

• 四川大学建校 130 周年特刊约稿 •

DOI:10.12454/j.jsuese.202600534



本刊网刊

皮革行业绿色高质量发展前沿研究进展

曾运航^{1,2}, 唐余玲^{1,2}, 王亚平^{1,2}, 余跃^{1,2}, 王亚楠^{1,2}, 廖学品^{1,2}, 石碧^{1,2*}

(1. 四川大学 轻工科学与工程学院, 四川 成都 610065; 2. 四川大学 皮革化学与工程教育部重点实验室, 四川 成都 610065)

摘要:皮革行业是中国具有国际竞争优势的轻工支柱产业之一,以畜牧业和肉类加工业的副产物为原料,生产高附加值产品,契合循环经济理念。然而,传统制革过程尚存在产生重金属铬、硫化物、高盐废水等污染物的问题。与此同时,皮革产品的生命周期评价(life cycle assessment, LCA)及减污降碳技术的推广应用正成为行业应对绿色贸易壁垒亟待解决的问题,消费端也对生态友好、健康舒适与智能防护等方面提出了更高要求。面对行业重大需求,对相关关键瓶颈技术开展系统研究,对推动中国皮革产业绿色高质量发展具有重要作用。本文从 5 个方面总结研究工作取得的主要进展,阐释新技术的科学原理与应用特点,分析尚存在的问题及未来研究展望。1)针对传统铬鞣技术阻碍行业绿色转型的技术瓶颈,提出“多尺度传质-交联”鞣制机理,创制了多糖基配合物鞣剂,实现了对铬鞣的替代;基于电荷和亲疏水调控策略,构建了与无铬鞣制适配的染整技术体系,显著提高了无铬皮革综合性能;建立了涵盖生物降解性、生物毒性及 LCA 的皮革生态性多维评价体系,有力支撑了无铬生态皮革制造技术推广应用。未来需联合政府与行业协会,推动鼓励性政策出台,助力行业无铬生态转型。2)针对推动生物制革发展面临的蛋白酶传质慢而反应快、工艺技术可控性差等难题,揭示了以静电调控为核心的传质强化机制,通过表面电荷调节将酶渗透时间缩短 70% 以上,并利用竞争性抑制剂动态调控蛋白酶活力,实现了酶在皮革不同层级的均匀反应。未来需设计低成本、环境友好、普适的抑制剂,阐明其迁移动力学与活性调控规律,以支撑各工序的均匀酶促反应。3)针对制革废水盐含量高且富含强亲水性溶解性污染物、传统技术难以有效处理的难题,开创了分子捕捉技术,设计特异性捕捉剂与污染物亲水官能团作用,诱导疏水聚集沉淀,高效去除溶解性污染物。新技术在制革、油气、煤化工、印染等领域得到应用,实现铬达标排放、废水回用、结晶盐提纯等。未来需进一步研究技术的广谱适用性和成本优化,以推动规模化应用。4)针对轻质可穿戴辐射防护中高效射线衰减、低二次辐射与柔性舒适难以兼顾的关键问题,以皮革胶原网络为平台,通过核壳光子阱、梯度衰减、W-H 慢化和 Gd 原子级吸收,构建了 X γ 射线-中子防护体系,实现了皮革的高性能化。未来需突破轻质可穿戴辐射防护皮革的性能均一性及长期耐辐照评价瓶颈,发展电磁波-光子-中子一体化轻质可穿戴防护材料,服务核能、深空及医疗防护场景。5)采用“摇篮到大门”的系统边界开展了中国皮革 LCA 研究,发现原料皮贡献了碳足迹的 60.6%~96.0%;建立了酶制剂、鞣剂、加脂剂等关键皮革化学品的本土 LCA 数据库,实现了对制革主要工序碳排放的核算及不同技术碳排放的比较,为行业采用低碳工艺技术提供了科学依据。未来需持续完善数据库建设,建立全球公认的皮肤 LCA 系统边界及统一的原料皮环境足迹分配方法,并推进 LCA 与技术经济分析的集成评估。本文所综述的在促进皮革行业绿色高质量发展方向开展的前沿研究工作,可为中国皮革行业迈向高质量、可持续发展提供切实可行的参考。

关键词:皮革行业;高质量发展;无铬鞣制;生物制革;废水处理;辐射防护材料;生命周期评价;胶原纤维

中图分类号: TS5

文献标志码: A

文章编号: 2096-3246(2026)05-0019-15

皮革行业是中国轻工业的支柱产业之一。“十四五”规划实施以来,中国全球第一大皮革生产国与出口国的地位进一步巩固,为世界皮革工业体系的平稳

运行提供了重要支撑。皮革行业以畜牧业和肉类加工业的副产物为原料生产高值产品,具有循环经济属性。然而,传统制革过程需使用铬鞣剂、硫化物和盐等

收稿日期:2026-06-17 修回日期:2026-08-01 网络出版日期:2026-08-03

基金项目:京津冀环境综合治理国家科技重大专项项目(2025ZD1203500);中央高校基本科研业务费专项资金

作者简介:曾运航(1985—),女,教授,博士。研究方向:皮革清洁生产、生物制革、动物皮资源综合利用、皮革生命周期评价。E-mail:

zengyunhang@scu.edu.cn

* 通信作者:石碧,中国工程院院士, E-mail: shibi@scu.edu.cn

多种化学品,带来了一定的环境风险^[1]。此外,欧盟产品环境足迹类别规则、Higg 指数等相继推出,皮革产品的环境信息披露正从自愿行为演变为新型绿色贸易壁垒^[2]。与此同时,皮革产品的消费需求已从基本使用功能拓展到生态友好、健康舒适和智能防护等维度。因此,绿色生态制造与高值功能化成为了皮革领域的两大核心发展方向^[1]。

《中共中央关于制定国民经济和社会发展第十五个五年规划的建议》明确提出,要优化提升传统产业,巩固轻工产业的全球地位和竞争力,发展绿色制造,推动生物制造,不断催生新质生产力。在此框架下,《皮革行业“十五五”高质量发展指导意见》进一步提出,加快无铬鞣和生物制革技术的迭代与规模化应用,并研发性能突出的功能皮革新产品。当前,无铬鞣制、生物制革和功能皮革正处于从研发迈向规模化工程应用的关键阶段,其目标是实现产业、资源与环境的协调发展,并持续扩大优质皮革产品的供给。

尽管方向明确,领域内仍存在若干待攻克的关键科学问题和技术瓶颈。在绿色制造方面,常规无铬鞣革产品性能难以达到铬鞣革的水平^[3],且仍面临某些生态与健康安全风险(如甲醛释放问题)^[4];生物制革受限于酶在皮内“传质慢、反应快”的突出矛盾,工艺操作难度大^[5]。在末端治理方面,传统技术难以高效去除高盐制革废水中因强水合作用而高度稳定的溶解性污染物和络合态重金属^[6]。在高端功能化方面,以皮革基轻质可穿戴辐射防护材料为例,从原子级分散到宏观梯度组装,如何精确构筑粒子传输路径与能量耗散结构仍是巨大挑战^[7]。基于生命周期评价(LCA)方法核算的皮革环境足迹,因本土皮革化学品数据库缺失、原料皮(肉类和乳品加工业副产品)环境足迹分配规则不统一,导致核算结果的横向可比性不足^[2,8]。

为服务行业高质量发展重大需求,针对上述瓶颈,近年来本团队开展了系统性研究,构建了从绿色制造、末端治理到高端应用的全链条技术体系,为行业转型升级提供了科学支撑。然而,在大规模推广过程中,也暴露出一些亟待解决的关键问题。本文以作者团队在皮革领域十余年的系统研究为主线,围绕无铬生态皮革制造、生物制革、制革废水高效处理、功能皮革制造及皮革 LCA 等 5 个方面,梳理核心进展与现存局限,并在此基础上提出未来研究展望,为中国皮革行业的高质量、可持续发展提供实用的参考。

1 无铬生态皮革制造关键技术研究进展

传统皮革制造以铬鞣技术为基础构建全套工艺体系,成革综合性能优异。但该过程会产生大量含铬

废水和固废,具有潜在环境和健康风险,是行业绿色发展的主要瓶颈^[1,9]。针对上述问题,四川大学石碧院士团队多年来致力于构建无铬生态皮革制造集成技术体系和生态性评价体系,旨在彻底消除制革过程的重金属铬污染,同时赋予产品可媲美铬鞣革的使用性能及优良的生态环保特性。

1.1 生态皮革无铬鞣制关键材料及技术

鞣制是制革的核心工序。现有无铬鞣剂无法达到与铬鞣剂媲美的鞣制效应,大规模应用受限,其根本原因是对鞣制机理缺乏深入理解,仅关注鞣剂的活性基团设计及其与皮胶原的化学交联反应,却忽视了从化工传质角度解析鞣剂在皮革多层级纤维结构中的分布及其对皮革性质的影响。王亚楠教授课题组突破了基于“化学交联”的传统鞣制理论局限,从“多尺度传质-交联”的全新角度揭示了鞣制机理,证实无铬鞣剂需要具有适宜的电荷和尺寸调节能力,才能传递至皮革多层级纤维结构中(纤维束、纤维、原纤维、胶原分子),产生多尺度交联鞣制,从而达到与铬鞣革相当的性能^[10-12]。

在该理论指导下,Yu^[13-14]等以淀粉、海藻酸钠等天然多糖为原料,利用其由重复单元构成、富含羟基等官能团的结构特征,采用“可控氧化降解-铝/锆盐配位”的全组分利用绿色工艺,创制了宽分子量分布的多糖基配合物鞣剂(图 1(a),其中 M 为金属离子)。通过 pH 调节多糖基配体与金属离子的配位行为,控制配合物鞣剂的尺寸和电荷性质,使鞣剂中不同尺寸的组分渗透进入皮革的纤维(纤维直径 Φ 为 2~10 μm)、原纤维(Φ 为 50~200 nm)、胶原分子($\Phi=1.4$ nm)等不同层级之间,实现多尺度均匀交联鞣制(图 1(b))。应用效果表明,该新型生物质基鞣剂能完全替代铬鞣剂进行鞣制,满足各类皮革产品的鞣制要求,同时其源自生物质的特性有望赋予皮革产品优良的生态环保性,为无铬生态皮革制造技术体系的构建奠定基础。

1.2 生态皮革高性能染整关键材料及技术

为了匹配传统铬鞣技术体系,现有鞣后染整材料(复鞣剂、加脂剂、染料等)主要为阴离子型材料,以确保其通过静电相互作用被等电点高、阳电性较强的铬鞣革有效结合,从而赋予皮革产品优良的物理与感官性能。但其与无铬鞣革的性能特点(等电点低、吸水性强)极不匹配,导致染整材料结合率低,皮革吸水后纤维黏结,这是造成无铬皮革产品感官性能不佳的主要原因之一。

针对上述问题,Wang^[15-16]、Huang^[17]等构建了以电荷调控与亲疏水调控为核心的无铬鞣革染整技术体系(图 1(c))。首先,基于固体 Zeta 电位分析和荧光示踪等手段,开发了皮革电荷监测与调控技术,对鞣制-染整全

过程中皮革等电点和带电状态的变化进行跟踪分析,并据此调节染整材料在皮革内的渗透与结合。然后,设计了系列两性丙烯酸复鞣剂,发现将其等电点控制在4.1~4.3范围,可与无铬鞣革产生较强结合作用,并能够借助自身的电荷调节功能,避免无铬鞣革等电点骤降,促进其他阴离子型染整材料结合率由70%提升至

90%以上^[18-19]。另外,为了降低无铬鞣革的亲水性,以甲基丙烯酸长链酯为主要单体合成了两性聚合物复鞣加脂剂,发现这类复鞣加脂剂可渗入皮革微观层级,在原纤维表面构筑疏水结构,在显著提高无铬鞣革疏水性的同时,保持高孔隙率及透气/透水性,有效避免纤维黏结,显著改善了成革的物理与感官性能^[20-23]。

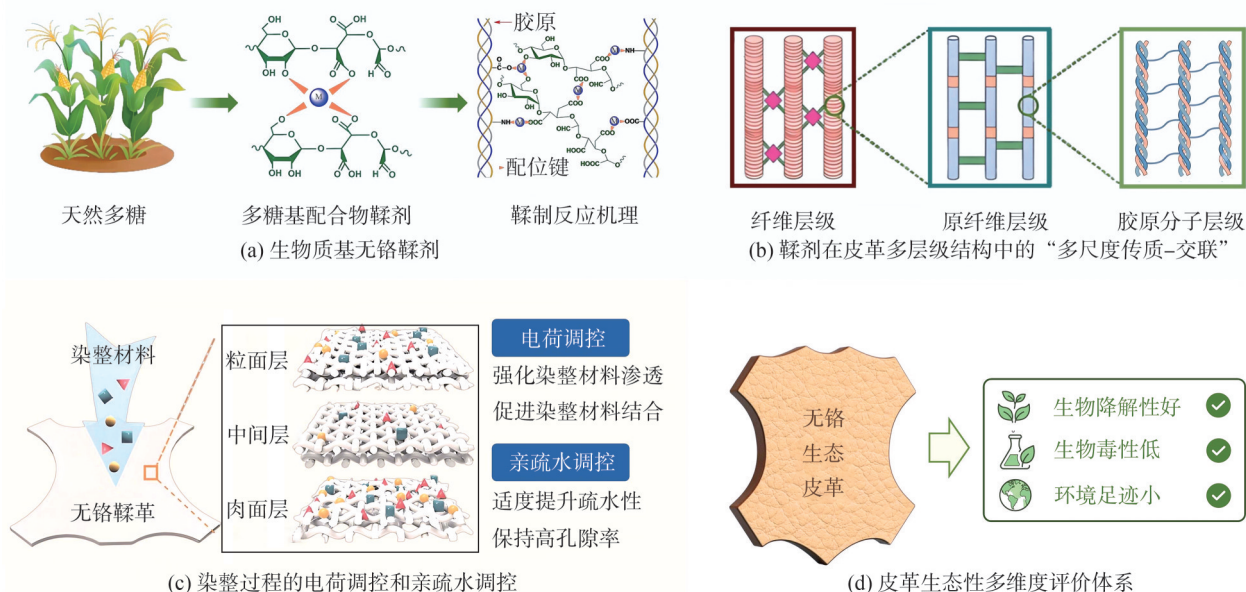


图1 无铬生态皮革制造关键技术^[12,17]

Fig. 1 Key technologies for chrome-free eco-leather manufacturing^[12,17]

因此,作者团队将无铬鞣制和鞣后染整等制革过程作为一个系统工程,开展了机制解析、材料开发和工艺设计,建立了无铬鞣制-染整集成技术体系,为无铬生态皮革制造技术的大规模应用提供了系统解决方案。

1.3 皮革生态性多维度评价体系

“生态皮革”是行业和市场共同追求的重要发展方向,但目前仅以铬的替代及甲醛等几种有害物质限量来评价皮革产品安全性,尚无全面的评价方法体系和标准规范来定义何为“生态皮革”。针对该问题,作者团队从生物降解性、生物毒性和LCA等多个维度,构建了科学有效评价皮革产品及制造过程生态性的技术方法体系,有效支撑了无铬生态皮革制造技术的推广应用,引领了中国皮革行业的绿色高质量发展,并可有效应对国际绿色贸易壁垒。

在皮革生物降解性方面,揭示了降解环境、皮革种类、制革工艺等因素对皮革生物降解程度、降解微生物群落结构的影响规律,建立了皮革生物降解性的评价方法体系(水培法、土埋法、堆肥法)^[24-26],并牵头制定了中国首个皮革生物降解性测试方法的国家标准(GB/T 43006—2023)。针对皮革组分复杂的特点,在系统认识皮革中各组分浸出规律基础上,以明亮发

光杆菌(*Photobacterium phosphoreum*)为受试菌种,研发了水环境中快速、灵敏、综合性高的皮革生物毒性评价技术^[27-28],建立了中国首个基于发光细菌法的皮革环境安全评价方法的团体标准(T/CLIAS 005—2022)。采用LCA方法核算了典型鞣制、染整材料的环境足迹,形成了“从摇篮到大门”的皮革产品环境足迹评价方法(详见第5节),并制定了皮革和毛皮绿色设计产品评价技术规范行业标准2项(QB/T 5573—2021和QB/T 5574—2021)。

经上述体系评价,开发的无铬生态皮革的生物降解性比传统铬鞣革高40%以上,生物毒性(发光细菌法)比传统铬鞣革低50%以上,皮革制造过程的碳排放、非生物资源消耗和人体毒性等环境足迹(生命周期评价法)均低于传统铬鞣技术体系,表明无铬生态皮革制造技术在生态环保性上具有显著的优势(图1(d))。

目前,上述无铬生态皮革制造技术已经开展了大规模推广应用,为了使其在促进皮革行业绿色转型升级中发挥更大作用,需要进一步与政府部门、行业协会合作,推动鼓励采用无铬生态皮革制造技术、生产无铬生态皮革产品的政策措施出台,促进中国皮革产业的可持续发展。

2 生物制革技术研究进展

传统制革工艺高度依赖化学品,导致污染物排放强度大、处理难度高,已成为阻碍行业绿色发展的核心瓶颈。生物制革技术采用绿色高效的酶制剂替代硫化物、石灰等污染性化学品,从源头实现清洁生产,因而被视为推动皮革产业绿色转型的重要路径。然而,该技术在规模化工程应用中仍面临关键瓶颈:酶制剂在皮内传质缓慢而反应迅速,致使工艺可控性较差,容易造成酶作用不均匀、成革质量不稳定^[29]。

原料皮的主要成分为胶原纤维与非胶原蛋白(如白蛋白、球蛋白、角蛋白、弹性蛋白等)。因此,蛋白酶

在生物制革技术中发挥着关键作用,可用于浸水、脱毛、软化等工序,以高效去除非胶原蛋白组分、分散胶原纤维。但从催化机理来看,蛋白酶主要表现出肽键专一性,而缺乏严格的底物专一性,难以精准区分非胶原蛋白与胶原蛋白(图 2(a))^[30]。以软化工序为例,当胰蛋白酶的用量、温度或时间控制不当时,即可能降解胶原纤维,造成皮革表面损伤,进而削弱其感官与力学性能^[31]。为解决该问题,一些研究致力于研制新酶来提高蛋白酶对非胶原蛋白的水解选择性^[32-34]。然而,受限于蛋白酶催化机制的内在特性,单纯提升底物选择性无法彻底规避对胶原的损伤。

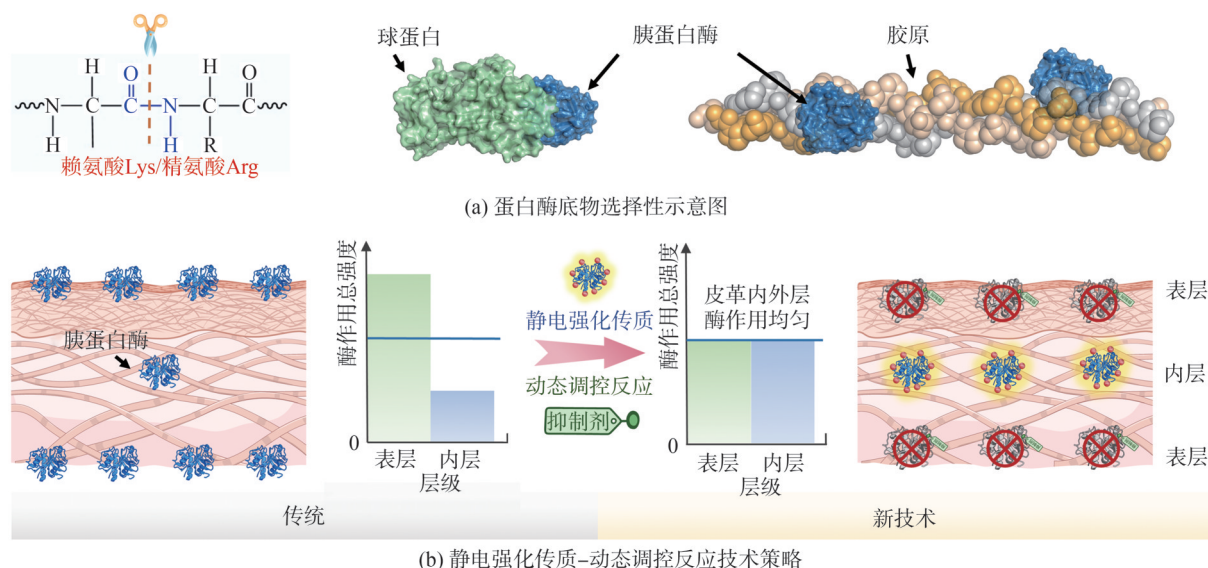


图2 蛋白酶的底物选择性及生物制革过程的传质强化与活性调控策略示意图

Fig. 2 Schematic illustration of the substrate selectivity of proteases and strategies for enhancing mass transfer and regulating the activity of proteases in leather biomanufacturing

从化学工程角度分析,蛋白酶在工业应用中易对皮革造成损伤,根源在于其在皮革三维纤维网络中的传质与反应过程难以匹配。这种失配导致酶解反应主要集中于皮表层,进而容易损伤决定皮革外观与力学强度的核心结构——表层胶原纤维,严重制约了生物制革的实际应用。针对该问题,曾运航教授课题组以制革工业已经普遍采用但依然存在风险的软化工序作为典型研究体系,揭示了蛋白酶传质行为的基本规律及其静电调控机制,并在此基础上提出了“静电强化传质-动态调控反应”的技术迭代思路(图 2(b))。

原料皮组织结构致密,厚度通常为 2~10 mm,而蛋白酶分子量较大(20~50 kDa),导致酶在皮内的渗透速率仅为 0.3~2.0 mm/h^[35]。如此低的渗透速率使酶分子容易在表层堆积并形成显著的浓度梯度,酶解反应主要集中于表面,严重制约了处理的均匀性与加工效率。通过引入酶分子荧光示踪技术,Song 等^[5]系统考

察了皮厚、纤维分散程度、酶分子量、酶浓度及作用温度等因素对蛋白酶在皮内传质速率的影响,并证实了上述因素均对酶传质速率具有显著影响。然而,基于这些因素进行参数调控的传质强化策略都存在局限性。皮厚与纤维分散程度受产品性能制约,可调节空间有限;酶微型化受限于酶分子构效关系的复杂性,难以在不降低催化活性的前提下实现^[36];提高酶浓度或温度虽能加速传质,却会同步加剧皮革表层的酶解反应,增加胶原损伤风险^[5]。

在上述研究基础上,本团队进一步提出并验证了以下核心机制:酶分子与皮革基质之间的静电相互作用是调控酶传质效率的关键物理化学因素^[5]。据此,选用等电点高于软化 pH 的酶,利用静电排斥效应促进了酶在皮内的均匀分布,从而提高软化效率^[37]。基于这一原理,还开发了谷氨酸、葡萄糖酸钠等小分子电荷调节剂^[38],并建立了蛋白酶表面电荷修饰技术^[39],

通过调节酶的等电点与带电状态,减少酶在皮革表面的非特异性吸附,降低传质阻力。实验结果显示,该策略可将酶渗透时间缩短70%以上^[38],为酶在皮革全层的均匀分布奠定空间基础。

然而,仅提高传质效率并不足以根除蛋白酶在渗透过程中持续催化所引发的表层胶原过度水解问题。其根本矛盾在于酶促反应的高效性与皮革组织的非均质性之间存在显著的时空错配,酶一旦接触皮革表层即迅速启动水解反应,而中间层的反应须待酶缓慢渗透后方能开始。针对这一矛盾,又提出了“初期抑制-渗透复活”与“全层渗透-表层抑制”两种酶解反应调控模式,分别适用于软革(服装革、沙发革等)和硬革(鞋面革等)加工。以软化工序为例,前者利用大豆粉(未纯化,含Kunitz型和Bowman-Birk型胰蛋白酶抑制剂等竞争性抑制成分)与胰蛋白酶形成复合物,可逆抑制其活性,延缓表层水解;待酶渗透入皮内,抑制剂被蛋白质底物竞争性置换,酶活性随即恢复,从而实现由表及里的均匀软化^[40]。后者则先使胰蛋白酶充分渗透脱灰裸皮,再借助大豆粉中的天然抑制剂选择性抑制表层酶活性,在保证中间层充分软化的同时避免表层过度酶解^[41]。实验证明,上述策略是调控酶作用均匀性的有效途径。然而,该策略的规模化应用仍面临关键瓶颈,即缺乏可普适于生物制革各工序的绿色、经济型抑制剂。传统酶失活方式(如高温、强酸、强碱、有机溶剂或重金属等)虽可有效抑制蛋白酶活性,但常伴随皮胶原损伤或环境风险。蛋白质及多肽类抑制剂具有高特异性和良好的环境相容性,目前主要应用于医药领域,成本高昂,难以满足制革工业的经济性需求^[42]。因此,亟需针对制革体系特点,设计低成本、环境友好的专用抑制剂,并阐明其在复杂皮革基质中的迁移动力学与活性调控规律,这已成为实现各工序酶处理均匀性的关键科学问题。

3 制革废水高效处理研究进展

制革过程不可避免地会产生大量废水,每加工1 t原料皮大约产生40~50 m³的废水。在制革过程中,原料皮上的物质(如脂肪、肉渣、部分胶原蛋白)和未吸收的化学品(如复鞣剂、表面活性剂、染料、加脂剂等)会进入废水中,主要污染物包括化学需氧量(COD)、生化需氧量、氨氮、硫化物、油脂、悬浮物及重金属铬等,其综合废水的COD浓度通常在3 000~5 000 mg/L^[43]。同时由于原料皮盐腌保存及加工过程用盐量较大,制革废水的盐度也普遍较高,氯化物也是其特征污染物之一^[44]。高盐度与高有机物浓度的双重特征,使得制革废水成为工业废水治理领域中公认的难点。

针对制革废水的处理,国内外已发展出多种技术路线。絮凝法通过投加聚合氯化铝、聚合硫酸铁等无机絮凝剂或聚丙烯酰胺等有机絮凝剂,利用电中和、吸附桥连和网扑卷扫作用去除废水中的胶体态和颗粒态污染物,但对溶解性污染物的去除效率甚微,通常低于20%^[45]。吸附法(如活性炭、离子交换树脂)操作简单,但处理高浓度有机废水时成本高昂^[46]。高级氧化法(如Fenton氧化、臭氧氧化、电催化氧化)通过产生活性自由基降解有机物,但在高盐条件下自由基易被猝灭,降解效率显著下降,而且由于制革废水中含有三价铬,容易被氧化成有毒的六价铬^[47-49]。上述传统技术均难以有效去除制革废水中的溶解性污染物,其根本原因在于这些技术均建立在分离逻辑之上,而高盐废水中的有机污染物、络合态重金属的共性症结在于,污染物表面富含强极性官能团(如羧基、磺酸基、羟基等),能够与水分子形成牢固的水合层,从而表现出极强的亲水性和化学稳定性^[50]。因此,实现技术突破的关键在于高效破坏污染物的亲水稳定态,促使其向疏水态或易分离态转变。

基于上述思路,石碧^[6]开发了分子捕捉处理技术,其科学内核在于设计并合成具有特定分子结构的捕捉剂,通过静电、配位、非静电等分子间作用力,高选择性封闭污染物分子中亲水官能团,降低其整体亲水性。污染物-捕捉剂复合物因其表面疏水性的显著增强,水合作用大幅减弱,进而通过疏水缔合作用自发聚集、长大,形成稳定的疏水型沉淀物,最终通过常规固液分离方式被高效去除。

围绕这一思路,Tang等^[51]开展了系统的理论与应用研究,开发了系列分子捕捉剂,如高价金属盐、疏水性季铵盐聚合物、改性环糊精等(图3^[50-54])。针对制革染整废水中难以去除的络合态铬,采用分子捕捉技术处理后,出水铬浓度稳定达到国家排放标准(≤ 1.5 mg/L),为制革废水中铬的稳定达标排放提供了可靠的技术方案。针对高盐制革浸水废水中长链脂肪酸难以特异性去除的问题,采用分子捕捉技术处理后,出水长链脂肪酸去除率高达95%以上,处理后的废水可直接回用于制革浸酸工序,实现了盐水的高效循环利用^[52]。特别有意义的是,该技术原理还展示出对多种难处理废水的广泛适用性。在油气开采领域,针对高COD、高油、高硬的压裂返排液,采用分子捕捉技术进行预处理,出水关键指标稳定达到油田回注水标准,为水资源循环利用提供了可靠的技术方案^[53]。在煤化工领域,处理硫酸钠浓水时,该技术有效去除了导致结垢和发色的有机污染物,使后续蒸发结晶系统的运行效率提升逾30%,所得结晶盐白度显著提高,达到工业盐标准^[54]。在印染领域,技术应用

于综合废水深度处理,出水 COD 稳定低于 30 mg/L,色度近乎完全去除,可直接回用于生产环节,为企业实现节能降耗与绿色发展提供了关键支撑。此外,该技术在

垃圾渗滤液、高浓度化工废水、制药废水等更多难处理工业废水领域,也已展现出广阔的应用前景与强大的市场潜力。

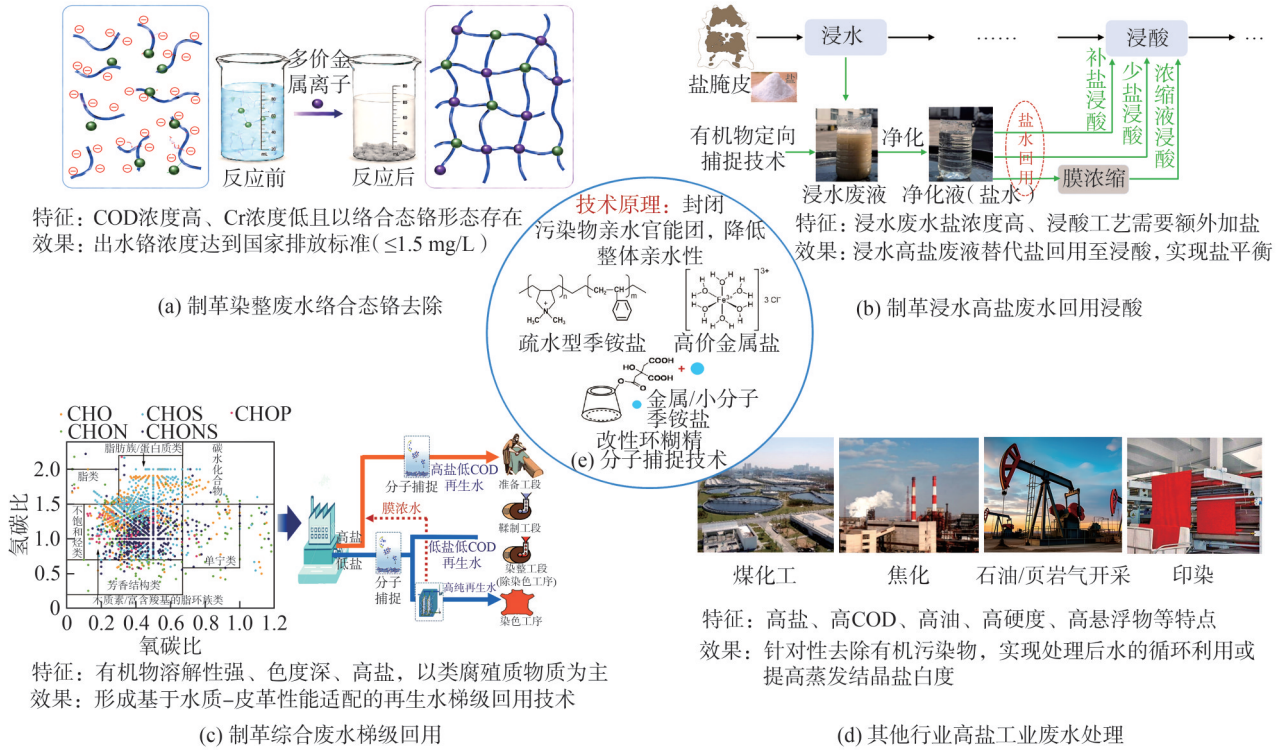


图 3 分子捕捉技术处理原理及在高盐工业废水中的应用^[50-54]

Fig. 3 Principle of molecular capture technology and its application in high-salt industrial wastewater treatment^[50-54]

尽管分子捕捉技术在多类工业废水处理中成效显著,但仍存在一定的不足。现有捕捉剂广谱性有限,对复杂废水处理适配性不足。未来需继续研发复合型高效捕捉剂,优化制备与配套工艺,深化微观机理研究,推动技术低成本、规模化绿色应用。

4 天然皮革基轻质可穿戴辐射防护材料研究进展

天然皮革的高值化利用,本质上是对胶原纤维多层次结构与界面化学特征的再认识。区别于传统上将皮革主要视为服饰、鞋包和装饰用材料的应用范式,脱除杂蛋白并经鞣制稳定后的皮革可被看作一种天然构筑的三维胶原纤维网络:其多孔编织结构赋予材料柔韧性、透水汽性和力学承载能力,羧基、氨基、羟基等活性基团则为功能组分的界面锚定和空间限域提供了化学基础。由此,皮革及再生胶原纤维不再只是传统轻工材料,而是可转化为生物质基功能复合材料的结构平台。尤其在辐射防护领域,材料需同时满足高效射线衰减、功能组分负载与均匀分散、低二次辐射、轻质柔性和穿戴适配等多重要求,这与胶原纤维网络的结构优势和界面可设计性高度契合。因此,

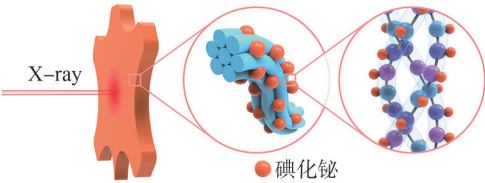
将天然皮革引入 X/γ 射线及中子防护材料设计,不仅拓展了皮革高值化利用的应用边界,也为发展新一代轻质可穿戴辐射防护材料提供了新的生物质基解决方案。

传统的辐射防护材料如铅板、含硼聚乙烯等普遍存在厚重、刚性大及高填料下力学性能易劣化等问题,难以满足轻质可穿戴防护需求^[7]。针对这一核心问题,廖学品教授课题组以天然皮革及再生胶原纤维的多层级网络为限域平台,利用其丰富的活性官能团与三维多孔结构,通过微观尺度上辐射能量的结构化耗散,实现材料辐射防护性能与力学柔性的协同优化。

4.1 X/γ 射线屏蔽:从界面锚定到多尺度结构化能量耗散

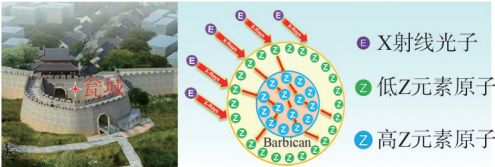
在 X/γ 射线防护中,提高入射射线与靶原子的有效碰撞截面是实现高效屏蔽的重要前提。为了克服传统聚合物中高 Z 元素(高原子序数)易团聚导致射线泄露的问题,Wang^[55-56]等基于界面化学锚定原理,开发了离子态与纳米粒子态两条高 Z 元素负载路径。在离子态路径中,提出了溶液浸渍-溶剂脱除策略,利用胶原纤维的配位与静电作用将高 Z 元素离子原位锚定(图 4(a)),以碘化铋/天然皮革(BiINP-LM)复合材料

双路径界面锚定与极度分散



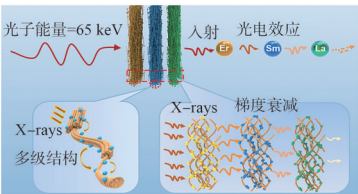
(a) 高Z离子在皮胶原中的原位配位与锚定

瓮城仿生核壳光子阱



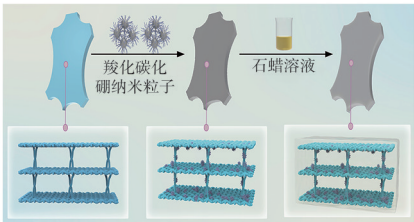
(c) 瓮城仿生核壳纳米光子阱的结构与内部耗散机理

模块化梯度组装衰减



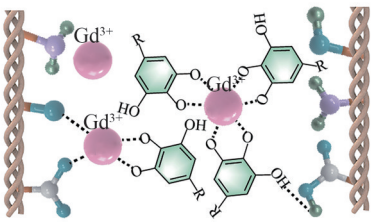
(e) 针对宽能区射线的阶梯能级匹配梯度衰减模型

仿生限域骨架用于热中子吸收



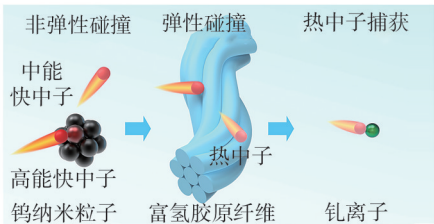
(g) 仿钢筋混凝土结构的皮胶原骨架限域构筑策略

钆原子级分散诱导热中子吸收

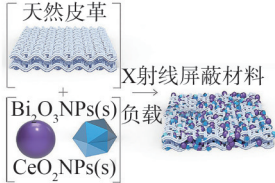


(i) Gd(III)与杨梅单宁多点位配位的原子级分散模型

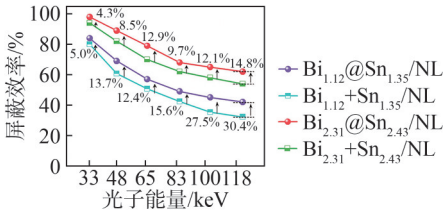
跨能域协同快中子慢化-吸收



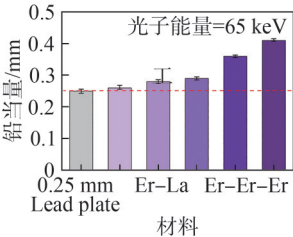
(k) 钨W-H-Gd集成中子慢化与吸收的三元协同屏蔽机制



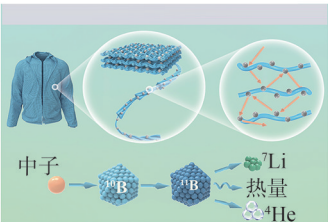
(b) 高Z纳米粒子在皮革中的负载和分散



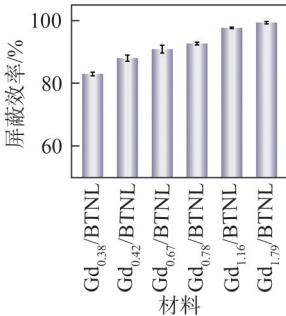
(d) 核壳结构复合材料的屏蔽效率对比



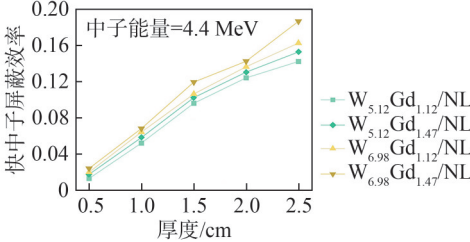
(f) 梯度组装复合材料的铅当量对比



(h) 石蜡PB-天然皮革NL复合材料的热中子俘获机理



(j) 钆Gd/BTNL复合材料的热中子屏蔽效能



(l) W-Gd/NL复合材料对快中子的综合屏蔽效能

图4 天然皮革基轻质可穿戴辐射防护材料的多尺度结构设计策略与综合屏蔽性能评价^[56-57,59,61,63-65]

Fig. 4 Multiscale structural design strategies and comprehensive performance evaluation of natural leather-based light-weight wearable radiation shielding materials^[56-57,59,61,63-65]

为例,其在 1.00 mm 厚度下对低于 50 keV 的 X 射线屏蔽效率超过 90%。在纳米粒子态路径中,引入植物多酚或聚丙烯酸作为桥接配体,实现了 Bi_2O_3 、 CeO_2 等高 Z 纳米粒子在胶原蛋白纤维多层级结构中的均匀分布与稳定负载(图 4(b)),为辐射能量的有效调控奠定了微观结构基础^[57]。胶原基限域策略亦被拓展至再生胶原纤维中的 Ce-W 协同吸收体系,表明该平台具有跨材料形态的适用性^[58]。

针对单一高 Z 元素在特定 X/γ 射线能量范围存在弱吸收区及传统填充诱发有害二次辐射的问题, Li 等^[59-60]进一步提出了多尺度结构化能量耗散机制。受中国古代瓮城防御系统启发,通过原位组装设计了 $\text{Bi}@\text{Sn}$ 、 $\text{Bi}@\text{Gd}$ 等双金属核壳结构纳米光子阱(图 4(c))。该核壳结构将外部散射转化为内部能量耗散,使入射光子在低吸收壳层与高吸收核芯之间发生多次往复碰撞,从而实现有效的能量衰减。测试表明,相比单纯的高 Z 元素共混体系,这种核壳结构能产生显著的屏蔽性能增益(图 4(d))。

为了解决单一高 Z 元素存在弱吸收区的问题, Yan 等^[61]从宏观结构上提出了梯度衰减与模块化组装策略(图 4(e)),以实现对宽辐射能谱的高效吸收。通过将具有不同 K 吸收边的高 Z 元素进行梯度排列,确保射线光子在能量衰减后始终处于下一层元素的强吸收区内。所制备的 Er-Sm-La 梯度材料在 65 keV 下铅当量达到 0.41 mm,优于相同高 Z 元素含量的均质材料(图 4(f))。

可穿戴性方面,铋-碘天然皮革复合防护服在人体运动测试中的代谢负担($7.27 \pm 0.24 \text{ W/kg}$)较商用铅衣的($9.01 \pm 0.33 \text{ W/kg}$)更低,且局部温度升高幅度也更小(腹部/肩部降低约 67%),说明其优势已从材料轻量化与透湿性延伸到生理负担层面^[55]。

4.2 中子射线屏蔽:跨能域的慢化-吸收全链条耦合机制

相比 X/γ 射线屏蔽,中子屏蔽涉及更为复杂的核物理过程,其防护机制涵盖快中子慢化与热中子吸收两个相互关联的环节,如何在同一轻质柔性基体中实现上述过程的有效耦合是该领域的核心挑战之一。快中子慢化方面,曾进超等^[62]将钨(W)纳米粒子与天然皮革中的氢(H)元素相耦合。首先,高能快中子与 W 原子发生非弹性散射以损失动能;随后, H 原子通过弹性散射进行慢化。该 W 非弹性慢化与 H 弹性慢化相结合的协同机制,可有效将快中子转化为低能热中子。

将快中子慢化为热中子后, Zhou 等^[63]进一步开展了基于天然皮革的热中子吸收结构设计。首先,受钢筋混凝土结构启发,以胶原纤维三维网络为柔性骨

架,将碳化硼(B_4C)纳米粒子、富氢石蜡作为填料与天然皮革复合(图 4(g))。该结构可促进中子在中孔界面中的散射/慢化及 ^{10}B 俘获反应,同时为反应产生的 He 提供释放通道(图 4(h)),因此,在 2 mm 厚度下实现 96.93% 的热中子屏蔽效率,并保持 28.59 MPa 的抗张强度。为了进一步提升热中子吸收效能, Zhou 等^[64]利用植物单宁与钆离子(Gd(III))的配位自组装,在皮革内部实现了 Gd 的原子级分散(图 4(i))。该原子级分散使 Gd(III) 的有效中子俘获截面得到充分利用,仅 2 mm 厚度下热中子屏蔽效率即达 99.51%(图 4(j))。与此同时,该材料保持了良好的抗张强度与柔韧性,有效克服了传统辐射防护材料防护效能与力学柔性难以兼顾的固有矛盾。

为实现从快中子慢化到热中子吸收的全过程耦合, Wang 等^[65]最终构建了 W-H-Gd 三元全链条协同屏蔽体系(图 4(k))。借助多层级结构与界面化学的强相互作用,高负载量的 W 纳米粒子(约 53 wt%)及 Gd 离子(约 10 wt%)被均匀固定于天然皮革中,实现了中子慢化与吸收之间的功能耦合。这种基于界面化学的限域锚定有效避免了传统聚合物复合材料中高密度无机填料引起的结构脆化与力学衰退。最终,该复合材料在 2.5 cm 厚度下对 4.4 MeV 快中子的慢化-吸收一体化屏蔽效率达到 19%(图 4(l)),其快中子宏观移除截面与 5% 硼化聚乙烯(BPE)相当,而热中子吸收截面则高出 BPE 约两个数量级;在实现上述中子屏蔽功能的同时,抗张强度与杨氏模量分别达到 10.80 MPa 和 76.65 MPa,满足可穿戴防护装备的基本力学要求。

综上所述,作者团队以天然皮革的多层级胶原纤维网络为基础材料,建立了基于结构化限域与界面化学调控的辐射能量耗散机制。通过从原子级分散、微介观核壳光子阱到宏观梯度组装的系统设计,实现了对辐射粒子在材料内部传输、碰撞与能量衰减方式的有效调控。该系列研究建立了覆盖 X/γ 射线与中子辐射的高效柔性辐射防护材料体系,在防护效能与力学柔性的协同优化方面取得了阶段性进展,为轻质可穿戴防护装备的设计提供了新的材料构建策略与研究思路。然而,现阶段研究仍面临若干现实挑战:精密微观调控策略(如原子级分散、核壳纳米结构组装)在向大面积连续化中试加工转化时,批次均一性的精确重现尚存难度;此外,材料在真实服役环境下的长期耐辐照稳定性数据尚待系统积累与验证。展望未来,该研究方向将进一步向“电磁屏蔽+X/γ 射线防护+中子射线屏蔽”多功能一体化复合防护体系拓展,以满足核能工程、深空探测与医疗辐射防护等重大战略领域对轻质、柔性、多模态防护装备的迫切需求,推动天然生物质基防护材

料向更高维度的功能集成与工程化应用迈进。

5 皮革LCA研究进展

随着“双碳”战略的深入推进,越来越多用产品碳足迹来衡量产业绿色低碳转型的成效。在皮革行业,环境足迹(包括碳足迹)正受到欧美市场与品牌商的高度关注,欧盟发布了针对皮革的产品环境足迹类别规则^[66],可持续服装联盟推出了相应的Higg指数,联合国工业发展组织编制了《皮革环境足迹评估指南》,使皮革的环境足迹逐渐演变为市场准入壁垒。中国作

为全球最大的皮革生产与贸易国,亟需建立一套科学、透明且可追溯的皮革产品环境足迹核算体系。

LCA是核算环境足迹的基础方法,能够评估产品从原材料获取到最终处置的全生命周期对环境产生的潜在影响,并识别影响最为突出的阶段,从而为改善环境表现、支撑绿色声明等提供依据。皮革制品(如皮鞋、皮沙发)属于终端产品,而皮革本身则是这些制品的原材料,属于中间产品,因此通常将皮革LCA的系统边界设定为从原材料生产到成品革出厂,即“从摇篮到大门”,包括养殖、屠宰、贮存和制革等阶段,如图5所示。

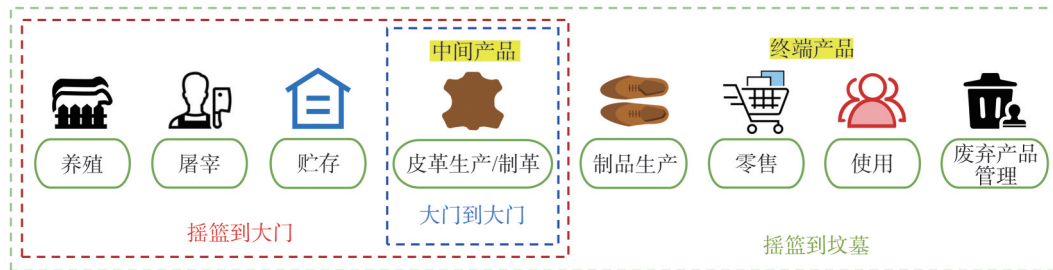


图5 皮革LCA的系统边界

Fig. 5 System boundary of leather LCA

系统边界的选择直接决定了LCA结果。根据边界设定的不同,现有的皮革LCA研究大致可分为3类。第一类,采用“大门到大门”边界,只关注特定的制革工序,如脱毛浸灰、鞣制、染整,主要用于比较清洁工艺与传统工艺的环境影响,为工艺改进提供量化依据。例如,现已利用国内企业的实际生产数据,构建了酶制剂与鞣剂的生命周期清单(LCI)^[67-68],并比较了酶法脱毛与传统硫化物脱毛、无铬鞣与传统铬鞣的环境影响,为选择环境效益更优的脱毛和鞣制工艺提供了数据支持。第二类,同样采用“大门到大门”边界,但其出发点是将原料皮视为肉类和乳品加工业的废弃物,认为牛羊养殖阶段的环境负荷应全部由肉、奶产品承担,因而未将上游的养殖环节纳入皮革环境足迹核算的系统边界中^[69]。这一处理方式在方法学上一直存在争议,因为进入皮革工业的原料皮实质上是副产品,而非废弃物。第三类,采用“摇篮到大门”边界,涵盖从养殖到制革的全部环节。然而,此类研究的数量有限,且即便包含了养殖阶段,原料皮数据也常依赖近似替代/估算,缺乏来自养殖阶段的高质量LCI数据^[2]。此外,在系统边界包含养殖阶段的情况下,无论如何对肉、奶等主产品与原料皮这一副产品进行环境负荷分配(如按质量还是经济分配),以及采用何种分配比例,都会显著改变LCA结果。该问题已成为当前研究的热点与核心争议。

针对上述争议,Brugnoli等^[70]开展的牛皮革LCA最具代表性。该研究涵盖11个国家、16家工厂和56个案例,涉及汽车革、鞋面革和家具革等产品,为皮革与

合成材料及其他替代材料的科学比较提供了可参考的基准。然而,该研究仅纳入中国制革企业的染整和涂饰工段数据,其LCA结果不足以反映中国皮革工业的整体水平。为弥补这一空白,四川大学联合中国皮革协会、美国原皮皮革委员会和美国科罗拉多州立大学Greg Thoma教授团队,基于“摇篮到大门”的系统边界,对山东、河北、浙江、福建、四川等主要皮革产区的14家制革企业开展了系统的LCA研究,采集的数据涵盖家具革、鞋面革、汽车装饰革(包括铬鞣与无铬鞣)等主要产品类型,制革流程覆盖浸水到涂饰的全流程,或仅包括浸水到鞣制、浸水到染整以及仅染整等部分流程,较为全面地呈现了中国皮革工业的实际生产情况和水平。原料皮数据根据企业实际供应链状况和数据可及性,采用中国奶牛皮或美国牛皮的LCI。皮革化学品数据则使用作者团队联合亿科环境自主建立的本土LCA数据库(CLCD,包括酶制剂、鞣剂、加脂剂等33种核心化学品的数据集)。研究结果表明,若排除原料皮,皮革的平均碳足迹为 $4.39 \text{ kg CO}_2 \text{ eq/m}^2$,而纳入原料皮后则跃升至 $25.90 \text{ kg CO}_2 \text{ eq/m}^2$,其中,原料皮的贡献率高达60.6%~96.0%。

尽管上述研究推动了中国皮革LCA的发展,目前仍面临若干挑战:第一,皮革化学品是制革过程中不可或缺的投入要素,种类多、用量大,其用量约占皮重的30%~50%,而中国至今缺乏其完善的背景数据库,全球主流数据库(如Ecoinvent)同样缺少相关数据,研究者不得不进行近似替代,从而引入较高的

不确定度^[8]。近年来,作者团队虽已构建了酶制剂、鞣剂和加脂剂的部分本土数据集,但涂饰剂、表面活性剂和染料等关键品类数据仍然缺失。因此,建立覆盖主要皮革化学品大类、能反映多生产商与多工艺差异的本土数据库,已成为提高皮革 LCA 结果准确度的紧迫任务。第二,原料皮作为副产品的环境负荷分配规则尚未统一。不同的分配比例会导致 LCA 结果相差数倍,严重削弱了研究之间的可比性。同时,中国上游养殖环节的本土 LCI(不同区域与模式)缺乏,也制约了分配比例的科学选取和结果精度,这些问题亟需在未来着力解决。第三,当前研究普遍以“1 m²成品革”作为比较基准,忽略了皮革与替代材料(如合成革、菌丝体类皮革等)在使用寿命上的显著差异。若引入基于使用寿命的声明单位或功能单位,产品间的环境影响排序可能会发生根本性逆转。因此,有必要开展等寿命服务视角下皮革与替代材料的对比研究。第四,现有清洁工艺与固废资源化技术等的选择主要从环境效益维度进行可行性论证,尚未同步纳入性能影响,特别是经济效益评价。未来需要将 LCA 与技术经济分析(TEA)相结合,实现环境与经济的综合评估,为绿色技术筛选提供更科学的决策支撑。

6 结 论

中国皮革行业正处在从传统制造向绿色生态与高值功能制造转型的关键时期。传统铬鞣工艺、高化学品依赖、末端治理难及同质化竞争,构成了制约行业高质量可持续发展的根本挑战。本文以作者团队十余年在皮革领域的系统研究工作为核心,梳理了皮革环境足迹评估、无铬鞣制、生物制革、基于分子捕捉技术的废水治理以及皮革功能化利用等路径在协调产业、资源与环境发展中的关键作用。结论如下:

1)目前开发的无铬生态皮革制造技术具备替代铬鞣的可行性和生态优势。该技术的成功开发,证实了“多尺度传质-交联”鞣制理论、染整体系电荷和亲疏水调控策略的理论价值,对未来发展更先进的无铬生态皮革制造技术具有重要的指导意义。未来将继续完善相关的技术标准体系,加速该技术对传统铬鞣技术的替代。

2)提升生物制革技术可控性和稳定性的关键在于解决蛋白酶传质与反应速率不匹配的问题。通过调控酶分子表面电荷性质,可以大幅度提高蛋白酶在皮内的传质速率;采用“初期抑制-渗透复活”“全层渗透-表层抑制”等酶活性动态调控模式,可以实现蛋白酶在皮革各层级的均匀作用,从而显著提高

生物制革技术的可控性。未来需针对不同酶种和工序,研发绿色、经济且普适的蛋白酶抑制剂,阐明其作用机制,以保证生物制革全流程的工业稳定性,助力生物制造在皮革领域的规模化应用。

3)针对制革等高盐有机废水中的溶解性污染物,分子捕捉技术提供了一种有效的去除新途径。该技术通过设计特异性捕捉剂,与污染物亲水官能团结合并诱导疏水聚集沉淀,从根本上克服了传统方法对溶解性污染物去除率低、高盐条件下自由基易猝灭等局限。未来需继续研发复合型高效捕捉剂,深化微观机理研究,以推动其低成本、规模化绿色应用。

4)功能皮革能为轻质柔性辐射防护提供新的材料。以皮革胶原网络为平台,采用界面锚定、核壳光子阱、梯度衰减及 W-H 慢化/Gd 原子级吸收等策略,可以构建 X/γ 射线与中子射线防护材料体系,其兼具低二次辐射与穿戴适配性。然而,微观精密结构在中试放大时的批次均一性仍难以保证,长期耐辐照稳定性数据也不足。未来应突破中试均一性与耐辐照评价瓶颈,发展电磁-光子-中子多功能一体化防护材料,以服务核能、深空及医疗等战略领域。

5)皮革制造技术及产品的 LCA 对发展和采用低碳环保技术具有重要意义。现有研究揭示了原料皮对皮革产品环境足迹(如碳足迹)的主导贡献,以及 LCA 系统边界与分配规则对碳排放数据的显著影响。但目前皮革化学品的相关数据库尚不完善,原料皮的环境分配规则未统一,现有核算模型未考虑皮革较替代材料的耐用性优势,且缺乏 TEA。未来应优先补充本土化学品 LCA 数据库,统一原料皮的分配规则,引入基于使用寿命的皮革产品功能单位,并将 TEA 与 LCA 集成应用,形成环境-经济多维评价体系,为皮革绿色制造技术筛选提供更科学的决策依据。

解决皮革行业从传统高污染制造向绿色生态与高值功能制造转型中的核心科学问题,不仅是提升行业竞争力、实现可持续发展的内在要求,也是中国达成“双碳”目标、应对新型绿色贸易壁垒、推动轻工业高质量发展的重要实践。本文梳理的研究工作已展现出从实验室走向规模化应用的巨大潜力。然而,在真实工业场景中实现经济性、稳定性与资源环境、功能创新之间的多目标协同,仍需未来与相关学科学者及工程技术人员的协同攻关。

参考文献:

- [1] Shi Bi, Chen Kefu, Wang Qi, et al. Connotation and implementation paths of high-quality development of light in-

- dustries in China[J]. Strategic Study of CAE, 2023, 25(1): 167–177.[石碧,陈克复,王琪,等.我国轻工产业高质量发展的内涵与实现途径[J].中国工程科学,2023,25(1): 167–177.]
- [2] Zhou Xiaoyu, Zhou Cheng, Zeng Yunhang, et al. Analysis of environmental footprint of bovine upholstery leather by using life cycle assessment[J]. Leather Science and Engineering, 2025, 35(2): 16–22.[周晓宇,周诚,曾运航,等.运用生命周期评价方法研究牛皮沙发革的环境足迹[J].皮革科学与工程,2025,35(2):16–22.]
- [3] Wang Yanan, Shi Bi. Progress of inverse chrome tanning technology[J]. Chemical Industry and Engineering Process, 2019, 38(1): 639–648.[王亚楠,石碧.逆转铬鞣工艺技术的发展[J].化工进展,2019,38(1):639–648.]
- [4] Yi Yudan, Ding Wei, Wang Yanan, et al. Determination of free formaldehyde in leather chemicals[J]. Journal of the American Leather Chemists Association, 2019, 114(10): 382–390.
- [5] Song Ying, Wu Siqi, Yang Qian, et al. Factors affecting mass transfer of protease in pelt during enzymatic bating process[J]. Journal of Leather Science and Engineering, 2019, 1(1): 4.
- [6] 石碧.以分子捕捉技术破解高盐废水治理难题——从科学发现到产业化的创新实践[J].中国科技产业,2025(12): 1–3.
- [7] Li Hao, Yan Linping, Zhou Jibo, et al. Flexible and wearable functional materials for ionizing radiation protection: A perspective review[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 487: 150583.
- [8] Shi Jinghao, Yu Yue, Zeng Yunhang, et al. Life cycle assessment of leather chemicals: Recent advances and future perspectives[J]. Leather Science and Engineering, 2025, 35(3): 32–39.[施京浩,余跃,曾运航,等.皮革化学品生命周期评价:研究进展和未来展望[J].皮革科学与工程,2025,35(3):32–39.]
- [9] Zhang Qixian, Song Ying, Wang Yanan, et al. Advances and trends in leather science and technology[J]. Collagen and Leather, 2025, 7(1): 19.
- [10] Yi Yudan, Zhang Yi, Mansel Bradley, et al. Effect of dialdehyde carboxymethyl cellulose cross-linking on the porous structure of the collagen matrix[J]. Biomacromolecules, 2022, 23(4): 1723–1732.
- [11] Li Qijun, Yi Yudan, Tian Feng, et al. Unraveling the critical role of oxidized carboxymethyl cellulose's molecular weight in the multiscale cross-linking of collagen matrix[J]. Biomacromolecules, 2025, 26(12): 8791–8801.
- [12] Ding Wei, Wang Yanan, Zhou Jianfei, et al. Effect of structure features of polysaccharides on properties of dialdehyde polysaccharide tanning agent[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 201: 549–556.
- [13] Yu Yue, Wang Hui, Zeng Yunhang, et al. Biomass-derived polycarboxylate–aluminum–zirconium complex tanning system: A sustainable and practical approach for chrome-free eco-leather manufacturing[J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 452: 142261.
- [14] Yu Yue, Wang Hui, Wang Yanan, et al. Chrome-free synergistic tanning system based on biomass-derived hydroxycarboxylic acid–zirconium complexes[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 336: 130428.
- [15] Wang Yanan, Huang Wanli, Zhang Hongshou, et al. Surface charge and isoelectric point of leather: A novel determination method and its application in leather making[J]. Journal of the American Leather Chemists Association, 2017, 112(7): 224–231.
- [16] Wang Yanan, Hu Longyu. Essential role of isoelectric point of skin/leather in leather processing[J]. Journal of Leather Science and Engineering, 2022, 4(1): 25.
- [17] Huang Wanli, Song Ying, Yu Yue, et al. Interaction between retanning agents and wet white tanned by a novel bimetal complex tanning agent[J]. Journal of Leather Science and Engineering, 2020, 2(1): 8.
- [18] Li Qijun, Yi Yudan, Wang Yanan, et al. Effect of cationic monomer structure on the aggregation behavior of amphoteric acrylic polymer around isoelectric point[J]. Journal of Leather Science and Engineering, 2022, 4(1): 4.
- [19] Li Qijun, Yi Yudan, Li Haoyue, et al. Mitigating aggregation near isoelectric point in amphoteric acrylic polymers for high-performance chrome-free leather retanning[J]. Reactive and Functional Polymers, 2026, 221: 106639.
- [20] Sun Qingyong, Zeng Yunhang, Wang Yanan, et al. Effect of hydrophilicity of acrylic resin retanning agent on properties of chrome-free leather[J]. Leather Science and Engineering, 2023, 33(2): 1–7.[孙青永,曾运航,王亚楠,等.丙烯酸树脂复鞣剂的亲水性对无铬皮革性能的影响[J].皮革科学与工程,2023,33(2):1–7.]
- [21] Yi Yudan, Li Qijun, Sun Qingyong, et al. Aggregation behavior of cationic amphiphilic polymers and their application in metal-free leather retanning[J]. Polymer, 2024, 295: 126738.
- [22] Yi Yudan, Fan Xinxin, Li Qijun, et al. Amphiphilic block and random copolymers: Aggregation and hydrophobic modification on metal-free tanned collagen fibers[J]. Collagen and Leather, 2024, 6(1): 20.
- [23] Long Wenjun, Peng Liangqiong, Li Jiheng, et al. A simple method for identifying the elementary units governing the mechanical properties in leather materials[J]. Collagen and Leather, 2025, 7(1): 6.
- [24] Wang Zhen, Liu Xunzhi, Zhang Yuxin, et al. Evaluation of biodegradability of leather in an aqueous medium by analysis of evolved CO₂[J]. Leather Science and Engineering, 2022, 32(3): 65–69.[王圳,刘洵志,张雨鑫,等.水培–CO₂释放测定法评价皮革的生物降解性[J].皮革科学与工程,2022,32(3):65–69.]

- [25] Wang Yanan, Zhang Yuxin, Wang Zhen. Biodegradability of leather: A crucial indicator to evaluate sustainability of leather[J]. *Collagen and Leather*, 2024, 6(1): 12.
- [26] Li Xia, Zhang Yuxin, Yu Yue, et al. Evaluating the biodegradability of tanned leather using compost: A high-efficiency and multidimensional strategy[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2026, 14(18): 8892–8905.
- [27] Peng Liangqiong, Long Wenjun, Zhang Wenhua, et al. Leaching toxicity and ecotoxicity of tanned leather waste during production phase[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 161: 201–209.
- [28] Peng Liangqiong, Long Wenjun, He Faming, et al. Evaluating Ecotoxicity of Leather by Luminescent Bacteria[J]. *Leather Science and Engineering*, 2021, 31(6): 1–7. [彭良琼, 隆汶君, 何发明, 等. 发光细菌法评价坯革的生态毒性[J]. *皮革科学与工程*, 2021, 31(6): 1–7.]
- [29] Gao Mengchu, Tian Yongxin, Zhang Xu, et al. A substrate protection approach to applying the calcium ion for improving the proteolysis resistance of the collagen[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2021, 105(24): 9191–9209.
- [30] Sousa S F, Ramos M J, Lim C, et al. Relationship between enzyme/substrate properties and enzyme efficiency in hydrolases[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(10): 5877–5887.
- [31] Chen Xuyang, Liu Hao, Lei Chao, et al. Interaction amongst calcium salts, trypsin, and hide proteins and its application for high-quality leather bating process[J]. *Process Biochemistry*, 2024, 139: 116–124.
- [32] Akhtar M A, Butt M Q S, Afroz A, et al. Approach towards sustainable leather: Characterization and effective industrial application of proteases from *Bacillus* sps. For eco-friendly dehairing of leather hide[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 266: 131154.
- [33] Tian Jiwei, Long Xiufeng, Tian Yongqiang, et al. Eco-friendly enzymatic dehairing of goatskins utilizing a metalloprotease high-effectively expressed by *Bacillus subtilis* SCK6[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 212: 647–654.
- [34] Elhamdi M, Belhadjletaief C, Hmidet N, et al. Proteases and keratinases from *Bacillus zhangzhouensis* MH1: Practical use in detergent, leather, and waste management processes[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 284: 138036.
- [35] Zeng Yunhang, Yang Qian, Wang Yanan, et al. Neutral protease assisted low-sulfide hair-save unhairing based on pH-sensitivity of enzyme[J]. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 2016, 111(9): 345–353.
- [36] Rouhani Maryam, Valizadeh Vahideh, Aghai Atousa, et al. Design, expression and functional assessment of novel engineered serratiopeptidase analogs with enhanced protease activity and thermal stability[J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2021, 38(1): 17.
- [37] Liu Chang, Chen Xuyang, Zeng Yunhang, et al. Effect of the surface charge of the acid protease on leather bating performance[J]. *Process Biochemistry*, 2022, 121: 330–338.
- [38] Song Ying, Zeng Yunhang, Shi Bi. Enhancing the mass transfer of trypsin during leather bating using an electrostatic strategy based on glutamic acid or sodium gluconate[J]. *Leather Science and Engineering*, 2025, 35(6): 1–7. [宋映, 曾运航, 石碧. 基于谷氨酸/葡萄糖酸钠的静电策略强化皮革软化过程中胰蛋白酶的传质[J]. *皮革科学与工程*, 2025, 35(6): 1–7.]
- [39] 曾运航, 刘昊, 宋映, 等. 修饰酶在处理动物皮中的应用及皮革: 202410679508.2[P]. 2025–07–29.
- [40] Wang Huan, Lei Chao, Zeng Yunhang, et al. Reversible inhibition of trypsin activity with soybean flour in hide bating process for leather quality improvement[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 161: 113222.
- [41] Chen Tingyuan, Zeng Yunhang, Shi Bi. Preventing enzymatic damage to hides by timely inhibition of trypsin activity with soybean flour during bating process[J]. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 2023, 118(6): 245–252.
- [42] Paul D C, Bhattacharjee M. Revisiting the significance of natural protease inhibitors: A comprehensive review[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 280: 135899.
- [43] Faye G, Sibali L L. A review on characterization, treatment, and impact of tannery wastewater in Ethiopia[J]. *Environmental Quality Management*, 2025, 34(3): e70015.
- [44] Pasciucco E, Pasciucco F, Iannelli R, et al. A Fenton-based approach at neutral and un-conditioned pH for recalcitrant COD removal in tannery wastewater: Experimental test and sludge characterization[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 926: 172070.
- [45] El Mouhri G, Elmansouri I, Amakdouf H, et al. Evaluating the effectiveness of coagulation–flocculation treatment on a wastewater from the Moroccan leather tanning industry: An ecological approach[J]. *Heliyon*, 2024, 10(5): e27056.
- [46] Ameen F, Alsarrar M J, Abalkhail T, et al. Tannery effluent treatments with mangrove fungi, grass root biomass, and biochar[J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2024, 40(8): 249.
- [47] Yu Huimin, Tang Miaomiao, He Jian, et al. Intelligent treatment of tannery wastewater via H_2O_2 photocatalytic oxidation coupled adsorption process[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2024, 63: 105378.
- [48] Korpe S, Rao P V. Application of advanced oxidation processes and cavitation techniques for treatment of tannery wastewater—A review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(3): 105234.
- [49] Lanzetta A, Papirio S, Oliva A, et al. Ozonation processes

- for color removal from urban and leather tanning wastewater[J]. *Water*, 2023, 15(13):2362.
- [50] Tang Yuling, Zhou Jianfei, Zeng Yunhang, et al. Effect of leather chemicals on Cr(III) removal from post tanning wastewater[J]. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 2018, 113(3):1–8.
- [51] Tang Yuling, Zhao Jieting, Zhou Jianfei, et al. Highly efficient removal of Cr(III)–poly(acrylic acid) complex by coprecipitation with polyvalent metal ions: Performance, mechanism, and validation[J]. *Water Research*, 2020, 178:115807.
- [52] 周建飞, 石碧, 唐余玲, 等. 海泡石复合材料、制备方法及其在制革浸水废液中的应用: 202511885745.5[P]. 2026–03–10.
- [53] 唐余玲, 石碧, 周建飞, 等. 兼顾去除页岩气废水中COD和重金属的去除剂及制备方法: 202510040756.7[P]. 2025–11–21.
- [54] 石碧, 周建飞, 唐余玲, 等. 一种煤化废水膜浓缩液处理剂及其制备方法: 202510183897.4[P]. 2025–05–13.
- [55] Wang Yaping, Zhong Rui, Li Qian, et al. Lightweight and wearable X–ray shielding material with biological structure for low secondary radiation and metabolic saving performance[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2021, 6(3): 2100050.
- [56] Wang Yaping, Ding Pingping, Xu Heng, et al. Advanced X–ray shielding materials enabled by the coordination of well-dispersed high atomic number elements in natural leather[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(17):19916–19926.
- [57] Li Qian, Wang Yaping, Xiao Xiao, et al. Research on X–ray shielding performance of wearable Bi/Ce–natural leather composite materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 398:122943.
- [58] Wang Yaping, Wang Xirui, Yi Han, et al. Advanced X/γ–ray–shielding materials enabled by the *in situ* generation of cerium–tungsten nanoparticles within regenerated collagen fibers[J]. *Small*, 2025, 21:2406632.
- [59] Li Hao, Zhou Jibo, Yan Linping, et al. Barbitan-inspired bi-metallic core-shell nanoparticles for fabricating natural leather-based radiation protective materials with enhanced X–ray shielding capability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 466:143355.
- [60] Li Hao, Zhou Jibo, Yan Linping, et al. Ultrahigh-efficiency X–ray energy dissipation enabled by the integration of core-shell photon nanotraps and hierarchical natural leather[J]. *Nano Today*, 2024, 58:102410.
- [61] Yan Linping, Pang Nanjiong, Wang Yaping, et al. Lightweight and programmable X–ray shielding materials: A synergistic strategy of gradient attenuation and modular assembly[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2026, 65(18): 9492–9505.
- [62] Zeng Jinchao, Zhou Jibo, Li Hao, et al. Preparation and properties of natural leather–tungsten fast neutron moderating materials[J]. *Leather Science and Engineering*, 2025, 35(2): 30–37. [曾进超, 周继博, 李昊, 等. 天然皮革–钨快中子慢化材料的制备及性能研究[J]. *皮革科学与工程*, 2025, 35(2):30–37.]
- [63] Zhou Jibo, Li Hao, Wen Chun, et al. Ferroconcrete-inspired construction of wearable composites with a natural leather matrix for excellent neutron-shielding performance[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2023, 266:111043.
- [64] Zhou Jibo, Li Hao, Wen Chun, et al. High-efficiency, wearable neutron-shielding composites fabricated *via* atomic-scale dispersion of gadolinium into natural leather[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2025, 64(18): 9187–9198.
- [65] Wang Yaping, Zeng Jinchao, Pang Nanjiong, et al. Hierarchically engineered flexible biomass composites for integrated neutron moderation-absorption[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2026, 9(3):258.
- [66] European Commission. Product environmental footprint category rules: Leather[R]. Brussels: COTANCE, 2018.
- [67] Shi Jinghao, Zeng Yunhang, Zhang Guoqiang, et al. Analysis of environmental footprint of acid protease by using life cycle assessment[J]. *Leather Science and Engineering*, 2026, 36(2):26–34. [施京浩, 曾运航, 张国强, 等. 运用生命周期评价方法研究酸性蛋白酶的环境足迹[J]. *皮革科学与工程*, 2026, 36(2):26–34.]
- [68] Yu Yue, Lin Yirui, Zeng Yunhang, et al. Life cycle assessment for chrome tanning, chrome-free metal tanning, and metal-free tanning systems[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(19):6720–6731.
- [69] Kılıç E, McLaren S J, Holmes G, et al. Product environmental footprint of New Zealand leather production[J]. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 2023, 28(4): 349–366.
- [70] Brugnoli F, Sena K, Zugno L, et al. A global study on the Life Cycle Assessment(LCA) of the modern cow leather industry[J]. *Discover Sustainability*, 2025, 6(1):80.

【校友简介】



石碧, 四川大学教授、博士生导师, 中国工程院院士, 全国政协常委。现任制革清洁技术国家工程实验室主任、*Collagen and Leather* 主编、*Biomass Utilization* 主编。主要从事制革化学、皮革清洁生产、皮胶原高值转化利用、生物质加工利用等研究。以第一或通讯作者发表论文 420 余篇(其中 SCI 收录 230 余篇), 出版

专著和教材 7 部。获国家授权发明专利 70 余项,已落地转化 15 项。研究成果获国家技术发明二等奖 2 项、国家科技进步奖二等奖 1 项、省部级一、二等奖 5 项。荣获 2015 年度国际皮革工艺师和化学家协会联合会

杰出贡献奖(IULTCS Merit Award), 2022 年度何梁何利基金“科学与技术创新奖(产业创新奖)”。被评选为全国模范教师、全国先进工作者,获全国五一劳动奖章。

Recent Advances in Research for the Green and High-quality Development of the Leather Industry

ZENG Yunhang^{1,2}, TANG Yuling^{1,2}, WANG Yaping^{1,2}, YU Yue^{1,2}, WANG Yanan^{1,2}, LIAO Xuepin^{1,2}, SHI Bi^{1,2*}

(1.College of Biomass Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2.Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract:

Significance The leather industry is a key light-industry sector in China that offers strong international competitiveness. While this sector repurposes by-products from animal husbandry and meat processing industries into high-value-added products, aligning with circular economy principles, conventional leather manufacturing processes still generate environmental pollution, including sulfides, high-salinity wastewater, and heavy metals (e.g., chromium). Furthermore, in response to green trade barriers, the industry must urgently address issues such as life cycle assessment (LCA) of leather products and the promotion and implementation of technologies for reducing pollution and mitigating carbon emissions. Consumer demand for eco-friendly, health-conscious, comfortable, and intelligent protective leather products is also growing. To address these major industrial requirements, the authors systematically investigated key bottleneck technologies, making important contributions to the sustainable and high-quality development of China's leather industry.

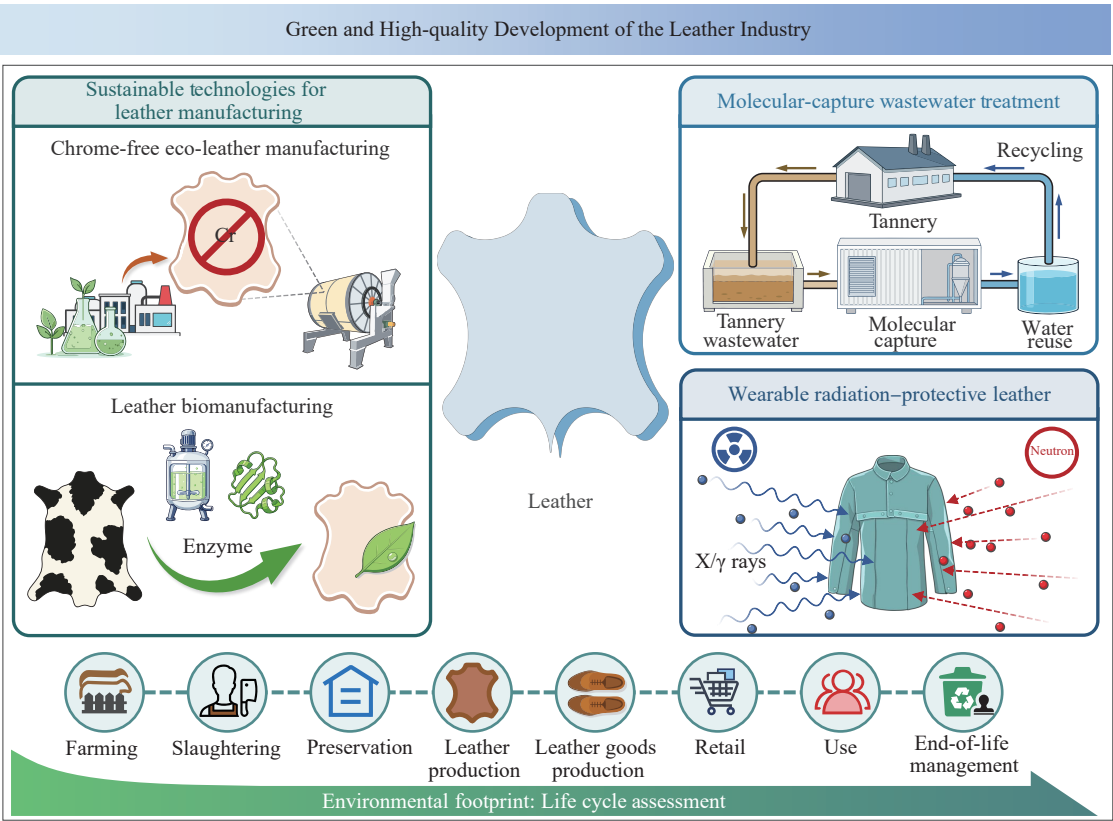
Progress This paper summarizes progress across five primary areas, elucidating the scientific principles and application characteristics of newly developed technologies and analyzing existing challenges and future research prospects. These areas include: 1) A “multiscale mass transfer-crosslinking” tanning mechanism was proposed to address the technical bottlenecks in conventional chrome tanning that hinder the leather industry's green transition. A polysaccharide-based complex tanning agent has also been developed as a viable alternative to chrome tanning, and a chrome-free tanning-compatible post-tanning system was established that utilizes charge regulation and hydrophilic-hydrophobic balance strategies to remarkably improve the overall performance of chrome-free leather. Additionally, a multidimensional ecological evaluation framework that incorporates biodegradability, biotoxicity, and LCA was developed to facilitate the large-scale application of chrome-free eco-leather manufacturing technologies. Future collaboration between government and industry associations will be essential for promoting incentive policies and accelerating the leather industry's ecological transformation. 2) A mass transfer enhancement mechanism centered on electrostatic regulation has been proposed to address key challenges in bio-based leather manufacturing, including slow mass transfer, rapid protease catalysis, and poor process controllability. By tuning the surface charge of the enzyme system, this mechanism reduced the time required for enzyme penetration by more than 70%. In addition, competitive inhibitors were used to dynamically regulate protease activity, enabling uniform enzymatic reactions across different structural layers of leather. Future research should focus on designing low-cost, environmentally friendly, and broadly applicable inhibitors, and elucidating their migration kinetics and mechanisms of activity regulation to support homogeneous enzymatic reactions across various leather processing stages. 3) A molecular capture technology was developed to mitigate the challenges posed by high salinity and strongly hydrophilic dissolved pollutants in tannery wastewater, which are difficult to treat effectively using conventional technologies. This technology employs specific capture agents that interact with the hydrophilic functional groups of pollutants, thereby inducing hydrophobic aggregation and precipitation and enabling the efficient removal of dissolved contaminants. It has been applied in multiple fields, including the leather and coal chemical industries, oil and gas extraction, and textile dyeing, and has achieved compliant chromium discharge, facilitated wastewater reuse, and enabled the purification of crystallized salts. Future work should focus on further improving the technology's broad-spectrum applicability and cost-effectiveness to support large-scale implementation. 4) The collagen network of natural leather was utilized as a structural platform to address a key challenge in lightweight wearable radiation shielding: achieving high radiation attenuation efficiency, low secondary radiation, and flexibility and comfort simultaneously. To enable the high-performance functionalization of leather materials, a shielding system for X/ γ -rays and neutrons was constructed by integrating core-shell photon-trapping structures, a gradient-attenuation design, W-H neutron moderation, and atomically dispersed Gd absorption sites. Future work should prioritize overcoming challenges related to performance uniformity and conducting long-term evaluations of radiation resistance in lightweight wearable shielding leather. Additionally, there is a need to develop lightweight, wearable materials that integrate electromagnetic, photon, and neutron shielding for applications in nuclear energy, deep-space exploration, and medical radiation protection. 5) A cradle-to-gate system boundary was adopted to conduct an LCA study of leather in China. The results demonstrated that raw hides contribute 60.6%–96.0% of leather's total carbon footprint. To facilitate carbon accounting for major leather-making processes and

comparative analyses of carbon emissions across different technologies, a domestic LCA database was established for key leather chemicals, including enzymes, tanning agents, and fatliquors. This provides a scientific basis for adopting low-carbon process technologies. Future work should aim to continuously improve database development, establish internationally recognized system boundaries for leather LCA, and develop a unified allocation method for the environmental footprint of raw hides. Additionally, the integration of LCA with techno-economic analysis should be further promoted.

Conclusions and Prospects The frontier research reviewed in this paper aims to promote the green and high-quality development of the leather industry and is expected to provide practical, feasible guidance for the industry’s transition toward high-quality, sustainable development in China.

Keywords: leather industry; high-quality development; chrome-free tanning; leather biomanufacturing; wastewater treatment; radiation shielding materials; life cycle assessment; collagen fiber

Graphical abstract:



(编辑 周璇)

引用格式: Zeng Yunhang, Tang Yuling, Wang Yaping, et al. Recent advances in research for the green and high-quality development of the leather industry[J]. Advanced Engineering Sciences, 2026, 58(5): 19–33. [曾运航, 唐余玲, 王亚平, 等. 皮革行业绿色高质量发展前沿研究进展[J]. 工程科学与技术, 2026, 58(5): 19–33.]