

DOI: 10.19333/j.mfkj.2017050070306

制革含兔毛固体废弃物的酶法资源化利用

罗同阳¹, 郑翔¹, 杨何宝¹, 谈敦旭², 秦梦¹

(1. 河北省微生物研究所 酶工程室 河北 保定 071051; 2. 中国皮革和制鞋工业研究院 北京 100015)

摘要: 为建立兔毛皮制革所产生固体废弃物中毛纤维的酶法清洁化回收工艺, 采用正交试验对脱毛工艺进行优化, 综合分析了酶脱毛与人工剪毛、化学脱毛回收兔毛纤维的显微形态及物理性能指标差异; 并对酶法循环脱毛工艺体系进行研究。结果表明: 酶脱毛最佳工艺为温度 35 °C, 转速 150 r/min, 浴液比 1:100, 酶用量 2% (owf), 3~4 h 即可完成脱毛过程。酶处理后的毛纤维外观蓬松, 长时间作用对髓质结构无明显损坏; 且物理性能指标表明酶回收的毛纤维具有明显的优势, 其中纤维长度、短毛率、白度指标优于刀剪毛; 纤维力学性能、失重率优于化学法脱毛。废液循环脱毛体系在 20 h 内可处理 4 批样品, 较单次工艺节约用水 75%、节约用酶 75%; 补加酶循环脱毛体系在 21 h 内可处理 7 批样品, 较单次工艺节约用水 85.8%、节约用酶 70.4%。

关键词: 蛋白酶; 脱毛; 兔毛纤维; 固体废弃物; 制革

中图分类号: TS 59; Q 939.97 文献标志码: A

Enzymatic utilization of tannery solid waste containing rabbit hair

LUO Tongyang¹, ZHENG Xiang¹, YANG Hebao¹, TAN Dunxu², QIN Meng¹

(1. Enzyme Preparation Office, Microbiology Institute of Hebei Province, Baoding, Hebei 071051, China;

2. China Leather and Footwear Industry Research Institute, Beijing 100015, China)

Abstract: In order to establish enzymatic recycling process of hair fiber in solid waste produced by rabbit fur leather, according to the orthogonal test method, the enzymatic recycling condition in warm bath was optimized. Then the microstructure and physical properties of rabbit hair fibers were analyzed between enzymatic, shearing and chemical process. Furthermore, the enzymatic circulation unhairing process was studied. The results showed that the best unhairing process was temperature of 35 °C, rotation speed of 150 r/min, bath ratio of 1:100, enzyme concentration of 2% (owf). Rabbit hairs appeared fluffy after treated by enzyme and without significant damage on the medullary structure after long-term treatment. And the physical performance indicators suggested that the enzyme recovered hair fiber has obvious advantages. The length, short hairiness and whiteness of hair by enzymatic unhairing are better than those of by shearing, The mechanical properties, weight loss rate is better than chemical treatment. Moreover, waste liquid circulation system can handle 4 batches of samples at 20 h, compared with a single process can save water, enzyme 75% respectively. Adding enzyme circulation system can handle 7 batches of samples at 21h, which can save water 85.8%, enzyme 70.4%.

Keywords: protease; unhairing; rabbit hair; solid waste; tannery industry

兔毛是人类利用较早的天然动物纤维, 具有优异的色泽与长度, 良好的保暖防寒与光滑蓬松的特

点^[1], 是产量仅次于山羊毛和马海毛的动物纤维^[2]。我国的兔毛产量占世界总产量的 90% 以上, 因纺织深加工起步较晚, 且随着马海毛纤维在市场的走俏, 兔毛纤维需求量下降并开始转向兔毛皮加工领域^[3]。

传统毛皮制革工艺中, 仅有 20% 的皮原料经加工转化成成品革, 剩余大部分作为固体废弃物丢弃^[4]。如兔毛皮加工企业只利用兔身体部位鞣制

收稿日期: 2017-05-17

基金项目: 河北省省级科技合作开发资金项目 (2016049819); 河北省科学院科技计划项目 (2017G13)

第一作者简介: 罗同阳, 本科, 主要研究方向为酶制剂的开发与应用。通信作者: 郑翔, E-mail: 569186912@163.com。

成四方形毛皮块作为服装原料,兔脚、兔尾等边角料被丢弃造成浪费^[5]。这些废弃物含有丰富的兔毛纤维,其主要成分角蛋白带有许多双硫键,稳定性高,不溶于水,很难在自然界中消解,直接丢弃会对环境产生长期污染^[6]。同时它也是一种良好的生物资源,兔毛纤维的高价值回收采用水解工艺获取角蛋白^[7]及各类多肽^[8],用于制备蛋白质纤维材料及固定化载体材料,生产有机肥及土壤调节剂等^[9],但对技术要求较高。直接获取纺织原料兔毛纤维的生产工艺简单,利于大批量制革废弃物的及时处理,避免其腐烂污染环境,适合中小型工厂的开发利用。废弃兔尾未经鞣制,毛纤维质量较高,获取其纤维的主要工艺是人工剪裁和碱法脱毛^[10]。人工剪毛需要耗费大量人力,虽然能够保证兔毛的原始特质,但是不能将毛从根处剔除干净,产毛量低,而碱法脱毛虽然操作简便成本低,但是碱性试剂会破坏毛的皮质和髓质结构,并产生强碱废水污染^[11]。酶法脱毛^[12]则是在生物酶的作用下进行,是一种清洁技术,毛的回收价值高,且酶法工艺可兼具脱毛、纤维改性^[13]、洗毛等多重效果^[14]。

本文通过对比评价兔毛纤维的感官和物理性能^[15],探讨酶法资源化回收制革废弃兔毛纤维工艺替代传统化学碱法及人工剪毛的可行性^[16],并对酶法脱毛的循环利用工艺进行研究,以期开发废弃毛纤维用于纺织业,降低制革业的污染^[17]。为实现制革固体废弃物的酶法清洁化、资源化利用提供技术支持^[18]。

1 试验部分

1.1 原料与试剂

制革废弃兔尾巴(衡水市大营镇兔皮市场); JW-3 蛋白酶(4 000 U/mL,自制); 浸水酶、软化酶(夏盛实业集团有限公司); 表面活性剂、NaOH、Ca(OH)₂、防腐剂等为国产分析纯。

1.2 脱毛试验

1.2.1 人工刀剪兔毛

收集的新鲜兔尾除去杂质,将兔毛用剪刀沿毛根处剪下,于60℃干燥,用于物理性能分析。

1.2.2 化学碱法脱毛工艺

预处理:取废弃新鲜兔尾剪掉根处多余骨骼和脂肪,用清水洗净血渍和粪便等杂质,待用。

将预处理的兔尾经浸水工艺后,添加质量分数为0.3%的NaOH、0.05%的Ca(OH)₂,在转速100 r/min、浴比1:50、室温条件下脱毛3 h,收集脱下来的兔毛纤维于60℃干燥后进行物理性能对比分析。

1.2.3 酶法脱毛工艺

软化工艺:添加质量分数为1%的软化酶或体积分数为1%的表面活性剂对兔尾软化预处理3~4 h,同时添加质量分数为0.1%的防腐剂。

脱毛工艺正交设计:根据废弃兔尾酶法脱毛工艺中的单因素试验,选取对脱毛效率影响较大的温度、转速、浴比、酶用量4因素,采用L₉(4³)正交试验设计,因素水平见表1。将采用最佳脱毛工艺收集的兔毛纤维于60℃干燥后进行物理性能对比分析。

表1 酶脱毛工艺正交试验设计表

水平	温度 A/℃	转速 B/(r·min ⁻¹)	浴比 C	酶用量 D/%(owf)
1	25	50	1:50	1
2	30	100	1:75	2
3	35	150	1:100	3

1.2.4 酶活性测定

按照GB/T 23527—2009《蛋白酶制剂》,采用Folin-酚法测定JW-3蛋白酶的活力。

酶活力单位定义:在温度40℃、pH值7.5条件下,1 min水解酪素产生1 μg酪氨酸所需酶量为1个酶活力单位。

1.3 纤维性能分析

1.3.1 毛纤维形态观察

分别取刀剪毛、酶处理(3~21 h)、化学碱处理(3~21 h)兔毛样品,比较其纤维束的外观形态和单纤维的显微形态中髓质结构变化情况。显微观察中每种处理方法各选取若干细毛(1~2列髓)、粗毛(多列髓),选取代表性的样品。

1.3.2 毛纤维性能测试

纤维长度:参照GB/T 13835.2—2009《兔毛纤维试验方法 第2部分:平均长度和短毛率 手排法》,采用手扯长度测试法将纤维在绒板上整理至一端平齐,另一端从左至右按长度依次排列的小束,作图计算3组纤维的平均长度及短毛率。

纤维含油率:参照GB/T 13835.8—2009《兔毛纤维试验方法 第8部分:乙醚萃取物含量》,采用索氏脂肪浸抽器用乙醚反复萃取,将萃取物烘干称量,计算3组纤维的含油率。

纤维减量率:将不同工艺处理的纤维在清水中漂洗干净,于烘箱(105±2)℃下烘至恒质量,记为M₁,处理前兔毛质量M₀为标准大气压下兔毛的质量,由式(1)计算减量率G:

$$G = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: G 为减量率, %; M_0 为处理前兔毛纤维质量, g; M_1 为处理后兔毛纤维质量, g。

吸湿性能测试: 分别称取 3 g 上述 3 组不同处理方法的纤维, 在 (105 ± 2) °C 条件下烘至质量恒定不变, 记录为 G_0 , 迅速放置在电子天平内, 使其在标准大气下(温度 (20 ± 2) °C, 相对湿度 65%) 进行吸湿, 每隔一段时间计数 1 次, 直至达到吸湿平衡, 记值为 G_1 。由式(2) 计算回潮率 W :

$$W = \frac{G_1 - G_0}{G_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: W 为回潮率, %; G_0 为干态质量, g; G_1 为湿态质量, g。

放湿性能测试: 将 3 g 试样放入盛有水的容量瓶(相对湿度为 100%), 放置 48 h, 使试样达到吸湿平衡, 然后置于恒温恒湿室内, 回潮率测试方法与吸湿试验相同。

纤维力学指标: 按照 GB/T 13835.5—2009《兔毛纤维试验方法 第 5 部分: 单纤维断裂强度和断裂伸长率》, 在指定条件下, 用等速伸长方式拉伸单根纤维直至断裂, 记录断裂强力和断裂伸长。

纤维白度: 将洗净毛用手扯成基本平行、厚薄均匀、一定宽度的毛层, 以纵、横、折叠 3 个方向于 WSB 型白度仪上测试 3 个白度值, 以 3 次白度值的平均值作为纤维的白度。

1.4 酶法循环脱毛利用工艺

前期研究表明: JW-3 蛋白酶在 35 °C 静置保存 24 h 时残余酶活力仍可达到 50% ~ 60%, 故脱毛废液在适当的条件下可循环利用脱毛直至酶活力损失不能使毛脱离皮面为止。在综合考虑酶法脱毛工艺成本及酶作用时间对毛纤维质量影响的前提下, 对循环酶法脱毛利用工艺进行设计, 见表 2, 以便最大限度降低生产成本^[19]。基础脱毛工艺为正交试验确定的最佳酶法脱毛工艺。

表 2 酶法脱毛循环工艺

工艺类型	工艺流程
废液循环工艺	基础脱毛工艺 1 批次后, 重复添加样品至脱毛废液中, 记录每批次脱毛 90% 的时间, 并记录脱毛批次及溶液的气味
补加酶循环工艺	基础脱毛工艺 1 批次后, 根据废液中残余酶活力添加相应损失量的 JW-3 蛋白酶, 如此重复直至达到与废液循环工艺相同时长, 记录脱毛批次及溶液气味

2 结果与讨论

2.1 酶脱毛工艺优化

根据表 1 的酶法脱毛工艺设定, 对温度、转速、浴比、酶用量 4 个因素进行正交试验设计, 以 2 h 脱毛率及残余酶活力为结果进行分析, 试验结果见表 3。

表 3 酶脱毛工艺正交试验结果

试验号	A	B	C	D	脱毛率/%	残余酶活/%
1	1	1	1	1	23.05	50.28
2	1	2	2	2	33.10	85.84
3	1	3	3	3	45.38	66.64
4	2	1	2	3	48.70	71.16
5	2	2	3	1	41.20	82.42
6	2	3	1	2	50.38	48.72
7	3	1	3	2	65.90	84.30
8	3	2	1	3	50.20	67.93
9	3	3	2	1	49.42	59.95
脱毛率	K_1	33.84	45.88	41.21	37.89	
	K_2	46.76	41.50	43.74	49.79	
	K_3	55.17	48.39	50.82	48.09	
	极差 R	21.33	6.89	9.61	11.90	
残余酶活	K_1	67.58	68.58	55.64	64.21	
	K_2	67.43	78.73	72.31	72.95	
	K_3	70.72	58.43	77.78	68.57	
	极差 R	3.29	20.29	22.14	8.73	

由表 3 可知, 温度对脱毛效率的影响最大, 其次是酶用量, 研究表明 JW-3 蛋白酶的活性随着温度的升高而增大, 并在 50 °C 达到峰值; 但该酶的热稳定性温度较低, 40 °C 保存 1 h 酶活力即开始下降^[20]。故对脱毛效率而言, 35 °C 脱毛效率最高且酶活力损失不明显, 即为最佳脱毛温度。而酶用量对脱毛效率的影响呈现抛物线趋势, 且对残余酶活力的影响不明显, 故酶用量 2% (owf) 为最佳。转速和浴比对残余酶活力影响较大, 但对脱毛效率影响较小。综合考虑选取转速 150 r/min 和浴比 1:100, 在此工艺条件下脱毛效率较高, 并有较多的剩余酶活力参与到循环脱毛工艺中。试验表明, 在温度 35 °C, 转速 150 r/min, 浴比 1:100, 酶用量 2% (owf) 的条件下, 3~4 h 即可完成对废弃兔尾的脱毛过程。

2.2 纤维形态观察

2.2.1 外观形态

通过对比不同工艺处理 3 h 的纤维外观, 刀剪和酶法工艺处理的兔毛蓬松、分散效果好, 且纤维呈现亮白色; 而碱法工艺处理的兔毛纤维成束状且弯曲较多, 颜色较暗, 手感粗糙, 不同处理工艺兔毛的外观形态见图 1。

2.2.2 显微形态

不同处理工艺及时间兔毛纤维显微形态见表 4。可以看出, 酶对兔毛纤维的髓质结构破坏较小, 仅在酶处理细毛 21 h 时可见对内部髓质结构的损坏; 其他时间处理未见对粗毛及细毛毛干有明显损

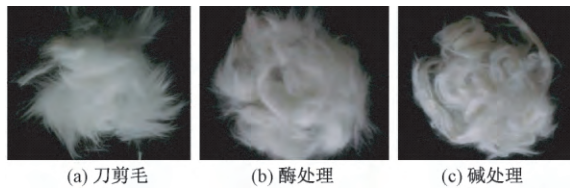
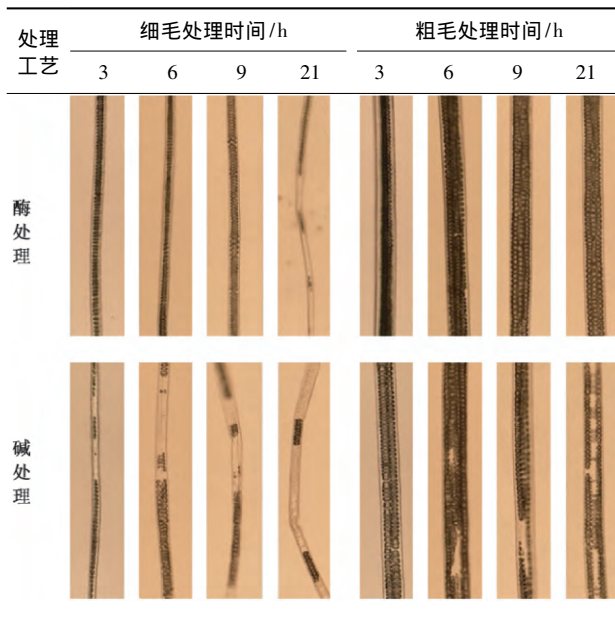


图1 不同处理工艺兔毛的外观形态

伤,而碱处理的兔毛纤维不论是细毛或是粗毛髓质的蜂巢结构均不同程度损坏,且随着碱处理时间延长,纤维的破坏程度加剧;外在表现为拉力小,易断裂。

表4 不同处理工艺及时间兔毛的显微形态(×300)



酶可对毛纤维进行改性,兔毛尖及毛根处通常没有髓质结构,在光学显微镜下可观察到鳞片的包裹形态,见图2。

可以看出,刀剪毛的毛根处鳞片包裹着毛干,不能看到明显的角度。而酶与碱处理3h后的细毛毛根处可见明显的鳞片翘起,有助于增加毛纤维的摩擦性能,改善兔毛纺织品掉毛严重的现象。

2.3 纤维性能比较

2.3.1 长度和短毛率

毛纤维长度是评定纤维等级的重要指标,决定了加工工艺及参数的选择,长度越长则可纺制品质较高、纱支较细、强度较高的纱线。采用手排法测量不同处理后的兔毛纤维长度,表征其在纺织加工中的优势,如表5所示。可以看出,刀剪毛有较高的短毛率;酶处理后的兔毛纤维最长,较刀剪毛长7.6%。碱处理后的兔毛纤维线密度最小,可与外观形态卷曲较多相印证。

2.3.2 含油、减量率和吸放湿性能

纤维含油率代表纤维表面油脂附着物的含量,

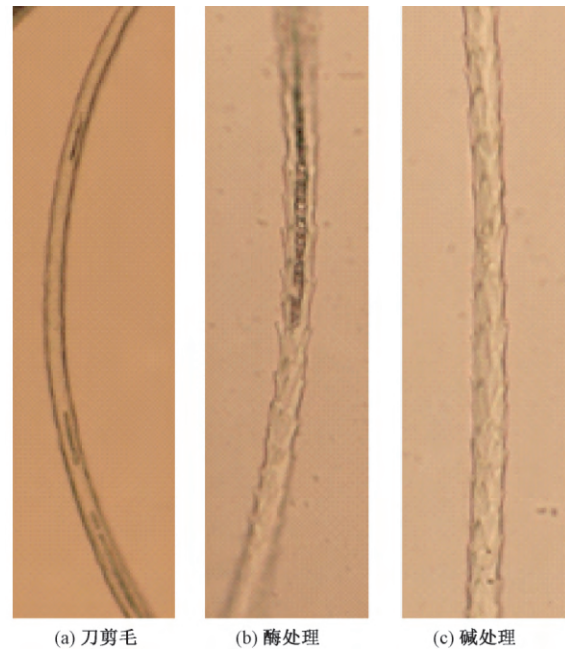


图2 不同处理细毛毛根的鳞片结构变化(×300)

表5 不同工艺处理兔毛纤维的长度和短毛率

试样	长度/mm	短毛率/%	线密度/dtex
刀剪毛	21.90	44.88	3.76
酶处理毛	23.72	30.28	4.18
碱处理毛	23.38	27.39	3.13

天然羊毛大约含有13%的羊毛脂,而兔毛的油脂不多,一般不需要进行洗毛。表6为不同工艺处理兔毛纤维性能。可以看出,3种工艺处理的兔毛纤维皮质层含油率均较低,差别范围较小,但酶与碱法处理的毛纤维含油率要低于刀剪毛。纤维减量率代表纤维的质量损失率,是纤维经济指标之一,以刀剪兔毛为对照,碱处理的兔毛纤维失重最大,与显微观察髓质蜂巢结构缺失与鳞片破损有密切关系。在软化酶或表面活性剂协同蛋白酶的作用下约有10%质量损失。

表6 不同工艺处理兔毛纤维的性能 %

试样	含油率	减量率	吸湿率	放湿率
刀剪毛	0.513	2.56	12.51	11.36
酶处理毛	0.270	9.90	12.33	11.64
碱处理毛	0.108	14.31	13.02	12.09

兔毛纤维存在亲水性基团,吸湿性极强。吸湿性和放湿性不仅影响到兔绒的机械分梳、纺纱等工序,而且影响到兔毛制品的服用舒适性,对经3种不同工艺组处理后的兔毛纤维吸放湿性能研究对比发现其回潮率差别不明显。

2.3.3 力学性能

纤维的强伸性是其重要的性质,关系到纤维的

使用寿命,是考核纤维力学性能的重要指标。断裂强力与伸长率是纤维力学性能的指标。兔毛纤维纺织强度较低,易断裂,不易单独纺织。3种不同工艺处理后兔毛纤维的力学性能见表7。可以看出:酶处理纤维的断裂强力最高;断裂伸长率比刀剪毛略低,但明显高于碱处理;因碱处理纤维的单位线密度较低,故碱处理的断裂强力较高。

表7 不同工艺处理兔毛纤维的力学性能

试样	断裂强度/ (cN · dtex ⁻¹)	断裂伸长 率/%	平均断裂 强力/cN
刀剪毛	1.36	35.47	5.11
酶处理毛	1.46	35.22	6.10
碱处理毛	1.60	32.78	5.00

2.3.4 纤维白度

不同工艺处理的兔毛纤维白度测试结果见图3。可以看出:在处理6~9h时,酶与碱处理工艺的纤维白度较高,比刀剪毛(初始白度值)的白度提高5%~6%。随着处理时间的延长,酶和碱处理获得的纤维白度均呈下降趋势,且碱较酶处理的纤维白度下降幅度较大。而对于常规3h脱毛工艺而言,碱法处理兔毛纤维的白度高于酶法约2%左右。

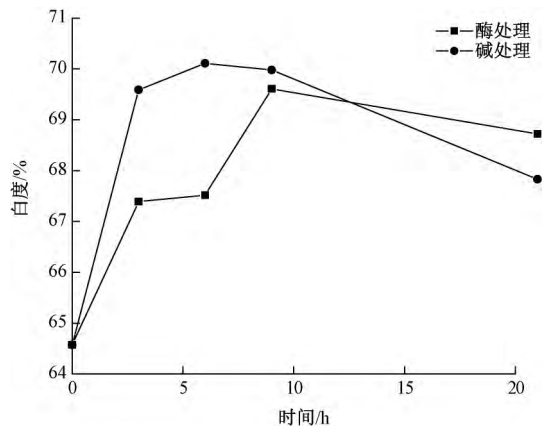


图3 不同时间酶和碱处理后纤维白度变化

2.4 循环酶脱毛工艺

对酶处理获得毛纤维的物理性能检测分析,其长度指标优于刀剪毛,且短毛率低。而酶处理较碱处理的显著优势为纤维断裂强力较大,失重率较低,无强碱废液污染,其脱毛液中富含有小分量的多肽、氨基酸可研发成含氮有机肥料^[21],但酶制剂的应用成本较高^[22],针对酶法回收废弃制革兔毛纤维的优越性及其作为纺织材料的可行性,为降低酶在工业生产中的使用成本,进一步对酶法循环脱毛工艺进行研究。废液循环脱毛工艺见表8,补加酶液循环脱毛工艺见表9。采取脱毛废液循环利用模式,在

20h内可连续对4批样品进行脱毛,第3批开始浴液有异味,残余酶活力为54.8%,此循环工艺下较单次工艺节约用酶75%、节约用水75%。补加酶循环利用模式,因在脱毛体系中每3h损失约18%的酶量,故每批样品脱毛结束后在浴液中补加等量的酶,使其总酶活力与初始脱毛时相当,此工艺在21h内可连续处理7批样品,需补加酶6次,第4批时开始有异味,但每批次所需的脱毛时长不变,补加酶循环脱毛工艺较单次工艺节约用酶70.4%、节约用水85.8%。

表8 废液循环脱毛工艺

批次	脱毛时间/h	总时长/h	残余酶活/%	脱毛情况
1	3.0	3.0	82.1	90%毛脱尽,无异味
2	4.0	7.0	72.0	90%毛脱尽,无异味
3	5.5	12.5	64.3	90%毛脱尽,轻微异味
4	7.5	20.0	54.8	90%毛脱尽,较重异味

表9 补加酶液循环脱毛工艺

批次	脱毛时间/h	总时长/h	补加酶量/%	残余酶活/%	脱毛情况
1	3	3	0	82.1	90%毛脱尽,无异味
2	3	6	18	80.3	90%毛脱尽,无异味
3	3	9	18	83.5	90%毛脱尽,无异味
4	3	12	18	84.9	90%毛脱尽,有异味
5	3	15	18	80.8	90%毛脱尽,有异味
6	3	18	18	82.3	90%毛脱尽,异味较重
7	3	21	18	81.5	90%毛脱尽,异味较重

3 结论

①通过对酶法回收制革废弃兔毛纤维进行正交试验优化,得到最佳酶法回收兔毛工艺:温度35℃,转速150r/min,浴比1:100,酶用量2%(owf)。此工艺条件下脱毛速率较快且酶活力损失较小,利于后续溶液的循环利用。

②酶处理的兔毛纤维其感官形态较蓬松、手感佳,且白度、长度、短毛率、含油率指标均优于传统的刀剪兔毛纤维;与化学碱法处理的兔毛纤维相比,酶处理在力学性能、失重率方面占优势。

③根据酶的稳定性特质,建立酶法脱毛浴液可循环利用工艺,其中废液循环体系在20h可处理4批样品,较单次工艺节约用酶75%、节约用水75%;补加酶液循环体系在21h可处理7批样品,较单次工艺节约用酶70.4%、节约用水85.8%。

④本文研究建立了兔毛皮制革工艺中含毛固体废物清洁化、资源化利用。

参考文献:

- [1] 张毅 薛纪莹. 我国兔毛产业发展的新思考 [J]. 毛纺科技, 2010, 38(4): 53-57.
- [2] OGLAKCIOGLU N, CELIK P, TUBABEDEV T, et al. Thermal comfort properties of angora rabbit/cotton fiber blended knitted fabrics [J]. Textile Research Journal, 2009, 79(10): 888-894.
- [3] YIGIT G K. Angora rabbit fiber production in the world and turkey [J]. American Journal of Materials Engineering and Technology, 2014, 2(2): 8-10.
- [4] 栾俊 王全杰 王闪闪 等. 微生物处理制革废弃物研究进展 [J]. 皮革科学与工程, 2015, 25(6): 28-33.
- [5] JIANG H Y, LIU J S, HAN W. The status and developments of leather solid waste treatment: A mini-review [J]. Waste Management & Research, 2016, 34(5): 399-408.
- [6] MOKREJS P, KREJCI O, SVOBODA P. Producing keratin hydrolysates from sheep wool [J]. Oriental Journal of Chemistry, 2011, 27(4): 1303-1309.
- [7] VILLA A L V, ARAGÃO M R S, DOS SANTOS E P, et al. Feather keratin hydrolysates obtained from microbial keratinases: effect on hair fiber [J]. BMC Biotechnology, 2013, 13: 15.
- [8] CHAUDHARY R, PATI A. Poultry feed based on protein hydrolysate derived from chrome-tanned leather solid waste: creating value from waste [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(8): 8120-8124.
- [9] NUSTOROVA M, BRAIKOVA D, GOUSTEROVA A, et al. Chemical, microbiological and plant analysis of soil fertilized with alkaline hydrolysate of sheep's wool waste [J]. World Journal of Microbiology & Biotechnology, 2006, 22(4): 383-390.
- [10] 郭鹏飞. 兔毛纤维表面状态修饰及其针织物防掉毛的研究 [D]. 苏州: 苏州大学, 2013: 3-5.
- [11] SARAVANAN P, SHINY RENITHA T, GOWTHAMAN M, et al. Understanding the chemical free enzyme based cleaner unhairing process in leather manufacturing [J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 79(5): 258-264.
- [12] MACEDO A J, SILVA W O B D, GAVA R, et al. Novel keratinase from *Bacillus subtilis* S14 exhibiting remarkable dehairing capabilities [J]. Applied Environmental Microbiology, 2005, 71(1): 594-596.
- [13] HOSSAIN K M G, JUAN A R, TZANOV T. Simultaneous protease and transglutaminase treatment for shrink resistance of wool [J]. Biocatalysis and Biotransformation, 2006, 26(5): 405-411.
- [14] BAHTIYARIL M, DAVULCU A, BENLI H. Pretreatment of angora rabbit fibers [J]. American Journal of Materials Engineering and Technology, 2014, 2(2): 14-16.
- [15] 刘婵 谢春萍 刘新金 等. 黑耗牛绒氧化脱色工艺优化及其可纺性 [J]. 纺织学报, 2016, 37(7): 49-54.
- [16] VERMA A, PAL H S, SINGH R, et al. Potential of alkaline protease isolated from *Thermoactinomyces* sp. RM4 as an alternative to conventional chemicals in leather industry dehairing process [J]. International Journal of Environment, Agriculture and Biotechnology, 2011, 4(2): 173-178.
- [17] AFTAB M N, HAMEED A, HAQ I U, et al. Biodegradation of leather waste by enzymatic treatment [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2006, 6(3): 462-465.
- [18] 叶文虎 韩凌. 论培育废物再利用产业的意义和途径 [J]. 中国环境科学, 1999, 19(4): 338-341.
- [19] 张玉红 但年华 但卫华 等. 固定化复合脱毛酶脱毛废液的循环利用 [J]. 皮革科学与工程, 2015, 25(4): 42-49.
- [20] 郑翔 杨何宝 刘春卯 等. 一种新型蛋白酶的酶学性质研究 [J]. 生物技术通报, 2017, 33(5): 183-189.
- [21] PATI A, CHAUDHARY R. Soybean plant growth study conducted using purified protein hydrolysate-based fertilizer made from chrome-tanned leather waste [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22(24): 20316-20321.
- [22] GOHEL V, DUAN G, MAISURIA V. Advances in Enzyme Biotechnology [M]. India: Springer, 2013: 147-173.