



基于微波辐照的蓝湿革酶软化研究

张金伟, 税科林

(四川大学轻工科学与工程学院, 成都 610065)

摘要: 经过鞣制的皮革具有优异的耐酶解性能, 蓝湿革酶软化过程耗时较长。为了将微波辐照技术用于蓝湿革软化操作以提高生产效率, 该文研究了不同加热方式对 537 酸性蛋白酶活力和酶促反应的影响, 并分别以微波辐照和水浴加热为热源, 通过考察软化废液组成、软化后皮坯粒面形貌和物理机械性能, 研究微波辐照对蓝湿革软化的影响。实验结果表明, 微波辐照对酶的活力和酶促反应速度有负面影响, 但是会增加酶与底物的亲和力。在微波辐照下, 蓝湿革软化过程中胶原蛋白水解量更少, 铬释放量仅有水浴加热的 45.54%, 同时收缩温度、柔软度和抗张强度也有不同程度的提高。此外, 微波辐照下完成软化的蓝湿革粒面更平细, 毛孔更舒展。因此, 在蓝湿革软化过程中使用微波辐照可以加快软化速度、提高软化效果, 有望成为一种清洁、高效的制革加工手段。

关键词: 微波辐照; 537 酸性蛋白酶; 蓝湿革; 软化

中图分类号: TS541

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20220208

Research of Wet Blue Bating Based on Microwave Irradiation

ZHANG Jinwei, SHUI Kelin

(College of Biomass Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: In order to apply microwave irradiation (MW) in the wet blue bating process, the influence of different heating methods on 537 acid protease enzyme activity and enzymatic reaction was investigated at first, and then the effect of MW on wet blue bating process was also studied through measuring the spent component, grain morphology and leather mechanical properties. The results showed that MW had a negative effect on enzyme activity and rate of enzymatic reaction but had a positive effect on the affinity between enzyme and substrate. In the wet blue bating process under MW, there was less collagen hydrolyzed and the content of chromium releasing was only 45.54% compared with water bath heating; in addition, the shrinkage temperature, softness and tensile strength were also improved. Moreover, the bated wet blue under MW had flatter grain and stretched pores. In short, microwave irradiation could not only accelerate the rate but also improve the effect of wet blue bating process. Therefore, it would be a fast and cleaner method for leather making.

Key words: microwave irradiation; 537 acid protease; wet blue; bating

酶是制革生产过程中的重要材料, 被广泛用于浸水、脱毛、浸灰和软化等操作^[1-4]。酶可以高效地去除生皮中的油脂、纤维间质和非胶原蛋白等制革过程中不需要的物质, 并适度水解和松散胶原纤维, 既提高了制革生产的效率和成革品质, 又降低了制革加工过程的污染负荷^[5-6]。在制革过程中, 胶原蛋白的水解和胶原纤维的松散往往是在准备工段进行的, 而现代制革加工过程中为了生产不同风格的产品, 提高粒面清洁度、平

细性等, 也可在鞣制后对不同鞣制所得的皮坯进行补充软化^[7-8]。采用铬鞣剂鞣制获得的皮革称之为蓝湿革, 对蓝湿革进行酶软化可以使成革得革率和感官性能更优异, 还可以消除其长期储存中出现的折痕等缺陷^[9-10]。

微波辐照具有可以加热极性物质的热效应, 还对某些化学反应的速率、产率等具有促进效果^[11]。在制革加工过程中, 微波辐照可以加速制革生产速度、提高成革品质^[12]。在皮革干燥中以微波辐

收稿日期: 2022-04-09; 修回日期: 2022-05-26

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(21576171)。

作者简介: 张金伟(1989-), 男, 博士, 实验师, 主要从事制革化学、制革清洁技术和功能皮革开发等领域的研究工作。E-mail: scutanner@163.com

照为热源, 所得成革柔软度和物理机械性能更好, 鞣剂和加脂剂分布也更均匀^[13]。在鞣制过程中使用微波辐照, 可发现鞣剂吸收率更高、成革热稳定性更好^[14-17]。在加脂过程中, 微波辐照可以降低加脂剂乳液粘度, 同时使成革中油脂分布更加均匀^[18]。此外, 微波辐照还可以提高染色后皮革的色牢度^[19]。

经过鞣制的蓝湿革收缩温度和耐酶解性能均较未鞣制的生皮有明显的提高^[20], 而蓝湿革软化过程中往往需要在一定温度下酶才能更好地发挥作用^[21], 这就为在蓝湿革酶软化过程中使用微波辐照提供了可能。在蓝湿革酶软化操作中使用微波辐照, 不仅有望利用其对化学反应的促进效果加快制革操作, 还可以将微波辐照这一高新技术与制革加工这一传统行业结合, 促进传统行业的转型升级。537 酸性蛋白酶是一种在制革加工中广泛使用的酶, 已在蓝湿革软化操作中得到了应用^[21]。本文将研究微波辐照对 537 酸性蛋白酶活性和酶促反应的影响, 并探究其对蓝湿革软化过程和效果的影响, 为在蓝湿革软化过程中应用微波辐照奠定基础。

1 实验部分

1.1 主要实验材料

537 酸性蛋白酶(上海新型酶制剂厂); L-酪氨酸、L-羟脯氨酸、酪素、BR(成都格雷西亚化学技术有限公司); 乳酸、乳酸钠、氢氧化钠、三氯乙酸、碳酸钠、福林试剂, 均为分析纯(成都市科隆化学品有限公司); 四川路山羊蓝湿革(成都)。

1.2 主要实验仪器

MCR-3S 常压微波萃取反应仪(西安予辉仪器有限公司); DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(武汉科尔仪器设备有限公司); UV1900 紫外-可见分光光度计(上海菁华科技仪器有限公司); SZX12 体式显微镜(日本 Olympus 公司); GT-303 柔软度测试仪、AI-7000S 自动拉力机(高铁检测仪器有限公司); Optima 2100DV 电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-AES)(美国珀金埃尔默公司)。

1.3 主要实验内容

1.3.1 溶液的配制

利用乳酸、乳酸钠配制 pH=3.0 的酸性缓冲溶液, 此 pH 值为 537 酸性蛋白酶的最适 pH 值。精确称取 1.00±0.01 g 537 酸性蛋白酶, 用 pH=3.0 的酸性

缓冲溶液溶解并定容至 100 mL, 过滤后吸取 20 mL 滤液, 用 pH=7.5 的缓冲溶液稀释至 1 000 mL 制得 537 酸性蛋白酶溶液。精确称取 1.00±0.01 g 干酪素, 先用少量的 0.5 mol/L 的氢氧化钠溶液润湿, 再加入 pH=3.0 的酸性缓冲溶液于沸水浴中不停搅拌直至溶解, 冷却后, 微调 pH 至 3.0 并定容至 100 mL。

1.3.2 微波辐照温度对酶活性的影响

将 537 酸性蛋白酶溶液 50 mL 置于锥形瓶中, 用微波辐照加热至 30、40、50 °C 后, 利用微波辐照继续保温 10 min, 采用水浴加热在相同温度下保温相同时间的样品为对对照样。

1.3.3 微波辐照时间对酶活性的影响

1) 将 537 酸性蛋白酶溶液 50 mL 置于锥形瓶中, 用微波辐照加热至 30、40、50 °C 后, 利用微波辐照继续保温 60、80、100、120、140 s, 然后测定酶的活性, 取 3 个平行样的平均值为报告值。

1.3.4 恒定微波辐照功率对酶活性的影响

2) 将 537 酸性蛋白酶溶液 10 mL 置于锥形瓶中, 分别在功率为 22 W 的微波场中辐照 4、8、12、16、20、30、40、50 s, 记录辐照相应时间下酶溶液的温度, 然后测定在该温度下酶的活性, 以未经过微波辐照的样品为对照组, 未经过微波辐照的酶溶液在相应温度下保温 2 min, 然后测定酶活, 取 3 个平行样的平均值为报告值。

1.3.5 微波辐照对酶动力学常数的影响

利用 Lineweaver-Burk 双倒数作图法, 即将米氏方程作数学变换, 研究底物浓度与酶促反应速度的定量关系, 537 酸性蛋白酶的酶促反应在其最适温度和 pH 条件下进行, 底物为相应 pH 的酪素溶液, 具体操作方案如表 1 所示, 以在水浴中预热的酶样为对照组, 每组试验做 3 个平行样。

1.3.6 微波辐照下蓝湿革软化实验

将山羊蓝湿革沿背脊线剖开, 在背部对称位置取 20 cm×20 cm 的皮块, 采用 537 酸性蛋白酶进行软化, 软化过程中微波辐照作为实验样, 水浴加热作为对对照样, 具体操作如表 2 所示。

软化操作在 1 000 mL 的烧杯中进行, 并每隔 10 min 用玻璃棒沿顺时针搅拌 1 min, 蓝湿革软化达到终点后取反应液 5 mL 用于分析检测。

1.4 测试方法

1.4.1 酶活力测定方法

按照工业用蛋白酶活性测定方法, 测定 537 酸性蛋白酶的活性^[22]。

表1 测定537酸性蛋白酶动力学常数实验方案

试管编号	1	2	3	4	5	6
10 g/L 酪素/mL	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.0
缓冲液/mL	0.8	0.6	0.4	0.2	0	1.0
混匀后, 50±1 °C水浴预热5 min; 537酸性蛋白酶溶液, 50±1 °C预热2 min(水浴、微波)						
蛋白酶液/mL	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0
混匀后, 50±1 °C水浴10 min, 第6管不加酶						
三氯乙酸/mL	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
摇匀, 静置10 min, 过滤						
滤液/mL	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
0.4 mol/L碳酸钠/mL	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
福林试剂/mL	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
混匀, 40±1 °C水浴中显色20 min, 680 nm波长处测定吸光度						

表2 蓝湿革软化工艺

工序	用料名称	用量/%	温度/°C	pH	备注
	水	600			
蓝湿革软化	537酸性蛋白酶 2 mol/L甲酸	200 u/mL	40	3.5	用量均按液重计算, 用甲酸调节pH, 软化5 h

1.4.2 软化浴液中羟脯氨酸浓度的测定

将蓝湿革软化后的溶液用离心机在 4000 r/min 下离心 10 min, 取上清液 2 mL, 利用 Woessner 法测定羟脯氨酸的浓度^[23]。

1.4.3 蓝湿革软化液中铬含量的测定

将蓝湿革软化废液收集后过滤, 取过滤后的溶液 10 mL 放入锥形瓶中, 加入 10 mL 浓硝酸、5 mL 双氧水, 在电炉上煮沸消解 30 min 至溶液澄清, 溶液冷却后用蒸馏水定容至 100 mL 容量瓶中。用 ICP-AES 按照仪器制造商的说明测定溶液中的总铬含量, 并换算成 Cr₂O₃ 含量后计算蓝湿革软化废液铬含量。

1.4.4 蓝湿革粒面形貌观察

将微波辐照和水浴加热两种条件下完成软化的蓝湿革置于自然状态下略微晾晒, 利用体视显微镜下观察粒面的变化。

1.4.5 软化后蓝湿革物理机械性能的测定

软化后的蓝湿革按常规鞋面革加工工艺进行湿加工后获得坯, 经干燥、湿度调节后测定其抗张强度、撕裂强度和柔软度^[24]。

2 结果与讨论

2.1 微波辐照对酶活性的影响

2.1.1 微波辐照条件下温度对酶活性的影响

如图 1 所示, 537 酸性蛋白酶的活力随温度

升高而升高, 但在相同温度下, 微波辐照保温后酶的活性始终低于水浴加热的样品。这是由于微波辐照是一种会作用于极性物质的高频变换的电磁场, 从而产生瞬时极化现象, 而蛋白质作为一种极性物质, 微波辐照可能会对蛋白质的空间结构产生一定的影响, 从而改变酶的活性中心, 进而影响酶的活力^[25]。然而, 微波辐照并未改变酶的最适温度, 也没有完全使酶失活, 最适温度变化规律与水浴加热相同, 表明微波辐照对酶活力的负面影响是有限的。

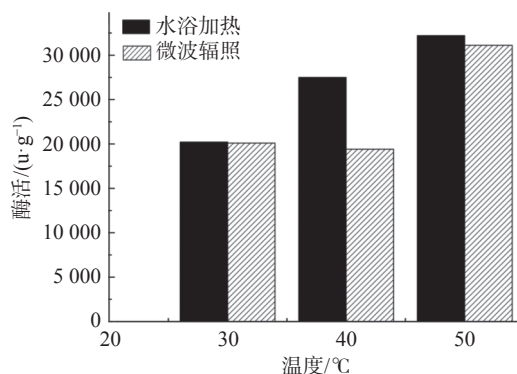


图1 微波辐照与水浴加热对酶活性的影响

2.1.2 恒定温度下微波辐照对酶活性的影响

在恒定温度下, 以微波辐照为热源对 537 酸性蛋白酶溶液保温不同时间后, 酶活变化如图 2 所示。由图可知, 537 酸性蛋白酶在 30 °C 微波环

境中，酶活随微波辐照时间的延长小幅降低；40℃微波辐照时，随着时间的推移，酶的活性先升高并在90s时达到最大，随后酶的活性逐渐下降；50℃的微波环境中，酶的活性呈现一个平缓下降的趋势，最终酶活甚至较40℃微波辐照保温更低。这是由于随着保温时间的延长，特别是高温条件下进行保温时微波辐照的输出功率逐渐增加，酶蛋白质受到微波辐照的影响也越大，因此在长时间辐照后酶的活性出现了显著的降低。

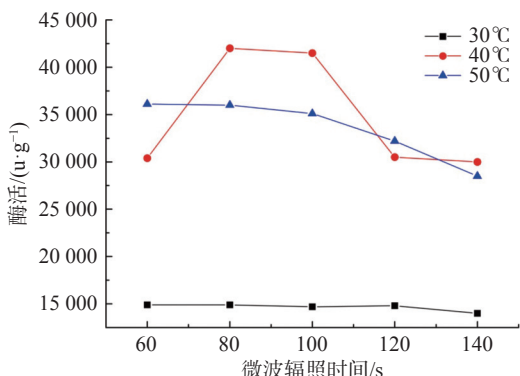


图 2 不同恒定温度下微波辐照时间对酶活性的影响

2.1.3 恒定功率微波辐照对酶活性的影响

从图3可以看出，在功率为22W的微波场中，当辐照时间小于20s时，酶的活性缓慢地增加；当辐照20s后，随着时间的延长酶活快速降低，直至为0。由于微波辐照具有热效应，会使酶溶液温度上升，因此微波辐照加热初期酶活力会随着加热时间的延长而逐渐增加，直至加热超过20s后，体系温度超过537酸性蛋白酶的最适温度，酶活开始降低。

在本实验中，微波辐照一定时间后测定体系温度，并采用水浴加热将酶溶液在此温度下保温2min。在此过程中可以看出，微波辐照15s后酶

活即开始降低，而在相同温度条件下水浴加热则在20s酶活才开始降低。这是由于微波辐照加热具有快速、均匀的特点，可使反应体系温度较快地升高，且反应体系内部没有温度梯度^[26]，而水浴加热则是通过热传导进行的，体系内部存在温度梯度。

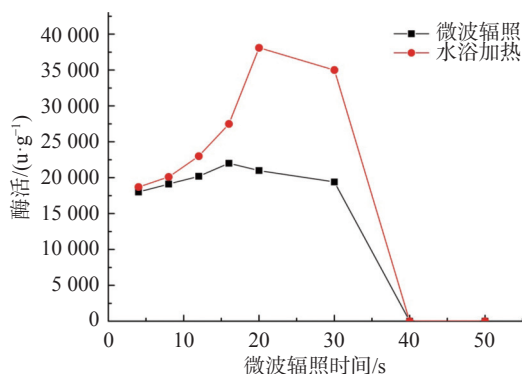


图 3 微波场中恒定功率辐照不同时间酶的活性

2.1.4 微波辐照对酶动力学常数的影响

微波辐照和水浴加热条件下537酸性蛋白酶利用Lineweaver-Burk双倒数作图法，结果如图4所示。由图4可知，水浴加热条件下酶促反应的最大速度 $V_{max}=0.74 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot 10 \text{min}^{-1}$ ，而微波辐照下 $V_{max}=0.25 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot 10 \text{min}^{-1}$ ，说明微波辐照条件下537酸性蛋白酶催化蛋白质水解的酶促反应速度出现了降低。米氏常数 K_m 可以表示酶与底物之间的亲和能力， K_m 值越小，酶与底物之间的亲和力越强，反之越弱。水浴加热条件下米氏常数($K_m=11.54 \text{g/L}$)较微波辐照时米氏常数($K_m=1.11 \text{g/L}$)大，表明微波辐照显著增强了酶促反应中酶与底物的亲和力。这可能是微波辐照的非热效应改变了酶蛋白质的空间结构，从而影响了酶的催化活性和与底物的亲和力^[25]。

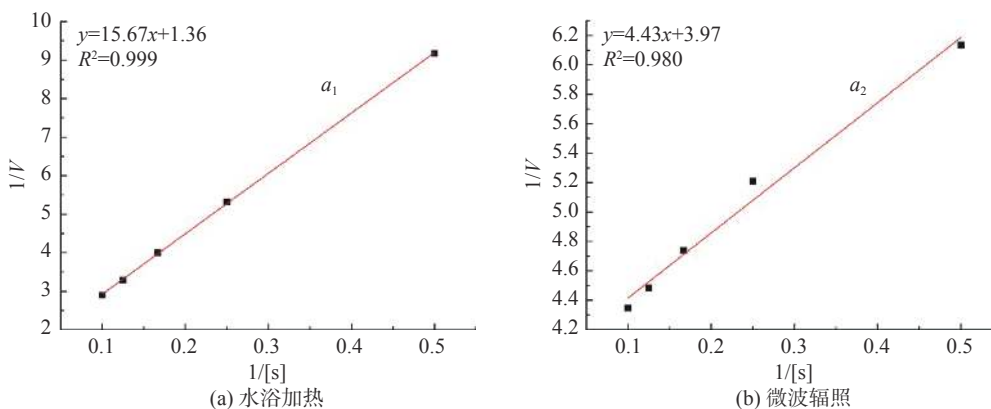


图 4 537 酸性蛋白酶的 Lineweaver-Burk 图

综上所述,在微波辐照条件下537酸性蛋白酶的活性更低,其催化蛋白质水解的反应速度也更小,酶催化中心的催化效率减弱,但是酶的活性部位更容易与蛋白质结合。

2.2 微波辐照下的蓝湿革软化

2.2.1 微波辐照对蓝湿革软化过程的影响

由表3可知,蓝湿革经过相同的软化时间,微波辐照下溶液中羟脯氨酸和铬含量都低于水浴加热组,铬释放量仅为水浴加热的45.54%,但是收缩温度更高,表明在微波辐照条件下软化过程中蓝湿革的胶原蛋白水解量较少,退鞣效果也较弱。蓝湿革软化一般在酸性环境下进行,此时与胶原蛋白结合不牢固的铬容易被洗脱,从而使废液铬含量升高^[27],而微波辐照则可以促进铬与胶原蛋白的结合,特别是在较低pH下使铬与胶原蛋白产生多点交联^[17,28]。因此微波辐照可以显著降低蓝湿革软化过程中的铬释放量,这对减少鞣后湿加工过程中废水的铬含量具有积极的意义。

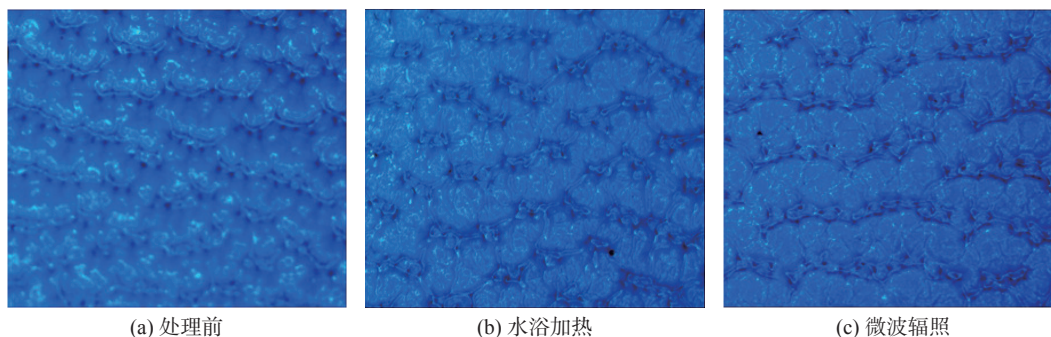


图5 蓝湿革软化前后的粒面形貌(10倍)

2.2.3 微波辐照对蓝湿革软化后物理机械性能的影响

由表4可知,蓝湿革经537酸性蛋白酶软化后,柔软度、抗张强度和撕裂强度均有不同程度的提高,其中微波辐照组在柔软度和抗张强度的提高上更明显。酶软化过程中酶部分水解了胶原蛋白,对胶原纤维具有松散作用,避免了皮坯在某一截面形成应力集中的现象,从而增强了物理机械性能。由于微波辐照下增加了底物与酶的亲和力,使得在非均相的蓝湿革软化过程中537酸性蛋白酶可以更好地向皮内渗透并松散胶原纤维,因此即使软化过程中胶原蛋白水解量较少,但是成革柔软度和抗张强度依然较水浴加热有一定的提升。

表3 蓝湿革软化废液中的铬含量和羟脯氨酸含量

测试项目	微波辐照	水浴加热
羟脯氨酸含量/(mg·L ⁻¹)	0.89	1.01
Cr ₂ O ₃ 含量/(mg·L ⁻¹)	10.00	21.96
收缩温度/°C	110.5	107.9

2.2.2 微波辐照对蓝湿革软化后粒面形貌的影响

蓝湿革软化前后的粒面形貌如图5所示。由图可知,蓝湿革经过537酸性蛋白酶软化后粒面更平细,毛孔更舒展,而且没有发生损伤。对比微波辐照和水浴加热条件下完成软化的蓝湿革可以看出,微波辐照下完成软化的蓝湿革粒面更平细,说明微波辐照加快了软化速度、提高了软化效果,而在此过程中蓝湿革胶原蛋白的水解量更少,这将减少蓝湿革松面现象,从而使鞣后湿加工过程中复鞣剂的用量更少,既可以降低加工成本,又可以降低废水污染负荷。

综上所述,在蓝湿革软化过程中使用微波辐照可以在减少胶原蛋白水解量和铬释放量的同时,提高皮坯的粒面平细性和物理机械性能。

表4 蓝湿革酶软化前后物理机械性能

测试项目	处理前	水浴加热	微波辐照
柔软度/mm	3.22	3.30	3.87
抗张强度/MPa	19.3	21.6	24.3
撕裂强度/(N·mm)	32.0	47.2	41.3

3 结束语

通过对比微波辐照和水浴加热对537酸性蛋白酶活力和酶促反应的影响可知:微波辐照会降低酶的活性,但是不会改变酶的最适温度;微波辐照会降低酶促反应的最大速度,但是能增强酶

与底物的亲和力。通过对比以微波辐照和水浴加热为热源的蓝湿革软化过程可以发现：537 酸性蛋白酶软化过程中蓝湿革的胶原蛋白水解量和铬释放量均较低，同时软化后粒面更平细，柔软度更好。总之，微波辐照可作为热源实现快速、清洁和高效的蓝湿革软化操作。

参考文献

- [1] VALEIKA V, BELESKA K, BISKUSKAITE R, et al. Effect of enzymatic soaking on properties of hide and the leather produced[J]. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 2019, 103(2): 74–79.
- [2] 陈梅, 陈立伟, 李鹤, 等. 蛋白酶K在黄牛皮酶脱毛中的应用[J]. *皮革科学与工程*, 2020, 30(5): 44–48.
- [3] AFSAR A, CETINKAYA F. Studies on the degreasing of skin by using enzyme in liming process[J]. *Indian Journal of Chemical Technology*, 2008, 15(5): 507–510.
- [4] LI F Y, SHI L W, TAO H D, et al. Reducing the risk of grain damage during bating of leather manufacturing: An alternative to pancreatic enzymes with alkaline protease from novel bacillus subtilis SCK6[J]. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 2020, 115(9): 315–323.
- [5] KHAMBHATY Y. Applications of enzymes in leather processing[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, 18(3): 747–769.
- [6] DETTMER A, Schacker dos ANJOS P, GUTTERRES, M. Special review paper: Enzymes in the leather industry[J]. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 2013, 108(4): 146–158.
- [7] 龙忠珍, 张伟坚, 陈治军, 等. 两种酸性蛋白酶对山羊蓝湿革软化性能的比较[J]. *皮革科学与工程*, 2018, 28(2): 55–59.
- [8] 简晓昀, 张金伟, 陈立建, 等. 植鞣革酶软化研究[J]. *中国皮革*, 2015, 44(15): 1–4.
- [9] 余凤涓, 李志强, 程海明, 等. 蓝湿革的酶软化研究[J]. *皮革科学与工程*, 2003, 13(1): 37–40.
- [10] LYU B, CHENG K, MA J Z, et al. A cleaning and efficient approach to improve wet blue sheep leather quality by enzymatic degreasing[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 148: 701–708.
- [11] PALMA V, BARBA D, CORTESE M, et al. Microwaves and heterogeneous catalysis: A review on selected catalytic processes[J]. *Catalysts*, 2020, 10(2): 246–304.
- [12] 龙燕茹, 刘月, GAIDAU C, 等. 微波辐照在皮革工业中的应用研究现状[J]. *皮革科学与工程*, 2019, 29(5): 33–39.
- [13] ZHANG J W, ZHANG C L, WU J C, et al. The influence of microwave non-thermal effect on leather properties in drying[J]. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 2017, 112(4): 135–139.
- [14] WU J C, FAN Z W, ZHANG J W, et al. Impact of microwave irradiation on vegetable tanning[J]. *Journal of Society of Leather Technologists and Chemists*, 2018, 120(1): 7–11.
- [15] 方玉婷, 张金伟, 宁国强, 等. 微波辐照对硫酸铝水解和铬鞣皮粉热稳定性的影响[J]. *皮革科学与工程*, 2017, 27(3): 12–16.
- [16] LIU Y, SONG B, ZHANG J W, et al. Aluminum tanning of hide powder and skin pieces under microwave irradiation[J]. *Journal of Leather Science and Engineering*, 2020, 2(1): 279–291.
- [17] ZHANG J W, CHEN W Y, CARMEN G. Microwave irradiation: An innovative routine to promote goat skin chrome tanning process[J]. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 2019, 114(8): 287–292.
- [18] GONG Y, ZHANG T, CHEN W Y. Behavior of fatliquored leathers in a microwave field[J]. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 2012, 107(2): 60–67.
- [19] GONG Y, CHENG K, ZHANG T, et al. Automated clean leather dyeing assisted by wringing, ultrasound and microwave[J]. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 2011, 106(4): 127–132.
- [20] 吴从喜, 张金伟, SHALBUEV D, 等. 鞣制皮胶原的抗酶解性能研究[J]. *皮革科学与工程*, 2013, 23(2): 26–30.
- [21] 宋映, 肖昆路, 曾运航, 等. 酸性蛋白酶软化蓝湿革的工艺条件优化[J]. *中国皮革*, 2019, 48(9): 1–7.
- [22] 中华人民共和国轻工业行业标准. 工业酶制剂通用试验方法: QB/T 1803—1993[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- [23] 迟原龙, 文振华, 崔敏, 等. 胶原水解度的测定[J]. *中国皮革*, 2010, 39(19): 13–16.
- [24] 曾运航, 张琦弦. 皮革及革制品品质检验[M]. 成都: 四川大学出版社, 2019.
- [25] 胡国洲. 微波处理对葡萄糖异构酶影响的研究[D]. 重庆: 西南大学, 2014.
- [26] XU W X, YUAN J F, TIAN J H, et al. Aroma and quality of carrot dried using a microwave-convective drying system as affect by temperature gradient[J]. *International Journal of Food Properties*, 2020, 23(1): 63–79.
- [27] WU J C, GAO Y P, ZHANG J W, et al. Chrome complexes in rewetting and neutralizing effluents and hints for recycling post-tanning wet-process effluent[J]. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2018, 27(3): 1315–1321.
- [28] ZHANG J W, CHEN W Y, GAIDAU C. The thermal and non-thermal effects of microwave in chrome tanning process[J]. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 2020, 104(2): 98–104.