

Розроблено процес ензимної пластифікації напівфабрикату хромового дублення в технології виробництва еластичних шкір. Технології ензимної пластифікації напівфабрикату забезпечують формування шкір з підвищеними деформаційно-пластичними показниками, збільшення їх виходу за площею на 5,4–6,3 % та підвищення економічної ефективності на 1,20–1,86 і 3,35–4,45 тис. грн відповідно для шкіри з сировини великої рогатої худоби та крупних шкур свиней

Ключові слова: ензимна пластифікація, напівфабрикат хромового дублення, шкіряний матеріал, вихід площі

Разработан процесс энзимной пластификации полуфабриката хромового дубления в технологии производства эластичных кож. Технологии энзимной пластификации полуфабриката обеспечивают формирование кож с повышенными деформационно-пластическими показателями, увеличением их площади на 5,4–6,3 % и повышением экономической эффективности на 1,20–1,86 и 3,35–4,45 тыс. грн соответственно для кожи с сырья крупного рогатого скота и крупных шкур свиней

Ключевые слова: энзимная пластификация, полуфабрикат хромового дубления, кожевенный материал, выход площади

УДК 675.024.43:577.15

DOI: 10.15587/1729-4061.2016.73376

УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ЕЛАСТИЧНИХ ШКІР ПРИ ЕНЗИМНІЙ ПЛАСТИФІКАЦІЇ СТРУКТУРОВАНОГО НАПІВФАБРИКАТУ

А. Г. Данилкович

Доктор технічних наук, професор*

E-mail: ag101@ukr.net

В. І. Ліщук

Доктор технічних наук, професор*

E-mail: chinbar@iptelecom.net.ua

*Кафедра біотехнології, шкіри та хутра

Київський національний університет

технологій та дизайну

вул. Немировича-Данченка, 2, м. Київ, Україна, 01011

1. Вступ

Виробництво натуральних шкіряних матеріалів відзначається багатадійністю технологічних обробок натуральної сировини з використанням великих витрат хімічних реагентів різної природи, що обумовлює значну тривалість такого виробництва. В зв'язку з цим ефективне використання шкіряної сировини, скорочення роботи технологічного обладнання і економія затрат енергії [1] обумовлюють інноваційні аспекти технологій, що розробляються. Підвищення економічної ефективності промислового підприємства [2–4] вимагає розробку і впровадження нових екологічно орієнтованих технологій. При цьому передбачається скорочення масоенергозатрат, які забезпечують підвищення продуктивності виробництва та зниження собівартості продукції. В зв'язку з цим визначення економічної ефективності підприємств і технологій шкіряного виробництва обумовлено значними методичними труднощами, пов'язаними з багатфакторністю цієї проблеми [5]. Враховуючи екологічні особливості виробництва шкіряних і хутрових матеріалів, суттєве значення при удосконаленні існуючих технологій має також використання екологічно безпечних реагентів і матеріалів, що особливо важливо для ресурсоемних технологій.

Актуальність роботи в даному напрямі полягає в розробці в першу чергу енергоощадних технологій завдяки використанню ефективних біореагентів.

2. Аналіз літературних джерел і постановка проблеми

Серед екологічно ефективних матеріалів, що широко застосовуються в різних галузях промислового виробництва, особливе місце займають біологічно активні білкові реагенти рослинного, мікробного і тваринного походження, завдяки їх високій реакційній активності в біохімічних процесах [6, 7]. Відомо використання ензимів на різних стадіях виготовлення шкіряних і хутрових матеріалів. Зокрема, з роботи [8] відомо використання протосубтиліну ГЗх, пектофетидину П10х, мальтаваморину Г10х для прискорення процесу обводнення прісно сухої сировини. Прискорення видалення ліпідів та вуглеводнів з шкірної тканини і забруднень, в тому числі білкової природи, з волосяного покриву при обробці крупних овчин розміром понад 90 дм² з щільною шкірною тканиною відбувається завдяки дії ензимів пекто-аваморину П10х і пектофетидину П10х сумісно з неіоногенними поверхнево-активними речовинами [9]. Такі поліфункціональні ензимні препарати поряд з ліпідним виявляють протеазний і глікозидазний ефекти.

Ензимні препарати прискорюють фізико-хімічні процеси перетворення шкур тварин у матеріали в процесах відмочування, знежирювання, зневолошування, м'якшення. При цьому суттєвий вплив на ці процеси мають методи консервування натуральної сировини та її призначення. Скорочення тривалості технологічної обробки на стадії відмочування сировини прісно-сухого консервування сприяє застосування аміло-субтиліну ГЗх, мальтаваморину Г10х, пектофоетидіну П10х [10]. При цьому завдяки підвищенню пластичності шкірної тканини сировини знижується дефектність шкур при їх механічних обробках.

У відмочувально-зольних процесах рекомендовано використовувати ензимні препарати протеолітичної, глікозидної та ліполітичної дії [11]. При цьому процес знезолоння може бути здійснений за допомогою ензимних препаратів LITHUDAC L і Novo Bate WB, які активні в кислому середовищі [12]. Для підвищення ефективності процесу знежирювання можуть бути використані лужні ліпази чи їх комбінація з лужними протеазами [13]. Перспективним для процесу зневолошування шкіряної сировини можна вважати ензимний препарат протосубтилін Г10х [14, 15]. Протеолітичні ензимні препарати і трипсин можуть бути використані навіть при переробці вторинних ресурсів виробництва шкір хромового дублення [16].

Ефективність використання ензимних препаратів також суттєво залежить від рН і температури середовища, що вимагає ретельного контролю технологічних процесів. Згідно роботи [17] максимальна протеолітична активність протосубтиліну ГЗх за оптимального рН середовища проявляється при температурах 45–55 °С, а при 30 та 65 °С знижується на 50 %. В той час як ензим ліпаваморин ГЗх проявляє оптимальну дію за температур 35–37 °С, а при 55 °С препарат повністю інактивується. Температурним оптимумом дії протомезентерину ГЗх є інтервал 60–65 °С.

Таким чином, ензимні препарати суттєво прискорюють біохімічні відмочувально-зольні й переддубильні процеси переробки шкіряної та хутрової сировини і перспективним може бути їх використання в післядубильних технологіях. При цьому для ефективної їх дії на структурований напівфабрикат необхідно використовувати ензимні препарати підвищеної термостійкості. Завдяки цьому можна очікувати скорочення тривалості технологічного процесу, зменшення витрати сировини на одиницю площі та формування еластичних матеріалів.

3. Мета і задачі дослідження

Метою дослідження є удосконалення технології виробництва еластичних шкір завдяки розробки процесу ензимної пластифікації напівфабрикату хромового дублення.

Для досягнення поставленої мети були означені наступні завдання:

- дослідження деформаційно-пластичних властивостей шкіряного напівфабрикату після його ензимної пластифікації, отриманого з сировини великої рогатої худоби (ВРХ) і крупних шкур свиней (КШС);
- порівняльний аналіз технологій ензимної пластифікації структурованого шкіряного напівфабрикату;

– визначення ефективності розроблених технологій ензимної пластифікації шкіряного напівфабрикату.

4. Матеріали і методи дослідження ензимної пластифікації шкіряного напівфабрикату

При розробці технологій ензимної пластифікації використано напівфабрикат хромового методу дублення після процесу нейтралізації, отриманий з крупної сировини ВРХ – ялівки важкої середньої маси 24,3 кг і КШС середньої площі 180 дм² (маса 6,8 кг) та вартістю 42,0 і 28,0 грн відповідно за кг і 1 м². Середня площа готового шкіряного матеріалу становила 316,0 та 133,0 дм². Для ензимної пластифікації застосовано препарат протосубтилін ГЗх (ЕП-1) підприємства «Ензим» (Україна), який отримують методом глибинного культивування бактеріальної культури *Bacillus subtilis* 103. В одному г препарату містилось од. активності: нейтральної протеази – 70, В-глюконази – 196, ксиланази – 147, А-амілази – 298, лужної протеази – 10,96 тис.

Ензимна пластифікація напівфабрикату проводилась в барабані марки Dozemat DD-7,5 фірми Dose Maschinenbau GmbH (Німеччина) з потужністю привода 13,5 кВт при витраті води 1 м³ на 1 тону напівфабрикату. В подальшому проводилась механічна пластифікація у відкатному барабані Dose 4648.МІ фірми Dose Maschinenbau GmbH (Німеччина) при витраті енергії 9 кВт/год. За розробленою технологією процес проводився при температурі 53–55 °С і тривалості обробки відповідно для напівфабрикату ВРХ та КШС 1 і 3 год. За технологією ПАТ «Чинбар» для ензимної пластифікації використано препарат enzymaz 10TD (ЕП-2) фірми Cromogenie (Іспанія) при температурі 38–42 °С і тривалості обробки відповідно 2–4 та 12–14 год. для напівфабрикату ВРХ і КШС. За раніше існуючою технологією виробництва еластичних шкір при відсутності ензимної пластифікації структурованого напівфабрикату ВРХ і КШС для верху взуття [18] суттєво збільшувалась тривалість процесу механічної пластифікації.

Про технологічну ефективність ензимної пластифікації шкіряного напівфабрикату свідчать результати дослідження виходу готової шкіри для верху взуття за площею та її фізико-механічні властивості, визначені за методиками [19]. При цьому економічний ефект досліджених технологій оцінювався за різницею вартостей приросту площі та масоенергозатрат виробництва шкіри, отриманої за розробленою і діючою на ПАТ «Чинбар» та контрольною технологіями з врахуванням вартості ензимних препаратів:

$$E_{EP} = \frac{(\Delta S \cdot \Pi_{ш} - m_{еп} \cdot \Pi_{ем} - E \cdot \Pi_{е}) 100}{S_k},$$

де E_{EP} – економічний ефект в розрахунку на 100 м² шкіри, грн.; ΔS – приріст площі шкіряного матеріалу щодо контрольної технології, м²; $\Pi_{ш}$ – ціна одного м² шкіри, грн; $m_{еп}$ – маса ензимного препарату витраченого на обробку однієї т напівфабрикату, кг; $\Pi_{ем}$ – ціна 1 кг ензимного препарату, грн; E – витрата енергії на ензимну і механічну пластифікацію однієї т напівфабрикату, кВт/год.; $\Pi_{е}$ – ціна 1 кВт/год. енергії, грн.; S_k – вихід шкіри з однієї тони напівфабрикату хромового дублення за контрольною технологією, м².

Отже, в роботі буде проведено порівняльний аналіз технологіко-економічних особливостей дослідження технологій ензимної пластифікації при виготовленні шкіряних еластичних шкіряних матеріалів для верху взуття.

5. Порівняльний аналіз технологій ензимної пластифікації напівфабрикату хромового дублення

Використання ензимних препаратів в технологіях фізико-хімічних обробок шкіряної сировини при виготовленні еластичних шкіряних матеріалів (рис. 1) може мати суттєве значення з точки зору підготовки волокнистої структури напівфабрикату хромового дублення для ефективного проведення наступних технологічних процесів і в першу чергу наповнювання органічними дубителями.

Властивості напівфабрикату хромового дублення після його ензимно-пластифікаційної обробки (ЕПО) препаратом протосубтиліном ГЗх і enzymaz 10TD наведені в табл. 1. Одержані результати свідчать про те, що при підвищенні температури обробки до 54 °С як для напівфабрикату ВРХ, так і КШС скорочується тривалість ЕПО в три-чотири рази порівняно з технологією ПАТ «Чинбар» при зберіганні досить високих фізико-механічних показників. При цьому спостерігається максимальне значення видовження при напруженні 10 МПа та розриві зразків, отриманих за розробленою технологією, і міцність напівфабрикату після ензимної пластифікації залишається дещо вищою порівняно із зразками, отриманими за контрольною технологією.

Оцінка еластичності напівфабрикату за його жорсткістю адекватно змінюється з деформаційними показниками, отриманими при одночасному розтягуванні. Із рис. 2 видно, що напівфабрикат ВРХ характеризується меншою жорсткістю і відповідно вищою еластичністю порівняно з напівфабрикатом КШС. Цей ефект досягається при активності робочого розчину ензимних препаратів протосубтилін ГЗх і enzymaz 10TD відповідно 0,9 і 1,0 мл 0,1 н. розчину гідроксиду натрію, але при меншій тривалості ензимно-пластифікаційного процесу в чотири рази порівняно з технологією ПАТ «Чинбар». Слід відзначити, що напівфабрикат, отриманий за контрольною технологією, має суттєво вищу жорсткість і нижчі значення інших фізико-механічних показників.



Рис. 1. Технологічна схема виготовлення шкіри з ензимною пластифікацією напівфабрикату хромового дублення

Про технологічні та економічні переваги розробленої і промислової технології ПАТ «Чинбар» перед контрольною свідчать дані табл. 2. Як видно з наведених результатів розроблена і діюча на ПАТ «Чин-

бар» технології забезпечують суттєво більший вихід площі готового шкіряного матеріалу. При цьому технології ПАТ «Чинбар» і розроблена дозволяють збільшити вихід площі шкіряного матеріалу на 3,5–3,8 і 5,1–5,9 %. Отже, вихід шкіри із сировини за розробленою технологією порівняно з технологією ПАТ «Чинбар» збільшується на 1,8–2,2 %.

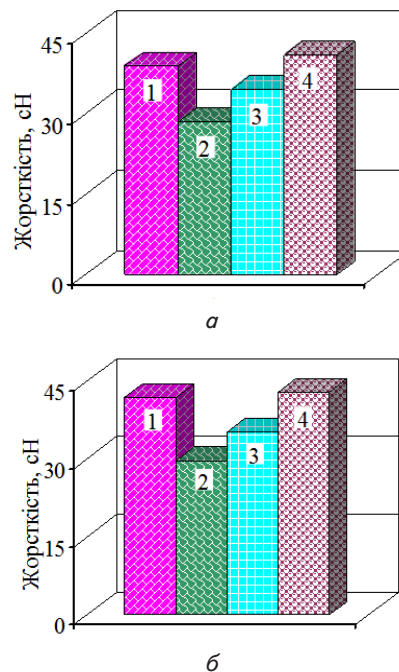


Рис. 2. Залежність жорсткості шкіряного напівфабрикату від температури його ензимної пластифікації, °С: 1 – 37; 2 – 54; 3 – 58; 4 – без обробки ензимом; а – шкіри ВРХ; б – КШС

Енергетичні витрати на обробку напівфабрикату за технологіями розробленої і ПАТ «Чинбар» обумовлені тривалістю роботи рухомого обладнання та його потужністю на стадіях ензимної і механічної пластифікації. При чому скорочення тривалості механічної пластифікації дає економію енергетичних витрат у 2,0–2,2 рази. Загальні витрати енергії для обробки напівфабрикату ВРХ за розробленою технологією щодо контрольної зменшуються в 1,9 рази, а для напівфабрикату КШС – в 1,5 рази, а за технологією ПАТ «Чинбар» економія енергії досягається тільки при обробці напівфабрикату ВРХ в 1,3 рази.

Враховуючи вартість збільшення площі шкіряного матеріалу, витрати ензимних препаратів та енергії на ензимну і механічну пластифікацію економічний ефект технології ПАТ «Чинбар» щодо контрольної складає 1,2–3,3 тис. грн на 100 м² еластичної шкіри для верху взуття, а розробленої порівняно з контрольною є більшим на 33–56 %.

Отже, можна вважати, що технології переробки сировини великої рогатої худоби і крупних шкур свиней на еластичний шкіряний матеріал при використанні ензимної пластифікації напівфабрикату хромового дублення є більш перспективними порівняно з раніше існуючими технологіями.

Таблиця 1

Технологія ензимно-пластифікаційної обробки напівфабрикату хромового дублення та його фізико-механічні властивості

Показник	Технологія ЕПО				Контрольна технологія
	розроблена			ПАТ «Чинбар»	
	1	2	3		
Витрата ензимного препарату за початковою активністю ванни, мл 0,1 н. розчину NaOH	1,1	0,9	0,9	1,0	–
жирувальних речовин маси напівфабрикату, %	0,4	0,6	0,8	–	–
Температура обробки, °C	37	54	58	40	–
Тривалість обробки, год., напівфабрикату ВРХ КШС	1,5	1	1	4	–
	4	3	3	13	–
Жирування, %	6,6	6,4	6,2	7,0	7,0
Межа міцності при розтягуванні, МПа	19,4	19,5	18,5	18,1	18,3
	17,3	18,4	17,7	17,9	17,5
Видовження при напруженні 10 МПа, %	28,3	33,9	35,0	33,5	27,8
	30,2	38,0	29,0	37,3	29,6
Відносне видовження при розриві, %	59,0	76,0	69,0	72,0	58,0
	51,0	58,0	53,0	57,0	49,0

Примітка: чисельник і знаменник відповідно показники готової шкіри отриманої з шкур ВРХ і свиней

Таблиця 2

Технологічна і економічна ефективність ензимної пластифікації однієї тони дубленого напівфабрикату

Показник	Технологія		Ефективність	
	ЕПО	контрольна	технологічна (+, –)	економічна, грн. (+, –)
Вихід шкіри, м ² , після обробки ЕП-1	346,0/412,1	325,5/391,0	20,5/21,1	14477/7293
ЕП-2	338,4/404,7	Те саме	12,9/13,7	10898/4671
Витрата ензиму, кг, при обробці ЕП-1	9/10	–/–	–9/–10	–1148/–1275
ЕП-2	10/10	–/–	–10/–10	–850/–850
Пластифікація ензимна, год., ЕП-1	1/3	–/–	–1/–3	–12,7/–77,0
ЕП-2	4/13	Те саме	–4/–13	–50,6/–164,3
механічна, год., ЕП-1 і ЕП-2	9/12	20 / 24	11/12	188,1/205,2
Ефективність ЕПО, грн /100 м ² при використанні ЕП-1				4448/1865
ЕП-2				3348/1195

Примітки: 1. ЕП-1 і ЕП-2 стосуються технологій розробленої та діючої на ПАТ «Чинбар». 2. В чисельнику і знаменнику наведені дані готової шкіри ВРХ і КШС

6. Особливості ензимної пластифікації структурованого напівфабрикату

Використання ензимних препаратів на різних стадіях виробництва шкіряних і хутрових матеріалів обумовлено їх специфічною активною дією як на колаген, так і на інші складові дерми шкур тварин, залежно від особливостей фізико-хімічних процесів їх перетворення в матеріал. Біокаталітична дія ензимних препаратів при перетворенні шкіряної та хутрової сировини у відповідний матеріал обумовлена спорідненістю їх хімічної природи з колагеном дерми. Слід відзначити, що на стадіях обводнення, лужної обробки

(зоління, зневолошування), знезолування-м'якшення використанні ензимів обумовлено глибокими деструктивними змінами шкіряного напівфабрикату, що пов'язані з руйнуванням ковалентних, іонних і водневих зв'язків як між макромолекулами колагену дерми, так і з її складовими. Зокрема, в присутності ензимів на стадії зоління суттєво прискорюється процес руйнування амідних зв'язків в бокових радикалах колагену.

Дія ензиму на стадії пластифікації дерми після хімічного її структуровання основним сульфатом хрому з утворенням просторових міжмолекулярних зв'язків за участю іонізованих карбоксильних груп колагену [20] проявляється, в першу чергу, в руйнуванні водневих та іонних зв'язків. При цьому ефективність активного центру ензимних препаратів протосубтиліну ГЗх і enzymaz 10TD обумовлена участю їх амінокислотних залишків аспарагінової та

глютамінової кислот, тирозину, серину, аргініну, лізину, оксилізину і гістидину в утворенні проміжних комплексів з бічними радикалами макромолекул колагену. Враховуючи ізоелектричну точку білків та рН середовища 5,6–5,8 радикали цих амінокислот знаходяться в депротонаній формі й проявляють основні властивості.

Після руйнування проміжних комплексів ензим-колаген звільнені функціональні групи бічних радикалів колагену взаємодіють з частинками жирової емульсії внаслідок чого підвищується рухливість макромолекул структурованого білка. При цьому реалізується пластифікаційно-біокаталітична дія ензимного препарату. Отриманий ензимний пласти-

фікаційний ефект забезпечує рівномірний розподіл органічного наповнювача в об'ємі напівфабрикату завдяки деякого зниження активності його взаємодії з колагеном структурованої дерми. Подальший пластифікації структури наповненого шкіряного напівфабрикату сприяє його жирування. Слід відзначити, що саме процес ензимної пластифікації структури напівфабрикату забезпечує скорочення тривалості наступної механічної пластифікації після сушильно-зволужувальних процесів в два рази.

Таким чином, процес ензимної пластифікації в технології виготовлення еластичних шкір з напівфабрикату великої рогатої худоби і крупних шкур свиней завдяки підвищеним деформаційно-пластичним властивостям отриманого матеріалу забезпечує суттєве збільшення виходу його плащі, що відповідно визначає підвищення технологіко-економічної ефективності досліджених технологій.

7. Висновки

1. Розроблено технологію ензимної пластифікації напівфабрикату хромового дублення з використанням препарату протосубтилін ГЗх у виробництві еластичних шкір. Ензимна пластифікація шкіряного напів-

фабрикату хромового дублення з сировини великої рогатої худоби і крупних шкур свиней забезпечує формування структури шкіряного матеріалу з підвищеними деформаційно-пластичними показниками відповідно на 26,0–43,0 і 28,0–44,0 %.

2. Технологія ензимної пластифікації публічного АТ «Чинбар», що передбачає використання препарату *enzumaz 10TD*, забезпечує збільшення виходу площі шкір з напівфабрикату великої рогатої худоби і крупних шкур свиней порівняно з контрольною технологією відповідно на 4,0 і 3,5 % та дозволяє отримати економічний ефект 3,3 і 1,2 тис. грн на 100 м² готового матеріалу.

3. Розроблена технологія ензимної пластифікації дає можливість порівняно з контрольною технологією збільшити вихід площі шкіряного матеріалу на 6,3 і 5,4 %, скоротити тривалості механічної пластифікації в два рази і отримати економічний ефект 4,45 і 1,86 тис. грн на 100 м² готового матеріалу відповідно з сировини великої рогатої худоби та свиней.

Розроблену енергоощадну і економічно більш ефективну технологію ензимної пластифікації шкіряного напівфабрикату хромового дублення великої рогатої худоби і крупних шкур свиней можна вважати більш перспективною для впровадження у виробництво еластичних шкіряних матеріалів.

Література

1. Ліщук, В. І. Менеджмент конкурентоспроможності шкіряного виробництва [Текст] / В. І. Ліщук. – Фенікс, 2005. – 132 с.
2. Пасека, Д. В. Фактори підвищення ефективності діяльності підприємства [Електронний ресурс] / Д. В. Пасека, Т. В. Гринько // Економіка і менеджмент – 2013. – Т. 4. – Режим доступу: http://confcontact.com/2014_04_25_ekonomika_i_menedgment/tom4/48_Paseka.htm
3. Богданович, О. Г. Аналіз ефективності діяльності підприємства на засадах узгодження інтересів груп економічного впливу. Маркетинг і менеджмент інновацій [Текст] / О. Г. Богданович. – 2012. – № 1. – С. 45–58.
4. Ващенко, А. А. Ефективність виробничо-господарської діяльності в механізмі управління промисловими підприємствами [Текст] / А. А. Ващенко // Economics Bulletin. – 2014. – № 1. – С. 80–87.
5. Грищенко, І. М. Экономико-экологические аспекты развития современного кожевенного производства [Текст] / И. М. Грищенко, А. Г. Данилкович, Е. А. Волошенко // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2013. – № 3. – С. 78–82.
6. Дехтяренко, Н. В. Виробництво ферментних препаратів в Україні [Текст] / Н. В. Дехтяренко // Наукові вісті НТТУ «КПІ». – 2013. – № 3. – С. 48–58.
7. Новіков, В. Тенденції розвитку комерційної біотехнології [Текст] / В. Новіков, Ю. Сидоров, О. Швед // Вісник НАН України. – 2008. – № 2. – С. 25–39.
8. Технология обработки меховых овчин [Текст]. - М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1990. - С. 85, 167, 169, 197.
9. Технология обработки шубных овчин [Текст]. - М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1982. - С. 22, 82.
10. Единая технология обработки шкурок кролика [Текст]. - М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1990. - С. 13, 29, 45.
11. Шестакова, И. С. Ферменты в кожевенном и меховом производстве [Текст] / И. С. Шестакова, Л. В. Моисеева, Т. Ф. Миронова. – М.: Легпромышлениздат, 1990. – 128 с.
12. Sirvaityte, J. Bating of pelts after deliming with peracetic acid [Text] / J. Sirvaityte, V. Valeika, K. Beleska, V. Valeikiene // Proc. Estonian Acad. Sci. Chem. - 2006. - Vol. 55. - P. 93–100.
13. Altan, A. Studies on the degreasing of skin by using enzyme in liming process [Text] / A. Altan, C. Fatma // Indian Journal of Chemical Technology. - 2008. - Vol. 15. - P. 507–510.
14. Суховеркова, А. М. Современные методы получения обезвоженных шкурок кролика [Текст] / А. М. Суховеркова, Л. В. Антипова, И. С. Косенко, О. А. Василенко // Современные проблемы науки и образования. - 2009. - № 3, Ч. 2. - С. 74–75.
15. Антипова, Л. В. Ферментная технология обезволаживания шкурок кролика [Текст]: матер. III междунар. науч.-практ. конф. / Л. В. Антипова, О. А. Василенко, И. С. Косенко, А. М. Суховеркова // Пищевая и морская биотехнология: проблемы и перспективы – 2008. – № 3 (37). - С. 61–65.

16. Choundhary, R. B. Enzyme technology applications in leather processing [Text] / R. B. Choundhary, A. K. Jana, M. K. Jha // Indian Journal of Chemical Technology. - 2004. - Vol. 11. - P. 659–671.
17. Taylor, M. Enzymes assist recovery of chrome and high-value protein from shavings [Text] / M. Taylor. – World Leather, 1994. – P. 38.
18. Данилкович, А. Г. Технологія і матеріали виробництва шкіри [Текст] / А. Г. Данилкович, О. Р. Мокроусова, О. А. Охмат; за ред. А. Г. Данилковича. – К.: Фенікс, 2009. – 580 с.
19. Данилкович, А. Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра [Текст]: навч. посібник / А. Г. Данилкович; 2 вид., перероб. і доп. – К.: Фенікс, 2006. – 340 с.
20. Heidemann, E. Eine erweiterte Theorie der kochfesten Gerbung, Lokalisation im Kollagen [Text] / E. Heidemann // Das Leder. – 1994. – Vol. 1. – P. 2–12.

