั้งสองวิธีต้องวิเคราะห์ข้อสมมติฐานที่จะพิจารณาส่วนประกอบสำคัญคือ เส้นกราฟหรือสมการแสดงสภาวะสมดุล (equilibrium line) และเส้นกราฟหรือสมการแสดงสภาวะการทำงาน (operating line)

1. สมการแสดงสภาวะสมดุล (equilibrium line) พิจารณาการสกัดเป็นแบบครั้งคราวไม่ต่อเนื่อง วัตถุดิบที่เป็นของแข็งมีปริมาณตัวถูกละลาย (solute) ต่อของแข็งที่ไม่ละลายหรือกาก x_1 ถูกสกัดด้วยตัวทำละลายปริมาณหนึ่งโดยเวลาที่ใช้นานพอที่จะไม่เกิดการ

ถ่ายเทมวลของตัวถูกละลายกับตัวทำละลายหรือที่สมดุลแล้ว ทำการแยกกากและสารละลายออกจากกันโดยวิธีการตกตะกอน (settling) การกรอง (filtration) หรือบีบออกจะได้สารละลายที่สกัดได้มีปริมาณตัวถูกละลายต่อตัวทำละลาย Y_1 เมื่อปริมาณตัวถูกละลายในวัตถุดิบสูงขึ้นเป็น X_2, X_3, \dots, X_n นำแต่ละตัวอย่างมาสกัดด้วยตัวทำละลายชนิดเดียวกัน ที่สภาวะของอุณหภูมิและความดันเดียวกัน จะได้สารละลายที่สกัดได้แต่ละตัวอย่างมีปริมาณตัวถูกละลายต่อตัวทำละลายเป็น Y_2, Y_3, \dots, Y_n ตามลำดับ เมื่อนำมาเขียนกราฟระหว่างจุด $(X_1, Y_1), (X_2, Y_2), \dots, (X_n, Y_n)$ เส้นกราฟที่ได้คือ เส้นกราฟหรือสมการแสดงสภาวะสมดุล (equilibrium line)

2. สมการแสดงสภาวะการทำงาน (operating line) คือการทำมวลสารสมดุลระหว่างตัวถูกละลายในของแข็งและสารละลายที่ป้อนเข้าและออกจากระบบ จากรูป 2.6 ก. และ 2.6 ข. สามารถแสดงมวลสารสมดุลได้ดังรูป 2.7



รูปที่ 2.7 การสกัดแบบสวนทางกัน

$N, n, n+1, 2, 1$ = จำนวนครั้งที่สกัดแบบสวนทางกัน หรือจำนวนครั้งที่ตัวทำละลายไปสกัดวัตถุดิบหน่วยหนึ่ง ๆ

V = ปริมาณของตัวทำละลายที่เข้าและออกจากระบบต่อเวลา (gm / hr.)

L = ปริมาณของตัวไม่ถูกละลายในของแข็งที่เข้าและออกจากระบบต่อเวลา (gm / hr.)

X_n = สัดส่วนมวลของตัวถูกละลายต่อกากที่เข้าสู่ระบบการสกัด (gm ของตัวถูกละลาย / gm ของกาก)

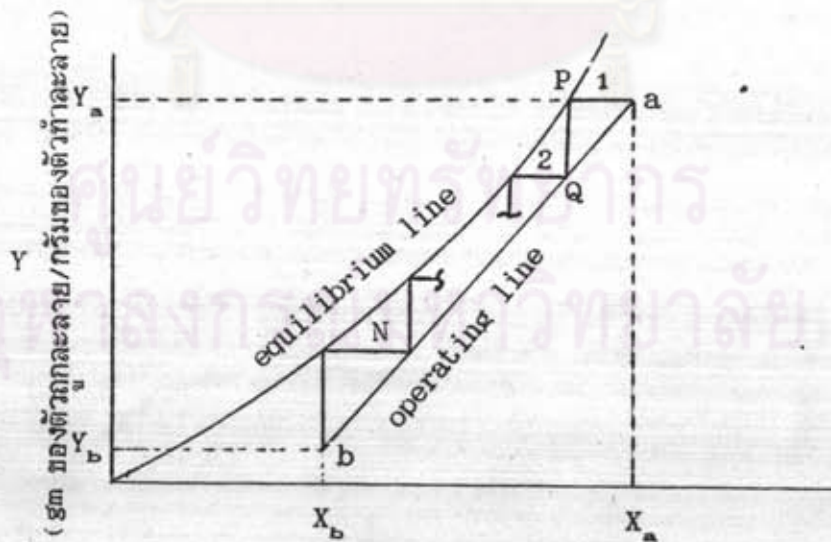
- X_b = สัดส่วนมวลของตัวถูกละลายต่ออากาศที่ออกจากระบบการสกัด
(gm ของตัวถูกละลาย / gm ของอากาศ)
- Y_b = สัดส่วนมวลของตัวถูกละลายต่อตัวทำละลายที่เข้าสู่ระบบการสกัด
(gm ของตัวถูกละลาย / gm ของตัวทำละลาย)
- Y_a = สัดส่วนมวลของตัวถูกละลายต่อตัวทำละลายที่ออกจากระบบการสกัด
(gm ของตัวถูกละลาย / gm ของตัวทำละลาย)

ทำมวลสารสมดุล (material balance) รอบเส้นประในรูป 2.7 สำหรับตัวถูกทำละลาย (น้ำหนัก)

$$\begin{aligned}
 V Y_{n+1} + L X_a &= L X_n + V Y_b \\
 Y_{n+1} &= \frac{L}{V} X_n + Y_b - \frac{L}{V} X_a \dots\dots\dots 2.5
 \end{aligned}$$

สมการ (2.5) คือสมการแสดงสภาวะการทำงาน จะมีลักษณะเป็นเส้นตรงมีค่าความชันคือ L/V โดยค่าของ X_a, Y_b คงที่

2.2.3.1 การใช้กราฟหาจำนวนครั้งในการสกัดแบบสวนทางกัน เส้นกราฟหรือสมการ ที่นำมาพิจารณาหาจำนวนครั้งในการสกัดคือ equilibrium line และ operating line ดังรูป 2.8



รูปที่ 2.8 วิธีการหาจำนวนครั้งในการสกัดโดยวิธีกราฟ

จากรูปที่ 2.8 เส้น ab คือ operating line ที่จุด a คือ วัตถุประสงค์หรือของแข็งที่ป้อนเข้าสู่ระบบมีสัดส่วนมวลตัวถูกละลายต่ออากาศเท่ากับ X_n และสารละลายที่สกัดได้มีสัดส่วนมวลของตัวถูกละลายต่อตัวทำละลายเท่ากับ Y_n ที่จุด b คือ ของแข็งที่ออกจากระบบมีสัดส่วนมวลของตัวถูกละลายต่ออากาศเท่ากับ X_n และตัวทำละลายที่เข้าสู่ระบบมีสัดส่วนมวลของตัวถูกละลายต่อตัวทำละลายเท่ากับ Y_n จำนวนครั้งที่สกัดหาได้จากจุด a ลากเส้นขนานแกน X พบเส้น equilibrium line ที่ P คือสกัด 1 ครั้ง จากนั้นลากต่อจาก P ขนานแกน Y พบเส้น operating line ที่ Q ลากต่อขนานแกน X พบเส้น equilibrium line คือสกัด 2 ครั้ง ลากไปเรื่อย ๆ จนถึงจุด b จำนวนเส้นที่ขนานกับแกน X จากเส้น operating line ถึง equilibrium line คือ จำนวนครั้งที่สกัดทั้งหมดที่ใช้สกัด

2.2.3.2 การใช้สูตรในการคำนวณหาจำนวนครั้งในการสกัดแบบสวนทางกัน

สูตรที่นำมาใช้เป็นสมการของ McCabe Thiele โดยอาศัยหลัก

การใช้กราฟหาจำนวนครั้งในการสกัดมาสร้างเป็นสมการขึ้นมา มีวิธีการดังนี้

สมมติฐานว่า สมการแสดงสภาวะสมดุล (equilibrium line) เป็นเส้นตรง คือ

$$Y_n = mX_n + B$$

$$\text{หรือ } X_n = \frac{Y_n - B}{m} \dots\dots\dots(2.6)$$

นำ (2.6) แทนใน (2.5)

$$Y_{n+1} = \frac{L}{mV} (Y_n - B) + Y_n - \frac{L}{V} X_n$$

กำหนดให้ $\frac{L}{mV} = A$

เพราะฉะนั้น $Y_{n+1} = AY_n - A(mX_n + B) + Y_n \dots\dots\dots(2.7)$

พิจารณารูป 2.9 ประกอบ

จาก (2.6) $Y_n = mX_n + B \dots\dots\dots(2.8)$

(2.8) แทน (2.7)

$$Y_{n+1} = AY_n - AY_n + Y_n \dots\dots\dots(2.9)$$

เมื่อให้จำนวนขั้นของการสกัด (cascade) เท่ากับ 1 ($n = 1$)

$$\begin{aligned}
 Y_2 &= AY_1 - AY_1^* + Y_1 \\
 &= Y_1(1+A) - AY_1^* \dots\dots\dots(2.10)
 \end{aligned}$$

เมื่อจำนวนขั้นของการสกัดเท่ากับ 2 (n = 2)

$$Y_3 = AY_2 - AY_2^* + Y_2 \dots\dots\dots(2.11)$$

นำ (2.10) แทน (2.11)

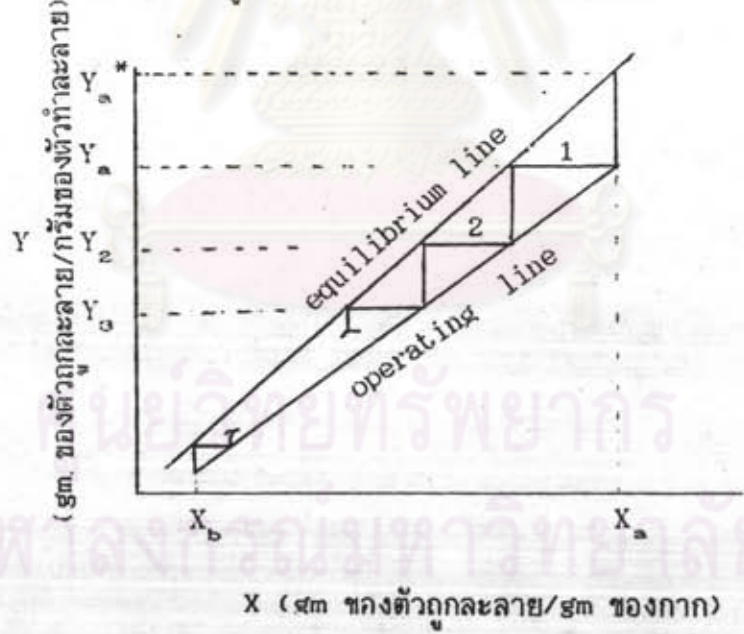
$$Y_3 = Y_1(1+A+A^2) - Y_1^*(A+A^2) \dots\dots\dots(2.12)$$

เมื่อจำนวนขั้นของการสกัดเท่ากับ N จำนวนครั้งที่สกัดจะเป็น N+1 จะได้

$$Y_{n+1} = Y_{N+1} = Y_b$$

$$Y_b = Y_1(1+A+A^2+\dots+A^N) - Y_1^*(A+A^2\dots A^N) \dots\dots\dots(2.13)$$

Y^* = สัดส่วนมวลตัวถูกละลายต่อตัวทำละลายที่สภาวะสมดุล
 (g_m ของตัวถูกละลาย / g_m ของตัวทำละลาย)



รูปที่ 2.9 แสดงส่วนประกอบของการสกัดแบบสวนทางกัน

ผลบวกของเลขยกกำลังในสมการ (2.13) หาได้จากสมการอนุกรมเรขาคณิตคือ

$$S_n = \frac{a_1 (1-r^n)}{(1-r)}$$

S_n = ผลบวกของเลขยกกำลังที่เป็นอนุกรมตั้งแต่เทอมแรกถึงเทอมสุดท้าย

a_1 = เลขจำนวนแรกของชุดอนุกรม

r = อัตราส่วนระหว่างเลขถัดมากับเลขข้างหน้าของอนุกรม

n = จำนวนตัวเลขของชุดอนุกรม

จาก (2.13) จะได้

$$Y_b = \frac{Y_n (1-A^{N+1}) - Y_n^* A (1-A^N)}{1-A} \dots\dots\dots(2.15)$$

หรือ $(Y_n - Y_n^*) A^{N+1} = (Y_n - Y_b) + A(Y_b - Y_n^*) \dots\dots\dots(2.16)$

จาก (2.9) $Y_{n+1} = A Y_n - A Y_n^* + Y_n$

เมื่อ $n = N$ แล้วจะได้ $Y_{n+1} = Y_b$ และ $Y_N = Y_n^*$ แทนใน (2.9)

$$(Y_n - Y_b) = -A(Y_b^* - Y_n^*)$$

หรือ $A = \frac{Y_n - Y_b}{Y_n^* - Y_b^*} \dots\dots\dots(2.17)$

แทนค่า (2.17) ลงใน (1.16)

$$N = \frac{\log \frac{Y_b - Y_n^*}{Y_n - Y_n^*}}{\log \frac{Y_b - Y_n}{Y_n^* - Y_n^*}}$$

N คือจำนวนขั้นของการสกัด (Cascade) เพราะฉะนั้นจำนวนครั้งที่ใช้ในการสกัดคือ $N+1$

2.2.4 ข้อควรระวังในการสกัด (5) (8)

สิ่งแรกที่พิจารณาการสกัดคือ คุณสมบัติของน้ำที่ใช้สกัด น้ำที่จะนำมาใช้ไม่จำเป็นต้องบริสุทธิ์ที่สำคัญต้องปราศจากสารเหล่านี้คือ

1. เกลือโบคาร์บอเนตของ แคลเซียม แมกนีเซียม ซึ่งเกลือเหล่านี้จะอยู่

ในน้ำกระด้างชั่วคราว

2. เกลือซัลเฟตของ แคลเซียม แมกนีเซียม อยู่ในน้ำกระด้างถาวร
3. เกลือคลอไรด์ของ แมกนีเซียม โพแทสเซียม โซเดียม
4. โซเดียมคาร์บอเนต
5. โลหะเหล็ก

เกลือเหล่านี้จะไปเพิ่ม pH ของสารละลายที่สกัดได้ ช่วยในการละลายแพร่กระจายของแทนนินออกจากเปลือกไม้ แต่สารแทนนินที่สกัดได้มีสีเข้ม ส่วนโลหะเหล็กจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับแทนนินทำให้แทนนินบางส่วนสูญเสียไปและสารละลายมีสีเข้มออกไปทางน้ำเงินดำ

สิ่งที่สองคือ อุปกรณ์และเครื่องจักรต่าง ๆ ที่ใช้ในการผลิตจะใช้โลหะจำพวกเหล็กไม่ได้เพราะจะทำให้ผลิตภัณฑ์สีเข้มขึ้น (discoloration) ดังนั้นจึงสร้างด้วยไม้หรือโลหะชนิดอื่น ๆ

2.2.5 กรรมวิธีการสกัดที่ใช้ในอุตสาหกรรม (20)

2.2.5.1 Open Vat Extraction กระบวนการนี้ใช้หม้อต้ม (vat) ที่เรียงเป็นชุดทำการสกัดแทนนินจากวัตถุดิบด้วยน้ำ โดยใช้ความร้อนจากท่อไอน้ำ (steam coil) ที่ความดันบรรยากาศจนวนอุณหภูมิ 90 °ซ และกวนไปด้วย สารละลายที่ได้จะถูกส่งจากหม้อต้มหนึ่งไปสู่ม้อต้มอีกใบหนึ่งจนกระทั่งได้สารละลายที่เข้มข้นขึ้น สารละลายที่ได้จะถูกระเหยในหม้อระเหยสูญญากาศ (vacuum evaporator) เพื่อให้สารละลายเข้มข้นขึ้นอีกแล้วจะผ่านไปยังเครื่องทำเป็นผง (spray dryer) ซึ่งมีความชื้นไม่เกิน 15 เปอร์เซ็นต์

2.2.5.2 Rotary System กระบวนการนี้ใช้ชุดของถังหมุน (drum) เป็นภาชนะในการสกัดมีการกวนตลอดเวลาโดยการหมุน (rotate) ทำให้มีการสกัดได้ทั่วถึงทุก ๆ ส่วน การสกัดคล้ายกับชุดของหม้อต้มกล่าวคือ สารละลายผ่านจากถังสกัดหนึ่งไปอีกถังสกัดหนึ่ง

2.2.5.3 Pressure Autoclaves กระบวนการนี้วัตถุดิบถูกสกัดในหม้อหนึ่งความดัน (autoclave) จะให้ผลผลิตของสารที่สกัดได้สูงกว่าการสกัดแบบ 2 วิธีแรก แต่ในขณะเดียวกันจะมีการสูญเสียหรือแปรสภาพของแทนนินสูงตามความดันที่ใช้ การสกัดแบบนี้จะให้ผล การสกัดสูงแต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีสีเข้มและมีส่วนประกอบของ non tannin สูงกว่าวิธีอื่น ๆ

2.2.5.4 Vacuum Leaching กระบวนการนี้วัตถุดิบถูกสกัดภายในภาชนะที่

เป็นสูญญากาศ เครื่องมือมีขนาดเล็ก การสกัดแบบวิธีนี้จะให้ผลการสกัดสูงพอควร ไม่เกิดการสูญเสียหรือแปรสภาพของแทนนินและสีของผลิตภัณฑ์จะไม่เปลี่ยนแปลง

2.2.5.5 Roller System กระบวนการนี้วัตถุดิบจะถูกบดในเครื่องบด (crushing roller) โดยเติมน้ำที่เป็นตัวสกัดเล็กน้อย ทำให้ได้สารละลายที่สกัดได้มีความเข้มข้นสูง เพื่อลดการใช้เชื้อเพลิงในการระเหยน้ำ ข้อเสียของกระบวนการนี้คือเกิดการอุดตันได้ง่าย เนื่องจากวัตถุดิบถูกบดละเอียดมาก

2.2.5.6 Gas Agitation Process กระบวนการนี้จะใช้อากาศอัดเป็นตัวกวน วัตถุดิบที่นำมาสกัดจะต้องบดให้ละเอียดมาก แต่จะไม่ก่อให้เกิดการอุดตันในการสกัด การสกัดแบบวิธีนี้จะให้ผลดีกว่าวิธีอื่น ๆ แต่มีข้อเสียคือ การลงทุนค่อนข้างสูงและต้องใช้พลังงานในการบดวัตถุดิบ มากกว่าวิธีอื่น ๆ

2.3 การฟอกฟาด (10) (20) (21)

การฟอกฟาดเป็นการฟอกหนังซึ่งมีมาแต่สมัยโบราณและมีก่อนวิธีการฟอกแบบอื่น ๆ การฟอกนี้จะเปลี่ยนหนังดิบ (hide หรือ skin) ให้เป็นหนังฟอก (leather) ได้โดยใช้สารแทนนินซึ่งได้จากการสกัดจากส่วนต่าง ๆ ของพืชเช่น เปลือกไม้ ผล ลำต้น เป็นต้น คุณสมบัติที่เด่นชัดของหนังที่ฟอกฟาดคือ มีสีครีมหรือสีแทน มีความหนาและทนทานเมื่อเทียบกับหนังที่ฟอกด้วยวิธีอื่น ๆ หนังชนิดนี้ใช้ทำเป็นหนังพื้น หนังหุ้ม เครื่องอาน เครื่องรัด เป็นต้น

2.3.1 กระบวนการทางเคมีของแทนนิน (21)

ในหนังสัตว์ประกอบด้วยโปรตีนชนิด collagen เป็นส่วนใหญ่ถึง 98 เปอร์เซ็นต์ ซึ่ง collagen ประกอบด้วย กรดอะมิโน (amino acid) ต่อกันเป็นโซ่ยาวด้วยพันธะเอมิด (amide bond) ลักษณะของโครงสร้างแสดงในรูป 2.10



น้ำฝาดหรือสารละลายแทนนินที่เป็นกรดจะแตกตัวให้ไฮโดรเจนไอออนทำให้หนังพองตัวในขณะที่เดียวกันความฝาดจะทำให้หนังหดตัว ดังนั้นความสมดุลของความฝาดและไฮโดรเจนไอออน จึงเป็นสิ่งสำคัญต่อการแสดงคุณภาพของหนังที่ฟอก สารละลายแทนนินที่นำมาฟอกหนังสกัดจากพืชต่างชนิดกันจะมีความฝาดแตกต่างกัน เพราะฉะนั้นความเป็นกรด หรือ pH ในสารละลายที่จะนำมาฟอกหนังก็แตกต่างกัน

การแบ่งค่าความฝาดของแทนนินที่สกัดจากพืชต่าง ๆ ได้ดังนี้

1. ความฝาดสูง ได้แก่ ไม้โกงกาง คิวบราโก หนังที่ฟอกจะแข็งและบาง
2. ความฝาดปานกลาง ได้แก่ เซสท์นัท โอ๊ก วาโลเนีย หนังที่ฟอกจะพองตัว

และแน่น

3. ความฝาดอ่อน ได้แก่ ลูกสมอ ติวี-ติวี หนังที่ฟอกจะพองตัวและนุ่มตามปกติโปรตีนและแทนนินต่างก็มี polar group ซึ่งดึงดูดโมเลกุลของน้ำไว้เมื่อทั้งสองทำปฏิกิริยากัน จะมีการเชื่อมโยง (contract) กันของเส้นใย collagen ทำให้เกิดการสูญเสีย น้ำ หนังที่ฟอกจะหดตัวและแข็งซึ่งจะแก้ไขได้โดยการลงน้ำมันจะทำให้หนังนุ่มขึ้น นอกจากนี้สารพวก astringent non tannin ยังทำหน้าที่เป็นตัวพาให้แทนนิน และห่วงเหนี่ยวให้แทนนินจับตัวกับโปรตีนข้างล่าง ซึ่งทำให้การดูดซึมแทนนินได้อย่างทั่วถึง หนังจะไม่ย่น ในหนังที่ฟอกแล้วยังมี astringent non tannin อยู่ร่วมกับพวก soluble matter อื่น ๆ ถ้ามีน้อยเกินไปหรือไม่มีจะทำให้หนังแข็งกระด้าง ยืดหยุ่นไม่ดี

ส่วนพวกน้ำตาล จะมีความสำคัญต่อน้ำฝาดเก่าเพราะอาจจะถูกย่อยด้วยเชื้อราหรือแบคทีเรีย ให้กรดอินทรีย์ เช่น กรดอะซิติก กรดโพรปิโอนิก ซึ่งจะช่วยให้หนังขยายตัวและคุณสมบัติของหนังที่ต้องการเปลี่ยนแปลงไป โดยเฉพาะแทนนินที่มีน้ำตาลสูง

2.3.3 กรรมวิธีการฟอกหนัง (20)

2.3.3.1 กรรมวิธีการเตรียมหนังก่อนฟอก จากรูป 2.11 แสดงถึงขั้นตอนและกรรมวิธีการฟอกหนังที่กระทำกันอยู่ในปัจจุบัน ได้แก่

1. ดองเกลือ เป็นการรักษาสภาพหนังดิบมิให้เกิดการเน่าในระหว่างรอการฟอก หนังดิบก่อนที่จะนำมาหมักเกลือจะซูดเอาเนื้อที่ติดมากับหนังออกเสียก่อน
2. ล้างเกลือ เมื่อเริ่มทำการฟอกจะต้องล้างเอาเกลือที่หมักไว้ออกให้หมดพร้อมกับตัดส่วนที่ไม่ต้องการออกเช่น หางหู และชิ้นส่วนเล็กๆ จะเหลือไว้แต่ส่วนที่จะนำไปใช้จริง ๆ

3. แขน้และล้างน้ำให้คืนตัว หนังดิบที่ผ่านการหมักเกลือแล้วจะหดตัวจะให้คืนสภาพด้วยการแช่น้ำเป็นเวลาประมาณ 24 ชั่วโมง ในขณะที่เดียวกันก็เป็นการล้างเอาสิ่งสกปรกต่าง ๆ เช่น พวกมูลสัตว์ ขี้ดิน ออกไปจากหนังดิบ

4. แขน้ปุ๋นและกำจัดขน หนังสัตว์ที่นำมาฟอกจะมีขนอยู่ด้วย ขนนี้จะมีรากหยั่งลึกลงไปถึงหนังชั้นกลาง (derma) และมีส่วนประกอบทางเคมีคล้ายคลึงกับหนังกำพร้าชั้นนอก (epidermis) ทั้งขนและหนังชั้นนอกจะถูกขจัดออกก่อนที่จะนำไปทำการฟอกโดยกระบวนการทางเคมีคือ แขน้ปุ๋น จะใช้ปุ๋นขาว 6 เปอร์เซ็นต์ (ปุ๋นขาว 6 กก. ต่อหนังดิบ 100 กก.) จะละลายเอาไขมัน โปรตีน และขนออกไปบางโรงงานจะมีการผสมโซเดียมซัลไฟด์ (Na_2S) 1.5 เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักปุ๋น เพื่อช่วยเร่งปฏิกิริยาของปุ๋นขาวกับไขมันและโปรตีน การแช่น้ำปุ๋นนี้ ถ้าแช่ในบ่อนักกรรมดาจะต้องใช้เวลาถึง 5-6 วัน หนังที่ได้จะเหมาะที่จะนำไปฟอกเป็นหนังหนัก (heavy leather) แต่แช่ในถังปั่น (drum) จะใช้เวลา 24 ชั่วโมง หนังที่ได้จะเหมาะสำหรับนำไปใช้เป็นหนังเบา (light leather) เมื่อแช่น้ำปุ๋นเสร็จสิ้นก็จะถ่ายน้ำปุ๋นออกสู่รางระบาย ทำให้น้ำเสียส่วนนี้มีสภาพเป็นด่าง หรือ pH สูงกว่า 7 มาก

5. ชูตหนังพังผืด หลังจากแช่น้ำปุ๋นแล้วหนังจะถูกนำไปชูตแยกเอาพังผืด (split) ออกหนังพังผืดที่ชูตได้นี้จะนำไปตากแห้งใช้ทำ เจลาติน (gelatin) ทำบู้ย เป็นต้น ส่วนหนังจะถูกนำไปแล่เป็นชั้น ๆ ด้วยเครื่องจักร ความหนาบางของชั้นหนังที่แล่ออกมานี้จะขึ้นอยู่กับประเภทของงานที่จะนำไปใช้ ตามปกติจะแล่ออกได้เป็น 6 ชั้นคือ ชั้นหนัง (leather) 4 ชั้น และหนังพังผืดหรือหนังหน้าท้องอีก 2 ชั้น ในระหว่างการแล่จะมีการเติมสารส้มลงไปช่วยในการทำให้เกิดความผืดเพื่อจะได้ทำการแล่ได้ง่ายขึ้น

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.11 แสดงขั้นตอนต่าง ๆ ของการฟอกหนัง

2.3.3.2 ประเภทและวิธีการฟอกหนัง หลังจากทีหนังผ่านกระบวนการต่าง ๆ ข้างต้นแล้วก็จะทำการฟอกต่อไป ประเภทของหนังที่ฟอกกันอยู่ในปัจจุบันมี 2 วิธีคือ การฟอกโครม (chrom tanning) มักใช้กับหนังที่นำมาใช้งานเบา ๆ (light leather) เช่น ทำรองเท้า หุ้มเบาะเก้าอี้ เลื่อนกันหนาว เป็นต้น และการฟอกฝาด (vegetable tanning) ใช้สำหรับหนังที่นำมาใช้งานหนัก ๆ (heavy leather) เช่น พื้นรองเท้า เข็มขัด เป็นต้น

1. การฟอกโครม (chrom tanning) หนังที่ผ่านกระบวนการต่าง ๆ แล้วจะถูกนำไปในถังบ่มหรือถังฟอก ซึ่งการบ่มจะใส่หนัง 100 กก. ใส่กรดกำมะถัน 5 กก. เพื่อทำลายฤทธิ์ต่างที่ใช้ละลายไขมันและโปรตีนให้หมด กระบวนการนี้เรียกว่า การดองกรด (pickling) ใช้เวลา 1/2 ถึง 2 ชม. หลังจากนั้นจะเติมสารพวกโครม (chrom) เช่น โครมิกซัลเฟต (chromic sulfate) หรือ โซเดียมไดโครเมต (sodium dichromate) ลงไปประมาณ 10 ถึง 12 กก. ปฏิกิริยาจะเป็นการรวมตัวของโครเมียมกับหมู่คาร์บอกซิลของโปรตีน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเร็วกว่าการฟอกฝาด เวลาที่ใช้ประมาณ 8 ถึง 10 ชม.

หนังที่ได้จะผ่านเข้าเครื่องรีดเพื่อให้หน้าสม่ำเสมอ ย้อมสี ลงน้ำมัน ตากแห้ง และนำสู่ห้องตลาด

2. การฟอกฝาด (vegetable tanning) หนังที่ผ่านกระบวนการต่าง ๆ แล้ว จะทำให้เป็นกลางโดยใช้สารเคมี แอมโมเนียมฟอสเฟต ($(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$) หรือ แอมโมเนียมคลอไรด์ (NH_4Cl) ผสมกับเอนไซม์เบท (enzyme bate) เป็นเวลา 1 ถึง 3 วัน ปูนที่จับกับหนังจะทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียมฟอสเฟต หรือ แอมโมเนียมคลอไรด์จนหมด ส่วน เอนไซม์เบทจะช่วยเร่งปฏิกิริยาและช่วยให้หนังจับกับสารฟอก (tanning agent) ในกระบวนการฟอกหนังต่อไป กระบวนการนี้เรียกการทำลายฤทธิ์ต่าง (neutralization) แล้วจึงนำไปแช่ในบ่อฟอกฝาดหรือสารละลายแทนนิน โดยเริ่มต้นให้ความเข้มข้นของสารละลายแทนนินเข้มข้นต่ำ ๆ ก่อน แล้วค่อย ๆ เติมสารแทนนินลงไปในบ่อฟอกวันละครั้ง ซึ่งกรรมวิธีนี้แต่ละโรงงานจะแตกต่างกันไปจะใช้เวลาในการฟอกประมาณ 5 ถึง 7 วัน

หนังที่ผ่านการฟอกฝาดแล้วจะถูกนำไปเข้าเครื่องบ่มเพื่อล้างเอาแทนนินที่เหลือ ออก ฟอกสี ใส่ น้ำมัน ตากแห้ง ตกแต่ง และนำสู่ห้องตลาด

2.4 งานวิจัยที่ผ่านมา

การค้นคว้าและวิจัยเกี่ยวกับแทนนินที่สกัดจากเปลือกไม้โกงกางได้รับความสนใจอย่างมากในอดีตนับตั้งแต่ค้นพบวิธีการฟอกหนัง นอกจากนี้ประเทศ สหรัฐอเมริกา ฟิลิปปิน ออสเตรเลีย ได้นำเปลือกไม้โกงกางมาสกัดแทนนินเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมฟอกหนังแล้ว ในที่นี้จะขอกล่าวถึงเฉพาะข้อมูลสำคัญที่สอดคล้องกับงานวิจัยนี้เท่านั้น

ปี ค.ศ. 1921 Harvey และคณะ (8) ได้รวบรวมผลการหาปริมาณแทนนินในพืชต่าง ๆ รวมทั้งเปลือกไม้โกงกางในประเทศออสเตรเลีย สรุปได้ว่าเปลือกไม้โกงกางประกอบด้วย 2 ส่วนคือ เปลือกไม้ชั้นนอก (ross) และเปลือกชั้นในหรือเรียกทั่ว ๆ ไปว่าเปลือกไม้ ส่วนของ ross จะมีไม่เกิน 20 ส่วนของเปลือกไม้ทั้งหมด 100 ส่วน องค์ประกอบของเปลือกไม้และ ross แสดงไว้ในตารางที่ 2.2 ปริมาณแทนนินในเปลือกไม้โกงกางที่ขนาดลำต้นต่าง ๆ แสดงไว้ในตารางที่ 2.3

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.2 แสดงส่วนประกอบของเปลือกไม้

	เปลือกไม้ผสมกับ ross			
	ตัวอย่างที่ 1 %	ตัวอย่างที่ 2 %	ตัวอย่างที่ 3 %	ตัวอย่างที่ 4 %
tannin	29.46	33.95	38.62	36.54
non-tannin	10.93	10.31	9.58	9.14
insolubles	47.11	43.24	39.30	41.82
water	12.5	12.5	12.5	12.5
	เปลือกไม้			
	%	%	%	%
tannin	35.77	43.37	46.07	43.29
non-tannin	13.10	12.24	11.14	10.17
insolubles	38.63	32.84	30.29	33.50
water	12.5	12.5	12.5	12.5
	Ross			
	%	%	%	%
tannin	3.8	5.6	8.28	10.7
non-tannin	2.12	2.59	3.24	3.10
insolubles	81.57	75.35	75.98	73.65
water	12.5	12.5	12.5	12.5

ตาราง 2.3 แสดงปริมาณแทนนินในเปลือกไม้ที่ขนาดลำต้นต่าง ๆ

ไม้โก่งทางชนิด	เส้นผ่านศูนย์กลาง (inch)	ปริมาณแทนนิน %
Rhizophara spp.	4	28.22
	4.5	33.81
	5	30.02
	6	30.85
	8	30.26
	9	32.36
	10	32.38
	12	38.02
Brugiera (ประลึก)	5	25.48
	9	29.82
	15	36.42
	19	36.87

ปี ค.ศ. 1938 Hilbert F.L. (22) ได้พบว่าผลิตภัณฑ์แทนนินที่สกัดได้จากเปลือกไม้โก่งทางประกอบด้วยแทนนิน 55 เปอร์เซ็นต์ และมีแทนนินชนิด condense tannin 35-40 เปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์แทนนิน หนึ่งในที่พอกด้วยแทนนินชนิดนี้จะมีสีคล้ำแข็งและเหนียว เนื่องจากมีปริมาณกรดแลคติก (lactic acid) สูง

ปี พ.ศ. 2523 ทศนิษฐ์ รัติวานิช และคณะ (23) ได้ทดลองหาปริมาณแทนนินจากเปลือกไม้ในชายเลนโดยเก็บตัวอย่างเปลือกไม้ตามจังหวัดต่าง ๆ ทางภาคใต้และภาคตะวันออกของประเทศไทยได้ทราบปริมาณผลิตภัณฑ์แทนนินต่อเปลือกไม้ และชนิดของแทนนินที่มีอยู่ในผลิตภัณฑ์แทนนิน โดยทำปฏิกิริยากับเกลือเฟอร์ริกคลอไรด์ ($FeCl_3$) จะเกิดสีน้ำเงินดำ

(blackish blue) แสดงว่ามี hydrolyzable tannin และสีดำเขียว (blackish green) แสดงมี condense tannin ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 2.4

ตาราง 2.4 แสดงปริมาณและชนิดของแทนนินที่มีอยู่ในป่าไม้ ชายเลน.

ชนิดของเปลือกไม้	% Tannin	ferric chloride	
		pyrogallol	catechol
โกก่างใบใหญ่ (ภูเก็ต)	57.77	+	0
โกก่างใบใหญ่ (สตูล)	32.31	+	0
โกก่างใบเล็ก (พังงา)	33.81	+	0
โกก่างใบใหญ่ (พังงา)	38.43	+	0
แสม (ภูเก็ต)	62.01	+	0
แสม (ภูเก็ต)	52.81	+	0
ตะบูนดำ (สตูล)	52.81	+	0
ตะบูนดำ (ภูเก็ต)	56.20	+	0
ตะบูนขาว (สตูล)	48.89	+	0
ถั่วขาว (สตูล)	6.75	+	0
โกก่างใบใหญ่ (ตราด)	39.20	+	0
แสมขาว (ตราด)	23.31	+	0
ตะบูนดำ (ตราด)	49.55	+	0
โกก่างใบเล็ก (ตราด)	41.16	+	0
โกก่างใบใหญ่ (จันทบุรี)	32.75	+	0
ตะบูนขาว (ภูเก็ต)	47.62	+	0

หมายเหตุ + เกิดสีน้ำเงินดำ

0 เกิดสีดำเขียว

ปี พ.ศ. 2525 พันธุ์ อิศรางกูร ณ อยุธยา และ ธวัชชัย เลขะชัยวรกุล (24) ได้ศึกษาการแยกสกัดแทนนินจากเปลือกไม้โกงกางด้วยวิธีการแช่ในน้ำกลั่น น้ำประปา และน้ำฝน แล้วแยกสารละลายออกจากการโดยวิธีการกรอง ทดลองโดยใช้น้ำ 5 ลิตรต่อเปลือกไม้ 1 กิโลกรัม ที่อุณหภูมิ 90°ซ. เวลาที่ใช้ในการแช่ 3 วัน แล้วนำสารละลายที่สกัดได้มาวิเคราะห์หาปริมาณแทนนินโดยวิธีของ Lowenthal สรุปผลได้ดังนี้

ปริมาณแทนนินที่ได้จากการสกัดด้วยน้ำประปา	24.79	ก/กก. เปลือกไม้
ปริมาณแทนนินที่ได้จากการสกัดด้วยน้ำฝน	27.09	ก/กก. เปลือกไม้
ปริมาณแทนนินที่ได้จากการสกัดด้วยน้ำกลั่น	28.81	ก/กก. เปลือกไม้

นำสารละลายที่สกัดได้มาฟอกหนัง โดยเปรียบเทียบกับแทนนินที่นำมาจากโรงงานชนิด

มิโมลา ผลการทดลองปรากฏว่า เวลาที่ใช้ในการฟอกหนังแตกต่างกันดังนี้

หนังฟอกด้วยแทนนินจากโรงงาน ใช้เวลา	15	วัน
หนังฟอกด้วยแทนนินที่ทำการสกัดชนิดสารละลาย ใช้เวลา	19	วัน
หนังฟอกด้วยแทนนินที่ทำการสกัดโดยนำสารละลายอบแห้งก่อน ใช้เวลา	20	วัน

หนังที่ฟอกด้วยแทนนินสกัดได้จะเหนียวและแข็งกว่าหนังที่ฟอกด้วยแทนนินจากโรงงาน

ปี พ.ศ. 2525 ประสิทธิ์สินธุ์ ธรรมกรนท์ และชูเกียรติ กัณฑ์พงษ์ไพบูลย์ (25) ได้ศึกษาการสกัดแทนนินจากเปลือกไม้โกงกาง นำมาสกัดโดยใช้เครื่องบีบ Expeller ทดลองโดยใช้น้ำประปาปริมาตร 0.8, 1, 1.2 ลิตรต่อน้ำหนักเปลือกไม้ 1 กิโลกรัม ตั้งทิ้งไว้ 1 ถึง 2 วัน ที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำมาเข้าเครื่องบีบ นำสารละลายที่สกัดได้มาวิเคราะห์หาปริมาณแทนนินโดยวิธีของ Lowenthal สรุปผลได้ดังนี้

ปริมาณแทนนินที่ได้จากการสกัดด้วยน้ำ 0.8 ลิตร	20.0	ก/กก. เปลือกไม้
ปริมาณแทนนินที่ได้จากการสกัดด้วยน้ำ 1.0 ลิตร	23.4	ก/กก. เปลือกไม้
ปริมาณแทนนินที่ได้จากการสกัดด้วยน้ำ 1.2 ลิตร	31.4	ก/กก. เปลือกไม้

นำสารละลายที่สกัดได้มาฟอกหนัง โดยเปรียบเทียบกับแทนนินที่นำมาจากโรงงานชนิด

มิโมลาผลการทดลองปรากฏว่า เวลาที่ใช้ในการฟอกหนังแตกต่างกันดังนี้

หนังฟอกด้วยแทนนินจากโรงงาน ใช้เวลา	12	วัน
หนังฟอกด้วยแทนนินที่ทำการสกัดชนิดสารละลาย ใช้เวลา	25	วัน
หนังฟอกด้วยแทนนินจากโรงงานผสมกับแทนนินสกัดได้ (1:1) ใช้เวลา	20	วัน

หนังที่ฟอกด้วยแทนนินที่สกัดจากเปลือกไม้โกงกาง ผสมกับแทนนินที่นำมาจากโรงงานจะ

มีความกรอบ มีสีเข้ม กว่าหนังที่ฟอกด้วยแทนนินที่นำมาจากโรงงาน

งานวิจัยที่ผ่านมาพอสรุปได้ดังนี้

1. ปริมาณแทนนินในเปลือกไม้โกงกางจะขึ้นอยู่กับขนาดของลำต้น ชนิดของไม้โกงกาง และแหล่งกำเนิดของไม้โกงกาง
2. เปลือกไม้โกงกางชนิดใบใหญ่ และชนิดใบเล็ก จะมีแทนนินอยู่ 2 ชนิดคือ hydrolyzable tannin และ condense tannin
3. เครื่องบีบ Expeller จะช่วยในการสกัด ซึ่งทำให้น้ำที่ใช้สกัดน้อย และสารละลายที่สกัดได้มีความเข้มข้นสูง

งานวิจัยนี้จะศึกษาและเก็บข้อมูลเพิ่มเติมดังนี้

1. เปรียบเทียบปริมาณผลิตภัณฑ์แทนนินที่สกัดได้ ที่อัตราส่วนระหว่างปริมาณน้ำต่อเปลือกไม้ต่างๆ และอุณหภูมิต่างๆ ของสารละลายที่สกัด
2. วิเคราะห์หาปริมาณแทนนินในผลิตภัณฑ์แทนนินที่สกัดได้
3. ศึกษาเวลาที่ใช้ในการสกัดในถังกวน โดยจะศึกษาเวลาที่ใช้ในการสกัด และปริมาณผลิตภัณฑ์แทนนินที่สกัดได้ ที่ขนาดของเปลือกไม้ต่างๆ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย