

8. Yu, L. Moisture sorption characteristics of freeze-dried, osmofreeze-dried, and osmo-air-dried cherries and blueberries [Text] / L. Yu, G. Mazza, D. S. Jayas // Transactions of the American Society of Agricultural Engineers. – 1999. – 42 (1). – P. 141–147.
9. Esmaili, M. Grape Drying: A Review [Text] / M. Esmaili, R. Sotudeh-Gharebagh, K. Cronin, M. A. E. Mousavi, G. Rezazadeh // Food Reviews International. – 2007. – 23 (3). – 257 p.
10. Погожих, Н. И. Научные основы теории и техники сушки пищевого сырья в массообменных модулях [Текст] : дис. ...д-ра техн. наук / Н. И. Погожих. – Харьков : ХДАТОХ, 2002. – 331 с.
11. Цуркан, Н. М. Разработка рациональных режимов производства сушеного быстровосстанавливаемого картофеля [Текст]: дис. ...канд. техн. наук / Н. М. Цуркан. – Харьков : ХДАТОХ., 2000. – 156 с.
12. Пак, А. О. Розробка процесу сушіння плодово-ягідної сировини змішаним тепlopідводом зі штучним пороутворенням [Текст] : дис. ... канд. техн. наук / А. О. Пак. – Харків: ХДУХТ, 2008. – 153 с.
13. Жеребкін, М.В. Розробка процесу гідротермічної обробки круп з використанням принципів сушіння змішаним тепlopідводом [Текст] : дис. ... канд. техн. наук / М. В. Жеребкін. – Харків: ХДУХТ, 2013. – 151 с.
14. Брэдшоу, П. Введение в турбулентность и ее измерение [Текст] / П. Брэдшоу. – М. : «Мир», 1974. – 278 с.
15. Rockwell, D. (1998). Vortex-body interactions [Text] / D. Rockwell. – Ann. Rev. Fluid Mech. – 30. – P. 199–229.

*У статті наведено результати досліджень, спрямованих на розробку математичної моделі процесу протеолізу рибної колагеновмісної сировини та обґрунтування доцільності і перспективності використання ферментних препаратів. Визначено значущі технологічні параметри процесу протеолізу рибної колагеновмісної сировини, зокрема температури, тривалості протеолізу, значення рН та концентрації протеолітичних ферментних препаратів*

*Ключові слова: рибна колагеновмісна сировина, протеоліз, білкова добавка, колагеназа, бромелін, математичне моделювання*

*В статті приведені результати досліджень, направлених на розробку математичної моделі процесу протеолізу рибного колагенсодержащего сыра, а также обоснование целесообразности и перспективности использования ферментных препаратов процесса протеолізу рибного колагенсодержащего сыра, в том числе температуры, продолжительности протеолізу, значения рН и концентрации протеолітических ферментных препаратов*

*Ключевые слова: рыбное колагенсодержащее сырье, протеоліз, белковая добавка, колагеназа, бромелин, математическое моделирование*

УДК 664.38:639.38

## МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ПРОТЕОЛІЗУ РИБНОЇ КОЛАГЕНОВМІСНОЇ СИРОВИНИ

**Н. В. Дуденко**

Доктор медичних наук, професор\*

Email: kaf\_gigpit@mail.ru

**О. Г. Дьяков**

Кандидат технічних наук, доцент\*\*

**Б. О. Панікарова**

Асистент

Email: panikaravadana@gmail.com

\*Кафедра гігієни харчування та мікробіології\*\*\*

\*\*Кафедра енергетики та фізики\*\*\*

\*\*\*Харківський державний університет

харчування та торгівлі

вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051

### 1. Вступ

Риба і рибопродукти є стратегічно важливими продуктами харчування. Вони посідають вагоме місце в біологічно повноцінному білковому раціоні населення, який сприяє покращенню здоров'я та збільшенню тривалості життя. Риба містить незамінні амінокислоти, незамінні жирні кислоти, жиророзчинні вітаміни, мікро- та макроелементи у сприятливих для організму людини співвідношеннях.

Сучасний стан рибопереробної галузі обумовлений реалізацією новітніх технологій, спрямованих

на отримання напiфабрикатiв високого ступеню готовності, зокрема, рибного фiле та порцiйованих н/ф риби. Як наслідок, при переробцi рибної сировини накопичується 30...50 % відходiв від загальної маси, які використовуються для виробництва кормового борошна. Відходи рибопереробної промисловостi являють собою рибну колагеновмісну сировину (РКС), яка є цiнним джерелом рибного бiлка. У зв'язку з цим виникає потреба розробки технологiй, які дозволять модифiкувати рибну колагеновмісну сировину і повернути її у технологiю виробництва рибних виробiв.

## 2. Постановка проблеми у загальному вигляді

На сьогоднішній день ведеться активний пошук нових сировинних джерел білка та способів його переробки в якісну харчову продукцію. Перед кожною галуззю переробної промисловості стоять завдання, пов'язані з підвищенням ефективності використання сировини, якості розробленої продукції та зменшення кількості відходів виробництва. Останнім часом особливого розвитку набувають технології, які дозволяють максимально використовувати природну сировину, в тому числі і рибну колагеномісну сировину [1, 2]. Однак органолептичні та технологічні показники рибної колагеномісної сировини низькі, що змушує шукати шляхи підвищення функціональних властивостей і їх адаптації до задач технології кулінарної продукції. В той же час, технологія кулінарних виробів на основі рибного фаршу потребує суттєвого покращення функціональних властивостей сировини, оскільки рибний фарш характеризується лабільними властивостями, низькою вологозв'язуючою здатністю та пластичністю, що в свою чергу негативно впливає на якість готових виробів. Один зі шляхів зростання показників якості фаршевих виробів пов'язаний з використанням у технологіях високофункціональних білкових добавок на основі колагеномісних відходів, зокрема рибної шкіри. Такий підхід може бути реалізований шляхом використання в технології переробки рибної шкіри ферментних препаратів для підвищення її спорідненості з рибними фаршами, особливо з їх гідрофільними фракціями.

## 3. Аналіз останніх досліджень і публікацій

На сьогодні проблема раціонального використання та утилізації рибної колагеномісної сировини стоїть досить гостро. В багатьох країнах створювались цілі школи та наукові напрямки, які займалися вирішенням саме цієї проблеми, яка включає не тільки економічно вигідне виділення колагену із вторинної сировини, але й розробку нових галузей його застосування [3–5].

Одним з перспективних напрямків переробки рибної колагеномісної сировини є використання протеолітичних ферментних препаратів, яке дозволяє створити функціональні високобілкові речовини.

У роботах Кращенко В. В., Чудинової Л. П., Антипової Л. В., Nalinanon S., Takeshi N., Benjakul S. та інших науковців висвітлено теоретичні та практичні аспекти використання ферментних препаратів для модифікації рибної колагеномісної сировини [6–8].

В. В. Кращенко та ін. розробили технологію отримання бульйонів шляхом ферментативного протеолізу кісток та шкіри горбуші за температури  $35 \pm 2$  °C протягом 6 год. з подальшою інактивацією за температури  $90 \pm 2$  °C протягом 40 хв. У якості ферментного препарату використовували мікробіальну протеазу – протамекс із *Bacillus* [6]. Розроблені бульйони можуть бути використані лише у складі соусів за заливкою до рибних виробів.

Л. П. Чудинова, Л. В. Антипова та ін. розробили спосіб вичинки шкір прудових риб ферментними пре-

паратами, зокрема, протосубтиліном Г10х, колагеназою та ліпазою, з метою подальшого їх використання у шкіряному виробництві [7]. Однак дана технологія не може бути використана у харчовій промисловості.

Для переробки рибної колагеномісної сировини, низка науковців використовували протеоліз пепсином з подальшою кислотною обробкою [8–10]. У якості РКС використовували шкіру смугастого сому, терпуга одноперого, ляща та восьминогу, які потім оброблялись розчином пепсину, промивалась та оброблялась розчином оцтової кислоти. Отримані колагенові волокна автори пропонують до застосування у різних галузях виробництва, зокрема, медицині та харчовій промисловості. Слід зазначити, що дана технологія є тривалою та орієнтована більше на медицину.

З огляду на вищеведене видно, що технології засновані на переробці рибної колагеномісної сировини ферментними препаратами є ефективними та перспективними. Однак переважна більшість таких технологій спрямована на використання у медицині, шкіряному виробництві, а не у харчовій промисловості. На думку авторів РКС є цінним джерелом білку та мінеральних речовин, що спонукає її використання у технологіях харчових продуктів, зокрема, рибних січених виробів. Слід зазначити, що в літературі не виявлено досліджень спрямованих на розробку білкових добавок на основі рибної колагеномісної сировини, які з своїми властивостями подібні рибним фаршевим системам.

З урахуванням вищевикладеного, дослідження, спрямовані на розробку високофункціональних білкових добавок на основі РКС з використанням протеолітичних ферментних препаратів, є актуальною проблемою, вирішення якої дозволить повернути частину вторинної сировини у технологічний цикл виробництва харчової продукції.

Метою роботи є математичне моделювання процесу протеолізу рибної колагеномісної сировини та обґрунтування доцільності використання і вибору протеолітичних ферментних препаратів.

Завданням роботи є визначення значущих технологічних параметрів процесу протеолізу рибної колагеномісної сировини, зокрема температури, тривалості протеолізу, значення рН та концентрації протеолітичних ферментних препаратів.

## 4. Моделювання процесу протеолізу рибної колагеномісної сировини

Визначення параметрів протеолізу проводили методом планування повного факторного експерименту в рамках моделі з чотирма перемінними: концентрація ферментного препарату до маси РКС ( $C_{ф.п.}$ ), рН середовища, температура ( $t$ ) та тривалість процесу ( $\tau$ ) за стандартною методикою [11].

В якості параметра оптимізації використовували показник, який характеризує ступінь гідролізу – кількість амінного азоту, який визначали нінгідриним методом за допомогою калориметрії [12].

У якості субстрату для дослідження ефективності процесу протеолізу використовували шкіру сьомги та горбуші, які накопичуються на рибпереробних

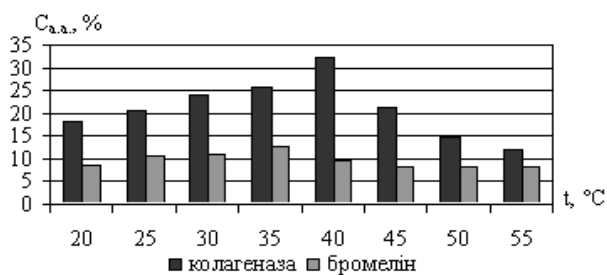
підприємствах в результаті філеювання рибних напівфабрикатів. У якості ферментного препарату при протеолізі використовували колагеназу з гепато-панкреаса камчатського краба та бромелін – ферментний препарат рослинного походження. Вибір ферментних препаратів обумовлений високою специфічністю ферментів стосовно білків колагеновмісної сировини, порівняно невисокою вартістю та доступністю.

Процесу моделювання протеолізу передували дослідження, спрямовані на звуження діапазонів технологічних параметрів, зокрема концентрації ферментного препарату до маси РКС ( $C_{ф.п.}$ ), рН середовища, температури ( $t$ ) та тривалості процесу ( $\tau$ ).

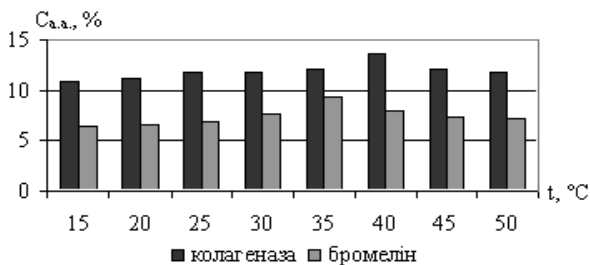
Дослідження впливу температури на активність ферментних препаратів має велике значення, оскільки кожен фермент має свій температурний оптимум. Вихід за межі температурного оптимуму призводить до зниження активності ферментного препарату.

Протеоліз проводили протягом  $10 \times 60$  с за значення рН 7,0 та концентрації ферментного препарату 0,05 % до маси РКС. На рис. 1 надані дані щодо зміни активності ферментних препаратів в залежності від значень температури. У якості тест-показника було обрано протеоліз бромеліном. У якості субстрату для процесу протеолізу використовували шкіру сьомги (рис. 1, а) та горбуші (рис. 1, б).

Аналізуючи наведені на рис. 1 графічні залежності, слід зазначити, що збільшення вмісту амінного азоту у розчинах спостерігається у діапазоні температур 25...45 °С для обох ферментних препаратів. Тому вірогідно доцільно провести дослідження впливу збурюючих, керуючих параметрів процесу протеолізу у вищезазначеному температурному діапазоні.



а



б

Рис. 1. Залежність вмісту водорозчинних продуктів гідролізу  $C_{aa}$  шкіри: а – сьомги; б – горбуші від температури протеолізу  $t$

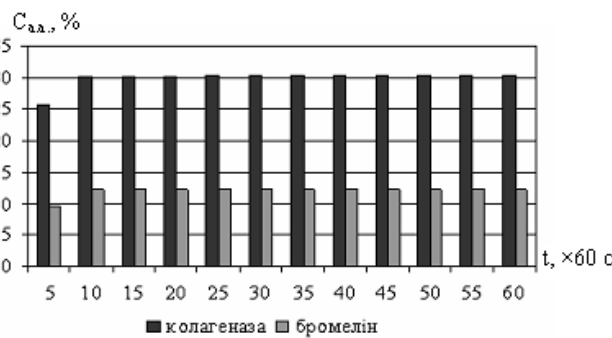
Крім того, аналіз графічних залежностей (рис. 1) показує, що активність колагенази стосовно білків колагеновмісної сировини у 2,6 рази більше, ніж активність бромеліну.

Згідно отриманих даних, суттєве зниження активності ферментних препаратів спостерігається при значеннях температури в межах за 45 °С. Згідно з літературними даними та дослідженнями інших учених інактивація ферментних препаратів спостерігається за  $t > 45$  °С [13, 14].

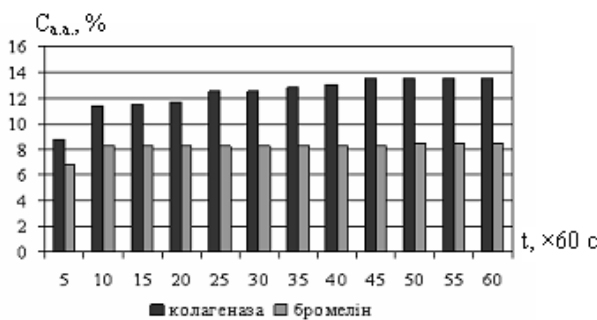
Тривалість протеолізу РКС досліджувалась у діапазоні  $(5...60) \times 60$  с. Протеоліз проводили при температурі  $35 \pm 2$  °С та  $40 \pm 2$  °С для бромеліну та колагенази відповідно, значення рН складало 7,0...7,5 для обох ферментних препаратів. Результати досліджень наведено на рис. 2. У якості субстрату для процесу протеолізу використовували шкіру сьомги (рис. 2, а) та горбуші (рис. 2, б).

Як видно з графічних залежностей, наведених на рис. 2, при збільшенні тривалості протеолізу від 5 до 15 хвилин спостерігається зростання на 2,5...4,5 % водорозчинних продуктів гідролізу, зокрема, амінного азоту до маси сухих речовин. Збільшення терміну протеолізу не приводить до зростання водорозчинних речовин при гідролізі шкіри сьомги.

Збільшення тривалості протеолізу до  $(30...60) \times 60$  с не призводить до суттєвого збільшення вмісту розчинного білку, але негативно впливає на його структуроутворюючу здатність. Тому у подальших дослідженнях доцільно провести математичне моделювання тривалості процесу протеолізу у межах  $(5...15) \times 60$  с.



а



б

Рис. 2. Залежність вмісту водорозчинних продуктів гідролізу  $C_{aa}$  шкіри: а – сьомги; б – горбуші від тривалості протеолізу  $\tau$

Досліджено також вплив рН середовища на активність ферментних препаратів у діапазоні 5,5...9,2. Протеоліз проводили при температурі  $35 \pm 2^\circ\text{C}$  та  $40 \pm 2^\circ\text{C}$  для бромеліну та колагенази відповідно, тривалості  $10 \times 60$  с. Необхідне значення рН середовища забезпечували за допомогою фосфатних буферів з відповідним значенням рН. Результати проведених досліджень наведено на рис. 3. У якості вихідної рибної колагеновмісної сировини використовували шкіру сьомги (рис. 3, а) та горбуші (рис. 3, б).

Як видно з графічних залежностей, наведених на рис. 3, максимальну активність бромелін проявляє при нейтральних значеннях рН. При зміщенні значення рН у кисле та лужне середовище спостерігається зниження їх протеолітичної активності. При рН 5,5 вміст амінного азоту зменшується на 58 %, а при значенні 9,0 – на 33,3 % порівняно з його вмістом за значення рН 7,0...7,5. Максимальну активність ферментний препарат колагеназа проявляє при зсуві рН у лужне середовище за значень 7,0...8,0. Однак з технологічних міркувань проведення протеолізу РКС колагеназою за значення рН 7,0 є більш прийнятним. Крім того, активність колагенази щодо білків РКС у 3,1 рази більша порівняно з активністю бромеліну. Отримані дані узгоджуються з літературними даними щодо рН оптимуму колагенази та бромеліну.

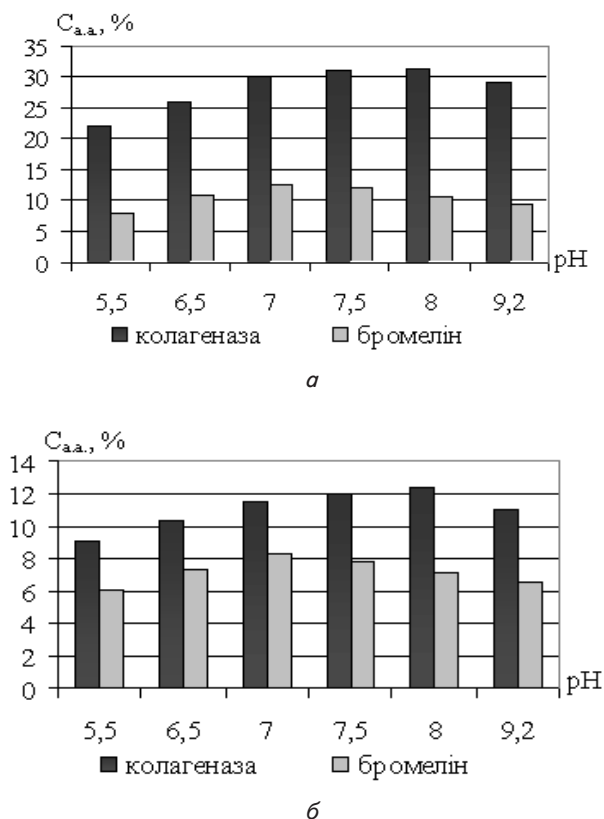


Рис. 3. Залежність вмісту водорозчинних продуктів гідролізу  $C_{a.a.}$  шкіри: а – сьомги; б – та горбуші від рН протеолізу

Дослідження впливу концентрації ферментних препаратів колагенази та бромеліну на накопичення водо-

розчинних продуктів гідролізу проводили у діапазоні 0,01...0,1 % від маси РКС. Протеоліз проводили протягом  $(10 \pm 1) \times 60$  с при температурі  $35 \pm 2^\circ\text{C}$  та  $40 \pm 2^\circ\text{C}$  для бромеліну та колагенази відповідно, значення рН складало 7,0...7,5 для обох ферментних препаратів. Результати проведених досліджень наведено на рис. 4. У якості вихідної рибної колагеновмісної сировини використовували шкіру сьомги (рис. 4, а) та горбуші (рис. 4, б).

Аналіз графічних залежностей, наведених на рис. 4, свідчить, що при збільшенні концентрації ферментного препарату від 0,01 до 0,05 % спостерігається суттєве накопичення амінного азоту, яке сягає 10 %. При досягненні концентрації ферментного препарату 0,05 %, подальше збільшення її не приводить до значного зростання вмісту амінного азоту.

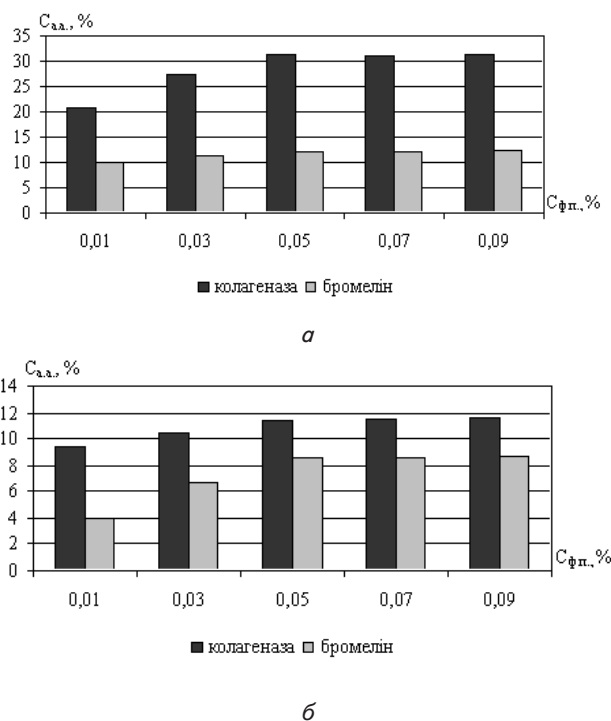


Рис. 4. Залежність вмісту водорозчинних продуктів гідролізу  $C_{a.a.}$  шкіри: а – сьомги; б – та горбуші від концентрації ферментного препарату  $C_{ф.п.}$

Отже, проведені дослідження показали значущість основних технологічних параметрів процесу протеолізу та дозволили звужити діапазони цих параметрів. Показано, що в процесі протеолізу шкіри сьомги накопичується в 2...2,5 рази більше водорозчинних продуктів гідролізу порівняно зі шкірою горбуші. Обґрунтовано доцільність використання у подальших дослідженнях шкіри сьомги.

При визначенні області факторного простору прагнули досягти не тільки максимального значення вмісту водорозчинних продуктів гідролізу, але й мінімізувати матеріальні та енергетичні затрати на проведення процесу протеолізу. В ході наступного математичного моделювання визначено область раціональних значень усіх досліджуваних показників.

З наведених вище досліджень та літературних даних відомо, що тривалість протеолізу та температура середовища має суттєвий вплив на зміну активності ферментних препаратів. На основі попередніх дослід-

жень були визначені діапазони значень температури та тривалості протеолізу, в межах яких ферментні препарати колагеназа та бромелін проявляли найвищу ефективність. Для колагенази ці діапазони склали  $(5...15) \times 60$  с та  $30...50$  °C, а для бромеліну –  $(5...15) \times 60$  с та  $25...45$  °C. Протеоліз проводили при значенні pH 7,0; концентрації ферментного препарату до маси рибної сировини 0,05 %, гідромодулі  $m_{H_2O}:m_{PKC} = 1:2$ .

В ході наступного математичного моделювання визначена область раціональних значень досліджуваних параметрів (рис. 5) для ферментного препарату колагенази (рис. 5, а) та бромеліну (рис. 5, б).

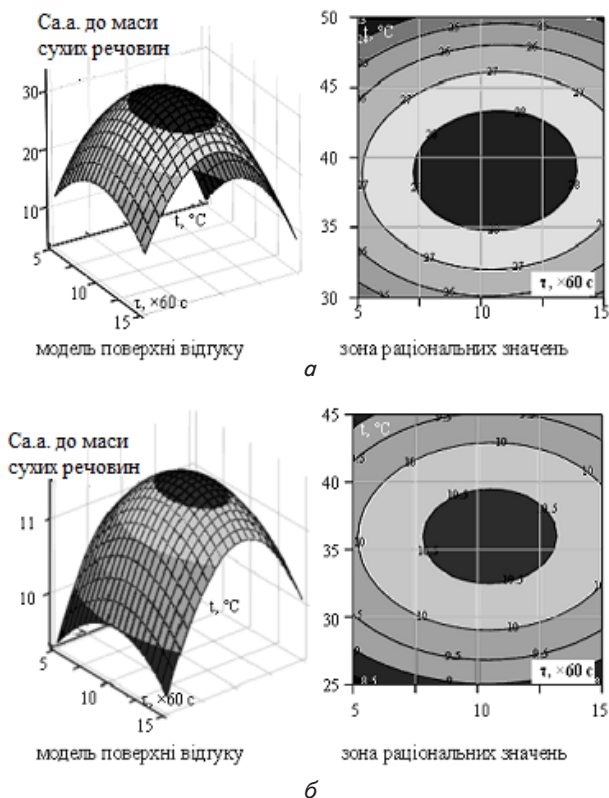


Рис. 5. Залежність вмісту водорозчинних продуктів гідролізу  $C_{a.a.}$  шкіри сьомги: а – колагеназою; б – бромеліном від температури  $t$  та тривалості  $\tau$  протеолізу

У результаті аналізу наведених залежностей можна обрати в якості раціональних параметрів: температуру протеолізу  $35 \pm 2$  °C та  $40 \pm 2$  °C для бромеліну та колагенази відповідно, а також тривалість протеолізу  $(9...11) \times 60$  с для обох ферментних препаратів.

Наступним етапом наших досліджень стало визначення раціональних параметрів pH середовища та концентрації ферментного препарату. Діапазони значень pH змінювались у межах 5,6...9,2, концентрації ферментного препарату – 0,03...0,07 % до маси РКС. Протеоліз проводили при температурі 40°C та 35°C для колагенази та бромеліну відповідно протягом  $10 \times 60$  с, гідромодулі  $m_{H_2O}:m_{PKC} = 1:2$ .

В ході наступного математичного моделювання визначена область раціональних значень досліджуваних параметрів (рис. 6) для ферментних препаратів колагенази (рис. 6, а) та бромеліну (рис. 6, б).

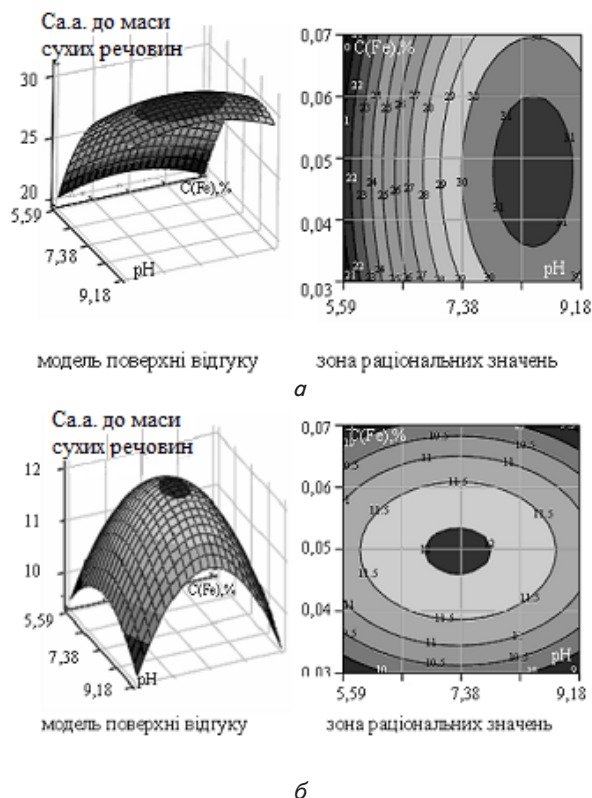


Рис. 6. Залежність вмісту водорозчинних продуктів гідролізу  $C_{a.a.}$  шкіри сьомги: а – колагеназою; б – бромеліном від значення pH та концентрації ферментного препарату  $C_{ф.п.}$

У результаті аналізу наведених на рис. 6 залежностей можна виділити діапазони значень pH 7,0...7,7 та 7,0...8,8 для бромеліна та колагенази відповідно, за яких ефективність дії протеолітичних ферментних препаратів максимальна. Показано, що зсув pH у нейтральне середовище не призводить до суттєвого зменшення вмісту водорозчинних продуктів гідролізу та є більш прийнятним з технологічних міркувань. Обґрунтовано можливість вибору в якості раціональних параметрів значення pH середовища  $7,0 \pm 0,2$ .

Аналіз даних, наведених на рис. 6, свідчить, що раціональним діапазоном концентрації ферментного препарату, як для колагенази, так і для бромеліну, є 0,045...0,055 % до маси РКС. Отже, можна обрати в якості раціональних параметрів концентрації ферментного препарату  $0,050 \pm 0,005$  % до маси РКС для обох ферментних препаратів.

Проведені дослідження доводять, що ферментний препарат колагеназа проявляє більшу специфічність та колагенолітичну активність щодо білків рибної колагеновмісної сировини.

## 5. Висновки

На основі аналітичних та експериментальних досліджень обґрунтовано вибір ферментного препарату колагенази для протеолізу рибної колагеновмісної сировини. Розроблена математична модель процесу

протеолізу та визначені основні значущі чинники процесу. Розроблені та оптимізовані параметри протеолізу РКС колагеназою, які забезпечують її високі технологічні властивості: концентрація фермент-

ного препарату до маси сировини –  $0,050 \pm 0,005$  %, тривалість протеолізу –  $(9...11) \times 60$  с, температура –  $40 \pm 2$  °С, рН –  $7,0 \pm 0,2$ , гідромодуль складає  $m \text{ H}_2\text{O} : m \text{ РКС} - 1:2$  г/г.

#### Література

1. Петрова, И. Б. Комплексная переработка отходов рыбоперерабатывающих производств: обзор [Текст] / И. Б. Петрова, А. И. Клименко // Молодой ученый. – 2012. – № 9. – С. 61–63.
2. Rustad, T. O. Utilisation of marine by-products [Text] / T. O. Rustad // Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry. – 2003. – № 2. – P. 458–463.
3. Nalinanon, S. Collagen from the skin of arabesque greenling (pleurogrammus azonus) solubilized with the aid of acetic acid and pepsin from albacore tuna (thunnus alalunga) stomach [Text] / S. Nalinanon, S. Benjakul, H. Kishimura // Journal of the Science of food and Agriculture. – 2010. – Vol. 90, № 9. – P. 1492–1500.
4. Антипова, Л. В. Оценка перспектив применения вторичных ресурсов рыбоперерабатывающей промышленности на основе микроструктурной характеристики [Текст] : сб. науч. тр. / Л. В. Антипова, О. П. Дворянинова // Нетрадиционные природные ресурсы, инновационные технологии и продукты. – М. : РАЕН-МААНОИ, 2002. – Вып. 6. – С. 83–94.
5. Цибизова, М. Е. Практические аспекты получения структурообразователей из коллагенсодержащего рыбного сырья [Текст] / М. Е. Цибизова, Р. Г. Разумовская, Као Тхи Хуе, Г. А. Павлова // Вестник Астраханского государственного технического университета. Серия: Рыбное хозяйство. – 2011. – № 1. – С. 145–151.
6. Кращенко, В. В. Исследование влияния частичной ферментативной обработки пищевых отходов лососевых на качество рыбных бульонов [Текст] : науч. тр. / В. В. Кращенко, Е. М. Панчишина, А. В. Белобородько // Дальрыбвтуза. – 2011. – Т. 23. – С. 165–169.
7. Чудинова, Л. Л. Перспективы использования верхних покровов пресноводных рыб [Текст] / Л. Л. Чудинова, Л. В. Антипова, О. П. Дворянинова, А. В. Гребенчиков // Рыбпром. – 2009. – № 4. – С. 28–32.
8. Takeshi, N. Fish scale collagen. Preparation and partial characterization [Text] / N. Takeshi, I. Masamil, I. Masahide // International Journal of Food Science & Technology. – 2004. – Vol. 39, № 3. – P. 239–244.
9. Nalinanon, S. Type I collagen from the skin of ornate threadfin bream (nemipterus hexodon): characteristics and effect of pepsin hydrolysis [Text] / S. Nalinanon, S. Benjakul, H. Kishimura, K. Osako // Food chemistry. – 2011. – № 2. – P. 500–507.
10. Takeshi, N. Collagen of octopus callistoctopus arakawai arm [Text] / N. Takeshi, N. Keiko, Y. Eiji, S. Nobutaka // International Journal of Food Science & Technology. – 2002. – Vol. 37, № 3. – P. 285–289.
11. Румшинская, Л. З. Математическая обработка результатов эксперимента [Текст] / Л. З. Румшинская. – М.: Наука, 1971. – 192 с.
12. Жванко, Ю. Н. Современные методы исследования качества пищевых продуктов [Текст] / Ю. Н. Жванко, И. А. Снегирева. – М.: Экономика, 1976. – 222 с.
13. Грачева, И. М. Технология ферментных препаратов [Текст] / И. М. Грачева, А. Ю. Кривова. – М: Элевар, 2000. – 256 с.
14. Косенко, И. С. Применение ферментных препаратов протеолитического действия в обработке коллагенсодержащих продуктов убоя животных [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / И. С. Косенко. – Воронеж, 2009. – 252 с.